



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS CON MOLÉCULAS DE  
FULERENO C<sub>60</sub> EN LOS BRAZOS DENDRÍTICOS Y CON  
MOLÉCULAS CENTRO AL CICLOTRIVERATRILENO Y/O UNA  
PORFIRINA**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. Karla E. Sánchez Montes



TUTOR: Dr. Marcos Martínez García

AÑO: 2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**La presente Tesis se realizó en el laboratorio 6 edificio C del área de Síntesis Orgánica del Instituto de Química de la Universidad Autónoma de México; bajo la dirección del Dr. Marcos Martínez García, con el apoyo otorgado por el programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT), proyecto IN-202010-3.**

## **Agradecimientos:**

- **Al Dr. Marcos Martínez García, del Instituto de Química, UNAM, por su tiempo y apoyo brindado en la dirección de esta tesis.**
- **Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada; Núm. de becario: 223865**
- **Al Instituto de Química y al personal técnico de éste, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo, en particular: M. en C. Elizabeth Huerta S., Q. Ma. De los Ángeles Peña G., M. en C. Héctor Ríos O., Q. Eréndira García R., Q.F.B Ma. Del Rocío Patiño M.**
- **Al honorable jurado que revisó con paciencia esta Tesis: Dra. Rosa Luisa Santillán Baca, Dr. José Alfredo Vázquez Martínez, Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva, Dra. Patricia Guadarrama Acosta, y al Dr. Marcos Hernández Rodríguez, cuyas sugerencias y contribuciones fueron de gran utilidad.**

**Dedicado a todas y cada una de las personas que a lo largo de este camino me han ayudado y apoyado para conseguir lo que, en principio, parecía un sueño.**

## ARTÍCULOS PUBLICADOS:

- K. E. Sánchez-Montes, T. Klimova, M. Martínez-García. Synthesis of Porphyrin Derivative with Four Fullerene C<sub>60</sub> Moieties. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2011, 19, 429.
- Sánchez-Montes K. E., Martínez-García M. Synthesis of Porphyrin Dendrimers with a Fullerene C<sub>60</sub> in the Dendritic Branches. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2012 Aceptado.
- Sánchez-Montes K. E., Klimova T. Martínez-Klimova M. E., Lijanova I., Martínez-García M. Cyclotrimeratrilene Dendrimers with Fullerene C<sub>60</sub> in the Dendritic Branches. *Curr. Org. Chem.*, 2012 enviado.
- Lijanova I. V., Flores Maturano J., Dominguez Chavez J. G., Sánchez Montes K. E., Hernandez Ortega S., Klimova T., Martínez Garcia M. Synthesis of cyclotrimeratrylene dendrimers and their supramolecular complex with fullerene C<sub>60</sub>. *Supramolecular Chemistry.*, 2009, 21, 24.
- Morales-Espinoza Eric G., Sánchez-Montes K. E., Klimova E., Klimova T., Lijanova V. I., Maldonado J. L., Ramos-Ortíz G., Hernández-Ortega S., Martínez-García M. Dendrimers Containing Ferrocene and Porphyrin Moieties: Synthesis and Cubic Non-Linear Optical Behavior. *Molecules.*, 2010, 15, 2564.
- Jiménez-Gutiérrez I. Eddy, Sánchez-Montes K. Erika, Cortez-Maya Sandra, Flores-Rojas Gabriel, Martínez-García Marcos. Synthesis of Soluble Carcerands. *Material Research Society.*, 2012, 1371, 170.
- Guadalupe G. Flores-Rojas, Irina V. Lijanova, Omar G. Morales-Saavedra, Karla Sánchez-Montes, Marcos Martínez-García. Synthesis and NLO behavior of OPV-Porphyrin Dendrimers. *Dyes and Pigments.*, 2013, 96, 125.

## TRABAJO PRESENTADO EN:

- International Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters, IWFAC. Presentación póster con el trabajo: Synthesis of Porphyrin with fullerene C<sub>60</sub> units in the periphery. St. Petetsburg, Rusia. Julio 2009.

- **International Materials Research Congress IMRC XIX. Presentación modalidad póster con el trabajo: Synthesis of porphyrin derivate with four fullerene C<sub>60</sub> moites. Cancún, México. Agosto, 2010.**
- **Twelfth Tetrahedron Symposium. Presentación modalidad póster con el trabajo: Porphyrin dendrimers with fullerene C<sub>60</sub> in the dentritic branches. Sitges, España. Junio 2011.**
- **QUIMIUNAM. Presentación modalidad póster con el trabajo: Synthesis of porphyrin dendrimers with fullerene C<sub>60</sub> in the dendritic branches and their spectroscopic properties. D.F., México. Noviembre 2011.**
- **International Materials Research Congress IMRC XXI. Presentación modalidad póster con el trabajo: Cyclotrimeratrilene Dendrimers. Cancún, México. Agosto 2012.**

## Lista de Abreviaturas

Å:	Angstrom.
δ:	Desplazamiento químico.
°:	Ángulo en grados.
φ:	Rendimiento cuántico.
ε:	Coefficiente de extinción molar.
λ:	Longitud de onda.
Abs:	Absorbancia.
Acetona-d <sub>6</sub> :	Acetona deuterada.
A.E.:	Análisis elemental
Ar:	Carbono arilo.
Ar-H:	Protón aromático.
Ar <sub>ipso</sub> :	Carbono aromático <i>ipso</i> .
CBr <sub>4</sub> :	Tetrabromuro de carbono.
CDCl <sub>3</sub> :	Cloroformo deuterado.
°C:	Grados centígrados.
CTG:	Ciclotriguaiacileno.
CTV:	Ciclotriveratrilenio.
cm:	Centímetro.
d:	Doblete.
DBU:	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno.
DCC:	<i>N,N</i> -diciclohexilcarbodiimida.
DCM:	Diclorometano
DMF:	<i>N,N</i> -dimetilformamida.
DMSO-d <sub>6</sub> :	Dimetilsulfóxido deuterado.
EM-IE:	Espectrometría de masas por impacto electrónico.
ESI:	Ionización por Electrospray.
FT-IR:	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.
g:	Gramos.
G:	Generación.
h:	Horas.
Hz:	Hertz.
IR:	Infrarrojo.



IUPAC:	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry).
<i>J</i> :	Constante de acoplamiento.
<i>J</i> <sub>cis</sub> :	Constante de acoplamiento cis.
<i>J</i> <sub>gem</sub> :	Constante de acoplamiento gem.
<i>J</i> <sub>trans</sub> :	Constante de acoplamiento trans.
LiAlH <sub>4</sub> :	Hidruro de litio y aluminio.
<i>M</i> :	Concentración molar
<i>m</i> :	Multiplete.
MALDI-TOF:	Desorción mediante láser asistida por matriz-Tiempo de vuelo (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time Of Flight).
MeOH-d <sub>4</sub> :	Metanol deuterado.
MeOH:	Metanol.
MHz:	MegaHertz.
min:	Minuto.
mL:	Mililitro.
mmol:	Milimol
<i>m/z</i> :	Masa/carga.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Sulfato de sodio anhidro.
NH <sub>4</sub> Cl:	Cloruro de amonio
nm:	Nanómetros.
PAMAM:	Poli(amidoamina)
POPAM:	Poli(propilenamina)
PPI:	Poli(propilenimina)
POM:	Microscopía óptica polarizada (Polarized Optical Microscope)
Pd-C:	Paladio soportado sobre carbono.
ppm:	Partes por millón.
RMN <sup>13</sup> C:	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece.
RMN <sup>1</sup> H:	Resonancia Magnética Nuclear de protón.
<i>s</i> :	Singulete.
<i>t</i> :	Triplete.
TBAF:	Fluoruro de tetrabutylamonio.
TEA:	Trietilamina.
TFA:	Ácido trifluoroacético.

THF: Tetrahidrofurano.  
TMS: Tetrametilsilano.  
TTF: Tetratiafuvaleno.  
UV-Vis: Espectroscopía Ultravioleta-visible.

# Contenido

<b>Agradecimientos:</b> .....	<b>ii</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2 ANTECEDENTES</b> .....	<b>3</b>
2.1 Dendrímeros.....	3
2.1.1 Componentes de una estructura dendrímica.....	6
2.1.2 Síntesis química de dendrímeros. ....	9
2.1.3 Síntesis de Dendrímeros Porfirínicos. ....	13
2.2 Macrociclos.....	16
2.3 Porfirina.....	17
2.3.1 Sistemas Donador-Aceptor, basados en una unión covalente de Porfirina-Fulereo C <sub>60</sub> .....	21
2.4 Ciclotriveratrilenos .....	24
2.4.1 Síntesis.....	27
2.4.2 Aplicaciones.....	33
2.5 Fulereo C <sub>60</sub> .....	36
2.5.1 Estructura y Propiedades del Fulereo C <sub>60</sub> .....	37
2.5.2 Reactividad Química del Fulereo C <sub>60</sub> .....	40
2.5.3 Regioisómeros de Bis-metanofulerenos .....	45
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>50</b>
3.1 Objetivo general .....	50
3.2 Objetivos particulares.....	50
<b>4 EQUIPOS, REACTIVOS Y DISOLVENTES</b> .....	<b>51</b>
4.1 Equipos .....	51
4.2 Reactivos y disolventes.....	52
<b>5 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>54</b>
5.1 Síntesis de dendrón de generación cero. ....	56
5.1.1 Síntesis de 3,5-dihidroxibenzoato de metilo (2). ....	56
5.1.2 Síntesis del 3,5-didodeciloibenzoato de metilo (3). ....	57

5.1.3	Síntesis del alcohol- 3,5- didodecilo-xibencílico (4).	58
5.1.4	Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(dodecilo-xi)benciloxi)-3-oxopropanoico (5).	59
5.2	Síntesis de los compuestos tipo pinza.	60
5.2.1	Dimetanol (5-hidroxi-1,3-fenil) (7).	60
5.2.2	Fenil-3,5-bis (hidroximetil) carbonato de metilo (8).	61
5.2.3	5-(((ter-butildimetilsilil)oxi)metil) iso-ftalato de dietilo (10).	62
5.2.4	Dimetanol de 5-(((ter-Butildimetilsilil)oxi)metil)-1,3-fenil (11).	63
5.3	Síntesis de los dendrones activados de primera y segunda generación.	64
5.3.1	Dimalonato de (3,5-bis(dodecilo-xi)bencil)O,O'-((5-(((metoxicarbonil)oxi)-1,3-fenil)bis (metileno)) (12).	64
5.3.2	Dimalonato de (3,5-bis(dodecilo-xi)bencil)O,O'-((5-(((ter-butildimetilsilil)oxi)metil)-1,3-fenil)bis (metileno)) (13).	65
5.3.3	Dimalonato de (3,5-bis(dodecilo-xi)bencil)O,O'-((5-hidroximetil)-1,3-fenil)bis (metileno)) (14).	66
5.3.4	Dimalonato de (3,5-bis(dodecilo-xi)bencil)O,O'-((5-(clorometil)-1,3-fenil)bis (metileno)) (15).	68
5.3.5	Dendró-n de segunda generación (17).	69
5.3.6	Dendró-n activado de segunda generación (18).	70
5.4	Síntesis del fuleren-dendró-n activado de primera generación.	72
5.4.1	Fuleren-dendró-n de primera generación (20).	72
5.4.2	Fuleren-dendró-n desprotegido de primera generación (21).	73
5.4.3	Fuleren-dendró-n activado de primera generación (22).	75
5.5	Síntesis del núcleo: Ciclotriveratrileno (CTV)	77
5.5.1	Alcohol 3-metoxi-4-(2-propenilo-xi) bencílico (24).	77
5.5.2	2,7,12-trimetoxi-3,8,13-tris(2-propenilo-xi)-10,15-dihidro-5H-tribenzo[a,d,g]ciclo noneno (25).	78
5.5.3	2,7,12-trihidroxi-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5H-tribenzo[a,d,g]ciclo noneno (26).	79
5.6	Acoplamiento de los dendrones de primera y segunda generación a la molécula núcleo: Porfirina.	81
5.6.1	Dendrímero fuleren[60]-Porfirínico de primera generación (28).	81
5.6.2	Dendrímero Porfirínico de primera generación (29).	82
5.6.3	Dendrímero Porfirínico de segunda generación (30).	84
5.7	Ciclopropanación del fulereno C <sub>60</sub> con los Dendrímeros Porfirínicos.	86

5.7.1	Dendrímero fuleren[60]-Porfirínico de primera generación (31).....	86
5.7.2	Dendrímero fuleren[60]-Porfirínico de segunda generación (32). ....	87
5.8	Acoplamiento de los dendrones de primera y segunda generación a la molécula núcleo: Ciclotriveratrilenio (CTV) .....	90
5.8.1	Dendrímero ciclotriveratrilenico de primera generación (33).....	90
5.8.2	Dendrímero ciclotriveratrilenico de segunda generación (34).....	91
5.9	Ciclopropanación del fulereno C <sub>60</sub> con los dendrímeros ciclotriveratrilenicos.....	93
5.9.1	Dendrímero fuleren[60]-Ciclotriveratrilenico de primera generación (35).....	93
5.9.2	Dendrímero fuleren[60]-Ciclotriveratrilenico de segunda generación (36).....	94
<b>6</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>96</b>
6.1	Obtención del dendrón activado de generación cero.....	96
6.1.1	Síntesis del 3,5-didodeciloxibenzoato de metilo (3).....	96
6.1.2	Síntesis del ácido 3-(3,5.bis(dodeciloxi)benciloxi)-3-oxopropanoíco (5).....	97
6.2	Obtención de los compuestos tipo pinza. ....	100
6.2.1	Fenil-3,5-bis(hidroximetilen) carbonato de metilo (8).....	100
6.2.2	5-(((3-ter-butildimetilsilil)oxi)metilen)-1,3-fenilen) dimetanol (11).....	101
6.3	Obtención de los dendrones activados de primera y segunda generación.....	103
6.3.1	Formación de Bismalonatos de primera generación (dendrones 12 y 13).....	103
6.3.2	Síntesis del dendrón activado de primera generación (15). ....	105
6.3.3	Síntesis del dendrón activado de segunda generación (18). ....	107
6.4	Síntesis del fuleren-dendrón activado de primera generación.....	109
6.4.1	Síntesis del fuleren-dendrón de primera generación (20).....	109
6.4.2	Obtención del fuleren-dedrón activado (22). ....	112
6.5	Síntesis del núcleo: Ciclotriveratrilenio (CTV). ....	116
6.5.1	2,7,12-trimetoxi-3,8,13-tris(2-propeniloxi)-10,15-dihidro-5H-tribenzo[a,d,g]ciclo noneno (25).....	116
6.5.2	2,7,12-trihidroxi-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5H-tribenzo[a,d,g]ciclononeno (26). 118	
6.6	Acoplamiento de los dendrones de primera y segunda generación a la molécula núcleo: Porfirina. ....	121
6.6.1	Obtención del Dendrímero fuleren[60]-Porfirinico de primera generación (28). 121	
6.6.2	Obtención del Dendrímero Porfirinico de primera generación (29). ....	123
6.6.3	Obtención del Dendrímero Porfirinico de segunda generación (30).....	126

6.7	Obtención de los Dendrímeros fuleren[60]-Porfirínicos.....	128
6.7.1	Obtención de los Dendrímeros fuleren[60]-Porfirínicos de primera y segunda generación (31 y 32).....	128
6.8	Acoplamiento de los dendrones de primera y segunda generación a la molécula núcleo: Ciclotriveratrilenio (CTV) .....	132
6.8.1	Obtención de los Dendrímeros Ciclotriveratrilenicos de primera y segunda generación (33 y 34).....	132
6.8.2	Obtención de los Dendrímeros-fuleren[60]-Ciclotriveratrilenicos de primera y segunda generación (35 y 36). .....	133
6.9	Propiedades Opto-Electrónicas de los dendrímeros con molécula centro porfirina.	138
6.9.1	Espectroscopia de Ultravioleta-Visible de los dendrones.....	138
6.9.2	Espectroscopía de Ultravioleta-Visible de los Dendrímeros Porfirínicos.....	139
6.9.3	Espectroscopia de Ultravioleta-Visible de los Dendrímeros fuleren[60]-Porfirínicos .....	140
6.9.4	Espectroscopia de fluorescencia de los Dendrímeros Porfirínicos. ....	142
6.10	Análisis térmico de los dendrímeros de primera y segunda generación con molécula centro: ciclotriveratrilenio.....	145
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>151</b>
<b>8</b>	<b>ANEXO .....</b>	<b>154</b>

## ABSTRACT

Dendrimers are macromolecules that exhibit a defined structure and a high degree of order, but also a high degree of complexity. A most important feature of dendrimer chemistry is the possibility to insert selected chemical units in predetermined sites of their architecture or internal cavities and also poses a tendency to adopt a globular shape once a certain size is reached. These properties include their tree-like structure that could potentially act as an energy gradient for the funneling process. For instance in periphery of dendrimers can be functionalized with multiple light absorbing chromophore units that give a high probability to capture light. The relatively short through-space distance from the periphery to the core, due to back folding, allows for high efficiency energy transfer.

In the present thesis we report the synthesis of porphyrin-fullerene C<sub>60</sub>-dendrimers, cyclotrimeratrylene- fullerene C<sub>60</sub>-dendrimers of first and second generation respectively. In addition to the study of their photophysical and thermal properties. The Bingel reaction of bis-malonate dendrimer (porphyrin or cyclotrimeratrylene) with Fullerene C<sub>60</sub> gave the Cs-symmetric *cis*-2 bis adduct.

The dendrimers were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, IR, UV-Vis absorption, electrospray (ESI), MALDI-TOF mass spectrometry and elemental analysis.

## *Capítulo I. INTRODUCCIÓN*

---



## 1 INTRODUCCIÓN

Los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales de tamaño controlado, idealmente monodispersas y con una estructura ramificada bien definida, que se sintetizan de forma controlada para dar compuestos con propiedades físicas y químicas específicas. Existen diversas familias de dendrímeros, cada una con propiedades únicas, debidas a funcionalidades que se pueden localizar en la superficie, en el interior o en el centro.

Por otra parte, a pesar de que solamente ha transcurrido diez años desde la producción de fulerenos en cantidades multigramo llevada a cabo por Krätschmer y colaboradores<sup>1</sup>, la química de fulereno C<sub>60</sub> ha experimentado un desarrollo sin precedentes

Los fulerenos poseen propiedades electrónicas y fotofísicas que los hacen buenos candidatos para la síntesis de dendrímeros funcionalizados con fulerenos, es decir, fulerendendrímeros. Una de las ventajas que presenta el fulereno es la capacidad de poder actuar como receptor de energía terminal dentro de una matriz dendrímica, es decir cuando el fulerendendrímero se funcionaliza adicionalmente con un donador de electrones (moléculas orgánicas cromóforas: porfirina, TTF, pireno, etc), puede exhibir las características de un sistema fotosintético artificial. Adicionalmente los fulerendendrímeros pueden funcionalizarse con otro tipo de moléculas y generarnos diferentes sistemas

Con base en lo anterior en el presente trabajo se realizó el diseño, la síntesis y caracterización de dos macromoléculas dendríticas de primera y segunda generación con diferente núcleo; conteniendo brazos dendríticos de polibenciléter con fulereno C<sub>60</sub> y cadenas alifáticas en la periferia. La síntesis de los dendrímeros se realizó mediante una estrategia convergente, iniciando con la obtención del dendrón de primera generación a partir de una reacción de Stenglich empleando el ácido (3,5-bis(dodeciloxi)benciloxi)-3-oxopropanoico y los respectivos compuestos denominados pinza, posteriormente es sometido a una reacción de activación, seguido de una reacción tipo Williamson con el alcohol 3,5-dihidroxi bencilico para la obtención del dendrón de segunda generación.

Después de la obtención de los dendrones activados de primera y segunda generación se realizó el acoplamiento con las moléculas centro (porfirina ó ciclotriveratrilenio), mediante una *O*-alquilación tipo Williamson, finalmente la funcionalización con el fulereno C<sub>60</sub> fue realizada mediante una reacción regioselectiva desarrollada por Diederich, lo cual deriva de una doble ciclopropanación de Bingel.

---

<sup>1</sup> W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huftman. *Nature.*, **1990**, 347, 354.

Adicionalmente se realizaron los estudios de las propiedades fotofísicas para los compuestos sintetizados con molécula centro una porfirina, que presentan estos sistemas, así como los estudios térmicos para los compuestos con molécula centro el ciclotriveratrilenio.

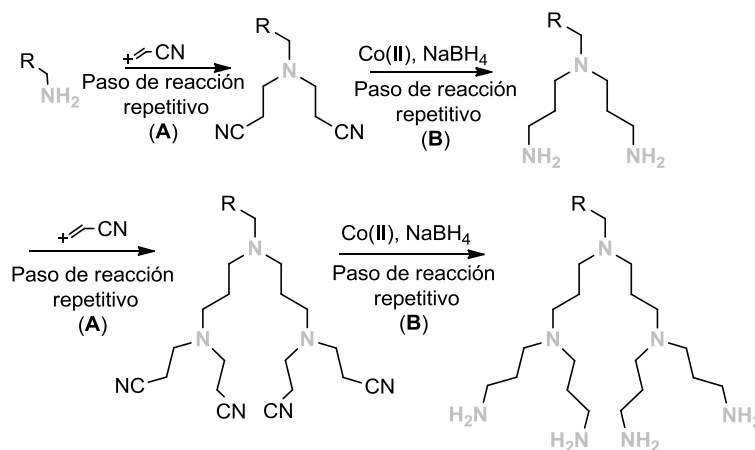
## *Capítulo II. ANTECEDENTES*

---

## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Dendrímeros

Los dendrímeros son macromoléculas monodispersas con una arquitectura tri-dimesional regular y ramificada. Estos son generados mediante una secuencia interactiva de pasos, en la cual cada iteración adicional nos conducirá a la obtención de un material de mayor generación.<sup>2</sup> En el campo de la síntesis orgánica la creación y el diseño de los compuestos dendríticos es un área relativamente nueva. El primer intento consistió en crear y diseñar estructuras dendriméricas mediante síntesis química el cual fue realizado por Vögtle y colaboradores,<sup>3</sup> (University of Bonn, Germany) en 1978, quien sintetizó aminas y diaminas de bajo peso molecular, mediante la unión de unidades espaciadoras de propilenamina, cuyos átomos de nitrógeno sirven como punto de ramificación 1→2 (ramificación formal de un enlace a dos nuevos enlaces) durante cada paso repetitivo.<sup>4, 5</sup> Un ejemplo representativo de este tipo de síntesis es la reacción entre una monoamina primaria con acrilonitrilo (bis-cianoetilación) mediante una doble reacción de Michael; obteniendo el dinitrilo, (*Esquema 1*). Una subsecuente reducción de los nitrilos por hidrogenación con borohidruro de sodio en la presencia de cobalto (II), permite la terminación diamina; dichas moléculas fueron nombradas inicialmente como “moléculas tipo cascada”.



*Esquema 1. Síntesis de “moléculas tipo cascada” (de acuerdo a Vögtle y colaboradores)*

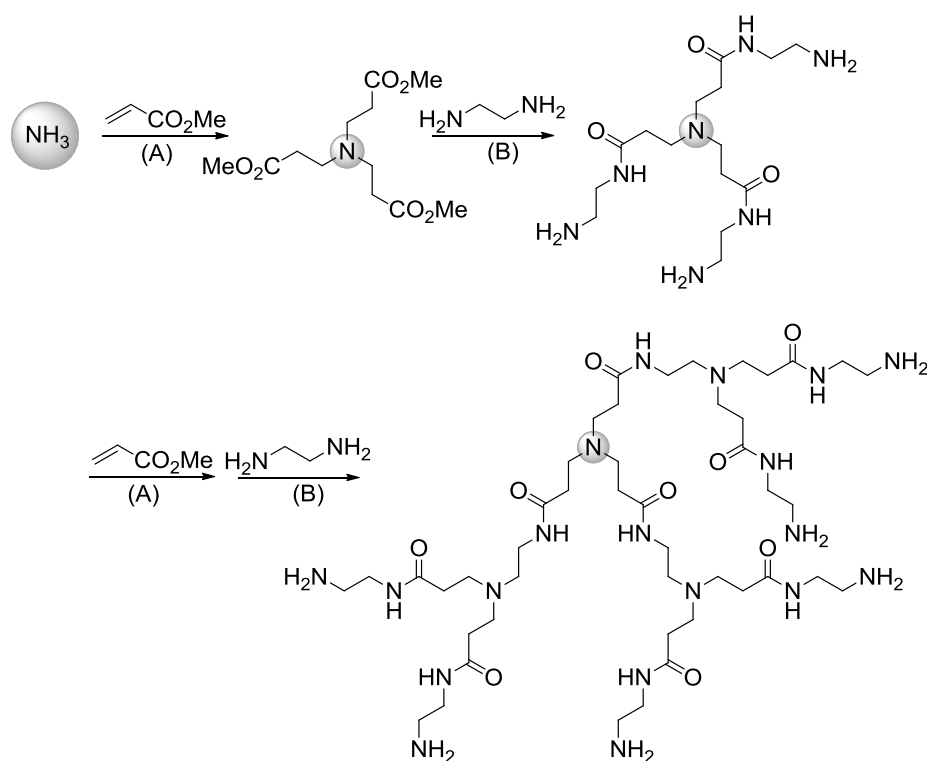
<sup>2</sup> A. W Bosman, H. M. Janssen, E. W Meijer. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665.

<sup>3</sup> E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis.*, **1978**, 155.

<sup>4</sup> a) N. Feuerbacher, F. Vögtle. *Top. Curr.Chem.*, **1998**, 197, 2; b) Y. Zhao, R. Tykwinski. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 458.

<sup>5</sup> a) P. A. Jacobi, H. Liu. *J. Am.Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1958; b) A. Boydston, Y. Yin, B. L. Pagenkopf. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10350.

Sin embargo después de este primer informe, pasaron algunos años antes de que el campo fuera retomado por el grupo de Tomalia<sup>6</sup> (Dow Chemical Company); quien había estado trabajando durante años en el desarrollo de una nueva clase de amidas que contuvieran polímeros en cascada. Tomalia y colaboradores, nombraron a esta nueva clase de macromoléculas “dendrímeros” término que se origina a partir de dos palabras griegas “*Dendros*”, que significa “árbol” y “*meros*”, que significa “parte”. El trabajo reportado en 1985 describe a detalle la síntesis de dendrímeros de poli(amidoaminas) (PAMAM). Al igual que la síntesis de la primera cascada, estos nuevos derivados se realizaron vía adición de Michael a una molécula de amonio (utilizada como centro), con tres moléculas de acrilato de metilo, los ésteres resultantes fueron convertidos en amidas por reacción con etilendiamina, (*Esquema 2*). La repetición de la secuencia de reacción (iteración) por analogía con de la síntesis en cascada, ha permitido obtener dendrímeros de hasta diez generaciones. En el mismo año, Newkome<sup>7</sup> y colaboradores (Louisiana State University), reportaron la síntesis divergente de arboroles (derivados del latín arbor = árbol) con grupos hidroxilo terminales, (*Esquema 3*).



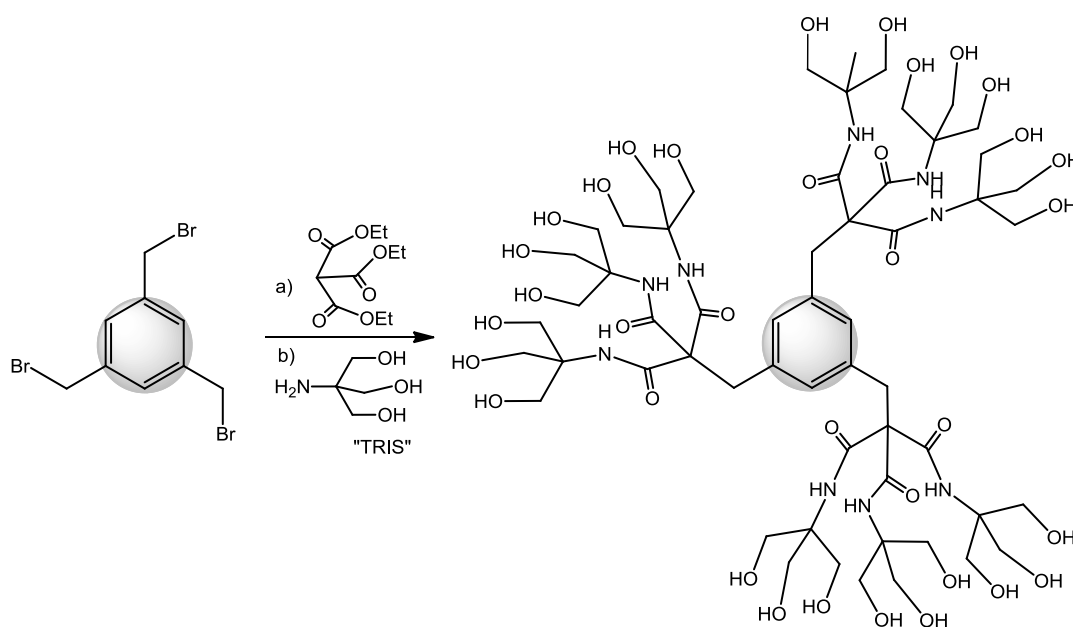
**Esquema 2.** Síntesis de dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM, de acuerdo a Tomalia y colaboradores)

<sup>6</sup>a) D. A. Tomalia, J. R. Dewald, M. R. Hall, S. J. Martin, P. B. Smith. *Preprints 1<sup>st</sup> SPSJ Polym. Conf., Soc. Polym. Sci. Jpn., Kyoto, 1984*, 65; b) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith. *Polym. J.*, **1985**, 17, 117.

<sup>7</sup> G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.*, **2003**, 50, 1985.

También en 1985, Fréchet y Hawker describieron la primera síntesis convergente de dendrímeros. Ellos construyeron moléculas de poli (arileter) “de afuera hacia adentro”, (Figura 2.1).

Los dendrímeros son algunas veces denotados como “arbores”, “polímeros arborecentes” o de manera más amplia “polímeros híper-ramificados”, a pesar de tener una estructura bien definida, deben considerarse como un subgrupo de polímeros híper-ramificados. A pesar de no tener una completa aceptación, cabe señalar que a finales de los años 1990 cerca de dos docenas de publicaciones de dendrímeros habían aparecido en revistas de arbitraje; a finales del año 1991 la tasa de publicación de los artículos de dendrímeros había comenzado a subir notablemente<sup>8</sup> particularmente en la síntesis, diseño y uso de los dendrímeros tanto en el área química como en la biológica.<sup>9, 10</sup>

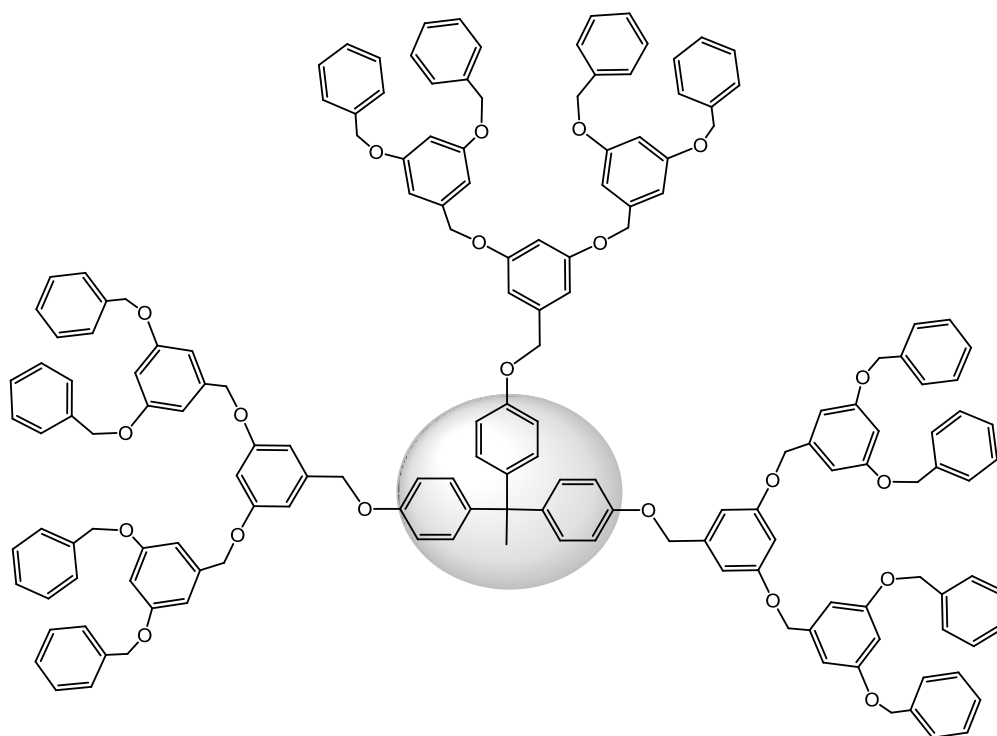


Esquema 3. Arborol (de acuerdo a Newkome y colaboradores)

<sup>8</sup> D. A. Tomalia, J. R. Dewald, M. R. Hall, S. J. Martin, P. B. Smith. *Preprints 1<sup>st</sup> SPSJ Polym. Conf., Soc. Polym. Sci. Jpn., Kyoto, 1984*, 65.

<sup>9</sup> a) F. Zeng, S. C. Zimmernan. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1681; b) A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665.

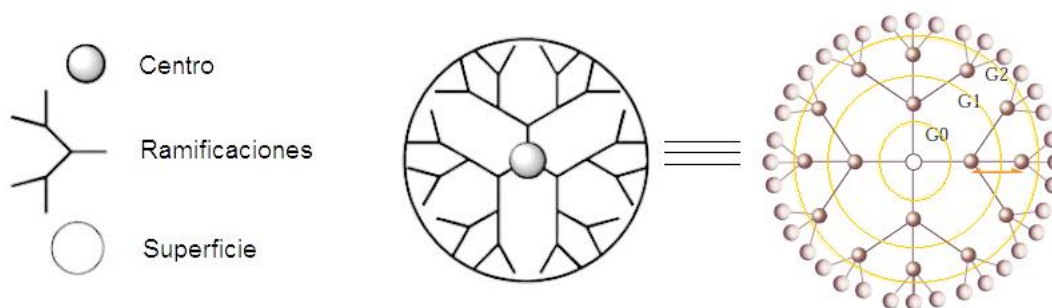
<sup>10</sup> a) G. M. Dykes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2001, 76, 903; b) K. Sadler, J. P. Tam. *Rev. Mol. Biotechnol.*, **2002**, 90, 195.



**Figura 2.1.** Dendrímero tipo Fréchet

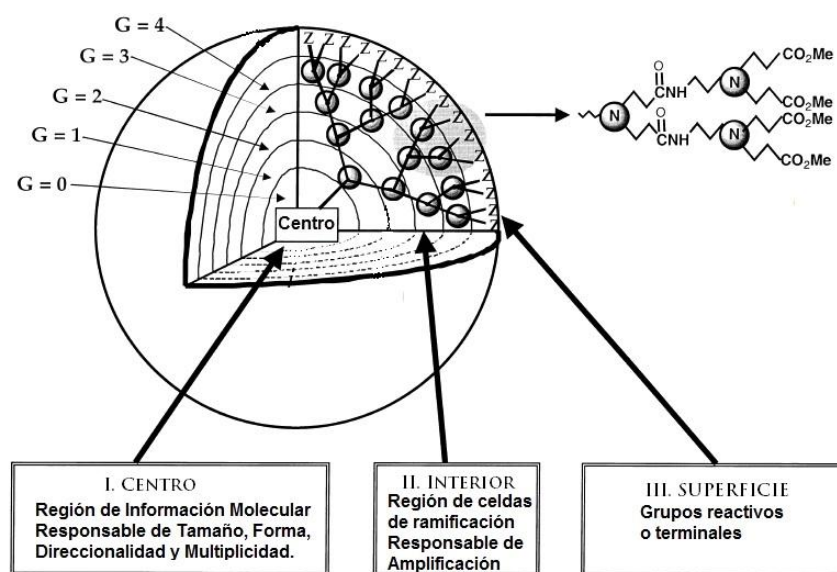
### 2.1.1 Componentes de una estructura dendrímica.

En contraste con los polímeros tradicionales, los dendrímeros son las únicas estructuras que poseen tres componentes básicos denominados (I) núcleo o centro de actividad, (II) interior formado por capas (generaciones) que consiste en unidades repetitivas ramificadas que emanan del centro y (III) grupos funcionales o terminales que ese encuentran en la capa exterior o en la periferia como se ilustra en la figura 2.2.



**Figura 2.2.** Descripción esquemática de un dendrímero de segunda generación (G2)

**Dendrón.** Es el término que se utiliza para una cuña dendrítica, sin un núcleo, (Figura 2.3). El dendrímero puede ser preparado vía síntesis convergente, por el acoplamiento de dos o más dendrones sobre un núcleo, como se verá más adelante. Una clase de dendrones que se encuentran disponibles comercialmente y se ha utilizado con gran éxito en ensamble covalente y no covalente de dendrímeros, son los del tipo Fréchet.<sup>11</sup> Estos son cuñas dendríticas construidas por la estructura híper-ramificada de polibenciléter, que han sido útiles en la construcción de numerosos dendrímeros con diferentes estructuras y funciones.



**Figura 2.3.** Proyección tridimensional de un dendrímero de G4 de poli(amidoamina) PAMAM con sus componentes principales: (I) centro, (II) interior y (III) superficie.

**Generación.** Se trata de la estructura hiper-ramificada que va desde el centro del dendrímero hacia la periferia lo que resulta en capas homo-estructurales entre los puntos focales o puntos de ramificación. El número de puntos focales que van desde el núcleo hacia la superficie del dendrímero es el número de generaciones (mostradas como círculos en la Figura 2.3). Un dendrímero que tiene cinco puntos focales es denominado de quinta generación; abreviando el termino a **G5**. La parte central del dendrímero es a veces denotada como generación “cero” o **G0**; sin puntos de ramificación presente. Como ejemplos de este tipo tenemos a los dendrímeros de polipropilenimina (PPI), donde el centro es 1,4-diaminobutano el cual no tiene puntos focales; el mismo caso para un dendrímero de

<sup>11</sup> a) C. Hawker, J. M. J. Fréchet. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1010; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7638; c) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J.M.J. Fréchet. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1.*, **1993**, 1287.



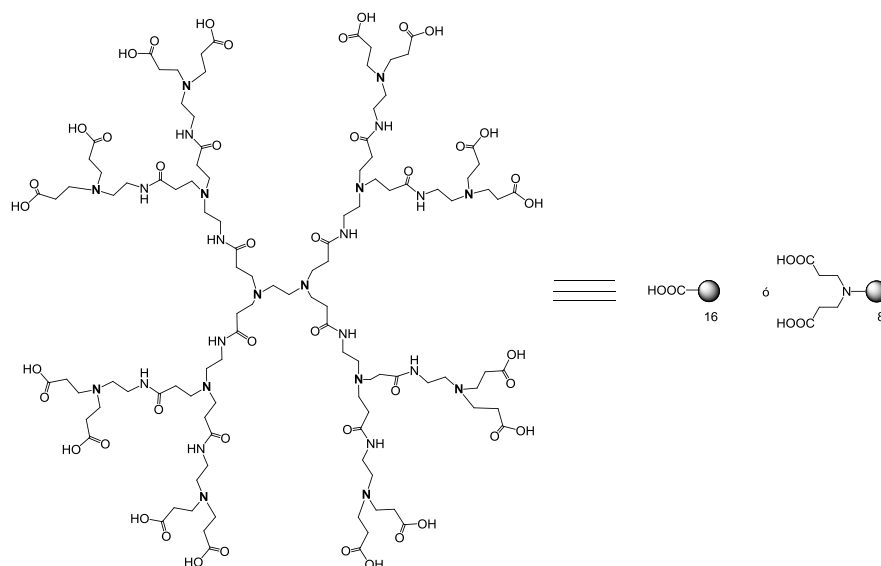
poliamidoamina (PAMAM) Starbust™, el centro es el amonio, también considerado G0, ya que los hidrógenos no son considerados puntos focales.

**Capa.** La capa dendrímica es el segmento espacial homo-estructural entre los puntos focales y el “espacio de generación”. La capa o cubierta exterior es el espacio entre el último punto de ramificación externo y la superficie, mientras que las capas internas se refieren generalmente al interior del dendrímico.

**Pinza.** En los dendrímicos, la capa exterior se compone de un número variable de pinzas creadas por el último punto focal antes de llegar a la superficie del dendrímico. En los dendrímicos PAMAM y PPI el número de pinzas es la mitad del número de grupos de superficie (ya que en estos dendrímicos la cadena se dividen en dos en cada punto focal).

**Grupo terminal.** También es generalmente conocido como “grupo terminal” o “grupo de superficie” del dendrímico, (*Figura 2.3*). El termino de “superficie” es un poco impreciso ya que algunas veces las ramas del dendrímico se pliegan hacia al interior.

**Nomenclatura “Bola negra”:** Debido a que la estructura molecular de un dendrímico es demasiado grande y que la mayoría de las reacciones que se llevan a cabo, tienen lugar en la superficie del dendrímico, puede ser difícil de describir y una manera de facilitar la representación de estas macromoléculas es mostrando el interior (el cual no se modifica) con una bola negra unido al grupo terminal (*Figura 2.4*).



**Figura 2.4.** Nomenclatura “bola-negra” de un dendrímico PAMAM, 2.5G

### 2.1.2 Síntesis química de dendrímeros.

En general la síntesis de los dendrímeros involucra estrategias de montaje jerárquico que requiere de los siguientes componentes de construcción:



Existen varios métodos reportados para el montaje de estos componentes, sin embargo los dos métodos complementarios más utilizados para la síntesis de dendrímeros, son el divergente y el convergente.<sup>12, 13</sup>

#### 2.1.2.1 Método Divergente

Las primeras moléculas conocidas como dendrímeros fueron sintetizadas mediante el método divergente, derivadas del trabajo de Vögtle,<sup>14</sup> Denkwalter,<sup>15,16,17</sup> Tomalia<sup>18</sup> y Newkome.<sup>19</sup> La construcción del dendrímero se lleva a cabo de manera gradual a partir del núcleo del dendrímero y construyendo la molécula hacia el exterior mediante dos operaciones básicas (1) acoplamiento del monómero y (2) activación del monómero, que puede involucrar la desprotección o transformación del grupo terminal del monómero para crear una nueva superficie reactiva de acoplamiento a un nuevo monómero (*Figura 2.5*).

<sup>12</sup> G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vötle. *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*: VCH: Weinheim, Germany, **1996**.

<sup>13</sup> J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *Comprehensive Polymer Science, 2nd Supplement*; Pergamon: Oxford, England, **1996**, 140.

<sup>14</sup> E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis.*, 1968, 155.

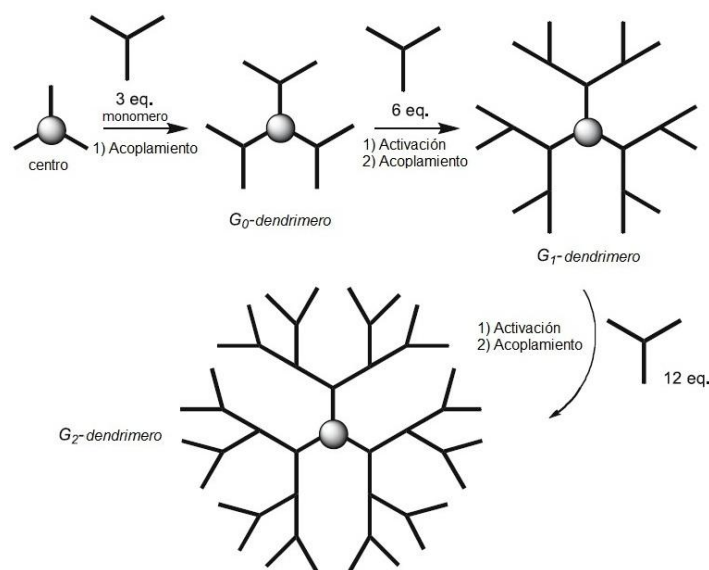
<sup>15</sup> R. G. Denkwalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage. *US Pat. 4-360-646*, **1979**.

<sup>16</sup> R. G. Denkwalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage. *US Pat. 4-289-872*, **1981**.

<sup>17</sup> R. G. Denkwalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage. *US Pat. 4-410-688*, **1983**.

<sup>18</sup> D. A Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith. *Polymer J.*, **1985**, 17, 117.

<sup>19</sup> G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, V. K. Gupta, G. R. Baker. *J. Org. Chem.*, **1985**, 50 2003.



**Figura 2.5.** Síntesis Divergente. El centro del dendrímero es mostrado como un punto negro. Los pasos de 1) acoplamiento y 2) activación son repetitivos para la construcción de las siguientes generaciones

Inicialmente el monómero es acoplado al núcleo plurifuncional, obteniendo así un dendrímero de primera generación. (Figura 2.5, acoplamiento) Los grupos terminales en cada monómero están pensados para que resulten inertes entre sí, o al grupo reactivo del monómero, evitando así una polimerización híper-ramificada sin control. Posteriormente, los grupos terminales pueden ser activados para realizar un nuevo acoplamiento (Figura 2.5, activación), y obtener un dendrímero de segunda generación. La activación de los grupos terminales puede involucrar la conversión a una funcionalidad reactiva y acoplarse a una segunda molécula o bien la remoción de un grupo protector. Si esta secuencia iterativa de reacciones de activación y acoplamiento, es repetida sucesivamente, pueden llegar a sintetizarse dendrímeros de generaciones más grandes.

Sin embargo la repetición de los pasos de acoplamiento y activación conduce a un aumento exponencial de reacciones en la periferia, por lo tanto, es necesario el uso de grandes cantidades y exceso de reactivos para la obtención de los dendrímeros. Pero el incremento exponencial de reacciones en la periferia provoca además, un aumento proporcional en la obtención de reacciones secundarias o de una incompleta funcionalización y esto dificulta la purificación del dendrímero. El enfoque divergente es ideal para la preparación de dendrímeros a gran escala, dado que la cantidad de la muestra del dendrímero obtenido se duplica en cada incremento de generación; por lo tanto es el método de elección para la

síntesis de dendrímeros tipo (polipropilena) POPAM y PAMAM disponibles en el mercado.

#### 2.1.2.2 Método convergente

El método convergente fue primeramente reportado por Hawker y Fréchet en 1989-1990<sup>20</sup>, el crecimiento procede en dirección opuesta, es decir de la periferia al centro. Los dendrones (funcionalizados) son enlazados a los grupos terminales y finalmente enlazados al centro plurifuncional.

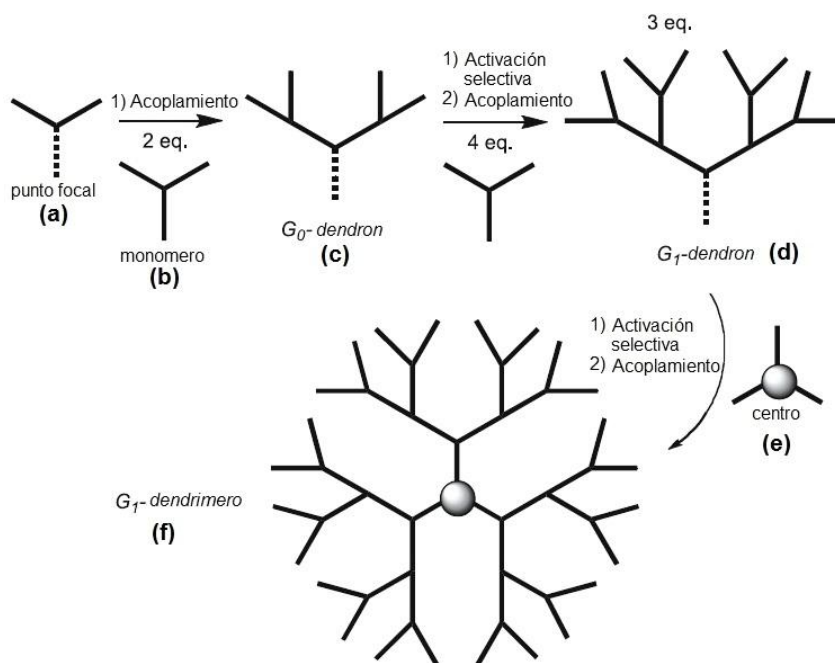
El crecimiento inicia de lo que eventualmente se convertirá en el exterior, (*Figura 2.6 a*) y avanza hacia el interior por acoplamiento de los grupos terminales activos (no protegidos) de cada rama del monómero, (*Figura 2.6 b*).

El grupo funcional inactivo del monómero formado (*Figura 2.6 c*) ó dendrón de generación cero, puede ser activado, mediante una transformación a un grupo funcional reactivo, seguido de un acoplamiento con otra molécula monómerica. La molécula resultante de dicha activación, (*Figura 2.6 d*) se conoce dentro del área de los dendrímeros como dendrón<sup>21</sup> y por ser el primer acoplamiento al monómero, específicamente se le denomina dendrón de primera generación (**G1**).

Después de llevar a cabo el acoplamiento, el único grupo funcional situado en el centro de coordinación del fragmento dendrítico o dendrón, se puede activar (paso de activación selectiva). El acoplamiento de este dendrón activado con cada uno de las funcionalidades complementarias de otra unidad monómerica, genera un dendrón de segunda generación. Para la obtención de dendrímeros de generaciones mayores los pasos pueden ser repetidos hasta que todos los dendrones del segmento deseado hayan reaccionado. Finalmente después de la repetición sucesiva de este proceso, estos dendrones pueden conectarse a un núcleo polifuncional, (*Figura 2.6 e*) a través de su centro de coordinación para generar el dendrímero (*Figura 2.6 f*) de primera generación y/o generaciones mayores, según sea el caso.

<sup>20</sup> C. Hawker, J. M. J. Fréchet. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1010.

<sup>21</sup> J. Canceill, A. Collet, G. Gottarelli. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5997.



**Figura 2.6.** Síntesis de dendrímeros por el método Convergente

Debido a que un pequeño número de terminales reactivas están involucradas, este tipo de síntesis tiene la ventaja de no producir defectos estructurales (por ejemplo, falta de ramificaciones en generaciones mayores), a menudo observadas en la síntesis divergente.

Por otra parte, los subproductos formados de las reacciones incompletas de los dendrones voluminosos con las unidades de ramificación, pueden ser removidos fácilmente después de cada paso, ya que difieren drásticamente en masa molecular. El crecimiento del dendrimer está sujeto al impedimento estérico de los dendrones hacia la periferia. Esta es la razón por lo que esta estrategia sintética es usada principalmente para la preparación de dendrímeros de menores generaciones.<sup>22</sup>

La estrategia de síntesis convergente proporciona un mayor control estructural, debido al número relativamente bajo de reacciones de acoplamiento en cada etapa de crecimiento, lo que conlleva a la producción de productos dendríticos de alta pureza y versatilidad funcional, debido a la capacidad de colocar con precisión grupos funcionales en toda la estructura, y de manera selectiva modificar los dendrones en el punto focal y en los extremos de la cadena para generar dendrímeros asimétricos.

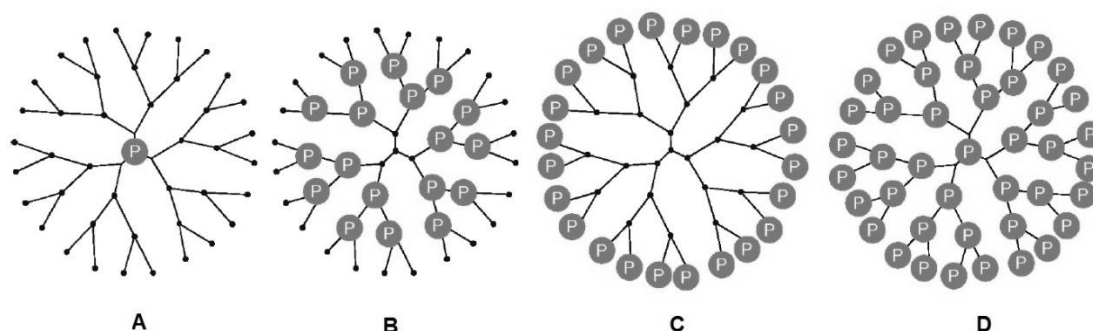
En los últimos años se han desarrollado, una variedad de síntesis convergentes incorporando una amplia gama de funcionalidades, sin embargo los más reportados son los de

<sup>22</sup> a) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*, **1993**, 1287; b) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1994**, A31, 1627; c) J. S. Moore, Z. Xu. *Macromolecules.*, **1991**, 24, 5893; d) Z. Xu, J. S. Moore. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 105, 261.

poli (aril éter) reportados por Fréchet y colaboradores,<sup>23</sup> los de poli (aril alquino) reportado por Moore y colaboradores,<sup>24</sup> entre otros se encuentran los de poli (fenileno),<sup>25</sup> poli (alquil éster),<sup>26</sup> poli (aril alqueno)<sup>27</sup> y poli (alquil éter).<sup>28</sup>

### 2.1.3 Síntesis de Dendrímeros Porfirínicos.

La introducción de moléculas de porfirina en las estructuras dendríticas comenzó en los primeros años de iniciada la química de los dendrímeros, principalmente como entidades centrales (núcleo), debido a la semejanza morfológica de estas macro-estructuras con las hemoproteínas naturales. Con los años, los macrociclos de porfirinas también se han introducido en las estructuras dendríticas en la periferia o dentro de las ramas dendríticas. No se han reportado muchos trabajos para la introducción de porfirinas en los grupos focales. (Figura 2.7)



**Figura 2.7.** Clasificación estructural de dendrímeros porfirínicos reportadas hasta el momento. Símbolo “P” denota una unidad de porfirina

<sup>23</sup> J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, A. E. Philippides. US Patent 5 041 516, **1991**.

<sup>24</sup> J. S. Moore. *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 402.

<sup>25</sup> T. M. Miller, T. X. Neenan. *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 346; b) T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1018.

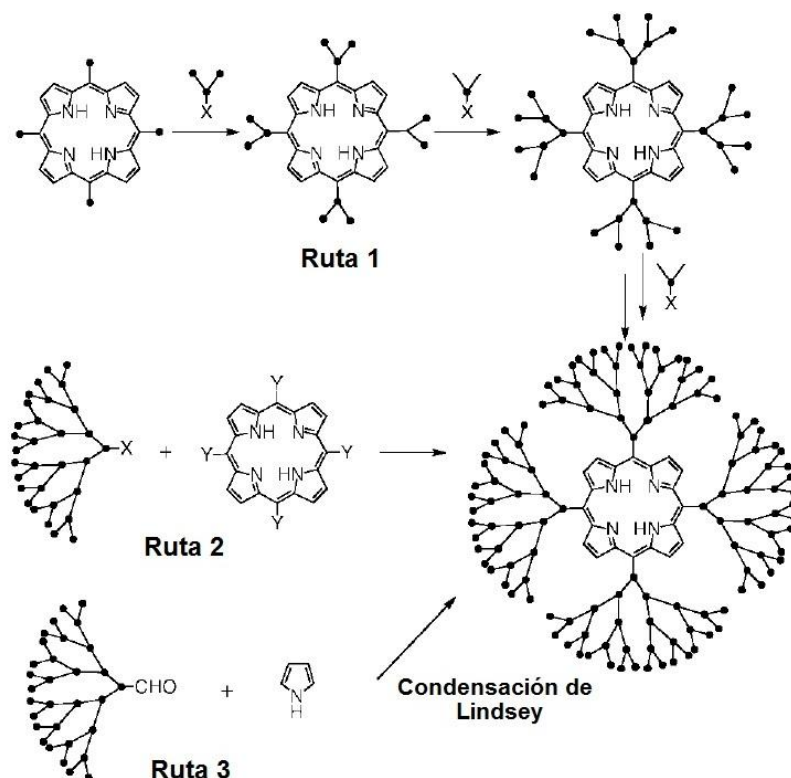
<sup>26</sup> H. Ihre, A. Hult, E. Söderlind. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6388.

<sup>27</sup> a) H. Meier, M. Lehmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37,643; b) M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier. *Tetrahedron.*, **1999**, 55, 13377; c) H. Meier, M. Lehmann, U. Kolb. *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2462.

<sup>28</sup> a) M. Jayaraman, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12996; b) S. M. Grayson, M. Jayaraman, J. M. J. Fréchet. *Chem. Commun.*, **1999**, 1329.

La mayoría de los dendrímeros con núcleo porfirínico reportados han sido sintetizados por la introducción de los sustituyentes dendríticos en la posición-meso del macrociclo de porfirina.<sup>29</sup>

Las estrategias sintéticas que se han utilizado para la preparación de dichos dendrímeros son la divergente (ruta 1) o un enfoque convergente (ruta 2 y 3) como se ilustran en la figura 2.8. A continuación se mencionan algunos ejemplos representativos de estos enfoques sintéticos.<sup>30</sup>



**Figura 2.8.** Rutas sintéticas para la obtención de dendrímeros porfirínicos del tipo A

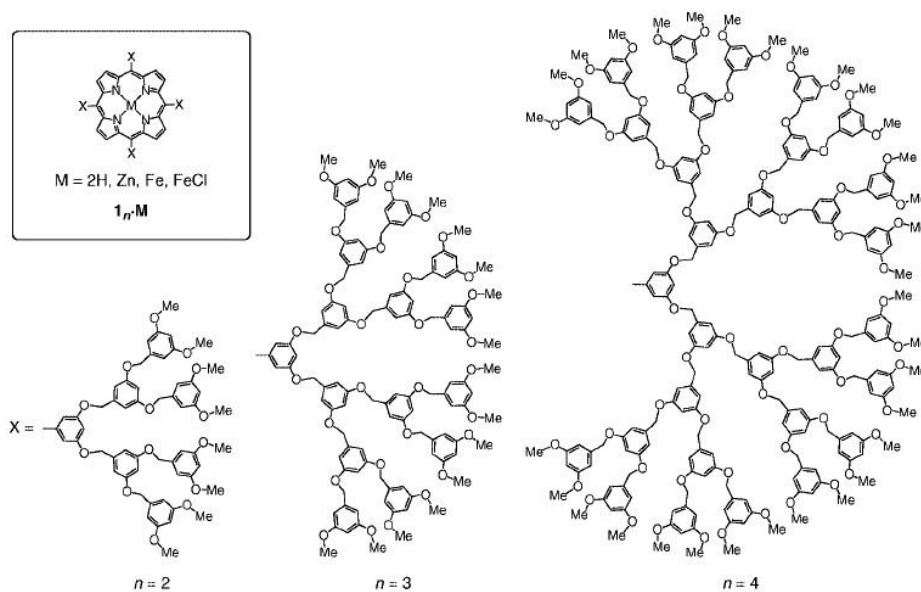
Los primeros dendrímeros porfirínicos fueron reportados en 1993 por Aida y colaboradores,<sup>31</sup> involucrando un enfoque convergente (Ruta 2) para la unión de varias generaciones de dendrones tipo Fréchet de bromuro de poli(bencil éter) a una 5, 10,15,20-tetrakis(3,5-dihidroxifenil)porfirina, (Figura 2.9) Las superficies dendríticas fueron variadas desde metil ésteres hasta iones de carboxilato o amonio, con lo cual se evaluó la solubilidad en agua y la transferencia de energía o electrón.<sup>32, 33, 34, 35, 36</sup>

<sup>29</sup> W.-S. Li, T. Aida. *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 6047.

<sup>30</sup> W. Maes, W. Dehaen. *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 4719.

<sup>31</sup> R-H. Jin, T. Aida, S. Inoue. *Chem. Commun.*, **1993**, 1260.

<sup>32</sup> a) R-H. Jin, T. Aida, S. Inoue. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1260; b) D.-L. Jiang, T. Aida. *Chem. Commun.*, **1996**, 1523.



**Figura 2.9.** Primer Dendrímtero porfirínico, sintetizado por Aida

Una alternativa de enfoque convergente para la ruta 3 fue el trabajo reportado por Fréchet *et ál.* en 1998,(Figura 2.10 a) utilizando dendrones de poli(benciléter) con un aldehído como grupo focal para ser sujeto a una condensación de tipo Lindsey con pirrol.<sup>37</sup> Este método fue aplicado exitosamente a la síntesis de dendrímeros porfirínicos con brazos dendríticos con grupos de estilbeno,<sup>38</sup> carbazol,<sup>39</sup> (Figura 2.10 b) y unidades de truxeno.<sup>40</sup>

<sup>33</sup> a) Y. Tomoyose, D.-L. Jiang, R.-H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, E. Yashima, Y. Okamoto. *Macromolecules.*, **1996**, 29, 5236; b) R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3978.

<sup>34</sup> a) D.-L. Jiang, T. Aida. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1997**, A34, 2047; b) N. Tomioka, D. Takasu, T. Takahashi, T. Aida. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1531.

<sup>35</sup> a) D.-L. Jiang, T. Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10895; b) S. Machida, K. Sugihara, I. Takahashi, K. Horie, D.-L. Jiang, T. Aida. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2002**, 40, 210.

<sup>36</sup> Y.-J. Mo, D.-L. Jiang, M. Uyemura, T. Aida, T. Kitagawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10020.

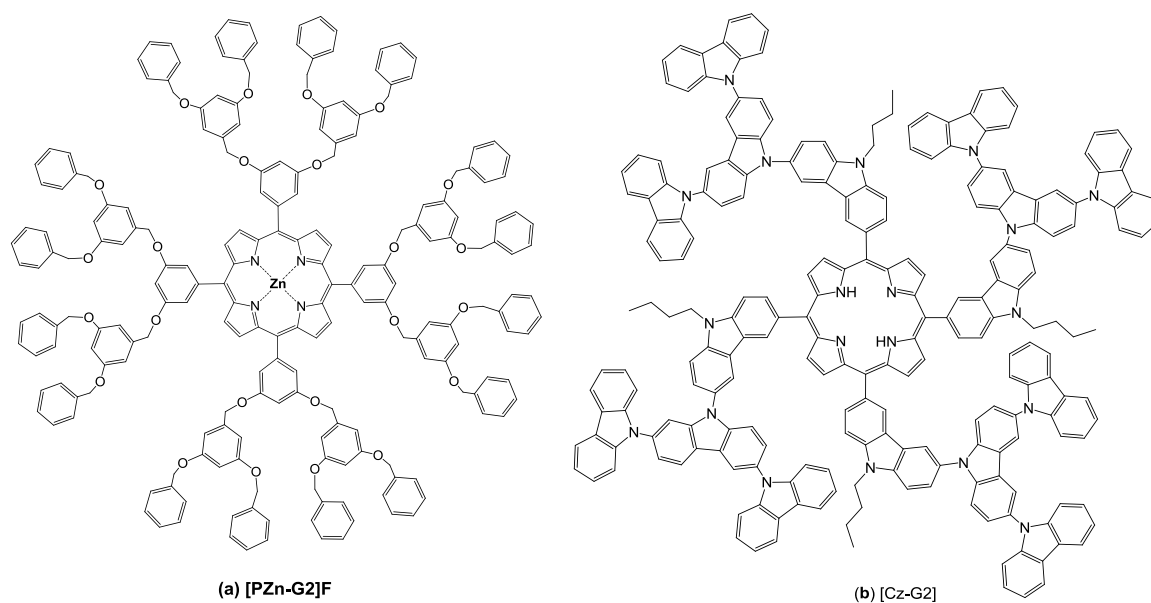
<sup>37</sup> K. W. Pollak, E. M. Sanford, J.-M. J. Fréchet. *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 519.

<sup>38</sup> J. N. G. Pillow, M. Halim; J. M. Lupton, P. L. Burn; I. D. W. Samuel. *Macromolecules.*, **1999**, 32, 5985.

<sup>39</sup> a) F. Loiseau, S. Campagna, A. Hameurlaine, W. Dehaen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11352; b) T.-H. Xu, R. Lu, X. P. Qiu, X. L. Liu, P. C. Xue, C. H. Tan, C. Y. Bao, Y. Y. Zhao. *Eur. J. Org. Lett.*, **2006**, 4014.

<sup>40</sup> X.-F. Duan, J.-L. Wang. *J. Org. Lett.*, **2005**, 7, 4071.





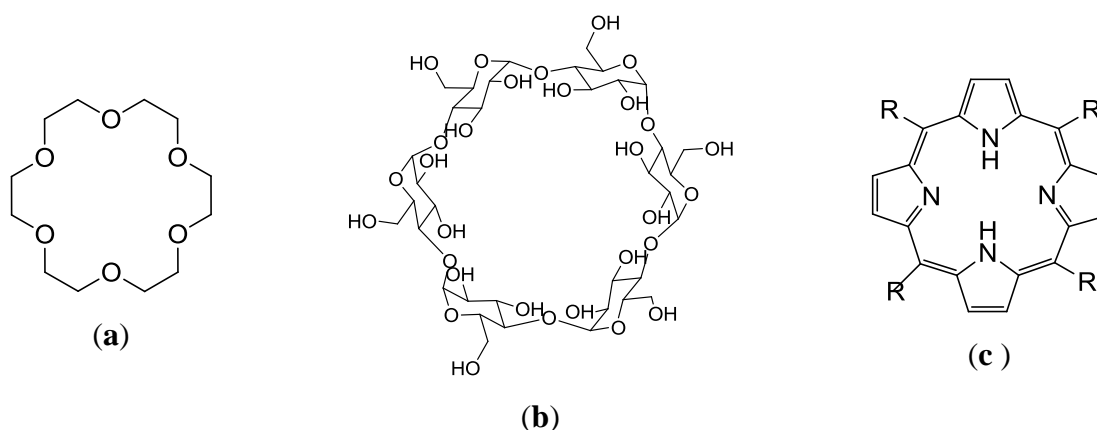
**Figura 2.10.** Ejemplos de dendrímeros porfirínicos, (con diferentes unidades de dendrones) obtenidas mediante la Ruta 3

## 2.2 Macrociclos

A principios de los años 1960, Charles J. Pedersen<sup>41</sup> (en DuPont) descubrió accidentalmente el compuesto que más tarde sería conocido como dibenzo-18-corona-6 (DB18C6), mientras buscaba un compuesto completamente diferente. La publicación del trabajo de Pedersen atrajo la atención de una variedad de científicos de todo el mundo, y durante la siguiente década la investigación de la síntesis y caracterización de nuevas estructuras macrocíclicas se incremento considerablemente.

Desde entonces se han preparado un gran número de familias de compuestos cíclicos, que abarcan desde moléculas muy pequeñas y simples como los cicloalcanos, anulenos o ciclofanos; hasta enormes estructuras como los éteres corona (*Figura 2.11a*), ciclodextrinas (*Figura 2.11b*), porfirinas (*Figura 2.11c*), calixarenos, etc.

<sup>41</sup> C. J. Pedersen. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1992**, 12, 7.



**Figura 2.11.** Estructuras macrocíclicas: (a) Éter corona (18-corona-6), (b) Ciclodextrina ( $\alpha$ -ciclodextrina), (c) meso-Porfirina

A estas grandes estructuras se les ha llamado a menudo macrociclos. De acuerdo a la definición<sup>42</sup> de la IUPAC un macrociclo es una macromolécula cíclica o una porción macromolecular cíclica de una macromolécula. Siendo una macromolécula una molécula de masa molecular relativamente alta, donde la estructura esencialmente se compone de la repetición múltiple de unidades derivadas de moléculas de masa molecular relativamente baja.

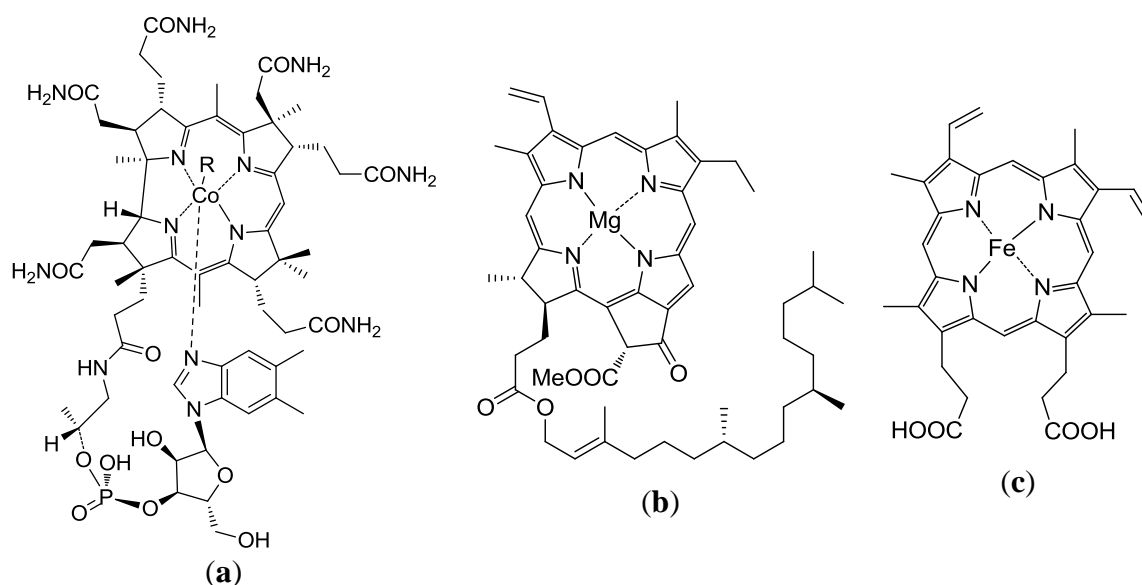
### 2.3 Porfirina.

Entre la amplia variedad de compuestos orgánicos que se pueden utilizar para la elaboración de los materiales moleculares se encuentran los macrociclos. Dentro de este grupo, cabe destacar la familia de las porfirinas y el ciclotriveratrilenio por sus particulares características electrónicas y químico-físicas, y sus aplicaciones, así como la posibilidad de ser organizadas supramolecularmente.

Las porfirinas son macrociclos heterocíclicos conocidos por sus colores intensos. Tanto las porfirinas como a sus derivados se les encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza; entre las estructuras naturales más conocidas que utilizan esqueleto de porfirina son la vitamina B12 (*Figura 2.12a*), clorofila (*Figura 2.12b*), uroporfirina, coproporfirinas y grupo hemo, (*Figura 2.12c*). La palabra porfirina tiene su origen en la antigua Grecia, “*porfura*” se utilizaba para describir el color púrpura.<sup>43</sup>

<sup>42</sup> A. D. Jenkins, P. Kratochovíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter. Glossary of Basic Terms in Polymer Science (IUPAC Recommendations 1996), *Pure & Appl. Chem.*, **1996**, 68, 2287.

<sup>43</sup> L. R. Milgrom. *The colours of life*. Oxford University Press, New York, **1997**.



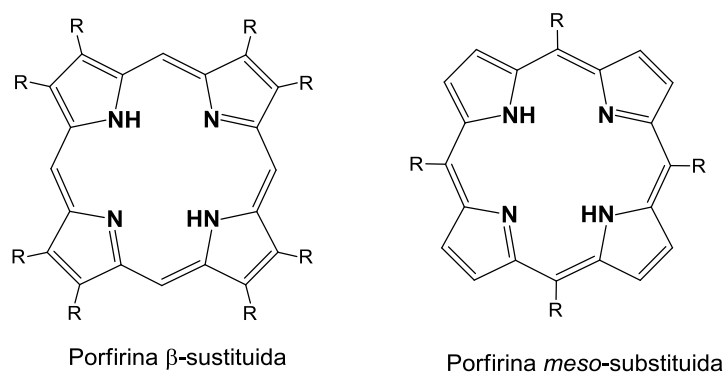
**Figura 2.12.** Estructuras con esqueleto de porfirina: (a) Vitamina B12 ( $R = CN$ ), (b) Clorofila A, (c) Grupo hemo.

El anillo de porfirina consta de cuatro subunidades de pirrol unidos entre sí por puentes metino. Cada átomo en el macrociclo presenta hibridación  $sp^2$ , por lo que el anillo está completamente conjugado con 22 electrones  $\pi$ , pero sólo 18 se encuentran deslocalizados.<sup>44</sup>

Las porfirinas ofrecen dos tipos de sustitución, (Figura 2.13) las de las posiciones-pirrólicas, que requieren la introducción de sustituyentes en la síntesis previa de las unidades pirrólicas, y la de las posiciones puente, denominadas *meso*, que pueden ser sustituidas en el proceso de síntesis del anillo. Las porfirinas  $\beta$ -sustituidas tienen la ventaja de su similitud con las porfirinas de origen biológico mientras que las *meso*-sustituidas no tienen contraparte biológica directa pero son de fácil acceso sintético y tienen una gran variedad de aplicaciones.<sup>45</sup>

<sup>44</sup> B.M. Smith. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 470.

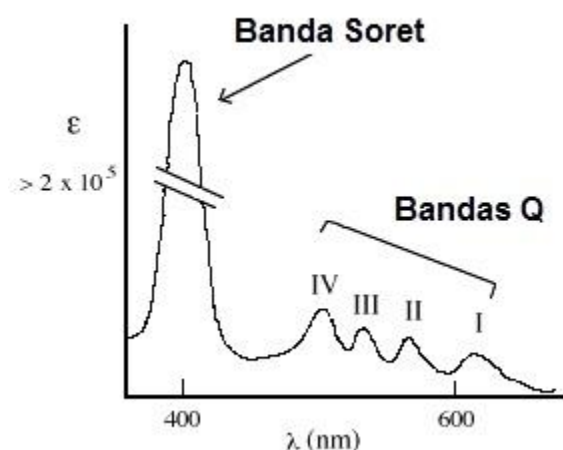
<sup>45</sup> D. Dolphin. *The porphyrins*, Vol 3, Academic Press, New York **1978**.



**Figura 2.13.** Estructura general de una porfirina.

El anillo de la porfirina es aromático, así como plano y obedece a la regla de Huckel, por lo cual es muy estable. Las porfirinas que poseen cadenas de ácidos carboxílicos usualmente no presentan punto de fusión más sin embargo los ésteres y los complejos metálicos funden entre 200-300°C frecuentemente sin descomposición.<sup>46</sup>

Otra ventaja de las porfirinas es su alto grado de conjugación, por lo cual muestran, (Figura 2.14) un característico espectro de absorción. En el espectro de luz visible contiene una intensa banda de absorción cerca de 400nm, (con un coeficiente de extensión ( $\xi$ )  $>200.000$ ), conocida como banda Soret, la cual representa la transición de  $S_0 \rightarrow S_2$ . Cuando se irradian con luz de esta longitud de onda, las porfirinas libres muestran una intensa fluorescencia de color rojo, propiedad que permite su detección y cuantificación en laboratorios.<sup>47</sup>



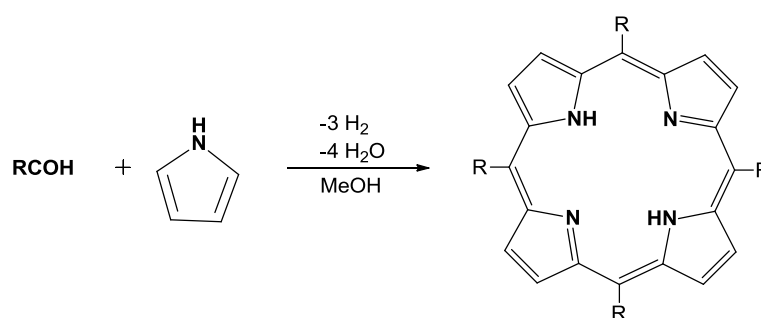
**Figura 2.14.** Esquema del espectro de absorción de UV-Visible de la porfirina.

<sup>46</sup> B. M. Smith. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 470.

<sup>47</sup> I. Elghamry, L. F. Tietz. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3972.

Estas van seguidas por otras bandas de absorción más débil, denominadas bandas Q, pero con longitudes de onda mayor (500 a 650 nm), las cuales representan la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ . Las variaciones en los sustituyentes periféricos en el anillo del porfirina, causan ligeras variaciones en la intensidad y longitud de onda de estas absorciones. La protonación de dos de los átomos internos del nitrógeno o la inserción de un metal en la cavidad de la porfirina también genera cambios en el espectro de absorción visible. Estas absorciones pueden ser muy útiles en la caracterización de la porfirina.<sup>48, 49</sup>

Diferentes autores como Dattagupta,<sup>50</sup> Kamogawa,<sup>51</sup> Matile,<sup>52</sup> Neya,<sup>53</sup> o Lindsey<sup>54</sup> por mencionar algunos; han desarrollado diferentes métodos con diversas condiciones de reacción para la síntesis de *meso*-porfirinas, siendo el más conocido el de Rothmund (*Esquema 4*) quien fue el primero en reportar trabajos sobre porfirinas *meso*-sustituidas, a partir de acetaldehído y pirrol en metanol a diferentes temperaturas.<sup>55</sup>



*Esquema 4. Reacción general para la síntesis de porfirinas*

Las porfirinas ofrecen una base sintética muy versátil para una variedad de aplicaciones. Dadas sus características mencionadas anteriormente la porfirina se ha utilizado para diseñar sistemas donador-aceptor, para el estudio y entendimiento de la foto-inducción del electrón y las reacciones de transferencia de energía.<sup>56, 57, 58</sup> En años recientes los sistemas donador-aceptor que han llamado la atención están generados por una porfirina y un fullereno- $\text{C}_{60}$ .

<sup>48</sup> D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 57.

<sup>49</sup> M. C. DeRosa, R. J. Crutchley. *Coordination Chemistry Reviews.*, **2002**, 233.

<sup>50</sup> N. Dattagupta, E. Jones, L. K. Thoma, D. J. Malakar. *Indian Chem Soc.*, **1981**, 58, 1171.

<sup>51</sup> H. Kamogawa, K. Koga, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 301.

<sup>52</sup> S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, S. Novkova., I. Philipova, B. Blagoev. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7021.

<sup>53</sup> S. Neya, N. Funasaki. *J. Heterocyc. Chem.*, **1997**, 34, 689.

<sup>54</sup> a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu., P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz. *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827; b)

J. S. Lindsey, S. Prathapan, T. E. Johnson, R. W. Wagner. *Tetrahedron.*, **1994**, 50, 8941.

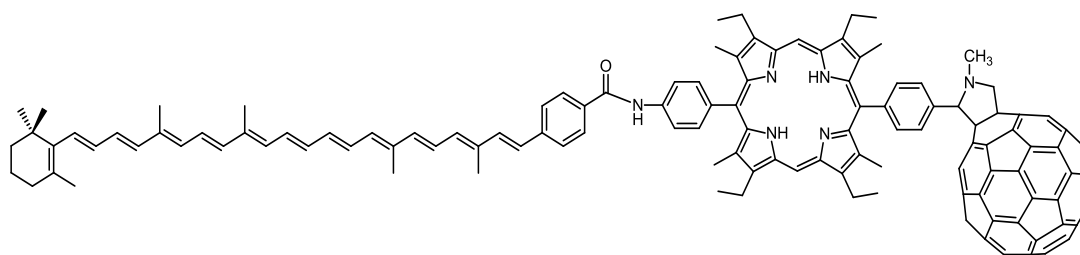
<sup>55</sup> P. Rothmund. *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 2010; *idem*, **1936**, 58, 625.

<sup>56</sup> a) D. M. Guldi. *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 22; b) H. Imahori, Y. Mori, Y. Matano. *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2003**, 4, 51.

### 2.3.1 Sistemas Donador-Aceptor, basados en una unión covalente de Porfirina-Fulereno C<sub>60</sub>.

Un gran número de sistemas donador-aceptor han sido diseñados, sintetizados y estudiados para entender la transferencia del electrón y energía; al igual que las reacciones que conllevan la transferencia de electrón.<sup>18, 59, 60, 61, 62</sup> Dado que las porfirinas son sistemas muy eficientes para la captura de luz en la región visible del espectro, se han utilizado ampliamente en modelos fotosintéticos artificiales como bloques de construcción, donadores de electrones y sensibilizadores, así resulta evidente que los sistemas donador-aceptor formados por porfirinas y fulerenos son una buena combinación para crear sistemas de transferencia de electrones fotoinducida; como lo ejemplifican los siguientes autores:

Gust, Moore y colaboradores,<sup>63</sup> reportaron por primera vez la síntesis del sistema porfirina-fulereno-C<sub>60</sub> unido covalentemente. La triada molecular estaba formada por diarilporfirina unida de manera covalente a un polieno de carotenoide y a un fullereno, (*Figura 2.15*). En esta triada la porfirina figuraba como donador (electrones o energía) primario, el fullereno-C<sub>60</sub> como un aceptor, mientras que el caroteno actuó como donador secundario. Con este sistema se llegó a la conclusión que a temperatura ambiente se generó un estado de cargas separadas, con transferencia de energía, pero con un rendimiento cuántico menor al obtenido por los sistemas naturales.



**Figura 2.15.** Triada unida covalentemente carotenoide-porfirina-fulereno

<sup>57</sup> a) M. D. Meijer, G. P. M. Van Klink, G. Van Koten. *Coordination Chem. Rev.*, **2002**, 230, 141; b) M. E. E. I-Khouly, O. Ito, P. M. Smith, F. D'Souza. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Rev.*, **2004**, 5, 79.

<sup>58</sup> a) T. Konishi, A. Ikeda, S. Shinkai. *Tetrahedron.*, **2005**, 61, 4881; b) F. D'Souza, O. Ito. *Coordination Chem Rev.*, **2005**, 249, 1410.

<sup>59</sup> D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore. *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 198.

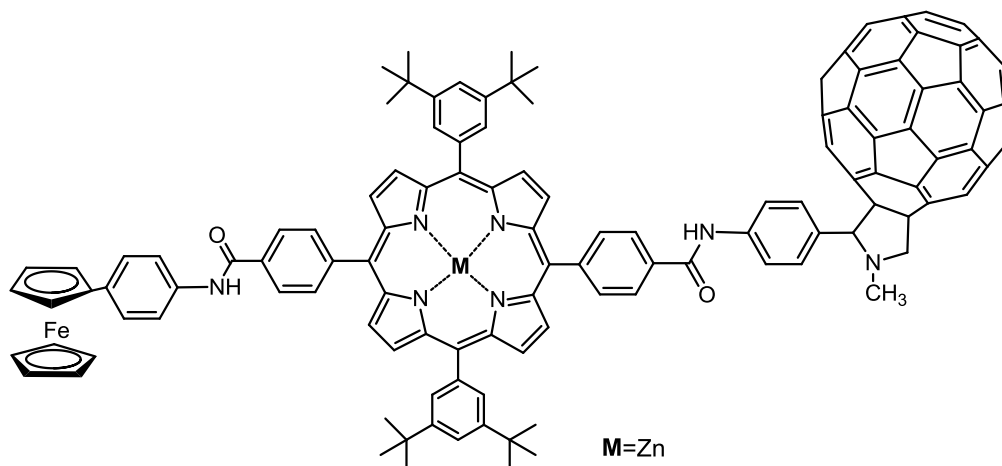
<sup>60</sup> D. Kuciauskas, P. A. Liddell, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10880.

<sup>61</sup> D. Kuciauskas, P. A. Liddell, S. Lin, S. G. Stone, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust. *J. Phys. Chem B.*, **2000**, 104, 4307.

<sup>62</sup> L. Jonathan, J. L. Sessler, J. Jayawickramarajah, A. Gouloumis, T. Torres, D. M. Guldi, S. Maldonado, K. J. Stevenson. *Chem. Comm.*, **2005**, 14, 1892.

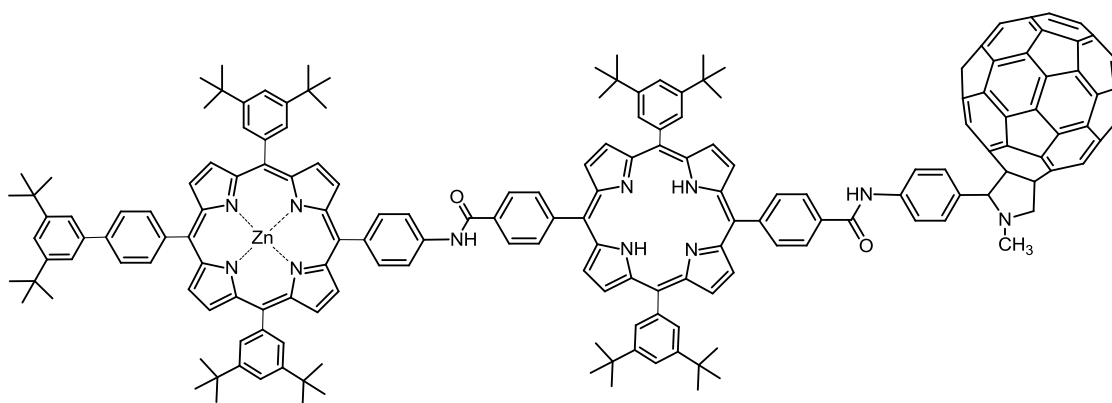
<sup>63</sup> P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1400.

Imahori y colaboradores,<sup>64</sup> reemplazaron el donador secundario (carotenoide) por un ferroceno generando triadas, Fc-H<sub>2</sub>P-C<sub>60</sub> y Fc-ZnP-C<sub>60</sub>. (Figura 2.16) Con este sistema generado se logró aumentar el rendimiento cuántico, así como también se logro observar una transferencia de electrones involucrando una separación de cargas provenientes de todos los estados excitados.



**Figura 2.16.** Triada unida covalentemente entre ferroceno-porfirina-fulereno

Imahori, Sakata<sup>65,66</sup> y colaboradores reportan también una triada molecular (Figura 2.17), la cual consiste en una unión covalente de fullereno a dos porfirinas una libre y otra metalada con Zn. Estas triadas moleculares imitan los eventos primarios que ocurren en el centro de reacción fotosintética donde la porfirina metalada con Zn funciona como una antena molecular transfiriendo energía.



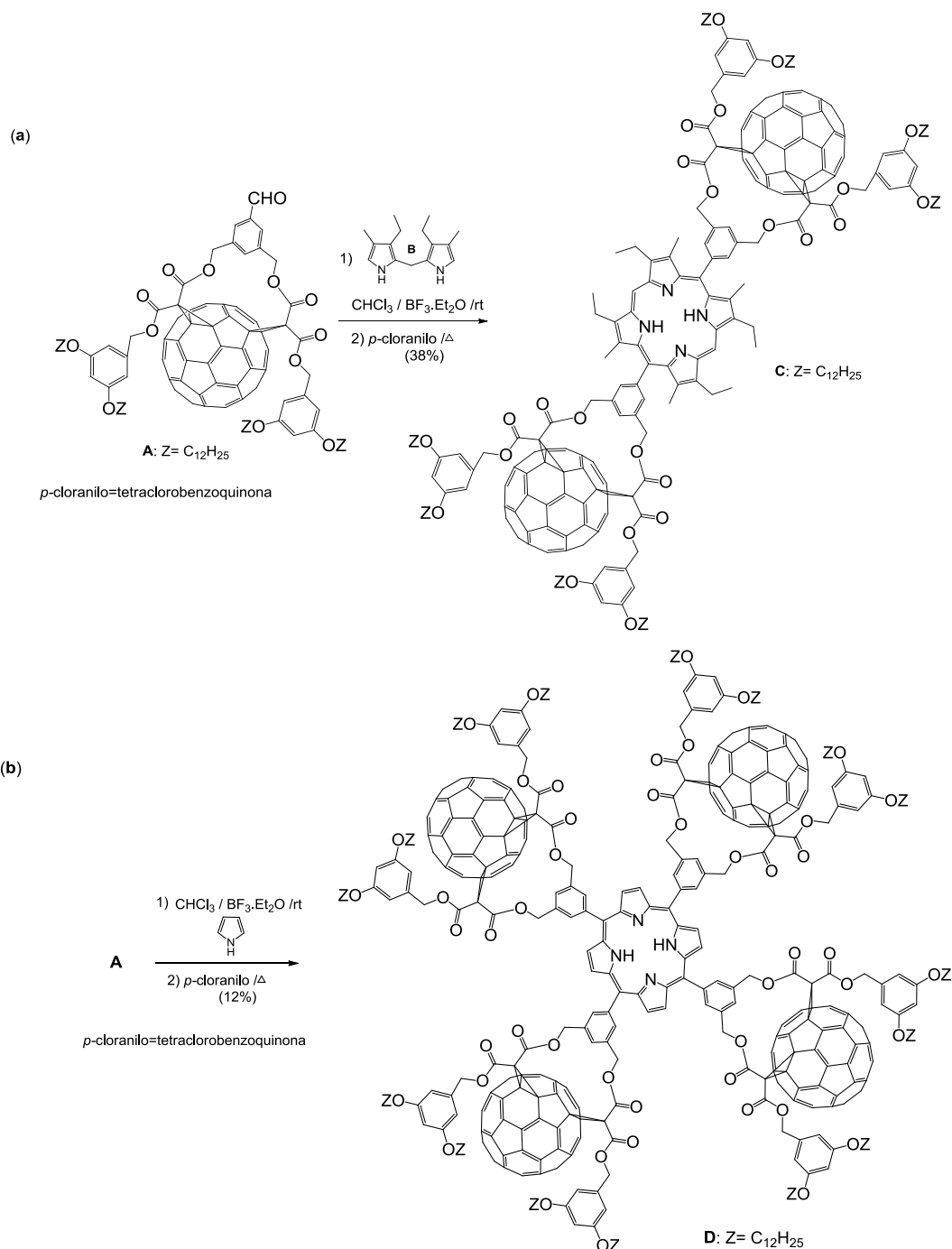
**Figura 2.17.** Triada sintetizada por Gust que imita la función de un centro de reacción

<sup>64</sup> H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2607.

<sup>65</sup> H. Imahori, K. Tamaki, D. Guldi, M. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2607.

<sup>66</sup> C. Luo, D. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6535.

Nierengarten y colaboradores,<sup>67</sup> reportaron la preparación y propiedades electroquímicas de dos porfirinas (*Esquema 5C*) y (*Esquema 5D*) con dos y cuatro subunidades de fulerenos, respectivamente. Estas fueron preparadas haciendo reaccionar C<sub>60</sub>, benzaldehído con un dipirrol-2-il metano y pirrol respectivamente en condiciones de catálisis ácida.

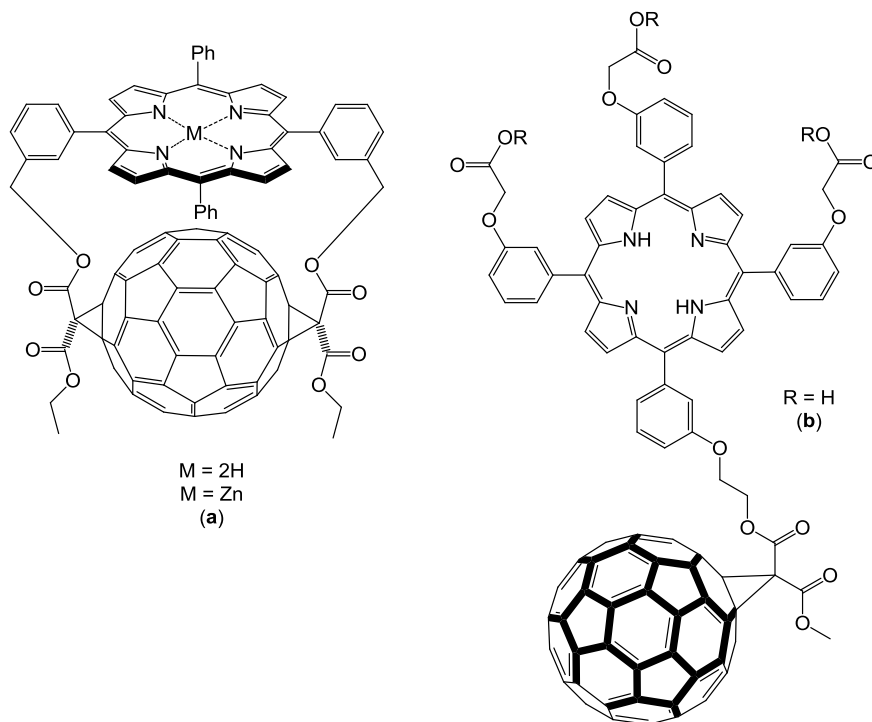


**Esquema 5.** Generación de porfirinas unidas covalentemente con el fullereno C<sub>60</sub>. (C) porfirina disustituida con metanofulerenos. (D) porfirina tetrasustituida con fullereno

<sup>67</sup> J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, D. Felder, J.-F. Nicoud, N. Armaroli, G. Marconi, V. Vicinelli, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Hadzioannou, V. Krasnikov, L. Ouali, L. Echegoyen, S.-G. Liu. *Carbon.*, **2000**, 38, 1587.



De igual manera Armaroli<sup>68</sup> (Figura 2.18a) y Schlundt<sup>69</sup> (Figura 2.18b) reportaron la síntesis de porfirinas unidas covalentemente al fullereno C<sub>60</sub>. Demostrando que pueden tener dos funciones básicas de la fotosíntesis, es decir, la recolección de luz y la transferencia de carga.



**Figura 2.18.** Estructuras de diadas (a). Formadas por Zn-porfirina-fullereno y (b). Porfirina-fullereno

Por otra parte una de las moléculas que despertó el interés de los investigadores desde su descubrimiento, ya que presenta una cavidad en su estructura y esto le ha permitido ser empleada en la formación de complejos supramoleculares es el ciclotriveratrileno.

## 2.4 Ciclotriveratrilenos

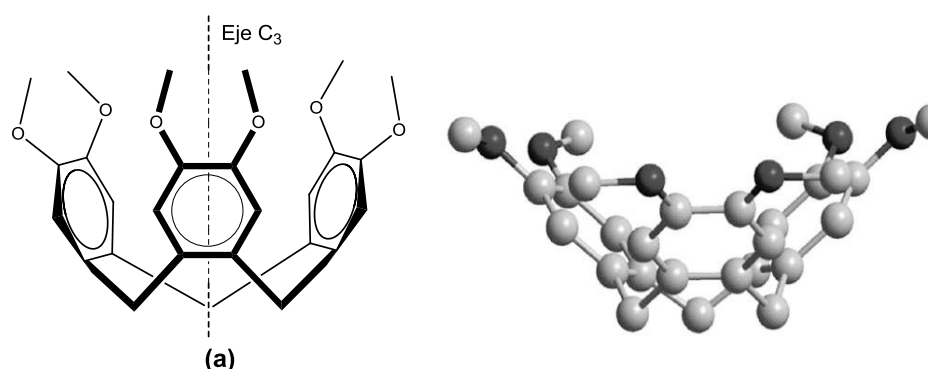
Los calixarenos cuentan con unidades de fenol como bloques de construcción básicos, mientras que los resorcinarenos se basan en 1,3-dihidroxibenceno (resorcinol). Otra serie similar de compuestos es la de los ciclotriveratrilenos, que poseen una estructura que contiene derivados de 1,2-dihidroxibenceno o catecol, lo que significa que puede también ser pensado

<sup>68</sup> N. Armaroli, G. Marconi, L. Echegoyen, J.-P. Bourgeois, F. Diederich. *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1629.

<sup>69</sup> S. Schlundt, G. Kuzmanich, F. Spänig, G. Miguel-Rojas, C. Kovacs, M. A. García-Garibay, D. M. Guldi, A. Hirsch. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12223.

como calix[3]catecolarenos. Alternativamente, pueden ser clasificados como miembros de la familia de los ortociclofanos.<sup>70</sup>

En 1963 Lindsey acuñó por primera vez el nombre “ciclotriveratrileno” (CTV, *Figura 2.19a*), aunque también se le conoce como 11, 12, 15, 16, 19, 20- hexametoxi-Tribenzociclononatrieno (TBCN), 2, 3, 7, 8, 12, 13-hexametoxi-10,15-dihidro-5H-tribenzo[a,d,g]ciclononeno, o bien de acuerdo a la nomenclatura de los ciclofanos se le denomina 4, 5, 11, 12, 17, 18-hexametiloxi[1.1.1]ortociclofano.



**Figura 2.19.** (a) Ciclotriveratrileno CTV con simetría C<sub>3</sub> y su estructura de rayos X

Estos compuestos han ganado considerable interés a lo largo de los años debido a su especial isomería conformacional (corona/silla de montar), a su quiralidad estructural,<sup>71, 72, 73, 74</sup> a su tendencia a formar complejos moleculares en solución, así como inclusión de compuestos sólidos<sup>75, 76</sup> y cuando son sustituidos con largas cadenas, presenta propiedades mesomórficas.<sup>77, 78</sup> Son importantes porque sirven como materiales de partida en la síntesis de criptófanos.<sup>79</sup>

<sup>70</sup> F. Davis, S. Higson. *Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications* Ch. 4 (John Wiley & Sons, Ltd, 2011)

<sup>71</sup> a) A. Lüttringhaus, K. C. Peters. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 5, 593; b) A. Collet, J. Jacques. *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1265.

<sup>72</sup> A. Collet, J. Gabard. *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 5400.

<sup>73</sup> J. Cancelli, A. Collet, G. Gottarelli. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5997.

<sup>74</sup> a) C. García, A. Collet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, 52; b) P. Lesot, D. Melet, M. Sarfati, J. Courtieu, H. Zimmerman, Z. Luz. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10071.

<sup>75</sup> A. Collet, *In Comprehensive Supramolecular Chemistry* (J. L. Atwood., J. E. Davies., D. D. MacNicol., F.Vötle., J.-M. Lehn. Eds.), pp 281, (Pergamon; Oxford, U.K., **1996**)

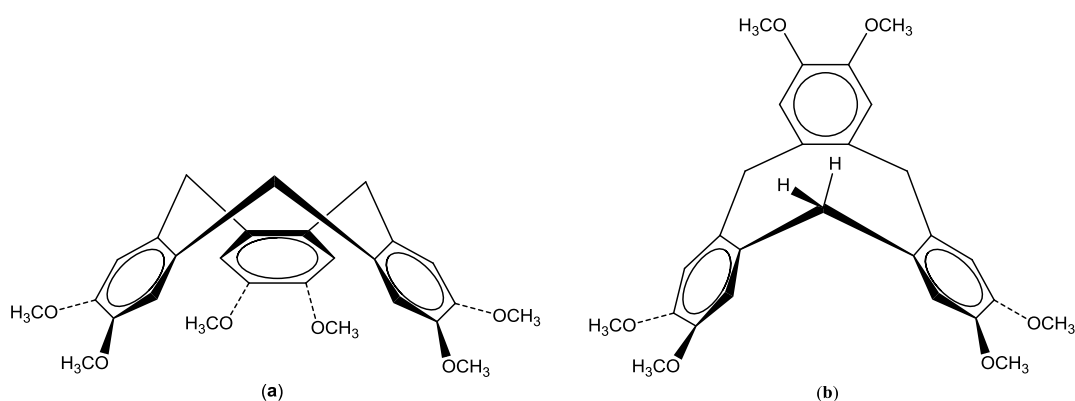
<sup>76</sup> W. J. Steed, H. Zhang, J. L. Atwood. *Supramol Chem.*, **1996**, 7, 37.

<sup>77</sup> H. Zimmerman, R. Poupk, Z. Luz, J. Z. Billard. *Naturforsch.*, **1985**, 40A, 149.

<sup>78</sup> J. Malthête, A. Collet. *Nouv. J. Chim.*, **1985**, 9, 151.

<sup>79</sup> A. Collet, J.-P. Dutasta, B. Lozach, J. Canceill. *Top. Curr. Chem.*, **1993**, 165, 103.

El núcleo del ciclotriveratrilenio puede adquirir dos conformaciones de mínima energía, una corona rígida, (*Figura 2.20a*) y una silla flexible (*Figura 2.20b*); en la mayoría de los derivados del CTV, la forma de silla es menos estable que la de corona, al parecer debido a las interacciones de repulsión entre los hidrógenos del metileno (del interior) y el anillo del benceno (opuesto). De hecho el mínimo de energía de la silla corresponde a una distorsión, el cual no posee un eje de simetría ( $C_s$ ) como se muestra en la figura 2.20. Se ha estimado que la conformación de silla es por lo menos de 12 a 16 kJ/mol mayor en energía que el isómero de corona.<sup>80</sup> Sin embargo esta es estabilizada con relación a la conformación de silla cuando el anillo de ciclononatrieno es perturbado (por ejemplo mediante la oxidación del grupo metileno del anillo, y heteroátomos) o cuando la posición *orto* del anillo de benceno, están sustituidas con grupos voluminosos ( $R_3 \neq H$  en la figura 2.22a). Los dos isómeros coexisten en solución en equilibrio térmico.<sup>81</sup>



**Figura 2.20.** Formas del ciclotriveratrilenio: (a). Estructura de corona y (b). Estructura de silla de montar

Sin embargo, se sabe que la forma de corona del ciclotriveratrilenio puede someterse a la inversión (forma de paraguas), es decir el núcleo se invierte, reflejándose en su estructura. Esto fue demostrado por la observación de la recemización de numerosos ciclotriveratrilenos quirales,<sup>82, 83</sup> incluyendo los isótopos quirales CTV- $d_9$  ( $X=OCH_3$ ,  $Y=OCD_3$ , figura 2.21b).<sup>84</sup>

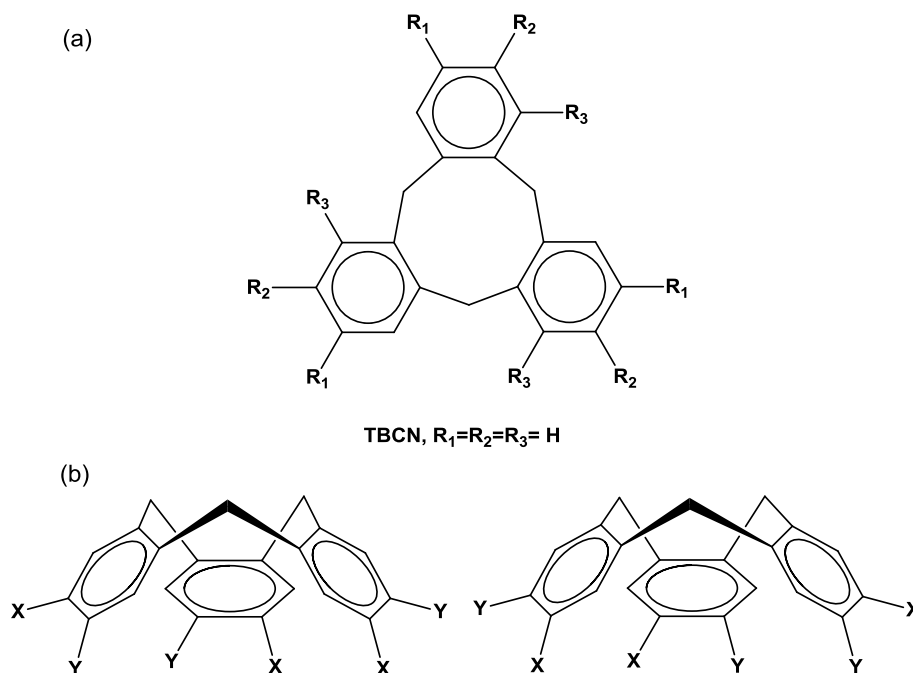
<sup>80</sup> A. Collet. *Tetrahedron.*, **1987**, 43, 5725.

<sup>81</sup> ) H. Zimmerman, V. Bader, R. Poupko, E. Wachtel, Z. Luz. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 15268.

<sup>82</sup> A. Lüttringhaus, K. C. Peters. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 5, 593; b) A. Collet, J. Jacques. *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1265.

<sup>83</sup> J. Cancelli, A. Collet, G. Gottarelli. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5997.

<sup>84</sup> A. Collet, J. Gabard. *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 5400.



**Figura 2.21.** (a) *Formula estructural de un tribenzociclononatrieno sustituido.* (b) *Enantiomeros de un ciclotrimerileno quiral*

Los cálculos de química cuántica y los modelos moleculares sugieren que este proceso de inversión involucra la forma de silla como intermediario, en lugar de una transición planar forzada.<sup>85</sup> Por lo tanto podría esperarse que al menos una pequeña cantidad de isómero de silla esté presente en el equilibrio con la forma de corona en solución. Sin embargo, no fue aislada hasta el 2004, por el grupo de investigación de Zimmermann<sup>86</sup> al realizar un rápido enfriamiento de compuestos fundidos a altas temperaturas, generándo la mezcla de los conformeros corona y silla, los cuales fueron separados cromatográficamente. Los conformeros de silla fueron obtenidos con una pureza mayor 99%. Los estudios de resonancia magnética nuclear mostraron que la forma de silla es mucho más flexible que la de corona.

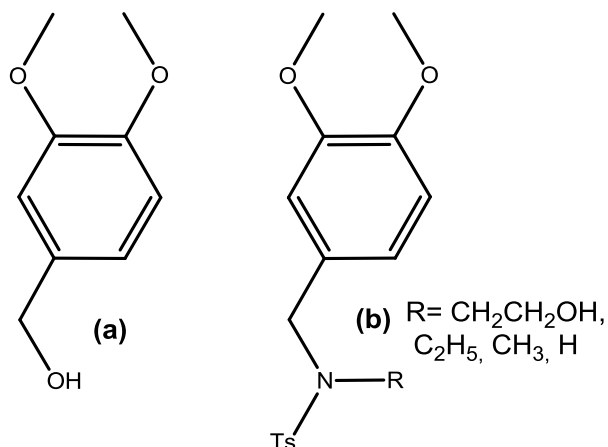
### 2.4.1 Síntesis

Los ciclotrimerilenos son sintetizados a partir de una reacción de condensación del veratrol o alcohol veratrílico (*Figura 2.22a*), catalizada en medio ácido. La reacción procede a través del catión veratrílico, el cual es generado bajo condiciones ácidas, para posteriormente condensarse consigo mismo. Otros materiales de partida para la síntesis son la N-Tosil

<sup>85</sup> A. Collet. *Tetrahedron.*, **1987**, 43, 5725.

<sup>86</sup> H. Zimmermann, P. Tolstoy, H.-H. Limbach, R. Poupko, Z. Luz. *J. Phys. Chem.B.*, **2004**, 108, 18772.

veratrilamina y sus derivados, usando ácido perclórico;<sup>87</sup> como precursor alternativo al catión veratrílico (*Figura 2.22b*).



*Figura 2.22. Algunos compuestos de partida para la síntesis de cicloveratrileno*

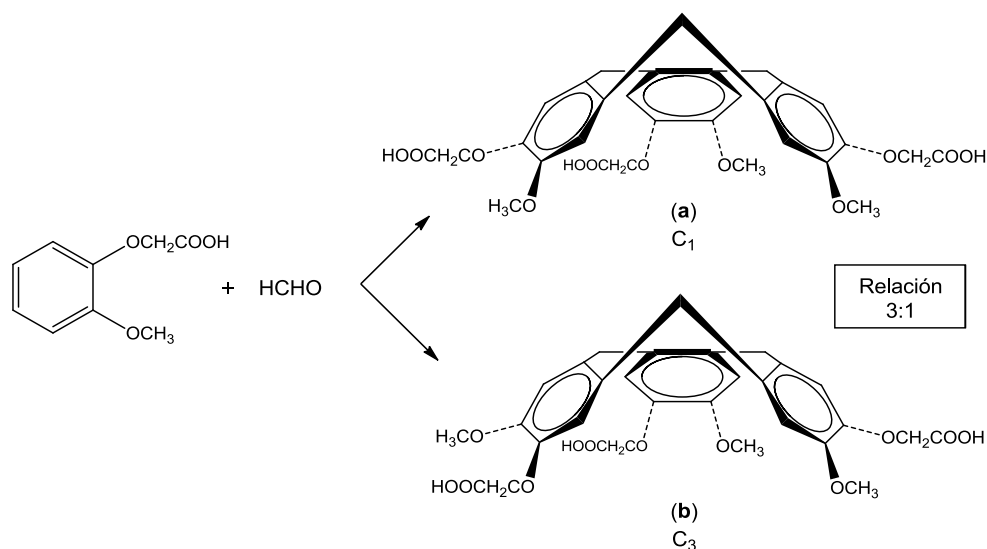
El uso de formaldehído para la condensación de los CTV se ve restringido al uso de anillos aromáticos con dos grupos electro-donadores. Además de que para poder obtenerse un producto puro, los compuestos aromáticos de partida deben ser simétricos, como el veratrol,<sup>88</sup> 1,2-dietoxibenceno o los éteres corona.<sup>89</sup> Un ejemplo de esto son los éteres corona sustituidos con CTV's, los cuales generan complejos cristalinos con NaSCN (tiocianato de sodio) y KSCN (tiocianato de potasio) en una proporción de 3:1. Debido a que para la condensación con formaldehído se utilizaron compuestos asimétricos como se muestra en el esquema 6, lo cual genera dos estructuras con diferentes simetrías [(a)  $C_1$  y (b)  $C_3$ ] en una relación de 3:1.<sup>90</sup> Ambas estructuras son quirales y se forman como un racemato. Otros aldehídos como el acetaldehído tienden a formar productos del tipo de estructuras como el dihidroantraceno en lugar de trímeros.

<sup>87</sup> B. Umezawa, O. Hoshino, H. Hara, K. Ohyama, S. Mitsubayashi, J. Sakakibara. *Chem. Pharm Bull.*, **1969**, 17, 2240.

<sup>88</sup> A. S. Lindsey. *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1685.

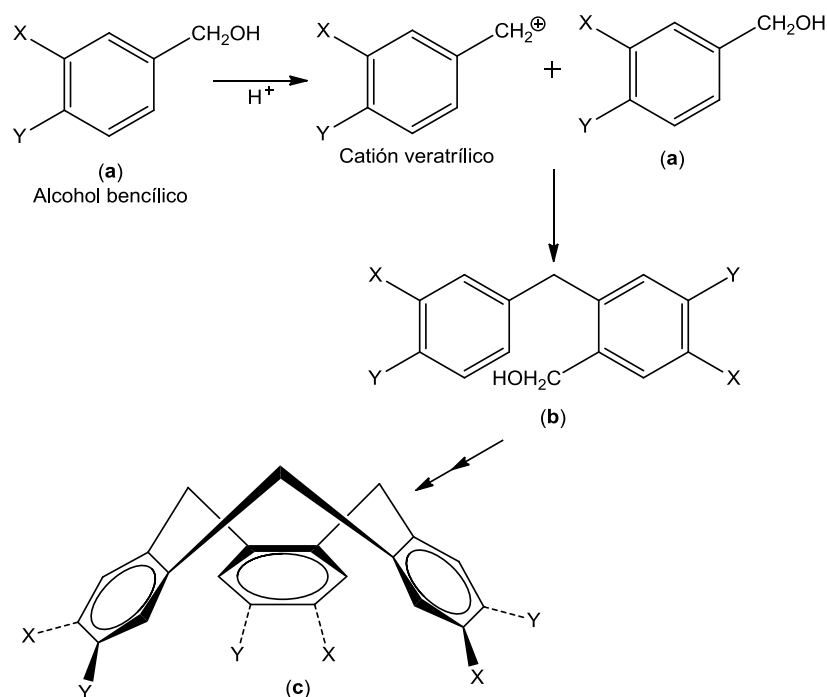
<sup>89</sup> K. Frensch, F. Vögtle. *Liebigs Ann Chim.*, **1979**, 2121.

<sup>90</sup> A. Collet. *Tetrahedron.*, **1987**, 43, 5725.



**Esquema 6.** Oligomerización con anillo aromático 1,2-disustituido, generando ciclotrimeros con (a)  $C_1$  y (b)  $C_3$  simetría

Utilizando los alcoholes bencílicos como materia prima, es posible variar la estructura de las especies aromáticas de partida, para obtener análogos de CTV sustituidos simétricamente, es decir poseer una sola simetría  $C_3$  sin obtener el isómero  $C_1$ . Una serie de alcoholes bencílicos han sido utilizados y revisados por Collet,<sup>58</sup> reportando que la estructura del compuesto bencílico tiene efectos considerables en la eficiencia de la reacción. Una vez que el catión bencílico es formado deberá atacar a un segundo compuesto bencílico en posición *orto* con respecto al grupo bencilo, para generar un dímero, como se muestra en el esquema 7. Este dímero puede ser desprotonado y reaccionar con una tercera unidad o de lo contrario puede ser atacado por otro catión bencílico para dar un trímero. Posteriormente se somete a una reacción interna para lograr el cierre del anillo. Para que esta reacción se lleve a cabo, la posición *orto* con respecto al grupo bencilo debe ser susceptible al ataque electrofílico, lo cual requiere de la existencia de un buen grupo electro-donador, en posición *para*, X en el esquema 7.

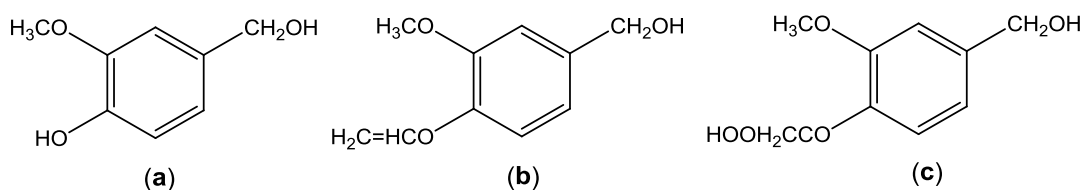


**Esquema 7.** Síntesis del ciclotrimeratrileno CTV vía trimerización del alcohol bencílico

Por ejemplo el alcohol 4-bromo-3-metoxi bencílico, forma fácilmente un trímero cíclico, mientras que el correspondiente alcohol 3- bromo-4-metoxi bencílico, con un átomo de bromo en la posición X, (*Esquema 7a*) no forma el trímero.<sup>91</sup> A partir de esto se utilizó el alcohol vainillínico, (*Figura 2.23a*) observando que el hidroxilo libre aumenta la reactividad en la posición 5, causando un entrecruzamiento de manera similar a la formación de Bakelita. El éter alílico del alcohol vainillínico (*Figura 2.23b*) forma el trímero cíclico; de manera similar, como si la posición 4 estuviera protegida. Un factor a tomar en cuenta es el uso de disolventes orgánicos los cuales incrementa la generación de análogos de mayor peso molecular del CTV, es decir que al utilizar un monómero como el que se muestra en la figura 2.23b y colocarlo a reaccionar en presencia de ácido perclórico al 65% se obtiene exclusivamente el trímero puro en un 45% de rendimiento, mientras que cuando se emplea una mezcla de ácido acético-ácido perclórico (3:4), se obtienen, el trímero, el tetrámero y el pentámero en un 28%, 20% y 7% de rendimiento respectivamente.<sup>92</sup>

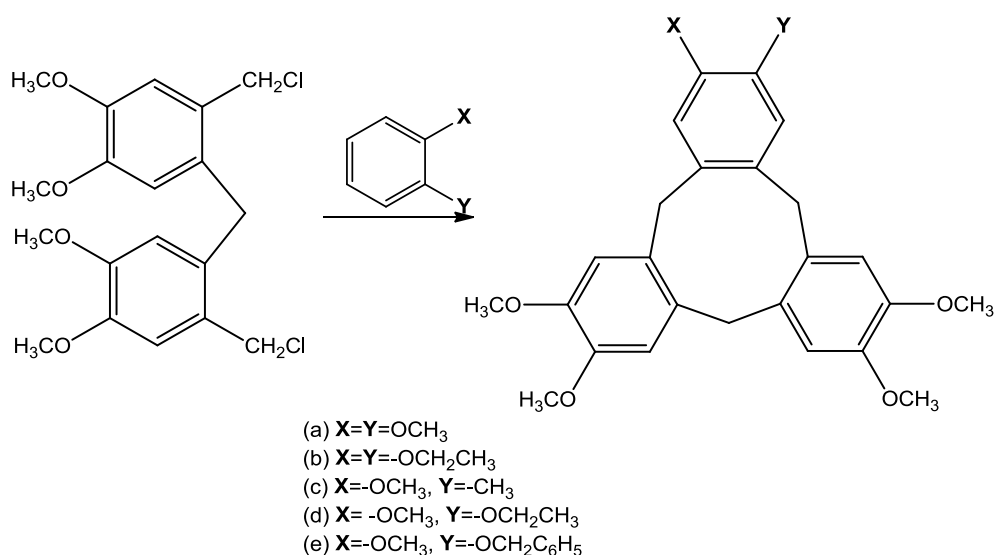
<sup>91</sup> J. Canceill, A. Collet, G. Gottarelli. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5997.

<sup>92</sup> A. Collet. *Tetrahedron.*, **1987**, 43, 5725.



**Figura 2.23.** Alcoholes bencílicos utilizados en la síntesis del ciclotrimeratrileno

Los ciclotrimeratrilenos también pueden ser sintetizados a través de un procedimiento paso a paso, en el cual dos anillos aromáticos se combinan para formar una unidad bifenílica, la cual puede hacerse reaccionar con un tercer anillo para formar el trímero cíclico. Esto generó un interés particular ya que permite la síntesis de CTV con un anillo con sustituyentes diferentes a los otros dos anillos aromáticos que forman el ciclo o incluso el mismo trímero cíclico puede estar formado con tres anillos aromáticos con diferentes sustituyentes. Uno de los primeros ejemplos en reportar esta metodología fue el de la condensación de un difenilmetano sustituido con bis-clorometileno, con una variedad de bencenos di-sustituidos, incluyendo el anisol 2-clorometil y el 1-benziloxi-2-metoxi benceno, obteniéndose los ciclotrimeratrilenos (CTVs) en los cuales uno o dos de los grupos metoxi son remplazados por otros sustituyentes. Los ciclotrimeratrilenos monosustituidos resultaron ser quirales y el compuesto que contenía un solo sustituyente (*Esquema 8*), es decir un solo benciloxi fue exitosamente resuelto en sus dos enantiómeros.<sup>93</sup>

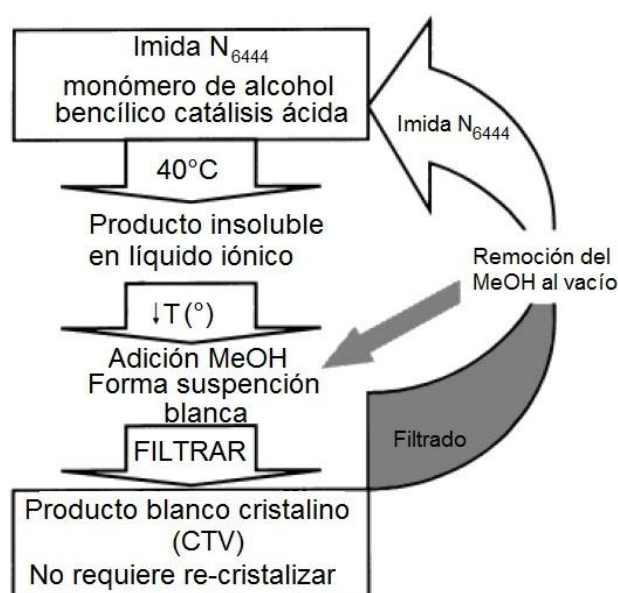


**Esquema 8.** Unidades de difenilo, utilizadas en la síntesis de CTV

<sup>93</sup> A. Lüttringhaus, K. C. Peters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1966**, 5, 593.



Como una alternativa interesante para muchas de las síntesis anteriores, dos nuevos métodos han sido reportados. El primero se desprende de la “química verde” ya que se basa en el uso de un líquido iónico, sin disolventes, con condiciones de reacción suaves. La condensación se lleva a cabo, colocando el líquido iónico amida de tributilhexilamonio bis(trifluorometilsulfonilo) (Imida N<sub>6444</sub>),<sup>94</sup> con alcohol 3, 4-dimetoxi bencílico, en presencia de cantidades catalíticas de ácido *p*-toluensulfónico, a 80°C durante 4 hr, generando una pasta viscosa, a la cual se le adiciona MeOH, posteriormente se filtra para poder recuperar el líquido iónico el cual puede ser utilizado hasta cinco veces (Figura 2.24). Obteniéndose el ciclotriveratrileno en un 89% de rendimiento. Los mismos autores<sup>95</sup> reportaron la oligomerización de los alcoholes bencílicos en fase sólida, moliendo el monómero y el catalizador sólido de forma intermitente, formando inicialmente una pasta viscosa, para después solidificar, la mezcla de reacción se mantiene dos días a temperatura ambiente, obteniéndose el CTV puro en un 54% de rendimiento.



**Figura 2.24.** Esquema del proceso de síntesis del CTV sin el uso de disolventes

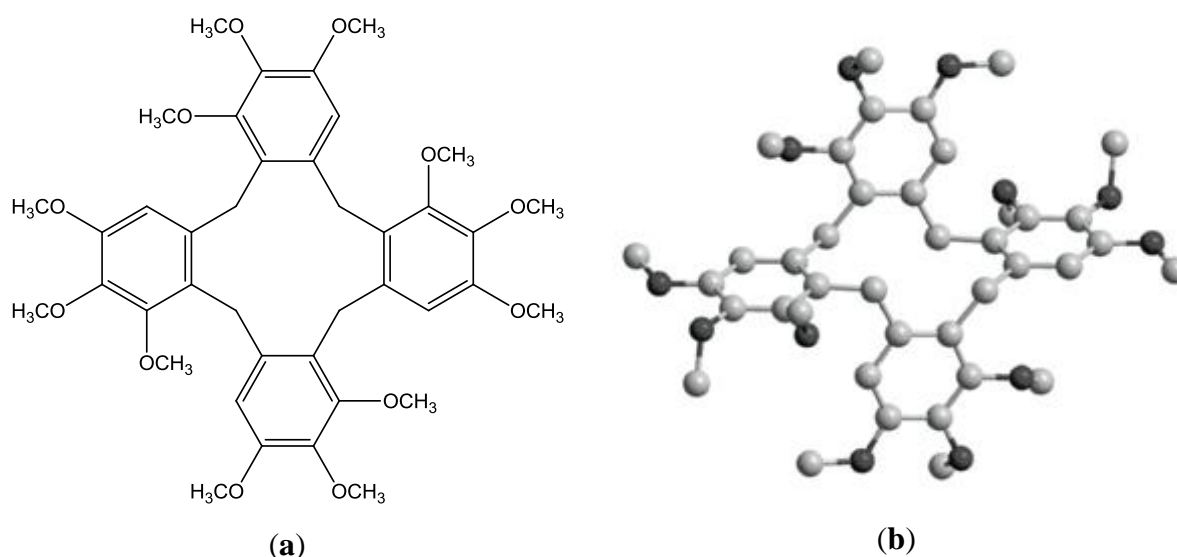
Se realizó un estudio sobre los efectos de las condiciones de reacción en relación a la formación del trímero: tetrámero, utilizando una variedad de métodos sintéticos.<sup>96</sup> El ciclotriveratrileno está determinado a ser el producto de ciclización favorecido cinéticamente. La ciclooligomerización del correspondiente alcohol bencílico, también conduce a la

<sup>94</sup> J. L. Scott, D. R. MacFarlane, C. L. Raston, C. M. Teoh. *Green Chemistry.*, **2000**, 2, 123.

<sup>95</sup> G. Rothenberg, A. P. Downie, C. L. Raston, J. L. Scott. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8701.

<sup>96</sup> V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh. *Macromolecules*, **1991**, 24, 3227.

obtención del CTV en altos rendimientos, especialmente cuando la reacción es realizada en ausencia de disolvente y catalizada con ácido trifluoroacético o ácido perclórico. El tetrámero fue obtenido en un 55% de rendimiento cuando se utilizan soluciones diluidas de ácido o un gran exceso de ácido trifluoroacético como catalizador. En la mayoría de los casos se generan los oligómeros cíclicos mayor peso molecular, pero teniendo en cuenta algunos detalles de las condiciones de reacción, se puede disminuir la formación de estos. El tetrámero formado (*Figura 2.25a*) a partir del alcohol 2,3,4-trimetoxi bencílico, se obtuvo en rendimientos considerables,<sup>97</sup> y se demostró mediante RMN que en solución se encontraba las dos formas conformacionales: corona-silla, mientras que en estado sólido la forma más estable era de silla, corroborado por estudios de difracción de rayos X (*Figura 2.25b*).



**Figura 2.25.** Estructuras del tetrámero obtenido a partir del alcohol 3,4,5-trimetoxi bencílico (a) tetrámero. (b) estructura de difracción de rayos-X

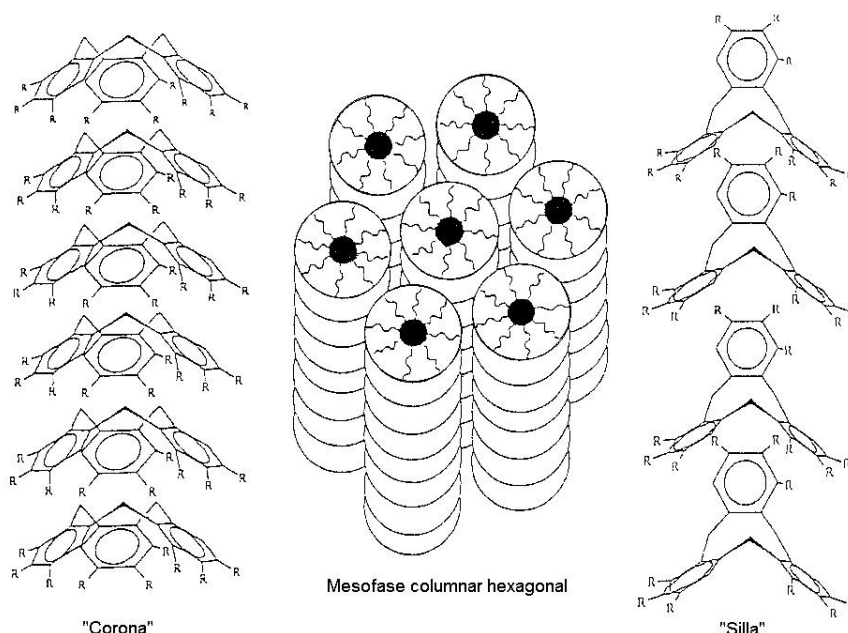
### 2.4.2 Aplicaciones

La geometría de tazón rígido, propia de los ciclotriveratrilenos es de gran utilidad para la formación de complejos supramoleculares anfitrión- huésped. Esto ha sido de gran interés en el campo de la química supramolecular, ya que es posible la construcción de dispositivos para emplearse en los procesos de reconocimiento molecular. Los ciclotriveratrilenos tienen una

<sup>97</sup> A. Maliniak, Z. Luz, R. Poupko, C. Krieger, H. Zimmermann. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4277.

estructura cónica poco profunda con simetría de orden 3, y sostienen todos los grupos de uso potencial en el borde superior.

Luz y colaboradores,<sup>98</sup> reportaron la síntesis de una serie de homólogos derivados del ciclotriveratrilenio, los hexa-sustituyeron con cadenas laterales de 2 a 14 carbonos. Logrando aislar al ciclotriveratrilenio en sus dos formas isoméricas la de corona y la de silla y ambos homólogos presentaron propiedades mesogénicas, exhibiendo mesofases columnares hexagonales (*Figura 2.26*), que debido a su especial empaquetamiento se les denominó cristales líquidos piramidales. Las propiedades mesomórficas de los compuestos fueron determinadas por estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía óptica de polarización (POM), difracción de rayos-X de polvos y espectroscopia de resonancia magnética de sólidos ( $^{13}\text{C}$ ).



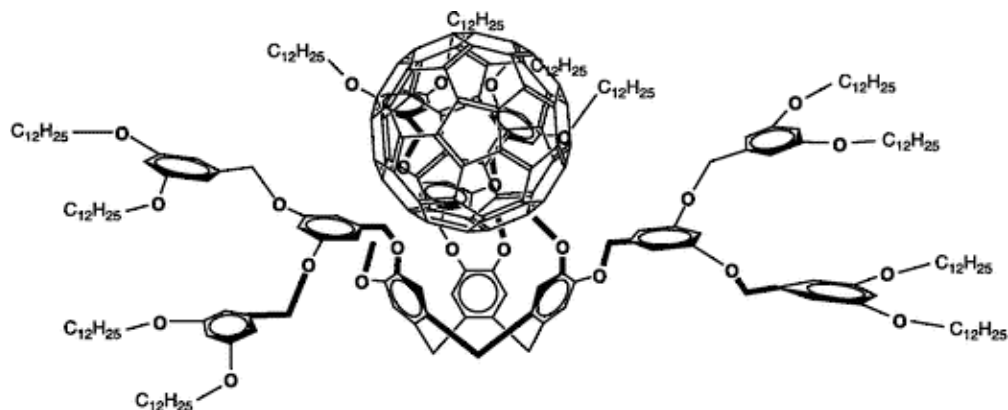
**Figura 2.26.** Diagrama esquemático de una mesofase columnar hexagonal (centro) y los apilamientos de las estructuras de forma de corona (izquierda) y de silla (derecha) conformadas dentro de las columnas

La unión de dos unidades como el ciclotriveratrilenio y el fulereno  $\text{C}_{60}$  para la generación de compuestos líquidos cristalinos ha sido muy limitada ya que sólo se han reportado compuestos unidos no covalentemente, basados en la formación de complejos de inclusión.

Tomando en cuenta que el ciclotriveratrilenio es un buen candidato para formar complejos de inclusión sobre todo con el fulereno  $\text{C}_{60}$ , además de que cuando es funcionalizado con

<sup>98</sup> Z. Luz, R. Poupko, E. Wachtel, H. Zimmermann, V. Bader. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2003**, 397, 67/[367]

unidades mesogénas puede presentar propiedades mesórficas, es que autores como: Steed,<sup>99</sup> Atwood,<sup>100</sup> Matsubara,<sup>101</sup> Nierengarten,<sup>102</sup> así como en nuestro grupo de investigación<sup>103</sup> (figura 2.27) han realizados complejos supramoleculares con el C<sub>60</sub>-CTV.



**Figura 2.27.** Complejo supramolecular CTV-Fulereno C<sub>60</sub>, con cadenas alifáticas en la periferia

Felder y colaboradores,<sup>104, 105</sup> prepararon el compuesto que se muestra en la Figura 2.28, mediante evaporación lenta de una solución de benceno que contenía derivado ciclotrimeratrileno y C<sub>60</sub>. En un rango de temperatura ambiente a 70 °C mostró una fase nemática. Por encima de los 70°C, se observó una fase cúbica. La desventaja de utilizar complejos de inclusión es que su estabilidad térmica está limitada, ya que al elevar la temperatura el fullereno-C<sub>60</sub> puede salirse del complejo.

<sup>99</sup> J. W. Steed, P. C. Junk, J. L. Atwood, M. J. Barnes, C.L Raston, R. S. Burkhalter. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10346.

<sup>100</sup> J. L. Atwood, M. J. Banes, M. G. Gardnier, C.L. Raston. *Chem. Commun.*, **1996**, 1449.

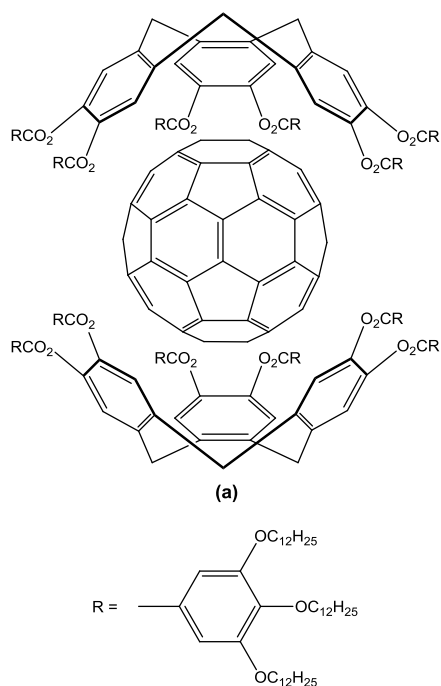
<sup>101</sup> H. Matsubara, A. Hasegawa, K. Shiwaku, K. Asano, M. Uno, S. Takahashe, K. Yamamoto. *Chem. Lett.*, **1998**, 923.

<sup>102</sup> J.-F. Nierengarten, L. Oswald, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, N. Armaroli. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 5681.

<sup>103</sup> I. V. Lijanova, J. Flores-Maturano, J. G. Dominguez-Chavez, K. E. Sanchez-Montes, S. Hernandez-Ortega, M. Martínez-García. *Supramolecular Chemistry.*, **2009**, 21, 24.

<sup>104</sup> D. Felder, B. Heinrich, D. Guillon, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten. *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3501.

<sup>105</sup> T. Chuard, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12 1944.

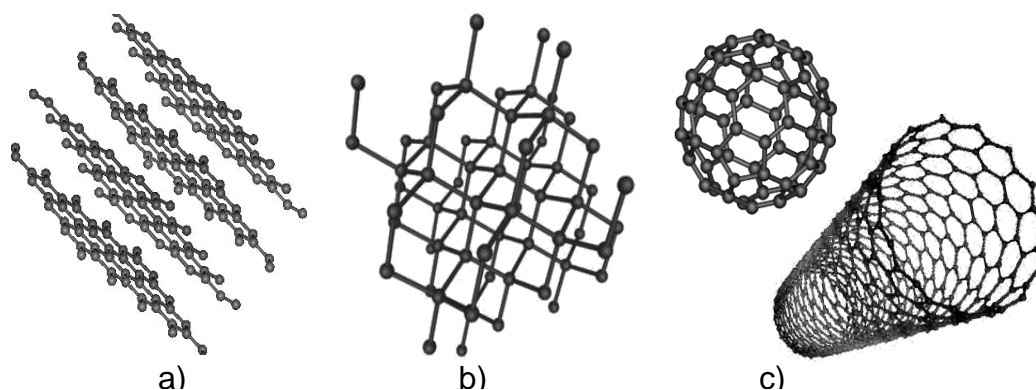


**Figura 2.28.** Complejo supramolecular CTV-Fulereno  $C_{60}$

Otra molécula que atrajo la atención de la comunidad científica desde su descubrimiento fue el fulereno, la cual también ha sido ampliamente estudiada por su capacidad para ser funcionalizada.

## 2.5 Fulereno $C_{60}$

Los fulerenos son considerados la tercera forma más estable del carbono, después del diamante y el grafito (*Figura 2.29*).



**Figura 2.29.** Las tres formas alotrópicas del carbono, a) diamante, b) grafito y c) fulereno y nanotubos

Los fulerenos se encuentran contruidos por anillos de pentágonos y hexágonos fusionados, siendo los pentágonos, ausentes en el grafito, los que proveen la curvatura. En teoría podríamos establecer que el fulereno más pequeño es el  $C_{20}$  (Figura 2.30 a), sin embargo el fulereno más estable y abundante que se ha aislado y obtenido por usuales métodos de preparación es  $I_h$  simétrico buckminsterfulereno  $C_{60}$  (Figura 2.30 b). El siguiente homologo más estable es el  $C_{70}$  (Figura 2.30 c) seguido por otros fulerenos mayores como  $C_{76}$  (Figura 2.30 d),  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$  (Figura 2.30 e),  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ ,  $C_{96}$  y  $C_{100}$  (Figura 2.30 f), aunque se conocen fulerenos tan grandes como el  $C_{540}$  (Figura 2.30 g).<sup>106</sup>

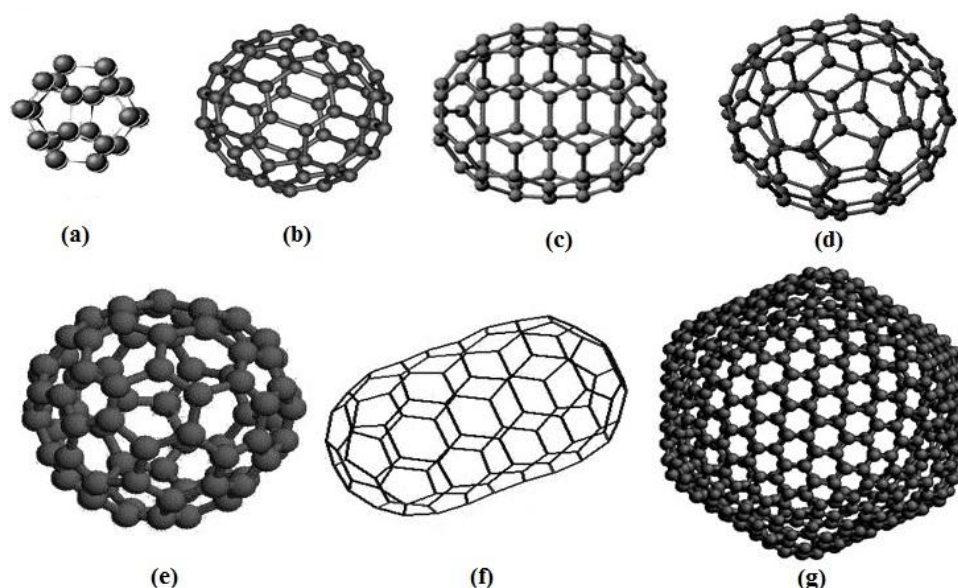


Figura 2.30. Estructura de los fulerenos  $C_{20}$  (a),  $C_{60}$  (b),  $C_{70}$  (c),  $C_{76}$  (d),  $C_{82}$  (e),  $C_{100}$  (f) y  $C_{520}$  (g)

### 2.5.1 Estructura y Propiedades del Fulereno $C_{60}$

Los fulerenos ( $C_n$ ) están contruidos por doce anillos pentágonos y  $m$  hexágonos, siendo  $m = (C_n - 20)/2$  según el teorema de Euler. En ellos cada átomo de carbono tiene hibridación  $sp^2$ .<sup>107</sup>

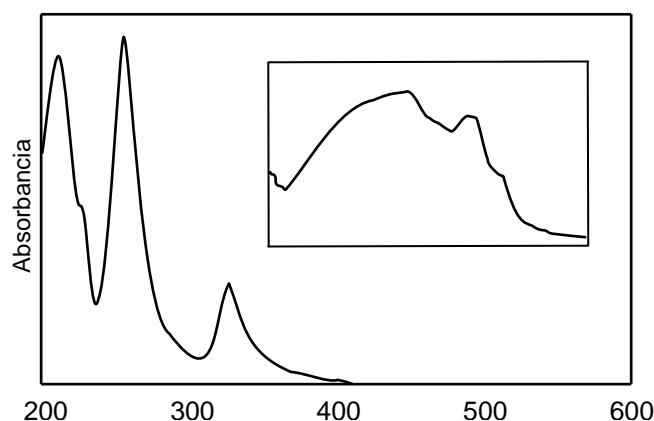
El isómero [5,6]-fulereno- $C_{60}$ - $I_h$  es el más pequeño y estable de todos los fulerenos, la forma que tiene este isómero es parecido a un balón de soccer y su estructura fue confirmada

<sup>106</sup> A. Hirsch. *The Chemistry of the Fullerenes*. Wiley-VCH, 2002.

<sup>107</sup> a) D. E. Manolopoulos, J C. May, S. E. Down. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 181,105; b) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, R. C. Batten. *J. Chem Soc., Faraday Trans.*, **1991**, 87, 3103.

por estudios teóricos<sup>108</sup> y experimentales<sup>109</sup> y estas investigaciones confirmaron la estructura icosaédrica del C<sub>60</sub> en las que resaltaron dos características importantes acerca de la estructura del fullereno. La primera es que todos los pentágonos se encuentran aislados por hexágonos y la segunda es que los enlaces de las uniones entre dos hexágonos (enlaces 6-6) son más cortos que los enlaces entre un hexágono y un pentágono (enlaces 5-6).

El espectro de absorción<sup>110</sup> del fullereno C<sub>60</sub> se caracteriza por varias absorciones fuertes entre 190 y 410 nm así como por algunas transiciones prohibidas en la parte visible del espectro (*Figura 2.31*).



**Figura 2.31.** Espectro de absorción UV-Vis del fullereno C<sub>60</sub> en hexano. La inserción es la expansión de las regiones de 420 a 700 nm

El uso de cálculos teóricos<sup>111</sup> ha permitido la asignación de estas transiciones así, las absorciones entre 190 y 410 nm son debidas a transiciones permitidas  $^1T_{1u} \rightarrow ^1A_g$ , mientras que las absorciones entre 410 y 620 nm son debidas a transiciones prohibidas singulete-singulete. Las absorciones en la región visible son las responsables del color púrpura del fullereno en solución.

Como es de esperarse, la simetría icosaédrica del fullereno C<sub>60</sub> hace que en el espectro de RMN <sup>13</sup>C solo se observe una sola señal a 143.2 ppm, mientras que en el espectro de

<sup>108</sup> a) M. Schulman, R. L. Disch, M. A. Miller, R. C. Peck. *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 141, 45; b) D. I. Dunlap. *Int. J. Quantum. Chem. Symp.*, **1988**, 22, 257; c) M. Häser, J. Almhöf, G. E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 181, 497.

<sup>109</sup> a) C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salem. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3190; b) K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M de Vries. *Science.*, **1991**, 254, 410.

<sup>110</sup> H. Ajje, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8630.

<sup>111</sup> a) Z. Gasyna, P. N. Schatz, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 183, 283; b) S. Leach, M.

infrarrojo, los 174 modos vibracionales<sup>112</sup> para  $C_{60}$  y que dan lugar a 42 diferentes simetrías fundamentales, solo cuatro tienen una simetría  $t_{1u}$  y son activas en infrarrojo. Este hecho tuvo un significado histórico en la primera detección del  $C_{60}$ <sup>113</sup> (Figura 2.32).

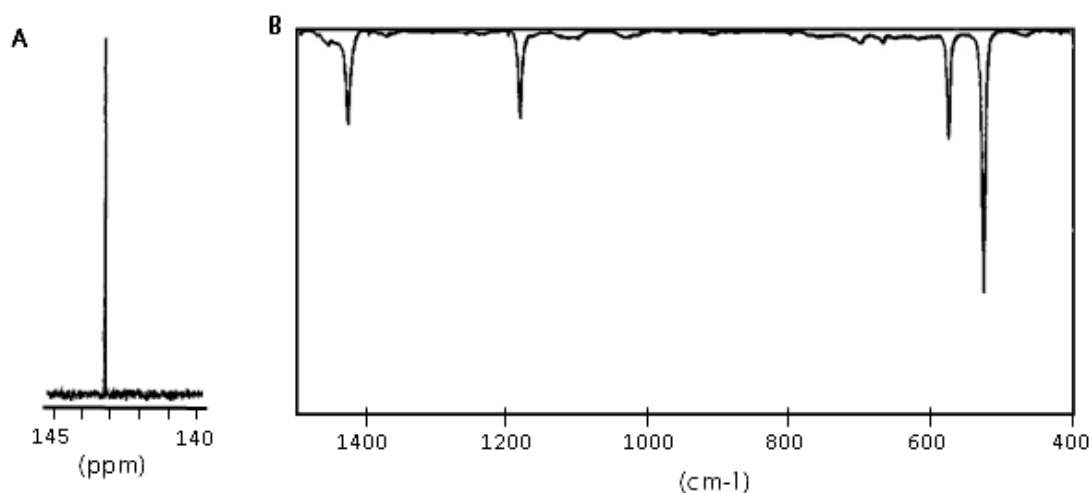


Figura 2.32. (A) Espectro de RMN <sup>13</sup>C y (B) Espectro de Infrarrojo del fullereno  $C_{60}$ . (KBr)

#### 2.5.1.1 Propiedades electroquímicas.

El fullereno  $C_{60}$  es una molécula con una moderada capacidad aceptora de electrones semejante a la de otras moléculas orgánicas, tales como benzo y naftoquinonas.<sup>114</sup> Los cálculos teóricos predicen un LUMO triplete degenerado de baja energía para el  $C_{60}$ , por lo que cabe esperar que acepte hasta un máximo de seis electrones.<sup>115</sup>

#### 2.5.1.2 Propiedades fotofísicas.

El  $C_{60}$  se caracteriza por fuertes bandas de absorción en la región UV y débiles, pero importantes, bandas en la región visible. Al irradiar el  $C_{60}$  en estado fundamental ( $S_0$ ) con luz UV o visible se llega al estado excitado singulete ( $S_1$ ), el cual posee un tiempo de vida media corto, ya que el  $C_{60}$  y muchos de sus derivados, se desactivan, mediante cruce intersistémico, a un estado triplete ( $T_1$ , tiempo de vida media de 10-100 microsegundos). Como resultado, el

<sup>112</sup> S. J. Cyvin, E. Brendsdal, B. N. Cyvin, J. Brunvoll. *Chem Phys. Lett.*, **1988**, 143, 377.

<sup>113</sup> W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. *Nature.*, **1990**, 347, 354.

<sup>114</sup> G. Saito, T. Teramoto, A. Otsuka, Y. Sugita, T. Ban, K. Kusunoki. *Synth. Met.*, **1994**, 64, 359.

<sup>115</sup> A. D. Haymet. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 122, 421.

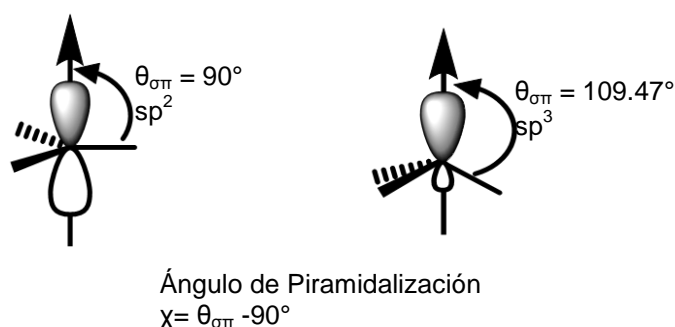


$C_{60}$  es solo débilmente fluorescente, con un rendimiento cuántico de fluorescencia de  $3,2 \times 10^{-4}$  a temperatura ambiente en tolueno.<sup>116</sup>

El fulereno presenta una pequeña energía de reorganización asociada a casi todas sus reacciones, especialmente las de transferencia electrónica fotoinducida (TEF). Este es un requisito importante para el control y la eficiencia de las reacciones de transferencia electrónica. Una de las propiedades más importantes del fulereno  $C_{60}$  en los procesos de transferencia electrónica, es su capacidad para producir eficazmente una rápida separación de carga fotoinducida y una posterior y más lenta recombinación de carga fotoinducida y una posterior recombinación de carga en la oscuridad. Estas propiedades fotofísicas se atribuyen a una combinación de la simetría del  $C_{60}$ , lo que da lugar a la baja energía de reorganización de dicha molécula.<sup>117</sup>

### 2.5.2 Reactividad Química del Fulereno $C_{60}$ .

El carácter químico de la molécula de fulereno  $C_{60}$ , depende principalmente de sus propiedades estructurales. La alta piramidalización de los enlaces de carbono  $sp^2$  en la estructura del fulereno  $C_{60}$ , causa una gran energía de tensión en la molécula. El ángulo de piramidalización, definido por Haddon y Raghavachari, para los orbitales atómicos del carbón en el  $C_{60}$  es de  $11.6^\circ$ . Esta pirimidilización confiere al  $C_{60}$  un exceso de tensión que es la responsable de su elevada reactividad. En la mayoría de las reacciones del fulereno  $C_{60}$ , el cambio de hibridación  $sp^2$  a  $sp^3$  va acompañado de una disminución de la tensión de su estructura.<sup>118</sup> (Figura 2.33).



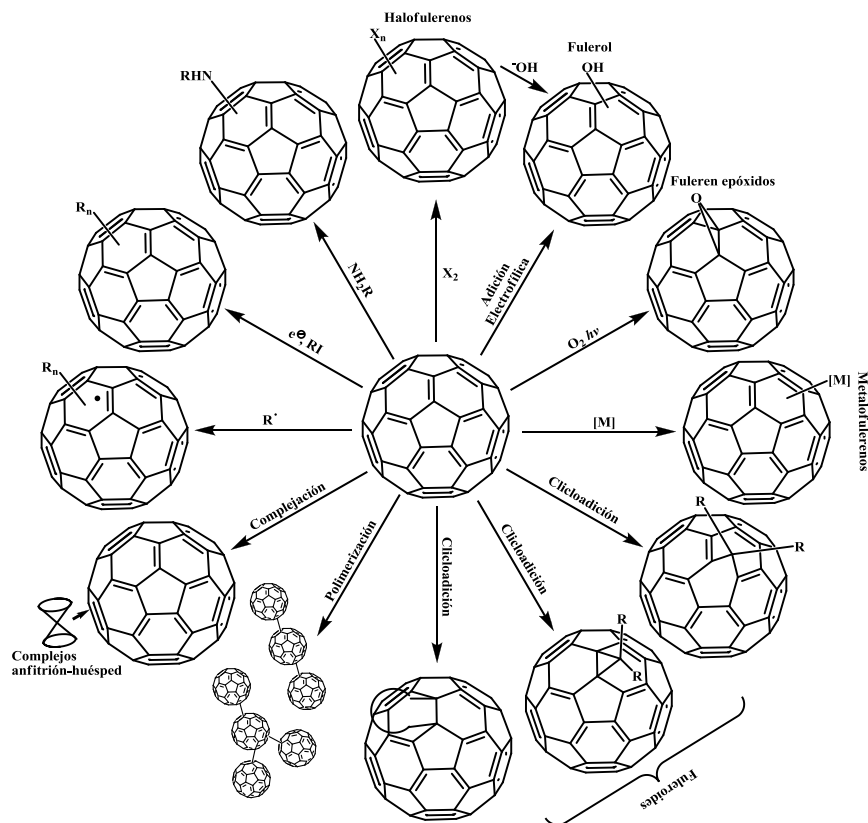
**Figura 2.33.** Ángulos de hidridación  $sp^2$  y  $sp^3$  y definición de ángulo de piramidalización

<sup>116</sup> a) D. M. Guldi, M. Prato. *Acc.Chem. Res.*, **2000**, 33, 695; b) B. Ma, Y.-P. Sun. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 2157.

<sup>117</sup> P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. McPherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust. *Photochem. Photobiol.*, **1994**, 60, 537.

<sup>118</sup> R.C. Haddon. *Science.*, **1993**, 261, 1545.

La reactividad del  $C_{60}$  es muy parecida a la de una poli-olefina deficiente en electrones, por lo que puede presentar toda una amplia variedad de reacciones como por ejemplo: reducciones, adiciones nucleofílicas,<sup>119</sup> reacciones con radicales,<sup>120</sup> hidrogenaciones<sup>121</sup> y algunas oxidaciones y adiciones de electrófilos, como se muestran en el esquema 9.



**Esquema 9.** Esquema de obtención de algunos derivados de Fulereno  $C_{60}$

Desde el primer reporte de síntesis de un metanofulerenos por Wudl y colaboradores<sup>122</sup> se ha trabajado extensivamente para desarrollar métodos para la síntesis de esta familia de compuestos.<sup>123</sup> A este respecto, las reacciones de ciclopropanación han demostrado ser un eficiente método para la preparación de derivados de fulereno  $C_{60}$ . Así, de acuerdo con la afinidad electrónica del fulereno  $C_{60}$ , este es capaz de participar en reacciones de cicloadición tipo [2+n] en donde n=1, 2, 3 y 4. Los derivados ciclopropanados de fulereno  $C_{60}$  pueden ser

<sup>119</sup> a) A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 766; b) A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi. *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1061.

<sup>120</sup> a) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3576; b) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, L. B. Knight. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5454; c) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, L. B. Knight. *Chem. Phys. Letter.*, **1993**, 204, 481.

<sup>121</sup> a) C. C. Henderson, P. A. Cahill. *Science.*, **1993**, 259, 1885. b) S. Ballenweg, R. Gleiter, W. Kratschmer. *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 3737.

<sup>122</sup> T. Suzuki, Q. Li, C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson. *Science.*, **1991**, 254, 1186.

<sup>123</sup> F. Diederich, L. Isacs, D. Philp. *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 23, 243.

obtenidos por tres métodos diferentes: (a) adición termal de compuestos diazo seguida por termólisis o fotólisis, (b) adición de carbenos libres y (c) la reacción de Bingel (adición-eliminación).

En esta sección nos enfocaremos sobre el procedimiento de la reacción de *Bingel*. Estas reacciones de cicloadición [2+1] pueden efectuarse por diferentes mecanismos los cuales se describen a continuación ya que este es probablemente la reacción que permite la síntesis de ciclopropanados de fulereno C<sub>60</sub> en mayores rendimientos en condiciones relativamente suaves.

### 2.5.2.1 Adición de Carbaniones estables (Reacción de Bingel).

La reacción de Bingel<sup>124</sup> es una reacción de ciclopropanación [2+1] para producir metanofulerenos; en la cual se hace reaccionar al fulereno con un bromo dietil malonato ( $\alpha$ -halomalonato) en presencia de una base a través de un mecanismo de adición-eliminación (*Esquema 10*). La ciclopropanación también es posible a partir de malonatos, es decir de los  $\alpha$ -halomalonatos generados *in situ* en presencia de iodo,<sup>125, 126</sup> o CBr<sub>4</sub><sup>127</sup> y una base como DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) por tratamiento directo de C<sub>60</sub> (*Esquema 11*).

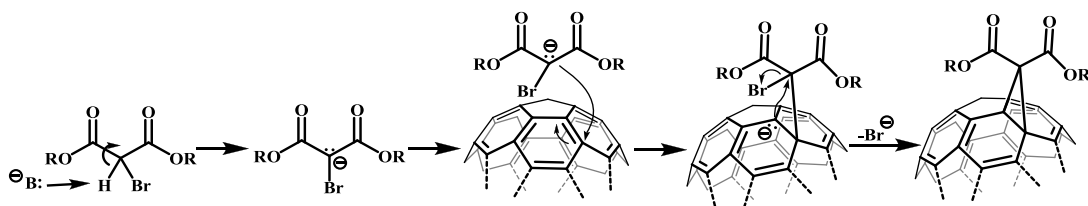
El mecanismo general de reacción consta primeramente de la desprotonación del malonato por acción de la base, creando así el carbanión del malonato el cual ataca nucleofílicamente al enlace 6-6 del fulereno. El cierre del anillo de ciclopropano se da cuando el fulereno ataca intramolecularmente al malonato eliminando al bromo en forma de bromuro. Se ha demostrado que la sustitución nucleofílica (S<sub>N</sub>1) ocurre en un enlace 6-6 del núcleo de fulereno mediante estudios de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C; se observó que el desplazamiento químico para carbono C-1 y C-2 (RMN de <sup>13</sup>C) es alrededor de 66-76 ppm.<sup>189</sup> Las ventajas de este método de funcionalización de fulereno son: (i) condiciones suaves de reacción con rendimientos relativamente altos, (ii) formación exclusiva de aductos puenteados [6,6] y (iii) mayor acceso a productos de adicción (bis hasta hexaquis) con una estereoquímica definida.

<sup>124</sup> C. Bingel. *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1957.

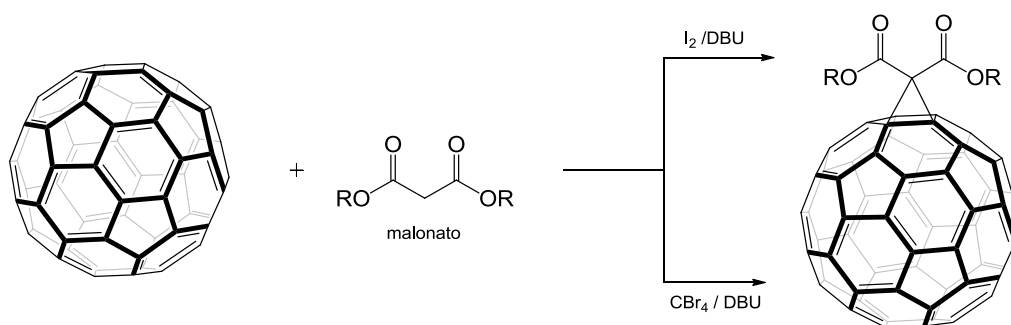
<sup>125</sup> J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2101.

<sup>126</sup> J.-F. Nierengarten, J.-F. Nicoud. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1595.

<sup>127</sup> X. Camps, A. Hirsch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*, **1997**, 11, 1595.



Esquema 10. Mecanismo de reacción de la reacción de Bingel

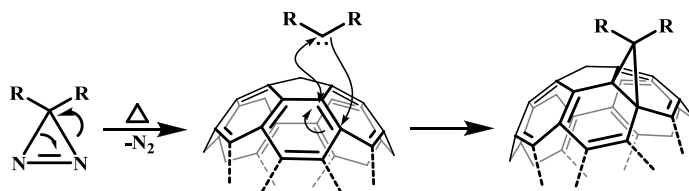


Esquema 11. Formación de  $\alpha$ -halomalonatos in situ

### 2.5.2.2 Adición de Carbenos a Fulereno C<sub>60</sub>

La eliminación térmica de N<sub>2</sub> a partir de diazirinas, pirazonas, diazolonas, etc, conlleva a la formación del correspondiente carbeno, el cual reacciona con el C<sub>60</sub> en tolueno para dar el correspondiente metanofulereo. Este método de ciclopropanación es muy utilizado para la introducción de varios grupos funcionales en el anillo de ciclopropano los cuales pueden modificar enormemente las propiedades químicas y físicas del fulereno. La limitación que se tiene es la disponibilidad de precursores de carbenos.<sup>128, 129</sup>

El mecanismo general consiste primeramente en la formación del carbeno a través de la eliminación de nitrógeno. El carbeno recién formado, reacciona de manera sincronizada con el enlace 6-6 del fulereno C<sub>60</sub> para dar lugar al correspondiente metanofulereo (Esquema 12).



Esquema 12. Mecanismo de la adición de carbenos al fulereno C<sub>60</sub>

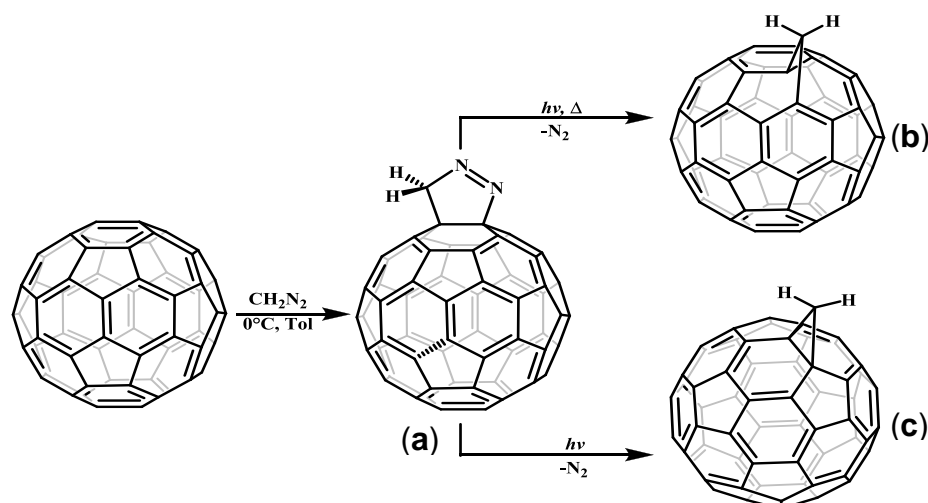
<sup>128</sup> a) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp. *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 23, 243; b) H. Yamaguchi, S. Murata, T. Akasaka, T. Suzuki. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3529.

<sup>129</sup> R. Taylor (Ed). *The Chemistry of the Fullerenes*. World Scientific. Publishing, Singapore, **1995**.

### 2.5.2.3 Adición de Compuestos Diazos a Fullereno C<sub>60</sub>

Una amplia variedad de metanofulerenos pueden ser obtenidos por la reacción del fullereno C<sub>60</sub> con diferentes diazometanos,<sup>130</sup> diazoacetatos<sup>131</sup> y diazoamidas.<sup>132</sup>

La síntesis, realizada por Wudl<sup>84a</sup> del 1,2-metano [60]fulereno, a partir de la reacción del C<sub>60</sub> con el diazometano conllevó a la formación de la pirazolina (*Esquema 13 a*) el cual ocurre en los dobles enlaces [6,6], procede a través de un mecanismo de cicloadición [3+2] esta pirazolina rápidamente sufre la eliminación de nitrógeno, la cual puede llevarse a cabo fotoquímicamente o térmicamente por reflujo en tolueno. Obteniéndose así, dos tipos de “fulerenos metano puenteados” el llamado sistema de anillo cerrado, (*Esquema 13 c*) en donde el puente se encuentra en la posición 1,2 y el isómero puenteado en la posición 1,6 denominado sistema de anillo abierto o fuleroide (*Esquema 13 b*).



**Esquema 13.** Esquema de reacción de obtención del metanofulfereno(c) y fuleroide (b)

Estudios realizados por Smith III<sup>133</sup> y colaboradores demostraron que la fotólisis de la pirazolina genera la mezcla de metanofulfereno y fuleroide, (enlace [6,6]-abierto) mientras que su termólisis conlleva solamente a la formación del fuleroide con trazas del metanofulfereno. También se propuso un mecanismo de reacción para la formación de los dos isómeros a través

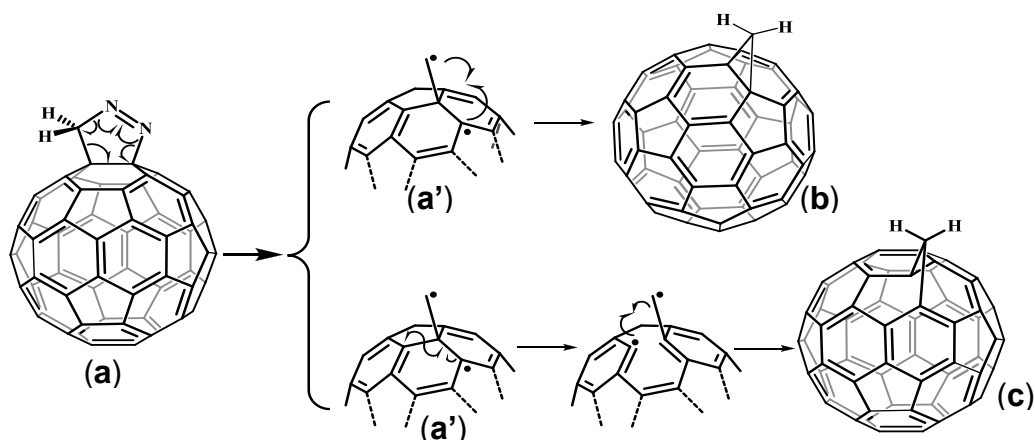
<sup>130</sup> a) M. A. Yurovskaya, I. V. Trushkov. *Russ. Chem. Bull.*, **2002**, 51, 367; b) S. R. Wilson, D. I. Schuster, B. Nuber, M. S. Meier, M. Maggini, M. Prato, R. Taylor. *Full.: Chem., Phys. Technol.*, **2000**, 91; c) T. Suzuki, Q. Li., K. C. Khemani, F. Wudl, O. Almarsson. *Science.*, **1991**, 254,1186.

<sup>131</sup> a) F. Wudl. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25,157; b) L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta.*, **1993**, 76, 1231.

<sup>132</sup> A. Skiebe, A. Hirsch. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 335.

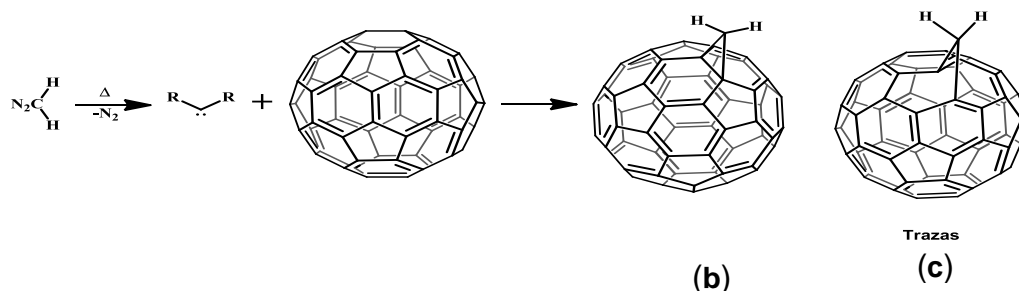
<sup>133</sup> A. B. Smith III, R. M. Strongin, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. C: King. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,115, 5829.

del diferente rearrreglo que sufre el intermediario biradicalario, (*Esquema 14 a'*) formado a partir de la eliminación de nitrógeno de la pirazolina, como se muestra en el esquema 14 *a*.



*Esquema 14.* Mecanismo de reacción para la obtención del metanofulfereno [6,6] cerrado (b) y fuleroide [6,5] abierto (c)

Otro estudio realizado por Vögtle<sup>134</sup> demostró que la adición térmica de compuestos diazo sobre el fullereno C<sub>60</sub>, producía únicamente el isómero [6,6] cerrado, (*Esquema 15 b*) y solo trazas el [6,5] abierto, (*Esquema 15c*).



*Esquema 15.* Adición térmica de compuestos diazo a fullereno C<sub>60</sub>

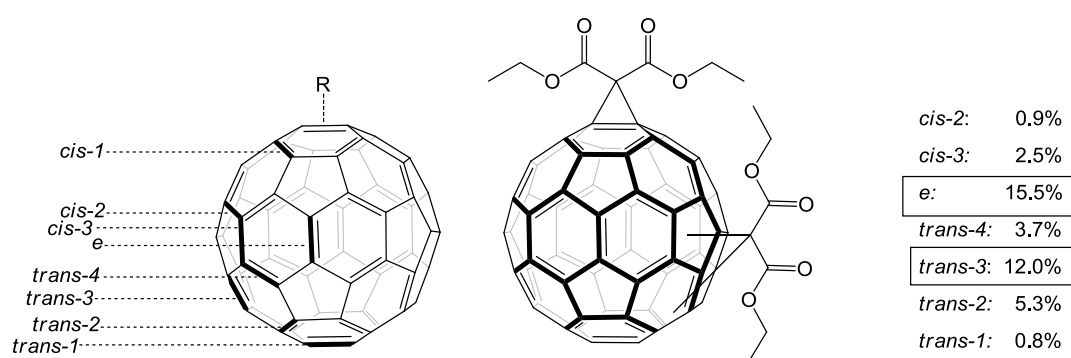
### 2.5.3 Regioisómeros de Bis-metanofulferenos

En un principio, debido a la difícil separación del bis y los poliaductos de C<sub>60</sub>, la química de éste se basaba prácticamente en el aislamiento y purificación de los productos

<sup>134</sup> J. Osterdot, M. Nieger, P.-M. Windscheif., F. Vögtle. *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 2331.

monocondensados.<sup>135</sup> En 1994, Hirsch y colaboradores realizaron un estudio acerca de la regioquímica de derivados de  $C_{60}$  con dos o tres puentes metano.<sup>136</sup> Para ello, utilizaron como reacción modelo la ciclopropanación de  $C_{60}$  con bromomalonato de dietilo. Si tomamos como referencia el enlace [6-6] en el que se une el primer grupo y dividimos la molécula del  $C_{60}$  en tres secciones, la segunda adición puede tener lugar: en el mismo hemisferio (*cis*), en el ecuador (*e*) o en el hemisferio opuesto a la primera adición (*trans*). El número total de regioisómeros posibles es ocho, tres en el mismo hemisferio, cuatro en el opuesto y uno en la posición ecuatorial.

De estos ocho regioisómeros, los autores consiguieron aislar sólo siete isoméricamente puros, ya que la formación del isómero *cis-1* es muy desfavorable, debido al impedimento estérico que presenta.<sup>137</sup> La posterior cicloadición de los bis-aductos condujo, preferentemente, a las posiciones ecuatorial (*e*, 15.5%) y *trans-3* (12%), (Figura 2.34).



**Figura 2.34.** Notación posicional para los bis-aductos de  $C_{60}$  y de los productos aislados de la segunda adición de Bingel

En un intento por desarrollar una aproximación más racional para la producción de un regioisómero deseado en reacciones de funcionalización múltiple del fullereno  $C_{60}$ , Diederich y colaboradores han aplicado el concepto de “funcionalización remota dirigida” de unidades espaciadoras (“Tether”) para la formación regioespecífica de poliaductos de  $C_{60}$ .<sup>138, 139</sup> La elección de la unión entre el punto de anclaje (**A**) y el grupo reactivo (**GR**) es crítica para el anclaje regioselectivo. Su forma y tamaño deben ser elegidos para favorecer el ataque en el

<sup>135</sup> a) F. Wudl. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 157; b) R. Taylor, D. R. M. Walton. *Nature.*, **1993**, 363, 685.

<sup>136</sup> A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 437.

<sup>137</sup> a) A. Hirsch, I. Lamparth, G. Schick. *Liebigs Ann.*, **1996**, 1725; b) F. Djojo, A. Hirsch. *Chem Eur. J.*, **1998**, 4, 344.

<sup>138</sup> a) L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 2339; b) L. Isaacs, P. Seiler, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 107, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1466.

<sup>139</sup> a) L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich. *Helv. Chim. Acta.*, **1997**, 80, 317; b) J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2101.

enlace deseado, sobre las otras posibles posiciones reactivas, situadas en el mismo hemisferio más cerca del enlace de anclaje<sup>140</sup> (Figura 2.35).

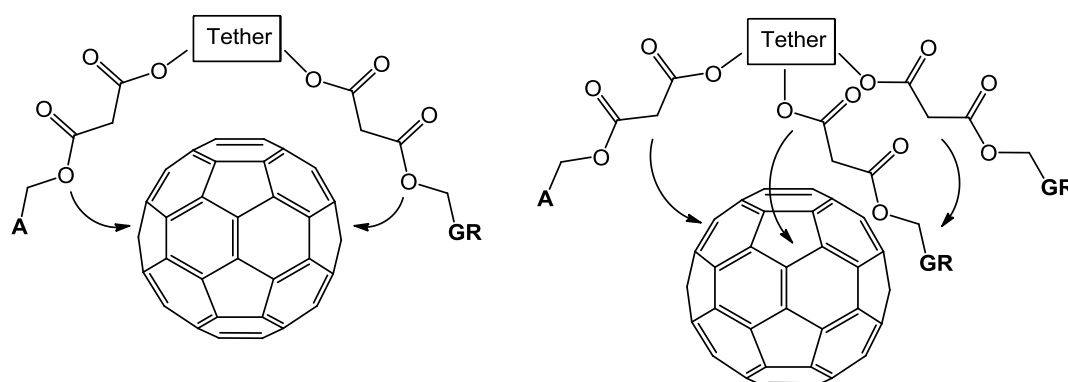


Figura 2.35. Esquemática de la funcionalización remota dirigida.

De esta forma, se han sintetizado una variedad de derivados bis-metanfullerenos  $C_{60}$  de manera regioselectiva. Por ejemplo, se empleó dibenzo-18-corona-6 como espaciador, obteniéndose el bis-aducto (Figura 2.36 a) *trans-1* con un rendimiento de 30%.<sup>141</sup> El primer ejemplo reportado en donde se utilizó el ciclotriveratrilenio (CTV) como espaciador, lo que permito la síntesis de una mezcla 1:1 de tris-aductos de (*trans-3, trans-3, trans-3*)- (Figura 2.36 b) y (*e,e,e*), con un rendimiento global de 20%.<sup>142</sup>

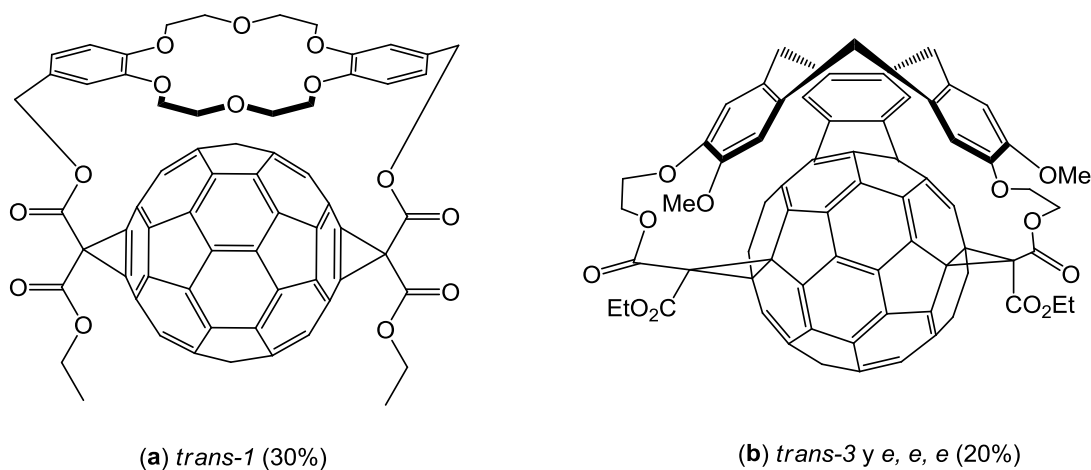


Figura 2.36. Algunos metanofullerenos sintetizados utilizando el método de Diederich

<sup>140</sup> a) F. Diederich, R. Kessinger. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32,537; b) Z. Zhou, S. R. Wilson. *Curr. Org. Chem.*, **2005**, 9, 789.

<sup>141</sup> a) J.-P. Bourgeois, L. Echegoyen, M. Fibbioli, E. Prestch, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 110, 2203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 2118; b) a) J.-P. Bourgeois, P. Seiler, M. Fibbioli, E. Prestch, F. Diederich. *Helv. Chim. Acta.*, **1999**, 82, 1572.

<sup>142</sup> a) G. Rapenne, J Crassous, A. Collet, L. Echegoyen, F. Diederich. *Chem. Commun.*, **1999**, 1121; b) G. Rapenne, J Crassous, L. E. Echegoyen, L. Echegoyen, E. Flapan, F. Diederich. *Helv. Chim. Acta.*, **2000**, 83, 1209.

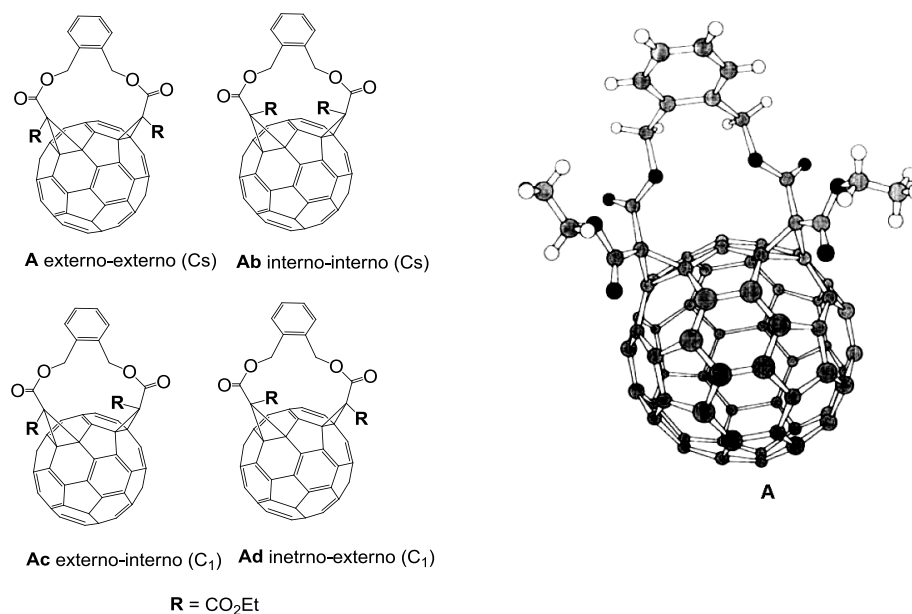


Estudios recientes acerca de la longitud del espaciador entre el punto de anclaje (**A**) y el grupo reactivo (**GR**), han dado lugar a la síntesis de bis-aductos de regioquímica *cis*-2, con elevada regioselectividad. Un ejemplo de esto es el reportado por los autores Diederich y Hirsch los cuales emplearon *o*-, *p*- o *m*-Xileno como espaciadores en la bis-funcionalización del fulereno, con lo cual se observó que cada regio-isómero cíclico puede formar una mezcla de diferentes diastereoisómeros (dentro-dentro, dentro-fuera y fuera-fuera, fuera-dentro), dependiendo de cómo se orientan las dos unidades residuales de EtC=OO<sup>-</sup> en los dos átomos de carbono del puente se orientan con respecto uno del otro. Dichos autores mencionan que teóricamente se pueden formar 37 diferentes bis-aductos isoméricos en una macrociclización, sin embargo cada regioisómero fue aislado como un solo compuesto. De los cuatro posibles estereoisómeros para el bis-aducto *cis*-2 (*Figura 2.37 a*), solo dos diastereoisómeros son posibles debido a la presencia de un componente simétrico (*C<sub>s</sub>*-simétrico), esto fue demostrado mediante un estudio de temperatura variable en resonancia magnética nuclear, además de basarse en las consideraciones estéricas; modelos computacionales indicaron que los dos anillos de ciclopropano sobre la superficie del fulereno C<sub>60</sub> en todos los aductos *cis*-2 están unidos de manera similar, es decir, que solo van a presentar un distereoisómero (fuera-fuera), confirmando esto la estructura de difracción de rayos-X que obtuvieron para el compuesto **A** (*Figura 2.37*). Autores como Nierengarten,<sup>143</sup> Wood<sup>144</sup> y Hirsch<sup>145</sup> confirman este mismo patrón de adición *cis*-2.

<sup>143</sup> a) F. Cardullo, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R. Leblanc, M. J. F. Stoddart, S. Wang. *Langmuir*, **1998**, 14, 1955; b) S. Zhang, Y. Rio, F. Cardinali, C. Bourgoigne, J.-L. Gallani, J.-F. Nierengarten. *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9787; c) J.-F. Nierengarten, J.-F. Nicoud. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 7737.

<sup>144</sup> C. Wood, J.-P. Bourgeois, P. Seiler, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3813.

<sup>145</sup> C. Kovacs, A. Hirsch. *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3348.



**Figura 2.37.** Cuatro de los posibles estereoisómeros para los bis-aductos *cis*-2 con el *o*-xileno y representación de la estructura de rayos X del metanofulereno (**A**), que representa la formación del isómero fuera-fuera.

La molécula de C<sub>60</sub> ha sido utilizada con resultados satisfactorios en la preparación de sistemas dador-aceptor (con moléculas como: tetratrafuvaleno,<sup>146</sup> porfirinas,<sup>147</sup> ferroceno,<sup>148</sup>) dirigido a la elaboración de sistemas fotosintéticos artificiales.

<sup>146</sup> N. Martín., L. Sánchez., B. Illescas., I. Pérez. *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2527.

<sup>147</sup> a) H. Imahori, Y. Sakata. *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445; b) D. M. Guldi. *Chem Commun.*, **2000**, 321; c) D. M. Guldi. *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 22.

<sup>148</sup> a) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 974; b) D. M. Guldi, M. Prato. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 695.

### ***Capítulo III. OBJETIVOS***

---

### 3 OBJETIVOS

El diseño y síntesis de macromoléculas dendriméricas con estructuras perfectamente bien definidas permitirá tener el control de sus propiedades físico-químicas. La introducción de moléculas de fulereno C<sub>60</sub> en los brazos dendríticos así como la presencia de un núcleo como la porfirina o el ciclotriveratrilenos permitirá obtener compuestos que podrían tener aplicaciones en sistemas de transferencia de energía o electrones.

#### 3.1 Objetivo general

Realizar la síntesis de nuevas macromoléculas dendriméricas de primera y segunda generación con un núcleo de porfirina o ciclotriveratrilenos con 3 a 8 moléculas de fulereno C<sub>60</sub> en los brazos dendríticos.

#### 3.2 Objetivos particulares

Con esta finalidad los objetivos particulares que nos hemos planteado son:

1.- Síntesis y caracterización de los dendrones de poli (benciléter) de primera y segunda generación con cadenas de *n*-dodecilo en la periferia.

2.- Obtención de derivados de bismalonato a partir del compuesto pinza y los dendrones de primera y segunda generación por medio de una reacción de esterificación tipo Steglich.

3.- Síntesis y caracterización de la molécula centro: ciclotriveratrilenos (CTV)

4.- Realizar el acoplamiento de los dendrones de primera y segunda generación, previamente obtenidos, con las moléculas núcleo: porfirina y ciclotriveratrilenos, mediante una reacción de Williamson, para obtener los dendrímeros de primera y segunda generación.

5.- Realizar la ciclopropanación, mediante una reacción doble Bingel, entre de los dendrímeros de primera y segunda generación con el Fulereno-C<sub>60</sub>.

6.- Confirmar la obtención de las moléculas dendriméricas por espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, IR, UV así como por espectrometría de masas y análisis elemental.

7.- Realizar los estudios de absorción y emisión a los sistemas porfirina-fulereno previamente obtenidos, así como los estudios térmicos para los compuestos ciclotriveratrilenos-fulereno.

***Capítulo IV. EQUIPOS, REACTIVOS Y DISOLVENTES***

---

## 4 EQUIPOS, REACTIVOS Y DISOLVENTES

### 4.1 Equipos

- Resonancia Magnética Nuclear

JEOL ECLIPSE	300 MHz <sup>1</sup> H y 75 MHz <sup>13</sup> C.
VARIAN UNITY	300 MHz <sup>1</sup> H y 75 MHz <sup>13</sup> C
VARIAN GEMINI	200 MHz <sup>1</sup> H y 50 MHz <sup>13</sup> C.
Referencia	<sup>1</sup> H Tetrametilsilano (Me <sub>4</sub> Si, 0.00 ppm).
Disolventes	Cloroformo deuterado
	Dimetil sulfóxido deuterado
	Metanol deuterado
	Acetona deuterada

- Espectrofotometría de UV-Vis

Espectrofotómetro SHIMADZU UV 160 U.

Espectrofotómetro CARY 50 VARIAN.

- Espectrofotometría de Fluorescencia.

Espectrofotómetro de Luminiscencia CARY ECLIPSE.

- Espectrofotometría de FT-IR

Espectrofotómetro FT-IR MAGNA.700

- Espectrometría de Masas

Espectrómetro de masas JEOL JMS AX505 HA (IE)

Espectrómetro de Masas JEOL JMS AX102A (FAB)

Electrospray BRUKER DALTONIC ESQUIRE 6000.

MALDI-TOF BRUKER OMNI FLEX

- Análisis Elemental

GALBRAITH LABORATORIES, INC.

## 4.2 Reactivos y disolventes

- Reactivos.

1,8-diazabicyclo (5.4.0) undec-7-eno	98 % (Aldrich)
1-bromododecano	97 % (Aldrich)
1 <i>H</i> -imidazol	A.C.S. Reagent, ≥99% (Aldrich)
3-bromoprop-1-eno	ReagentPlus, 99 % (Aldrich)
4-dimetil aminopiridina	ReagentPlus 99% (Aldrich)
5- (hidroximetil) isoftalato de dietilo	98 % (Aldrich)
5-(hidroxi) isoftalato de dimetilo	98 % (Aldrich)
Ácido 3,5-dihidroxibenzoico	97 % (Aldrich)
Ácido de meldrum	98 % (Aldrich)
Ácido perclórico	70% (J.T. Baker)
Ácido sulfúrico	Conc. (J.T. Baker)
Ácido trifluoroacético	ReagentPlus, 99 % (Aldrich)
Alcohol 3,5-dihidroxibencilico	99 % (Aldrich)
Alcohol 4-hidroxi-3-metoxibencilico	98% (Aldrich)
Carbonato de cesio	ReagentPlus 99 % (Aldrich)
Carbonato de Potasio	A.C.S. Reagent 99% (Aldrich)
Cloroformiato de metilo	Reagent 99% (Aldrich)
Cloruro de amonio	99.9 % trazas de metales (Aldrich)
Cloruro de <i>ter</i> -butildimetilsililo	Reagent grade, 97% (Aldrich)
Cloruro de tionilo	99% (Fluka)
Fulereo C <sub>60</sub>	+99 % (Mer.Corporation)
Hidruro de litio y aluminio	Reagent grade 95% (Aldrich)
Iodo	A.C.S. Reagent, ≥99.8 %, sólido (Aldrich)
Ioduro de potasio	A.C.S Reagent, ≥ 99 % (Aldrich)
<i>N,N</i> -diciclohexilcarbodiimida	99 % (Aldrich)
Paladio sobre carbono	10% Pd base (Aldrich)

Porfirina tetrakis (4-hidroxifenil)-21H, 23H	95 % (Aldrich)
Piridina	Anhidra 99.8 % (Aldrich)
Sulfato de sodio	
Fluoruro de tetrabutil amonio.	En solución THF 1.0M (Aldrich)

Los reactivos fueron utilizados sin ninguna purificación.

- Disolventes grado reactivo (ACS)

Acetato de Etilo  
 Acetona  
 Diclorometano  
 1,4-Dioxano (Aldrich)  
 Dimetilformamida anhidra (Aldrich)  
 Hexano  
 Éter Etílico  
 Metanol  
 Piridina, 99% (Aldrich)  
 Tolueno (Aldrich)  
 Tetrahidrofurano

El hexano y acetato de etilo fueron secados y purificados por destilación simple; utilizando hidróxido de potasio industrial como agente desecante.

El diclorometano y la acetona fueron purificados y secados por destilación simple utilizando cloruro de calcio como agente desecante.

El tolueno y tetrahidrofurano fueron secados y purificados por destilación simple utilizando sodio metálico como agente secante y benzofenona como indicador.

Los estudios de UV-Vis y fluorescencia se realizaron utilizando disolventes grado espectroscópico (diclorometano, tetrahidrofurano).

- Cromatografía.

Sílice gel Merck Silica Gel 60 Å (Malla 70-230)



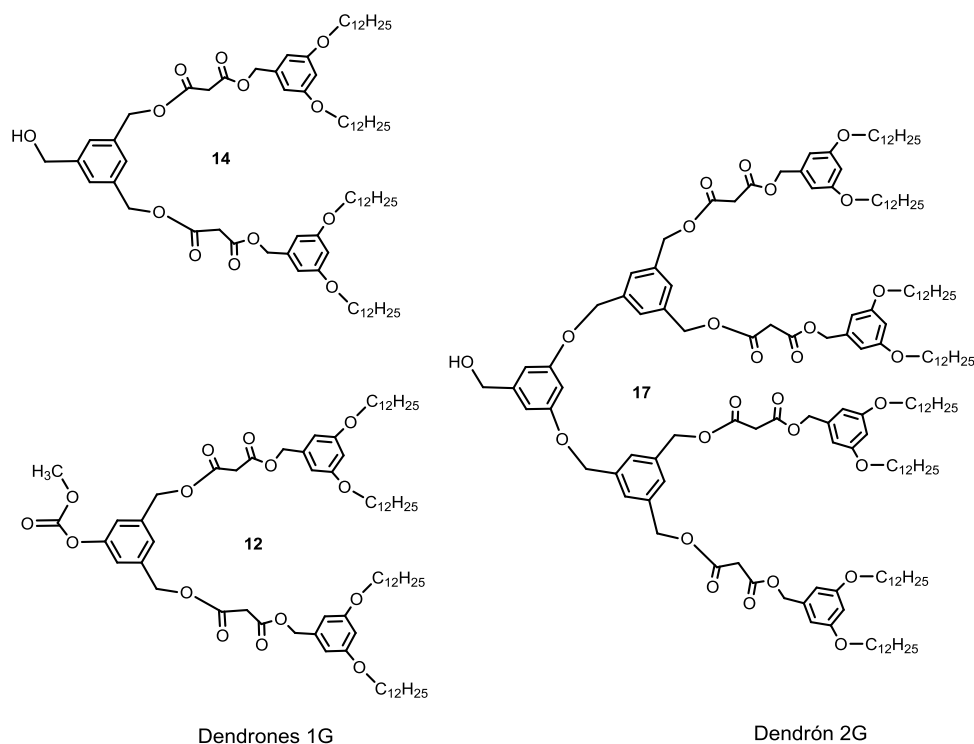
*Capítulo V. PARTE EXPERIMENTAL*

---

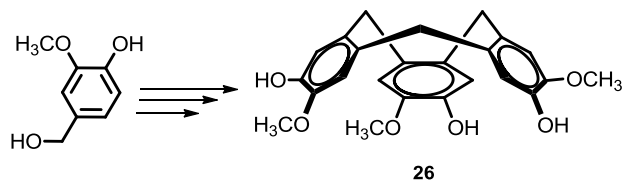
## 5 PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se dividió en cuatro etapas de síntesis, para lo cual la estrategia planteada es iniciar con la síntesis del dendrímero y finalizar con la reacción de ciclopropanación con el fulereno C<sub>60</sub>.

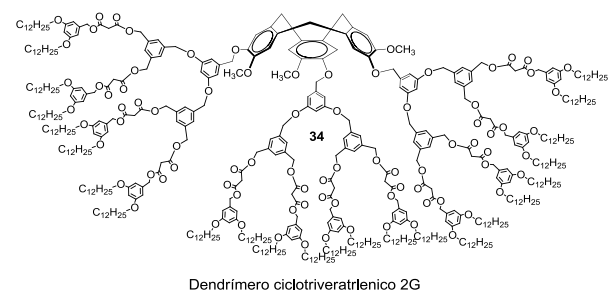
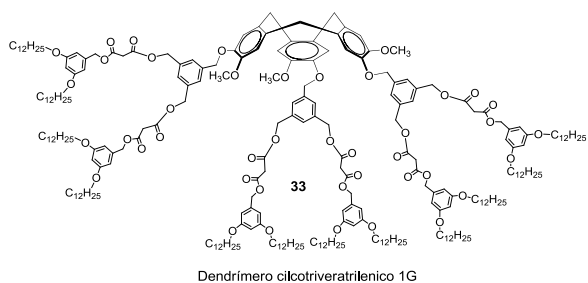
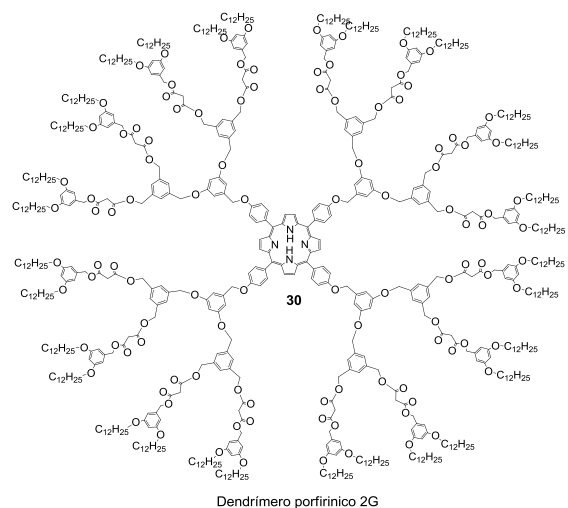
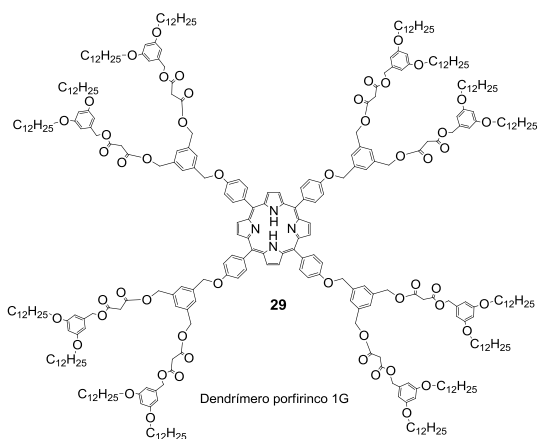
### Etapa 1. Síntesis de los dendrones de primera y segunda generación.



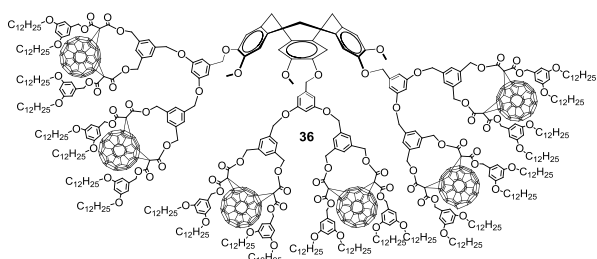
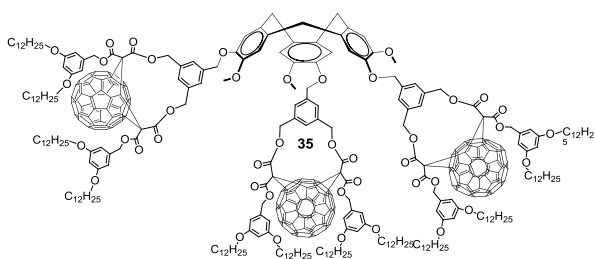
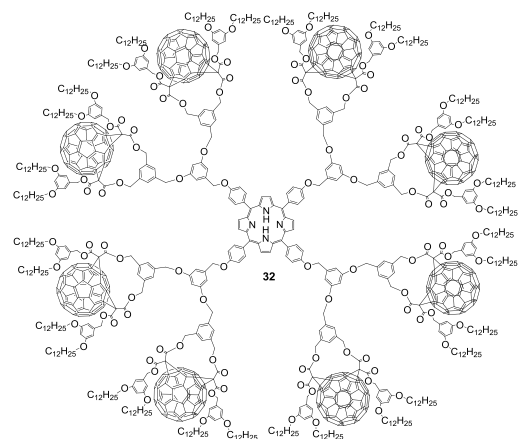
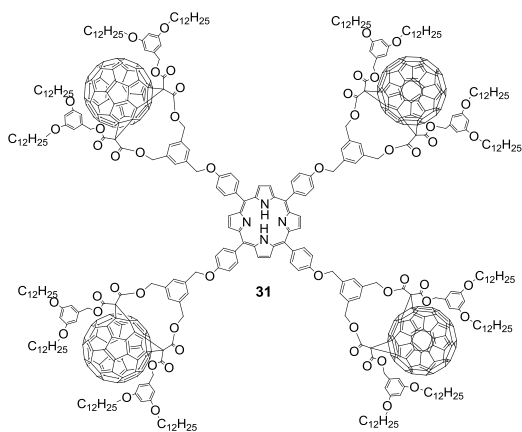
### Etapa 2. Síntesis de la molécula centro: ciclotriveratrilenio.



**Etapa 3.** Formación de los dendrímeros de primera y segunda generación con las moléculas centro (porfirina y ciclotriveratrilenio) y los dendrones.



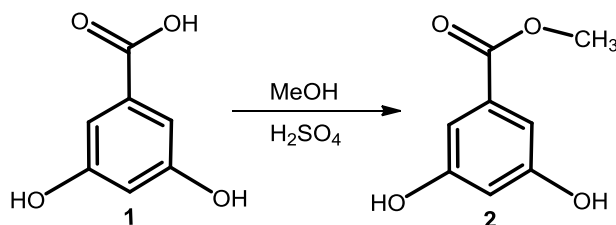
**Etap 4. Síntesis de ciclopropanación con el fullereno C<sub>60</sub> y los dendrímeros de primera y segunda generación.**



## 5.1 Síntesis de dendrón de generación cero.

### 5.1.1 Síntesis de 3,5-dihidroxibenzoato de metilo (2).

A una disolución 9.0 g (58.4 mmol) del ácido 3,5-dihidroxibenzoico **1** en 100 mL de metanol se adicionó lentamente 1 mL de ácido sulfúrico concentrado; la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo y agitación constante por 12 h. Al término de la reacción, se adicionó carbonato de sodio hasta pH neutro. La mezcla se filtró y el disolvente se evaporó a presión reducida, obteniéndose el compuesto **2** como un sólido blanco 9.7g (57.7 mmol), con un rendimiento del 99% (*Esquema 16*).



*Esquema 16.*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3384$ , (O-H), 3252 (-C-H), 1693 (C=O), 1608, 1487(C=C), 1262 (C-O), 1171 (-C-H).

**UV** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\lambda$ , nm): 309, 251, 214.

**RMN  $^1\text{H}$**  (Acetona- $\text{d}_6$ , 200 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 3.77$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 6.63 (t, 1H, Ar-H,  $J = 2.3$  Hz), 6.91 (d, 2H, Ar-H,  $J = 2.2$  Hz)

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (Acetona- $\text{d}_6$ , 50 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 51.9$  ( $\text{OCH}_3$ ), 108.1 (Ar), 108.8 (Ar), 132.4 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 160.9 (Ar-O), 167.9 (C=O)

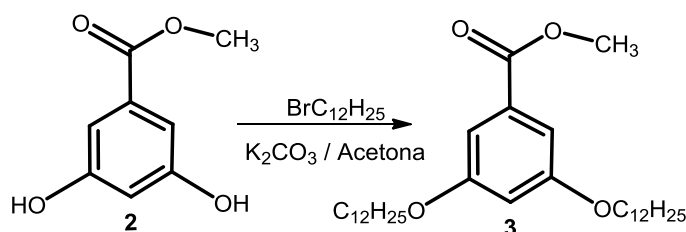
**EM-IE** =  $m/z$  168 [ $\text{M}^+$ ] (75%);  $m/z$  137 [P.b] (100%).

**AE**: Calculado para  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ : C, 57.14; H, 4.80; O, 38.06%

Encontrado: C, 57,23; H, 4.76%

### 5.1.2 Síntesis del 3,5-didodeciloibenzoato de metilo (3).

En un matraz se colocaron 5.0 g (63.0 mmol) del 3,5-dihidroxiibenzoato de metilo **2** en 90.0 mL de acetona anhidra, a esta disolución se adicionaron 15.1 mL (63.0 mmol) de 1-bromododecano y 14.5 g (105.0 mmol) de  $K_2CO_3$ . La mezcla de reacción se dejó en agitación constante y bajo reflujo, con atmósfera de nitrógeno durante 18 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción se filtró y se lavó con acetona, el filtrado se evaporó a presión reducida. El sólido resultante fue purificado por cromatografía en columna (sílice gel 70-230), con una mezcla hexano-diclorometano 80:20. El compuesto **3** se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento 73% (11 g, 21.8 mmol) (*Esquema 17*).



*Esquema 17*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 2921, 2852$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>),  $1724$  (C=O),  $1604, 1471$  (C=C),  $1324$  (C-O),  $1164$  (-C-H).

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>OH,  $\lambda$ , nm) = 254, 307.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta_H = 0.88$  (t, 6H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6.5$  Hz),  $1.26$  (m, 36H, CH<sub>2</sub>),  $1.77$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>),  $3.89$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O),  $3.96$  (t, 4H, CH<sub>2</sub>-O,  $J = 6.50$  Hz),  $6.63$  (t, 1H, Ar-H,  $J = 2.4$  Hz),  $7.16$  (d, 2H, Ar-H,  $J = 2.2$  Hz).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta_C = 14.1$  (2C, CH<sub>3</sub>),  $22.7$  (2C, CH<sub>2</sub>),  $25.9$  (2C, CH<sub>2</sub>),  $29.2$  (2C, CH<sub>2</sub>),  $29.3$  (2C, CH<sub>2</sub>),  $29.6$  (12C, CH<sub>2</sub>),  $52.2$  (CH<sub>3</sub>-O),  $68.3$  (CH<sub>2</sub>-O),  $106.6$  (Ar),  $107.6$  (Ar),  $131.8$  (Ar<sub>ipso</sub>),  $160.1$  (Ar-O),  $167.0$  (C=O).

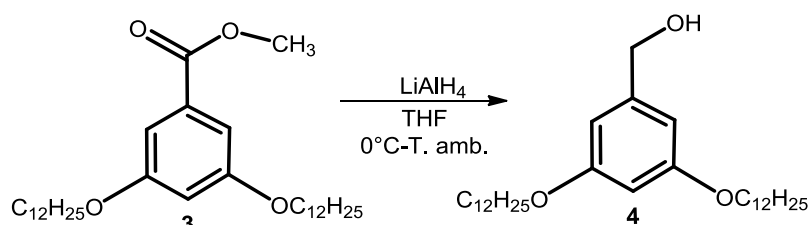
**EM-IE** =  $m/z$  504 [M<sup>+</sup>] (66%); 336 (21%); 168 [P.b](100%).

**AE**: Calculado para C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>: C, 76.14; H, 11.18 %

Encontrado: C, 76.20; H, 11.23 %

### 5.1.3 Síntesis del alcohol- 3,5- didodeciloxibencílico (4).

Una disolución de 5.0 g (10.0 mmol) del compuesto **3**, en 50 mL de THF seco fue adicionada poco a poco a una suspensión de  $\text{LiAlH}_4$  0.38 g, (10.0 mmol) en 30 mL de THF seco a  $0^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ ; la mezcla resultante fue agitada durante 12 h, a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionaron 2 mL de agua para detener la reacción. La mezcla resultante fue filtrada sobre Celita, el filtrado obtenido fue evaporado y purificado por columna cromatográfica (sílice gel 70-230), utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo 80:20. El compuesto **4** se obtuvo como un sólido cremoso blanco, con un rendimiento del 82 % (7.7 g, 16.2 mmol) (*Esquema 18*).



*Esquema 18*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3513, 3102$  (O-H), 2921, 2854 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$  y  $\text{C-H}_{\text{Al}}$ ), 1612, 1591, 1470 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1168 ( $-\text{C}-\text{H}$ ).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 282, 231, 252.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.88$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.4$  Hz), 1.26 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.5$  Hz), 4.59 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.36 (t, 1H, Ar-H,  $J = 2.3$  Hz), 6.48 (d, 2H, Ar-H,  $J = 2.2$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.0$  (2C,  $\text{CH}_3$ ), 22.6 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 29.2 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 29.5 (12C,  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 65.4 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 68.1 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 100.7 (Ar), 105.1 (Ar), 143.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 160.2 (Ar-O).

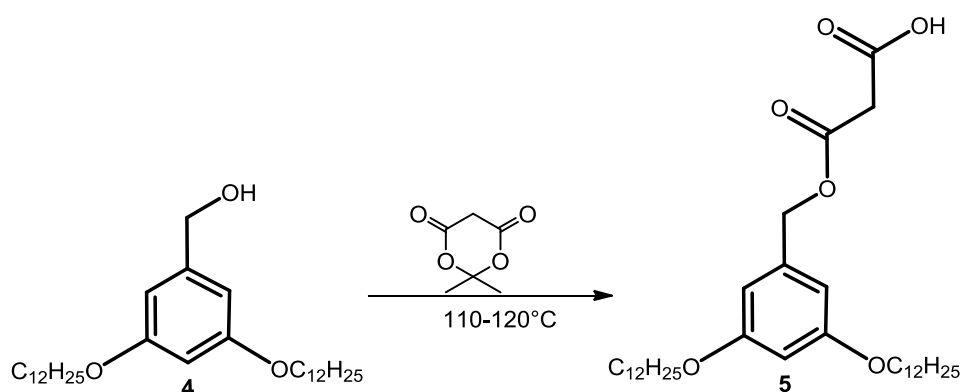
**EM-IE** =  $m/z$  476 [ $\text{M}^+$ ] (P.b,100%); 308(27%); 140 (86%).

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{31}\text{H}_{56}\text{O}_3$ : C, 78.09; H, 11.84 %

Encontrado: C, 78.16; H, 11.76 %

### 5.1.4 Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(dodeciloxi)benciloxi)-3-oxopropanoico (5).

Se colocó en un matraz una mezcla de 4.0 g (8.4 mmol) del compuesto **4** y 1.2 g (8.4 mmol) de 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (ácido de Meldrum), se dejó en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 110-120 °C durante 24 h. Posteriormente se enfrió y se adicionó hexano, el cual se filtró; el disolvente fue evaporado a alto vacío. El compuesto **5** se obtuvo como un semi-sólido de color ámbar en un rendimiento del 85 % (4.3g, 7.56 mmol). Fue utilizado en la siguiente reacción sin tratamiento alguno de purificación (*Esquema 19*).



*Esquema 19*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2854$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>),  $1743$ (C=O),  $1602$ (C=C),  $1461$ (C-C),  $1167$ (-C-H).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 282, 235, 252.

**RMN <sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.88$  (t, 6H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6.4$  Hz), 1.26 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.50 (s, 2H, C-CH<sub>2</sub>-C), 3.90 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-O,  $J = 6.4$  Hz), 5.10 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 6.40 (d, 2H, Ar-H,  $J = 2.0$  Hz), 6.47 (t, 1H, Ar-H,  $J = 2.2$  Hz).

**RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.1$  (2C, CH<sub>3</sub>), 22.7 (2C, CH<sub>2</sub>), 26.0 (2C, CH<sub>2</sub>), 29.2 (2C, CH<sub>2</sub>), 29.3 (2C, CH<sub>2</sub>), 29.6 (12C, CH<sub>2</sub>), 31.9 (2C, CH<sub>2</sub>), 41.0 (O=C-CH<sub>2</sub>-C=O), 68.1 (CH<sub>2</sub>-O), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 136.4 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.4 (C=O), 166.3 (C=OOH).

**EM-IE** =  $m/z$  562 [ $\text{M}^+$ ] (3%); 518 (96%); 476 (38%); 140 (P.b., 100%)

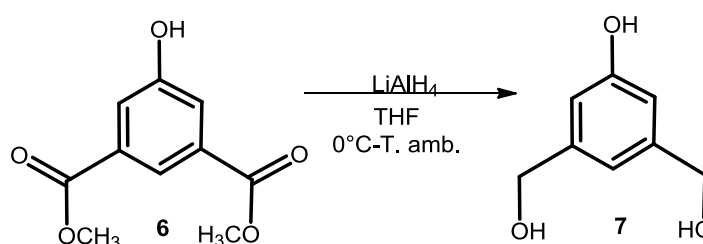
**AE**: Calculado para C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>O<sub>6</sub>: C, 72.56; H, 10.39 %

Encontrado: C, 72.64; H, 10.43 %

## 5.2 Síntesis de los compuestos tipo pinza.

### 5.2.1 Dimetanol (5-hidroxi-1,3-fenilen) (7).

En un matraz se colocaron 0.8 g (19.03 mmol) de  $\text{LiAlH}_4$  en 50 mL de THF anhidro, la suspensión se colocó en baño de hielo con agitación magnética. Posteriormente se adicionó el 5-(hidroxi)isoftalato de dimetilo **6**, 2.0 g, (9.51 mmol) en 50 mL de THF anhidro, dejando la mezcla de reacción en agitación constante, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente por espacio de 12 h. Posterior a ese tiempo la reacción fue terminada con 2 mL de metanol. La mezcla resultante fue filtrada sobre celita y se evaporó el disolvente. Obteniéndose el compuesto **7** como un semi-sólido ámbar con un rendimiento de 93% (1.4g, 9.1 mmol) (*Esquema 20*).



*Esquema 20*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3531$  (O-H), 2925, 2854 (C-H), 1602, 1461 (C=C), 1167 (-C-H).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 282.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 3.34$  (s, 1H, OH), 4.44 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.10 (s, 1H, OH), 6.48 (d, 2H, Ar-H,  $J = 1.6$  Hz), 6.53 (t, 1H, Ar-H,  $J = 1.6$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 66.2$  (2C,  $\text{CH}_2$ ), 113.2 (Ar), 118.0 (Ar), 143.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 168.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ).

**EM-IE** =  $m/z$  154 [ $\text{M}^+$ ] (P.b. 100%); 135 (16.4%); 476 (38%); 140 (P.b. 100%).

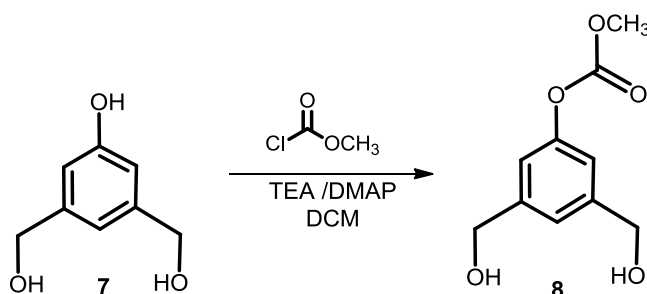
**AE**: Calculado para  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ : C, 62.33; H, 6.54 %

Encontrado: C, 62.38; H, 6.59 %



### 5.2.2 Fenil-3,5-bis (hidroximetil) carbonato de metilo (8).

Se colocaron 2.0 g (12 mmol) del compuesto **7**, 7.2 mL (52 mmol) de trietilamina (TEA) y 0.06 g (0.5 mmol) de 4-dimetilamino piridina (DMAP). La mezcla de reacción se colocó en baño de hielo y bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionó lentamente 4 mL (52 mmol) de cloroformiato de metilo, dejando la reacción a 5°C y agitación constante por 3 h. Una vez transcurrido ese tiempo, la solución se lavó con agua, extrayendo la fase orgánica, el disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **8** fue recristalizado en éter etílico; obteniéndose como un sólido blanco con un rendimiento del 58 % (1.6 g, 7.5 mmol) (*Esquema 21*).



*Esquema 21*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3531$  (O-H), 2925, 2854 (C-H), 1743 (C=O), 1602 (C=C), 1351 (COO<sup>-</sup>), 1461 (C=C) y (COO<sup>-</sup>), 1167 (-C-H).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 282.

**RMN <sup>1</sup>H** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 3.77$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 5.06 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 6.82 (d, 2H, Ar-H,  $J = 1.2$  Hz), 6.88 (t, 1H, Ar-H,  $J = 1.2$  Hz).

**RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 54.7$  ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 69.4, ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 115.6 (Ar), 117.8 (Ar), 136.7 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 155.6 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 159.0 (C=O).

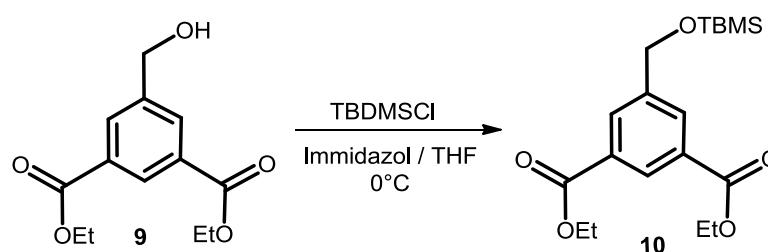
**EM-IE** =  $m/z$  212 [ $\text{M}^+$ ] (51%); 181 (P.b., 100%); 153 (85%).

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ : C, 56.60; H, 5.70 %

Encontrado: C, 56.66; H, 5.75 %

5.2.3 5-(((*ter*-butildimetilsilil) oxi)metilen) isoftalato de dietilo (**10**).

En un matraz se colocaron 5.0 g (19.80 mmol) de 5-(hidroximetil) isoftalato de dietilo **9**, 2.7 g (39.70 mmol) de 1*H*-imidazol y 3.0 g (19.80 mmol) de cloruro de *ter*-butildimetilsililo en 75 mL de THF anhidro, la mezcla de reacción se colocó en baño de hielo, con agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno por 12 h. Posteriormente el precipitado formado se filtró, evaporando el filtrado a sequedad. El residuo se re-suspendió en diclorometano al cual se le realizaron lavados con solución saturada de NaCl, la fase orgánica se seco con sulfato de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se evaporó el disolvente, obteniéndose el compuesto **10** como sólido blanco con un rendimiento del 83% (6.0 g, 16.4 mmol) (*Esquema 22*).



Esquema 22

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (Película, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2956, 2932$  (C-H),  $1725$  (C=O),  $1606, 1467$  (C=C),  $1236$  (C-O),  $1193$  (-C-H),  $1028$  (Si-O),  $932$  ((Si)-CH<sub>3</sub>).

**UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$ , nm) = 207, 248, 267, 287.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.09$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Si),  $0.93$  (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $1.38$  (t, 6H, CH<sub>3</sub>,  $J = 7.0$  Hz),  $4.40$  (d, 4H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.0$  Hz),  $4.80$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>-O),  $8.17$  d, (2H, Ar-H,  $J = 2.0$  Hz.),  $8.54$  (t, 1H, Ar-H,  $J = 1.6$  Hz).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = -5.4$  (2C, CH<sub>3</sub>-Si),  $14.2$  (CH<sub>3</sub>),  $25.8$  (3C, CH<sub>3</sub>),  $61.1$  (CH<sub>2</sub>-O),  $64.0$  (CH<sub>2</sub>O-Si),  $129.1$  (Ar),  $130.9$  (Ar),  $142.3$  (Ar<sub>ipso</sub>),  $165.7$  (C=O).

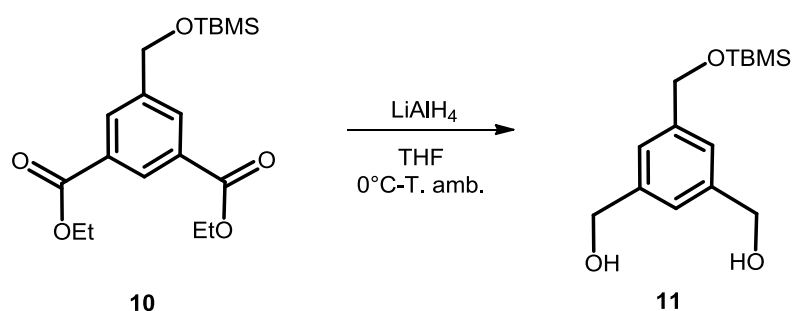
**EM-IE** =  $m/z$  366 [M<sup>+</sup>] (3.4%); 293 (55%); 249 (P.b., 100%).

**AE**: Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>Si: C, 62.26; H, 8.25 %

Encontrado: C, 62.30; H, 8.31 %

5.2.4 Dimetanol de 5-(((*ter*-Butildimetilsilil)oxi)metil)-1,3-fenilen) (11).

En un matraz se colocaron 0.52 g (14.0 mmol) del  $\text{LiAlH}_4$  en 50 mL de THF anhidro, la suspensión se colocó en agitación y baño de hielo. Posteriormente se adicionó el compuesto **10** 5.0 g, (14.0 mmol) en 50 mL de THF anhidro, dejando la mezcla de reacción en agitación constante, bajo atmósfera de nitrógeno y a  $0^\circ\text{C}$ , durante 4 h. La reacción fue desactivada con 2 mL de una mezcla  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ . La mezcla resultante fue filtrada sobre celita y se evaporó el disolvente. Obteniendo el compuesto **11** como un semi-sólido incoloro con un rendimiento de 93% (3.6 g, 12.8 mmol) (*Esquema 23*).



Esquema 23

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3338$  (O-H), 2953, 2931 (C-H), 1604, 1465 (C=C), 1255 (Si  $(\text{CH}_3)_2$ ), 1101 (C-H), 1031 (Si-O), 934 ((Si-) $\text{CH}_3$ ).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 266.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.09$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ -Si), 0.94 (s, 9H, C  $(\text{CH}_3)_3$ ), 3.13 (s ancho 2H, -OH), 4.56 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -OH), 4.70 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -O-Si), 7.15 (s, 3H, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = -5.3$  (2C,  $\text{CH}_3$ -Si), 25.9 (3C,  $\text{CH}_3$ ), 64.8 (2C,  $\text{CH}_2$ -O), 123.8 (Ar), 124.1 (Ar), 141.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ).

**EM-IE**=m/z 282 [ $\text{M}^+$ ] (2%); 225 (P.b., 100%); 151 (16%)

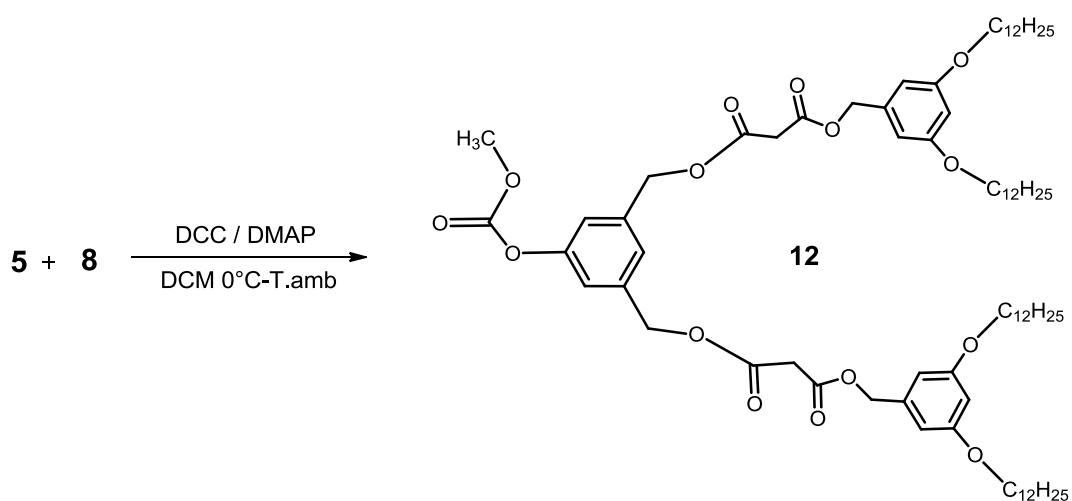
**AE**: Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$ : C, 63.78; H, 9.28 %

Encontrado: C, 63.81; H, 9.33 %

### 5.3 Síntesis de los dendrones activados de primera y segunda generación.

#### 5.3.1 Dimalonato de (3,5-bis(dodeciloxi)bencil)O,O'-((5-(((metoxicarbonil)oxi)-1,3-fenilen)bis (metileno)) (12).

A una disolución de 1.3 g (2.30 mmol) del compuesto **5**, 0.24 g (1.10 mmol) del compuesto **8** y 0.35 g (0.29 mmol) de DMAP, fueron adicionados 0.56 g (2.7 mmol) de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida, (DCC) en 50 mL de diclorometano anhidro, dejando la reacción a 0°C y agitación constante por 1 h. Una vez transcurrido ese tiempo, la reacción se dejó por 16 h más a temperatura ambiente, observándose la formación de un precipitado blanco, el cual se filtró y el líquido filtrado se evaporó a alto vacío, el crudo obtenido, fue purificado por columna cromatográfica (sílice gel 70-230) y utilizando como eluyente una mezcla de diclorometano-acetato de etilo 80:20. El producto **12**, se obtuvo como un semi-sólido ámbar, en un rendimiento del 40 % (1.2 g, 0.92 mmol) (*Esquema 24*). Se envió una muestra analítica para la caracterización del compuesto.



*Esquema 24*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2927, 2856$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1738 (C=O), 1598, 1458 (C=C), 1166 (-C-H), 1058 (C-O-C).

**UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$ , nm) = 283, 253, 234.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}}= 0.88$  (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 1.6$  Hz), 1.27(m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.50 (s, 4H,  $\text{COCH}_2\text{CO}$ ), 3.76 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.92 (t, 8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.3$  Hz), 5.01(s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 5.10 (4H, s,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 6.41 (t, 2H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.0$  Hz), 6.48 (d, 4H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.0$  Hz), 7.27 (t, 1H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.0$  Hz), 7.37 (d, 2H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.0$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}}= 14.1$  (4C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 29.2 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 40.8 (2C,  $\text{COCH}_2\text{CO}$ ), 54.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 66.4 (2C,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 66.7 (2C,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 117.4 (Ar), 122.1 (Ar), 137.0 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 141.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 151.7 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 160.4 ( $\text{C=O}$ ), 166.3 ( $\text{C=O}$ ).

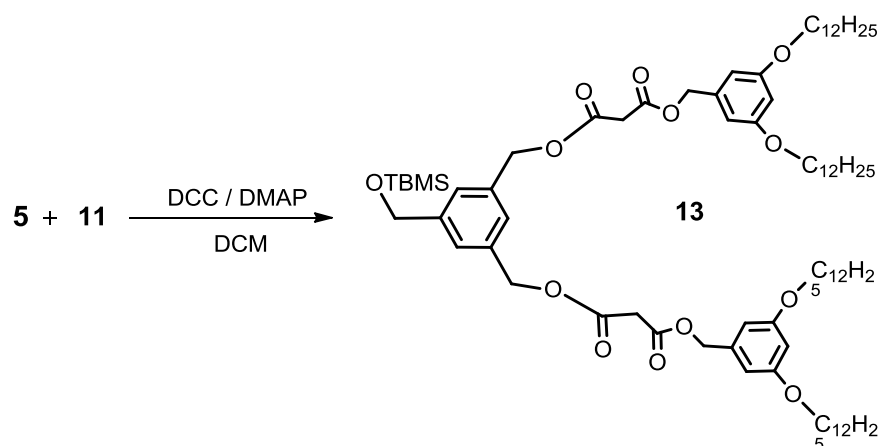
**EM-MALDI-TOF**=  $m/z$  1300[(M) $^+$ ] (54%), 1115 (13%)

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{78}\text{H}_{124}\text{O}_{15}$ : C, 71.96; H, 9.60 %

Encontrado: C, 71.85; H, 9.73 %

### 5.3.2 *Dimalonato de (3,5-bis(dodeciloxi)bencil)O,O'-((5-(((ter-butildimetilsilil)oxi)metil)-1,3-fenilen)bis (metileno)) (13).*

0.56g (2.70 mmol) de DCC, fueron adicionados a una disolución de 2.4 g (4.30 mmol) del compuesto **5**, 0.6 g (2,13 mmol) del compuesto **11** y 0.03g (0.25 mmol) de 4-dimetilamino piridina, en 50 mL de diclorometano anhidro. La mezcla de reacción se dejó a  $0^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante por 1 h, posterior a ese tiempo la reacción se dejó 16 h. más a temperatura ambiente, observándose la formación de un precipitado blanco, el cual se filtró y el líquido filtrado se evaporó alto vacío, el crudo obtenido, fue purificado por columna cromatográfica (sílica 70-230) y utilizando como eluyente una mezcla de diclorometano-acetato de etilo 80:20. El producto **13**, se obtuvo como un semi-sólido ámbar, en un rendimiento del 70% (2.0 g, 1.45 mmol) (*Esquema 25*).



Esquema 25

### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2854$  ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$  y  $\text{C-H}_{\text{Al}}$ ),  $1742$  ( $\text{C=O}$ ),  $1598, 1464$  ( $\text{C=C}$ ),  $1168$  ( $-\text{C-H}$ ),  $1035$  ( $\text{Si-O}$ ),  $834$  ( $(\text{Si-})\text{CH}_3$ ).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 280, 251, 206.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.10$  (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-Si}$ ),  $0.88$  (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.4$  Hz),  $0.94$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $1.26$  (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.78$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.50$  (s, 4H,  $\text{O=C-CH}_2\text{-C=O}$ ),  $3.92$  (t, 8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.5$  Hz),  $4.72$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O-Si}$ ),  $5.06$  (s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ),  $5.10$  (s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ),  $6.40$  (t, 2H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.1$  Hz),  $6.50$  (d, 4H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.0$  Hz),  $7.20$  (t, 1H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.0$  Hz),  $7.30$  (d, 2H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.0$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = -5.3$  ( $2\text{C}, \text{CH}_3\text{-Si}$ ),  $14.1$  ( $4\text{C}, \text{CH}_3$ ),  $22.7$  ( $4\text{C}, \text{CH}_2$ ),  $24.6$  ( $3\text{C}, \text{CH}_3$ ),  $26.0$  ( $4\text{C}, \text{CH}_2$ ),  $29.2$  ( $4\text{C}, \text{CH}_2$ ),  $29.3$  ( $4\text{C}, \text{CH}_2$ ),  $29.6$  ( $24\text{C}, \text{CH}_2$ ),  $32.0$  ( $2\text{C}, \text{CH}_2$ ),  $41.4$  ( $2\text{C}, \text{O=C-CH}_2\text{-C=O}$ ),  $67.2$  ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ),  $68.0$  ( $4\text{C}, \text{CH}_2\text{-O}$ ),  $101.1$  (Ar),  $106.3$  (Ar),  $125.7$  (Ar),  $126.4.1$  (Ar),  $135.6$  ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ),  $137.2$  ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ),  $142.5$  ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ),  $160.4$  ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ),  $166.2$  ( $\text{C=O}$ )

**EM-ESI** =  $m/z$  1370 [ $(\text{M})^+$ ] (60%), 1185 (24%)

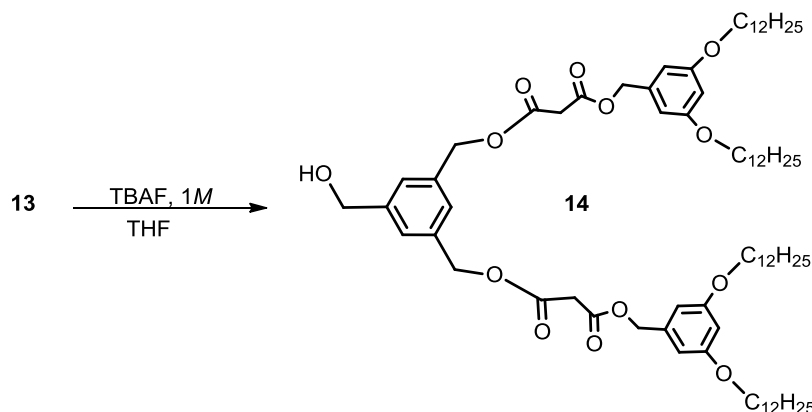
**AE**: Calculado para  $\text{C}_{83}\text{H}_{138}\text{O}_{13}\text{Si}$ : C, 72.76; H, 10.14 %

Encontrado: C, 72.91; H, 10.34 %

### 5.3.3 Dimalonato de (3,5-bis(dodeciloxi)bencil)O,O'-((5-hidroximetilen)-1,3-fenilen)bis (metileno)) (14).

A una disolución del compuesto **13**, 4.6 g (3.3 mmol) en 50 mL de THF anhidro y bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionó 3.3 mL (3.3 mmol) de fluoruro de tetrabutil amonio 1.0 M

(TBAF) la mezcla de reacción se dejó bajo agitación a 0°C por 4 h. Posterior a este tiempo, se adicionó un volumen de solución de cloruro de amonio saturada (NH<sub>4</sub>Cl), se separaron las fases. Se realizó dos lavados más (2x50mL), la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se evaporó el disolvente a presión reducida. El compuesto **14** se recristalizó en éter etílico obteniéndose como un semi-sólido color ámbar con un rendimiento del 95% (4.3 g, 3,4 mmol) (*Esquema 26*).



*Esquema 26*

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (Película, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3381(\text{O-H}), 2924, 2853(\text{C-H}_{\text{Ar}} \text{ y } \text{C-H}_{\text{Al}}), 1739 (\text{C=O}), 1600, 1461 (\text{C=C}), 1165(-\text{C-H}), 1062(\text{C-O-C})$ .

**UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$ , nm) = 281, 230.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.89$  (t, 12H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6.4$  Hz), 1.27 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.49 (s, 4H, O=C-CH<sub>2</sub>-C=O), 3.91 (t, 8H, CH<sub>2</sub>-O,  $J = 6.4$  Hz), 4.60 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 5.02 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>-O), 5.10 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>-O), 6.33 (t, 1H, Ar-H,  $J = 2.2$  Hz), 6.40 (t, 2H, Ar-H,  $J = 2.1$  Hz), 6.45 (d, 4H, Ar-H,  $J = 2.0$  Hz), 6.51 (d, 2H, Ar-H,  $J = 2.1$  Hz).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.0$  (4C, CH<sub>3</sub>), 22.5 (4C, CH<sub>2</sub>), 24.5 (4C, CH<sub>2</sub>), 26.0 (4C, CH<sub>2</sub>), 29.0 (4C, CH<sub>2</sub>), 29.5 (24C, CH<sub>2</sub>), 31.7 (4C, CH<sub>2</sub>), 41.3 (2C, O=C-CH<sub>2</sub>-C=O), 67.0 (CH<sub>2</sub>-OH), 67.8 (4C, CH<sub>2</sub>-O), 100.7 (Ar), 101.0 (Ar), 106.1 (Ar), 106.2 (Ar), 137.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 138.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 144.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.3 (Ar<sub>ipso</sub>), 166.2 (C=O)

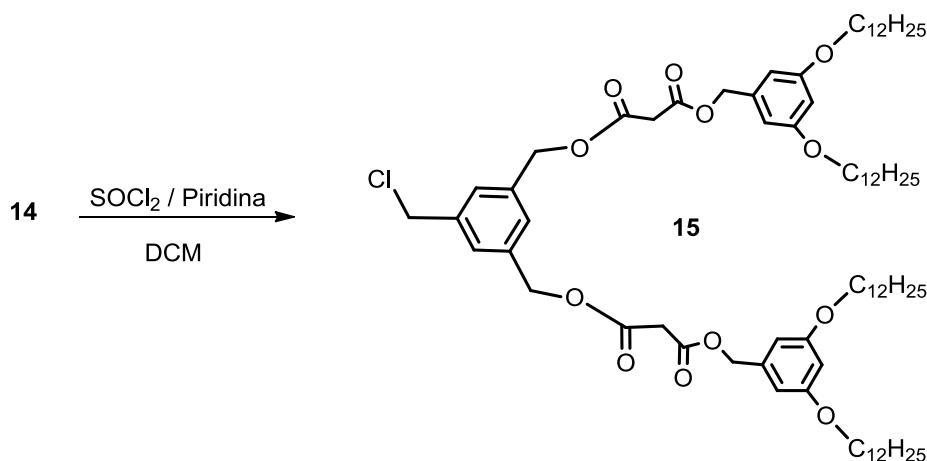
**EM-ESI** =  $m/z$  1256 [(M)<sup>+</sup>] (55%), 1071 (25%)

**AE**: Calculado para C<sub>77</sub>H<sub>124</sub>O<sub>13</sub>: C, 73.53; H, 9.94 %

Encontrado: C, 73.66; H, 9.99 %

**5.3.4 Dimalonato de (3,5-bis(dodeciloxi)bencil)O,O'-((5-(clorometilen)-1,3-fenilen)bis(metilen)) (15).**

En un matraz se colocaron 0.5 g (0.4 mmol) del compuesto **14** y 0.04 mL (0.52 mmol) de piridina en 50 ml de diclorometano seco, posteriormente se adicionaron gota a gota, 0.04 mL (0.56 mmol) de cloruro de tionilo. La solución se dejó en agitación constante por 20 h. a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionó hexano, el precipitado formado se filtró el disolvente fue evaporado a presión reducida, el compuesto clorado **15** se purificó mediante par de disolventes, obteniéndose como un semi-sólido color ámbar con un rendimiento del 99% (0.46 g, 0.4 mmol) (*Esquema 27*).



*Esquema 27*

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2854$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1744 (C=O), 1600, 1461 (C=C), 1168 (-C-H), 1063 (C-O-C).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 281, 230.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.88$  (t, 12H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6.3$  Hz), 1.26 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.48 (s, 4H, O=C-CH<sub>2</sub>-C=O), 3.90 (t, 8H, CH<sub>2</sub>-O,  $J = 6.4$  Hz), 4.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Cl), 5.01 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>-O), 5.10 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>-O), 6.38 (t, H, Ar-H,  $J = 2.2$  Hz), 6.40 (t, 2H, Ar-H,  $J = 2.1$  Hz), 6.45 (d, 4H, Ar-H,  $J = 2.3$  Hz), 6.41 (d, 2H, Ar-H,  $J = 2.1$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.0$  (4C, CH<sub>3</sub>), 22.7 (4C, CH<sub>2</sub>), 26.0 (4C, CH<sub>2</sub>), 29.2 (4C, CH<sub>2</sub>), 29.3 (4C, CH<sub>2</sub>), 29.6 (24C, CH<sub>2</sub>), 32.0 (4C, CH<sub>2</sub>), 41.5 (2C, O=C-CH<sub>2</sub>-C=O), 67.2 (CH<sub>2</sub>-Cl), 68.1 (4C, CH<sub>2</sub>-O), 101.2 (Ar), 106.3 (Ar), 106.9 (Ar), 137.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 141.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.5 (C=O).

**EM-ESI** =  $m/z$  1275 [M+H]<sup>+</sup> (51%)

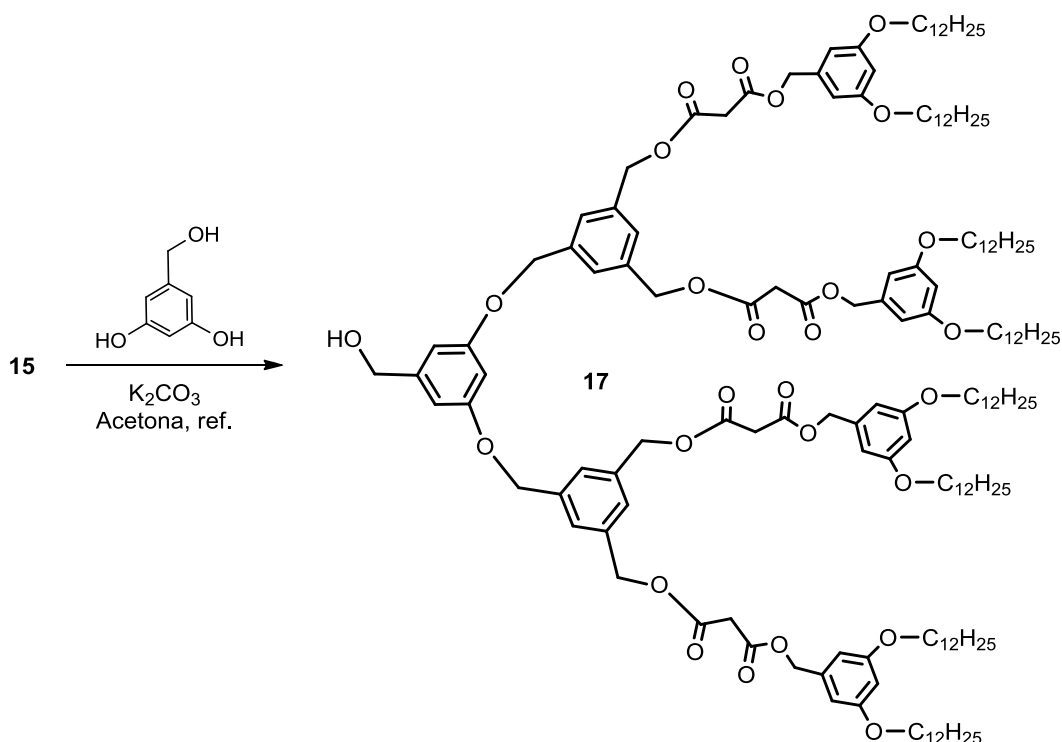


**AE:** Calculado para  $C_{77}H_{123}ClO_{12}$ : C, 72.46; H, 9.71 %

Encontrado: C, 72.65; H, 9.84 %

### 5.3.5 Dendrón de segunda generación (17).

En un matraz se colocó 1.5 g (1.2 mmol) del compuesto **15** en 75 mL de acetona anhidra, a esta disolución se adicionaron 0.3 g (4.1 mmol) de carbonato de cesio ( $Cs_2CO_3$ ) y 0.33 g (1.2 mmol) de alcohol 3,5-dihidroxi bencílico, **16**. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante y bajo reflujo, con atmosfera de nitrógeno durante 72 h. Después de este tiempo la mezcla de reacción se filtra y se lava con acetona, el filtrado se evaporó al vacío. El compuesto **17** fue purificado por mezcla de disolventes, obteniéndose como un semi-sólido café oscuro con un rendimiento 45% (4 g, 0.53 mmol) (*Esquema 28*).



*Esquema 28*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3431(O-H)$ , 2924, 2854 ( $C-H_{Ar}$  y  $C-H_{Al}$ ), 1737( $C=O$ ), 1598 ( $C=C$ ), 1461( $C=C$ ), 1166 ( $-C-H$ ), 1062( $C-O-C$ ).

**UV-Vis** ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 283, 230.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}}= 0.88$  (t, 24H,  $\text{CH}_3$ ,  $J= 6.0$  Hz), 1.4 (m, 144H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 3.93 (t, 24H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J= 6.3$  Hz), 4.61 (d, 2H,  $J= 3.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 5.01 (s, 20H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 6.37 (t, 4H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J=2.6$  Hz), 6.39 (t, 3H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J= 3.0$  Hz), 6.47 (d, 6H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J= 2.1$  Hz), 6.49 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J= 2.4$  Hz)

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}}=14.1$  (8C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (8C,  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (8C,  $\text{CH}_2$ ), 29.2 (8C,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (8C,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (48C,  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (8C,  $\text{CH}_2$ ), 41.5 (4C,  $\text{O=C-CH}_2\text{-C=O}$ ), 67.2 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 68.0 (10C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 100.1 (Ar), 101.0 (Ar), 106.3 (Ar), 106.8 (Ar), 137.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 143.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 160.5 ( $\text{C=O}$ ).

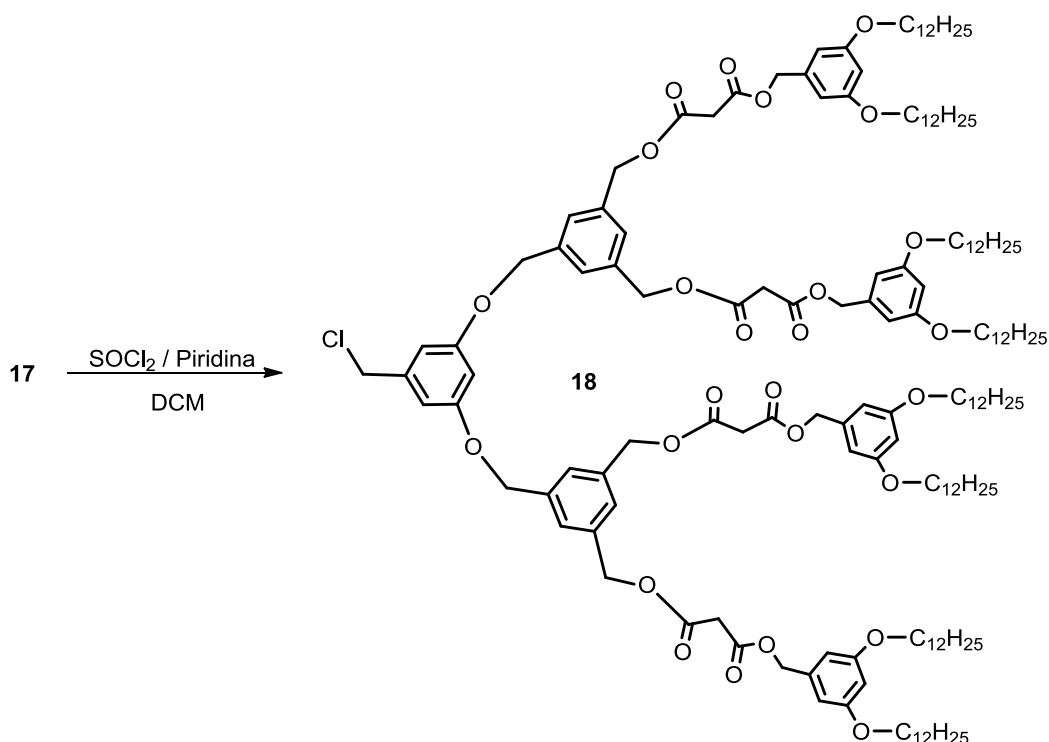
**MALDI-TOF** =  $m/z$  2618 [ $\text{M}^+$ ] (25%), 1362 (35%).

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{161}\text{H}_{252}\text{O}_{27}$ : C, 73.81; H, 9.70 %

Encontrado: C, 73.95; H, 9.89 %

### 5.3.6 Dendrón activado de segunda generación (18).

En un matraz se colocaron 0.9 g (0.34 mmol) del compuesto **17** y piridina 0.04 mL (0.48 mmol) en 25 mL de diclorometano, posteriormente se adicionaron gota a gota, cloruro de tionilo 0.037 mL (0.051 mmol). La solución se dejó en agitación constante por 27 h, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionó hexano, el precipitado formado se filtra y el disolvente fue evaporado a presión reducida y el compuesto clorado **18** se obtuvo como un semi-sólido color café oscuro con un rendimiento del 96% (0.87 g, 0.33 mmol) (*Esquema 29*).



Esquema 29

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2854$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1739 (C=O), 1599, 1461 (C=C), 1168 (-C-H), 1061 (C-O-C).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 283, 230.

**RMN <sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.88$  (t, 24H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6.3$  Hz), 1.41 (m, 144H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (t, 24H, CH<sub>2</sub>-O,  $J = 6.4$  Hz), 4.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Cl), 5.02 (s, 20H, CH<sub>2</sub>-O), 6.37 (t, 3H, Ar-H,  $J = 2.1$  Hz), 6.39 (d, 6H, Ar-H,  $J = 1.8$  Hz), 6.46 (d, 8H, Ar-H  $J = 2.1$  Hz), 6.51 (t, 4H, Ar,  $J = 2.4$  Hz).

**RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.1$  (8C, CH<sub>3</sub>), 22.7 (8C, CH<sub>2</sub>), 26.0 (8C, CH<sub>2</sub>), 29.3 (8C, CH<sub>2</sub>), 29.6 (48C, CH<sub>2</sub>), 31.8 (8C, CH<sub>2</sub>), 46.4 (4C, O=C-CH<sub>2</sub>-C=O), 66.3 (CH<sub>2</sub>-Cl), 68.1 (10C, CH<sub>2</sub>-O), 100.6 (Ar), 101.0 (Ar), 101.3 (Ar), 105.1 (Ar), 106.4 (Ar), 106.9 (Ar), 137.9 (Ar<sub>ipso</sub>), 139.3 (Ar<sub>ipso</sub>), 139.9 (Ar<sub>ipso</sub>), 141.9 (Ar<sub>ipso</sub>), 143.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 145.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.4 (C=O)

**MALDI-TOF** =  $m/z$  2636 [(M)<sup>+</sup>] (22%)

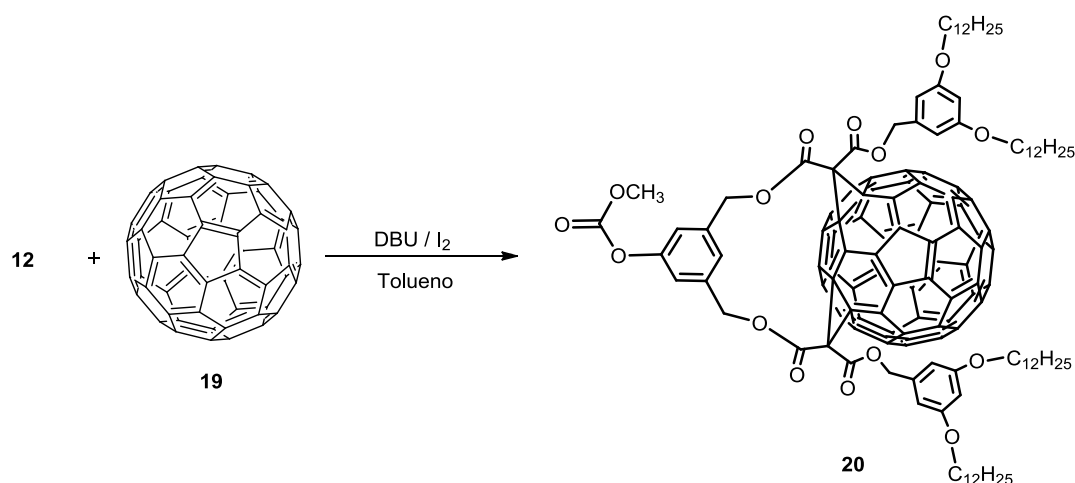
**AE:** Calculado para C<sub>161</sub>H<sub>251</sub>ClO<sub>26</sub>: C, 73.30; H, 9.59 %

Encontrado: C, 73.53; H, 9.72 %

## 5.4 Síntesis del fuleren-dendrón activado de primera generación

### 5.4.1 Fuleren-dendrón de primera generación (20).

En un matraz se colocaron 0.14 g (0.19 mmol) de fulereno C<sub>60</sub> **19**, en 170 mL de tolueno, la disolución se colocó a reflujo y agitación constante durante 1h. Después la disolución se enfrió a temperatura ambiente y se adicionaron 0.25 g (0.19 mmol) del compuesto **12**, 0.11 g (0.42 mmol) de I<sub>2</sub> y 0.17 ml (1.15 mmol) de 1,8-diazabicyclo (5.4.0) undec-7-eno, (DBU). La mezcla de reacción se dejó bajo agitación constante y atmósfera de nitrógeno por 72 h. La fase orgánica fue evaporada y el semisólido resultante fue purificado en columna cromatográfica (sílice gel 70-230), usando como eluyente una mezcla, hexano-diclorometano 80:20. El compuesto **20** se dejó secar 48 h alto vacío, obteniéndose como un polvo rojizo y con un rendimiento 20% (0.075 g, 0.04 mmol) (*Esquema 30*).



*Esquema 30*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2928$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1718 (C=O), 1597, 1454 (C=C), 1165 (-C-H), 1058 (C-O-C).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda$ , nm) = 287, 255, 232.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.88$  (t, 12H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6.5$  Hz), 1.27 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O), 3.93 (t, 8H, CH<sub>2</sub>-O,  $J = 6.5$  Hz), 5.02 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>-O), 5.10 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>-O), 6.37 (t, 2H, Ar-H,  $J = 2.0$  Hz), 6.48 (d, 4H, Ar-H,  $J = 2.0$  Hz), 7.27 (t, 1H, Ar-H  $J = 2.1$  Hz), 7.37 (d, 2H, Ar-H,  $J = 2.4$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}}$ =14.1 (4C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 29.2 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 54.9 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 66.4 (2C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 66.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 67.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 68.7 (2C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 117.4 (Ar), 122.1 (Ar), 128.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.0 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 138.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 138.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 139.0( $\text{C}_{60}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.3 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 140.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.9 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 151.7 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 160.4 ( $\text{C=O}$ ), 166.3 ( $\text{C=O}$ ).

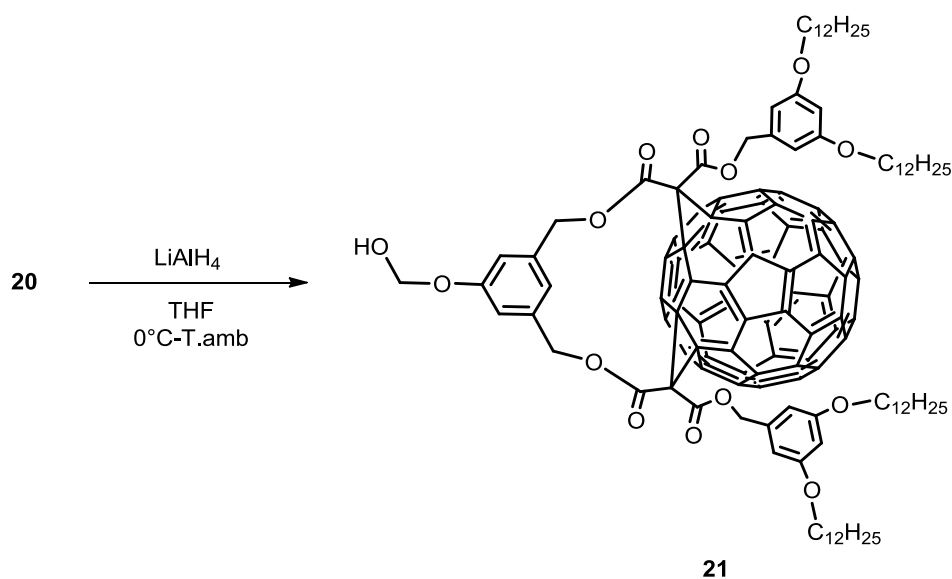
**MALDI-TOF**=  $m/z$  2016 [ $\text{M}^+$ ] (45%), 720 (65%).

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{138}\text{H}_{120}\text{O}_{15}$ : C, 82.12; H, 5.99 %

Encontrado: C, 82.17; H, 5.83 %

#### 5.4.2 *Fuleren-dendrón desprotegido de primera generación (21).*

En un matraz se colocaron 0.004 g (0.10 mmol) del  $\text{LiAlH}_4$  en 50 mL de THF anhidro, la suspensión se colocó en agitación y baño de hielo. Posteriormente se adicionó el compuesto **20** 0.2 g, (0.10 mmol) en 50 mL de THF anhidro, dejando la mezcla de reacción en agitación constante, bajo atmósfera de nitrógeno y a  $0^\circ\text{C}$ , durante 24 h. La reacción fue terminada con 2 mL de agua. La mezcla resultante fue filtrada sobre celita y se evaporó el disolvente a presión reducida, el sólido resultante se purificó por cromatografía en columna (sílice gel 70-230) se utilizó como eluyente una mezcla diclorometano-metanol 80:20. El compuesto **21** se dejó secar 48 h alto vacío, obteniéndose como un sólido rojo oscuro con un rendimiento del 60% (0.125 g, 0.06 mmol) (*Esquema 31*).



Esquema 31

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3416, 3199, (O-H), 2928, 2856 (C-H_{Ar} \text{ y } C-H_{Al}), 1719 (C=O), 1647 (C=C), 1161(-C-H).$

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3, \lambda, \text{nm}$ ) = 559, 345, 281, 230.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3, 300 \text{ MHz}$ ):  $\delta_{\text{H}} = 0.89 (t, 12\text{H}, \text{CH}_3, J = 6.5 \text{ Hz}), 1.27 (m, 72\text{H}, \text{CH}_2), 1.73 (m, 8\text{H}, \text{CH}_2), 3.90 (t, 8\text{H}, \text{CH}_2\text{-O}, J = 6.5 \text{ Hz}), 5.02 (s, 4\text{H}, \text{ArCH}_2\text{-O}), 5.10 (s, 4\text{H}, \text{ArCH}_2\text{-O}), 6.18 (d, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{-OH}, J = 2.0 \text{ Hz}), 6.37 (t, 2\text{H}, \text{Ar-H}, J = 2.4 \text{ Hz}), 6.48 (d, 4\text{H}, \text{Ar-H } J = 2.1 \text{ Hz}), 7.27 (t, 1\text{H}, \text{Ar-H}, J = 2.2 \text{ Hz}), 7.37 (d, 2\text{H}, \text{Ar-H } J = 2.3 \text{ Hz}).$

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3, 75 \text{ MHz}$ ):  $\delta_{\text{C}} = 14.1 (4\text{C}, \text{CH}_3), 22.7 (4\text{C}, \text{CH}_2), 26.0 (4\text{C}, \text{CH}_2), 29.2 (4\text{C}, \text{CH}_2), 29.3 (4\text{C}, \text{CH}_2), 29.6 (24\text{C}, \text{CH}_2), 31.9 (4\text{C}, \text{CH}_2), 54.9 (2\text{C}, \text{CH}_2\text{-O}), 66.4 (\text{CH}_2\text{-OH}), 66.8 (\text{C}_{60}), 67.31 (\text{C}_{60}), 68.7 (2\text{C}, \text{CH}_2\text{-O}), 101.1 (\text{Ar}), 106.4 (\text{Ar}), 117.4 (\text{Ar}), 122.1 (\text{Ar}), 128.55 (\text{C}_{60}), 134.6 (\text{C}_{60}), 135.8 (\text{C}_{60}), 136.2 (\text{C}_{60}), 136.5 (\text{C}_{60}), 136.7 (\text{C}_{60}), 137.1 (\text{Ar}_{\text{ipso}}), 137.7 (\text{C}_{60}), 140.1 (\text{C}_{60}), 141.1 (\text{C}_{60}), 141.1 (\text{C}_{60}), 141.2 (\text{Ar}_{\text{ipso}}), 142.2 (\text{C}_{60}), 142.6 (\text{C}_{60}), 143.1 (\text{C}_{60}), 143.5 (\text{C}_{60}), 143.6 (\text{C}_{60}), 143.9 (\text{C}_{60}), 144.1 (\text{C}_{60}), 144.2 (\text{C}_{60}), 144.5 (\text{C}_{60}), 144.9 (\text{C}_{60}), 145.0 (\text{C}_{60}), 145.1 (\text{C}_{60}), 145.3 (\text{C}_{60}), 145.5 (\text{C}_{60}), 145.7 (\text{C}_{60}), 146.1 (\text{C}_{60}), 147.2 (\text{C}_{60}), 147.4 (\text{C}_{60}), 148.6 (\text{C}_{60}), 151.7 (\text{Ar}_{\text{ipso}}), 161.4 (\text{C=O}), 165.3 (\text{C=O}).$

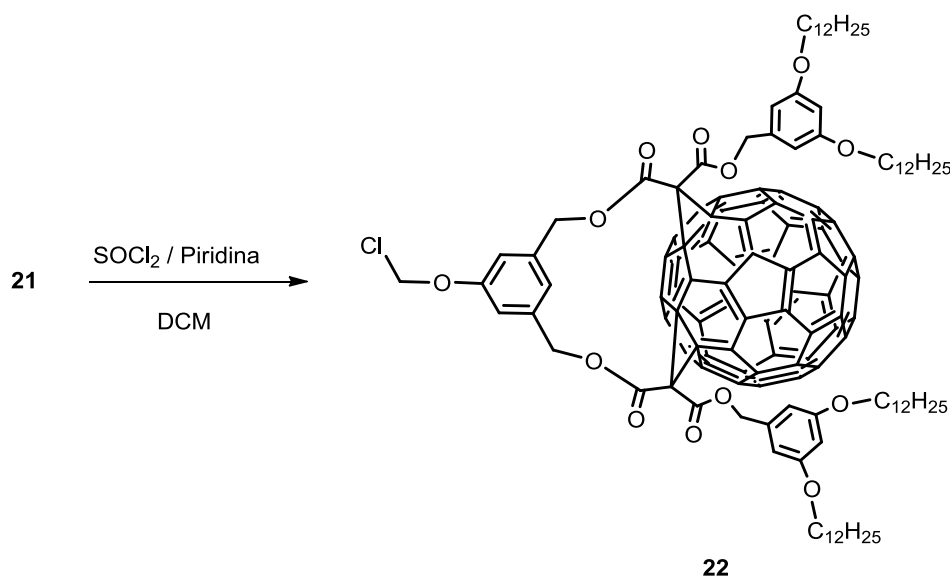
**MALDI-TOF** =  $m/z$  1988  $[(M)^+]$  (44%), 720 (30%).

**AE:** Calculado para  $\text{C}_{137}\text{H}_{120}\text{O}_{14}$ : C, 82.67; H, 6.08 %

Encontrado: C, 82.81; H, 6.68 %

### 5.4.3 Fuleren-dendrón activado de primera generación (22).

En un matraz se colocaron 0.2 g (0.01 mmol) del compuesto **21** y 0.01 mL (0.12 mmol) de piridina, en 25 mL de diclorometano anhidro, posteriormente se adicionaron gota a gota, cloruro de tionilo 0.01 mL (0.12 mmol). La solución se dejó en agitación constante por 7 h. a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionó hexano, el precipitado formado se filtra y el disolvente fue evaporado a presión reducida y el compuesto clorado **22** se obtuvo como un sólido rojo oscuro con un rendimiento del 75% (0.13 g, 0.06 mmol) (*Esquema 32*).



*Esquema 32*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2925$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1718 (C=O), 1560, 1451 (C=C), 1159(-C-H), 1058 (C-O-C).

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda$ , nm) = 280, 258, 236.247, 437

**RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.89$  (t, 12H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6.5$  Hz), 1.27 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.90 (t, 8H, CH<sub>2</sub>-O,  $J = 6.5$  Hz), 5.02 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>-O), 5.10 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>-O), 6.16 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Cl), 6.37 (t, 2H, Ar-H,  $J = 2.0$  Hz), 6.48 (d, 4H, Ar-H  $J = 2.2$  Hz), 7.27 (t, 1H, Ar-H,  $J = 2.4$  Hz), 7.37 (d, 2H, Ar-H  $J = 2.2$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}}$ =14.1 (4C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 29.2 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 54.9 (2C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 66.4 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 66.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 67.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 68.7 (2C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 117.4 (Ar), 122.1 (Ar), 127.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 134.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 135.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.0 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 142.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.9 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 151.7 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 162.33 ( $\text{C=O}$ ), 164.29 ( $\text{C=O}$ ).

**MALDI-TOF**=  $m/z$  2007 [ $(\text{M})^+$ ] (58%), 1286 (30%), 720 (25%).

**AE:** Calculado para  $\text{C}_{137}\text{H}_{119}\text{ClO}_{13}$ : C, 81.91; H, 5.97 %

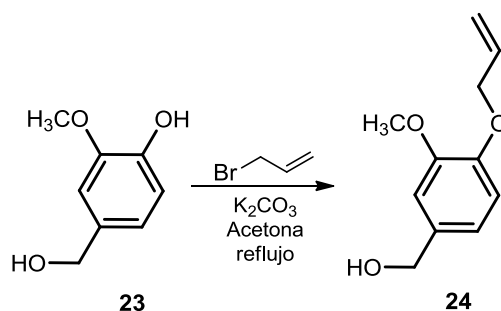
Encontrado: C, 81.82; H, 5.65 %



## 5.5 Síntesis del núcleo: Ciclotriveratrilenos (CTV)

### 5.5.1 Alcohol 3-metoxi-4-(2-propeniloxi) bencílico (24).

En un matraz se colocaron 5.0 g (32 mmol) de alcohol 4-hidroxi-3-metoxibencílico **23** en 100 mL de acetona, posteriormente se adicionaron 4.3 g (36 mmol) de bromuro de alilo (3-bromoprop-1-eno), finalmente, se adicionaron 5.0 g (36 mmol) de carbonato de potasio, la mezcla se dejó a reflujo con agitación constante y atmósfera de nitrógeno por 16 h. Al final de la reacción la mezcla reaccionante se filtró y se evaporó el disolvente, posteriormente se agregó hexano, formándose un precipitado. El compuesto **24** se obtuvo como un sólido blanco, con un rendimiento del 85% (5.3 g, 27.3 mmol) (*Esquema 33*).



*Esquema 33*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3336$  (O-H), 2995, 2858 (C-H<sub>Ar</sub>), 1643, 1455 (C=C), 1422 (CH<sub>2</sub>-C=C), 1252 (C-O), 1065 (-C-H).

**UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$ , nm) = 282, 235.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 2.1$  (s, 1H, -OH), 3.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O), 4.58 (m 4H, CH<sub>2</sub>-OH y CH<sub>2</sub>-O), 5.3 (d, 1H, CH<sub>2</sub>=C,  $J_{\text{cis}} = 11.5$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.6$  Hz), 5.51 (d, 1H, CH<sub>2</sub>=C,  $J_{\text{trans}} = 17.30$  Hz,  $J_{\text{gem}} = 1.9$  Hz), 6.01 (m, 1H CH=C), 6.85 (s, 1H, Ar-H), 6.87 (s, 1H, Ar-H), 6.90 (s, 1H, Ar-H).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 55.6$  (CH<sub>3</sub>-O), 64.6 (CH<sub>2</sub>-OH), 69.7 (CH<sub>2</sub>-O), 110.7 (Ar), 113.3 (Ar), 117.5 (CH<sub>2</sub>=), 119.1 (Ar), 133.1 (CH=); 133.9 (Ar<sub>ipso</sub>), 147.3 (Ar-O), 149.3 (Ar-O).

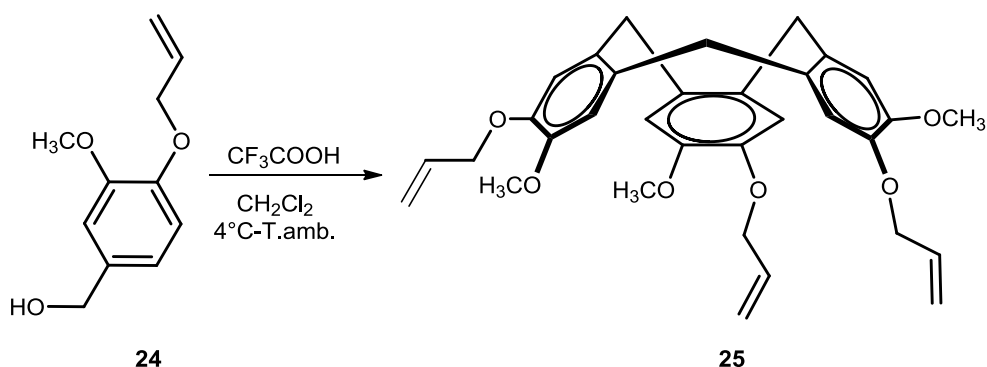
**ES-IE** =  $m/z$  194[M<sup>+</sup>] (P.b., 100%), 163 (25%), 137 (48%).

**AE**: Calculado para C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: C, 68.02; H, 7.27 %

Encontrado: C, 68.16; H, 7.59 %

### 5.5.2 2,7,12-trimetoxi-3,8,13-tris(2-propeniloxi)-10,15-dihidro-5H-tribenzo[a,d,g]ciclo noneno (25).

A una disolución de 3.0 g (15.5 mmol) del alcohol 3-metoxi-4-(2-propeniloxi) bencílico **24** en 50 mL de diclorometano, la mezcla de reacción se colocó en baño de hielo y se le adicionó, gota a gota 12 mL de ácido trifluoroacético. Después de la adición se retiró el baño de hielo y se detuvo la agitación y se la mezcla de reacción se dejó reposar por 18 h. Posterior a ese tiempo la fase orgánica se lavó con agua hasta pH neutro. La disolución de diclorometano se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente parcialmente y se le adicionó éter etílico, obteniéndose un precipitado. El compuesto **25** se obtuvo como un sólido blanco en un rendimiento de 27% (2.2 g, 4.16 mmol) (*Esquema 34*).



*Esquema 34*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2904, 2846$  (C-H<sub>Ar</sub>),  $1645, 1454$  (C=C),  $1436$  (CH<sub>2</sub>-C=C),  $1277$  (C-O),  $1164$  (-C-H).

**UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$ , nm) = 289, 235.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 3.52$  (d, 3H, CH<sub>2</sub>,  $J = 14.0$  Hz),  $3.84$  (s, 9H, CH<sub>3</sub>-O),  $4.58$  (m, 6H, CH<sub>2</sub>-O),  $4.74$  (d, 3H, CH<sub>2</sub>,  $J = 13.8$  Hz),  $5.24$  (d, 3H, CH<sub>2</sub>=C,  $J_{\text{cis}} = 10.7$  Hz,  $J_{\text{gem}} = 1.4$  Hz),  $5.36$  (d, 3H, CH<sub>2</sub>=C,  $J_{\text{trans}} = 17.4$  Hz,  $J_{\text{gem}} = 1.4$  Hz),  $6.04$  (m, 3H, -CH=C),  $6.78$  (s, 3H, Ar-H),  $6.86$  (s, 3H, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta_{\text{C}}=36.6$  ( $\text{CH}_2$ ), 56.3 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 70.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 114.0 (Ar), 115.5 (Ar), 117.4 ( $\text{CH}_2=$ ), 131.6 (Ar), 132.3 (Ar), 133.6 ( $\text{HC=}$ ), 146.9 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 148.1 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ).

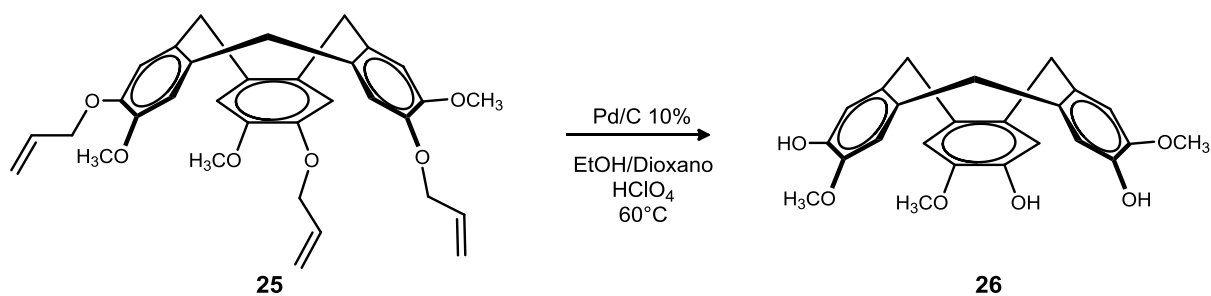
**ES-IE**=  $m/z$  528 [ $\text{M}^+$ ] (P.b., 100%), 497 (12%), 487 (46%).

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6$ : C, 74.98; H, 6.86 %

Encontrado: C, 75.84; H, 6.56 %

### 5.5.3 2,7,12-trihidroxi-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5H-tribenzo[*a,d,g*]ciclononeno (26).

Se disolvió 1.0 g (1.8 mmol) del compuesto **25** en 7 mL de dioxano caliente. Posteriormente se adicionó 6 mL de etanol, 0.2 g de paladio sobre carbono al 10 % y 0.2 mL de ácido perclórico al 70 % gota a gota, dejando la mezcla de reacción en agitación constante y a una temperatura de 55-60 °C, bajo atmosfera de nitrógeno, por 20 h. La mezcla de reacción se filtró y se lavo con dioxano y diclorometano. La fase orgánica se lavó con agua y se secó con sulfato de sodio anhidro. El disolvente se evaporó parcialmente y se dejó precipitar toda la noche. Se recristaliza con éter etílico. El compuesto **26** se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento del 55 % (0.42 g, 1.03 mmol) (*Esquema 35*).



*Esquema 35*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3437$ , 3013 (O-H), 2936, 2843 ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$ ), 1717, 1590, 1446 ( $\text{C=C}$ ), 1274 ( $\text{C-O}$ ), 1175 ( $-\text{C-H}$ ).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 288, 244.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta_{\text{H}}= 3.50$  (d, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J= 13.8$  Hz), 3.86 (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 4.71 (d, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J= 13.8$  Hz), 5.40 (s, 3H, OH), 6.83 (s, 3H, Ar-H), 6.88 (s, 3H, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta_{\text{C}}=36.3$  ( $\text{CH}_2$ ), 56.1 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 112.2 (Ar), 115.4 (Ar), 131.2 (Ar- $\text{CH}_2$ ), 132.4 (Ar- $\text{CH}_2$ ), 144.1 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 145.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ).

**ES-IE**=  $m/z$  408 [ $\text{M}^+$ ] (75%), 407 (34%), 377 (17%).

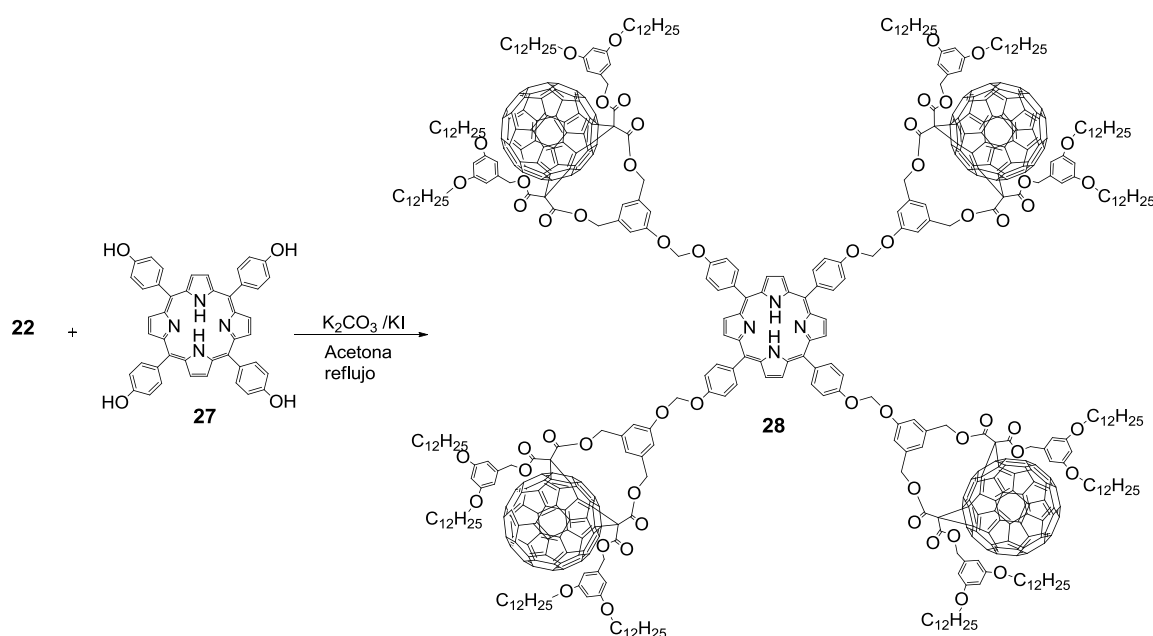
**AE**: Calculado para  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$ : C, 74.57; H, 5.92 %

Encontrado: C, 75.44; H, 5.63 %

## 5.6 Acoplamiento de los dendrones de primera y segunda generación a la molécula núcleo: Porfirina.

### 5.6.1 Dendrímero fuleren[60]-Porfirínico de primera generación (28).

Se disolvieron 0.032 g (0.05 mmol) de porfirina **27**, 0.021 g (0.15 mmol) de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) y 0.017 g (0.1 mmol) de ioduro de potasio (KI) en 50 ml de acetona anhidra. Posteriormente, se adicionaron 0.49 g (0.19 mmol) del compuesto **22**, disuelto en 30 mL de acetona seca. La mezcla de reacción se dejó a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno por 8 días, ésta se monitoreó por cromatografía en capa fina. Al término del tiempo la mezcla de reacción se filtró y se lavó con diclorometano, el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto fue purificado por cromatografía en columna (sílice gel 70-230), utilizando una mezcla de disolventes diclorometano-metanol 80:20. El compuesto **28** se obtuvo como un semi-sólido color rojo oscuro con un rendimiento 30 % (0.11 g, 0.013 mmol) (*Esquema 36*). Se envió una muestra analítica para la caracterización del compuesto.



*Esquema 36*

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2958, 2933, 2871$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1597, 1458 (C=C), 1170 (-C-H).

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda$ , nm) = 423, 518, 595, 652, 282 236.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = -2.07$  (s, ancho, 2H, NH), 1.01 (t, 48H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.5$  Hz), 1.27 (m, 288H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (t, 32H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.5$  Hz), 5.02 (s, 16H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.28 (s, 16H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 6.10 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.37 (t, 8H, Ar-H,  $J = 2.0$  Hz), 6.48 (d, 16H, Ar-H  $J = 2.0$  Hz), 7.27 (t, 4H, Ar-H,  $J = 2.0$  Hz), 7.35 (d, 16H, Ar-H  $J = 8.4$  Hz), 7.37 (d, 8H, Ar-H  $J = 2.0$  Hz), 8.12 (d, 8H, Ar-H  $J = 8.4$  Hz), 8.86 (s, 8H, Ar<sub>pirrol</sub>-H,  $J = 8.4$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.1$  (16C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 29.2 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (96C,  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 54.9 (8C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 66.4 (8C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 66.8 (4C,  $\text{C}_{60}$ ), 67.31 (4C,  $\text{C}_{60}$ ), 68.7 (4C,  $\text{OCH}_2\text{-O}$ ), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 113.1 (Ar<sub>piridina</sub>), 117.4 (Ar), 122.1 (Ar), 128.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 134.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 137.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 142.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 151.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.5 (C=O), 164.4 (C=O).

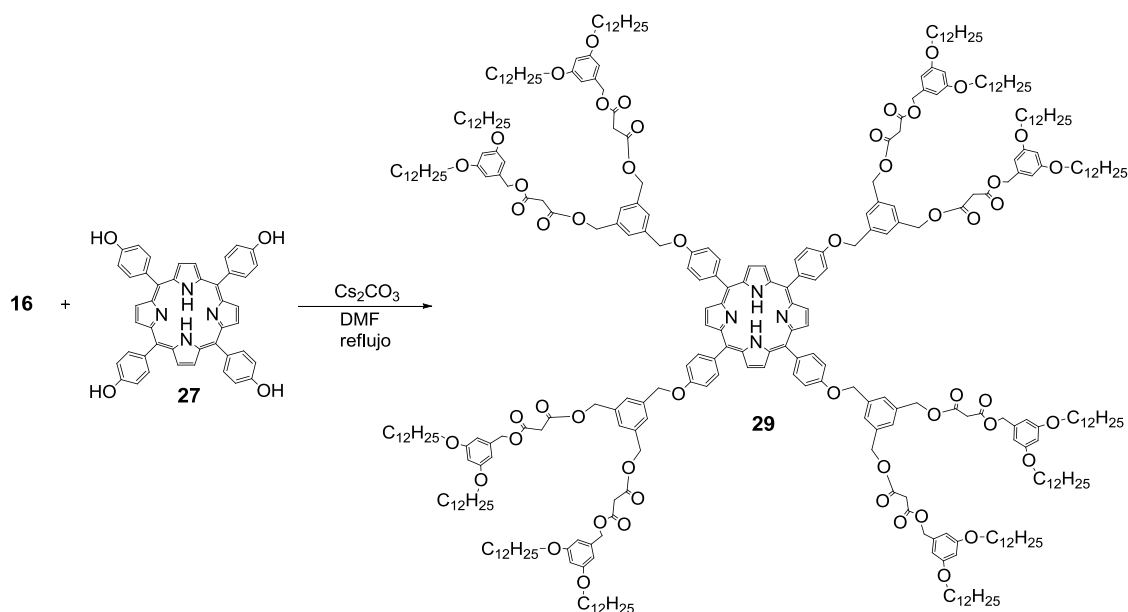
**MALDI-TOF** =  $m/z$  8566 [ $\text{M}^+$ ] (33%), 7846 (7%).

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{592}\text{H}_{502}\text{N}_4\text{O}_{56}$ : C, 82.98; H, 5.91 %

Encontrado: C, 82.71; H, 5.55 %

**5.6.2 Dendrímero Porfirínico de primera generación (29).**

Se disolvieron 0.46 g (0.36 mmol) del compuesto **16**, 0.12 g (0.36 mmol) de carbonato de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), en 8 mL de *N,N*-Dimetilformamida (DMF), anhidra. Posteriormente, se adicionaron 0.06 g (0.07 mmol) de la porfirina **27** disuelta en 10 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se dejó a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno por 33 h, ésta se monitoreó por cromatografía en capa fina. Al término del tiempo la mezcla de reacción se filtró, el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo fue purificado por cromatografía en columna (sílice gel 70-230), utilizando como eluyente acetato de etilo. El compuesto **29** se obtuvo como un semi-sólido color rojo oscuro con un rendimiento 74 % (0.3 g, 0.053 mmol) (*Esquema 37*).



Esquema 37

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2854$  ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$  y  $\text{C-H}_{\text{Al}}$ ),  $1738$  ( $\text{C=O}$ ),  $1599, 1461$  ( $\text{C=C}$ ),  $1167$  ( $-\text{C-H}$ ),  $1064$  ( $\text{C-O-C}$ ).

**UV-Vis** (THF,  $\lambda$ , nm) = 423, 517, 557, 594, 651, 283 232.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = -2.87$  (s, ancho, 2H, NH), 0.83 (t, 48H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.6$  Hz), 1.22 (m, 288H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 3.49 (s, 16H,  $\text{O=C-CH}_2\text{-C=O}$ ), 3.87 (t, 32H,  $\text{CH}_2\text{-O}$   $J = 6.4$  Hz), 4.89 (s, 16H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 4.93 (s, 16H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 5.02 (s, 8H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 6.30 (t, 8H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.1$  Hz), 6.34 (t, 4H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.0$  Hz), 6.41 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.0$  Hz), 6.44 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.0$  Hz), 7.20 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$   $J = 8.4$  Hz), 7.98 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$   $J = 8.4$  Hz), 8.85 (s, 8H,  $\text{Ar}_{\text{pirrol-H}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.0$  (16C,  $\text{CH}_3$ ), 22.1 (16C  $\text{CH}_2$ ), 25.5 (16C  $\text{CH}_2$ ), 28.6 (16C  $\text{CH}_2$ ), 28.7 (16C  $\text{CH}_2$ ), 29.9 (96C  $\text{CH}_2$ ), 31.3 (16C  $\text{CH}_2$ ), 62.8 (10C  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 67.2 (10C  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 99.6 (Ar), 99.7 (Ar), 104.7 (Ar), 105.0 (Ar), 113.1 ( $\text{Ar}_{\text{pirrol}}$ ), 144.5 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 159.4 ( $\text{C=O}$ ).

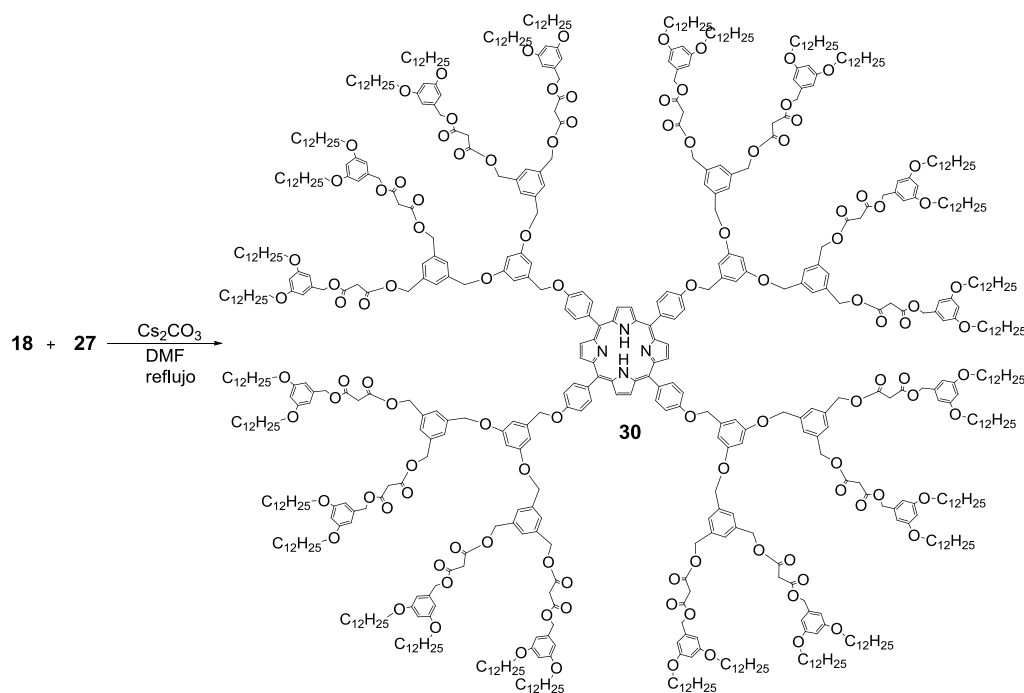
**MALDI-TOF** =  $m/z$  5636 [ $\text{M}^+$ ] (30%), 4360 (5%).

**AE:** Calculado para  $\text{C}_{352}\text{H}_{518}\text{N}_4\text{O}_{52}$ : C, 74.99; H, 9.26 %

Encontrado: C, 74.78; H, 9.03 %

### 5.6.3 Dendrímero Porfirínico de segunda generación (30).

Se disolvieron 0.90 g (0.34 mmol) del compuesto **18**, 0.11 g (0.34 mmol) de carbonato de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), en 8 mL de *N,N*-Dimetilformamida (DMF), anhidra. Posteriormente, se adicionaron 0.06 g (0.08 mmol) de la porfirina, **27** disuelta en 10 mL de DMF anhidra. La mezcla de reacción se dejó a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno por 78 h, ésta se monitoreó por cromatografía en capa fina. Al término del tiempo la mezcla de reacción se filtró, el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo fue purificado por cromatografía en columna (sílice gel 70-230), utilizando como eluyente acetato de etilo. El compuesto **30** se obtuvo como un semi-sólido color rojo oscuro con un rendimiento 71 % (0.7 g, 0.068 mmol) (*Esquema 38*).



*Esquema 38*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2854(\text{C-H}_{\text{Ar}}$  y  $\text{C-H}_{\text{Al}})$ , 1733 ( $\text{C=O}$ ), 1599, 1462 ( $\text{C=C}$ ), 1167( $\text{-C-H}$ ), 1063 ( $\text{C-O-C}$ ).

**UV-Vis** (THF,  $\lambda$ , nm) = 229, 280, 421, 485, 517, 554, 596, 652.

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = -2.89$  (s, ancho, 2H, NH), 0.83 (t, 96H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.6$  Hz), 1.22 (m, 576H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64 (m, 64H,  $\text{CH}_2$ ), 3.50 (s, 32H,  $\text{O=C-CH}_2\text{-C=O}$ ), 3.90 (t, 64H,  $\text{CH}_2\text{-O}$   $J = 6.2$  Hz), 5.03 (s, 64H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 5.05 (s, 24H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 6.30 (t, 16H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J =$



2.0 Hz), 6.32 (t, 12H, Ar-H  $J= 2.0$  Hz), 6.40 (d, 32H, Ar-H,  $J= 2.0$  Hz), 6.42 (d, 24H, Ar-H  $J= 2.0$  Hz), 7.20 (d, 8H, Ar-H  $J= 8.4$  Hz), 7.98 (d, 8H, Ar-H  $J= 8.4$  Hz), 8.85 (s, 8H, Ar<sub>pirrol</sub>-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}}=13.9$  (32C,  $\text{CH}_3$ ), 22.1 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 25.5 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 28.6 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 29.0 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 29.7 (192C,  $\text{CH}_2$ ), 31.2 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 62.6 (22C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 66.5 (22C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 100.6 (Ar), 101.5 (Ar), 114.8 (Ar), 115.6 (Ar), 127.3 (Ar), 132.1 (Ar- $\beta$ -pirrol), 137.4 (Ar<sub>ipso</sub>), 143.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.7 (Ar<sub>ipso</sub>), y (C=O).

**MALDI-TOF** =  $m/z$  11082 [(M)<sup>+</sup>] (15%), 8446 (5%).

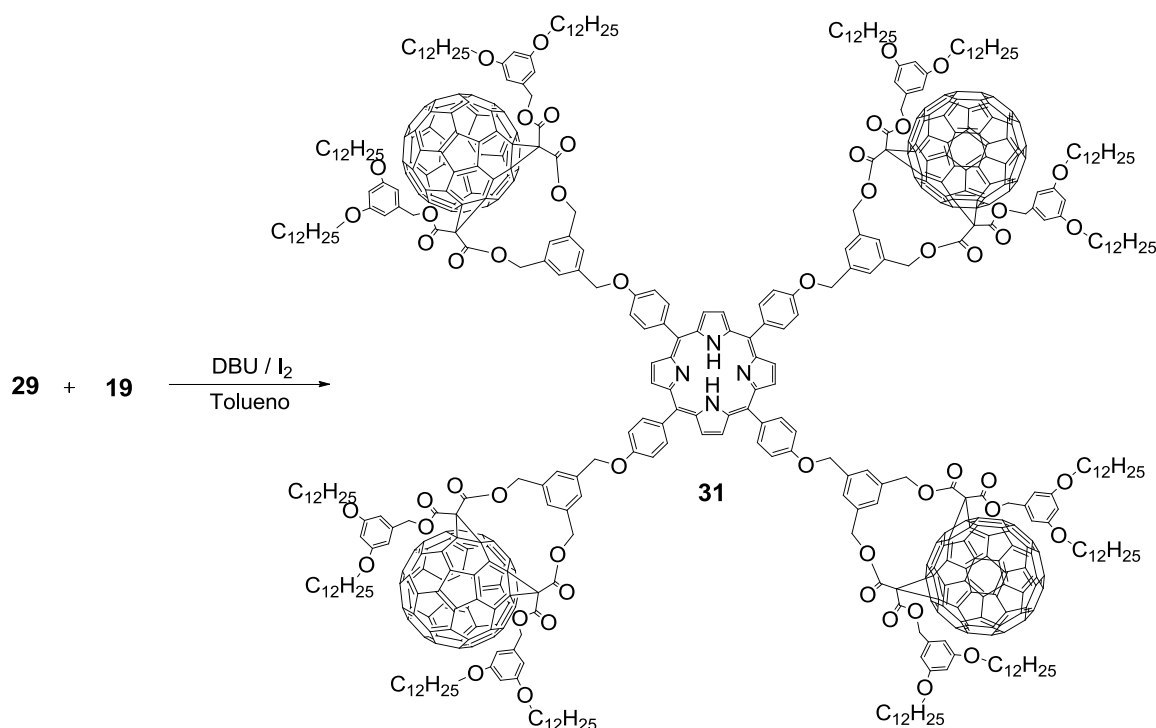
**AE:** Calculado para  $\text{C}_{688}\text{H}_{1030}\text{N}_4\text{O}_{108}$ : C, 74.54; H, 9.37 %

Encontrado: C, 74.70; H, 9.78 %

## 5.7 Ciclopropanación del fulereno C<sub>60</sub> con los Dendrimeros Porfirínicos

### 5.7.1 Dendrímico fuleren[60]-Porfirínico de primera generación (31).

En un matraz se colocó 0.012 g (0.17 mmol), de fulereno C<sub>60</sub> **19** en 25 mL de tolueno, la disolución se colocó a reflujo y agitación constante durante 1h. Después la disolución se enfrió a temperatura ambiente y se adicionaron 0.38 g (0.17 mmol) del compuesto **29**, disuelto 5 mL de tolueno, 0.013 g (0.042 mmol) de I<sub>2</sub> y 0.02 mL (0.12 mmol) de 1,8-diazabicyclo (5.4.0) undec-7-eno, (DBU) La mezcla de reacción se dejó bajo agitación constante y atmósfera de nitrógeno por 72 h. La fase orgánica fue evaporada y el semisólido resultante fue purificado en columna cromatográfica (sílice gel 70-230), usando como eluyente una mezcla, hexano-diclorometano 80:20. Posteriormente se deja secando 48 h alto vacío, a temperatura de 70°C. El compuesto **31** se obtuvo como un semi-sólido café rojizo y con un rendimiento 21% (0.1 g, 0.013 mmol) (*Esquema 39*).



*Esquema 39*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2924, 2858$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>),  $1739$  (C=O),  $1600, 1461$  (C=C),  $1378$  (C-N),  $1166$  (-C-H),  $1063$  (C-O-C).

**UV-Vis** (THF,  $\lambda$ , nm) = 277, 231, 422.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = -2.08$  (s, ancho, 2H, NH), 0.88 (t, 48H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.4$  Hz), 1.26 (m, 288H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 3.91 (t, 32H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.7$  Hz), 4.61 (s, 16H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.01 (s, 16H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.10 (s, 8H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 6.34 (d, 16H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.0$  Hz), 6.37 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.0$  Hz), 6.40 (t, 8H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.1$  Hz), 6.49 (t, 4H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.2$  Hz), 7.20 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 8.4$  Hz), 7.98 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$   $J = 8.4$  Hz), 8.86 (s, 8H,  $\text{Ar}_{\text{pirrol}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.1$  (16C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 26.1 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (96C,  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (16C,  $\text{CH}_2$ ), 67.1 (4C,  $\text{C}_{60}$ ), 67.4 (4C,  $\text{C}_{60}$ ), 68.0 (20C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 69.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 100.5 (Ar), 100.9 (Ar), 101.1 (Ar), 101.4 (Ar), 105.8 (Ar), 106.0 (Ar), 106.3 (Ar) 125.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 138.5 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 139.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.3 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 143.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.9 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 155.0 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 160.3 ( $\text{C=O}$ ).

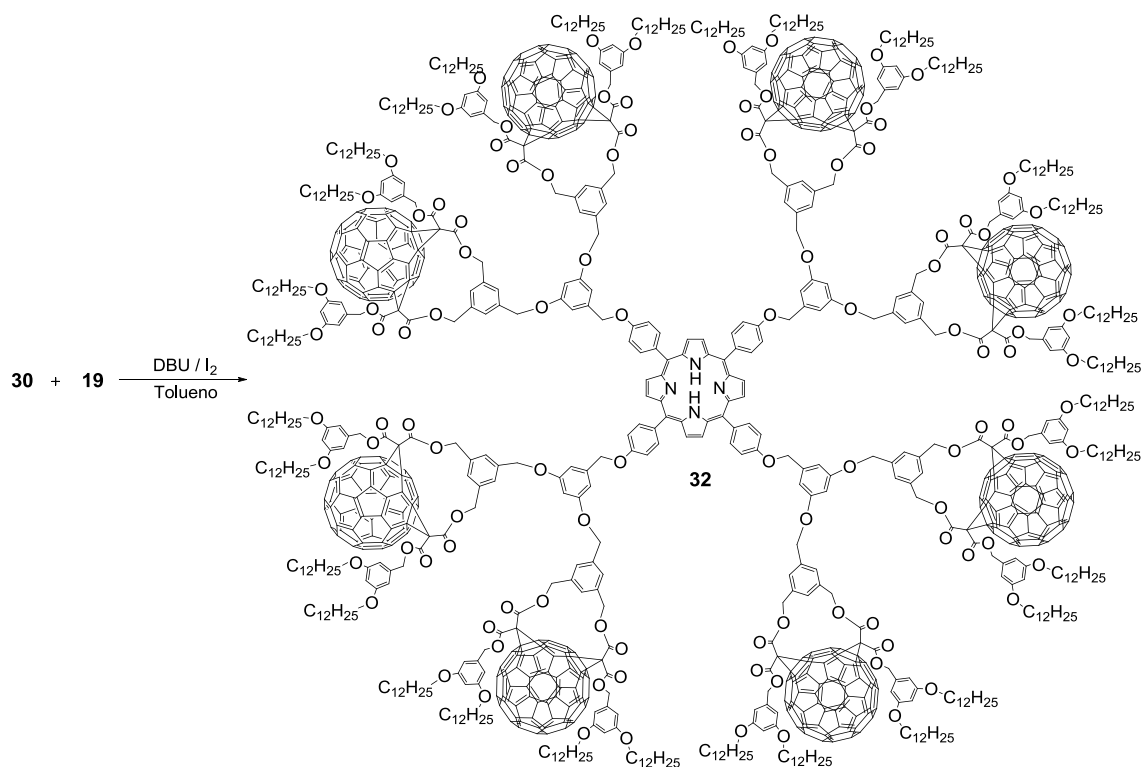
**MALDI-TOF** =  $m/z$  8502 [ $\text{M}^+$ ] (30%), 7782 (10%)

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{592}\text{H}_{502}\text{N}_4\text{O}_{52}$ : C, 83.61; H, 5.95 %

Encontrado: C, 83.63; H, 5.98 %

### 5.7.2 Dendrímero fuleren[60]-Porfirínico de segunda generación (32).

En un matraz se colocó 0.07 g (0.1 mmol) del fulereno  $\text{C}_{60}$  **19**, en 75 mL de tolueno, la disolución se colocó a reflujo y agitación constante durante 1h. Después la disolución se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó 0.13 g (0.0015 mmol) del compuesto **30**, disuelto 15 mL de tolueno, 0.004 g (0.01 mmol) de  $\text{I}_2$  y 0.1 ml (0.04 mmol) de 1,8-diazabicyclo (5.4.0) undec-7-eno, (DBU) La mezcla de reacción se dejó bajo agitación constante y atmósfera de nitrógeno por 5 días. La fase orgánica fue evaporada y el semisólido resultante fue purificado en columna cromatográfica (sílice gel 70-230), usando como eluyente una mezcla, hexano-diclorometano 80:20. El compuesto **32** se obtuvo como un semi-sólido café rojizo y con un rendimiento 18 % (0.12 g, 0.007 mmol) (*Esquema 40*). Se utilizó una muestra analítica para la caracterización del compuesto.



Esquema 40

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2854$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1731 (C=O), 1646, 1460 (C=C), 1379 (C-N), 1270, 1164 (-C-H), 1067 (C-O-C).

**UV-Vis** (THF,  $\lambda$ , nm) = 283, 413, 421.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = -2.85$  (s, ancho, 2H, NH), 0.89 (t, 96H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.45$  Hz), 1.28 (m, 576H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 64,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (t, 64H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.70$  Hz), 4.60 (s, 32H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.03 (s, 32H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.13 (s, 24H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ), 6.34 (d, 32H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.0$  Hz), 6.31 (t, 16H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 2.2$  Hz), 6.36 (t, 8H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.2$  Hz), 6.40 (t, 4H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.1$  Hz), 6.43 (d, 16H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.4$  Hz), 6.46 (d, 32H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.1$  Hz), 6.47 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$   $J = 2.0$  Hz), 7.53 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$ ,  $J = 9.0$  Hz), 7.68 (d, 8H,  $\text{Ar-H}$   $J = 9.0$  Hz), 8.07 (s, 8H,  $\text{Ar}_{\text{pirrol}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.1$  (32C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 26.1 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (192C,  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (32C,  $\text{CH}_2$ ), 67.1 (8C,  $\text{C}_{60}$ ), 67.4 (8C,  $\text{C}_{60}$ ), 68.0 (44C,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 69.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 100.5 (Ar), 100.9 (Ar), 101.1 (Ar), 101.4 (Ar), 105.8 (Ar), 106.0 (Ar), 106.3 (Ar), 125.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 135.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 138.6 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 139.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.4 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.9 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.9 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 155.5 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 161.3 (C=O).

**MALDI-TOF**=  $m/z$  16818 [(M)<sup>+</sup>] (20%), 15378 (8%).

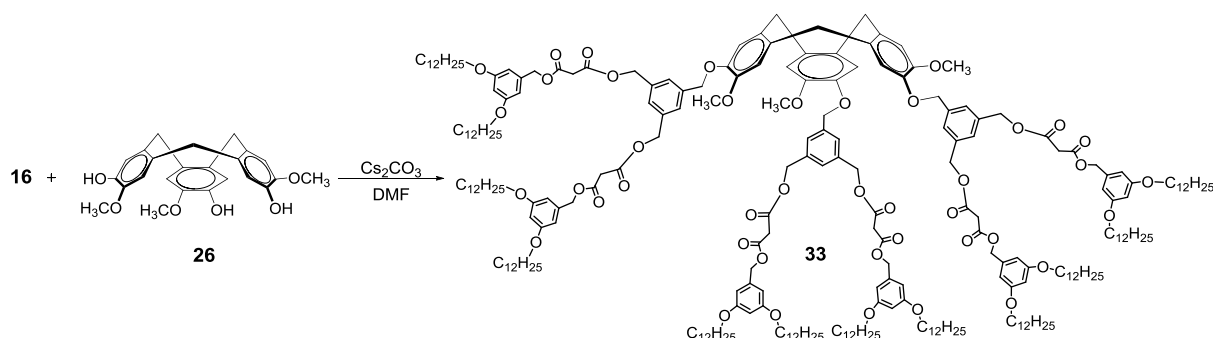
**AE**: Calculado para C<sub>1168</sub>H<sub>998</sub>N<sub>4</sub>O<sub>108</sub>: C, 83.41; H, 5.98 %

Encontrado: C, 83.21; H, 5.57 %

## 5.8 Acoplamiento de los dendrones de primera y segunda generación a la molécula núcleo: Ciclotriveratrileno (CTV)

### 5.8.1 Dendrímero ciclotriveratrilénico de primera generación (33).

Se disolvieron 0.54 g (0.42 mmol) del dendrón clorado **16** y 0.06 g (0.14 mmol) del derivado de ciclotriveratrileno **26** en 10 mL de *N,N*-dimetilformamida. Posteriormente, se adicionaron 0.27 g (0.42 mmol) de carbonato de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ). La mezcla de reacción se dejó a reflujo por 72 h, ésta se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez transcurrido ese tiempo, la mezcla de reacción se filtró, el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo fue purificado en columna cromatografica (sílice gel 70-230), usando como eluyente, hexano. El compuesto **33** se obtuvo como un semi-sólido café oscuro, con un rendimiento 42 % (0.25 g, 0.13 mmol) (*Esquema 41*).



*Esquema 41*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2854$  ( $\text{C-H}_{\text{Ar}}$  y  $\text{C-H}_{\text{Al}}$ ),  $1741$  ( $\text{C=O}$ ),  $1600, 1461$  ( $\text{C=C}$ ),  $1253, 1166$  ( $-\text{C-H}$ ),  $1064$  ( $\text{C-O-C}$ ).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 284, 247.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.88$  (t, 36H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.1$  Hz),  $1.26$  (m, 216H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.70$  (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.45$  (s, 12H,  $\text{O=C-CH}_2\text{-C=O}$ ),  $3.50$  (d, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 13.0$  Hz),  $3.80$  (t, 24H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 5.3$  Hz),  $3.84$  (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ),  $4.61$  (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ),  $4.60$  (d, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 12.0$  Hz),  $5.04$  (s, 12H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ),  $5.08$  (s, 12H,  $\text{ArCH}_2\text{-O}$ ),  $6.35\text{-}6.60$  (m, 27H, Ar-H),  $7.54$  (s, 3H, Ar-H),  $7.70$  (s, 3H, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.1$  (12C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (12C,  $\text{CH}_2$ ), 26.1 (12C,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (12C,  $\text{CH}_2$ ), 29.7 (84 $\text{CH}_2$ ), 36.3 (3C,  $\text{CH}_2$  puente), 44.8 (6C,  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ), 56.1 (3C,  $\text{CH}_3-\text{O}$ ), 68.0 (6C,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ), 70.2 (6C,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ), 71.6 (3C,  $\text{ArCH}_2-\text{OCTV}$ ), 100.6 (Ar), 101.1 (Ar), 104.9 (Ar), 106.2 (Ar), 113.6 (Ar-HCTV), 115.5 (Ar-HCTV), 131.2 (ArCTV- $\text{CH}_2$ puente), 132.4 (ArCTV- $\text{CH}_2$ puente), 137.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 141.3 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 143.8 (Ar-O), 144.2 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 145.2 (Ar-O), 160.4 (C=O), 162.0 (C=O).

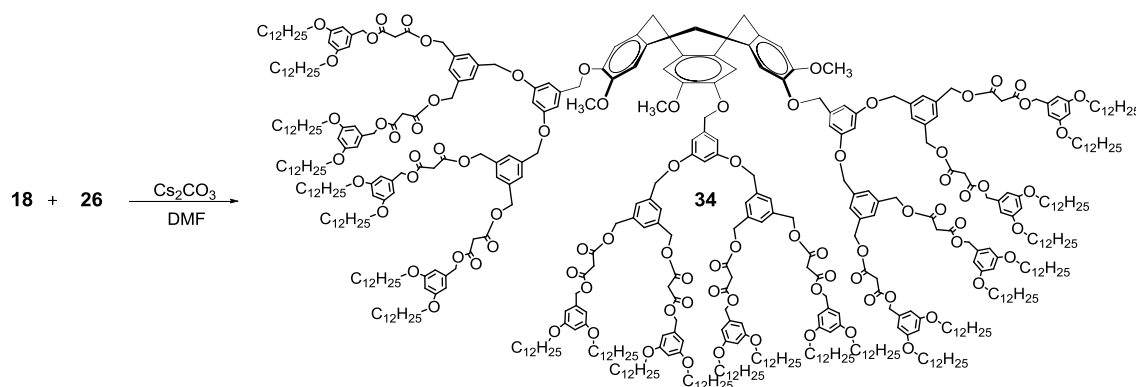
**MALDI-TOF** =  $m/z$  4126 [ $(\text{M})^+$ ] (20%), 2852 (35%)

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{255}\text{H}_{390}\text{O}_{42}$ : C, 74.20; H, 9.52 %

Encontrado: C, 74.46; H, 9.84 %

### 5.8.2 Dendrímero ciclotrimeratrilenico de segunda generación (34).

Se disolvieron 0.76 g (0.30 mmol) del dendrón clorado de segunda generación **18** y 0.04 g (0.10 mmol) del derivado de ciclotrimeratrilenio **26** en 10 mL de DMF. Posteriormente, se adicionaron 0.1 g (0.30 mmol) de carbonato de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ). La mezcla de reacción se dejó a reflujo por 72 h, ésta se monitoreó por cromatografía en capa fina. Una vez transcurrido ese tiempo, la mezcla de reacción se filtró, el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo fue purificado en columna cromatografica (sílice gel 70-230), usando como eluyente, acetato de etilo. El compuesto **34** se obtuvo como un semi-sólido café oscuro, con un rendimiento 31 % (0.33 g, 0.10 mmol) (*Esquema 42*).



*Esquema 42*

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2925, 2854$  (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1740 (C=O), 1599, 1461 (C=C), 1244, 1166 (-C-H), 1063 (C-O-C).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 283, 243.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}} = 0.89$  (t, 72H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.3$  Hz), 1.27 (m, 432H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (m, 48H,  $\text{CH}_2$ ), 3.48 (s, 24H, O=C- $\text{CH}_2$ -C=O), 3.51 (d, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 12.6$  Hz), 3.91 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ -O), 3.94 (t, 48H,  $\text{CH}_2$ -O,  $J = 6.3$  Hz), 4.62 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 4.84 (d, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 11.2$  Hz), 5.02 (s, 24H, Ar $\text{CH}_2$ -O), 5.05 (s, 24H, Ar $\text{CH}_2$ -O), 5.10 (s, 12H, Ar $\text{CH}_2$ -O), 6.41 (t, 12H, Ar-H,  $J = 2.1$  Hz), 6.46 (d, 18H, Ar-H,  $J = 2.4$  Hz), 6.48 (d, 24H, Ar-H,  $J = 2.1$  Hz), 6.51 (t, 9H, Ar-H,  $J = 3.0$  Hz), 7.60 (s, 3H, Ar-H), 7.61 (s, 3H, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 14.1$  (24C,  $\text{CH}_3$ ), 23.0 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 26.1 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (168C,  $\text{CH}_2$ ), 32.0 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 36.5 (3C,  $\text{CH}_2$ puente), 46.4 (12C, O=C- $\text{CH}_2$ -C=O), 56.1 (3C,  $\text{CH}_3$ -O), 66.3 (15C,  $\text{CH}_2$ -O), 68.1 (15C,  $\text{CH}_2$ -O), 100.6 (Ar), 101.0 (Ar), 101.4 (Ar), 105.1 (Ar), 106.5 (Ar), 107.0 (Ar), 112.3 (Ar-H-CTV), 115.6 (Ar-CTV), 132.7 (ArCVT- $\text{CH}_2$ puente), 133.8 (ArCTV- $\text{CH}_2$ puente), 137.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 137.9 (Ar<sub>ipso</sub>), 139.3 (Ar<sub>ipso</sub>), 143.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 145.2 (Ar-O), 160.5 (C=O), 170.8 (C=O).

**MALDI-TOF** =  $m/z$  8208 [ $\text{M}^+$ ] (13%), 5572 (6%)

**AE**: Calculado para  $\text{C}_{507}\text{H}_{774}\text{O}_{84}$ : C, 74.14; H, 9.50 %

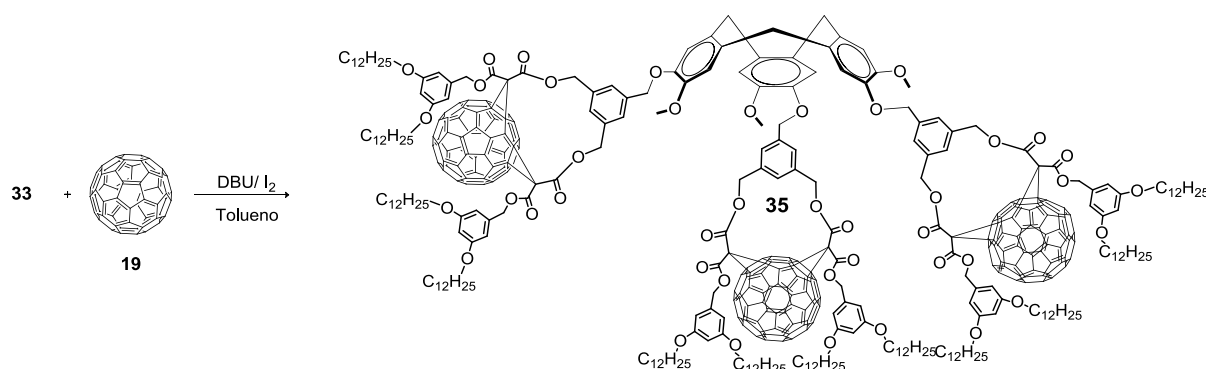
Encontrado: C, 74.27; H, 9.73 %



## 5.9 Ciclopropanación del fulereno C<sub>60</sub> con los dendrímeros ciclotriveratrilénicos.

### 5.9.1 Dendrímero fuleren[60]-Ciclotriveratrilénico de primera generación (35).

En un matraz se colocó 0.01 g (0.012 mmol) de fulereno C<sub>60</sub> **19** en 25 ml de tolueno, la disolución se colocó a reflujo y agitación constante durante 1h. Después la disolución se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó 0.15 g (0.04 mmol) del compuesto **33**, disuelto 5 ml de tolueno, 0.05 g (0.192 mmol) de I<sub>2</sub> y 0.1 ml (0.43 mmol) de 1,8-diazabicyclo (5.4.0) undec-7-eno, (DBU) La mezcla de reacción se dejó bajo agitación constante y atmósfera de nitrógeno por 76 h. La fase orgánica fue evaporada y el semisólido resultante fue purificado en columna cromatográfica (sílice 70-230), usando como eluyente una mezcla, diclorometano-metanol 80:20. El compuesto **35** se obtuvo como un sólido café y con un rendimiento 26 % (0.06 g, 0.01 mmol) (*Esquema 43*). Se envió una muestra analítica para la caracterización del compuesto.



*Esquema 43*

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Película, cm<sup>-1</sup>) = 2925, 2854 (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1733 (C=O), 1600, 1459 (C=C), 1164(-C-H), 1067 (C-O-C).

**UV-Vis** (THF, λ, nm) = 248.

**RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ<sub>H</sub>= 0.85 (t, 36H, CH<sub>3</sub>, J= 6.1 Hz), 1.23 (m, 216H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 3.40 (d, 3H, CH<sub>2</sub>, J= 13.1 Hz), 3.87 (t, 24H, CH<sub>2</sub>-O, J= 6.0 Hz), 3.90 (s,

9H, CH<sub>3</sub>-O), 4.60 (s, ancho 6H, CH<sub>2</sub>-O Puente y 3H, CH<sub>2</sub>), 5.03 (s, 24H, CH<sub>2</sub>-O, ArCH<sub>2</sub>-O), 6.33-6.50 (m, 27H, Ar-H), 7.53 (s, 3H, Ar-H), 7.60 (s, 3H, Ar-H).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ<sub>C</sub>=14.2 (12C, CH<sub>3</sub>), 22.8 (12C, CH<sub>2</sub>), 26.1 (12C, CH<sub>2</sub>), 26.2 (12C, CH<sub>2</sub>), 29.4 (12C, CH<sub>2</sub>), 29.8 (72C, CH<sub>2</sub>), 32.0 (12C, CH<sub>2</sub>), 37.3 (3C, CH<sub>2</sub>puente), 56.3(3C, CH<sub>3</sub>-O), 66.8 (C<sub>60</sub>), 67.0 (C<sub>60</sub>), 68.1 (15C, CH<sub>2</sub>-O), 69.5 (C<sub>60</sub>), 100.6 (Ar), 101.0 (Ar), 101.1 (Ar), 101.5 (Ar), 105.1 (Ar), 106.3 (Ar), 106.5 (Ar), 125.1 (C<sub>60</sub>), 126.7 (C<sub>60</sub>), 126.7 (C<sub>60</sub>), 128.9 (C<sub>60</sub>), 130.9 (Ar-CH<sub>2</sub>), 132.4 (Ar-CH<sub>2</sub>), 133.8 (C<sub>60</sub>), 135.3 (C<sub>60</sub>), 136.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 137.5(C<sub>60</sub>), 137.6 (C<sub>60</sub>), 138.1 (C<sub>60</sub>), 138.2 (C<sub>60</sub>), 138.4 (C<sub>60</sub>), 139.0 (C<sub>60</sub>), 139.3 (C<sub>60</sub>), 140.7 (C<sub>60</sub>), 141.3 (C<sub>60</sub>), 142.2 (C<sub>60</sub>), 142.6 (C<sub>60</sub>), 143.4 (Ar<sub>ipso</sub>), 143.5 (C<sub>60</sub>), 143.9 (C<sub>60</sub>), 144.2 (Ar-O OR C<sub>60</sub>), 144.6 (C<sub>60</sub>), 144.7 (C<sub>60</sub>), 144.8 (C<sub>60</sub>), 145.4 (Ar-O OR C<sub>60</sub>), 145.6 (C<sub>60</sub>), 145.7 (C<sub>60</sub>), 145.8 (C<sub>60</sub>), 145.9 (C<sub>60</sub>), 146.3 (C<sub>60</sub>), 146.4 (C<sub>60</sub>), 146.6 (C<sub>60</sub>), 147.0 (C<sub>60</sub>), 147.3 (C<sub>60</sub>), 147.8 (C<sub>60</sub>), 148.1 (C<sub>60</sub>), 155.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.4 (C=O), 165.5 (C=O)

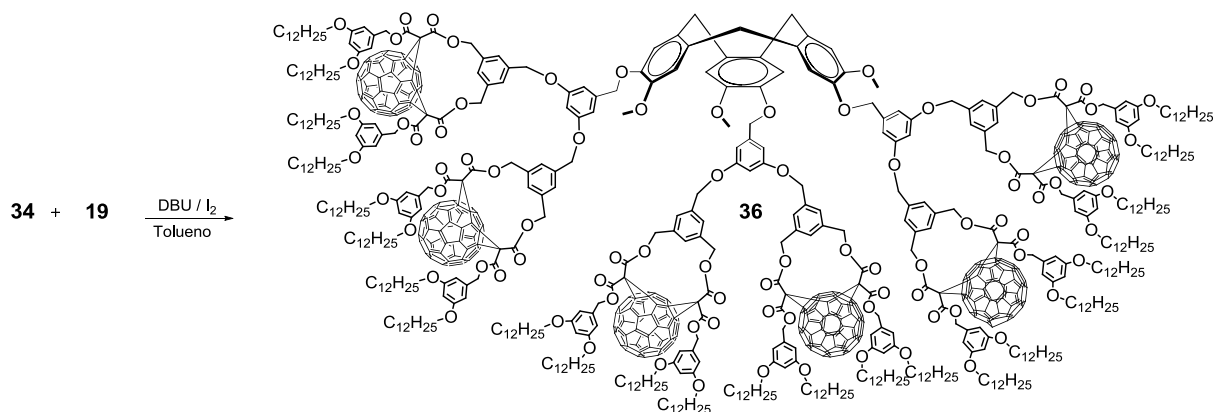
**MALDI-TOF**= *m/z* 6276[(M)<sup>+</sup>], 6299 [M+Na]<sup>+</sup> (18%), 5556 (4%)

**AE**: Calculado para C<sub>435</sub>H<sub>378</sub>O<sub>42</sub>: C, 83.23; H, 6.07 %

Encontrado: C, 83.25; H, 6.09 %

### 5.9.2 Dendrímero fuleren[60]-Ciclotriveratrilénico de segunda generación (36).

En un matraz se colocaron 0.01 g (0.012 mmol) de fulereno C<sub>60</sub> **19** en 25 ml de tolueno, la disolución se colocó a reflujo y agitación constante durante 1h. Después la disolución se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó 0.15 g (0.04 mmol) del compuesto **34**, disuelto 5 ml de tolueno, 0.05 g (0.192 mmol) de I<sub>2</sub> y 0.1 ml (0.43 mmol) de 1,8-diazabicyclo (5.4.0) undec-7-eno, (DBU) La mezcla de reacción se dejó bajo agitación constante y atmósfera de nitrógeno por 76 h. La fase orgánica fue evaporada y el semisólido resultante fue purificado en columna cromatográfica (sílice 70-230), usando como eluyente una mezcla, diclorometano-metanol 80:20. El compuesto **36** se obtuvo como un sólido café y con un rendimiento 26 % (0.06 g, 0.01 mmol) (*Esquema 44*). Se envió una muestra analítica para la caracterización del compuesto.



Esquema 44

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ) = 2925, 2854 (C-H<sub>Ar</sub> y C-H<sub>Al</sub>), 1740 (C=O), 1599, 1461 (C=C), 1244, 1166(-C-H), 1063 (C-O-C).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda$ , nm) = 247.

**RMN <sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta_{\text{H}}$  = 3.49 (d, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 12.90 Hz), 3.85 (s, 9H, O- $\text{CH}_3$ ), 4.70 (d, 3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 13.10 Hz), 4.83 (s, 6H,  $\text{CH}_{2\text{puente}}$ ), 5.07 (s, 48H, Ar $\text{CH}_2$ -O), 5.11 (s, 12H, Ar- $\text{CH}_2$ -O), 6.37-6.58 (m, 63H, Ar-H), 7.58 (s, 3H, Ar-H), 7.63(s, 3H, Ar-H).

**RMN <sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta_{\text{C}}$  = 14.0 (24C,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 26.1 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 26.2 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 29.7 (144C,  $\text{CH}_2$ ), 32.0 (24C,  $\text{CH}_2$ ), 38.0 (3C,  $\text{CH}_{2\text{puente}}$ ), 56.1(3C,  $\text{CH}_3$ -O), 66.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 66.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 68.3 (33C,  $\text{CH}_2$ -O), 69.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 100.6 (Ar), 100.7(Ar), 101.0 (Ar), 101.1 (Ar), 101.5 (Ar), 105.5 (Ar), 105.8(Ar), 106.1 (Ar), 106.3 (Ar), 113.2(Ar-H-CTV), 114.0(ArH-CTV), 125.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 126.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 127.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 128.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 131.4 (Ar- $\text{CH}_2$ ), 132.3 (ArCTV- $\text{CH}_{2\text{puente}}$ ), 133.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 135.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.6 (Ar<sub>ipso</sub>), 137.0( $\text{C}_{60}$ ), 137.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 138.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 138.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 139.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 139.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 143.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.9 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.2 (Ar-O OR  $\text{C}_{60}$ ), 145.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.5 (Ar-O OR  $\text{C}_{60}$ ), 145.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.9 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 155.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 158.2 (C=O), 158.4 (C=O)

**MALDI-TOF** =  $m/z$  12534 [(M)<sup>+</sup>], 12557 [M+Na]<sup>+</sup> (9%), 11094 (6%).

**AE:** Calculado para  $\text{C}_{869}\text{H}_{750}\text{O}_{84}$ : C, 83.2; H, 6.04 %

Encontrado: C, 83.30; H, 6.06 %

## *Capítulo VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS*

---

## 6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

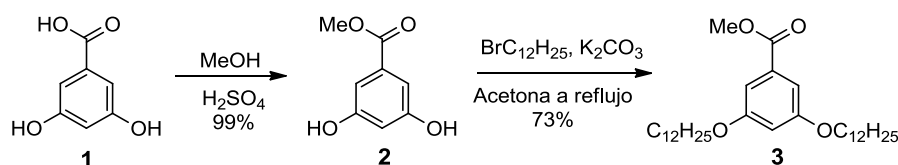
El diseño y la síntesis de macromoléculas; en particular los fuleren-dendrimeros son actualmente de considerable interés en el área de los materiales. En particular por su inusual química y sus propiedades físicas, es que los fuleren-dendrimeros son buenos candidatos para obtener sistemas del tipo Donador-Aceptor cuando se encuentra unido a porfirina o bien tener compuestos que presenten un carácter mesogénico al unirlos a un ciclotriveratrileno como molécula centro. En el presente trabajo de investigación nosotros iniciamos nuestra síntesis con la obtención de los dendrones activados a partir del ácido 3,5-dihidroxibenzoico.

### 6.1 Obtención del dendrón activado de generación cero.

Para la obtención de los dendrones de primera generación mediante una síntesis convergente fue necesario generar el dendrón de generación cero, para después mediante una reacción de esterificación con el diol correspondiente obtener los bismalonatos de primera generación.

#### 6.1.1 Síntesis del 3,5-didodeciloxibenzoato de metilo (3).

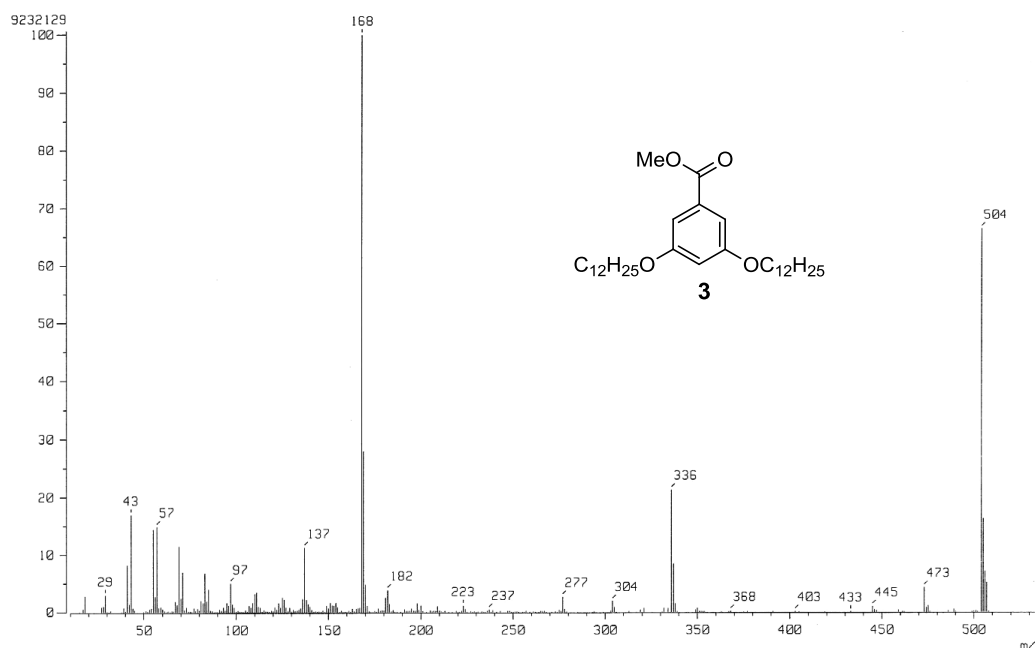
Para la síntesis de los dendrimeros, se partió del ácido de 3,5-dihidroxibenzoico **1**, como materia prima, el cual mediante una esterificación de Fischer condujo al éster **2**. Éste que bajo las condiciones de la reacción de Williamson, permitió obtener el compuesto alquilado **3**, con un rendimiento de 73 %; como se muestra en el esquema 45.



**Esquema 45.** Obtención del 3,5-didodeciloxibenzoato de metilo (**3**)

La obtención de este compuesto **3** se confirmó por espectrometría de masas utilizando la técnica de impacto electrónico (*Figura 6.38*), en donde se puede observar al ión molecular [M]<sup>+</sup> de 504 *m/z* (65%), el pico con 336 *m/z* (21%) que corresponde a [M-168]<sup>+</sup> a la pérdida

de una cadena alifática, el pico base con 168  $m/z$  (100%), que corresponde a la pérdida de las dos cadenas alifáticas  $[M-336]^+$ .



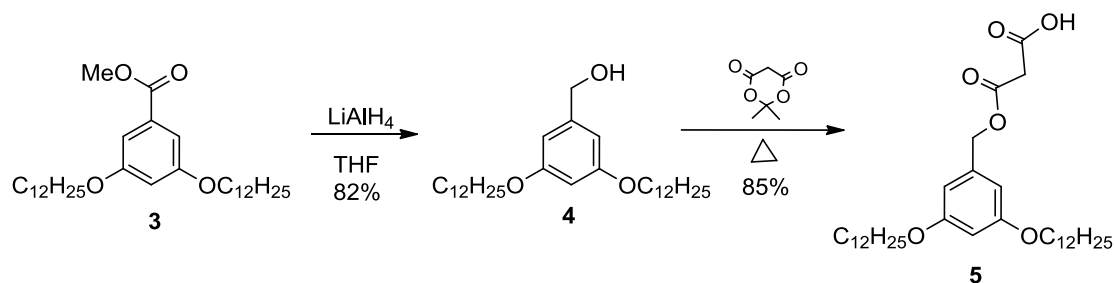
**Figura 6.38.** Espectro de masas del compuesto **3**, mediante ionización electrónica

Adicionalmente se confirmó la estructura del compuesto **3** mediante resonancia magnética nuclear de hidrógenos (RMN  $^1H$ ). En el espectro se observó una señal a 0.88 ppm asignado a los protones del grupo metilo de las cadenas alifáticas, con constante de acoplamiento de 6.8 Hz, mientras que a 1.26 y 1.80 ppm se observaron dos señales anchas correspondientes a los protones de los grupos metilenos de la cadena alifáticas, en 3.89 ppm se observó un singulete que corresponde a los protones del metilo del éster; en 3.96 ppm se observó un triplete que corresponde a los protones de los grupos metileno de las cadenas alifáticas unido al oxígeno. Para los protones del anillo aromático se observaron un triplete y un doblete a 6.63 y a 7.16 ppm con constantes de acoplamiento de 2.4 Hz y de 2.2 Hz respectivamente

### 6.1.2 Síntesis del ácido 3-(3,5-bis(dodeciloxi)benciloxi)-3-oxopropanoico (**5**).

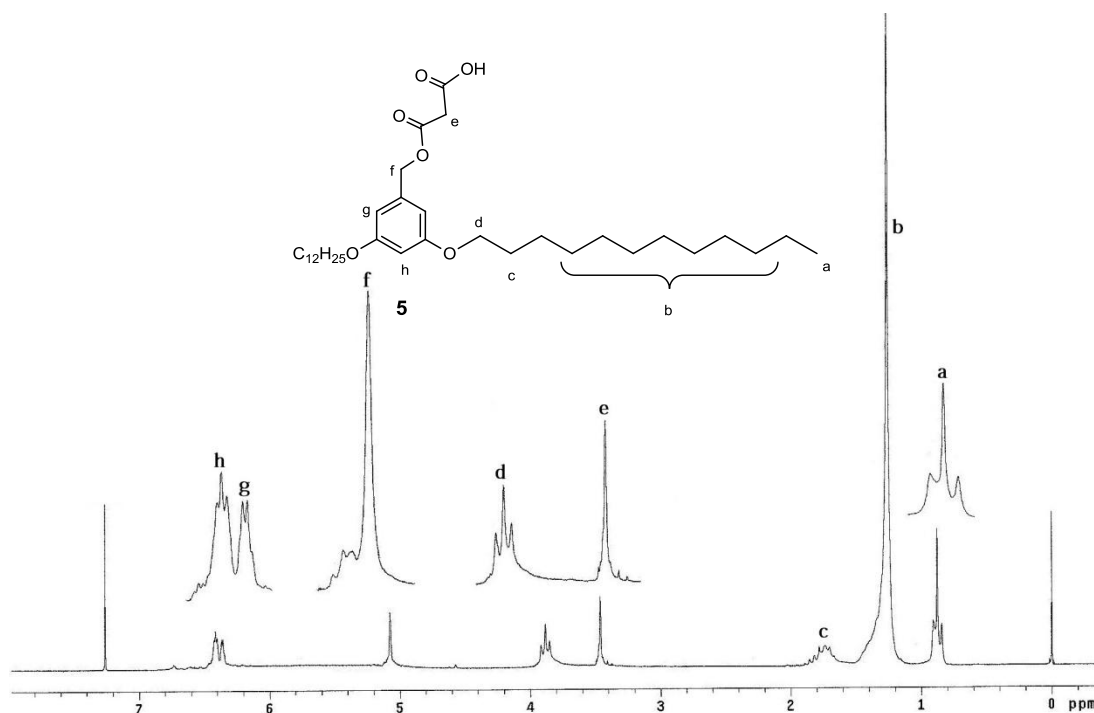
Posteriormente se efectuó la reducción del grupo éster del compuesto **3**, con hidruro de litio-aluminio en THF para obtener el alcohol de generación cero. Posteriormente este se hizo

reaccionar con el 2,2-dimetil-1,3-dioxan-4,6-diona (ácido de Meldrum) para finalmente obtener el ácido 3-(3,5-bis(dodeciloxi)benciloxi)-3-oxopropanoico **5**, con un rendimiento de 85% como se muestra en el esquema 46.



**Esquema 46.** Obtención del ácido 3 (3,5-bis(dodeciloxi)benciloxi)-3-oxopropanoico **5**

El compuesto **5** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de hidrógenos (RMN  $^1\text{H}$ ). En el espectro (*Figura 6.39*), se puede observar en 0.88 ppm un triplete asignado a los grupos  $\text{CH}_3$  de la cadena alifática, con una constante de acoplamiento  $J = 6.4$  Hz, dos múltipletes a 1.26 y 1.75 ppm asignados a los metilenos de la cadena alifática, mientras que los metilenos unidos a oxígeno se observaron como una señal triple a 3.90 ppm con una constante de acoplamiento  $J = 6.4$  Hz. Una señal simple a 3.50 ppm fue asignado al metileno de unión entre los carbonilos; para el metileno unido a oxígeno se observa una señal en 5.10 ppm, mientras que las señales correspondientes a los protones aromáticos se observaron como un doblete en 6.40 ppm y un triplete en 6.47 ppm, con constantes de acoplamiento  $J = 2.2$  Hz y  $J = 2.2$  Hz respectivamente, debida por la interacción orto y para que presentan estos dos protones.

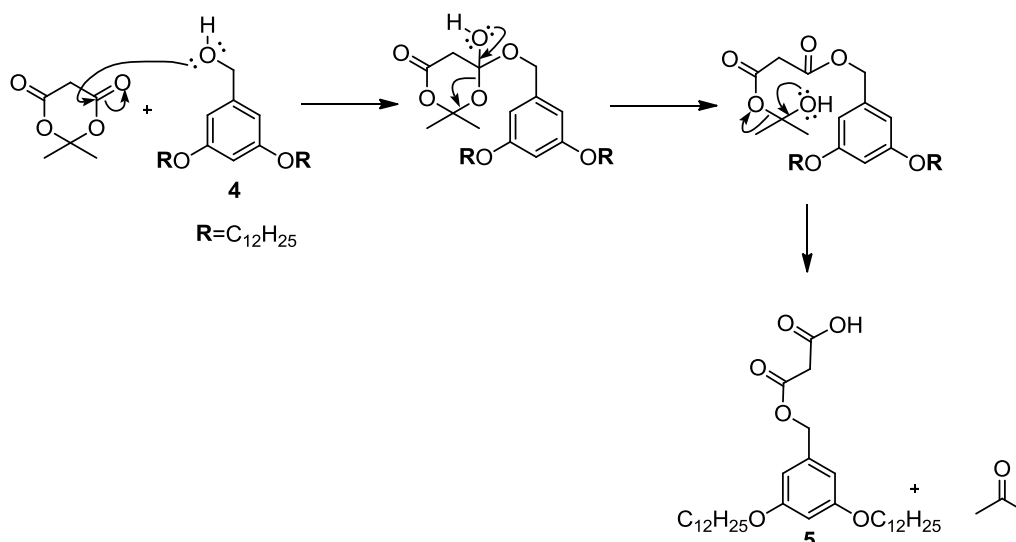


**Figura 6.39.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **5**, en  $\text{CDCl}_3$ .

El peso molecular del compuesto **5** fue confirmado por espectrometría de masas utilizando la técnica de impacto electrónico, en donde se puede observar al ión molecular  $[\text{M}]^{+\bullet}$  de  $562\ m/z$  (3.4%), el pico con  $518\ m/z$  (96%) que corresponde a  $[\text{M}-44]^+$  a la pérdida de  $\text{CO}_2$ , el pico con  $476\ m/z$  (38%), que corresponde a la pérdida de  $[\text{M}-87]^+$  del 1,4 dicarbonílico, el pico base con  $140\ m/z$  (100%) que corresponde a la pérdida de las dos cadenas alifáticas.

El mecanismo propuesto para la obtención del derivado del éster malónico, se inicia con el ataque nucleofílico del par de electrones libres del alcohol bencílico al carbono electrofílico del carbonilo, que genera la formación del éster, posteriormente el oxígeno cede un par de electrones para formar la ligadura doble del carbonilo y generar la apertura del ciclo, la carga negativa del oxígeno resultante se estabiliza con el protón liberado y nuevamente el oxígeno cede un par de electrones para generar la ligadura doble del carbonilo y generar la ruptura del enlace carbono oxígeno, obteniéndose el producto deseado **5** (*Esquema 47*).





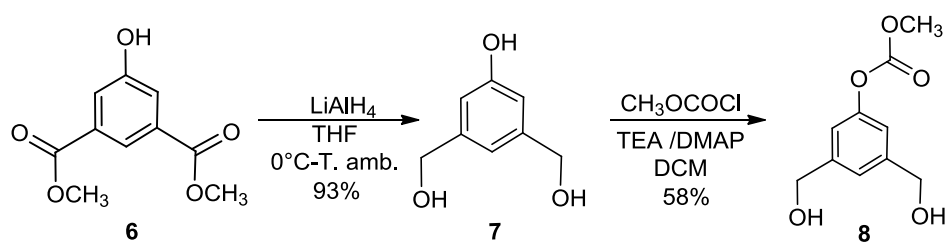
**Esquema 47.** Mecanismo de reacción para la obtención del ácido 3 (3,5-bis(dodeciloxi)enciloxi)-3-oxopropanoico (**5**)

Para la obtención de los compuestos denominados pinza, o dioles se partió de dos alcoholes diferentes, uno bencílico y el otro fenólico, por lo que se realizó una protección selectiva distinta para ambos.

## 6.2 Obtención de los compuestos tipo pinza.

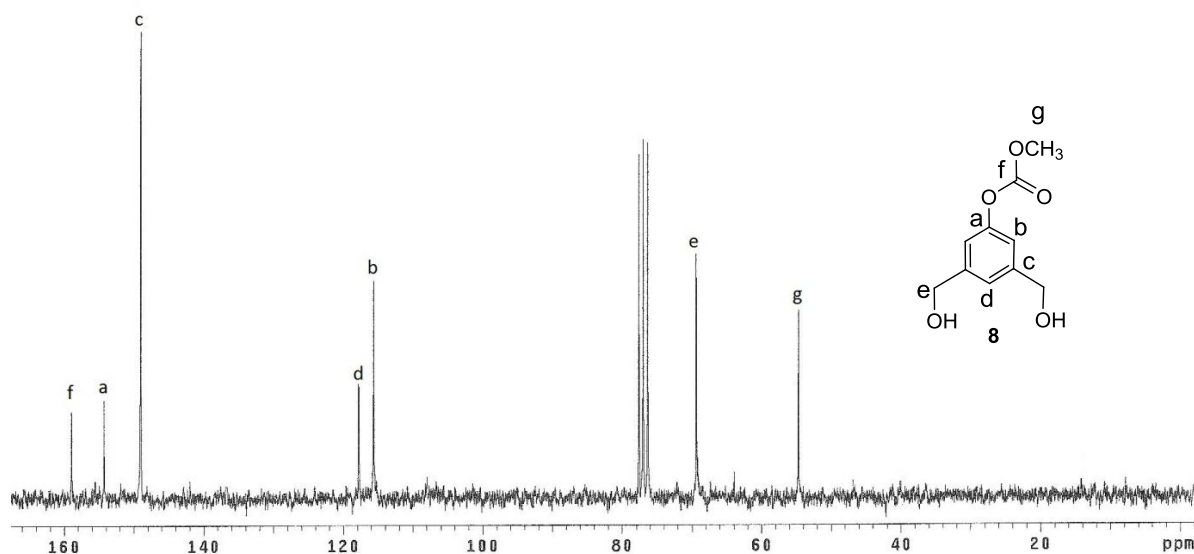
### 6.2.1 Fenil-3,5-bis(hidroximetilen) carbonato de metilo (**8**).

Para la obtención del compuesto denominado pinza se comenzó con la reducción de los esteroides del 5-(hidroxi) isoftalato de metilo **6** con hidruro de litio y aluminio en THF para obtener el correspondiente alcohol **7**, con rendimiento del 93%. Una vez obtenido el triol **7** se procedió a la protección del alcohol fenólico con el cloroformiato de metilo y como base trietilamina, y como agente catalizador 4-dimetilaminopiridina. Así, el fenil 3,5-bis(hidroximetilen) carbonato de metilo fue obtenido en rendimientos del 58% (*Esquema 48*).



**Esquema 48.** Obtención de compuesto pinza **8**

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 6.40), del compuesto **8** se puede observar una señal en 54.7 ppm asignada al carbono unido al grupo metilo del éster, en 69.4 ppm una señal correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2$ , en 115.6 y 117.8 ppm se observan dos señales que corresponden a los carbonos del anillo aromático, mientras que en 149.9, 137.0 y 155.6 ppm se observaron las señales de los carbonos ipso y por último, la señal del carbono del grupo carbonilo se observó en 159.0 ppm.

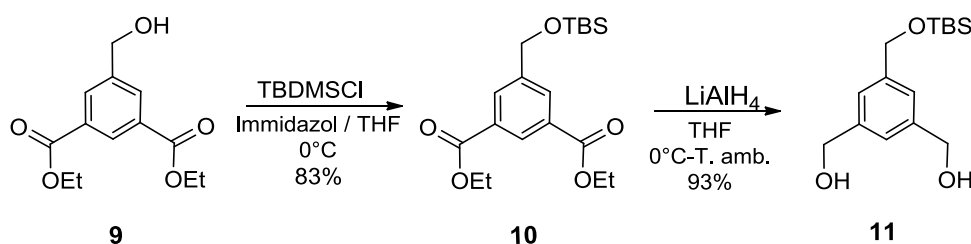


**Figura 6.40.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **8**, en  $\text{MeOH-d}_4$

La obtención del compuesto **8**, fue confirmada por espectrometría de masas, en donde se observó el ión molecular  $[\text{M}]^{++}$  de 212  $m/z$  (52.0%), el pico base con 179  $m/z$  (100%) que corresponde a la pérdida del metilo del grupo carbonato. Por otro lado en el espectro de infrarrojo se observó una banda ancha correspondiente a los grupos hidroxilo y aparece, alrededor de  $3032\text{ cm}^{-1}$ .

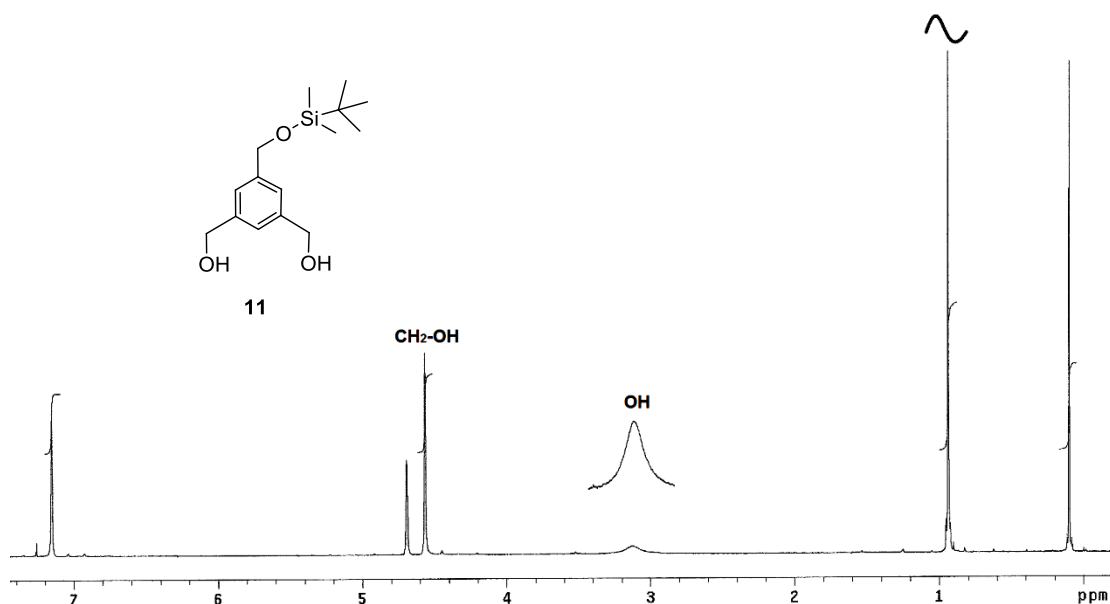
### 6.2.2 5-(((3-ter-butildimetilsilil)oxi)metilen)-1,3-fenilen) dimetanol (11).

El alcohol bencílico del 5-(hidroximetil) isoftalato de dietilo **9**, se protegió con cloruro de *ter*-butildimetilsililo utilizando como base 1*H*-imidazol en THF anhidro, obteniéndose el compuesto **10**, con un rendimiento del 83%. Posteriormente se procedió a la reducción de los grupos esterés mediante el uso de hidruro de litio y aluminio en THF. Obteniéndose el 5-(((*ter*-butildimetilsilil)oxi)metilen)-1,3-fenilen)-dimetanol **11**, con un rendimiento del 93% (*Esquema 49*).



*Esquema 49. Ruta sintética para la obtención del compuesto pinza 11*

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (*Figura 6.41*), para el compuesto **11** se puede observar un singlete a 0.09 ppm la cual fue asignado a los protones del metilo unidos al silicio, el singlete en 0.94 ppm fue asignado a los protones del grupo *ter*butilo, mientras que los protones de los grupos metilenos unidos a oxígeno se observan en 4.56 y 4.70 ppm. Los tres protones aromáticos se observan como una señal simple en 7.15 ppm.



*Figura 6.41. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 11, en  $\text{CDCl}_3$*

La confirmación de la estructura del compuesto **11** se realizó a través de su espectro de infrarrojo, en donde se observó una banda en  $3338\text{ cm}^{-1}$  característica de la presencia de

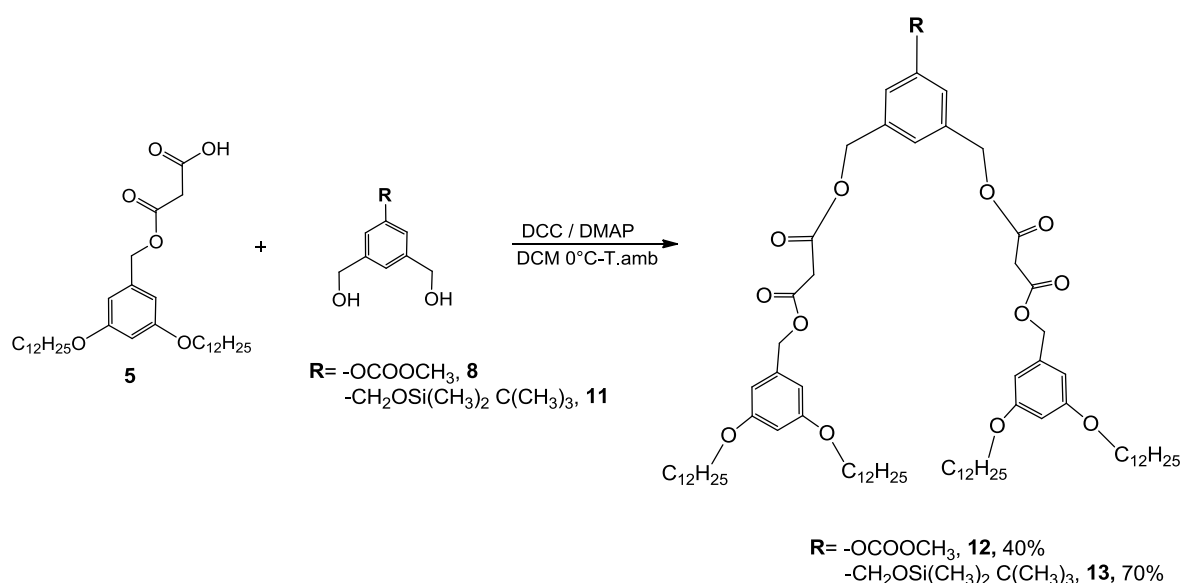
grupos hidroxilos, así como la banda en  $1255\text{ cm}^{-1}$ , asignada a los estiramientos simétricos de los enlaces de  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  y la banda en  $1031\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de alargamiento de los enlaces Si-O-C. El peso molecular fue corroborado por espectrometría de masas, en donde se observó un pico en  $282\text{ m/z}$  correspondiente al ión molecular del compuesto **11**.

Una vez obtenidos y caracterizados los dioles **8** y **11**, así como el ácido 3-(3,5-bis(dodeciloxi)benciloxi)-3-oxopropanoico **5**, se procedió a la obtención de los bismalonatos o dendrones de primera generación.

### 6.3 Obtención de los dendrones activados de primera y segunda generación.

#### 6.3.1 Formación de Bismalonatos de primera generación (dendrones 12 y 13).

El acoplamiento de los dioles **8**, **11** y el ácido 3-(3,5-bis(dodeciloxi)benciloxi)-3-oxopropanoico **5**, permitió obtener los dendrones de primera generación, a través de una esterificación tipo Steglich utilizando diciclohexilcarbodiimida (DCC), como agente acoplador y como catalizador 4-dimetilaminopiridina (DMAP), utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, como se muestra en el esquema 50. Los compuestos **12** y **13** se obtuvieron con rendimientos del 40 y 70 % respectivamente.



*Esquema 50. Síntesis de los dendrones de primera generación.*

Las estructuras de los bismalonatos **12** y **13** fueron confirmadas mediante RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 6.42). En el espectro del compuesto **13** (Figura 6.42b), se observan dos singuletes en 0.10 ppm asignados a los protones de los grupos metilo unidos a silicio y en 0.94 ppm asignada a los protones del grupo *ter*-butilo. Además, se observa un triplete en 0.88, y dos multipletes en 1.26, 1.76 asignados a los protones de los grupos metilo y metilenos de la cadena alifática, respectivamente y en 3.92 ppm un triplete, asignado a los metilenos unidos a oxígeno, mientras que los grupos  $\text{CH}_2$  bencílicos de unión se observan dos singuletes en 5.06 y 5.10 ppm. Los protones aromáticos de los anillos terminales se observaron como un doblete y triplete en 6.40 y 7.20 ppm y para el caso de los protones aromáticos de los anillos internos se observaron un doblete y triplete en 6.50 y 7.30 ppm.

Para el bismalonato **12** (Figura 6.42a) adicionalmente se observa un singulete a 3.76 ppm asignada a los protones del grupo carbonato de metilo.

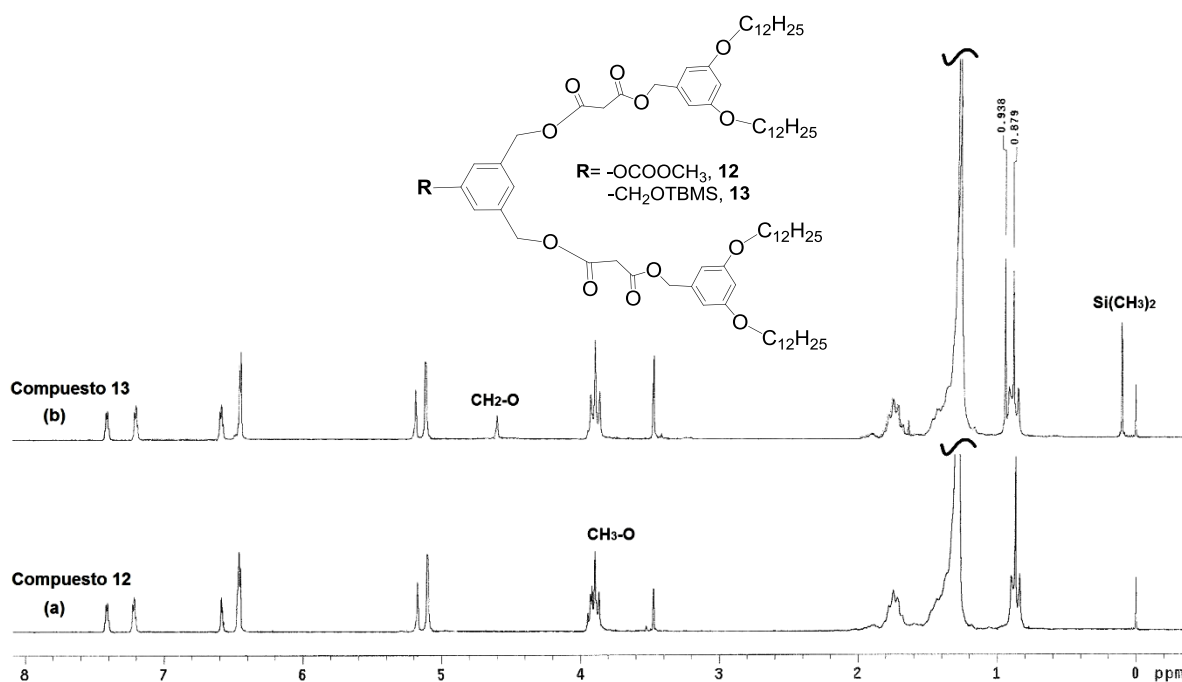
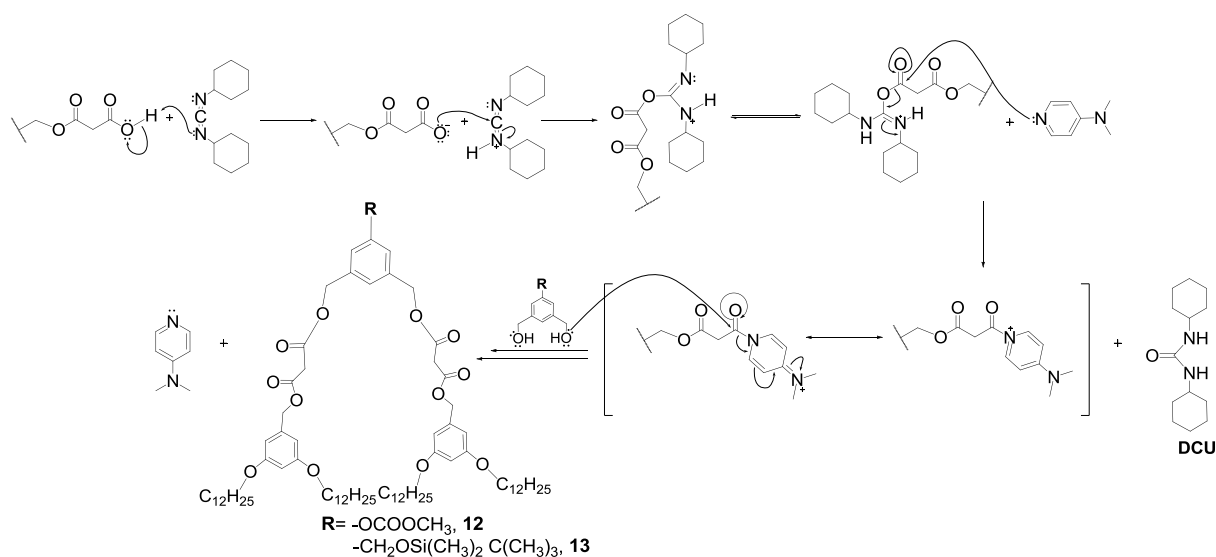


Figura 6.42. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos **12** (a) y **13** (b), en  $\text{CDCl}_3$

El primer paso en el mecanismo de la reacción de esterificación de Steglich (Esquema 51) es la abstracción del protón del ácido carboxílico por parte de DCC formando como intermediario *O*-acilurea, la cual ofrece una reactividad similar al correspondiente anhídrido carboxílico. Posteriormente la DMAP al ser un nucleófilo mas fuerte que el alcohol, está va a reaccionar con la *O*-acilurea generando una amida reactiva, la cual al ser atacada por el par de electrones del oxígeno del alcohol y la subsecuente ruptura del enlace C-N, nos generara el

éster correspondiente. Se dice que la DMAP actúa como un agente de transferencia de acilo. Finalmente un segundo ataque por parte del alcohol hacia otra molécula de intermediario de amida reactiva, genera el bismalonato correspondiente **12** y/o **13**.

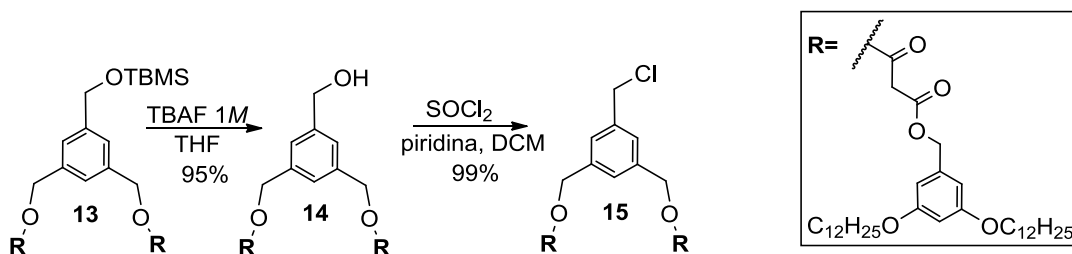


**Esquema 51.** Mecanismo de reacción para la obtención de los bismalonatos de primera generación

Una vez obtenidos y caracterizados los compuestos **12** y **13** se procedió a realizar la desprotección selectiva, lo que permitirá obtener los dendrones activados de primera generación.

### 6.3.2 Síntesis del dendrón activado de primera generación (**15**).

El compuesto **13**, fue desprotegido utilizando fluoruro de tetra-*n*-butil amonio 1M en THF seco. Obteniéndose el alcohol **14**, con un rendimiento del 95%. Posteriormente se procedió a la cloración de este utilizando como agente clorante el cloruro de tionilo y como base piridina; obteniéndose el compuesto clorado **15**, con un rendimiento del 99 % (*Esquema 52*).



**Esquema 52.** Ruta sintética para la obtención del dendrón clorado de primera generación **15**

Los compuestos **14** y **15** fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo. En el espectro de IR para el compuesto **14**, se observó la banda característica del grupo  $\text{-OH}$  a  $3431\text{ cm}^{-1}$ , la cual desaparece para el compuesto **15** como se puede observar en el espectro IR (Figura 6.43), por lo que puede concluir que se llevó a cabo la cloración del bismalonato de primera generación. Adicionalmente, se observa la banda correspondiente a los grupo  $\text{C=O}$  alrededor de  $1744\text{ cm}^{-1}$ , así como una banda ancha correspondiente al grupo  $\text{C-Cl}$  en  $833\text{ cm}^{-1}$ . De igual manera podemos observar las bandas de absorción de  $\text{C-H}$  de los anillos aromáticos y las cadenas alifáticas en  $2925$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$ .

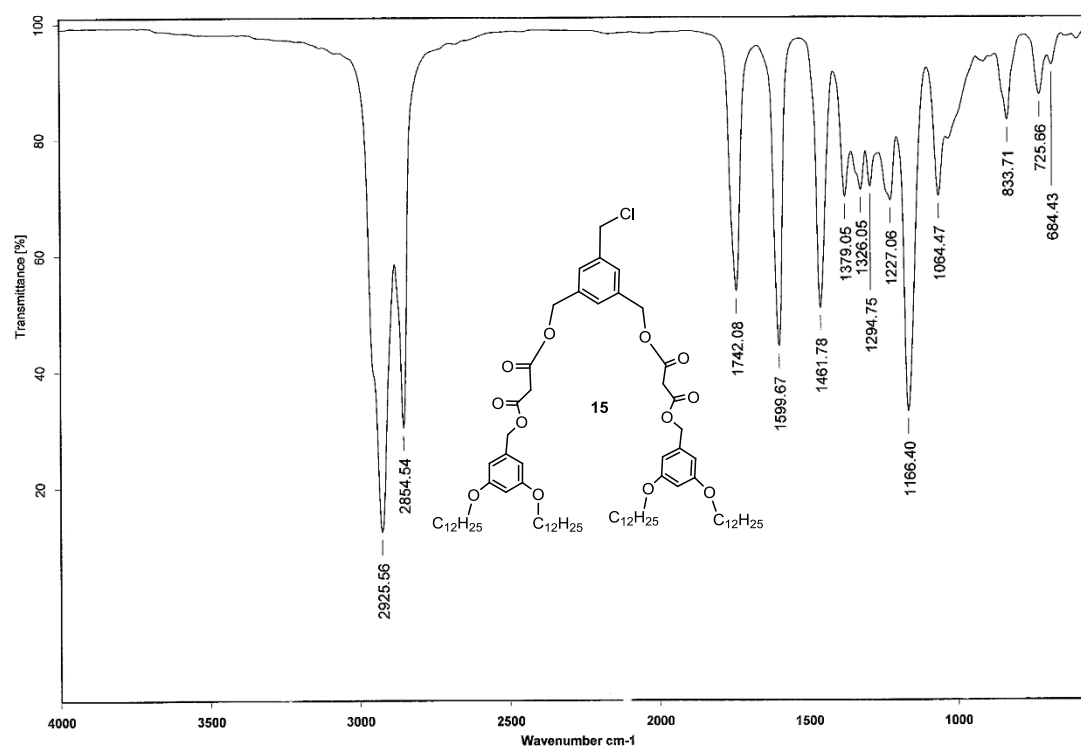
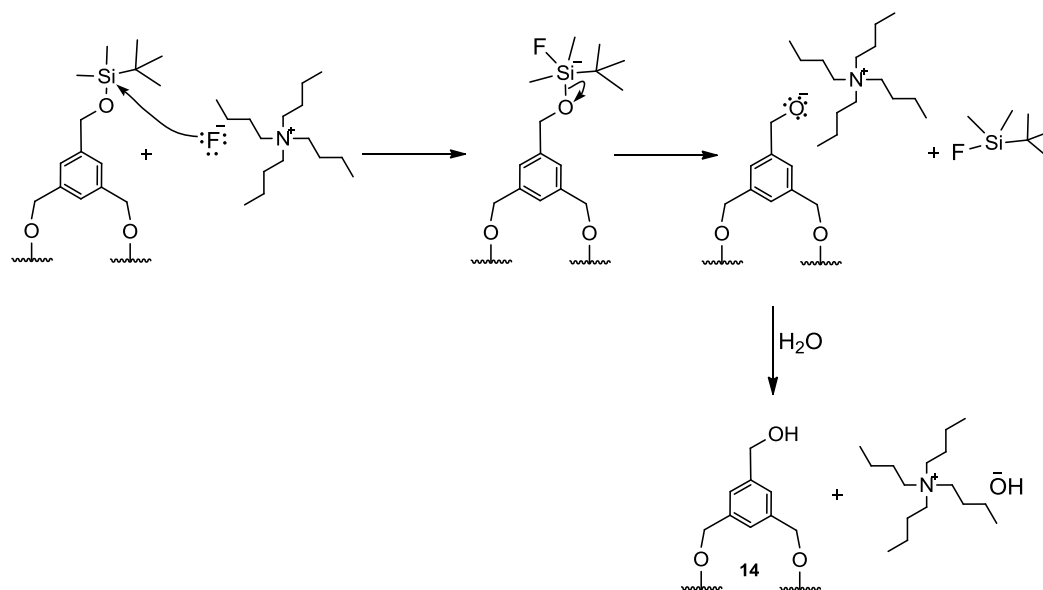


Figura 6.43. Espectro de Infrarrojo del dendrón activado **15**

Adicionalmente, la obtención de los compuestos **14** y **15** fue confirmada por espectrometría de masas mediante ionización por ESI, se observó un pico a  $1256\text{ m/z}$  (55%), correspondiente al peso molecular de la primera generación **14** y para el caso del dendrón activado de primera generación **15**, se observó la presencia del ión molecular con un átomo de hidrogeno a  $1275\text{ m/z}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ , (51%).

El mecanismo propuesto para la desprotección del silil éter procede de forma altamente quimioselectiva, se inicia con el ataque del anión de fluoruro procedente de la sal de fluoruro de *ter*-butilamonio, el enlace que forma con el silicio ( $\text{Si-F}$ ) es uno de los enlaces covalentes

más fuertes, lo que conlleva a la formación del correspondiente fluorosilano. El otro producto de esta reacción es la sal del anión alcóxido ( $\text{RO}^-\text{M}^+$ ). Para obtener el respectivo alcohol **14**, ocurre una reacción ácido-base para generar la protonación del anión alcóxido (*Esquema 53*).



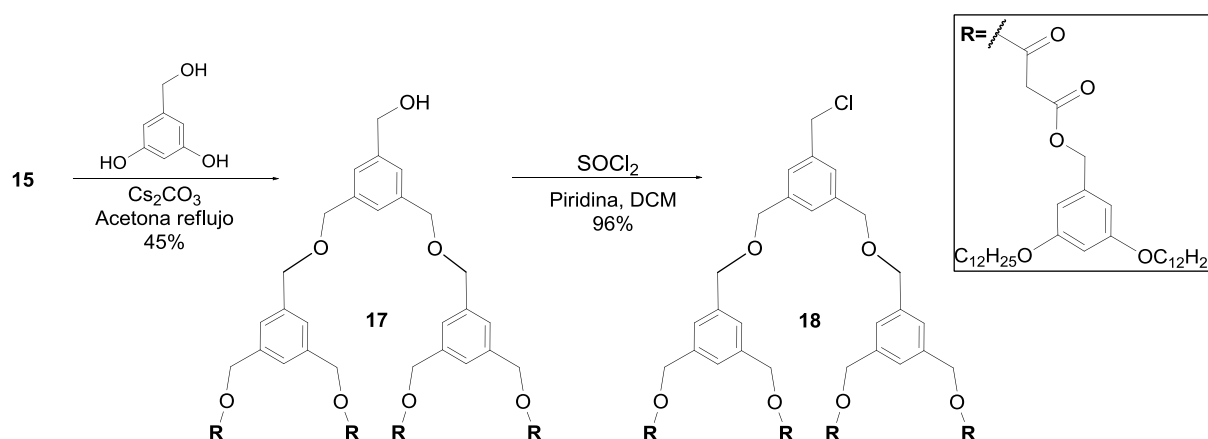
*Esquema 53. Mecanismo desprotección del silil éter, para la obtención del alcohol 14*

Una vez caracterizado el dendrón activado de primera generación por las diferentes técnicas espectroscópicas, se procedió a realizar la obtención del dendrón (alcohol) de segunda generación, así como su posterior activación.

### 6.3.3 Síntesis del dendrón activado de segunda generación (18).

Utilizando el dendrón activado (clorado) **15** como materia prima se hizo reaccionar con el alcohol 3,5-dihidroxibencílico **16**, bajo las condiciones de la reacción de Williamson, para obtener el dendrón de segunda generación **17**, con un rendimiento de 45%. Posteriormente se procedió a la cloración de éste utilizando como agente clorante el cloruro de tionilo y como base piridina. Así el dendrón clorado de segunda generación fue obtenido con un rendimiento del 96%, como se muestra en el esquema 54.





Esquema 54. Obtención del dendrón clorado de segunda generación **18**

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 6.44), del compuesto **18**, se pueden observar seis señales a 14.1, 22.7, 26.0, 29.4, 31.8 y 68.1 ppm las cuales fueron asignadas a los grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{-O}$  de las cadenas alifáticas. Una señal a 46.4 ppm la cual se asignó al grupo  $\text{CH}_2$  que se encuentra entre los dos carbonilos, mientras que la señal del carbono unido a cloro se observó a 66.3 ppm. Las señales asignadas a los carbonos de los anillos aromáticos se observaron a 100.6, 101.0, 101.3, 105.1 y 106.9 ppm. Las señales para los carbonos *ipso* se observaron de 137.9 a 145.7 ppm y finalmente las señales de los carbonos unidos a oxígeno se observaron a 160.4 ppm.

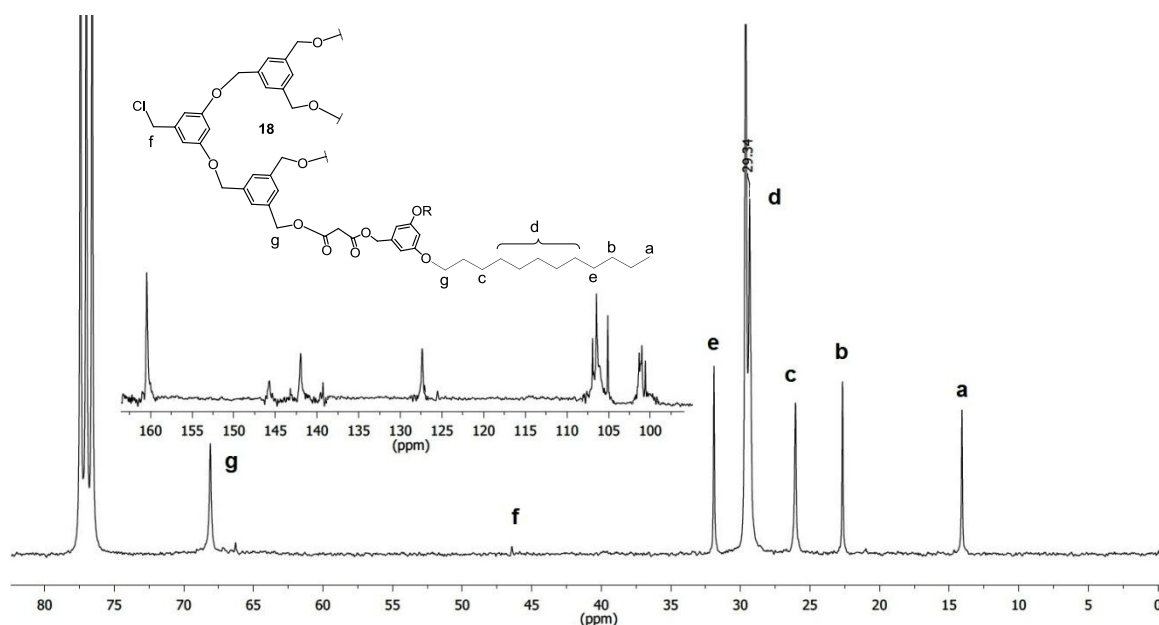


Figura 6.44. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del dendrón activado de segunda generación **18** en  $\text{CDCl}_3$

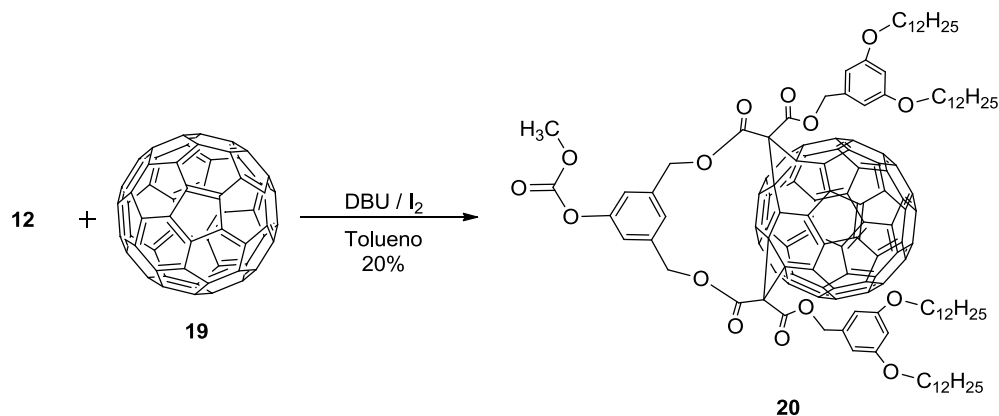
La ausencia del grupo hidroxilo, se confirmó por su espectro de infrarrojo, al desaparecer la banda característica de las vibraciones del enlace O-H a  $3431\text{ cm}^{-1}$ . El peso molecular del compuesto fue confirmado por espectrometría de masas mediante ionización por MALDI-TOF, en donde se observó un pico a  $2636\text{ m/z}$  (22%), correspondiente al ión molecular del compuesto **18**, adicionalmente observamos un pico en  $1380\text{ m/z}$  (15%) correspondiente a la pérdida del dendrón de 1G.

Por otra parte siguiendo con la misma ruta sintética reportada en la literatura en la cual se primero se realiza la reacción de ciclopropanación con el fulereno  $\text{C}_{60}$  para obtener el fuleren-dendrón y después acoplarlo con el núcleo se decidió utilizar el dendrón de primera generación **12**, para funcionalizarlo con el fulereno  $\text{C}_{60}$ , y obtener el fuleren-dendrón **20**.

## 6.4 Síntesis del fuleren-dendrón activado de primera generación

### 6.4.1 Síntesis del fuleren-dendrón de primera generación (20).

La funcionalización del fulereno  $\text{C}_{60}$  con el compuesto **12** fue realizada mediante la reacción regioselectiva desarrollada por Diederich<sup>149</sup> y colaboradores, lo cual deriva de una doble ciclopropanación de Bingel.<sup>150</sup> Una adición nucleofílica del alfa-halocarbanión (formado *in-situ*) al centro del fulereno  $\text{C}_{60}$ , seguida por sustitución nucleofílica intramolecular nos generó el fuleren-dendrón **20** en forma de un sólido rojizo con un rendimiento del 20 % (Esquema 55).



Esquema 55. Metodología para la obtención del fuleren-dendrón **20** de 1G

<sup>149</sup> a) F. Diederich, R. Kessinger. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 537; b) J.-F. Nirengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramlich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross. *Helv. Chim. Acta.*, **2001**, 84, 1119.

<sup>150</sup> C. Bingel. *Chem Ber.*, **1993**, 126, 1957.

Inicialmente la estructura del derivado de fuleren-dendrón fue determinada utilizando RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 6.45), en donde se pueden observar las señales correspondientes a la parte alifática de la molécula ( $\delta=14.1, 22.7, 29.4, 31.9$  y  $66.4$ ). El carbono del grupo carbonato de metilo se observó en  $54.9$  ppm, además podemos notar la existencia de 29 señales, en un intervalo de  $128.5$ - $148.6$  ppm, correspondientes al  $\text{C}_{60}$  en la zona de los carbonos  $sp^2$ , lo cual es un indicio de que posee simetría  $\text{C}_v$ . El enlace [6,6]-cerrado queda confirmado por la aparición de las señales de los carbonos  $sp^3$  a  $66.8$  y  $67.3$  ppm, según lo descrito para estos derivados referibles<sup>151, 152</sup>. Las señales asignadas a los carbonos unidos a hidrógeno de los anillos aromáticos se observaron en  $101.1, 106.4, 117.4$  y  $122.1$  ppm. Aun realizando los experimentos a mayor temperatura, no se consiguió una resolución mejor.

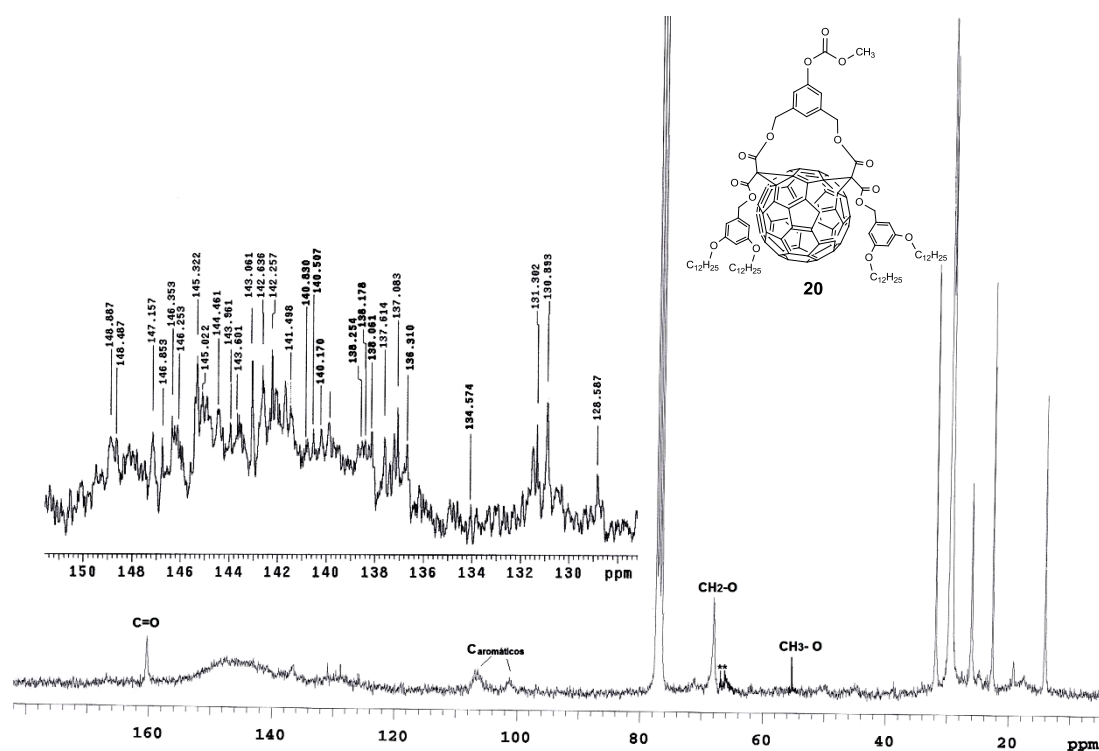


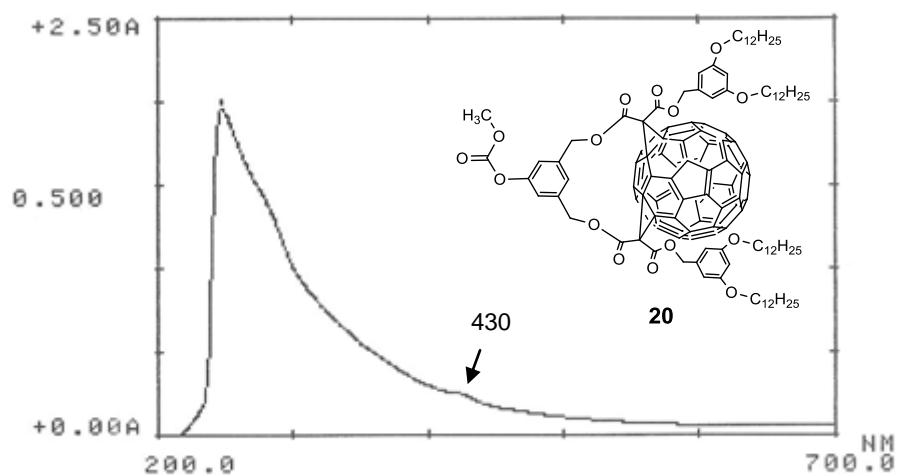
Figura 6.45. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del fuleren-dendrón de primera generación **20**, en  $\text{CDCl}_3$

En el espectro de UV-vis, se puede distinguir una banda bien definida a  $\lambda_{\text{máx}} = 247$  nm y un pequeño hombro en  $\approx 430$  nm (figura 6.46), esta banda corresponde a una transición

<sup>151</sup> a) D. Felder, M. Gutiérrez Nava, M. del Pilar Carreon, J.-F. Eckert, M. Luccisano, C. Schall, P. Masson, J.-L. Gallani, B. Heinrich, D. Guillon, J.-F. Nierengarten. *Helv. Chim. Acta.*, **2002**, 85, 288; b) S. Zhang, Y. Rio, F. Cardinali, C. Bourgogne, J.-L. Gallani, J.-F. Nierengarten. *J. Org. Chem.*, **2003**, 25, 9787.

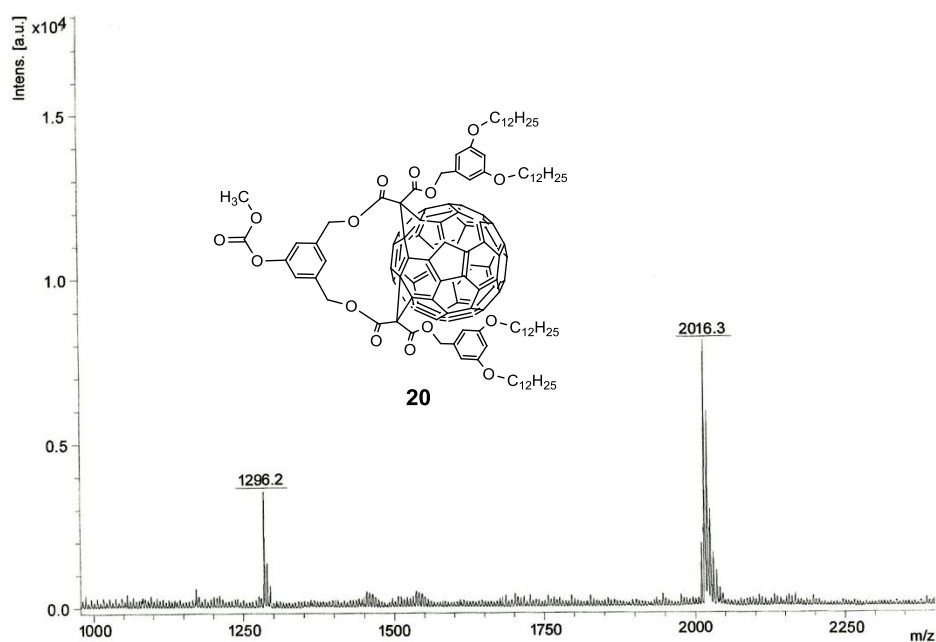
<sup>152</sup> J.-F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramilch, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross. *Helv. Chim. Acta.*, 1997, 80, 2238.

permitida, la cual es muy fuerte y definida, pero en nuestro caso apenas fue detectable, ya que queda oculta por la banda de absorción de este tipo de dendrones.



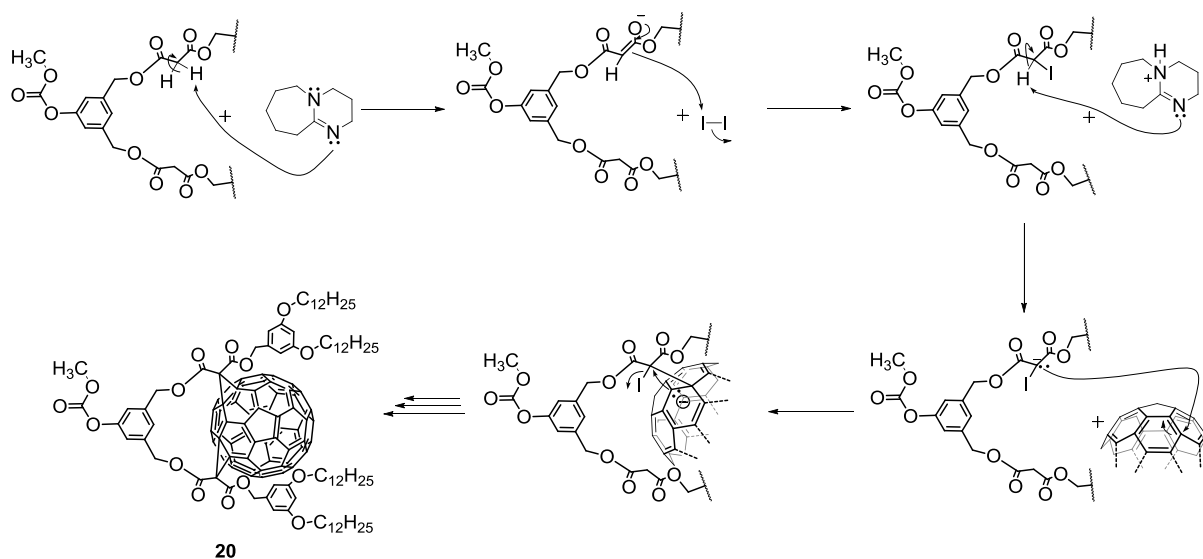
**Figura 6.46.** Espectro de UV-Vis del fuleren-dendrón de primera generación **20**

La estructura del compuesto **21**, fue confirmada por espectrometría de masas mediante ionización por MALDI-TOF, en el espectro (*figura 6.47*) se observó el pico a 2016  $m/z$  (48%), correspondiente al ión molecular, además del fragmento debido a la pérdida del fulereno  $C_{60}$  en 1296  $m/z$  (25%).



**Figura 6.47.** Espectro de masas MALDI-TOF del fuleren-dendrón de primera generación **21**.

El mecanismo de reacción (*Esquema 56*) para la obtención del bisfulereno comienza con la desprotonación de uno de los protones ácidos del metileno, por parte de la base DBU, dando lugar a la formación de un carbanion. Posteriormente ocurre un ataque nucleofílico del carbanion al iodo, provocando la ruptura del enlace I-I, generándose así *in situ* el  $\alpha$ -halomalonato, el cual mediante una adición al fulereno  $C_{60}$ , seguido de un desplazamiento intramolecular del haluro por el centro aniónico generado en la superficie del fulereno  $C_{60}$ , da lugar al correspondiente metanofulereneno.

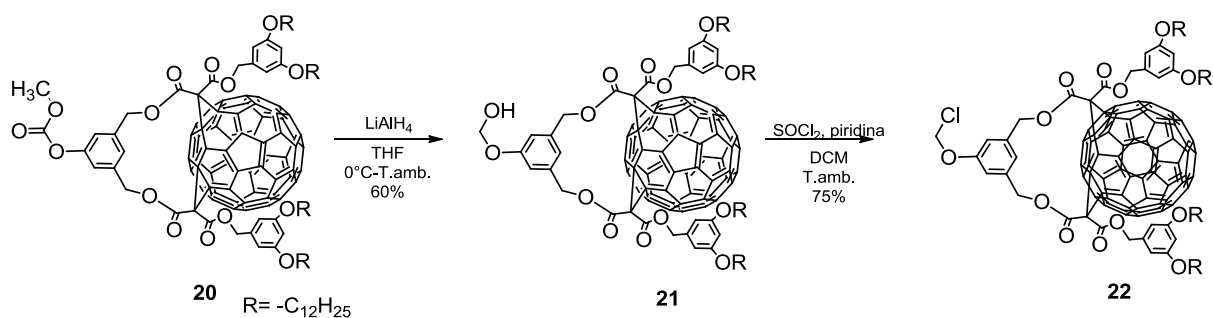


**Esquema 56.** Mecanismo de reacción para la obtención del fuleren-dendrón de primera generación **20**

#### 6.4.2 Obtención del fuleren-dedrón activado (22).

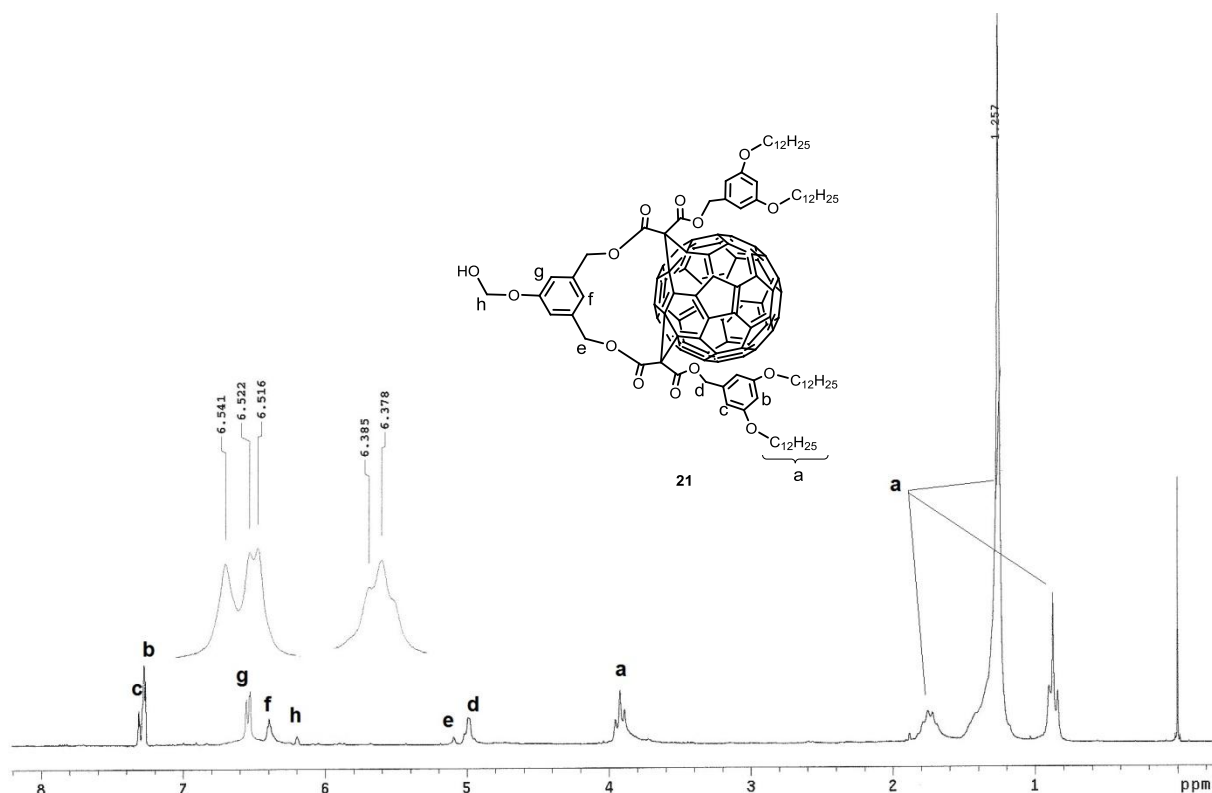
Después de la obtención del fuleren-dendrón protegido de primera generación, se procedió a la reducción del éster, para obtener el alcohol correspondiente, utilizando hidruro de litio y aluminio a  $0^{\circ}\text{C}$ , dio como resultado el fuleren-dendrón desprotegido **21** en forma de un sólido rojo con un rendimiento del 60%.

La activación del fuleren-dendrón se realizó a través de una reacción de cloración utilizando cloruro de tionilo como agente clorante y piridina como base, en diclorometano. El producto clorado **22** se obtuvo en forma de sólido rojizo con un rendimiento del 75% (*Esquema 57*).



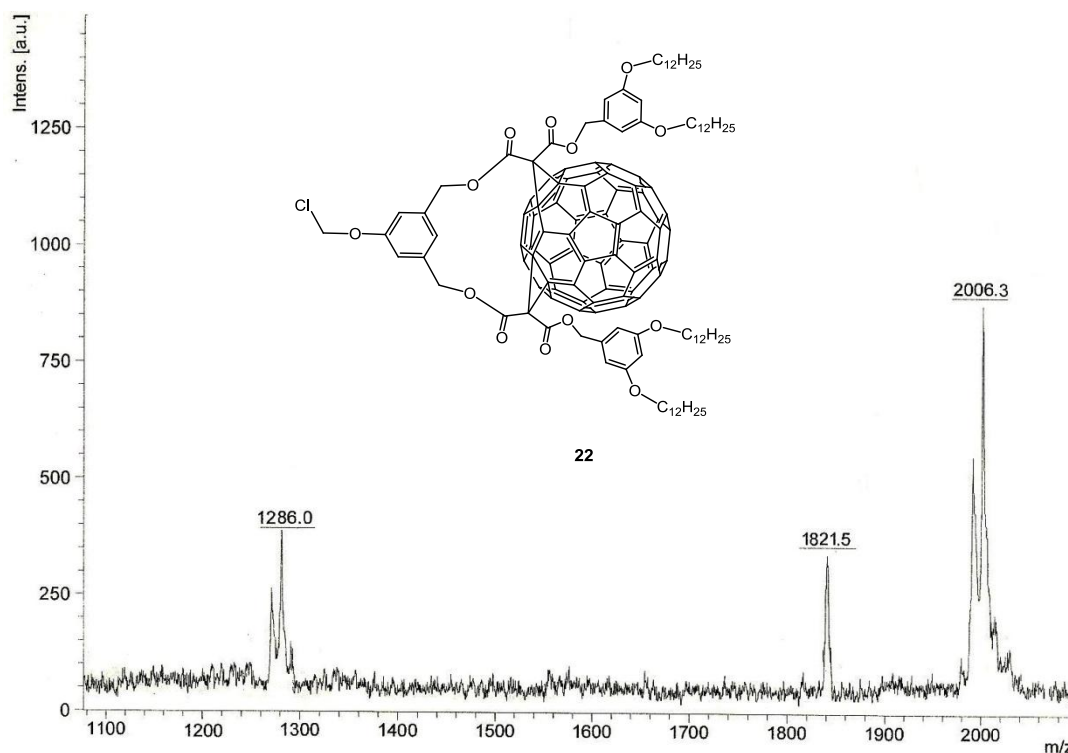
**Esquema 57.** Obtención del fuleren-dendrón de primera generación activado **22**

La estructura de estos compuestos **21** y **22** fue determinada utilizando las técnicas espectroscópicas y analíticas habituales. Así, en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 6.48), se observaron tres señales múltiples a 0.89, 1.27 y 1.73 ppm asignadas a los grupos metilos y metilenos y un triplete en 3.90 ppm correspondiente a los metilenos unidos a oxígeno de las cadenas alifáticas. Dos singuletes a 5.02 y 5.10 ppm asignados a los protones de los grupos metilenos unidos a oxígeno bencílico. Observamos la desaparición de la señal de los protones del metilo del grupo carbonato y la aparición de una señal ancha en 6.18 ppm correspondiente a los protones del metileno unido al hidroxilo, indicando la desprotección del mismo. Finalmente los protones aromáticos de los anillos que se encuentran en la periferia se observaron como un triplete en 6.37 ppm para los protones en posición *para* y un doblete en 6.48 ppm para los protones que presentan un acoplamiento en *orto*. Los protones aromáticos del anillo interno presentan un triplete para los protones en posición *para* en 7.27 ppm y los protones con acoplamiento en *orto* en 7.37 ppm.



**Figura 6.48.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del fuleren-dendrón desprotegido de primera generación **21**, en  $\text{CD}_3\text{Cl}$

La obtención del compuesto **22**, también fue confirmada por espectrometría de masas mediante ionización por MALDI-TOF, en el espectro (*figura 6.49*) se observó el pico a 2006  $m/z$  (58%), correspondiente al ión molecular, además de fragmentos debidos a la pérdida del fulereno  $\text{C}_{60}$  ( $m/z$  1286, 30%) y a las cadenas alifáticas.



**Figura 6.49.** Espectro de masas MALDI-TOF del fuleren-dendrón activado de primera generación **22**.

Con base a los resultados obtenidos sobre la ciclopropanación del fulereno con el dendrón **12** se puede concluir que; la introducción del fulereno en el dendrón **12**, conlleva a un bajo rendimiento (20%) y las subsecuentes reacciones de desprotección y activación nos dieron muy bajos rendimientos por lo que se tuvo que realizar un gran número de reacciones desde las materias primas para poder tener una cantidad relativamente buena para poder continuar con las siguientes reacciones.

Se realizó la síntesis del segundo núcleo al cual posteriormente se acoplaran los dendrones de primera y segunda generación activados.

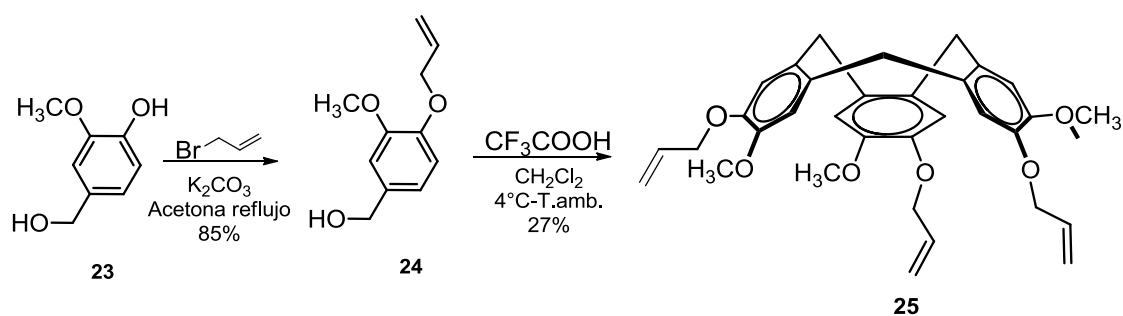


## 6.5 Síntesis del núcleo: Ciclotriveratrilenio (CTV).

### 6.5.1 2,7,12-trimetoxi-3,8,13-tris(2-propeniloxi)-10,15-dihidro-5H-tribenzo[a,d,g]ciclononeno (25).

La síntesis del ciclotriveratrilenio **26**, se realizó a partir del alcohol 4-hidroxi-3-metoxibencílico **23**. Se protegió el hidroxilo empleando bromuro de alilo mediante una reacción de Williamson, obteniéndose el compuesto **24** como sólido blanco con un rendimiento del 85%.

Una vez obtenido el alcohol protegido **24** se realizó la reacción de ciclación en medio ácido, empleando ácido trifluoroacético, obteniéndose el compuesto **25** como un sólido blanco con un rendimiento del 27% (*Esquema 58*).



*Esquema 58. Obtención de ciclotriveratrilenio protegido 25*

El compuesto **25** fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$ , en cual (*Figura 6.50*) muestra, las señales correspondientes a los carbonos metilenos de puente en 36.6 ppm, así como los metilos unidos oxígeno a 56.3 ppm y los metilenos unidos a la ligadura terminal en 70.4 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos unidos a hidrógeno se observaron en 114.0 ppm. A 133.6 ppm se observan los carbonos vinílicos y por último las señales de los carbonos *ipso* se observaron en, 146.9 y 148.1 ppm.

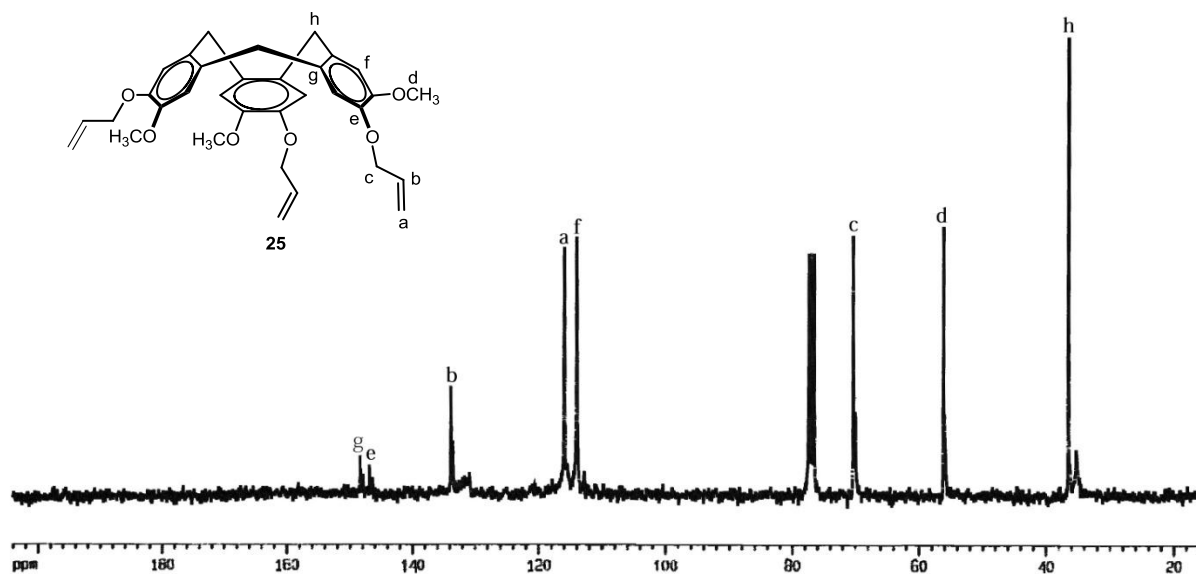
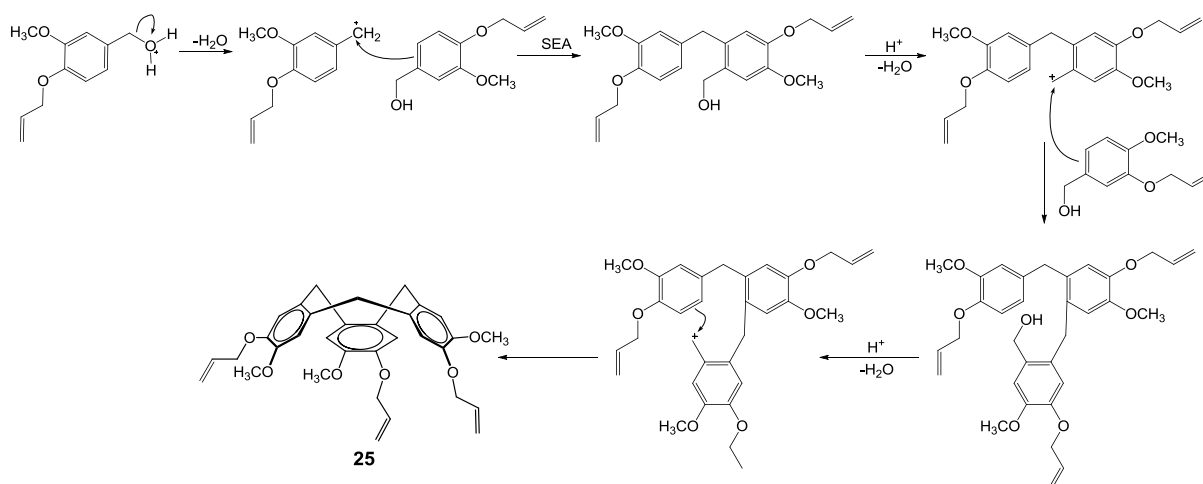


Figura 6.50. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **25** en  $\text{CDCl}_3$

El peso molecular del compuesto **25** se confirmó por espectrometría de masas utilizando la técnica de impacto electrónico, en donde se observó al ión molecular  $[\text{M}]^{+\bullet}$  de  $528\ m/z$  (100 %), correspondiente al peso molecular del compuesto.

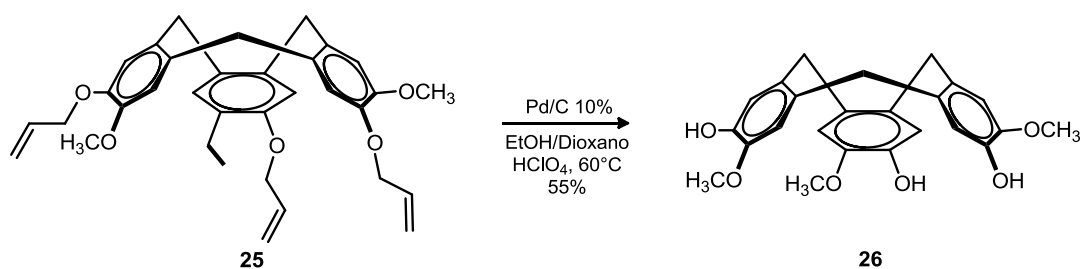
El mecanismo propuesto para la reacción de oligomerización, (*Esquema 59*), procede bajo condiciones ácidas las cuales ayudan a generar el carbocatión primario del alcohol bencílico, posteriormente mediante un proceso de sustitución electrofílica aromática se genera un ataque entre una molécula de alcohol bencílico con el intermediario carbocationico y seguido de un proceso de deshidratación, se lleva el proceso de trimerización para obtener el oligomero cíclico.



*Esquema 59. Mecanismo de reacción para la obtención del Ciclotriveratrileno protegido 25*

### 6.5.2 2,7,12-trihidroxi-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5H-tribenzo[*a,d,g*]ciclononeno (26).

La desprotección del derivado de ciclotriveratrileno **25** consistió en una reacción de desprotección, empleando paladio en carbono al 10 % y ácido perclórico en dioxano-etanol como disolventes (*Esquema 60*). Obteniéndose el compuesto **26** como un sólido de color blanco, en un rendimiento del 55%.



*Esquema 60. Obtención del ciclotriveratrileno 26*

El compuesto **26** fue caracterizado inicialmente por RMN  $^1\text{H}$  (*Figura 6.51*), en el espectro se pueden observar, dos dobles en 3.50 y 4.71 ppm asignados a los protones de los metilenos puente, con constantes de acoplamiento de  $J=13.8$  Hz y  $J=13.82$  Hz, respectivamente, de igual manera se puede observar un singlete a 3.86 ppm, asignado a los protones del metilo unido a oxígeno y finalmente en 6.83 y 6.88 ppm se observan dos señales simples asignadas a los protones de los anillos aromáticos.

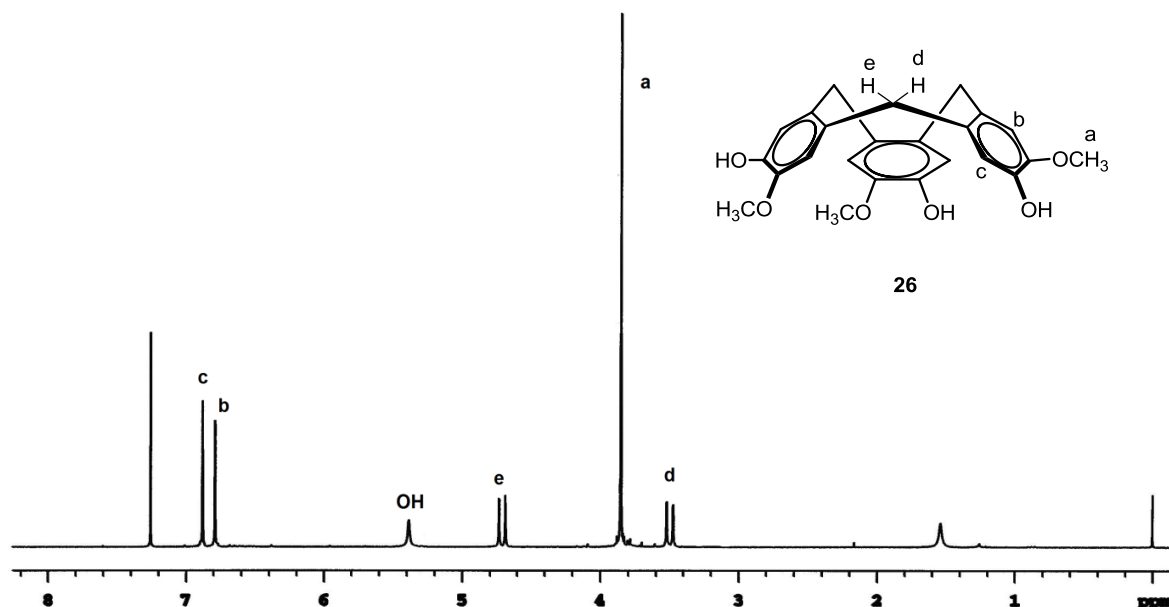


Figura 6.51. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **26** en  $\text{CDCl}_3$

Dentro del grupo de investigación se lograron obtener cristales de la calidad adecuada para un estudio de difracción de rayos X de monocristal, evidenciando la estructura del ciclotriveratrilenio **26**. En la figura 6.52 se observa la celda unitaria de los cristales del ciclotriveratrilenio cuya estructura se acomoda en forma de una nanocaja (b) la cual está constituida por dos unidades del ciclotriguacileno **26**, los cuales están unidos entre sí por puentes de hidrogeno (distancia (H---O)= de 2.073 a 2.102 Å, ángulo (O-H---O-H)=154 a 160°). De igual manera se pueden observar dos unidades de dioxano que penden de la nanocaja por medio de una unión por puente de hidrogeno (distancia (H---O)= 2.114 Å, ángulo (O-H---O)= 1.51°

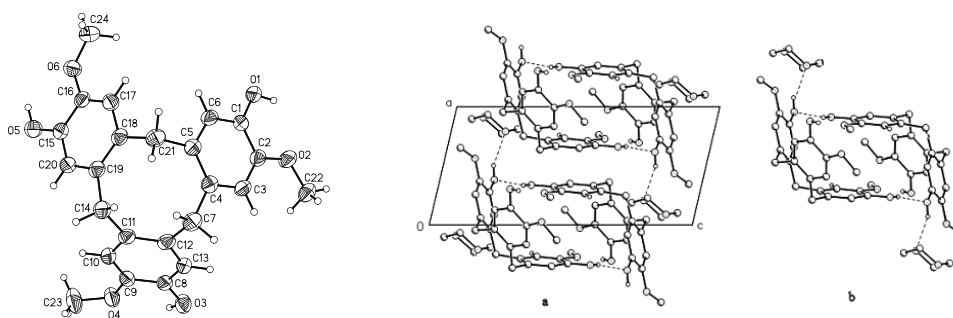
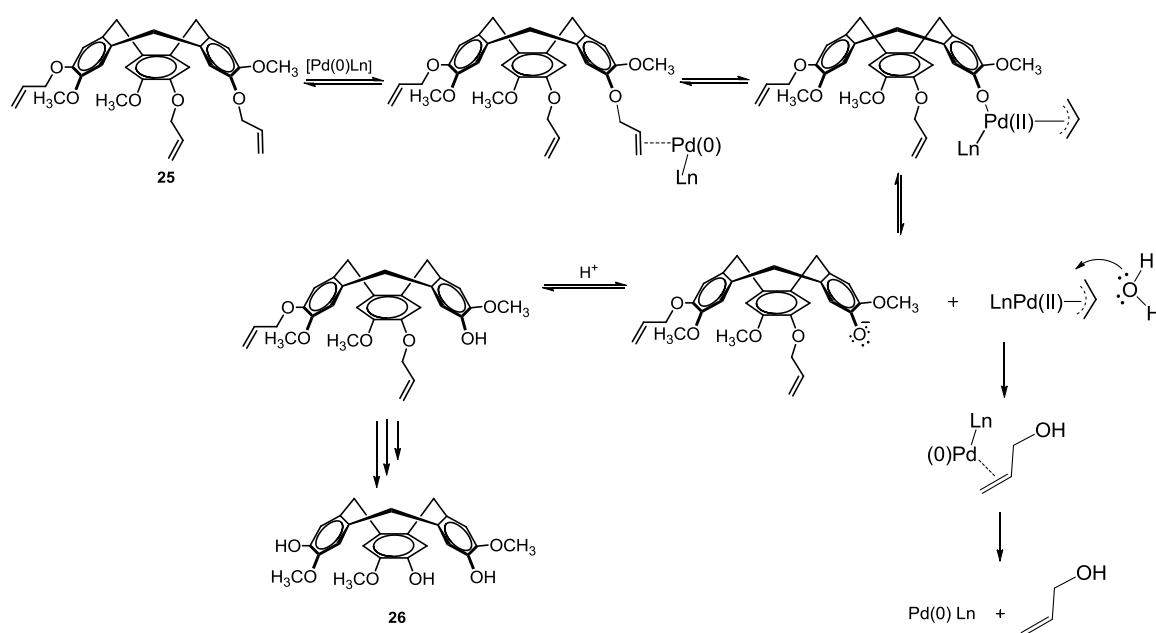


Figura 6.52. Estructura cristalina del compuesto **26**. Longitudes de enlace seleccionados (Å):  $\text{C1-O1}=1.369$ ,  $\text{C2-O2}=1.36$ ,  $\text{C4-C7}=1.514$ ,  $\text{C7-C12}=1.524$ . Ángulos de enlace seleccionados (°):  $\text{C4-C7-C12}=112.4$

La reacción de desprotección de grupos alilo está basada en los trabajos reportados por Ishizaki, Boss y Scheffold,<sup>153a, b</sup> en dicha desprotección el paladio cataliza la isomerización de los aliléteres al éter *cis*-enólico correspondiente. Por lo que el primer paso en el mecanismo de la reacción de desprotección (*Esquema 61*) es la coordinación del paladio al doble enlace, posteriormente una adición oxidativa, formando un complejo  $\pi^3$  al sistema alílico en la cual el grupo saliente, es decir el fenol queda libre. Con ayuda de un nucleófilo suave como una molécula de agua se adiciona al grupo alilo para eliminar el complejo y regenerar la especie de paladio.



*Esquema 61. Mecanismo de reacción para la obtención del Ciclotriveratrilenos 26*

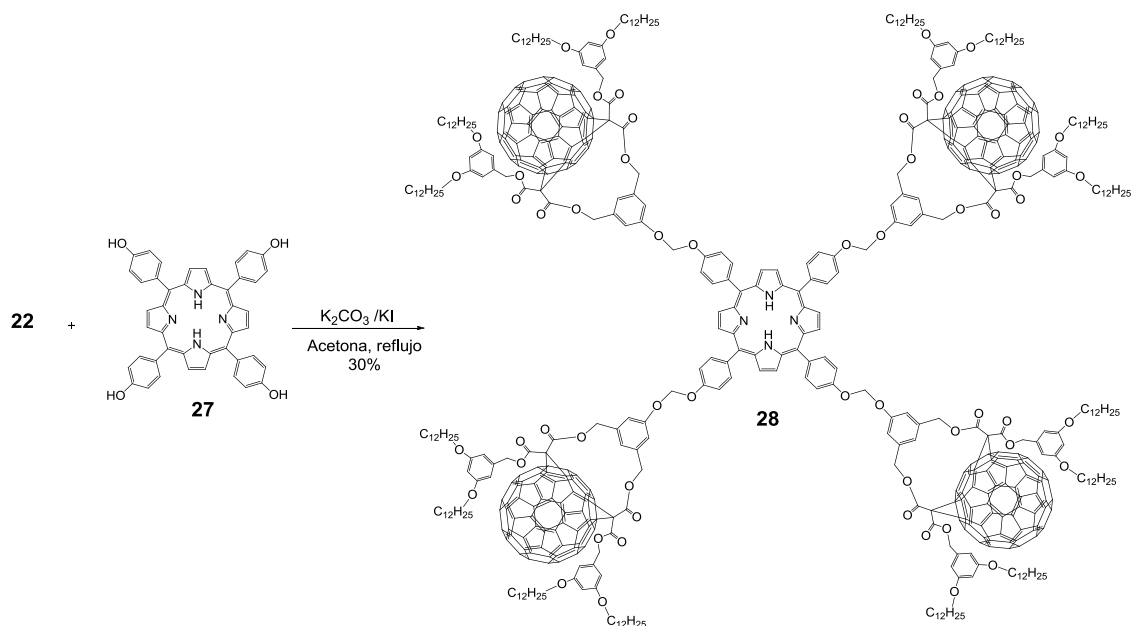
<sup>153</sup> a) M. Ishizaki, M. Yamada, S. Watanabe, O. Hoshino, K. Nishitani, M. Hayashida, A. Tanaka, H. Hara. *Tetrahedron.*, **2004**, 60, 7973; b) R. Boss, R. Scheffold. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 558.

## 6.6 Acoplamiento de los dendrones de primera y segunda generación a la molécula núcleo: Porfirina.

Una vez obtenidos y caracterizados los dendrones de primera y segunda generación, se procedió al acoplamiento para obtener así los dendrímeros.

### 6.6.1 Obtención del Dendrímero fuleren[60]-Porfirínico de primera generación (28).

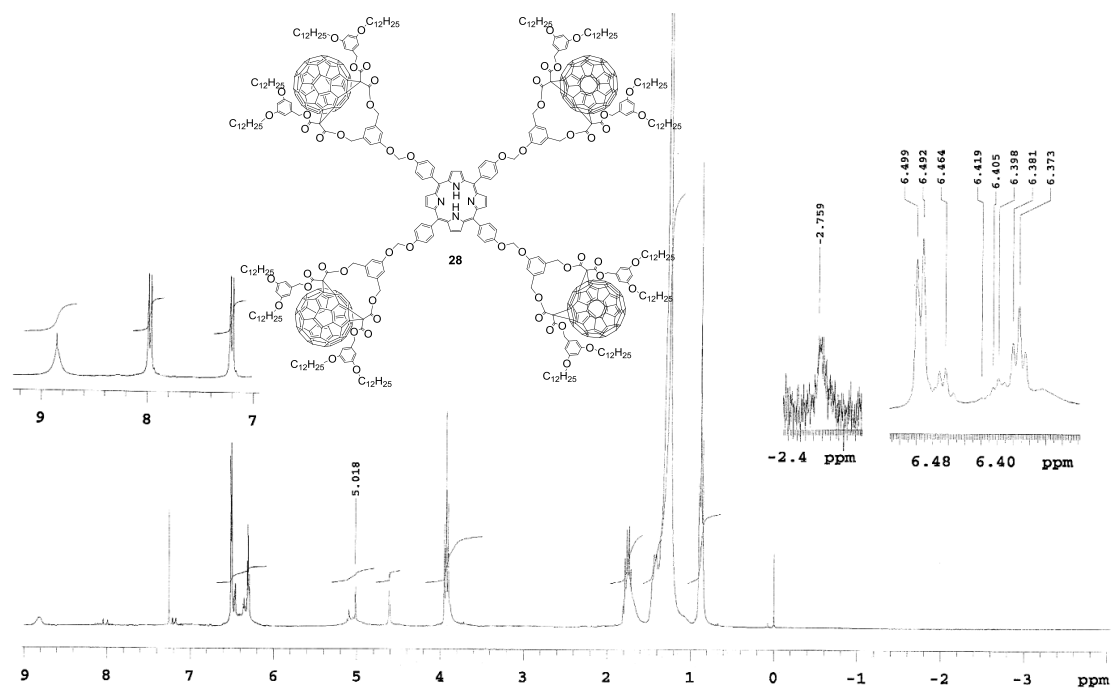
Una vez activado el fulerendendrón de primera generación **22**, se procedió a acoplarlo con la porfirina **27**, a través de una reacción de Williamson utilizando  $K_2CO_3$  como base adicionalmente se utilizó ioduro de potasio como catalizador. Así, el producto fue obtenido como un semi-sólido color rojo oscuro y en un rendimiento del 30% (*Esquema 62*).



*Esquema 62. Ruta de síntesis para la obtención del Dendrímero fuleren[60]-Porfirínico **28** de 1G*

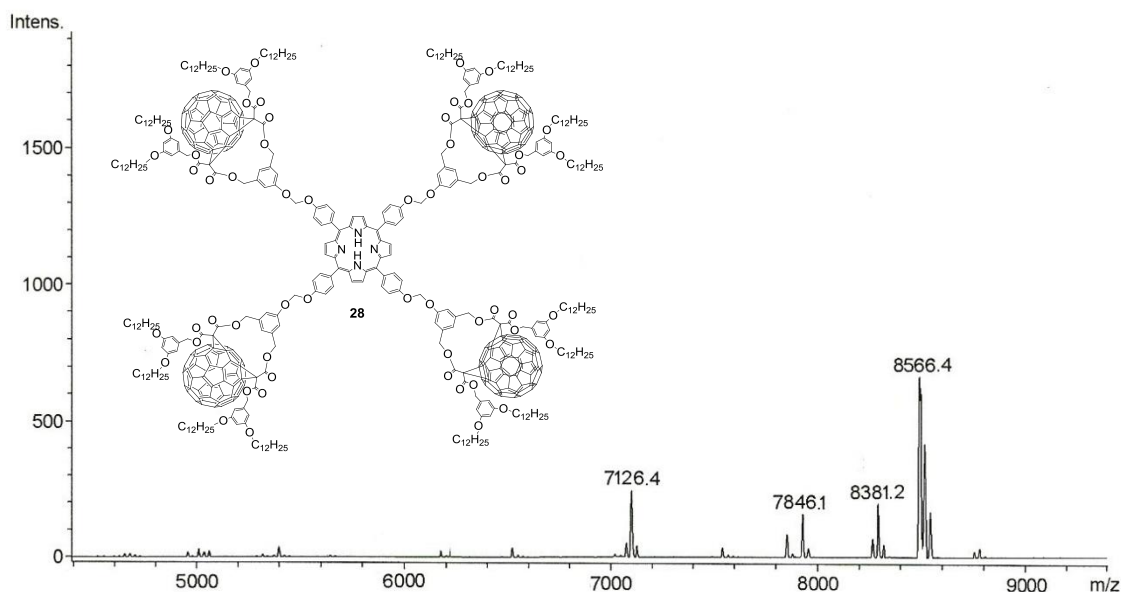
En el espectro de resonancia de protón (*Figura 6.53*), para el compuesto **28**, además de las señales correspondientes a las cadenas alifáticas ( $\delta = 1.01, 1.27, 1.73$  y  $3.90$ ); aparece en  $-2.07$  ppm un singlete asignado a los protones del grupo amino, así como dos singletes en  $5.02$  y  $5.28$  ppm asignados a los grupos metilenos unidos a oxígeno. Una señal que no deja lugar a dudas acerca de la estructura real del compuesto es el singlete a  $6.10$  ppm, que integra para ocho protones y corresponde a los hidrógenos del  $-CH_2-O$  de unión entre el fulerendendrón y el núcleo (porfirina). Los protones del sistema aromático se observaron dos tripletes en  $6.37$  y  $7.27$  ppm con constantes de acoplamiento de  $J = 2.0$  Hz, y a  $6.48$  y  $7.37$

ppm se observan dos dobletes. Finalmente a 7.35 y 8.12 ppm se observan dos dobletes, asignados a los protones aromáticos unidos a la porfirina con constantes de acoplamiento de  $J= 8.4$  Hz, respectivamente para ambas señales y una señal simple a 8.86 ppm asignada a los protones de los anillos pirrólicos.



**Figura 6.53.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **28** en  $\text{CDCl}_3$

El espectro de masas del compuesto **28**, obtenido por MALDI-TOF, muestra un pico a  $8566\text{ m/z}$  (33%), correspondiente al ión molecular, además de fragmentos debidos a la pérdida de una molécula de fullereno  $\text{C}_{60}$  en  $7846\text{ m/z}$  (7%) y otro pico en  $7126\text{ m/z}$  (13%), correspondiente a la pérdida de dos moléculas de fullereno  $\text{C}_{60}$  (Figura 6.54).



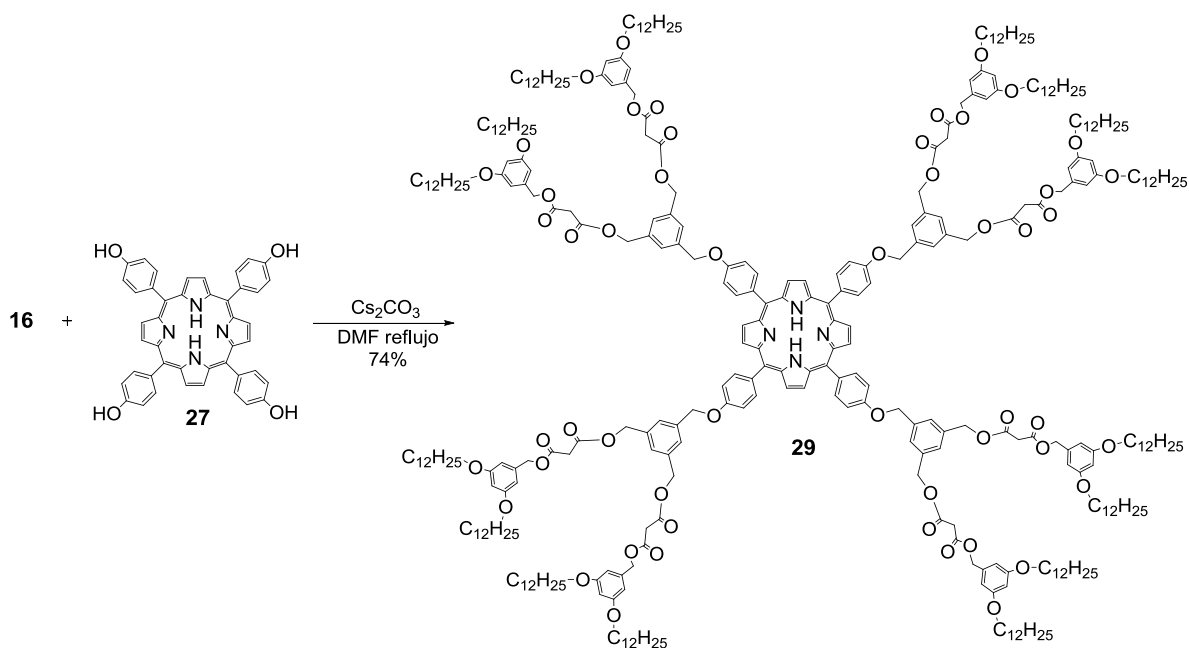
**Figura 6.54.** Espectro de masas-MALDI-TOF del compuesto **28**

Con base en los resultados obtenidos sobre la síntesis del dendrímero de primera generación, el cual fue obtenido a partir del dendrón **12**, podemos concluir; que la ciclopropanación del fulereno C<sub>60</sub> con el dendrón y el posterior acoplamiento al núcleo conlleva a la obtención del dendrímero con bajos rendimientos totales y consideramos que es posible aumentar el rendimiento si se realiza la reacción de ciclopropanación del fulereno C<sub>60</sub> cuando ya se tienen los dendrones acoplados al núcleo.

### 6.6.2 Obtención del Dendrímero Porfirínico de primera generación (29).

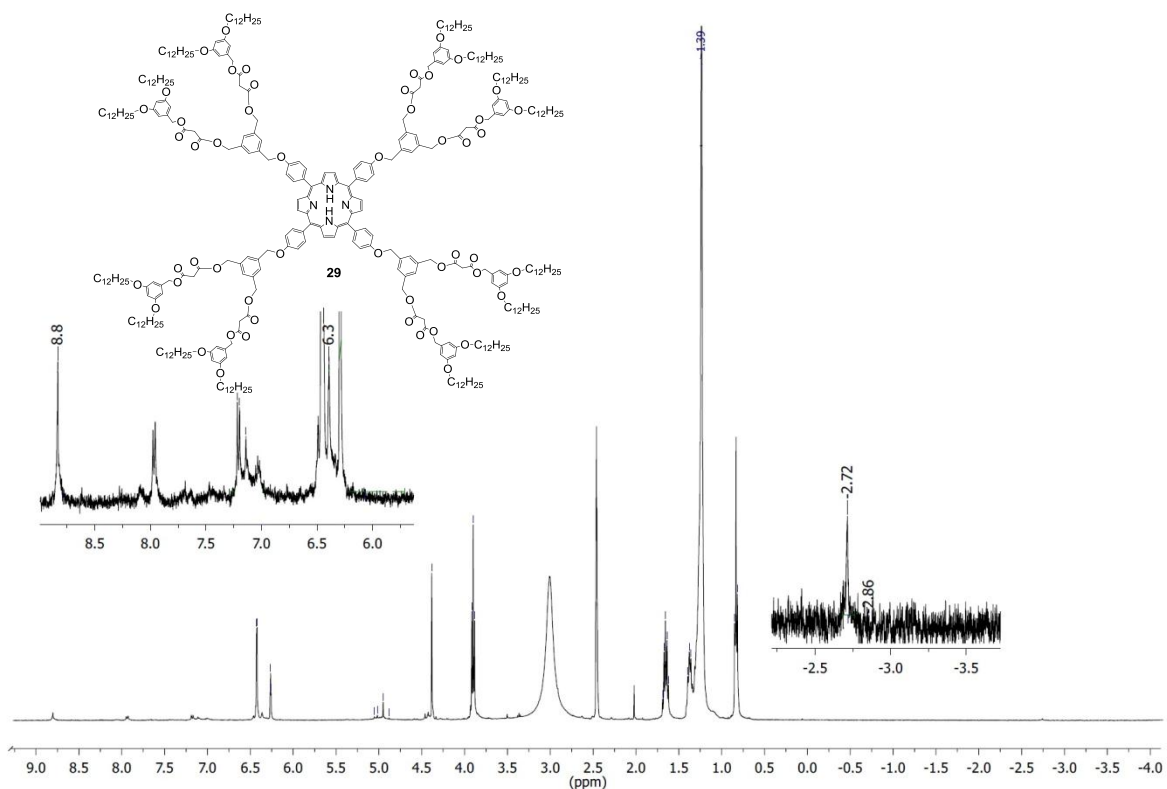
Una vez activado el dendrón de primera generación **15**, se procedió a acoplarlo con la porfirina **27**, a través de una reacción de Williamson utilizando Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base, en DMF anhidra. Así, el producto fue obtenido como un semi-sólido color rojo oscuro y en un rendimiento del 74% (*Esquema 63*).





**Esquema 63.** Ruta de síntesis para la obtención del Dendrímico Porfirínico **29** de 1G

El compuesto **29** se caracterizó por RMN  $^1\text{H}$ , en el espectro (*Figura 6.55*), los hidrógenos de las cadenas alifáticas aparecen en 0.83, 1.22, 1.64 y 3.87 ppm. Adicionalmente se observa una señal ancha en -2.72 ppm asignada a los protones del grupo amino de la porfirina. Vemos que desaparece la señal de 4.49 ppm correspondiente a  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  y en su lugar aparece la señal en 5.02 ppm, la cual integra para ocho protones ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), lo cual nos indica que la reacción tuvo lugar con resultados satisfactorios. Además de la señal anterior se observan ligeros desplazamientos para las señales en 4.89 y 4.93 ppm asignadas a los protones de los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$  bencílicos, con respecto al dendrón de 1G. Para los protones de los anillos aromáticos aparte del desplazamiento de observa el ensanchamiento de las señales lo cual es indicativo de un aumento de densidad electrónica. Los protones del sistema aromático situado en la periferia, se observaron en 6.30 y 6.34 ppm dos tripletes asignados a los protones en posición *para* con constantes de acoplamiento de  $J = 2.0$  Hz, y en 6.41 y 6.44 ppm se observan dos dobletes, asignados a los protones en posición *orto* con constantes de acoplamiento  $J = 2.0$  Hz, para los protones del sistema aromático interno. Finalmente en 7.20 y 7.98 ppm se observan dos dobletes, asignados a los protones de los anillos aromáticos de la porfirina con constantes de acoplamiento de  $J = 8.4$  Hz y una señal simple a 8.85 ppm asignada a los protones de los anillos pirrólicos.



**Figura 6.55.** Espectro de  $RMN^1H$  del compuesto **29** en  $DMSO-d_6$

La estructura del dendrímico porfirínico **29** fue confirmado por espectrometría de masas mediante ionización por MALDI-TOF. El espectro obtenido muestra el pico correspondiente al ión molecular en  $5636 m/z$  (30%), además de fragmento debido a la pérdida de dendrón de 1G ( $m/z$  4360, 5%), así como fragmento de pérdida de cadenas alifáticas (*Figura 6.56*).

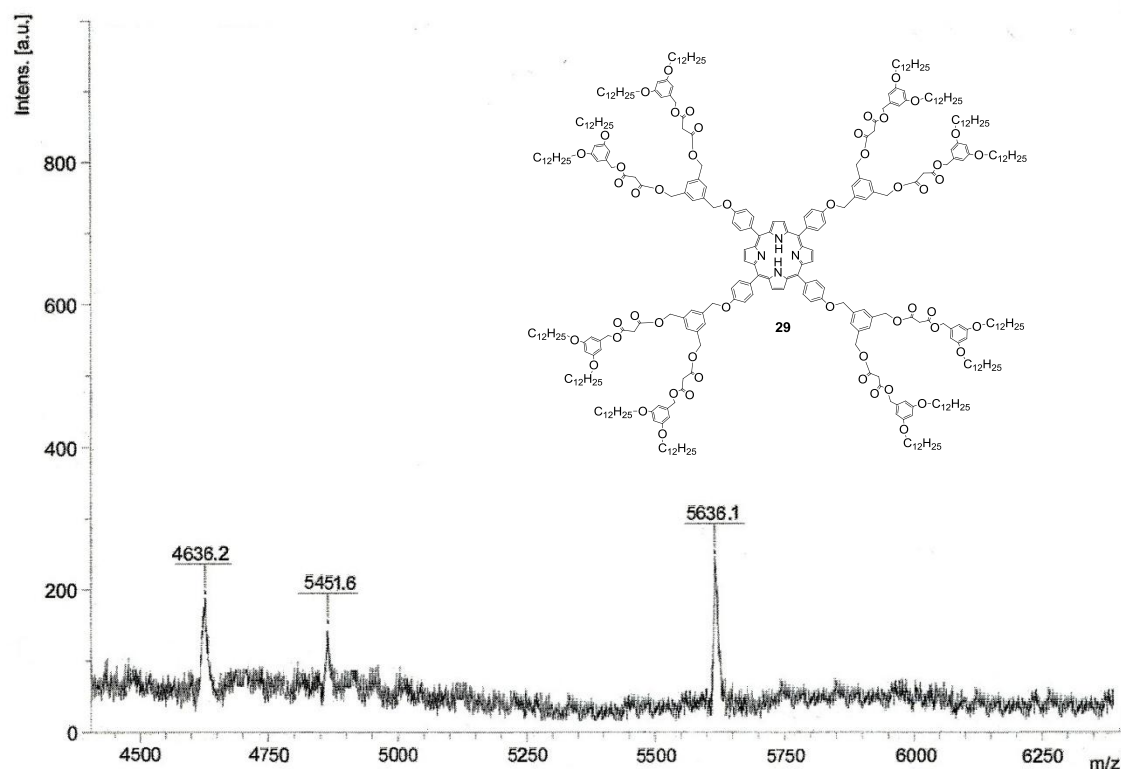
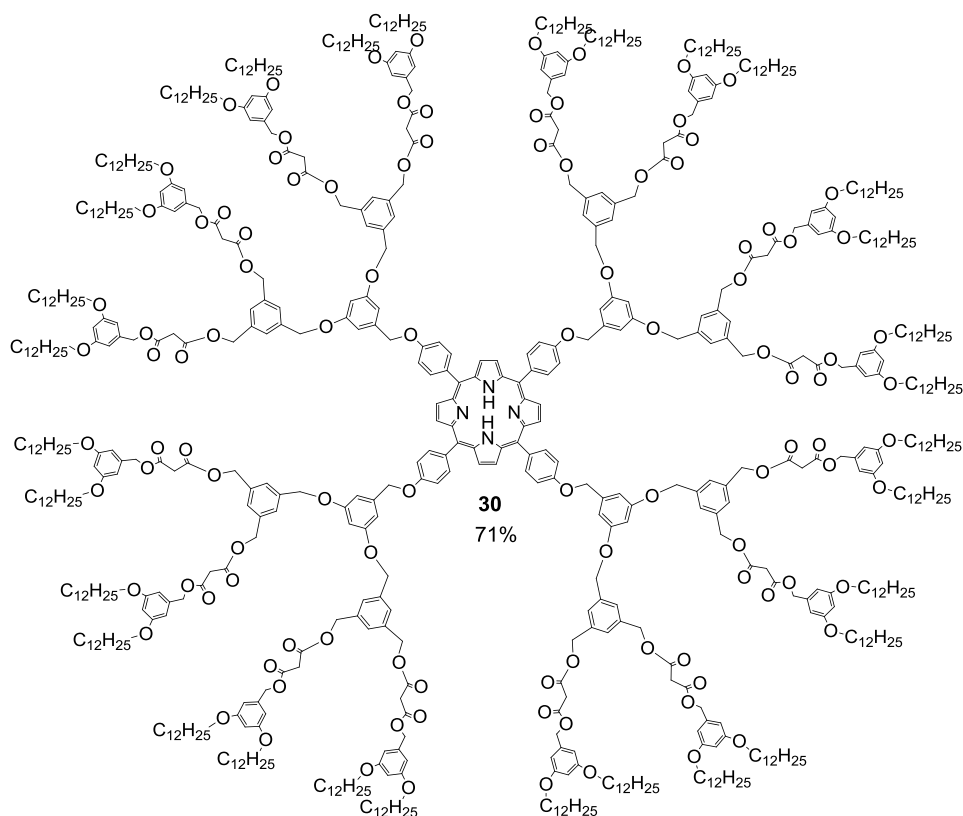


Figura 6.56. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto **29**

### 6.6.3 Obtención del Dendrímico Porfirínico de segunda generación (**30**).

Después de la activación, a través de la cloración del dendrón de segunda generación **18**, se procedió al acoplamiento con la porfirina, haciendo reaccionar el compuesto **18** con la porfirina **27** bajo las mismas condiciones de la reacción de Williamson utilizadas anteriormente. El dendrímico porfirínico de segunda generación se obtuvo como un semi-sólido rojo oscuro con rendimientos del 71 % (figura 6.57).



**Figura 2.57.** Dendrímico Porfirínico **30** de 2G

La estructura del compuesto **30** fue establecida mediante RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 6.58), en su espectro se pueden observar las señales asignadas a los carbonos de las cadenas alifáticas a 13.9 ppm el metilo, 22.1-31.2 ppm los metilenos y una señal ancha situada en 66.5 ppm correspondiente los metilenos unidos a oxígeno, incluyendo los metilenos bencílicos de unión entre dendrón y núcleo.

Se observaron los carbonos aromáticos de los anillos 2 y 4 en 100.6 -101.5 ppm y para los anillos 1 y 3 en 114.8- 115.6 ppm, en tanto que los carbonos de los anillos pirrólicos se situaron en 132.1 ppm. Finalmente los carbonos ipso se observaron en 137.4, 143.0 y 160.7 ppm indicando también que esta última señal también fue asignada a los grupos carbonilos de la molécula.

En el espectro de IR para el compuesto **30** no se observó la presencia de la banda correspondiente al grupo  $-\text{OH}$  del núcleo alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , lo cual nos indica que se llevo a cabo la reacción entre el dendrón de segunda generación y la porfirina, así como también la presencia de la banda en  $1063\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos C-O-C.

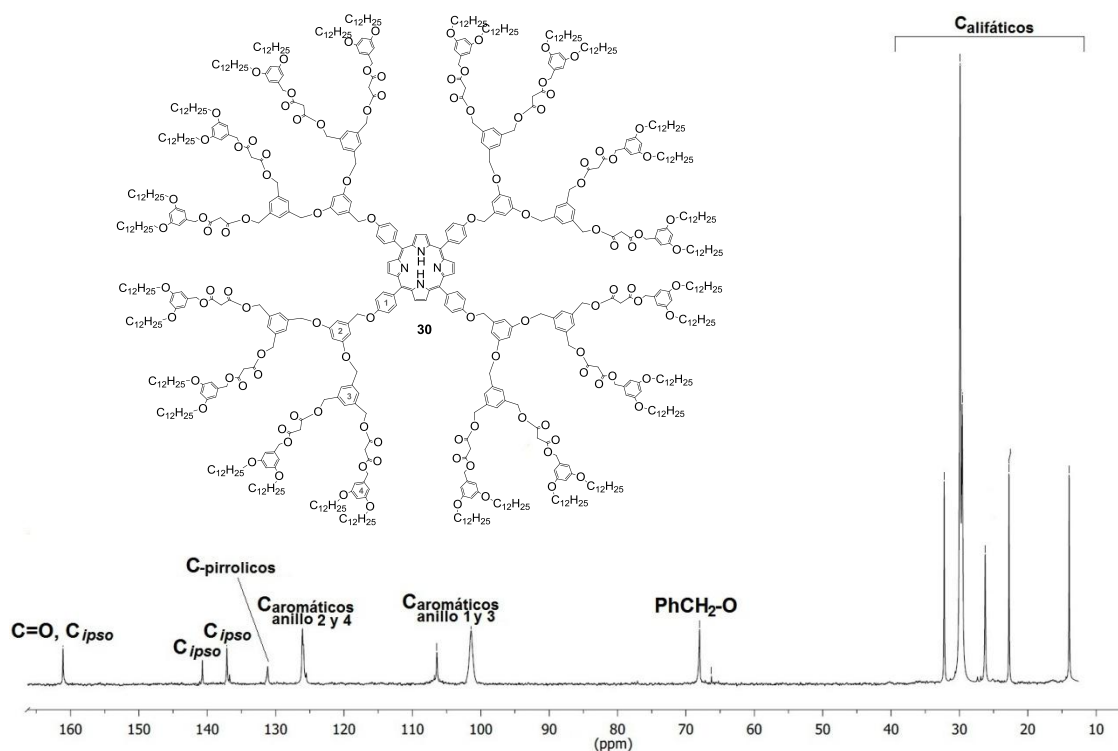


Figura 6.58. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **30** en  $\text{DMSO-d}_6$

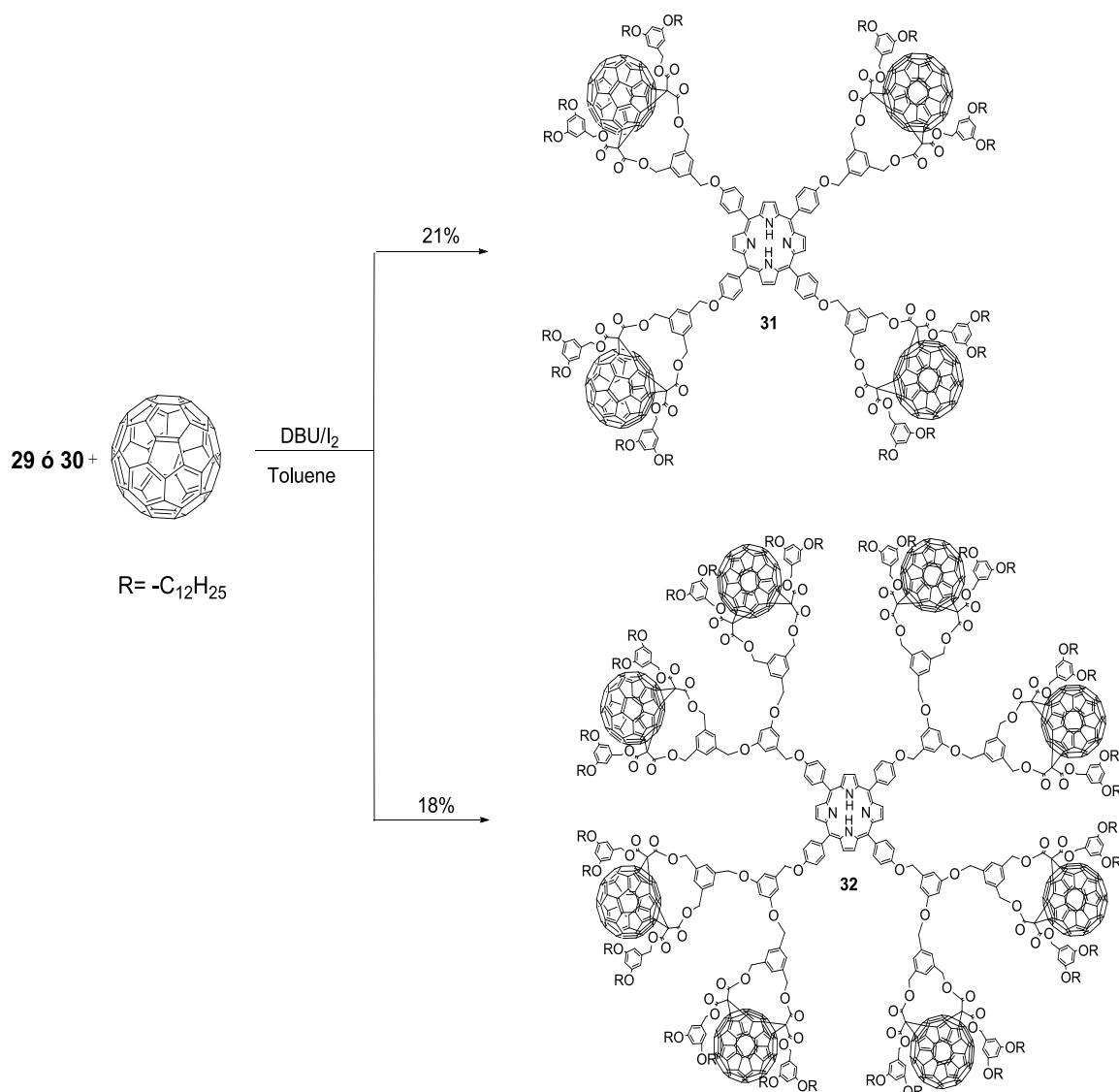
Con base en los resultados obtenidos sobre la síntesis de los dendrímeros porfirínicos se puede concluir que: los rendimientos obtenidos son buenos y del orden del 70 %, lo que nos permitió obtener buenas cantidades del dendrímero sin tener que regresar a realizar mayor cantidad de materia primas.

## 6.7 Obtención de los Dendrímeros fuleren[60]-Porfirínicos.

### 6.7.1 Obtención de los Dendrímeros fuleren[60]-Porfirínicos de primera y segunda generación (31 y 32).

La formación de los derivados con el fulereno  $\text{C}_{60}$  **19** y con los porfirin-dendrímeros de primera y segunda generación **29** y **30** respectivamente, se llevó a cabo mediante la disolución del fulereno en tolueno, a reflujo; se enfrió a temperatura ambiente, y se adicionó el compuesto **29** ó **30**, disueltos en tolueno, Iodo y DBU. La mezcla de reacción se dejó bajo agitación constante y atmosfera de nitrógeno por 72 h. Mediante esta metodología se

obtuvieron los derivados metanofulerenos **31** y **32**, con rendimientos del 21 y 18 % respectivamente (Esquema 64).



*Esquema 64. Ruta de síntesis para la obtención de los Dendrimeros fuleren[60]- Porfirínicos **31** de 1G y **32** de 2G*

El compuesto **31** fue inicialmente caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 6.59), en su espectro se pueden observar las señales asignadas a los carbonos de las cadenas alifáticas a 14.1 ppm el metilo, 22.7-31.0 ppm los metilenos y a 68.0 ppm los metilenos unidos a oxígeno.

La existencia de 29 señales correspondientes al  $\text{C}_{60}$  en la zona de los carbonos  $sp^2$  en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , en un intervalo de 125.0-148.5 ppm, lo que nos indica que posee simetría  $C_s$ . El enlace [6,6]-cerrado queda confirmado por la aparición de las señales de los carbonos  $sp^3$  en 67.1 y 69.7 ppm, mientras que a 100.5, 100.9, 101.1, 101.4, 105.8, 106.0 y 106.3 ppm se observan las señales de los carbonos de los anillos aromáticos. Las señales correspondientes a los carbonos *ipso* y carbonilos se observaron en 138.5, 143.3, 155.0 y 160.3 ppm.

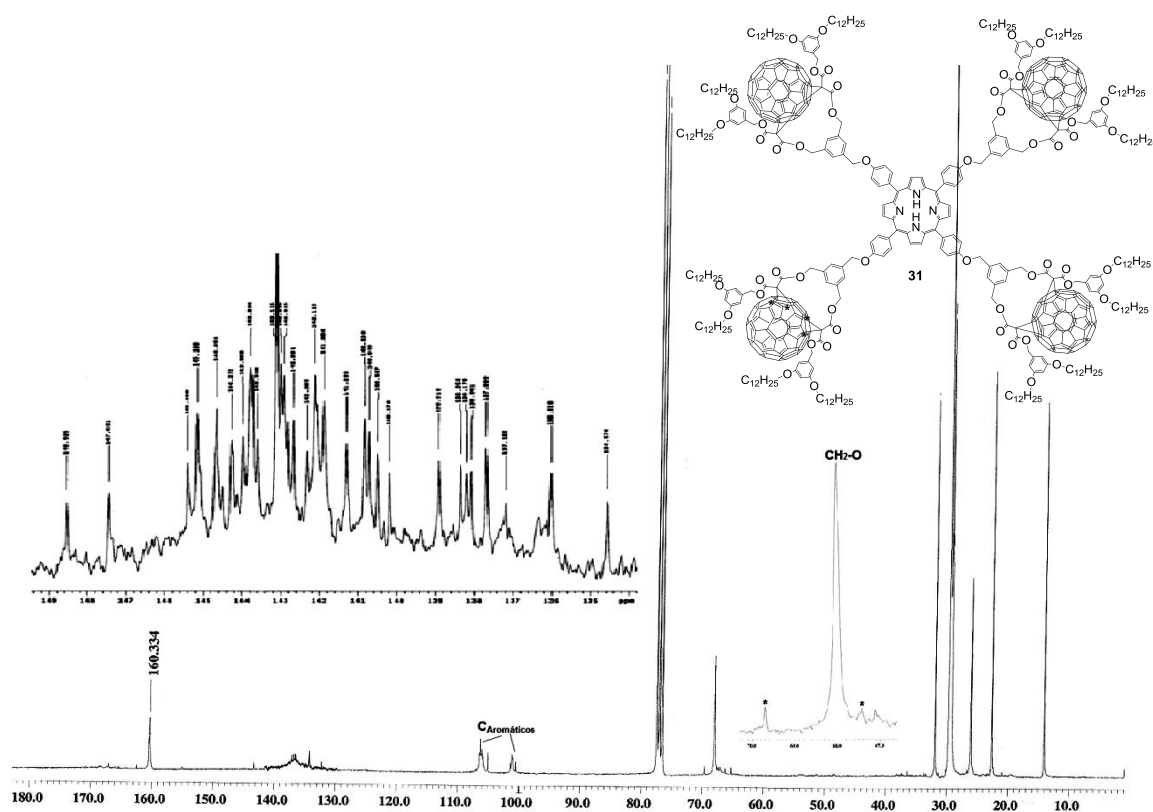
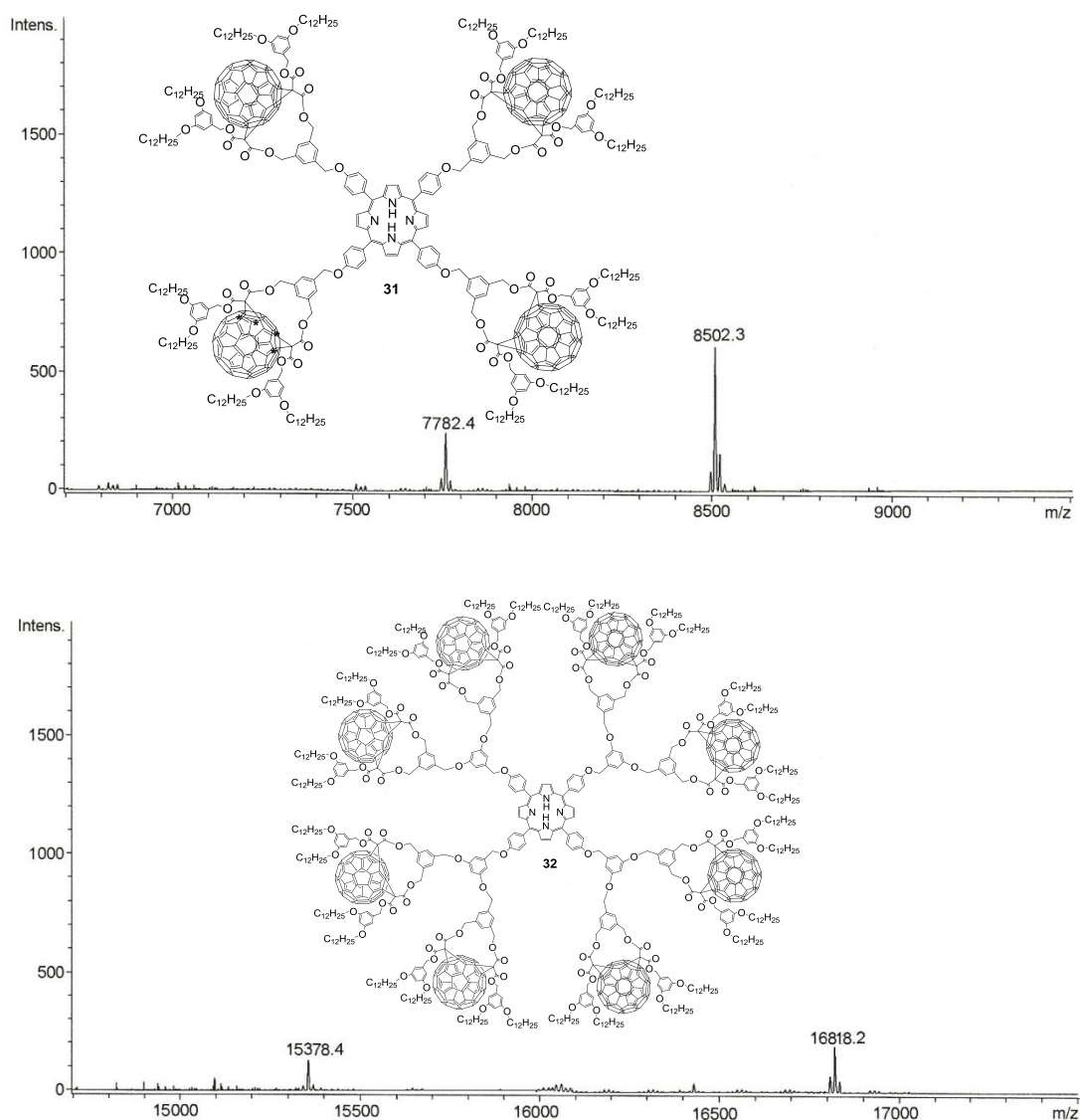


Figura 6.59. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **31** en  $\text{DMSO-d}_6$

Adicionalmente las estructuras de los compuestos **31** y **32** fueron confirmadas por espectrometría de masas mediante ionización por MALDI-TOF, en los espectros (Figura 6.60), se observan los picos correspondientes al ión molecular en 8502  $m/z$  (30%), para el dendrímero porfirínico de 1G (**31**) y en 16818  $m/z$  (20%), para el dendrímero porfirínico de 2G (**32**). Adicionalmente para ambos compuestos se observaron fragmentos debidos a la pérdida de unidades de fullereno  $\text{C}_{60}$  ( $m/z$ . 7782, 15378) respectivamente.



**Figura 6.60.** Espectro de masas-MALDI-TOF de los compuesto **31** y **32**

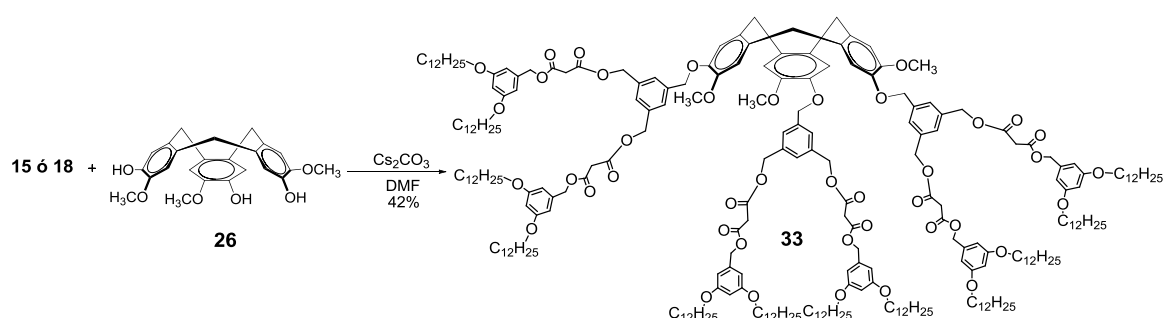
Con base en los resultados obtenidos sobre la síntesis de los fuleren-dendrimeros con una porfirina como núcleo podemos concluir que; la nueva metodología en la cual se realiza la reacción de ciclopropanación hasta el final la síntesis ocurre con buenos rendimientos. La funcionalización del fulereno ocurre con un alta regioselectividad basada en la reacción de macrociclización en la esfera del fulereno con el bismalonato al igual que la desarrollada por Diederich y colaboradores, generándonos un patrón simétrico *cis-2*.



## 6.8 Acoplamiento de los dendrones de primera y segunda generación a la molécula núcleo: Ciclotriveratrilenio (CTV)

### 6.8.1 Obtención de los Dendrímeros Ciclotriveratrilenicos de primera y segunda generación (33 y 34).

Después de la activación, a través de la cloración de los dendrones de primera y segunda generación **15** y **18**, respectivamente, se procedió al ensamble del sistema dendrón-núcleo, haciendo reaccionar el compuesto **15** ó **18** con el ciclotriveratrilenio **26** bajo las mismas condiciones de la reacción de Williamson utilizadas en reacciones anteriores. Los ciclotriveratrilen-dendrímeros **33** y **34**, se obtuvieron como semi-sólidos café obscuro con rendimientos del 42 y 31 % respectivamente (*Esquema 65*).



*Esquema 65.* Ruta de síntesis para la obtención de los Dendrímeros Ciclotriveratrilenicos **33** de 1G y **34** de 2G

En los espectros de RMN  $^1\text{H}$  (*Figura 6.61*), de los derivados **33** y **34** aparecen las señales características de las cadenas alifáticas ( $\delta = 0.87, 1.26, 1.73$  y  $3.87$  ppm). Las señales asignadas a los protones de los metilenos puente se observaron como dos dobletes en 3.50 y 4.73 ppm, con constantes de acoplamiento de  $J = 13.0$  Hz y  $J = 13.0$  Hz, respectivamente, en 3.47 ppm se observa un singulete asignado al  $\text{CH}_2$  del grupo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ , de igual manera se puede observar una singulete a 3.88 ppm, asignado a los protones del metoxilo. Se observó la desaparición total de la señal de los protones del grupo  $-\text{CH}_2-\text{Cl}$  y en su lugar la aparición de la señal en 4.61 ppm, que integra para seis protones, correspondientes al grupo  $-\text{CH}_2-\text{O}$  de unión entre los dendrones y el núcleo. Los protones aromáticos se pueden observar en un intervalo de 6.20-6.60 ppm. Finalmente en 7.54 y 7.70 ppm se observan dos singuletes asignados a los protones de los anillos aromáticos correspondientes al ciclotriveratrilenio.

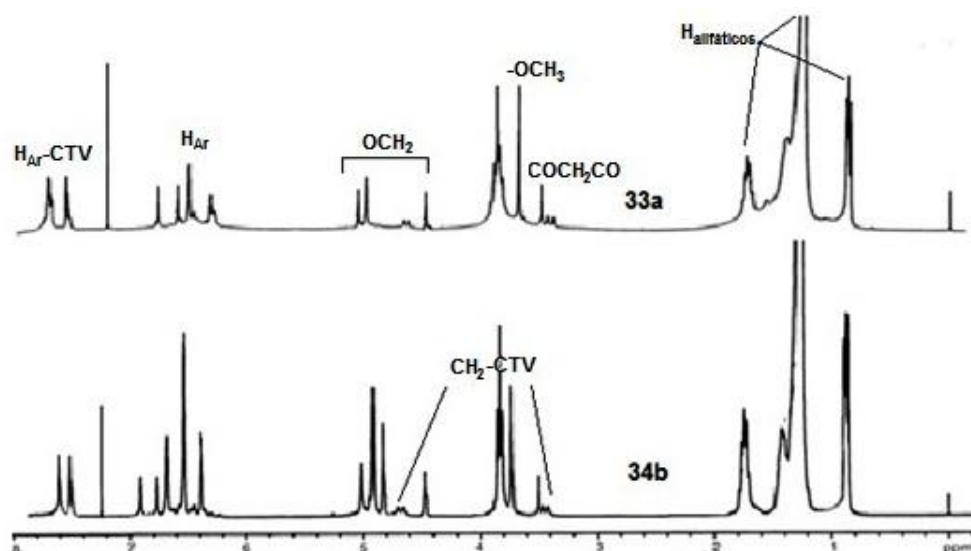


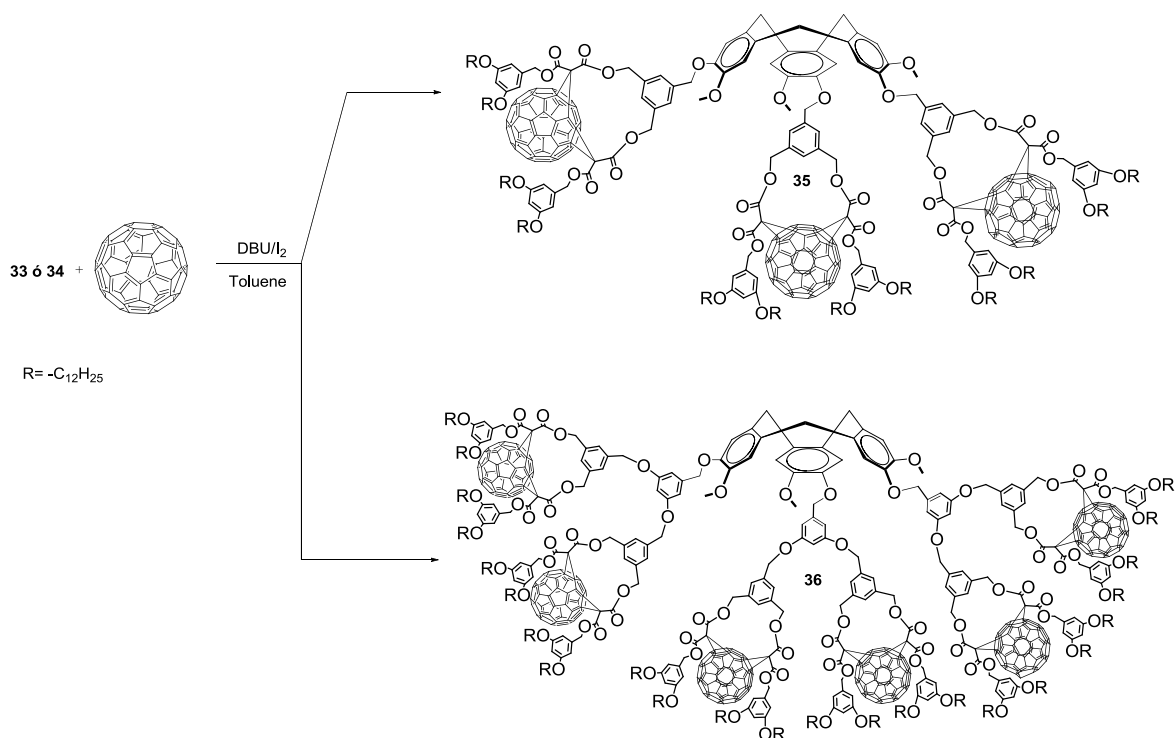
Figura 6.61. Espectros de RMN  $^1\text{H}$ : a) compuesto **33**, b) compuesto **34** en  $\text{CDCl}_3$

La estructura de los dendrímeros se confirmó mediante MALDI-TOF, presentan, en cada caso, el pico correspondiente al ion molecular **33**:  $m/z$  4126 (35%), **34**:  $m/z$  8208 (13%).

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que; la síntesis de los dendrímeros con un núcleo ciclotriveratrilenico ocurre con buenos rendimientos y que las nuevas macromoléculas presentan una buena solubilidad en una gran variedad de disolventes

### 6.8.2 Obtención de los Dendrímeros-fuleren[60]-Ciclotriveratrilenicos de primera y segunda generación (35 y 36).

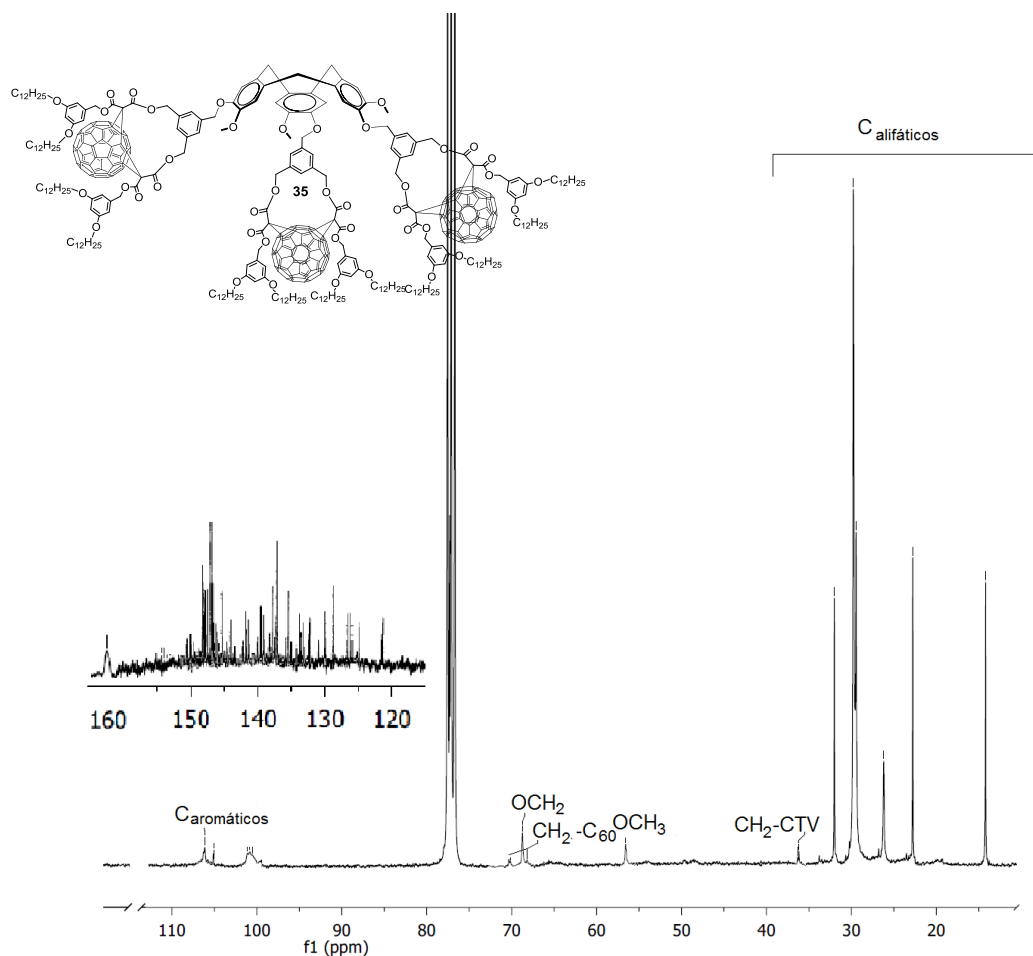
La formación de los derivados con el fulereno  $\text{C}_{60}$  **19** y con los ciclotriveratrilen-dendrímeros de primera y segunda generación **33** y **34** respectivamente, se llevó a cabo mediante la disolución del fulereno en tolueno, después la disolución se enfrió a temperatura ambiente, y se adicionó el compuesto **33** ó **34**, disueltos en tolueno, Iodo y finalmente DBU. La mezcla de reacción se dejó bajo agitación constante y atmósfera de nitrógeno por 76 h, esquema 70. Mediante esta metodología se obtuvieron los derivados metanofulerenos **35** y **36**, con rendimientos del 26 % para cada uno de los compuestos (Esquema 66).



**Esquema 66.** Ruta de síntesis para la obtención de los Dendrimeros-fuleren[60]-Ciclotriveratrilénicos **35** de 1G y **36** de 2G

La estructura dendrímica **35** fue caracterizada inicialmente por RMN  $^{13}\text{C}$ , en el espectro (Figura 6.62), se muestran los carbonos de las cadenas alifáticas aparecen todos a campo alto, en la región comprendida entre 14.2 y 32.0 ppm, mientras que los  $\text{CH}_2\text{-O}$  aparecen en 68.1 ppm.

Tal y como cabría esperar, el espectro de RMN-  $^{13}\text{C}$  permite confirmar que la unión del resto orgánico al fullereno  $\text{C}_{60}$  es [6,6]-cerrado, ya que se pueden apreciar las señales correspondientes a los carbonos  $sp^3$  presentes en la molécula en 66.8 y 67.0 ppm; además la existencia de 30 señales correspondientes al  $\text{C}_{60}$  en la zona de los carbonos  $sp^2$  en el espectro, en un intervalo de 125.1-148.1 ppm, lo que nos indica que posee simetría  $C_s$ . Las señales de los carbonos aromáticos se observan en un intervalo de 100.6-106.5 ppm.



**Figura 6.62.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **35**, en  $\text{CDCl}_3$

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  se observaron los desplazamientos típicos a 0.88 ppm, para los protones de los metilos, así como en 1.26, 1.70 y 4.08 ppm para los protones de los metilenos unidos a oxígeno, correspondiente a la parte alifática de la molécula. El desplazamiento químico de los protones del grupo  $-\text{CH}_2$  puente están alrededor de 3.40 y 4.60 ppm, con constantes de acoplamiento de  $J= 13.1$  Hz, de igual manera se puede observar un singulete a 3.87 ppm, asignado a los protones del metoxilo. Los protones aromáticos se muestran en un intervalo de 6.33-6.50 ppm, así como en 7.54 y 7.70 ppm se observan dos singuletes asignados a los protones de los anillos aromáticos correspondiente al ciclotrimeratrileno.

Adicionalmente la masa molecular del compuesto **35** fue confirmada por espectrometría de masas mediante ionización por MALDI-TOF (*figura 6.63*), en el espectro se observa el pico a  $m/z$  6299 (18%), que corresponde al ion molecular del compuesto **31** más una molécula de sodio. Adicionalmente se observó un pico en  $m/z$  5556 (6%) que corresponde a la pérdida de una unidad de fullereno  $\text{C}_{60}$ .

La estructura del compuesto **36** fue confirmada por espectrometría de masas mediante ionización por MALDI-TOF, en el espectro se observa el pico a  $m/z$  12513 (9%), que corresponde al ión molecular del compuesto **36** (figura 6.64). En este caso también se presentó la pérdida de dos unidades de fulereno  $C_{60}$  en  $m/z$  11094 (3%).

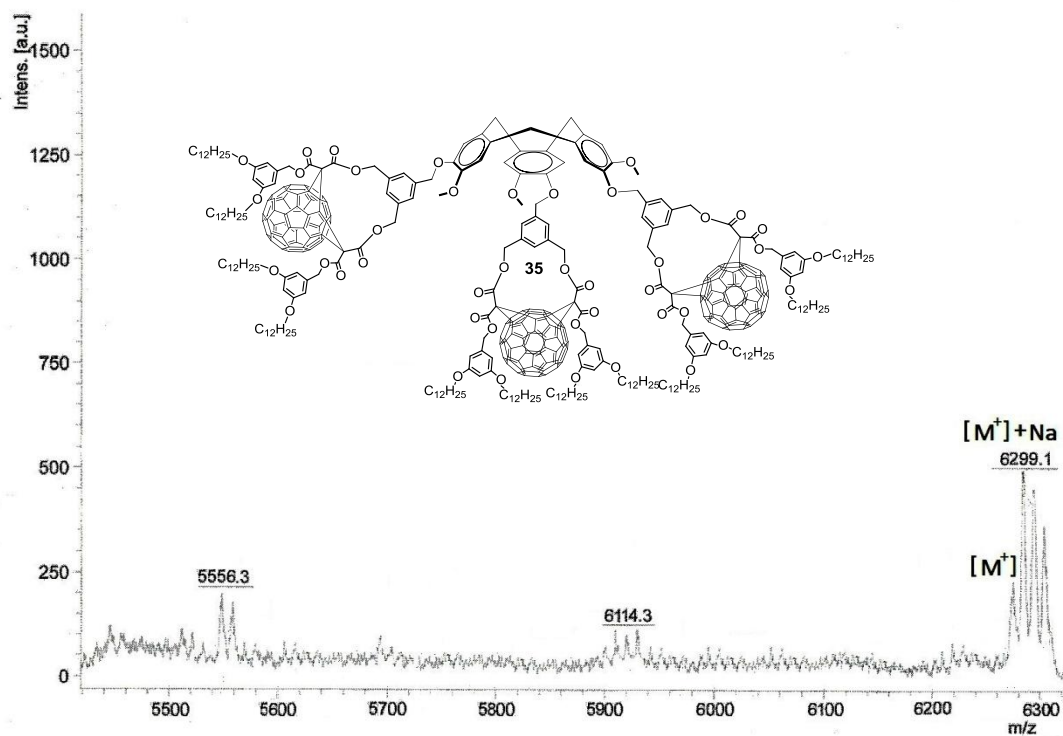
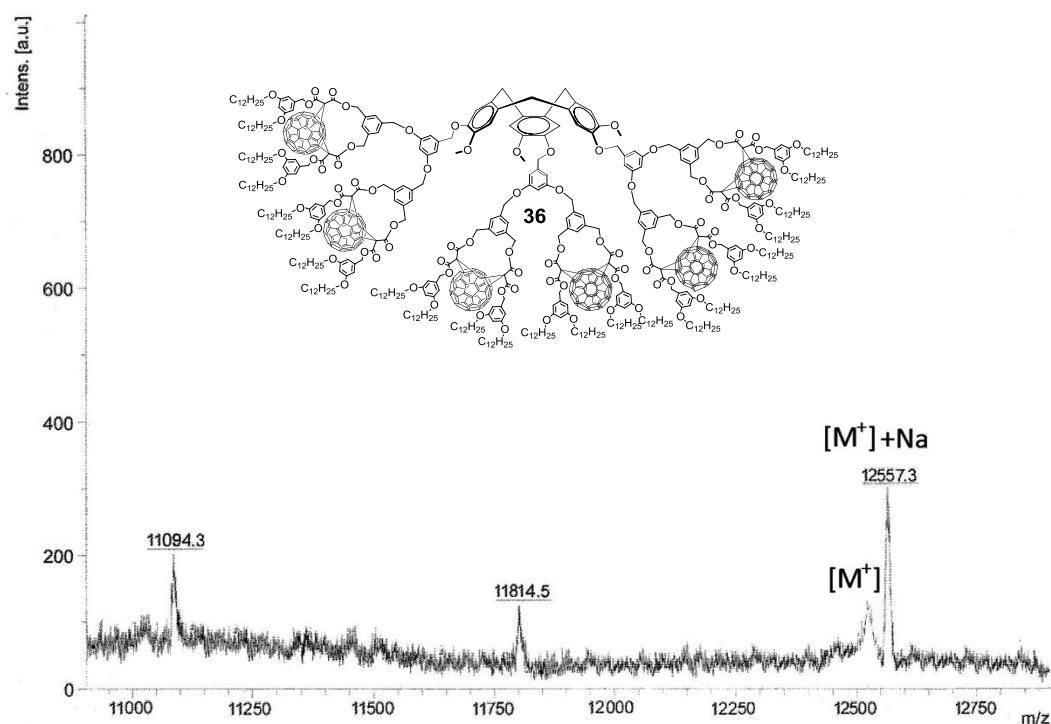


Figura 6.63. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto **35** de 1G



**Figura 6.64.** Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto **36** de 2G

Con base en los resultados obtenidos sobre la síntesis de los fuleren-dendrimeros con un ciclotrimeratrileno como núcleo podemos concluir que; se realizó por primera vez la síntesis de los dendrimeros ciclotrimeratrilénicos con moléculas de fulereno  $C_{60}$  en los brazos dendríticos. La ciclopropanación del fulereno ocurre con una alta regioselectividad basada en la reacción de macrociclización en la esfera del fulereno con el bismalonato al igual a la desarrollada por Diederich y colaboradores, generándose un bisaducto con un patrón simétrico *cis*-2. Las nuevas macromoléculas son solubles en una gran variedad de disolventes.

## 6.9 Propiedades Opto-Electrónicas de los dendrímeros con molécula centro porfirina.

Las propiedades opto-electrónicas están estrechamente relacionadas con la estructura de la molécula. A nivel nanométrico cualquier cambio estructural lleva consigo cambios significativos en sus propiedades.

### 6.9.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible de los dendrones

Se realizaron los espectros de ultravioleta-visible para los dendrones de primera y segunda generación en los que se pueden apreciar de manera más clara las dos bandas características de los anillos aromáticos y las cadenas alifáticas. Para el dendrón de segunda generación **17** (Figura 6.65), se observa a 230 nm la banda primaria asignada a las transiciones  $\pi-\pi^*$  del sistema alifático, a 281 nm se observa la banda secundaria asignada a las transiciones  $\pi-\pi^*$  del sistema aromático.

Observamos también que la intensidad de la absorbancia de las unidades de los dendrones aumenta al incrementar la generación.

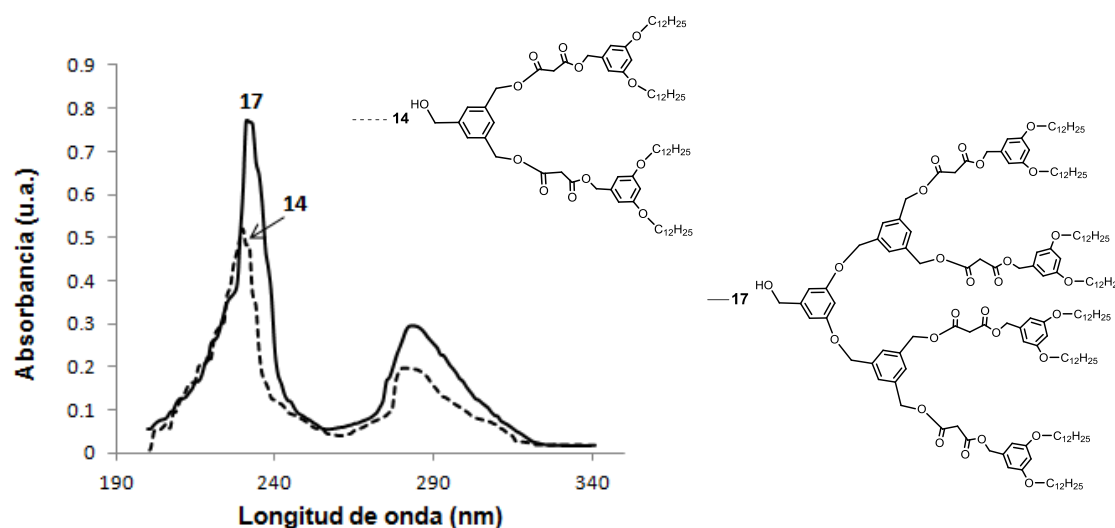


Figura 6.65. Espectro normalizado de absorción en diclorometano de los dendrones de **14** de 1G y **17** de 2G

### 6.9.2 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible de los Dendrímeros Porfíricos.

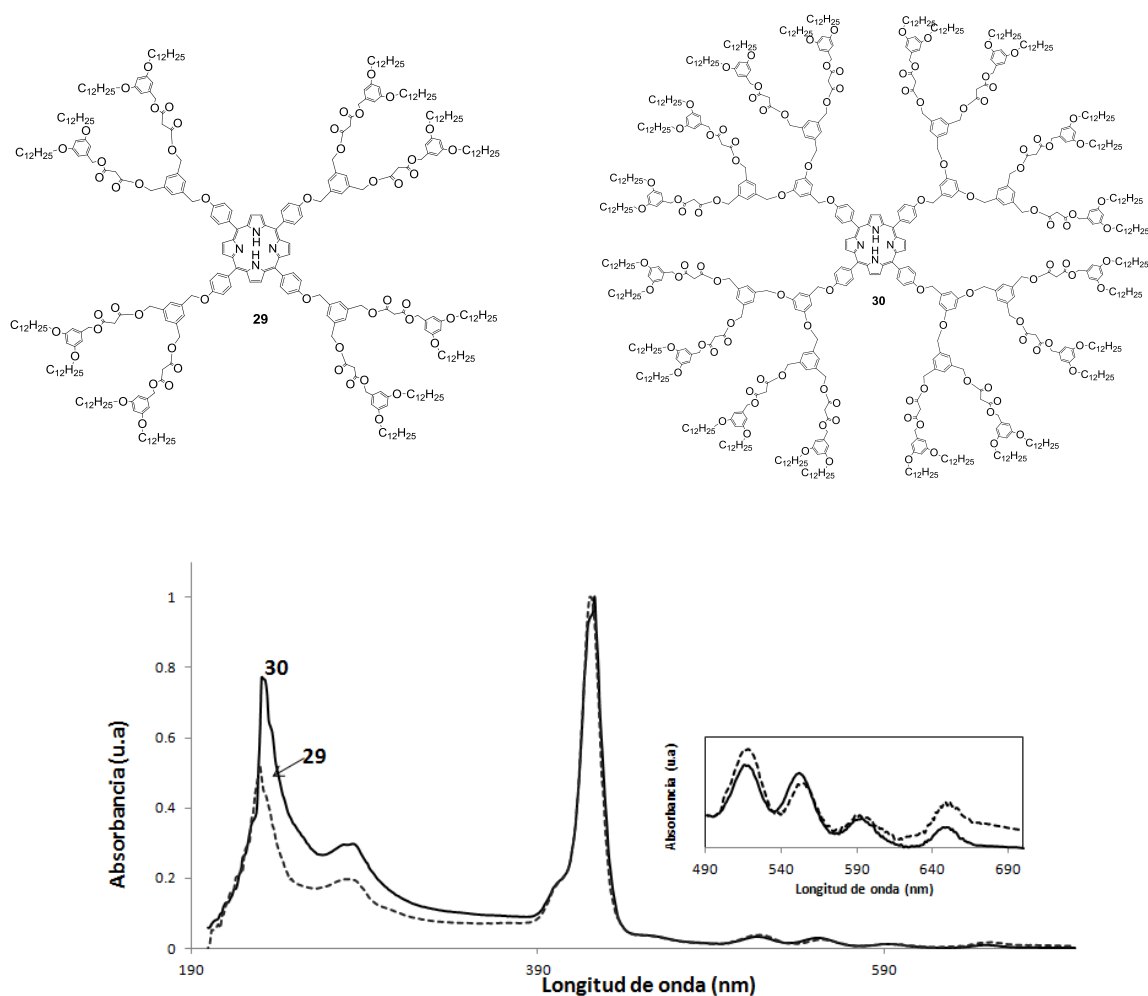
La introducción de un grupo donador de electrones, conlleva a cambios significativos en los espectros de absorción (*Figura 6.66*) de los compuestos **29** y **30**. Así, para ambos compuestos se puede observar una banda de absorción, que se encuentra en la región visible del espectro y que tiene como máximo a 420 nm para el compuesto **29** y 423 nm para el compuesto **30**, el cual corresponde a la banda Soret del núcleo de porfirina, de igual manera se observan cuatro bandas de absorción débil en 518, 555, 592 y 651 nm, para el compuesto **29** y 516, 552, 593 y 650 nm para el compuesto **30**, las cuales corresponden a las bandas Q de la porfirina. Se observó que las longitudes de onda para los máximos de absorción de estas bandas (banda Soret) se encuentran ligeramente desplazadas hacia el rojo conforme aumenta el número de fragmentos de polibencil éter en la porfirina (de 419-423nm). Específicamente, la intensidad de la absorción por parte del núcleo de porfirina es menor de lo esperado y el efecto es más pronunciado al incrementar el tamaño del dendrímero.

Este efecto batocrómico que experimentan las bandas es una consecuencia directa del aumento en el incremento de generación. Esta tendencia podría sugerir una modificación del medio ambiente en la solvatación del núcleo central de porfirina al aumentar el tamaño del dendrímero, es decir que se presenta el aislamiento del núcleo o encapsulación por parte de los fragmentos dendriméricos, concordando con lo reportado por Aida y colaboradores<sup>154</sup>; aunque por otra parte también podría sugerir una débil interacción entre el centro y las ramas, lo cual podría afectar las propiedades fotofísicas del resto de la porfirina.

En la región del ultravioleta del espectro, se puede observar dos bandas a 230 y 280 nm para el compuesto **29**, mientras que para el compuesto **30** se observan a 231 y 283 nm, dichas bandas coinciden bien con las bandas de absorción de los dendrones, siendo evidente una fuerte absorción para el porfirin-dendrímero de segunda generación, en comparación con el de primera generación. Además los coeficientes de absorción son consistentes en un ratio de porfirina-fulereno 1:4 y 1: 8.

<sup>154</sup> a)D.-L. Jiang, T. Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10895; b)Y. Tomoyose, D.-L. Jiang, R. H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horik. *Macromolecules.*, **1996**, 29, 5236.





**Figura 6.66.** Espectro normalizado de absorción en diclorometano de los Dendrimeros Porfirínicos, **29** de 1G y **30** de 2G. Inserción ampliación de las bandas Q.

### 6.9.3 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible de los Dendrimeros fullereno[60]-Porfirínicos

La introducción de un sistema aceptor de electrones constituido por el fullereno  $C_{60}$ , conlleva a la obtención de los espectros de absorción mostrados en la figura 6.67.

En estos espectros de Ultravioleta-Visible obtenidos para los compuestos **31** y **32**, se pueden observar una serie de bandas predominantes a 227, 278 nm para el compuesto **31**, y en 229, 282 (no muy evidente) y para el compuesto **32**, las cuales pueden ser asignadas a las transiciones  $\pi$ - $\pi$  de los sistemas aromáticos y alifáticos de los fragmentos dendríticos. Se nota un ligero desplazamiento hacia el azul comparado con sus respectivos predecesores **29** y **30**. Por otra parte se puede observar que la banda característica de la porfirina, la banda Soret presentó una disminución en su absorción, para ambos compuestos, siendo más notorio el

efecto para el compuesto **32** el dendrímero fulere[60]-porfirínico de segunda generación. Al igual que presentan un ligero desplazamiento hacia el rojo (2-3 nm), con respecto a sus predecesores dendrímeros-porfirínicos; teniendo a 423nm para el compuesto **31** y 425 nm para el compuesto **32**. Las bandas adicionales (bandas Q) no son del todo evidentes, para el compuesto **31** se logran apreciar a 513, 557, 599 y 653 nm de la misma manera, que la banda Soret se encuentran desplazadas hacia el rojo. La banda de absorción débil del fulereno C<sub>60</sub> bifuncionalizado, no fue claramente observable en la región del visible, debido al solapamiento espectral con las bandas de absorción de la porfirina, aunque para el compuesto **32** de segunda generación se observa un ensanchamiento en la zona de 420-500 nm, (recuadro de la *figura 6.67*) lo cual podría ser debido a las transiciones  $\pi$ - $\pi$  de las cajas fulerénicas, que contienen los brazos dendríticos, con una radio fulereno-porfirina de 8:1. Aunque dichas características espectrales nos podrían indicar una insignificante interacción electrónica entre el núcleo de porfirina y el fulereno C<sub>60</sub> en estado basal, pero vemos que las bandas de absorción para las transiciones  $\pi$ - $\pi$  de los aromáticos y cadenas alifáticas, predominan sobre las de la porfirina, lo que indica que debido a un incremento en el número de fulerenos C<sub>60</sub> circundantes en las unidades dendrimericas, generan una modificación en las propiedades fotofísicas de la porfirina.

Lo anterior indica que el núcleo de porfirina es encapsulado por los fragmentos dendriméricos además de que la presencia del fulereno C<sub>60</sub>, favorece el aislamiento del centro. Un efecto similar ha sido encontrado para los fulerendendrímeros que tienen una esfera de carbón como unidad central.<sup>155</sup>

Se observó también que las bandas primarias, mencionadas anteriormente presentan un ligero desplazamiento, (2-3 nm) hacia el azul comparado con sus antecesores **29** y **30**.

---

<sup>155</sup> a) M. Gutiérrez- Nava, G. Accorsi, P. Masson, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten. *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 5076; b) Y. Rio, G. Accorsi, H. Nierengarten, C. Bourgogne, J.-M. Strub, A. Van Dorsselaer, N. Armalori, J.-F. Nierengarten. *Tetrahedron.*, **2003**, 59, 3833; c) Y. Murata, M. Ito, K. Komatsu. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2009.

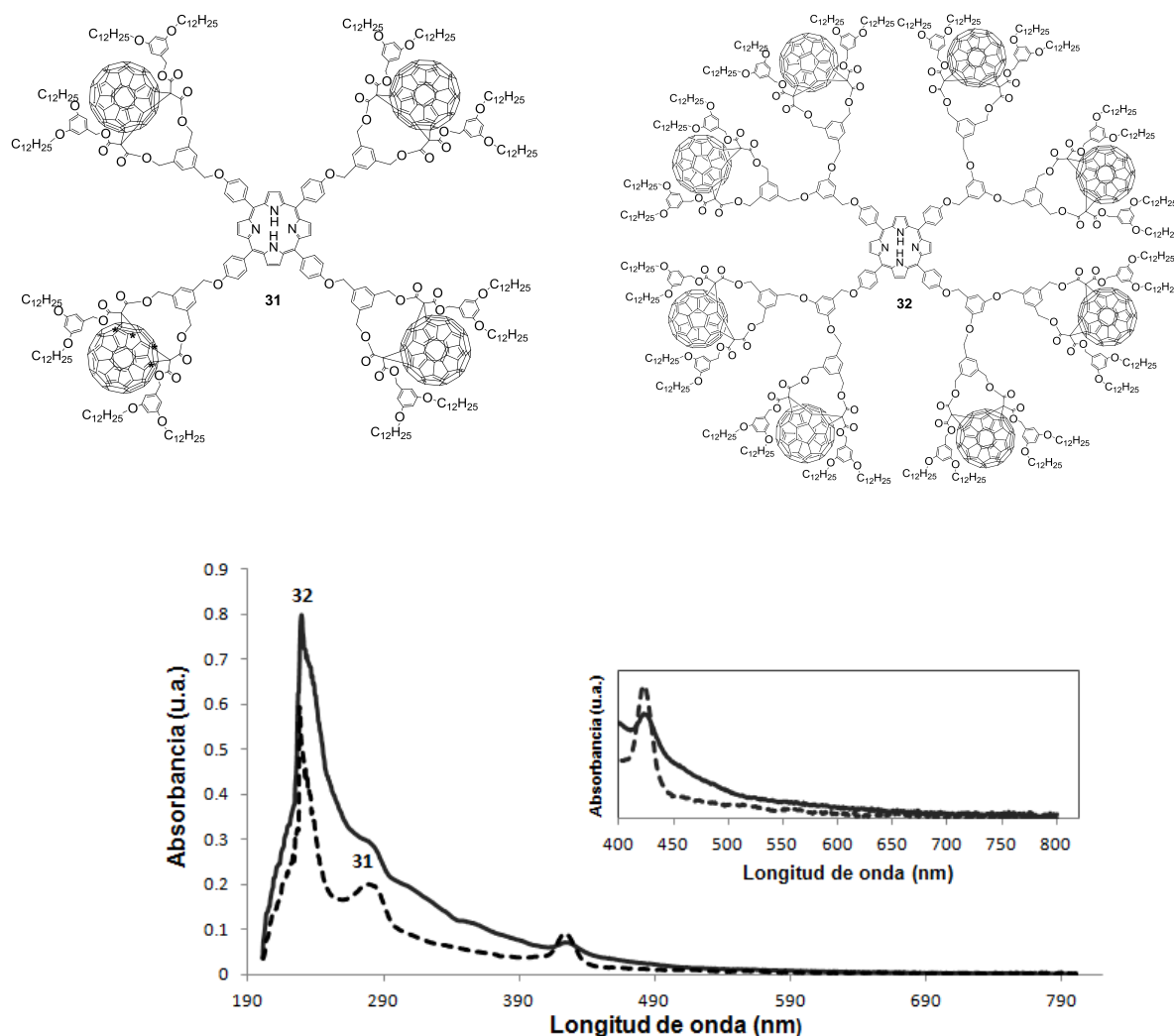


Figura 6.67. Espectro normalizado de absorción en diclorometano de los Dendrimeros fuleren[60]-Porfirínicos, 31 de 1G y 32 de 2G

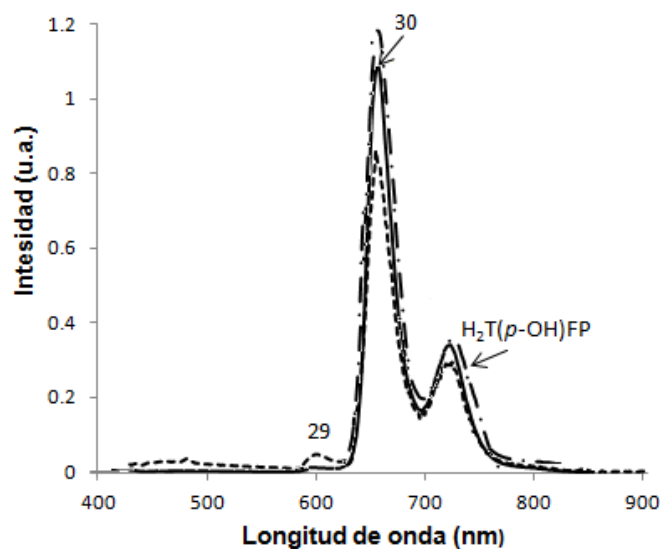
#### 6.9.4 Espectroscopia de fluorescencia de los Dendrimeros Porfirínicos.

Como se puede observar en los espectros de ultravioleta-visible, los compuestos **29** y **30** presentan fuertes absorciones en la región visible a 420, 423 nm respectivamente, las cuales fueron atribuidas al núcleo de porfirina. Con base en esto, se realizó la excitación de estos compuestos, para obtener así los espectros de emisión los cuales se presentan en la figura 6.68.

La emisión de fluorescencia para la H<sub>2</sub>T(*p*-OH)FP (porfirina libre) a una longitud de onda,  $\lambda_{exc.} = 420$  nm, muestra una excitación localizada a 656 nm y una señal más pequeña a 720 nm. Para los sistemas **29** y **30** los espectros de emisión (Figura 6.68) de fluorescencia obtenidos en diclorometano, por la excitación del fragmento de porfirina, muestran un típica

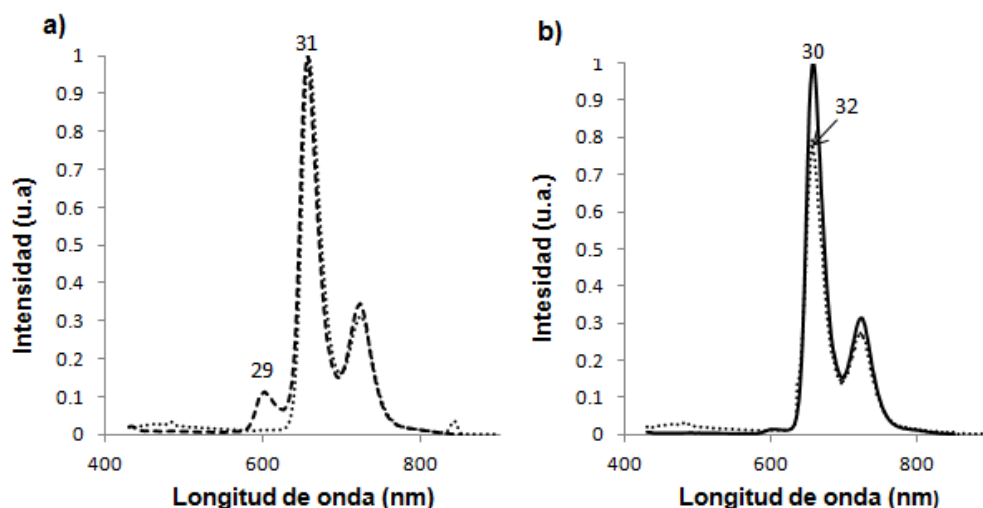
fluorescencia con una emisión máxima a 656 y una señal más pequeña a 721 nm para el compuesto **29** y 656, 723 nm para el compuesto **31**, con esto observamos que la presencia de las subunidades dendriméricas no causan desplazamiento alguno en la fluorescencia máxima de la porfirina libre ( $H_2T(p-OH)FP$ ). Sin embargo, el cambio más notorio en estos sistemas es la variación en la intensidad de las bandas de emisión, siendo la porfirina libre la que presentó una mayor intensidad, y el dendrímero porfirínico de primera generación **29** el que posee una intensidad menor. Por lo tanto la débil emisión de la porfirina observada para ambos compuestos **29** y **31** es obviamente, no debida a una transferencia intermolecular de energía desde las subunidades dendriméricas a la porfirina centro.

Como se puede ver en el esquema 40, se empleó una porfirina meso sustituida con anillos fenílicos *para* sustituidos, lo cual separa a los dendrones del centro, como resultado de esto las ramas dendriméricas son más flexibles y capaces de adoptar múltiples conformaciones, esta flexibilidad resultante, se traduce en una estructura menos extendida y más compactada y al tener una estructura englobada se ve afectada la capacidad de interacción entre los sistemas.



**Figura 6.68.** Espectros de fluorescencia en diclorometano de los Dendrímeros Porfirínicos, **29** de 1G y **30** de 2G

Los espectros de emisión de fluorescencia para los sistemas donador-fulereno  $C_{60}$  **31** y **32** obtenidos por la excitación de la porfirina, dan lugar a los espectros mostrados en la figura 6.69.



**Figura 6.69.** Espectro fluorescencia de los Dendrimeros fuleren[60]-Porfirínicos, **31** de 1G y **32** de 2G en diclorometano

Los espectros de emisión de fluorescencia, muestran una banda de emisión a 658 nm y 657 nm para los compuestos **31** y **32** respectivamente. En los espectros se puede observar que no existe diferencia entre los espectros de absorción y los de excitación para todas las moléculas lo que confirma que no existe interacción electrónica en el estado basal en donde están involucradas las transiciones  $S_0 \rightarrow S_1$ .

Después de la inserción del fragmento aceptor de electrones, no es posible observar el apagamiento de la fluorescencia, como se esperaba para este tipo de sistemas, dado que no hay desplazamientos y el radio de la intensidad es el mismo.

En la tabla 2, se presenta un resumen de las longitudes de excitación utilizadas para la obtención de los espectros de emisión, así como, las longitudes de emisión y el rendimiento cuántico de la fluorescencia ( $\Phi_F$ ). Los rendimientos cuánticos de fluorescencia fueron determinados respecto a la porfirina **27**. El cálculo de los rendimientos cuánticos para estos dos sistemas donador-aceptor, no revelan un apagamiento de la fluorescencia de la porfirina cuando se introduce el fulereno  $C_{60}$  a los brazos dendríticos, ya que se observa un incremento en los valores del  $\Phi_F$  en comparación con las moléculas que no poseen fulereno.

Tabla 2. Propiedades ópticas de los sistemas Dendrímicos fullereno[60]-Porfirínicos. Las lecturas se realizaron utilizando diclorometano como disolvente. Los espectros de emisión corresponden a soluciones con una densidad óptica menor a 0.1.

Compuesto	$\lambda_{Abs}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{emis}$ (nm)	$\Phi_{porfirina}$ (%)
<b>29</b>	229, 287, 419, 518, 555, 589, 647	2.6471, 1.4301, 4.9127, 0.1764, 0.1522, 0.0668, 0.0525	602, 656, 721	32.4
<b>30</b>	232, 283, 421, 516, 552, 593, 646	1.8945, 0.8338, 4.2083, 0.1669, 0.1109, 0.0595, 0.0759	606, 656, 723	37.3
<b>31</b>	227, 278, 423	0.9445, 0.1995, 0.1438	488, 658, 722	71.0
<b>32</b>	228, 282, 425	2.3556, 0.8631, 0.2128	484, 657, 721	90.4

Una posible explicación de que no se presente una desactivación de la fluorescencia es que al aumentar las subunidades dendrímicas con fullereno C<sub>60</sub>, estas rodean al centro, haciéndolo menos disponible para que la energía luminosa pueda penetrar y sea capaz de excitar al núcleo de porfirina. Por lo tanto se puede decir que la porfirina como núcleo central, está encapsulado en una especie de caja dendrítica. Esto coincide con lo descrito en la literatura en relación a sistemas similares de Porfirina-Fullereno C<sub>60</sub><sup>156</sup>, sin embargo, se considera que es necesario realizar un estudio más detallado para obtener una conclusión contundente.

### 6.10 Análisis térmico de los dendrímeros de primera y segunda generación con molécula centro: ciclotriveratrilenio.

Un estudio térmico nos permitirá observar el comportamiento de estos compuestos bajo diferentes procesos térmicos, y poder observar si presentan comportamiento de cristales líquidos. Para tal efecto se empleó la técnica de análisis térmico: Calorimetría diferencial de barrido (de inglés: Differential Scanning Calorimetry o DSC).

<sup>156</sup> a) J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, D. Felder, J.-F. Nicoud, N. Armaroli, G. Marconi, V. Vicinelli, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Hadziioannou, V. Krasnikov, L. Ouali, L. Echegoyen, S.-G. Liu. *Carbon.*, **2000**, 38, 1587; b) N. Armaroli, C. Boudon, D. Felder, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Marconi, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, V. Vicinelli. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3730.

En la figura 6.70, se muestran los termogramas correspondientes al análisis de DSC de los dendrones de primera y segunda generación. De los termogramas podemos observar que ambos dendrones **14** y **17**, presentan una transición vítrea alrededor de 146.0 °C, adicionalmente para el dendrón de primera generación **14** se presenta otra transición vítrea cerca de los 84.6°C, así como también puede observarse una curva que presenta un proceso endotérmico, por lo que puede decirse que el dendrón experimenta una fusión cerca de los 201.5 °C, debido quizás a un reacomodo de las cadenas alifáticas.

Finalmente la descomposición de ambos dendrones ocurre como un proceso exotémico a partir de 300°C

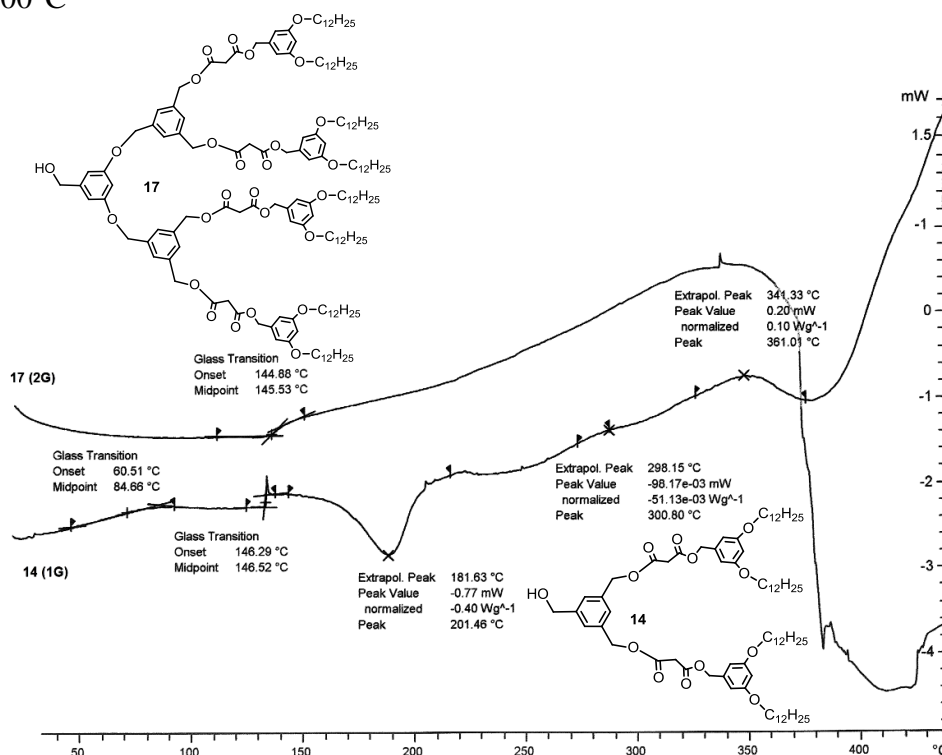
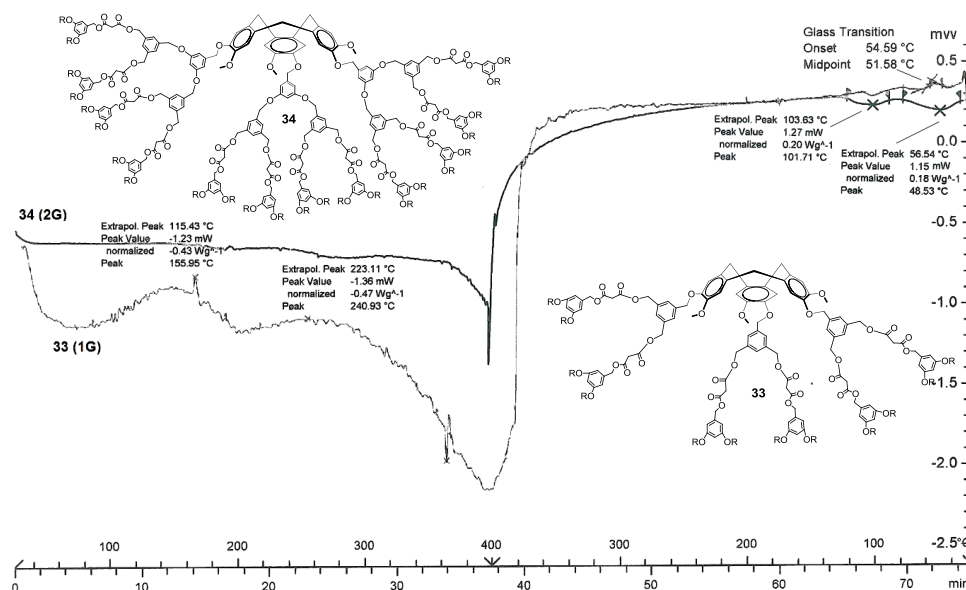


Figura 6.70. Termogramas de los dendrones **14** de 1G y **17** de 2G

Los termogramas para los dendrímeros de primera y segunda generación teniendo como centro al ciltotrimertrileno se muestran en la figura 6.71; en los cuales se puede observar que no se detectan mesofases en ambos ciclos de calentamiento y enfriamiento, para ambos dendrímeros **33** y **34**. Esto puede ser debido quizás a dos razones: 1) al patrón de 3,5-disustituido, el cual puede crear impedimento estérico suficiente para retarda o evitar el apilamiento de los núcleos, lo que conduce a un comportamiento monotrópico, 2) a la inserción regular de grupos metilenos, al igual que los grupos dicarbonílicos que separan a las unidades mesogénicas del núcleo, lo que añade flexibilidad además de reducir las

temperaturas de transición, también puede afectar la organización supramolecular del líquido cristalino, así como el carácter mesomórfico.



**Figura 6.71.** Termogramas (2 ciclos: calentamiento y enfriamiento) de los dendrímeros **33** de 1G y **34** de 2G

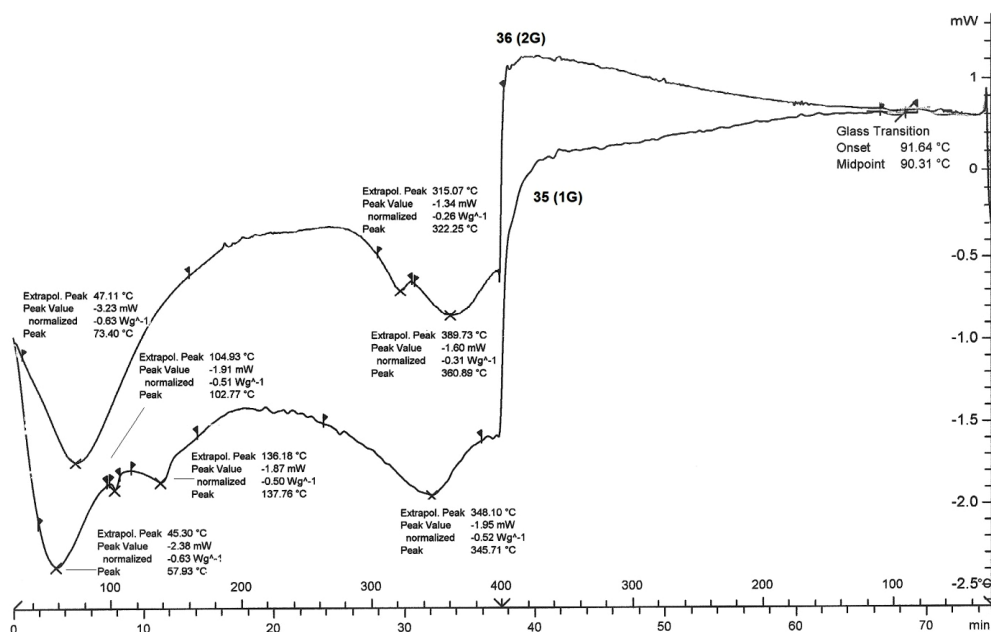
La introducción de fullereno C<sub>60</sub>, a los dendrímeros **33** y **34**, conlleva a cambios en la obtención de los termogramas de primera y segunda generación **35** y **36** mostrados en la figura 6.72, así como en su apariencia física.

En estos termogramas obtenidos para los compuestos **35** y **36**, los cuales se pueden notar curvas que representan procesos endotérmicos, por lo que se puede decir que el dendrímero de primera generación **35** experimenta una fusión cerca de los 58 °C y 346 °C; para el dendrímero de segunda generación **36**, experimenta una fusión cerca de 73 °C y 361°C. Aún cuando se presentan estos procesos térmicos no observamos el mismo comportamiento para el ciclo de enfriamiento, por lo tanto podríamos decir que no hay presencia de mesofases. Esto puede ser debido a que los dendrímeros están constituidos principalmente por 12 y 24 unidades de ramificaciones, y el fullereno C<sub>60</sub> representa solo una pequeña parte, por lo que el apilamiento estaría regido esencialmente por las unidades de ramificación, así que al tener este grado de ramificaciones son probablemente muy voluminosos como para interferir con el eficiente apilamiento del centro como se menciono anteriormente.

La ausencia de propiedades líquido-cristalino es la consecuencia de la formación de materiales que carecen de especificidad, debido a las probables conformaciones inducidas por el fullereno C<sub>60</sub>. El carácter no mesomórfico de estos dendrímeros confirma que la inducción



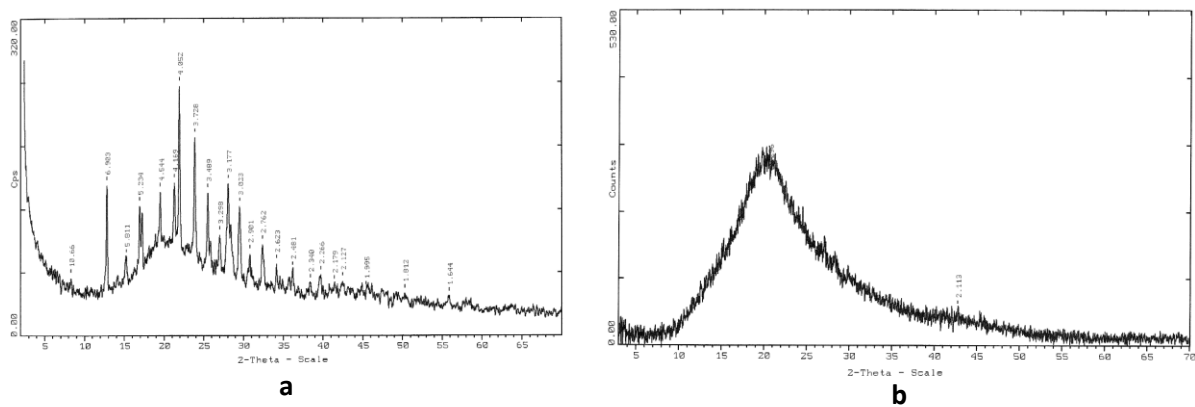
de las mesofases en tales materiales voluminosos, requiere de un buen promotor mesogénico, así como también del diseño del mismo.



**Figura 6.72.** Termogramas (2 ciclos: calentamiento y enfriamiento) de los dendrímeros 35 de 1G y 36 de 2G

Adicionalmente a los compuestos **35** y **36** se les sometió a estudios de difracción de rayos X de polvos, de 3 a 70°C-2θ. En la figura 6.73 se muestran ambos difractogramas, en los que podemos observar que no presentan señales de difracción en la región de ángulo pequeño, señales que son características para fases columnares hexagonales. Para el caso del dendrímero de segunda generación se podría considerarse que el patrón del difractograma corresponde a una fase esméctica A.

Obviamente, la formación de fases columnares para cristales líquidos que contienen fullereno C<sub>60</sub> no está aún completamente comprendida. Para poder concluir de manera contundente acerca de nuestros compuestos, es conveniente realizar un poco más de estudios sobre las propiedades térmicas de estos, es decir realizar estudios de microscopía óptica polarizada (POM), como técnica complementaria a nuestros resultados.



**Figura 6.73.** Difractogramas de Rayos X: **a)** Patrón de difracción del compuesto **35** de 1G, **b)** Patrón de difracción del compuesto **36** de 2G

## *Capítulo 7. CONCLUSIONES*

---

## 7 CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis de los dendrones de primera y segunda generación a partir del ácido 3,5-dihidroxibenzoico y los compuestos tipo pinza, con ramificaciones de polibenciléter y como grupos terminales cadenas alifáticas de *n*-dodecilo.
- Se realizó la síntesis del fuleren-dendrón de 1G, el cual presentó un comportamiento totalmente consistente con un bis-aducto *cis*-2, el cual fue confirmado por su espectro de Ultravioleta-Visible y espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  con la obtención de 29 señales para el fragmento de fulereno.
- A partir del alcohol 4-hidroxi- 3-metoxibencílico se realizó la síntesis del ciclotriveratrilenio protegido, seguida de su desprotección selectiva.
- De acuerdo con los datos espectroscópicos de RMN  $^1\text{H}$  el ciclotriveratrilenio usado como centro dendrítico, presenta una conformación de corona, esta conformación se mantiene en la construcción de los dendrímeros, sin presentar impedimentos estéricos. Lo que probablemente favoreció la formación de complejo de inclusión con el fulereno  $\text{C}_{60}$ .
- Se logró la síntesis de los Dendrímeros Porfirínicos de primera y segunda generación, a través de una síntesis convergente, teniendo como núcleo una molécula de porfirina unida a cuatro brazos dendríticos tipo polibenciléter, con cadenas alifáticas terminales.
- Se realizó la síntesis del sistema aceptor de fulereno, mediante una reacción de ciclopropanación entre el fulereno  $\text{C}_{60}$  y los Dendrímeros Porfirínicos, de primera y segunda generación, dio como resultado la obtención del isomero [6,6] con un patrón de adición *cis*- 2, el cual fue confirmado por su espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , con la obtención de 32 señales para el fragmento de fulereno  $\text{C}_{60}$ .
- Se sintetizaron los Dendrímeros Ciclotriveratrilenicos de primera y segunda generación, a través de una metodología convergente, teniendo como núcleo al

ciclotriveratrilenos unida a tres brazos dendríticos tipo polibenciléter, con cadenas alifáticas en la periferia.

- Se realizó la síntesis de los Dendrímeros fuleren [60]-Ciclotriveratrilenicos, por primera vez, mediante una reacción de ciclopropanación entre el fulereno  $C_{60}$  y los dendrímeros-ciclotriveratrilenicos, de primera y segunda generación, observándose la formación del isómero [6,6] con un patrón de adición *cis*-2, el cual fue confirmado por su espectro de RMN  $^{13}C$ , con la obtención de 32 señales para el fragmento de fulereno  $C_{60}$ .
- El estudio de las propiedades electrónicas para los Dendrímeros Porfirínicos de primera y segunda generación, mediante espectroscopia UV-Vis indican que ambas subunidades muestran un ligero desplazamiento batocrómico debido a un aumento de generación en el sistema, sin embargo con la introducción del fulereno  $C_{60}$  al sistema, se observa una disminución en la intensidad la banda de absorción Soret y las bandas Q, con lo que las propiedades electrónicas del fragmento porfirínico se ven afectadas por la presencia y naturaleza de las subunidades dendríméricas, en especial con la introducción del fulereno  $C_{60}$ .
- Los estudios de fluorescencia para los Dendrímeros Porfirínicos de primera y segunda generación, mostraron una típica fluorescencia con una emisión máxima a 656 y 720 nm, donde la intensidad se ven modificadas en respuesta al incremento de generación. Por lo que se observa que la propiedad fluorescente de la porfirina como centro dendrímérico se ve afectada a medida que se va incrementado el número de generaciones. El efecto es más notorio después de la inserción del fragmento aceptor de electrones (fulereno  $C_{60}$ ), en las ramas dendríticas ya que las bandas de emisión observadas no presentan el mismo radio de intensidad y no hay desplazamiento, lo cual implica que no hay proceso de transferencia de energía, es decir no hay apagamiento de la fluorescencia de la porfirina en ambos casos.

- Los resultados experimentales que se obtuvieron del estudio térmico de DSC, para los Dendrímeros Ciclotriveratrilénicos de primera y segunda generación, nos indica que en ambos ciclos de calentamiento y enfriamiento no fueron detectables las transiciones y ni los cambios entrópicos, esto se podría deberse al patrón de di-sustitución presente en los brazos dendríticos, lo cual retarda o evita el apilamiento de los núcleos, lo que conduce a un comportamiento monotrópico. La introducción del fullereno  $C_{60}$  a los Dendrímeros Ciclotriveratrilénicos de primera y segunda generación, conlleva a cambios en la apariencia física de los compuestos y aún cuando en los termogramas se logro observar algunas transiciones y cambios entrópicos, estos nos son consistes en los dos ciclos de calentamiento y enfriamiento. La ausencia de propiedades líquido-cristalino es la consecuencia de la formación de materiales que carecen de especificidad, debido a las conformaciones inducidas por el fullereno  $C_{60}$ .
- En los difractogramas de rayos-X para los Dendrímeros fuleren[60]-Ciclotriveratrilénicos de primera y segunda generación, no se observaron señales de difracción en la región de ángulo pequeño, lo cual nos indica que no presentan fases columnares del tipo hexagonal.

## *ANEXOS*

---

## 8 ANEXO

*Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 19: 429–434, 2011  
 Copyright © Taylor & Francis Group, LLC  
 ISSN: 1536-383X print / 1536-4046 online  
 DOI: 10.1080/1536383X.2010.481060



## Synthesis of Porphyrin Derivative with Four Fullerene C<sub>60</sub> Moieties

K. E. SANCHEZ-MONTES<sup>1</sup>, T. KLIMOVA<sup>2</sup> AND  
 M. MARTINEZ-GARCIA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México

<sup>2</sup>Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México

*In the present work, we report the synthesis of porphyrin derivative joined by Williamson reaction with fullerene C<sub>60</sub>-containing substituents. The structure of this compound was confirmed by <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR in solution, FTIR, UV-vis, MALDI-TOF spectroscopy and elemental analysis.*

**Keywords** Porphyrin, fullerene C<sub>60</sub>, cyclopropanation, bis-malonate

### Introduction

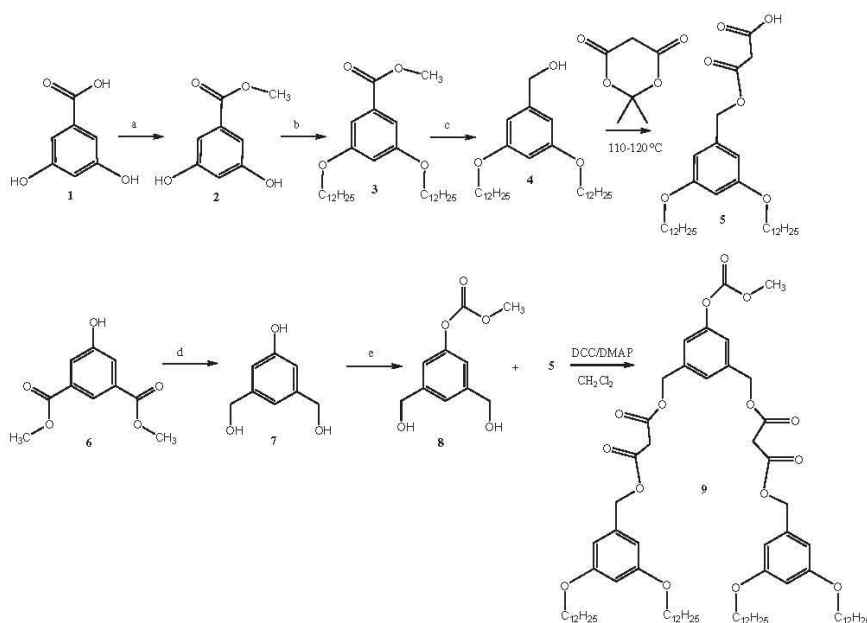
During the last decades, the fullerene chemistry has been intensively studied (1). As a result several reviews have been reported on the derivatization of fullerene C<sub>60</sub> for materials science applications (2), and tetrathiafulvalene and oligocene derivatives of fullerene C<sub>60</sub> (3) and other aromatic fullerene (4) derivatives. One of the most used reaction to obtain fullerene derivatives is the reaction of cyclopropanation (5). Fullerohelicates (6), porphyrin–fullerene, rotaxanes and catenanes (7) have been prepared using the methanofullerene methodology. Other kind of compounds obtained using the cyclopropanation reaction is the fullerene-dendrimers (8). The fullerene can be used as a core of the dendrimer, as a part of the dendritic branches or can be located in the periphery of the dendrimers (9). Here we report the synthesis of porphyrin derivative having four fullerene C<sub>60</sub>-containing substituents.

### Results and Discussion

Dendron containing alkyl groups was prepared according to the convergent Fréchet approach (9,10). Esterification of 3,5-dihydroxybenzoic acid (MeOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Scheme 1) followed by alkylation of the ester (2) (n-dodecyl bromide, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, acetone) afforded methyl 3,5-didodecyloxybenzoate (3). This was reduced with LiAlH<sub>4</sub> in THF at 0°C to give 3,5-didodecyloxybenzyl alcohol (4), which was converted into 3-(3,5-bis(dodecyloxy)benzyloxy)-3-oxopropanoic acid (5) upon treatment with

Address correspondence to M. Martínez-García, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F. E-mail: margar@servidor.unam.mx





**Scheme 1.** Synthesis of **5** and **9** a) MeOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, reflux; b) BrC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, acetone; c) THF, LiAlH<sub>4</sub>, 0 °C; d) THF, LiAlH<sub>4</sub>, 0 °C; e) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, DMAP, methyl carbonochloridate, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Meldrum's acid at 120 °C (Scheme 1). The next step was the synthesis of the 3,5-bis(hydroxymethyl)phenylmethyl carbonate **8** from the dimethyl 5-hydroxyisophthalate **6**. The preparation of this compound involved first the reduction with LiAlH<sub>4</sub> in THF, and the protection of the hydroxy group with methyl carbonochloridate (Scheme 1).

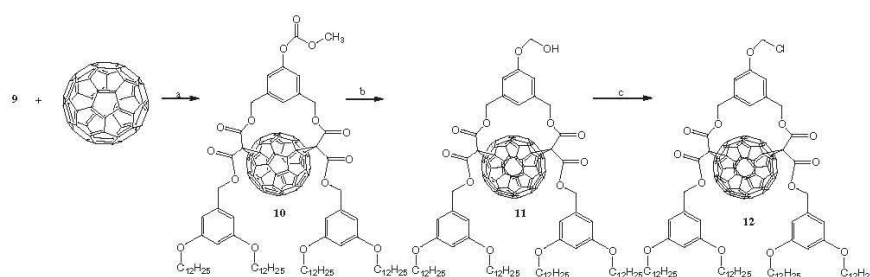
The esterification of **5** with diol **8** in presence of *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and *N,N*-dimethylpyridin-4-amine (DMAP) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gave bis-malonate **9** in 40% yield (Scheme 1).

The functionalization of C<sub>60</sub> was made using the Diederich reaction (11). Treatment of C<sub>60</sub> with bis-malonate **9**, I<sub>2</sub> and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) in toluene at room temperature gave the fullerene derivative **10** in 20% yield. This was reduced with LiAlH<sub>4</sub> in THF to yield the alcohol **11**, which was converted into the chloride **12** upon treatment with thionyl chloride and pyridine in dichloromethane at 0 °C (Scheme 2). All the spectroscopic studies and elemental analysis results were consistent with the proposed molecular structures assigned to the fullerene derivatives. All the compounds were characterized by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C NMR, IR and mass spectrometry (Electrospray and MALDI-TOF).

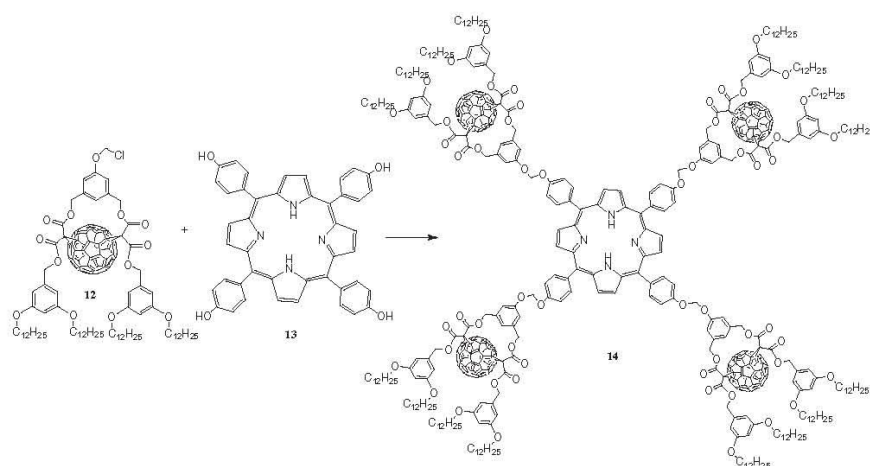
The porphyrine derivative having substituents with fullerene C<sub>60</sub> moieties **14** was obtained from porphyrin **13** and the fullerene C<sub>60</sub> derivative **12** in acetone and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at reflux for three days (Scheme 3). The structure of **14** was confirmed by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C NMR, FTIR and MALDI-TOF mass spectrometry. The <sup>1</sup>H NMR spectrum shows one broad signal at δ -2.07 assigned to the NH groups; one triplet at δ 1.01 for the CH<sub>3</sub> groups; two multiplets at δ 1.27 and at δ 1.73 for the CH<sub>2</sub>- peripheral groups; one triplet at δ 3.90 due to the CH<sub>2</sub>-O at the aliphatic chain; three singlets at δ 5.02, δ 5.28 and δ 6.10 due to the

## Synthesis of Porphyrin Derivative

431



**Scheme 2.** Synthesis of the chloride fullerene  $C_{60}$  derivative **12** a) DBU,  $I_2$ , toluene, rt. b)  $LiAlH_4$ , THF, c)  $SOCl_2$ ,  $Py$ ,  $CH_2Cl_2$ .



**Scheme 3.** Synthesis of the dendrimer **14**.

$CH_2-O$  protons; two doublets at  $\delta$  7.37 and  $\delta$  8.12 for the aromatic protons joined to the porphyrin; and one singlet at  $\delta$  8.86 assigned to the pyrrole protons.

## Conclusion

Porphyrin derivative having four substituents with fullerene  $C_{60}$  moieties was obtained by Williamson reaction. Its structure was confirmed by  $^1H$ ,  $^{13}C$ , FTIR, MALDI-TOF spectroscopy and elemental analysis.

## Experimental

### Materials and Equipment

Solvents and reagents were purchased as reagent grade and used without further purification. Acetone was distilled over calcium chloride. Tetrahydrofuran was distilled from sodium and benzophenone. Column chromatography was performed on Merck silica gel  $60\text{\AA}$  (70–230 mesh).  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectra were recorded on a Varian-Unity-300

MHz with tetra-methylsilane (TMS) as an internal reference. Infrared (IR) spectra were measured on a spectrophotometer Nicolet FT-SSX. Elemental analyses were determined by Galbraith Laboratories (Knoxville, TN, USA). Electrospray mass spectra were taken on a Bruker Daltonic, Esquire 6000. MALDI-TOF mass spectra were taken on a Bruker Omni FLEX.

*3,5-bis(dodecyloxy)benzyl'-(5-(methoxycarbonyloxy)-1,3-phenylene)bis(methylene) dimalonate 9.* N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) 0.56 g (2.7 mmol) and N,N-dimethylpyridin-4-amine (DMAP) 0.33 g (2.7 mmol) were added to a solution of compound **6** 0.24 g (1.10 mmol) and compound **8** 1.3 g (2.30 mmol) in 50 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> under nitrogen and continued stirred for 48 hours. The organic phase was evaporated under vacuum and purified by chromatographic column (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ethylacetate 8:2) to yield 1.2 g of **9** (0.92 mmol, 40%) as yellow oil. UV (CHCl<sub>3</sub>, nm); 283, 253, 234; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3400, 2927, 2856, 1738, 1598, 1458, 1166, 1058, 833; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0.88 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, *J* = 6.4 Hz), 1.27 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.50 (s, 4H, O=C-CH<sub>2</sub>-C=O), 3.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O), 3.92 (t, 8H, CH<sub>2</sub>-O, *J* = 6.3 Hz), 5.01 (s, 4H, CH-O), 5.10 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 6.41 (t, 2H, Ar, *J* = 2 Hz), 6.48 (d, 4H, Ar, *J* = 2 Hz), 7.27 (t, 1H, Ar, *J* = 2 Hz), 7.37 (d, 2H, Ar, *J* = 2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 40.8 (O=C-CH<sub>2</sub>-C=O), 54.9 (CH<sub>3</sub>-O), 66.4 (CH<sub>2</sub>-OH), 68.7 (CH<sub>2</sub>-O), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 117.4 (Ar), 122.1 (Ar), 137.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 141.2 (Ar<sub>ipso</sub>), 151.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.4 (C=O), 166.3 (C=O); ES-MS: m/z 1301[M]<sup>+</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>78</sub>H<sub>124</sub>O<sub>15</sub>: C, 71.96; H, 9.60%; Found: C, 71.98; H, 9.62%.

*3,5-bis(dodecyloxy)benzyl'-(5-(methoxycarbonyloxy)-1,3-phenylene)bis(methylene) dimalonate-C<sub>60</sub> 10.* DBU 0.17 ml (1.15 mmol) and I<sub>2</sub> 110 mg (0.42 mmol) were added at room temperature to a solution of C<sub>60</sub> 138 mg (0.19 mmol) and **9** 250 mg (0.19 mmol) in 170 ml of toluene. The mixture was stirred for 3 days. The organic phase was evaporated under vacuum and purified by chromatographic column (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ethanol, 8:2) to yield **10** 75 mg (0.04 mmol, 20%) dark-red solid. M.p. > 280°C. UV (CHCl<sub>3</sub>, nm); 287, 255, 232; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3423, 2928, 1718, 1597, 1454, 1376, 1165, 1058, 837; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0.88 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, *J* = 6.5 Hz), 1.27 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.9 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O), 3.93 (t, 8H, CH<sub>2</sub>-O, *J* = 6.5 Hz), 5.02 (s, 4H, CH-O), 5.10 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 6.37 (t, 2H, Ar, *J* = 2.0 Hz), 6.48 (d, 4H, Ar, *J* = 2.2 Hz), 7.27 (t, 1H, Ar, *J* = 2.1 Hz), 7.37 (d, 2H, Ar, *J* = 2.4 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 54.9 (CH<sub>3</sub>-O), 66.4 (CH<sub>2</sub>-OH), 66.88 (C<sub>60</sub>), 67.31 (C<sub>60</sub>), 68.7 (CH<sub>2</sub>-O), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 117.4 (Ar), 122.1 (Ar), 128.55 (C<sub>60</sub>), 134.57 (C<sub>60</sub>), 136.01 (C<sub>60</sub>), 137.18 (C<sub>60</sub>), 137.58 (C<sub>60</sub>), 138.06 (C<sub>60</sub>), 137.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 138.17 (C<sub>60</sub>), 138.35 (C<sub>60</sub>), 138.91 (C<sub>60</sub>), 140.17 (C<sub>60</sub>), 140.20 (Ar<sub>ipso</sub>), 140.50 (C<sub>60</sub>), 140.69 (C<sub>60</sub>), 140.83 (C<sub>60</sub>), 141.29 (C<sub>60</sub>), 141.86 (C<sub>60</sub>), 142.11 (C<sub>60</sub>), 142.30 (C<sub>60</sub>), 142.56 (C<sub>60</sub>), 142.92 (C<sub>60</sub>), 142.98 (C<sub>60</sub>), 143.11 (C<sub>60</sub>), 143.59 (C<sub>60</sub>), 143.80 (C<sub>60</sub>), 143.96 (C<sub>60</sub>), 144.27 (C<sub>60</sub>), 144.65 (C<sub>60</sub>), 145.16 (C<sub>60</sub>), 145.40 (C<sub>60</sub>), 147.45 (C<sub>60</sub>), 148.59 (C<sub>60</sub>), 151.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.4 (C=O), 166.3 (C=O); MALDI-TOF-MS: m/z 2016 [M]<sup>+</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>138</sub>H<sub>120</sub>O<sub>15</sub>: C, 82.12; H, 5.99%; Found: C, 82.14; H, 5.96%.

*3,5-bis(dodecyloxy)benzyl'-(5-(hydroxymethoxy)-1,3-phenylene)bis(methylene) dimalonate C<sub>60</sub> 11.* 200 mg (0.10 mmol) of **10** in 50 ml of THF was added to a suspension of LiAlH<sub>4</sub> 4 mg (0.10 mmol) in 100 ml of THF under nitrogen. The reaction mixture was stirred for 24 hours at room temperature. The water (2 ml) was added

dropwise. The mixture was filtered, and the residue washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The solvent was evaporated in vacuo and the residue was chromatographed ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /methanol 8:2) to yield **11** 125 mg (0.06 mmol, 60%) dark-red solid. M.p. > 280°C. UV ( $\text{CHCl}_3$ , nm); 559, 345, 287, 234; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416, 3199, 2928, 2856, 1647, 1587, 1320, 1161, 683, 505;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0.89 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.5$  Hz), 1.27 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (t, 8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.5$  Hz), 5.02 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.10 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.18 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ,  $J = 2.0$  Hz), 6.37 (t, 2H, Ar,  $J = 2.4$  Hz), 6.48 (d, 4H, Ar,  $J = 2.1$  Hz), 7.27 (t, 1H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 7.37 (d, 2H, Ar,  $J = 2.3$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 54.9 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 66.4 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 66.88 ( $\text{C}_{60}$ ), 67.31 ( $\text{C}_{60}$ ), 68.7 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 117.4 (Ar), 122.1 (Ar), 128.55 ( $\text{C}_{60}$ ), 134.40 ( $\text{C}_{60}$ ), 135.80 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.19 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.52 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.66 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.1 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 137.71 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.10 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.11 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.12 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.22 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 142.24 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.64 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.12 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.51 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.63 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.86 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.15 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.21 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.55 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.90 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.98 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.14 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.30 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.51 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.70 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.14 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.22 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.43 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.60 ( $\text{C}_{60}$ ), 151.72 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 161.45 ( $\text{C=O}$ ), 165.33 ( $\text{C=O}$ ); ES-MS:  $m/z$  1988 [ $\text{M}$ ] $^+$ ; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{137}\text{H}_{120}\text{O}_{14}$ : C, 82.67; H, 6.08%; Found: C, 82.64; H, 6.10%.

*3,5-bis(dodecyloxy)benzyl-(5-(chloromethoxy)-1,3-phenylene)bis(methylene) dimalonate*  $\text{C}_{60}$  **12**. 200 mg (0.01 mmol) of **11** was added to a mixture of pyridine 9.7  $\mu\text{L}$  (0.12 mmol) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) and cooled at 0°C under nitrogen and vigorously stirred for 20 minutes. Thionyl chloride 8.8  $\mu\text{L}$ , (0.12 mmol) was added dropwise. The reaction was continued for 6 hours at room temperature, and the solvent was evaporated in vacuo. The product was washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the solvent was evaporated to give **12** 130 mg (0.061 mmol, 75%) dark-red solid. M.p. > 280°C. UV ( $\text{CHCl}_3$ , nm); 280, 258, 236; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420, 2925, 1718, 1560, 1451, 1371, 1159, 1058, 831;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 0.89 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.5$  Hz), 1.27 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (t, 8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.5$  Hz), 5.02 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.10 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.16 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 6.37 (t, 2H, Ar,  $J = 2.0$  Hz), 6.48 (d, 4H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 7.27 (t, 1H, Ar,  $J = 2.4$  Hz), 7.37 (d, 2H, Ar,  $J = 2.2$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 54.9 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 66.4 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 66.88 ( $\text{C}_{60}$ ), 67.31 ( $\text{C}_{60}$ ), 68.7 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 117.4 (Ar), 122.1 (Ar), 127.55 ( $\text{C}_{60}$ ), 134.40 ( $\text{C}_{60}$ ), 135.70 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.10 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.36 ( $\text{C}_{60}$ ), 136.49 ( $\text{C}_{60}$ ), 137.03 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 137.57 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.21 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.13 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.17 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.21 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 142.24 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.59 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.24 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.35 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.63 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.86 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.19 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.38 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.52 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.90 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.98 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.24 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.42 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.50 ( $\text{C}_{60}$ ), 145.61 ( $\text{C}_{60}$ ), 146.24 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.29 ( $\text{C}_{60}$ ), 147.40 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.52 ( $\text{C}_{60}$ ), 151.71 ( $\text{Ar}_{\text{ipso}}$ ), 162.33 ( $\text{C=O}$ ), 164.29 ( $\text{C=O}$ ); ES-MS:  $m/z$  2006 [ $\text{M}$ ] $^+$ ; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{137}\text{H}_{119}\text{ClO}_{13}$ : C, 81.91; H, 5.97%; Found: C, 81.95; H, 5.94%.

**Compound 14**. A mixture of **13** 32 mg (0.05 mmol), potassium carbonate 0.021 g (0.15 mmol) and KI 17 mg (0.1 mmol) in dry acetone (80 ml) was heated to reflux and stirred vigorously under nitrogen after 20 minutes. The compound **12** 490 mg (0.191 mmol) dissolved in dry acetone (40 ml) was added dropwise, and the reaction was continued for 8 days at reflux. The mixture was allowed to cool and the precipitate was filtered. The filtrate was evaporated to dryness under reduced pressure and the residue was chromatographed ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /methanol 80:20) to yield **14** 110 mg (0.013 mmol, 30%) dark-red solid. M.p. > 280°C. UV ( $\text{CHCl}_3$ , nm); 423, 483, 518, 554, 595, 652; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2958, 2933, 2871, 1597, 1458, 1170;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): -2.07 (br, 2H, NH), 1.01 (t, 48H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.5$  Hz), 1.27 (m, 288H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (t, 32H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,

$J = 6.5$  Hz), 5.02 (s, 16H, CH<sub>2</sub>-O), 5.28 (s, 16H, ArCH<sub>2</sub>-O), 6.10 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-O), 6.37 (t, 8H, Ar,  $J = 2$  Hz), 6.48 (d, 16H, Ar,  $J = 2$  Hz), 7.27 (t, 4H, Ar,  $J = 2$  Hz), 7.35 (d, 16H, Ar-H,  $J = 8.4$  Hz), 7.37 (d, 8H, Ar,  $J = 2$  Hz), 8.12 (d, 8H, Ar-H,  $J = 8.4$  Hz), 8.86 (s, 8H, py-H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.1$  (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 54.9 (CH<sub>2</sub>-O), 66.4 (CH<sub>2</sub>-OH), 66.88 (C<sub>60</sub>) 67.31 (C<sub>60</sub>), 68.7 (CH<sub>2</sub>-O), 101.1 (Ar), 106.4 (Ar), 113.1 (py), 117.4 (Ar), 122.1 (Ar), 128.55 (C<sub>60</sub>), 134.48 (C<sub>60</sub>), 135.79 (C<sub>60</sub>), 136.17(C<sub>60</sub>), 136.56 (C<sub>60</sub>), 136.69 (C<sub>60</sub>), 137.0 (Ar<sub>ipso</sub>), 137.77 (C<sub>60</sub>), 140.00 (C<sub>60</sub>), 141.03 (C<sub>60</sub>), 141.12 (C<sub>60</sub>), 141.20 (Ar<sub>ipso</sub>), 142.28 (C<sub>60</sub>), 142.69 (C<sub>60</sub>), 143.14 (C<sub>60</sub>), 143.55 (C<sub>60</sub>), 143.73 (C<sub>60</sub>), 143.96 (C<sub>60</sub>), 144.12 (C<sub>60</sub>), 144.31 (C<sub>60</sub>), 144.57 (C<sub>60</sub>), 144.92 (C<sub>60</sub>), 144.98 (C<sub>60</sub>), 145.14 (C<sub>60</sub>), 145.32 (C<sub>60</sub>), 145.56 (C<sub>60</sub>), 145.71 (C<sub>60</sub>), 146.04 (C<sub>60</sub>), 147.28 (C<sub>60</sub>), 147.44 (C<sub>60</sub>), 148.62 (C<sub>60</sub>), 151.7 (Ar<sub>ipso</sub>), 160.48 (C=O), 166.37 (C=O); MALDI-TOF-MS:  $m/z$  8561 [M]<sup>+</sup>; Anal. Calcd. for C<sub>592</sub>H<sub>502</sub>N<sub>4</sub>O<sub>56</sub>: C, 82.98; H, 5.91%; Found: C, 82.95; H, 5.95%.

### Acknowledgments

This work was supported by the DGAPA (IN202010-3). We would also like to thank O. H. Rios, L. Velasco, S. E. Huerta, M. M. R. Patiño, G. M. A. Peña and A. C. Marquez for technical assistance.

### References

1. (a). Diederich, F., Isaacs, L., and Philp, D. (1994) Syntheses, structures, and properties of methanofullerenes. *Chem. Soc. Rev.*, 23: 243–255; (b). Diederich, F. and Thilgen, C. (1996) Covalent fullerene chemistry. *Science*, 271: 317–323.
2. Nierengarten, J.-F. (2004) Chemical modification of C<sub>60</sub> for materials science applications. *New J. Chem.*, 28: 1177–1199.
3. Bendikov, M., Wudl, F., and Perepichka, D. F. (2004) Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: The brick and mortar of organic electronics. *Chem. Rev.*, 104: 4891–4945.
4. Taylor, R. (2004) Aromatic fullerene derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6: 328–331.
5. Herranz, M. A., Diederich, F., and Echegoyen, L. (2004) Electrochemically induced retrocyclopropanation reactions. *Eur. J. Org. Chem.*, 11: 2299–2316.
6. Cardinali, F., Mamlouk, H., Rio, Y., Armaroli, N., and Nierengarten, J. F. (2004) Fullerohelicenes: A new class of fullerene-containing supermolecules. *Chem. Commun.*, 14: 1582–1583.
7. (a). Schuster, D. I., Li, K., Guldi, D. M., and Ramey, J. (2004) Novel porphyrin-fullerene assemblies: From rotaxanes to catenanes. *Org. Lett.*, 6: 1919–1922; (b). Nierengarten, J.-F., Shall, C., and Nicoud, J.-F. (1998) A tetraphenylporphyrine with four fullerene substituents. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37(13/14): 1934–1936.
8. (a). Wooley, K. L., Hawker, C. J., Fréchet, J. M. J., Wudl, F., Srdanov, G., Shi, S., Li, Q., and Kao, M. (1993) Fullerene-bound dendrimers: Soluble, isolated carbon clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 9836–9837.
9. Hawker, C. and Fréchet, J. M. J. (1990) A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1010–1013.
10. Newkome, G. R., Moorefield, C. N., and Vögtle, F. (1996) *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH: Weinheim, Germany.
11. Nierengarten, J.-F., Herrmann, A., Tykwinski, R. R., Riittmann, M., and Diederich, F. (1997) Methanofullerene molecular scaffolding: Towards C<sub>60</sub>-substituted poly(triacetylenes) and expanded radialenes, preparation of a C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> hybrid derivative, and a novel macrocyclization reaction. *Helv. Chim. Acta*, 80: 293–316.

## Carta de aceptación del segundo artículo.

690459



AGREEMENT IN RELATION TO COPYRIGHT IN AN ARTICLE FOR A TAYLOR & FRANCIS/ROUTLEDGE JOURNAL

In order to ensure both the widest dissemination and protection of material published in our Journal, we ask Authors to transfer to the Publisher, Taylor & Francis, the rights of copyright in the Articles they contribute. This enables Taylor & Francis to ensure protection against infringement. The transfer of copyright must be clearly stated in writing.

PLEASE PROVIDE US WITH THE FOLLOWING INFORMATION, REVIEW OUR POLICIES, AND CONFIRM YOUR ACCEPTANCE OF THE TERMS OF THE ATTACHED ARTICLE PUBLISHING AGREEMENT BY SIGNING THIS FORM AS INDICATED BELOW.

Article (the "Article") entitled: Porphyrin Dendrimers with a Fullerene C60 in the Dendritic Branches Author(s): Marcos Martínez To be published in the journal (the "Journal"): Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures (1536-383X)
---

## YOUR STATUS

- I am the sole author of the Article**  
 Please indicate if any of the statements below also apply to you:
- I am a UK, Canadian or Australian Government employee and claim Crown Copyright
  - I am a US Government employee and there is no copyright to transfer
  - I am an NIH employee and there is no copyright to transfer. I submit this form together with an NIH addendum.
  - I am a contractor of the US Government (includes NIH contractors) under contract number: .....  
 I am required to sign this form.
- I am one of multiple co-authors of the Article and confirm I have the consent of my co-authors to sign this agreement on their behalf**  
 Please indicate if any of the below also apply to you and your co-authors:
- All of my co-authors are UK, Canadian or Australian Government employees and Crown Copyright is claimed/not claimed (circle one)
  - One or more of my co-authors, but not all of them, are UK, Canadian or Australian Government employees and Crown Copyright is claimed/not claimed (circle one)
  - All of my co-authors are US Governmental employees and there is no copyright to transfer
  - The work was performed by contractors of the US Government under contract number: .....
- The copyright in the Article belongs to my employer (is a "work made for hire") and I am granting licence to publish as an authorized representative of my employer. My Title and Company are stated in the section below.**

## ASSIGNMENT OF PUBLISHING RIGHTS

I hereby assign to Taylor & Francis the copyright in the above specified manuscript (government authors not transferring copyright hereby assign a non-exclusive licence to publish) and any accompanying tables, illustrations, data and any other supplementary information intended for publication in all forms and all media (whether known at this time or developed at any time in the future) throughout the world, in all languages, for the full term of copyright, to take effect if and when the article is accepted for publication. If I am one of several co-authors, I hereby confirm that I am authorized by my co-authors to grant this Licence as their agent on their behalf. For the avoidance of doubt, this assignment includes the rights to supply the article in electronic and online forms and systems.

I confirm that I have read and accept the full terms of the Journal's article publishing agreement attached to this form including my author warranties, and have reviewed the Journal's policies on Author Rights.

Signed: Marcos Martínez Name Printed: Marcos Martínez García  
 Title and Company (if employer representative): Instituto de Química UNAM Date: 2/05/2012

Please return only this page completed and physically signed. You may submit by fax, postal mail, email, or upload to CATS.

THIS FORM WILL BE RETAINED BY THE PUBLISHER FOR ADMINISTRATIVE PURPOSES.