



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

CUAUTITLÁN

**SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS CON SISTEMAS DE
OLIGOFENILVINILENO (OPV) Y UNA MOLÉCULA DE PORFIRINA
COMO NÚCLEO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

GUADALUPE GABRIEL FLORES ROJAS

DIRECTOR: Dr. Marcos Martínez García



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán**

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la **Tesis:**

Síntesis de dendrímeros con sistemas de oligofenilvinileno (OPV) y una molécula de porfirina como núcleo

Que presenta el pasante: Guadalupe Gabriel Flores Rojas
Con número de cuenta: 407025839 para obtener el Título de: Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”
Cuautitlán Izcallí, Méx. a 16 de junio de 2011.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana María Velázquez Sánchez	
VOCAL	M.C. José G. García Estrada	
SECRETARIO	Dr. Marcos Martínez García	
1er SUPLENTE	Q.F.B. Manuel Paz	
2do SUPLENTE	Dr. Fernando Ortega Jiménez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
HHA/pm

**EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL EDIFICIO C, LABORATORIO 6 DEL
INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNAM BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. MARCOS
MARTÍNEZ GARCÍA**

DEDICATORIAS



El ser que más he amado en la vida mi querida madre

A mi madre Guadalupe Rojas García quien ha sido un padre y una madre para mí, que su gran esfuerzo siempre ha sido valorado y por ser mí fuerza en los momentos más difíciles de mi vida, mis triunfos siempre serán suyos, gracias.

A mi hermano Germán Flores Monterrosas quien siempre me ha dado su apoyo para poder salir adelante.

AGRADECIMIENTOS

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) proyecto número **IN202010**.

Al **Dr. Marcos Martínez García** por su gran apoyo, confianza y paciencia, para poder hacer realidad esta tesis, gracias.

Al Instituto de Química y personal técnico del instituto, por las facilidades otorgadas para realizar este trabajo:

- M. en C. Héctor Ríos Oliverarez
- Q. F .B. María del Rocío Patiño Maya
- Q. María de los Ángeles Peña Gonzales
- M. en C. Elizabeth Huerta Salazar
- Q. Eréndida García Ríos
- I. Q. Luis Velasco Ibarra

Al honorable jurado:

- Dra. Ana María Velázquez Sánchez
- M. en C. José Guadalupe García Estrada
- Dr. Marcos Martínez García
- Q. F. B. Manuel Paz
- Dr. Fernando Ortega Jiménez

ABREVIATURAS.

°C	Grado centígrado
¹³ C	Carbón 13
E _g	Band gap
Et ₃ N	Trietilamina
EtOAc	Acetato de etilo
eV	Electrón volts
¹ H	Hidrógeno 1
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
IR	Infrarrojo
LESC's	Celda electroquímica emisora de luz
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
mmol	Milimol
MHz	Mega Hertz
nm	Nanómetro
OLED's	Diódo orgánico emisor de luz
OPV	Oligofenilvinileno
PA	Poliacetileno
Pd(OAc) ₂	Acetato de paladio (II)
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis-(trifenilfosfina) paladio (II)
Ph ₃ P	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
PPV	Polifenilvinileno
RMN	Resonancia magnética nuclear
UV-vis	Ultravioleta-Visible

ÍNDICE

Introducción.	5
1. Antecedentes.	7
1.1. Hibridación del átomo de carbono	7
1.2. Sistemas π -conjugados	8
1.2.1. Síntesis de sistemas π -conjugados	11
1.3. Aplicaciones de los sistemas π -conjugados.	15
1.3.1. Electroluminiscencia.	15
1.3.2. Conductividad eléctrica.	16
2. Dendrímeros.	18
2.1. Síntesis de dendrímeros.	20
2.1.1. Método divergente.	20
2.1.2. Síntesis ortogonal.	22
2.1.3. Síntesis por química de coordinación.	23
2.1.4. Método convergente.	24
2.2. Aplicaciones.	29
3. Porfirinas.	34
3.1. Síntesis de porfirinas.	37
3.2. Aplicaciones de las porfirinas.	39
4. Objetivo general.	45
4.1. Objetivos particulares	45
5. Hipótesis.	45
6. Desarrollo experimental y resultados.	46
6.1. Equipo utilizado.	46
6.2. Reactivos y disolventes.	47
6.3. Resultado de síntesis de dendrones ramificados.	48
6.3.1. (<i>E,E</i>)-3,5-Diestirilbenzaldehído 122 (<i>Reacción Tipo Heck</i>).	48
6.3.2. ((<i>E,E</i>)-3,5-Diestirilfenil)metanol 123 (<i>Reacción De Reducción</i>).	49
6.3.3. 5-Clorometil-(<i>E,E</i>)-1,3-diestirilbenceno 124 (<i>Reacción De Cloración</i>).	50

6.3.4. (<i>E,E</i>)-1,3-Diestiril-5-vinilbenceno 125 (<i>Reacción Tipo Wittig</i>).	51
6.3.5. (<i>E,E</i>)-3,5-Bis((<i>E,E</i>)-3,5-diestirilestiril)benzaldehído 126 (<i>Acoplamiento Tipo Heck</i>).	52
6.3.6. ((<i>E,E</i>)-3,5-Bis((<i>E,E</i>)-3,5-diestirilestiril)fenil)metanol 127 (<i>Reacción De Reducción</i>).	53
6.3.7. 1-Clorometil-(<i>E,E</i>)-3,5-bis((<i>E,E</i>)-3,5-diestirilestiril)benceno 128 (<i>Reacción De Cloración</i>).	54
6.4. Resultados de síntesis de dendrímeros.	55
6.4.1. Síntesis del dendrímero de primera generación 129 (<i>Reacción De Williamson</i>).	55
6.4.2. Síntesis del dendrímero de segunda generación 131 (<i>Reacción De Williamson</i>).	56
7. Discusión de resultados.	58
7.1. Síntesis de 3,5-diestirilbenzaldehído 122 .	58
7.1.1. Mecanismo de reacción Heck.	62
7.2. Síntesis del ((<i>E,E</i>)-3,5-diestirilfenil)metanol 123 .	63
7.2.1. Mecanismo de reacción en la reducción.	66
7.3. 5-Clorometil-(<i>E,E</i>)-1,3-diestirilbenceno 124 .	66
7.3.1. Mecanismo de reacción de halogenación.	69
7.4. Síntesis del (<i>E,E</i>)-1,3-diestiril-5-vinilbenceno 125 .	69
7.4.1. Mecanismo de reacción Wittig.	72
7.5. Síntesis del (<i>E,E</i>)-3,5-bis((<i>E,E</i>)-3,5-diestirilestiril)benzaldehído 126 .	73
7.6. Síntesis del ((<i>E,E</i>)-3,5-bis((<i>E,E</i>)-3,5-diestirilestiril)fenil)metanol 127 .	76
7.7. Síntesis del 5-clorometil-(<i>E,E</i>)-1,3-bis((<i>E,E</i>)-3,5-diestirilestiril) benceno 128 .	79
7.8. Resultados de síntesis de dendrímeros.	82
7.8.1. Síntesis del dendrímero de primera generación 130 .	82
7.8.2. Mecanismo de reacción de Williamson.	86
7.9. Síntesis del dendrímero de segunda generación 131 .	87
8. Conclusiones.	90

9. Bibliografía.

91

10. Anexos.

95

INTRODUCCIÓN

Los polímeros π -conjugados son macromoléculas formadas por la repetición continua de una unidad elemental llamada monómero, desde el punto de vista estructural los polímeros π -conjugados están formados por enlaces simples “ σ ”, y dobles e incluso triples los cuales se encuentran alternadas a lo largo de una cadena principal estas cadenas pueden ser, lineales, cíclicas o combinadas.

En la actualidad empleando las herramientas de la síntesis orgánica, se han sintetizado nuevas macromoléculas que presentan un tamaño y forma bien definida, además de poseer un peso molecular único, lo que los difiere de los polímeros, a estas nuevas macromoléculas se les denominó dendrímeros. Debido a que los dendrímeros se pueden sintetizar por partes (el núcleo o centro, los brazos dendríticos y finalmente los grupos terminales), y después unirse para formar la macromolécula. La oportunidad de sintetizar por separado cada parte de una molécula para después unirla en una sola ha hecho a los dendrímeros macromoléculas de gran importancia ya que permiten la posibilidad de diseñar nuevas moléculas, conforme se modifican sus partes; los brazos dendríticos, el centro o los grupos terminales y con esto, se pueden modificar y tener el control de sus propiedades fisicoquímicas. La posibilidad de modificar cada parte de un dendrímero les ha permitido encontrar aplicación en diferentes áreas de la ciencia, entre las cuales podemos mencionar: medicina, catálisis, síntesis asimétrica, óptica no lineal y fotoquímica entre otras.

Los dendrímeros con sistemas π -conjugados, presentan propiedades optoelectrónicas muy interesantes las cuales han demostrado ser capaces de aumentar la respuesta a la excitación así como su estabilidad estructural conforme se modifican sus partes.

Por ésta razón, es que en el presente trabajo de investigación se propuso la unión de un sistema π -conjugado constituido por el polifenilvinileno, con una molécula de porfirina como núcleo del dendrímero, esperando, que esto permita aumentar las propiedades optoelectrónicas de las nuevas moléculas sintetizadas, debido a una buena transferencia de electrones a través del sistema π -conjugado y la porfirina.

Para la síntesis de estos dendrímeros de oligofenilvinileno, se emplearon reacciones de acoplamiento tipo Heck entre alquenos y bromuros de arilo para obtener los sistemas π -conjugado de tres unidades de arilo los cuales son llamados dendrones, así como reacciones intermedias aplicadas a los dendrones como son las reducciones y

halogenaciones con el objetivo de obtener el sitio activo para después acoplar los dendrones al núcleo o centro, también se realizó una reacción de Wittig obteniendo un alqueno terminal para ser acoplado nuevamente al halogenuro de arilo y este posteriormente ser activado nuevamente y acoplado a la porfirina.

1. ANTECEDENTES

1.1. HIBRIDACIÓN DEL ÁTOMO CARBONO

La estructura electrónica del carbono permite que éste, presente tres diferentes “hibridaciones”¹ o formas en la hibridación del átomo de carbono. Una de estas es la hibridación sp^3 que se muestra en la **Figura 1**.

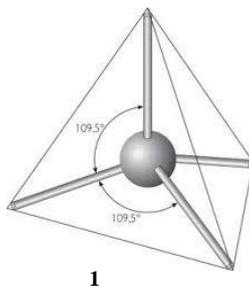


Figura 1. Forma tetraédrica de la hibridación sp^3 del carbono¹

La siguiente hibridación es la sp^2 en donde el carbono tiene una hibridación de forma trivalente plana. Cuando el orbital p de la hibridación sp^2 está suficientemente cerca de otro orbital p de otro átomo de carbono, estos se traslapan, los electrones aparean y forman un enlace π . Un enlace π y un σ al mismo tiempo forman un enlace doble (**Figura 2**).

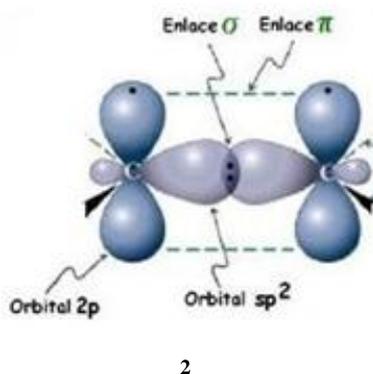


Figura 2. Traslape de orbitales- π formando un enlace.

Y por último la hibridación sp en donde los átomos de carbono forman dos enlaces π , con lo cual forman un triple enlace con una geometría lineal, este triple enlace al igual que el doble enlace restringe la movilidad de los átomos de carbono presentes en este (**Figura 3**).¹

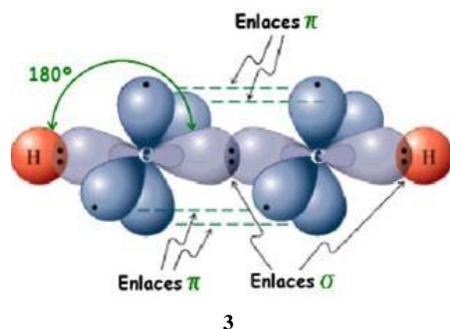


Figura 3. Traslape de orbitales π formando un triple enlace²

La alternancia en la posición de los enlaces múltiples genera una alta estabilidad en los sistemas π -conjugados. Esto puede explicarse por dos razones: la primera es por tener en sus enlaces la presencia de hibridaciones sp^2 (o en algunos casos hibridación sp), por eso los electrones en los orbitales sp^2 están más cerca del núcleo y los enlaces son más cortos y fuertes; la segunda, es la interacción entre los orbitales π de los dobles enlaces. Los dobles (o triples) enlaces pueden interaccionar entre ellos si están separados por un enlace sencillo. A estos dobles enlaces se les llama conjugados. Los dobles enlaces que están separados por dos o más enlaces sencillos interaccionan muy poco entre ellos y se les llama dobles enlaces aislados² (**Figura 4**).

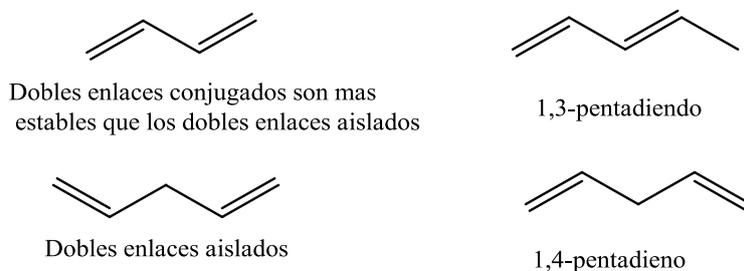


Figura 4. Enlaces π -conjugados y aislados

Los dobles enlaces conjugados son más estables que los aislados.

1.2. SISTEMAS π -CONJUGADOS

Uno de los mayores desarrollos en el campo de la electrónica molecular es el descubrimiento de la electroluminiscencia de los polímeros π -conjugados, es decir, los polímeros son capaces de emitir luz cuando se excitan por un flujo eléctrico. Estos materiales ahora pueden disputar los lugares que ocupan los materiales inorgánicos

comerciales empleados como diodos emisores de luz. Los sistemas orgánicos conjugados son particularmente versátiles debido a sus propiedades físico-químicas (color y eficiencia en la emisión) y pueden ser perfectamente diseñados por la manipulación de su estructura química. La manipulación de la estructura permite un control microscópico de los sistemas π -conjugados que es uno de los puntos de gran importancia, para controlar las propiedades opto-electrónicas de los sistemas π -conjugados.^{2,3}

Los sistemas π -conjugados pueden ser cíclicos o acíclicos con compuestos aromáticos, 1,3-dienos o alquinos. Esta simple característica incluye una amplia gama de estructuras químicas que pueden ser naturales o sintéticas, entre los cuales encontramos pigmentos (licopeno - pigmento rojo de los tomates), hormonas (progesterona), moléculas cíclicas (benceno), etc.³

En 1977 se descubrió que los polímeros π -conjugados tienen propiedades conductoras cuando son dopados (con metales o no metales).⁴ Desde ese momento se han reportado de una gran variedad de artículos dedicados a la síntesis de los sistemas π -conjugados, así como a la determinación de las propiedades conductoras, luminiscentes, electroluminiscentes, etc. Entre los sistemas π -conjugados encontramos a: fenilos, pirroles,⁵ tiofenos,⁶ furanos⁷, etc (**Figura 5**).

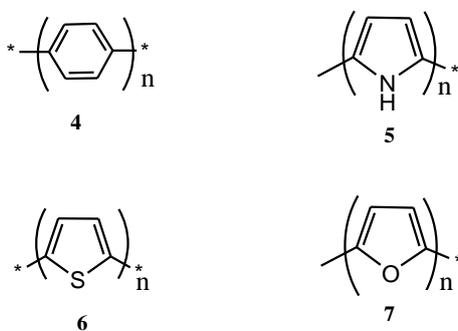


Figura 5. Sistemas π -conjugados derivados del poli(*p*-fenileno), **4** polipirrol **5**, politiofeno **6** y polifurano **7**

El polímero empleado como compuesto modelo, por ser el polímero π -conjugado más simple y porque está estructuralmente bien definido es el poliacetileno (PA), el PA posee un esqueleto compuesto únicamente de carbonos de cadena abierta y su estructura conjugada conduce a una extensiva deslocalización de los electrones π a lo largo del esqueleto (**Figura 6**), lo que da como resultado una fuerte absorbancia óptica y una gran conductividad eléctrica al ser dopado.

Las cargas creadas dentro de estos materiales son móviles, y la movilidad de electrones es casi igual en toda la superficie.⁸ Existen una gran variedad de agentes dopantes, entre ellos encontramos a los dopantes de tipo p que remueven electrones de la banda de valencia, dejando la molécula cargada positivamente y los dopantes tipo n que agregan electrones a la banda de conducción, de esta manera la carga de la molécula resultara de signo negativo.

Mediante el proceso de dopaje, la carga agregada al polímero (o removida de éste) produce un cambio en la posición de las cargas. Dichos cambios dan como resultado la aparición de “islas” de carga que pueden ser de tres tipos distintos, llamados solitones, polarones y bipolarones. Estas islas se forman alrededor de los iones de la sustancia dopante. Los polímeros conductores que tienen anillos aromáticos en su estructura no forman solitones pero sí polarones (radicales catiónicos). Las islas también pueden formarse por la oxidación o reducción introduciendo iones negativos o positivos o fotones, estos métodos son llamados dopado electroquímico o fotodopado.⁸

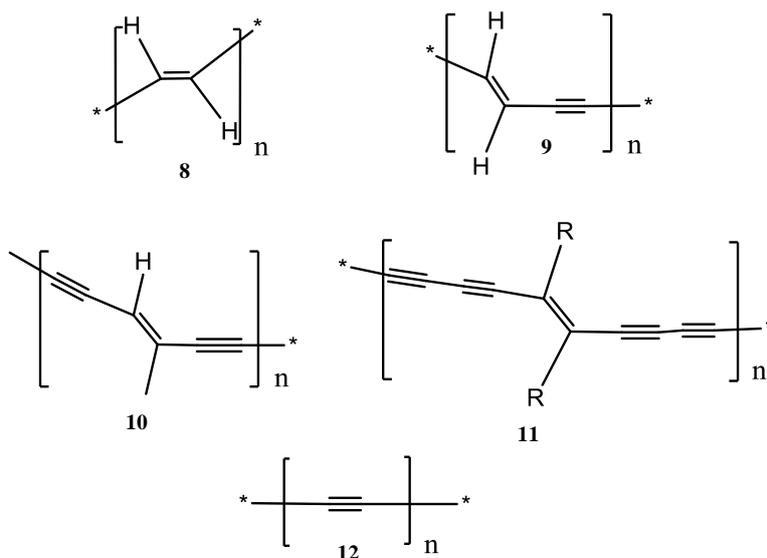


Figura 6. *trans*-poliacetileno (PA) **8**; *trans*-poli(diacetileno) (PDA) **9**; *trans*-poli(triacetileno) (PTA) **10**; *trans*-poli(pentaacetileno) (PPA) **11**; carbino **12**

El PA ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades conductoras tan interesantes, en particular por su alta conductividad eléctrica cuando es dopado ($s = 560 \text{ W}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ o 10^5 Scm^{-1}).⁹

Entre toda esta variedad de compuestos con sistemas π -conjugados destaca el poli(*p*-fenilenvinileno) o PPV, que también ha sido extensivamente estudiado¹⁰ (**Figura 7**).

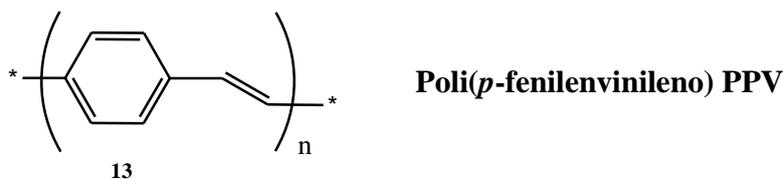
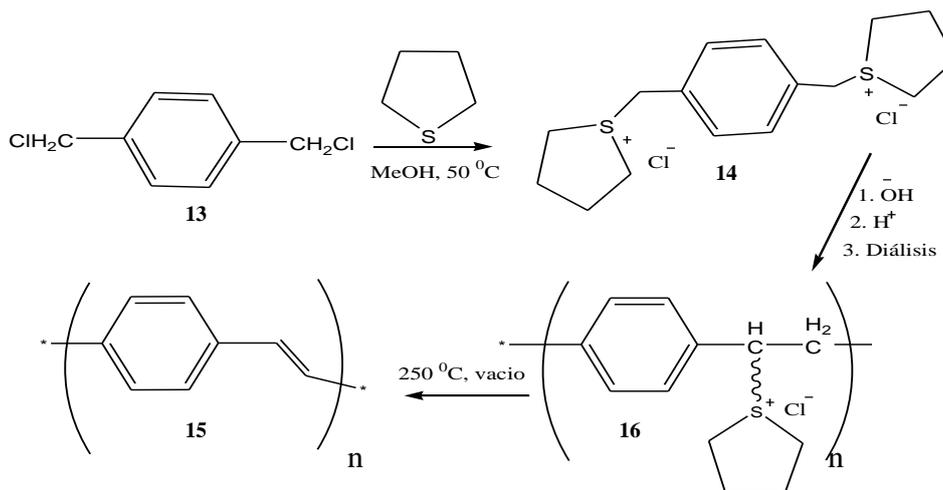


Figura7. Poli(*p*-fenilenvinileno) PPV

1.2.1. SÍNTESIS DE SISTEMAS π -CONJUGADOS

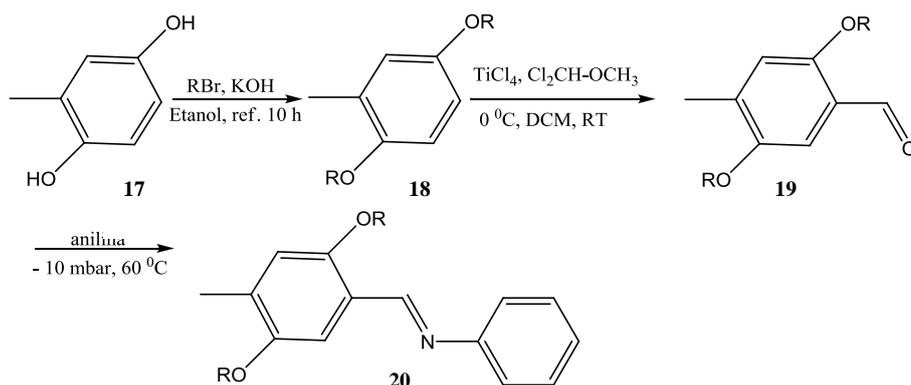
Una de las rutas de síntesis más empleada en la actualidad para obtener polímeros con sistemas π -conjugados, es en donde se emplea como precursor al 1,4-bis(clorometil)benceno **13** para obtener una sal de sulfonio como el intermediario **14**. La polimerización se lleva a cabo en una mezcla de agua/metanol en presencia de una base. Después de terminar la reacción el disolvente se elimina y se purifica el polímero

Esquema 1.¹¹



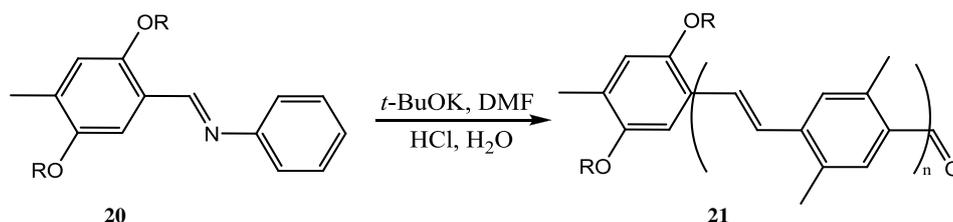
Esquema 1. Obtención de poli(*p*-fenilenvinileno) PPV

Para obtener polímeros de PPV con una baja polidispersidad se puede usar la metodología de policondensación¹² (**Esquemas 1 y 2**), en donde la síntesis se inicia a partir del 2,5-dihidroxitolueno **17**, el cual se alquila con un halogenuro de alquilo (bromuro de octilo) para obtener el benciloxi, del cual posteriormente se obtiene el aldehído **19**. Este aldehído se hace reaccionar con anilina para obtener la bencenimina **20**.



Esquema 2. Obtención de precursor para el polímero por método Siergrist

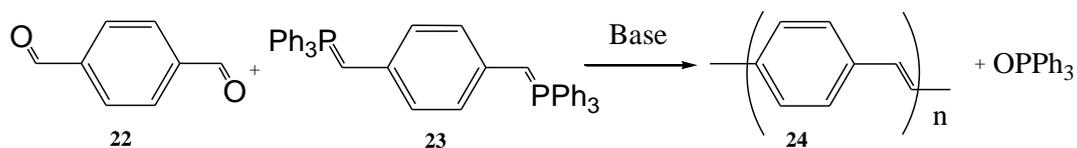
La auto condensación de la bencenimina sustituida **20** en condiciones básicas conllevó a formar polímeros con un grupo funcional (aldehído), el polímero poli(2,5-dioctiloxi-1,4-fenilenvinileno), fue obtenido bajo esta metodología y posee una polidispersidad relativamente baja (**Esquema 3**).



Esquema 3. Obtención del polímero poli(2,5-dioctiloxi-1,4-fenilenvinileno) **21**

La presencia de los grupos hidroxilo en el anillo aromático permite adicionar cadenas laterales de diferente naturaleza, lo que hace posible aumentar la solubilidad de los polímeros con sistemas π -conjugados.

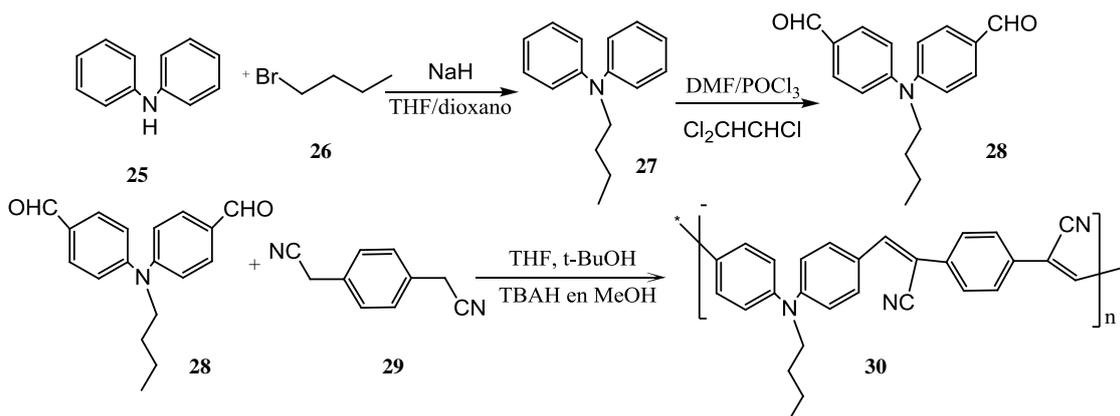
Otra ruta de síntesis para la obtención de PPV es empleando una reacción tipo Wittig,¹² la reacción se inicia a partir del acoplamiento de un dialdehído (tereftaldehído) **22** con bis(fosforanilideno) **23** empleando una base fuerte (**Esquema 4**).



Esquema 4. Obtención de PPV mediante la reacción tipo Wittig

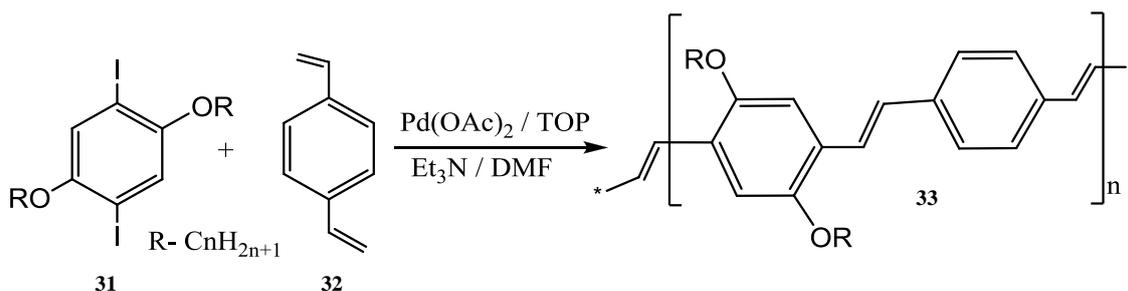
Durante esta reacción de condensación se forman los enlaces vinílicos en la nueva molécula.¹³

Otra metodología empleada es mediante una reacción de un 1,4-dinitrilo **29** y un N,N-di(4-formilfenil)-butilamina **28** en donde se obtiene un polímero π -conjugado derivado de PPV **30**, el cual poseé una estructura perfectamente homogénea, esta reacción se conoce como una condensación de tipo Knoevenagel¹⁴ (**Esquema 5**).



Esquema 5. Condensación de tipo Knoevenagel

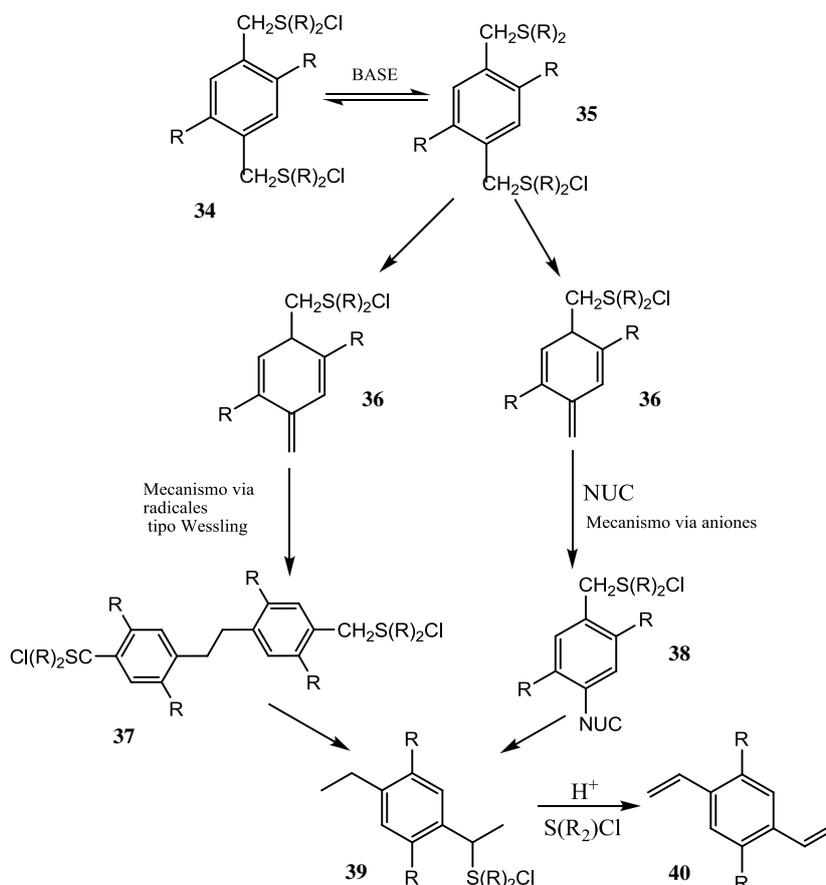
La síntesis de sistemas π -conjugados también pueden ser realizada mediante una reacción de acoplamiento tipo Heck.¹⁵ Esta generalmente parte del *p*-divinilbenceno **32** y un halogenuro de arilo en presencia de una base fuerte¹⁶ (**Esquema 6**).



Esquema 6. Obtención de PPV por un acoplamiento tipo Heck

A los procesos de polimerización también se les han realizado modificaciones, con la idea de obtener productos totalmente conjugados o también para disminuir costos en el proceso de polimerización. Modificaciones para la obtención del PPV se muestran en el **Esquema 7**, la primera de ellas es en donde la polimerización se realiza vía

radicales¹⁷ y la segunda modificación es cuando la polimerización se realiza vía aniones.¹⁸



Esquema 7. Dos diferentes mecanismos para obtener PPV

La definición del mecanismo de reacción por el cual se da la formación de los sistemas π -conjugados nos ayuda a entender el proceso de conductividad, que presentan los polímeros con esta estructura química. Los polímeros conjugados derivan sus propiedades de semiconducción debido a la deslocalización de los electrones π a lo largo del esqueleto de la cadena rígida, con lo cual es factible, en principio, observar electroluminiscencia en estos sistemas. No obstante, la respuesta de emisión de luz como resultado de un voltaje aplicado, depende de muchos factores, principalmente los que tienen que ver con el flujo y recombinación de cargas dentro del material orgánico así como de la estructura química, morfología, orden molecular, etc.^{19,20} La modificación de la estructura del PPV lleva a cambios no solamente en su estructura, sino también en sus propiedades físico-químicas como lo es la electroluminiscencia. Esto se determinó a partir de los valores de absorción obtenidos mediante espectrofotometría de UV-vis observados al analizar el PPV y un PPV que tenía en su

estructura cuatro grupos metilos el 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilenvinileno (TMPV), donde la ruptura de la cadena con sistema π -conjugado de PPV con TMPV da como resultado la disminución de los valores de absorción.²¹

En la bibliografía existen una gran variedad de polímeros π -conjugados con diferentes grupos funcionales y/o con heteroátomos en su estructura, todos ellos con la idea de aumentar la respuesta como dispositivos electroluminiscentes.

1.3. APLICACIONES DE LOS SISTEMAS π -CONJUGADOS

1.3.1. ELECTROLUMINISCENCIA

La electroluminiscencia en materiales orgánicos es un fenómeno de interés actual en el campo de la opto-electrónica debido a la posibilidad de construir dispositivos de despliegue visual ultra delgados, el poder manipular las propiedades ópticas a nivel molecular y de fabricar componentes a bajo costo mediante el procesamiento de películas nanométricas a partir de disoluciones.

La electroluminiscencia se define como la emisión de luz por parte de un material por la aplicación de una diferencia de potencial. Este fenómeno se reporto para materiales orgánicos por primera vez en 1963,²² cuando al aplicar un voltaje a un monocristal de antraceno se observó la emisión de una luz azul brillante (**Figura 8**). Sin embargo, la dificultad para obtener monocristales y el empleo de voltajes relativamente altos, limitaron en ese entonces la aplicación práctica de este descubrimiento.

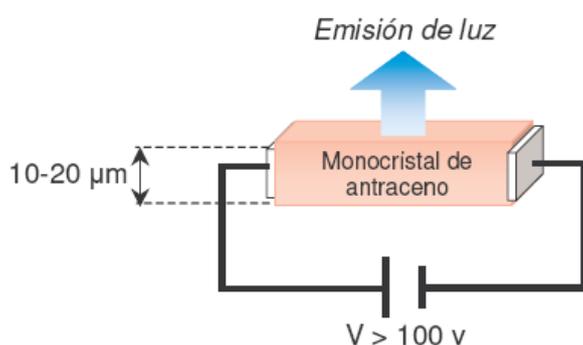


Figura 8. Esquema de un dispositivo electroluminiscente construido a partir de un monocristal de antraceno

En 1990 se reportó que a partir de polímeros conjugados del tipo poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV), los cuales poseen propiedades inherentes de semiconducción eléctrica es posible la elaboración de dispositivos electroluminiscentes que emplean

voltajes de operación significativamente menores (~ 10 V)¹¹ en comparación con los fabricados usando antraceno. Además, los PPV presentan la ventaja de ser procesados en películas nanométricas, lo que despertó el interés por parte de la industria electrónica para emplear polímeros semiconductores en la fabricación de pantallas planas tipo *display*.²³

Actualmente, un gran número de grupos de investigación están dedicados a la obtención de nuevos materiales orgánicos, los cuales puedan dar origen a dispositivos con propiedades específicas de emisión de luz y más eficientes (mayor intensidad de luz a menores voltajes aplicados). En este contexto, se ha reportado la síntesis de oligómeros conjugados, de tamaño controlado, así como de moléculas “pequeñas” (**Figura 9**), o bien de las posibles variantes de éstos. En los últimos años se han realizado esfuerzos para la obtención de dispositivos electroluminiscentes a partir de películas nanométricas de elevada calidad morfológica y estructural, los cuales son capaces de ofrecer altos niveles de rendimiento.^{24, 25}

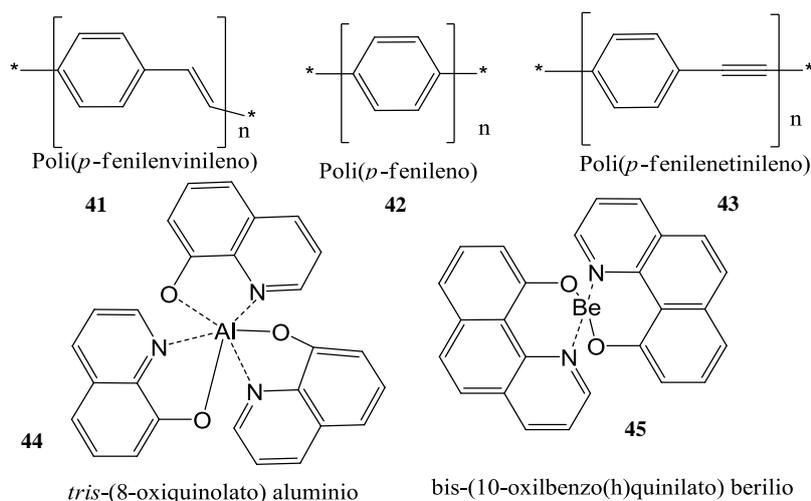


Figura 9. Estructura química de materiales usados como elementos emisores en dispositivos electroluminiscentes (arriba: polímeros conjugados, abajo: moléculas “pequeñas”)

1.3.2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La mayoría de los sistemas π -conjugados se comportan en estado “normal” como materiales aislantes, con valores de conductividad inferiores a 10^{-10} S/m. En principio, la conductividad eléctrica depende de la concentración de los portadores de la

carga (electrones y huecos) y de su movilidad (facilidad con la que, un portador de carga se mueve dentro de un material). En este contexto, el carácter aislante de los polímeros tradicionales se atribuye a la baja o nula concentración de tales portadores de carga.²⁶

Por otra parte, el flujo de corriente eléctrica proviene del movimiento de electrones a través de estados discretos de energía, los cuales se conocen como bandas (**Figura 10**). La banda de valencia alberga a los electrones cuyos niveles de energía se encuentran en los estados energéticos de mínima energía o basales. Por otra parte, la banda de conducción presenta niveles de alta energía que se encuentran vacíos, sin embargo, los electrones pueden ser excitados y subir a estos niveles energéticos, para producir la conductividad. Estas bandas se encuentran separadas por una región de energías prohibidas denominada banda prohibida (E_g), la cual a su vez, está limitada por los niveles de energía HOMO y LUMO.

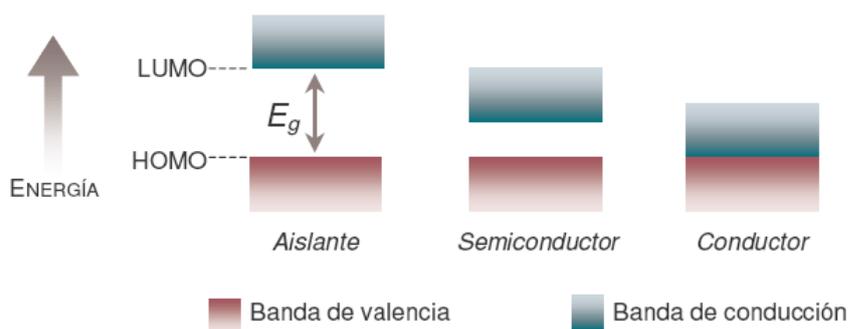


Figura 10. Representación esquemática de las bandas de valencia y de conducción para el caso de materiales aislantes, semiconductores y conductores

Un material en estado sólido, que por naturaleza sea un aislante, puede transformarse en un material semiconductor extrínseco agregando “impurezas” a su estructura. Dicho proceso se denomina dopaje y es ampliamente utilizado en la industria de semiconductores inorgánicos. Para ello, materiales como: silicio, germanio y galio, se dopan con impurezas como: fósforo, arsénico, etc.²⁷ En este caso, el dopante debe poseer un número mayor o menor de electrones de valencia en comparación con la matriz (**Figura 11**).

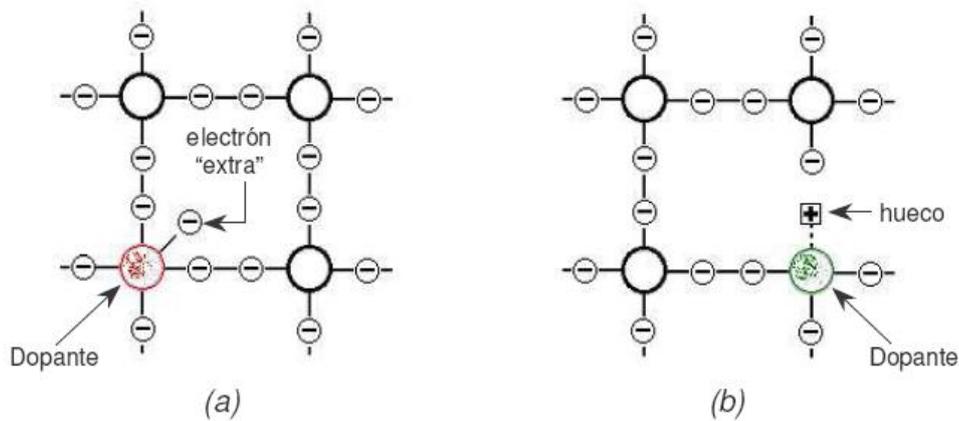


Figura 11. Representación de un semiconductor tipo-*n* (a), en donde un átomo dopante se une a la estructura y dona un electrón “extra”, y de un semiconductor tipo-*p* (b), donde la ausencia de un electrón de valencia produce un hueco electrónico

Cuando la matriz se dopa con un material que posee un mayor número de electrones de valencia, el resultado es un semiconductor tipo-*n* (**Figura 11a**), en el cual, la corriente eléctrica se transporta por cargas negativas (electrones) debido a que los electrones extra (no-apareados) pueden moverse libremente. Por otro lado, si la matriz se dopa con átomos que posean un número menor de electrones de valencia, se obtiene un semiconductor tipo-*p*, en el cual, la corriente se transporta por cargas positivas (vacancias electrónicas o huecos) (**Figura 11b**).²⁸

Para lograr tener un control tanto del tamaño así como de las propiedades optoelectrónicas, en los últimos años se han desarrollado nuevas metodologías para la síntesis de una gran variedad de nuevas moléculas, se han mejorado las técnicas de caracterización. Una de las nuevas metodologías de síntesis es realizar el crecimiento de las macromoléculas por etapas, a estas nuevas macromoléculas por el orden y control que tienen se les denominó dendrímeros.

2. DENDRÍMEROS

Si bien los polímeros son ampliamente utilizados en la actualidad, en los últimos años con los avances científicos y tecnológicos, la industria está requiriendo de materiales con estructuras bien definidas para tener control de sus propiedades físico-químicas. En la última década se ha realizado un intenso esfuerzo por obtener macromoléculas o nanomoléculas que tengan tanto forma y tamaño definido. Estas

investigaciones han permitido la síntesis de una nueva clase de macromoléculas altamente ramificadas, que presentan una extraordinaria simetría y sin lugar a dudas una de las mejores cualidades de esta nueva clase de macromoléculas es la versatilidad para diseñar y modificar todos y cada uno de los grupos presentes en su estructura, además de que sean fáciles de caracterizar por las técnicas espectroscópicas más empleadas en química orgánica, a esta nueva clase de moléculas se les denominó dendrímeros.

El término dendrímero fue utilizado por primera vez por Donald Tomalia y colaboradores en 1980. El término se originó del griego *dendrón* que significa árbol²⁷ y *meros* que significa parte, debido a la gran similitud que presentan estas estructuras (**Figura 12**).

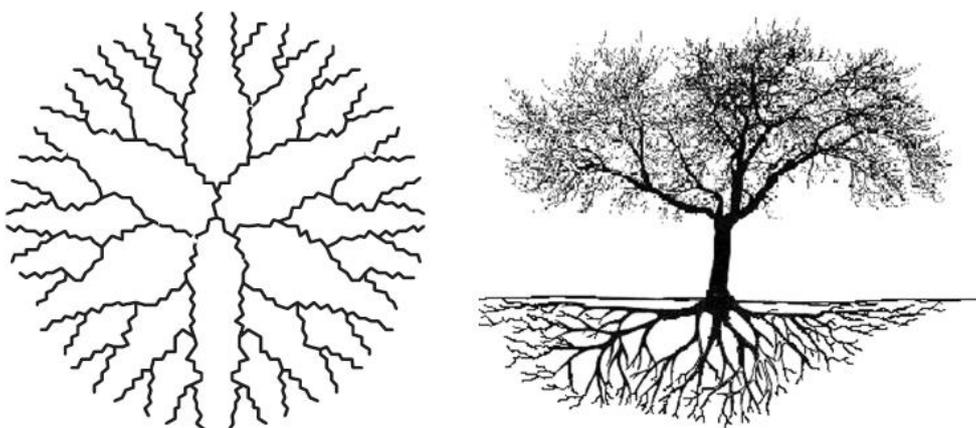


Figura 12. Similitud entre un dendrímero y un árbol

Los dendrímeros han tenido un gran impacto, debido a sus potenciales aplicaciones en química de los materiales, biotecnología y química nuclear.²⁸ Los dendrímeros constan de una estructura tipo núcleo-capa, la cual posee tres componentes principales: 1) centro o núcleo, 2) capas de unidades ramificadas que se repiten y provienen del núcleo, a las cuales se les conoce como ramificaciones, 3) grupos terminales en la capa exterior (**Figura 13**).²⁹

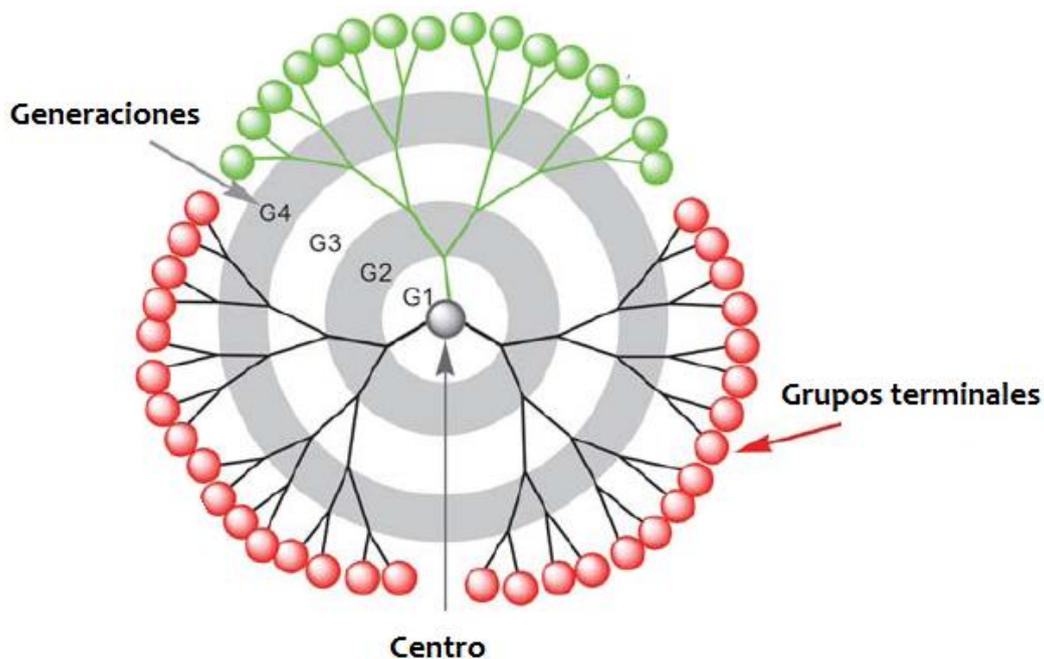


Figura 13. Estructura de un dendrímtero

2.1. SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS

2.1.1. MÉTODO DIVERGENTE

La síntesis se inicia con el crecimiento del centro hacia la periferia del dendrímtero. La molécula núcleo se acopla con una unidad monomérica activada, la cual contiene un centro reactivo y dos centros inactivos, esto para evitar un crecimiento no controlado, dando lugar así a la primera generación del dendrímtero.

La periferia del dendrímtero se activa para poder acoplarla nuevamente con otra unidad monomérica. Este proceso de activación y acoplamiento se repite hasta formar dendrímteros de generaciones superiores (**Figura 14**).³⁰

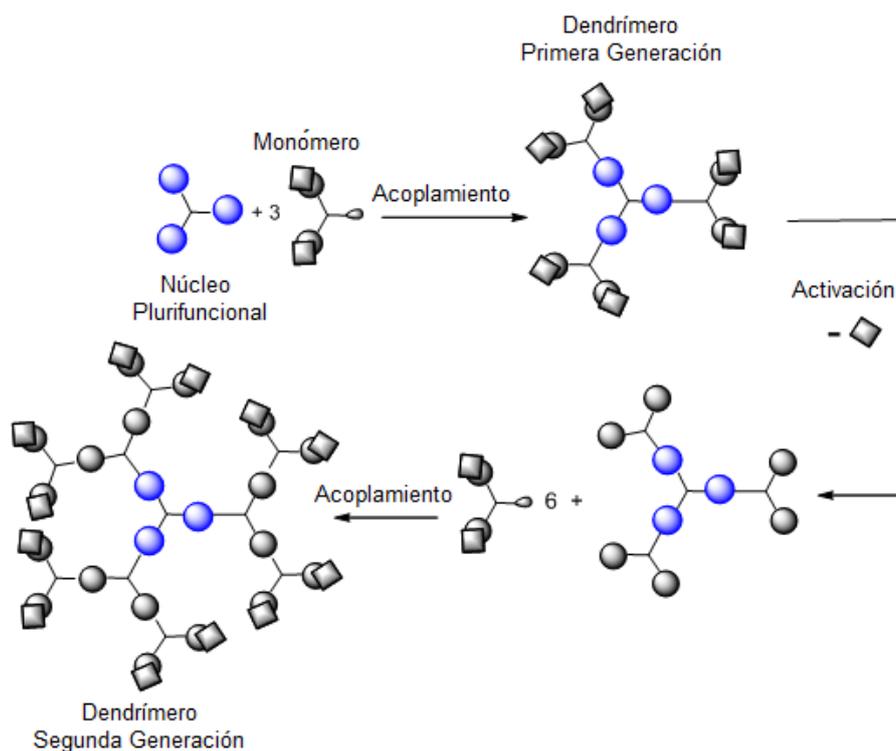


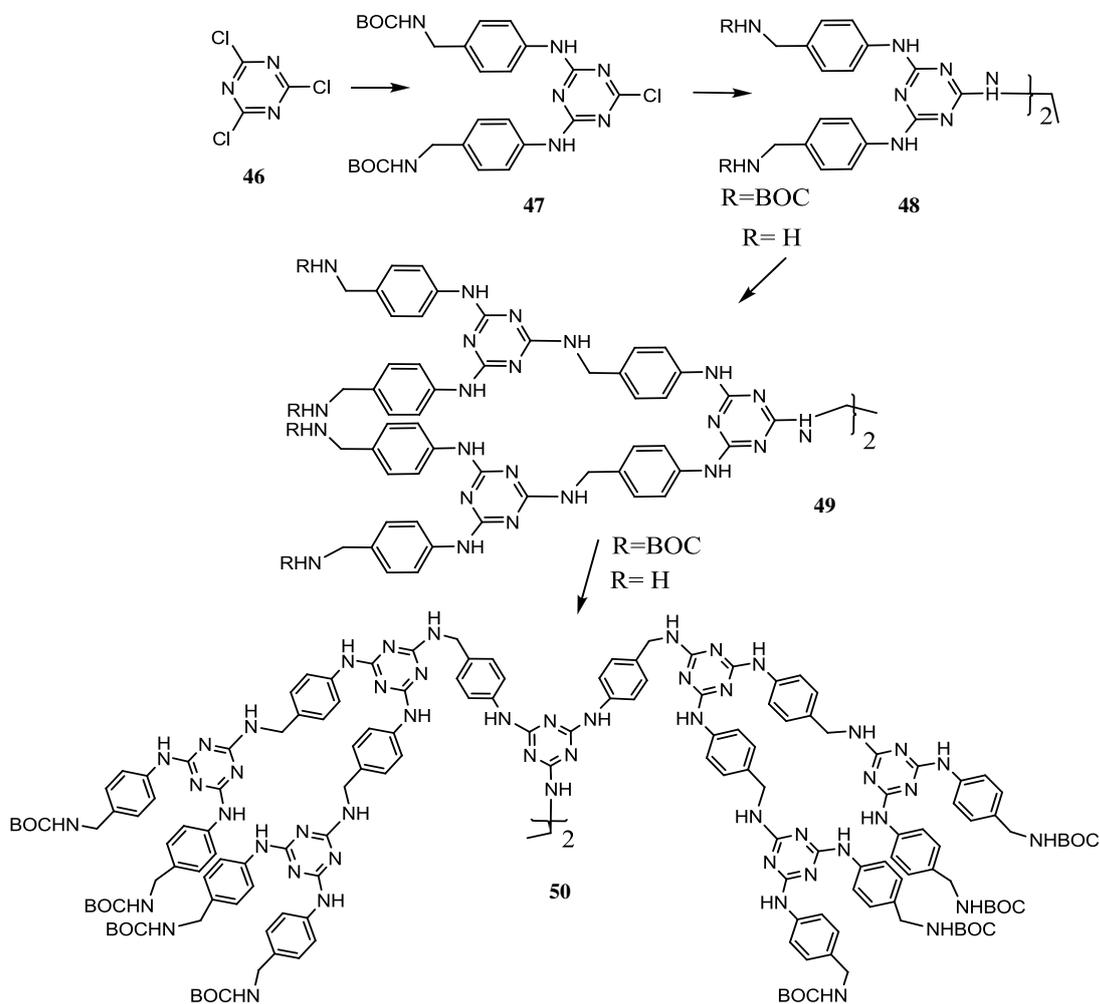
Figura 14. Síntesis de dendrímeros por el método divergente

La elección adecuada de los pasos de activación y acoplamiento, reactivos y condiciones de reacción, hacen de este método una excelente herramienta para la síntesis de una gran variedad de dendrímeros.

La principal desventaja del método divergente es que el número de reacciones de acoplamiento se incrementa exponencialmente con cada generación, por lo que la probabilidad de que se lleve a cabo una funcionalización incompleta de los sitios activos también aumenta provocando que se utilicen grandes cantidades de monómero para asegurar la completa funcionalización de todos los centros reactivos. Otra desventaja que presenta este método es que el monómero activo puede reaccionar consigo mismo, iniciando un nuevo crecimiento. Por eso, se deben tomar medidas rigurosas para asegurar la eliminación completa del monómero activado y así evitar impurezas dendríticas.³¹

Actualmente en la bibliografía se han reportado un gran número de trabajos^{32, 33} sobre la síntesis de dendrímeros basados en el uso de esta metododología, por ejemplo la síntesis de un dendrímero de 3ª generación, **50**³⁴ el cual presentó un peso molecular mayor a 5000 g/mol (**Esquema 8**). Esta síntesis se realizó a partir de reacciones de activación y acoplamiento secuenciales de un monómero base con una unidad central (de tipo etilendiamina). Al realizarla observaron que conforme pasaban de una

generación a otra del dendrímico, la purificación de éste se dificultaba debido al incremento del número de estructuras defectuosas (no deseadas) como resultado de un acoplamiento incompleto de los grupos funcionales ubicados en la periferia.

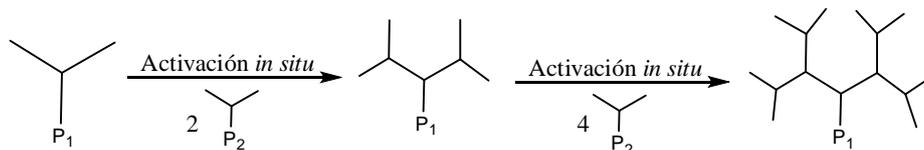


Esquema 8. Síntesis divergente del dendrímico 50

2.1.2. SÍNTESIS ORTOGONAL

En esta síntesis se emplean dos ramificaciones con diferentes condiciones de acoplamiento. En un principio los grupos funcionales para el acoplamiento son inertes, pero pueden ser activadas *in situ* para la reacción de acoplamiento deseada³⁵ (**Esquema 9**). En este caso se lleva a cabo la desprotección de P₂, que temporalmente es transformado en un grupo funcional adecuado para realizar el acoplamiento con la otra ramificación, la cual sigue conservando el grupo protector P₁, y así sucesivamente se puede incrementar las ramificaciones de este dendrímico. Este método no ha sido

empleado ampliamente debido a que los bloques usados para su construcción tienen requerimientos estructurales rigurosos.



P1 y P2= Grupos protectores diferentes

Esquema 9. Síntesis de dendrímeros con método ortogonal

2.1.3. SÍNTESIS POR QUÍMICA DE COORDINACIÓN

En este caso los bloques de construcción poseen la naturaleza de ser ligandos, los cuales pueden ser coordinados con un metal como unidad central. Este tipo de compuestos toman el nombre de metalodendrímeros. Un ejemplo de este tipo de dendrímeros es el sintetizado por Plevoets y colaboradores,³⁶ los cuales obtuvieron un complejo fotoactivo con rutenio por acoplamiento espontáneo con varias unidades dendríticas de bipyridinas (**Figura 15**).

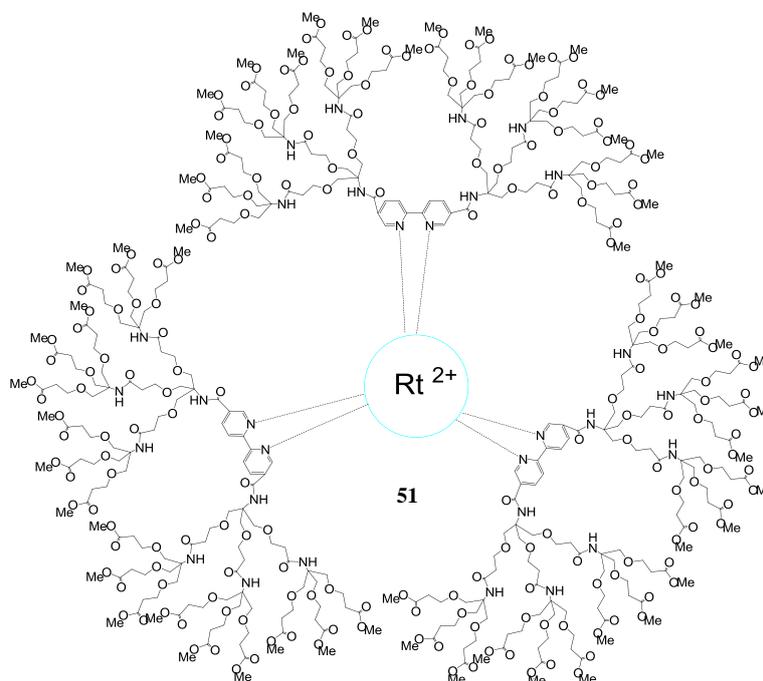


Figura 15. Dendrímeros formados por coordinación con Rt (II)

2.1.4. MÉTODO CONVERGENTE

Este método de síntesis es uno de los más empleados ya la síntesis se inicia con lo que será la periferia del dendrúmero, por medio de reacciones de acoplamiento entre un monómero base y el monómero base que contendrá los grupos terminales, obteniéndose lo que se conoce como dendrón de primera generación. La activación del monómero base y las subsecuentes reacciones de acoplamiento y activación genera la formación de dendrones de generaciones superiores.

Cuando se tienen los dendrones activados de primera, segunda, tercera o generaciones mayores, se procede al acoplamiento de éstos con la molécula núcleo, generando de esta manera los dendrúmeros de primera, segunda o de generaciones superiores (**Figura 16**).³⁷

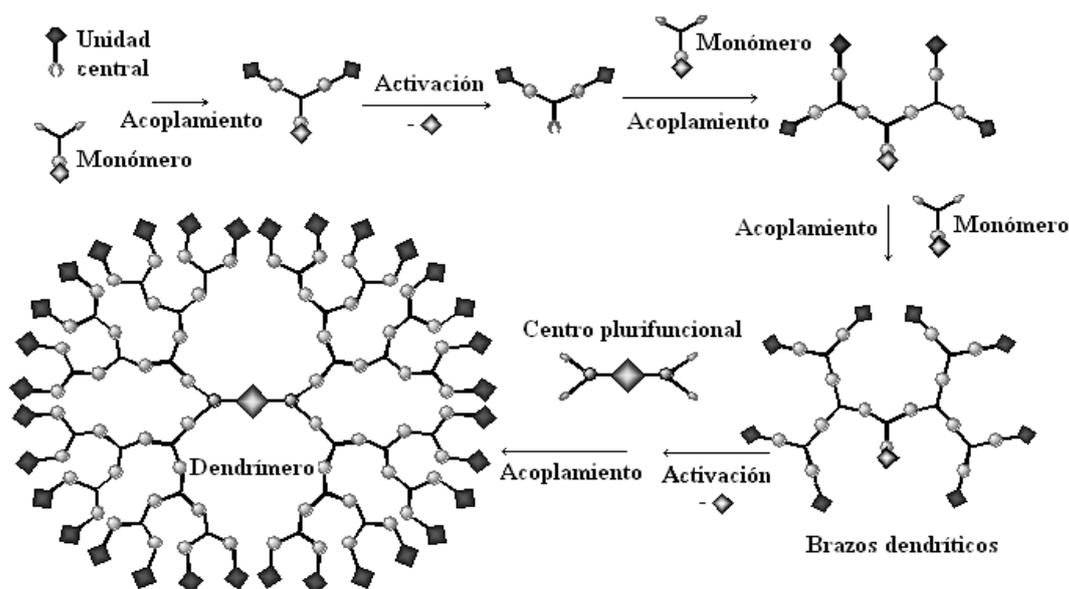
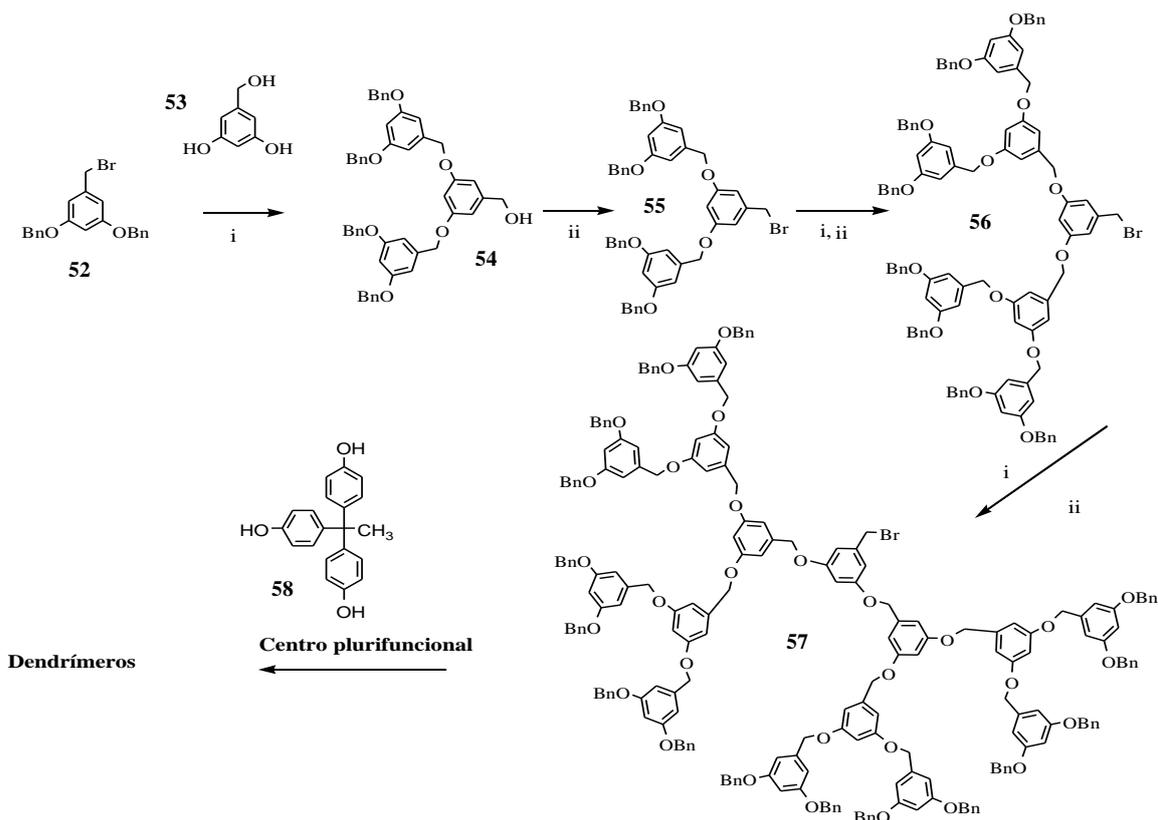


Figura 16. Síntesis de dendrúmeros por el método convergente

Entre las ventajas que tiene este método está la facilidad de purificación de los compuestos obtenidos, la introducción de una infinidad de diferentes grupos terminales en la periferia de la macromolécula y sobre todo, que no permite “fallas” en la estructura del dendrúmero.

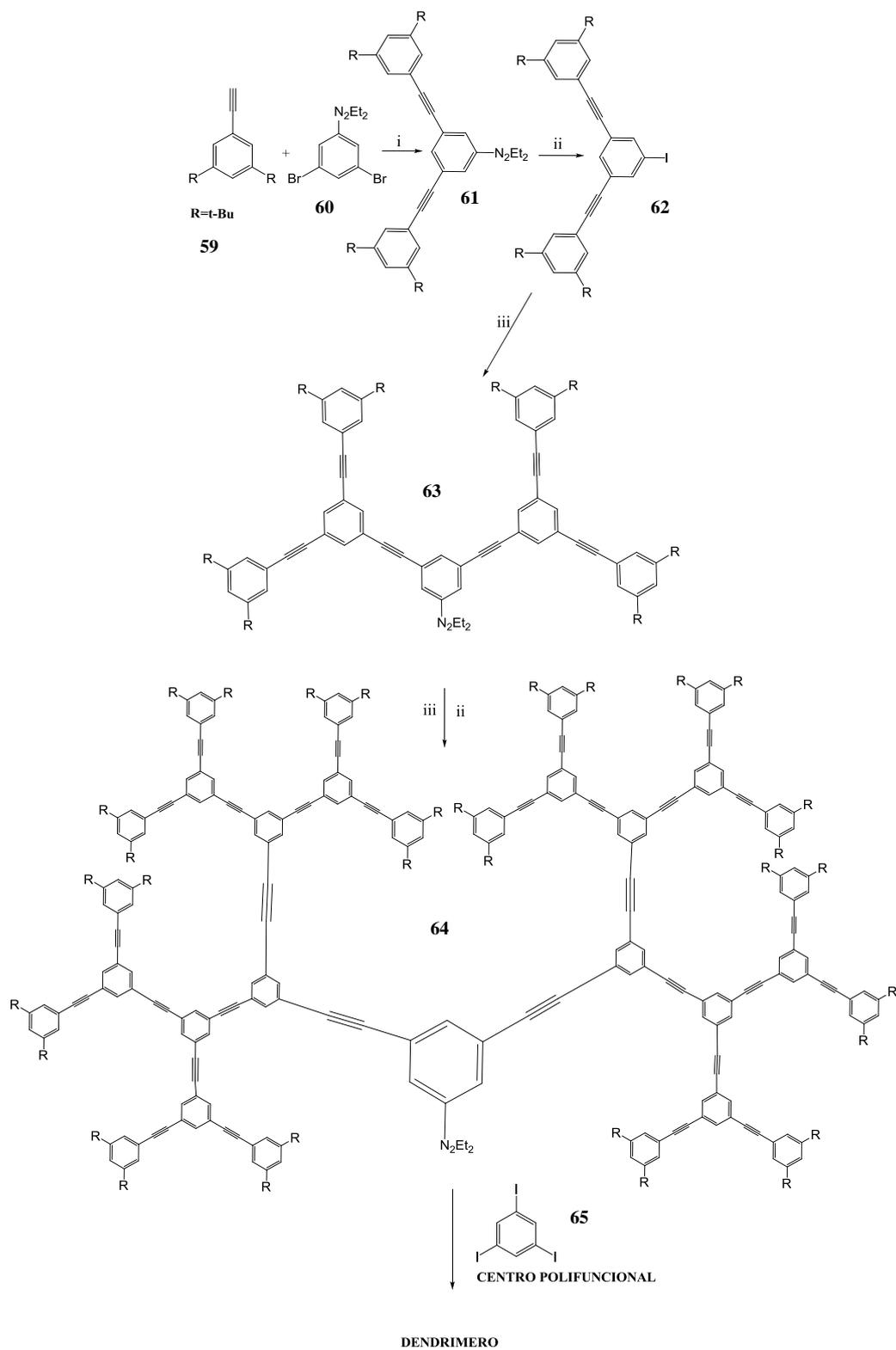
El primer informe que se tiene sobre el uso del método convergente, lo realizó Fréchet, quien sintetizó dendrones de polibencil-éter (**Esquema 10**),³⁸ inicialmente se llevo a cabo la síntesis de dendrones, los cuales fueron preparados utilizando como

monómero de base el alcohol-3,5-di-hidroxibencílico **53**, el cual se hizo reaccionar con bromuro de bencilo **52** mediante una reacción clásica tipo Williamson. El alcohol bencílico **54** resultante de dicha reacción de alquilación se bromo posteriormente **55** y se hizo nuevamente reaccionar con el monómero base, obteniéndose así el dendrón de segunda generación **56**. La repetición de esta secuencia de reacciones de bromación y *O*-alquilación permitió obtener dendrones de tercera generación **57** los cuales se acoplaron a un centro plurifuncional.



Esquema 10. Dendrímeros de tipo poli(ariléter); i) K_2CO_3 , 18-C-6; ii) CBr_4 , PPh_3

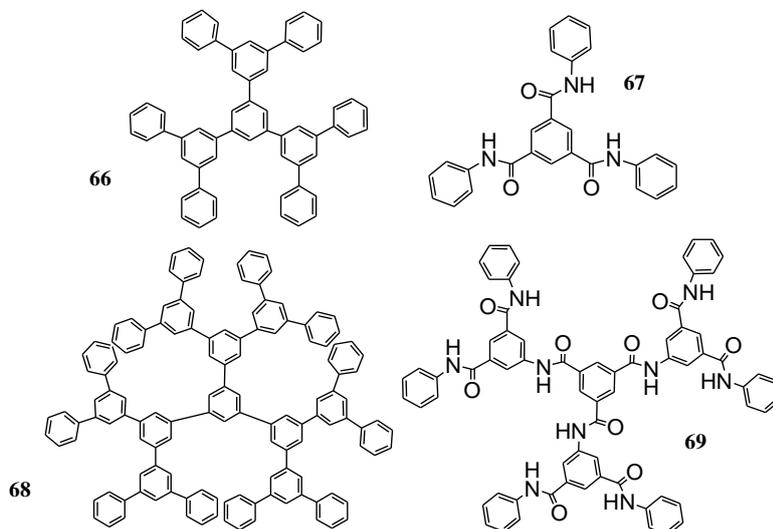
Otra metodología de síntesis de dendrímeros, empleando el método convergente, se realizó a partir de dendrones de polí-arilalquinos **63** y fenilacetileno **64**³⁹ (**Esquema 11**). Los dendrones de tipo poli-fenilacetileno son insolubles en disolventes orgánicos tales como: CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, THF, etc., por lo que fue necesario incorporar grupos terminales del tipo 4-*ter*-butilfenilo y 3,5-di-*ter*-butil-fenilo para incrementar su solubilidad. Posteriormente optimizaron la síntesis de estos dendrímeros, mediante la modificación de la reactividad del punto focal del monómero utilizando dialquil-triazina y obteniendo así un grupo yodo sobre el centro activo.



Esquema 11. Dendrímeros de tipo poli (arilalquino); i) Pd(dba)₂ PPh₃, CuI, Et₃N, ii) MeI, 110°C, iii) Pd(dba)₂, PPh₃, CuI, Et₃N y 3, 5- di-*ter*-butil-etinilbenceno

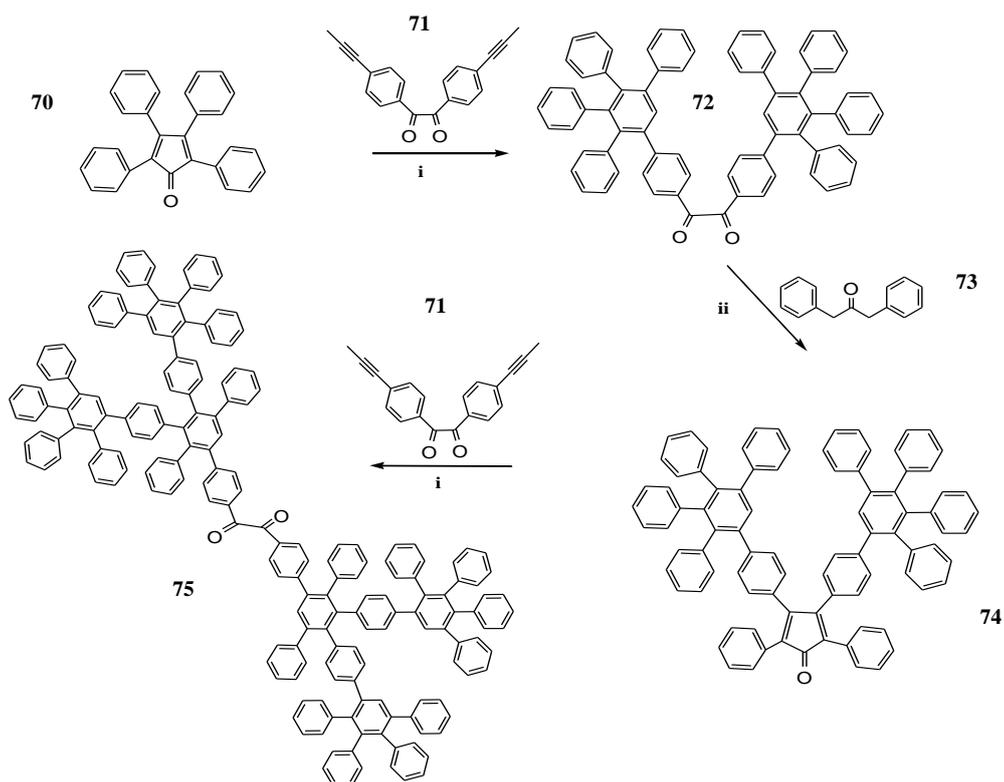
Otros trabajos sobre la síntesis de dendrímeros formados únicamente por grupos fenilos,³⁹ se realizaron iniciando la síntesis de los dendrones con base en 1,3,5-

triarilbenceno **66** y 1,3,5-triaril-amida **67**. Donde el prototipo de estos dendrímeros se muestra en el **Esquema 12**, estos presentan 22 anillos fenílicos **68**, unidos simétricamente y su estructura molecular es muy similar a una esfera.³⁹



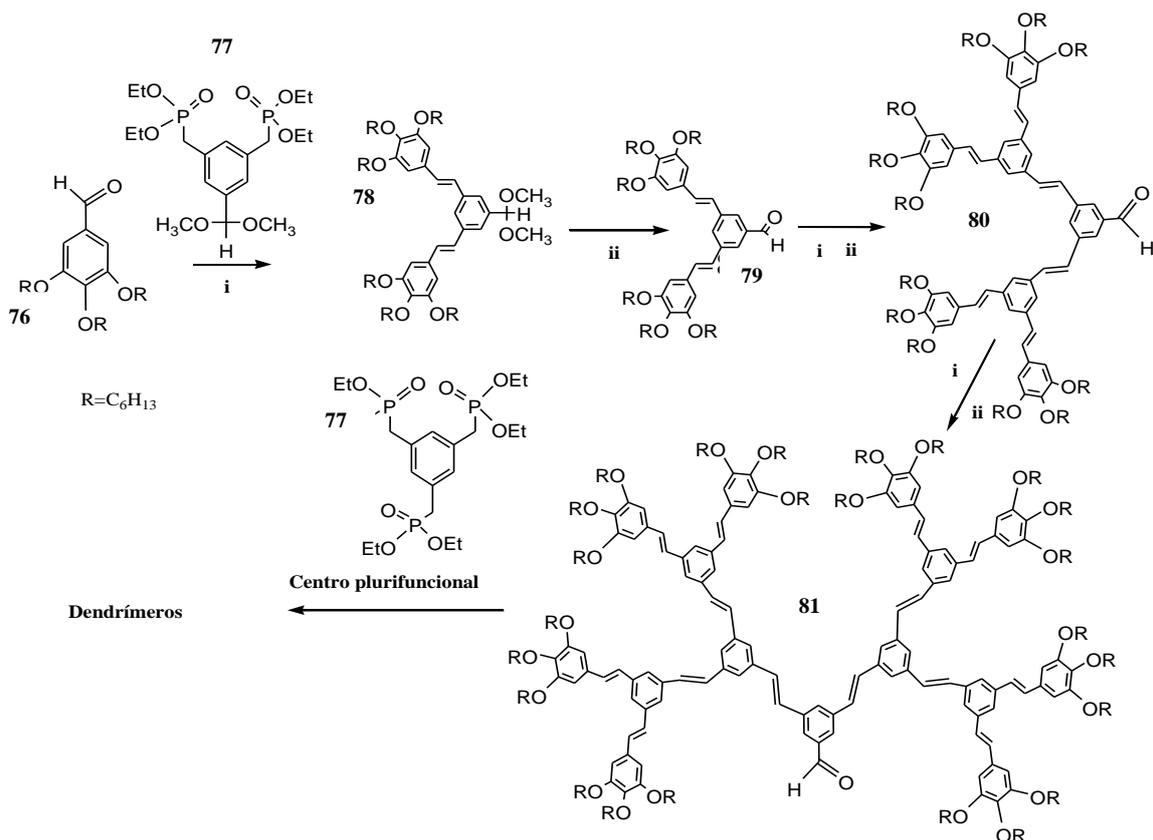
Esquema 12. Dendrímeros **69**, **68** con base en 1,3,5-triaril-benceno **66**; 1,3,5-triarilamida **67**

Los dendrímeros con poli-fenilenos se prepararon mediante una reacción de cicloadición de tipo Diels-Alder [4+2],^{40, 41} entre una ciclopentadiona tetra-substituida **70** y un monómero base con dos grupos alquino **71**, obteniéndose la diona correspondiente **72**, la cual se trato con 1,3-difenilacetona **73** mediante una condensación de Knoevenagel para obtener la ciclopentadiona disustituida **74**, esta fue hecha reaccionar con el monómero **71** iniciando así el crecimiento del dendrímero **75** (**Esquema 13**).



Esquema 13. Dendrímeros de tipo polifenilenos; i) xileno reflujo; ii) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}$, 1,4-dioxano

Por otra parte, por el método convergente, se llevó a cabo la síntesis de dendrímeros conjugados de poli(aril-alquenos)⁴² mediante reacciones de acoplamiento tipo *Horner-Wasworth-Emmons* entre un benzaldehído **76** y un monómero (de tipo bis-fosfonato) **77** (**Esquema 14**).



Esquema 14. Dendrímeros π -conjugados de poli(aril-éter); i) $K^+OC(CH_3)_3$; ii) HCl

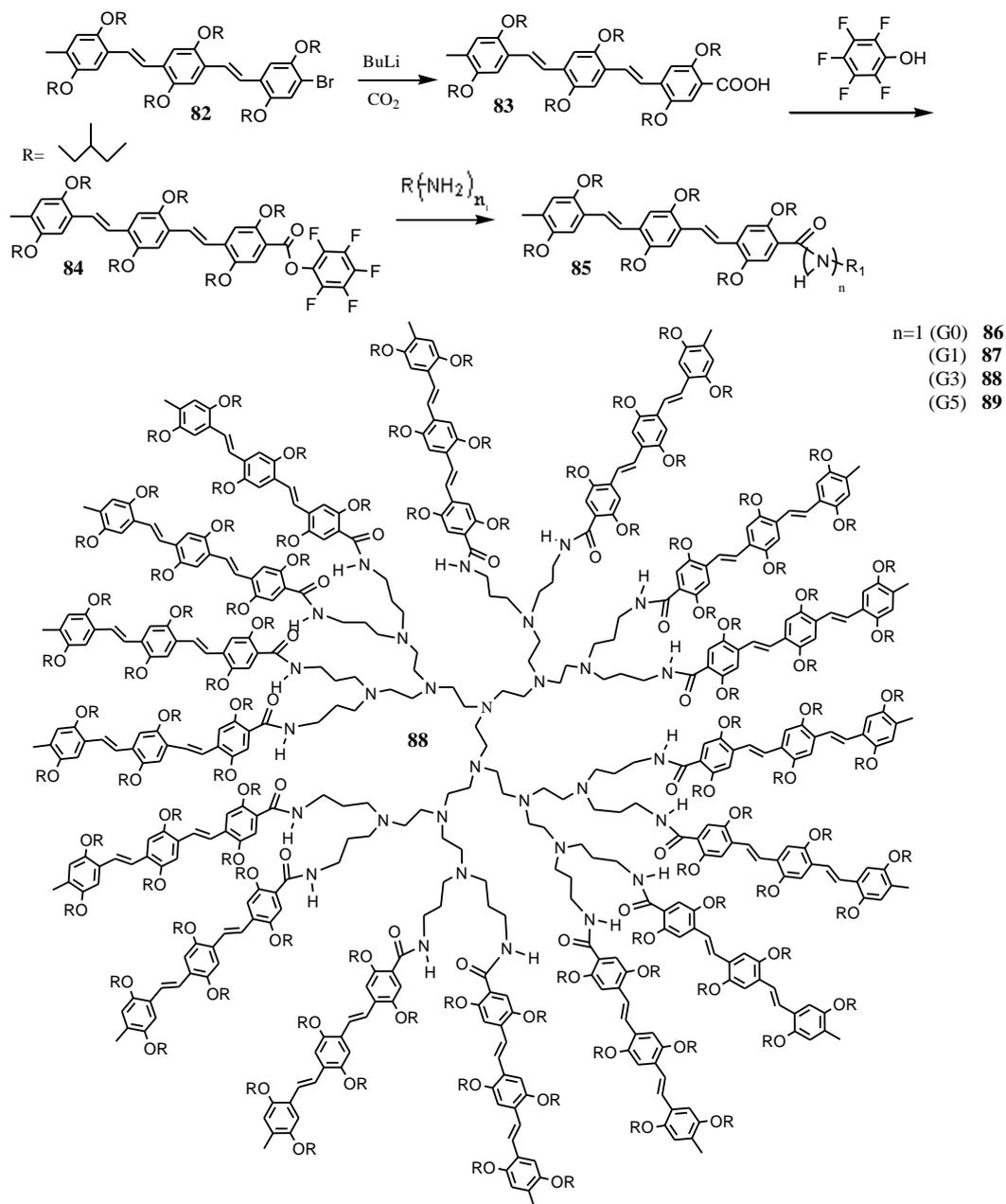
Posteriormente mediante reacciones de desprotección con ácido clorhídrico y acoplamiento con el bisfosfonato **77**, se obtuvieron los dendrones de segunda **80** y tercera **81** generación.

Debido a que los dendrímeros poseen estructuras perfectamente definidas, así como un control exacto de crecimiento durante su síntesis es que estos han encontrado aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia.

2.2. APLICACIONES

Los dendrímeros con sistemas π -conjugados en su estructura, ya sea en las ramificaciones o brazos dendríticos o bien como moléculas centro, han sido estudiados empleando diferentes técnicas, para poder determinar sus propiedades físico-químicas, así como sus posibles aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia. Por ejemplo, los dendrímeros **86-89** obtenidos a partir de la funcionalización de la poli(propilénimina) con sistemas (π -conjugados) derivados de oligo(*p*-fenilénvinileno) **82**, **83**, **84**, **85** se utilizaron para la preparación de películas de tipo Langmuir-Blodgett⁴³ por su carácter

anfifílico (**Esquema 15**). Los dendrímeros **79-82** también fueron estudiados para ser aplicados en la obtención de OLED's.



Esquema 15. Dendrímeros **86-89** de poli(propilenamina) con oligo(*p*-fenilenvinileno) en la periferia

Estudios de absorción de los dendrímeros en una disolución de diclorometano mostraron una transición $\pi-\pi^*$ de las unidades de OPV. Se observó un ligero desplazamiento hipsocrómico de los máximos de absorción para G0 $\lambda_{\max}= 419$ nm y para G5 $\lambda_{\max}= 412$ nm. Los máximos de fluorescencia al contrario mostraron el

desplazamiento batocrómico: para G0: $\lambda_{cm. max} = 486 \text{ nm}$ y para G5 $\lambda_{cm. max} = 516 \text{ nm}$ (Figura 17).

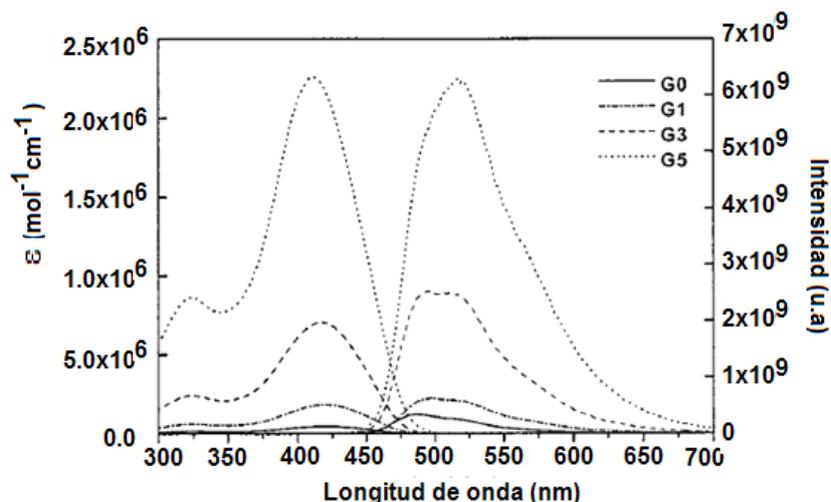


Figura 17. Espectros de UV-vis (izquierda) y fluorescencia (derecha) de los dendrímeros G0, G1, G3 y G5 en diclorometano⁴⁴

Los dendrímeros **90**, **91** y **93** en cuya estructura contienen unidades de estilbeno (Figura 18) se les realizaron estudios detallados sobre su estabilidad térmica a bajas y a altas temperaturas en presencia de aire, por dos motivos, uno; por que las altas y bajas temperaturas son las regiones de interés para su aplicación como materiales quimioluminiscentes, y dos, en presencia de aire por ser el medio en cual ocurre la quimioluminiscencia.^{44, 45}

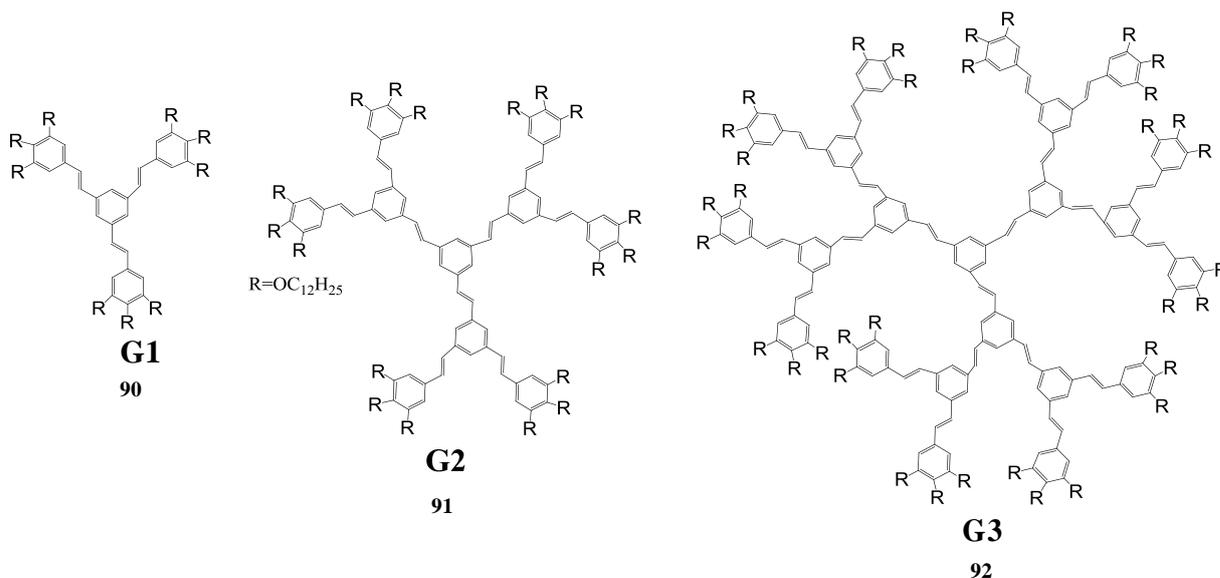


Figura18. Dendrímeros **90**, **91**, **92** con estilbenos en su estructura

En la **Figura 19** se muestra la respuesta al calentamiento del dendrímico **92** de G3, así como su respuesta a la luminiscencia química, como se puede observar en la curva de quimioluminiscencia se tienen dos picos I y II y también una sección plana III. Los picos I y II indican el consumo de uno o más componentes de reacción y pueden ser asignados a la reacción con oxígeno disuelto en la muestra. El proceso correspondiente al pico I se atribuye a un mayor consumo del dendrímico y es proporcional al espesor de la película y puede variar de 1 a 40 μm , la línea plana III indica que la intensidad de la luminiscencia química ya no varía mas y que no depende del espesor de la capa.

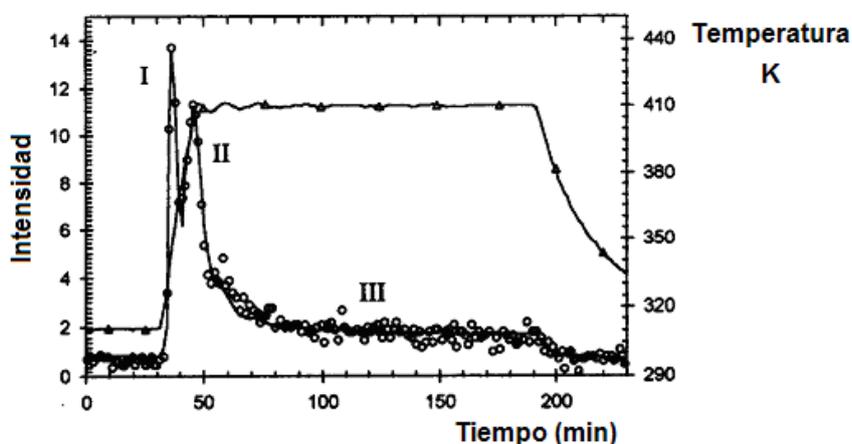


Figura 19. Perfil de dependencia entre calentamiento (▲) y la intensidad de la respuesta en quimioluminiscencia (○)

Los dendrímeros que poseen brazos dendríticos con sistemas π -conjugados en su estructura han encontrado aplicación como materiales opto-electrónicos con propiedades fluorescentes y fosforescentes.⁴⁶ Dendrímicos con base en fenilenvinileno, han sido empleados como capas emisoras de luz en la fabricación de OLEDs.⁴⁷ Los dendrímeros **93**, **94**, **95** (**Figura 20**) de 3 diferentes generaciones son capaces de emitir luz azul y los mejores resultados se obtuvieron con el dendrímico **94** de segunda generación.

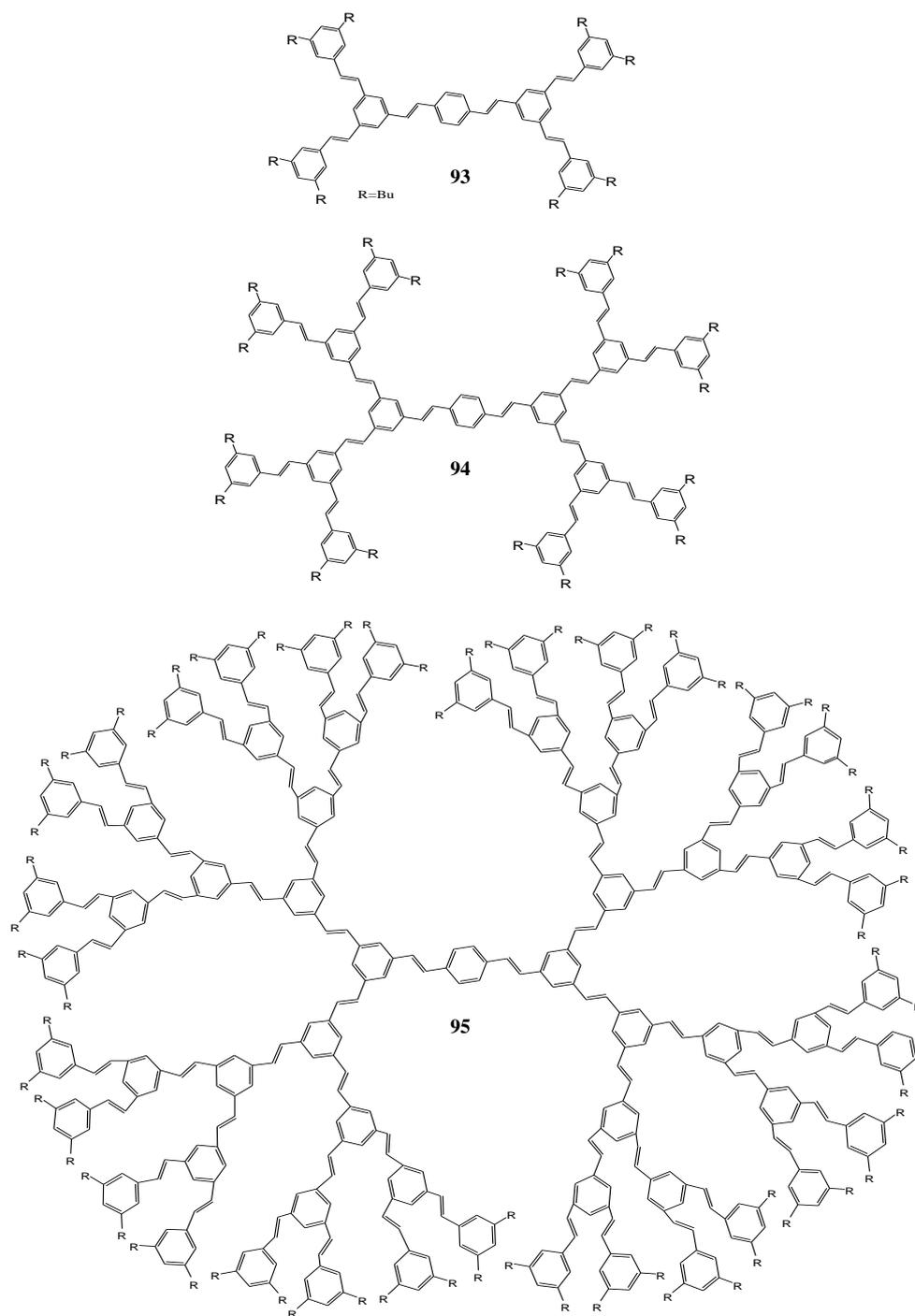


Figura 20. Dendrímeros **93-95** con sistemas π -conjugados en su estructura

Los dispositivos OLEDs se fabricaron con los dendrímeros **93**, **94** y **95** preparados por método spin-coating. El dendrímero **95** presentó una eficiencia cuántica de electroluminiscencia 0.09 %.

El mismo grupo de investigadores también reportó la síntesis de tres estililbencen-dendrímeros **94**, **98** con diferentes centros: diestirilbenceno **96**, antraceno **97** y porfirina **98** (**Figura21**).

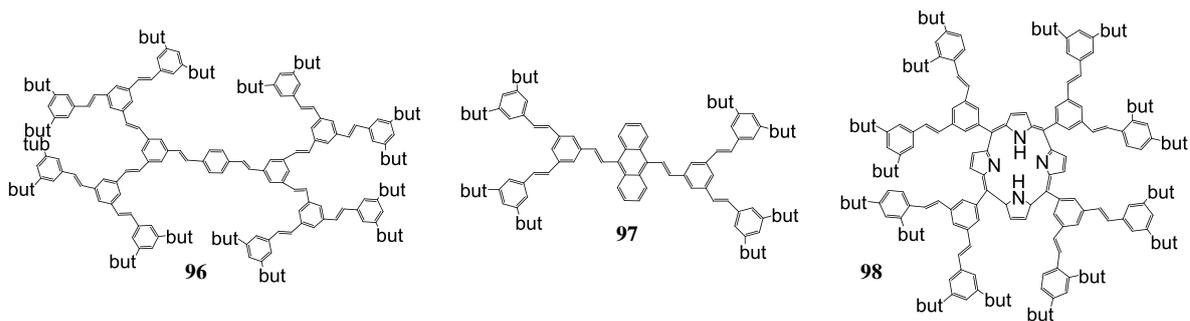


Figura 21. Dendrímeros **96**, **97**, **98** con sistemas π -conjugados en su estructura con centros de: diestirilbenceno, antraceno y porfirina

Estos cromóforos, demostraron que presentan una buena respuesta en electroluminiscencia en las regiones de azul, verde y rojo.^{48, 49}

En los últimos años un gran número de investigadores han prestado atención a la síntesis de macromoléculas cíclicas que presenten un mayor número de grupos funcionalizables las cuales puedan emplearse para obtener dendrímeros con el mayor número posible de sistemas π -conjugados en su estructura lo que dará como resultado, dendrímeros de mayor peso molecular, con un control del exacto de tamaño y forma, todos estos esfuerzos están enfocados a aumentar las propiedades fluorescentes, luminiscentes, conductoras etc, para la fabricación de dispositivos opto-electrónicos y una de estas moléculas cíclicas empleada es la porfirina.

3. PORFIRINAS

Este es un grupo de moléculas que se encuentran participando en las funciones vitales de la vida y juegan un papel muy importante en la continuidad de ésta sobre la tierra.⁵⁰ Ésta es una familia de pigmentos, la cual está formada por un anillo macrocíclico de veinte átomos de carbono situados alrededor y en el centro de cuatro átomos de nitrógeno, esto es cuatro anillos de pirrol unidos en las posiciones α a través de cuatro grupos metino (**Figura 22**).⁵⁰

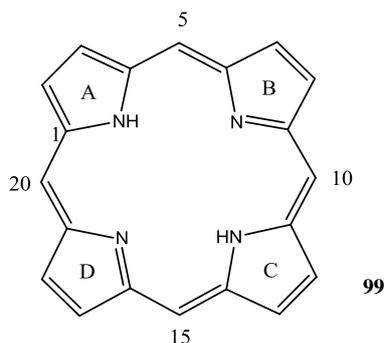


Figura 22. Estructura de la porfirina

El carácter aromático de las porfirinas puede verse por espectroscopia de RMN. Debido al efecto anisotrópico del anillo de la porfirina, las señales en RMN de ^1H para los protones *meso* desprotegidos (protones en los carbonos de los puentes de metino) aparecen a campo bajo (de 8 a 10 ppm), mientras que las señales para los protones internos protegidos en los átomos de nitrógeno aparecen a un campo muy alto (-2 a -4 ppm).⁵¹

A las porfirinas las podemos encontrar en la naturaleza, por ejemplo formando la clorofila *a* **100**, la vitamina B12 **101** y en el grupo hemo **102** (**Figura 23**).

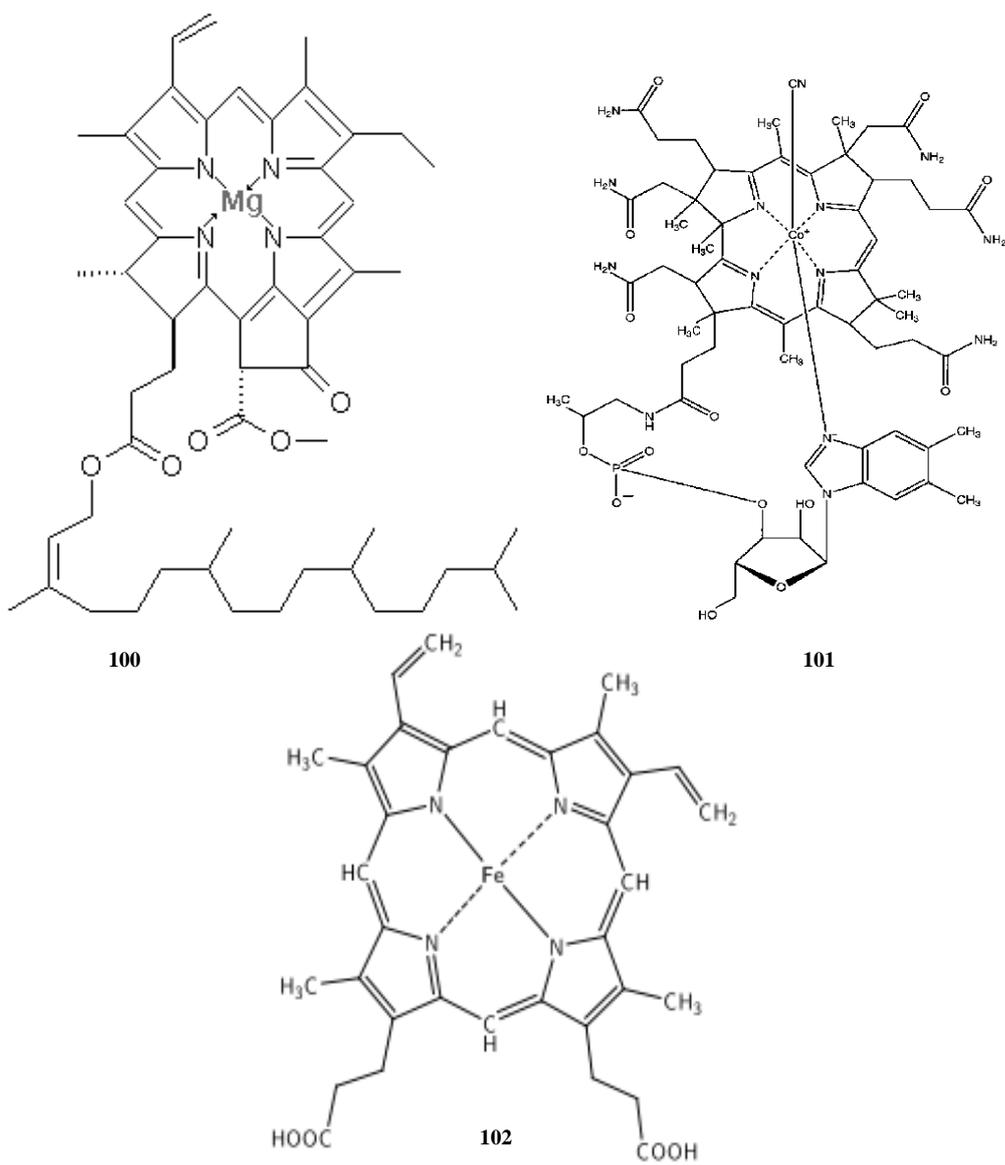


Figura 23. Estructuras de compuestos fotosintéticos representativos: **100** clorofila *a*, **101** vitamina B12 y **102** grupo hemo

El grupo hemo **102** es un transportador eficiente de oxígeno a través de la hemoglobina y enzimas hepáticas. También puede encontrarse en los citocromos, los cuales sirven como transportadores de un electrón en la cadena de transporte de electrones de la célula, así como en las enzimas peroxidasas y catalasa.⁵²

Debido a que las porfirinas poseen un sistema de dobles enlaces conjugados, éstas presentan una banda intensa de absorción en los espectros de ultravioleta cerca de 400 nm (**Figura24**), comúnmente conocida como la banda de Soret, cuando son irradiadas con luz de esta longitud de onda, las porfirinas presentan una intensa fluorescencia de color rojo, lo cual permite su identificación.

Además presenta cuatro bandas de absorción más débiles, conocidas como bandas Q, las cuales tienen longitudes entre 500 y 700 nm.⁵³

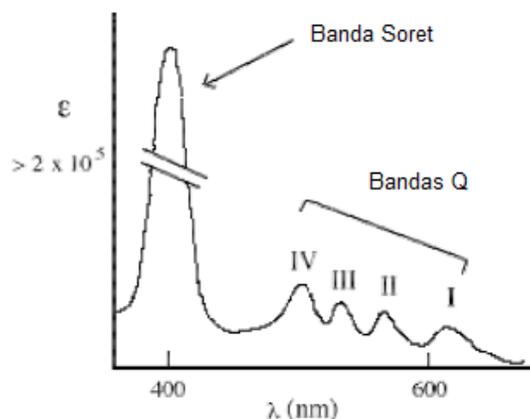
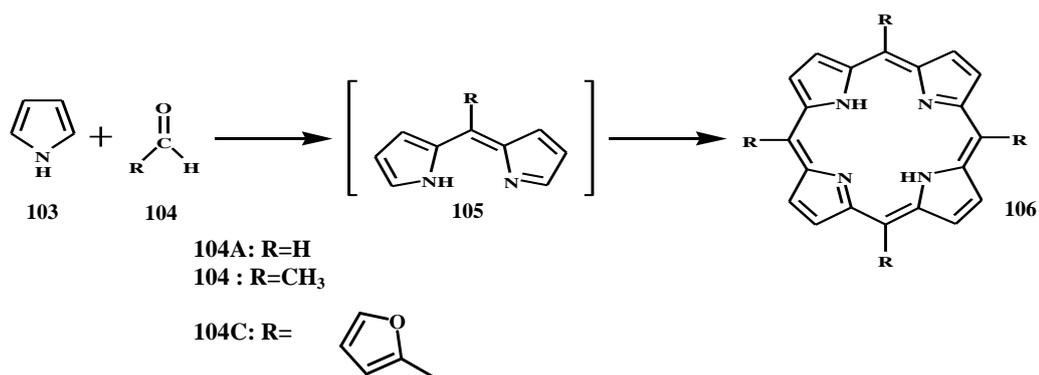


Figura 24. Espectro de Ultravioleta-visible (UV-Vis) típico de una porfirina

Las porfirinas son bloques naturales de construcción para la recolección de luz; las amplias capacidades de absorción (por ejemplo, sus estados excitados $\pi\text{-}\pi^*$) presentan una particular promesa para incrementar su eficiencia para el aprovechamiento de la luz solar. La variación de los sustituyentes en la periferia (posiciones meso o β), además de la introducción de metales en el centro de su estructura, originan cambios en las bandas de absorción en la región visible. Típicamente poseen una alta energía de excitación electrónica (> 20 eV), una fuerte transferencia de electrones, la cual posteriormente participa en la conversión química de la luz en energía eléctrica.⁵⁴

3.1. SÍNTESIS DE PORFIRINAS

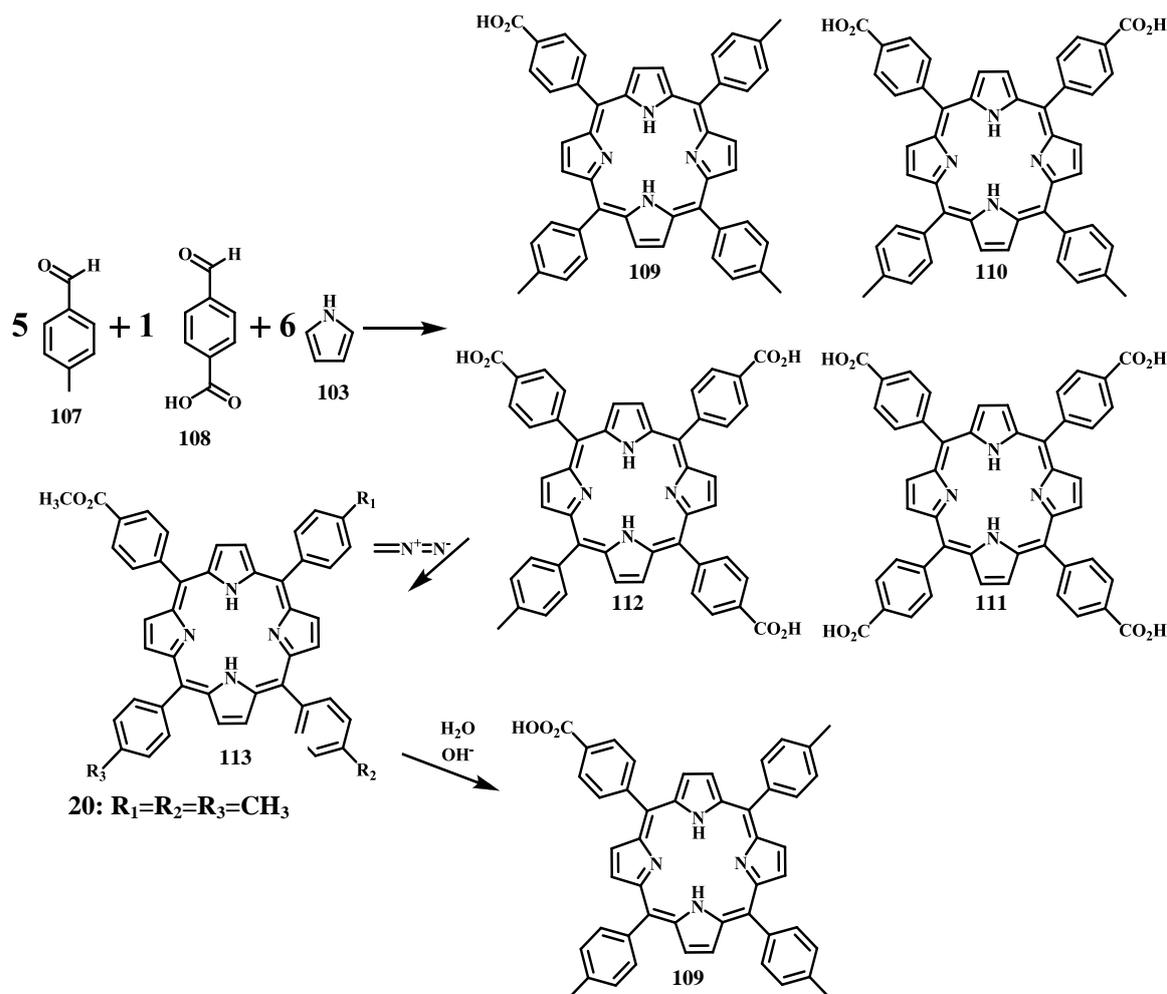
Uno de los primeros métodos para la obtención de porfirinas, fue el reportado por Rothemund⁵⁵ En donde se parte del pirrol **103** y lo hacen reaccionar con diversos aldehídos como formaldehído (**104a**), acetaldehído (**104b**) y furaldehído (**104c**) obteniendo así el intermediario **106** para finalmente ciclar y obtener de esta manera la porfirinas (**Esquema 16**).



Esquema 16. Metodología de síntesis para la obtención de porfirinas desarrollada por Rothemund

Alder y colaboradores presentaron una modificación a la metodología anterior para la obtención de porfirinas. Ellos observaron que la adición de ácido propiónico en el medio de reacción, permitía la obtención de una amplia variedad de porfirinas, en especial aquellas derivadas de aldehídos aromáticos como el *p*-cloro-benzaldehído, de una manera rápida y limpia, convirtiendo a esta metodología en la técnica general para la obtención de porfirinas.⁵⁶

Se han sintetizado derivados de las porfirinas a través de una reacción de condensación entre los aldehídos *p*-toluen-aldehído **107** y *p*-carboxibenzaldehído **108** en una proporción 5:1 y 6 equivalentes de pirrol **103** como se muestra en el **Esquema 17**. Esto da como resultado, la obtención de una mezcla del mono, di, tri y tetra-(4-carboxifenil)-tri-*p*-toluilporfirina **109-112**. La purificación de cada uno de estos compuestos se realizó mediante la obtención de la forma metiléster tratando la mezcla de reacción del diazometano obteniéndose en un 4.2% de rendimiento la 5-(4-carbometoxifenil)-10,15,20-tri-*p*-toluilporfirina **109**. La hidrólisis, catalizada por una base, de la porfirina **113**, dio como producto la carboxiporfirina libre **109** en un 90% de rendimiento.⁵⁷



Esquema 17. Ruta sintética par la obtención porfirina-quinona

3.2. APLICACIONES DE LAS PORFIRINAS

Debido a que las porfirinas presentan un sistema π -conjugado, el cual tiene una fuerte absorción en la región lejano-visible/cercano-infrarrojo, han sido objeto de numerosos estudios, debido a sus potenciales aplicaciones.⁵⁸

La comprensión de las propiedades físico-químicas de las porfirinas sintéticas ha aumentado considerablemente en los últimos años, con lo cual, el número de sus posibles aplicaciones también ha aumentado.

Un gran número de porfirinas con estructuras más complejas se han sintetizado, encontrando aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia. Por ejemplo una de las áreas en la cual han tenido un gran impacto las porfirinas, es en el área de la medicina, la cual se ha empleado debido a su baja toxicidad, por ejemplo, en la terapia fotodinámica (photodynamic therapy PDT). La cual es una modalidad de tratamiento de tejidos enfermos, y consiste en tener un agente fotoactivo, el cual absorbe un fotón de una

longitud de onda específica, esto permite una interacción con el oxígeno celular obteniendo una respuesta terapéutica.

Uno de los primeros investigadores que examinaron esta capacidad que poseen las porfirinas fue Policard en 1925, el cual tomo por ejemplo, la hematoporfirina **Figura 25**, y observó un efecto fototóxico.⁵⁹

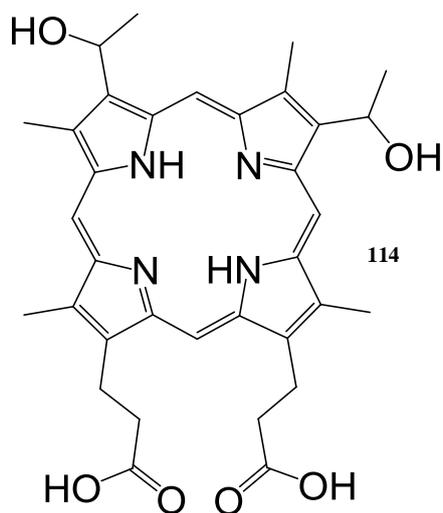


Figura 25. Estructura de la hematoporfirina

Recientemente la oficina de Food and Drug Administration (FDA) de los Estados Unidos aprobó un derivado de la porfirina llamado Photofrin^R, el cual es una mezcla de monómeros, dímeros y oligómeros derivados de la porfirina, para ser empleados para el tratamiento de cáncer esofágico, de cérvix, de estomago, de vejiga y de pulmón.⁶⁰

Debido a que los derivados de las porfirinas presentan una gran estabilidad térmica, una gran eficiencia en la transferencia de electrones, han encontrado aplicación en procesos foto-electroquímicos.⁶¹

Por ejemplo, Campbell y su grupo de trabajo sintetizaron un derivado de la porfirina (**Figura 26**), la cual es de color verde oscuro, dicha molécula presento un 7.1% de eficiencia de conversión de la energía solar en energía eléctrica.⁶²

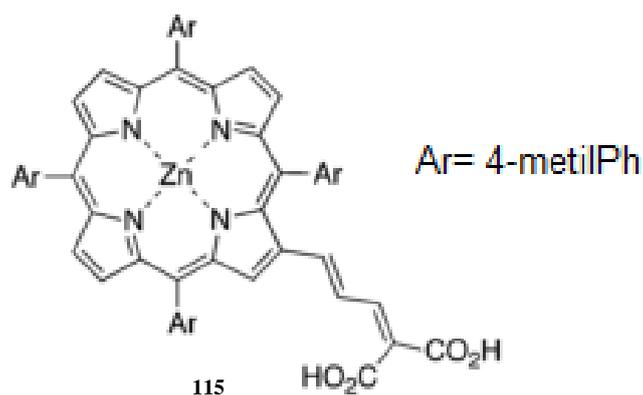


Figura 26. Porfirina sintetizada por Campbell

Por otra parte la necesidad de dispositivos opto-electrónicos más baratos para su aplicación en las telecomunicaciones y en el almacenamiento de información se ha incrementado en los últimos años, lo que ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales con propiedades en óptica no lineal.⁶³ Un ejemplo de este tipo de dispositivos optoelectrónicos es el que desarrollo Monnereau y colaboradores,⁶⁴ los cuales realizaron la incorporación de una porfirina en una matriz polimérica (**Figura 27**) la cual posee propiedades en óptica no lineal.

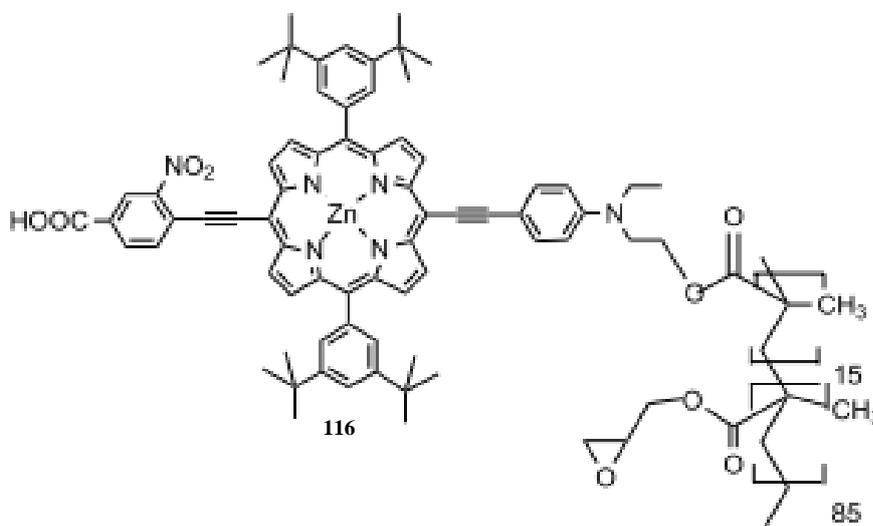


Figura 27. Polímero con porfirina en su estructura sintetizado por Monnereau

Otra de las áreas importantes en la que se emplean las porfirinas es en catálisis, por ejemplo, Zhen y colaboradores,⁶⁵ realizaron la oxidación de alcanos en condiciones suaves de reacción, para lo cual emplearon $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ como agente oxidante y un derivado de la porfirina (**Figura 28**). El proceso catalítico se llevo a cabo en un líquido iónico, este proceso ofrece la ventaja de recuperar el catalizador.

Por otra parte las porfirinas son y han sido parte importante en la obtención de nano-estructuras, por que se pueden introducir una gran variedad de sustituyentes en la posición meso pero esto se puede también realizar en todos y cada uno de los átomos de carbono de los anillos pirrólicos. En los últimos años las porfirinas se han empleado

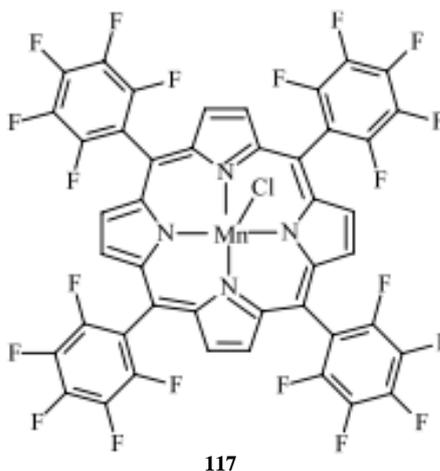


Figura 28. Porphirina empleada como catalizador por Zhen y colaboradores

como bloques de construcción en la síntesis de dendrímeros, las porfirinas se pueden encontrar ubicadas en los brazos dendríticos, en la periferia o bien como centro de los dendrímeros. Ejemplo de este tipo de estructuras lo reportaron Jiang y Aida,⁶⁶ los cuales desarrollaron una serie de dendrímeros basados en la conexión de diversas porfirinas (**Figura 29**).

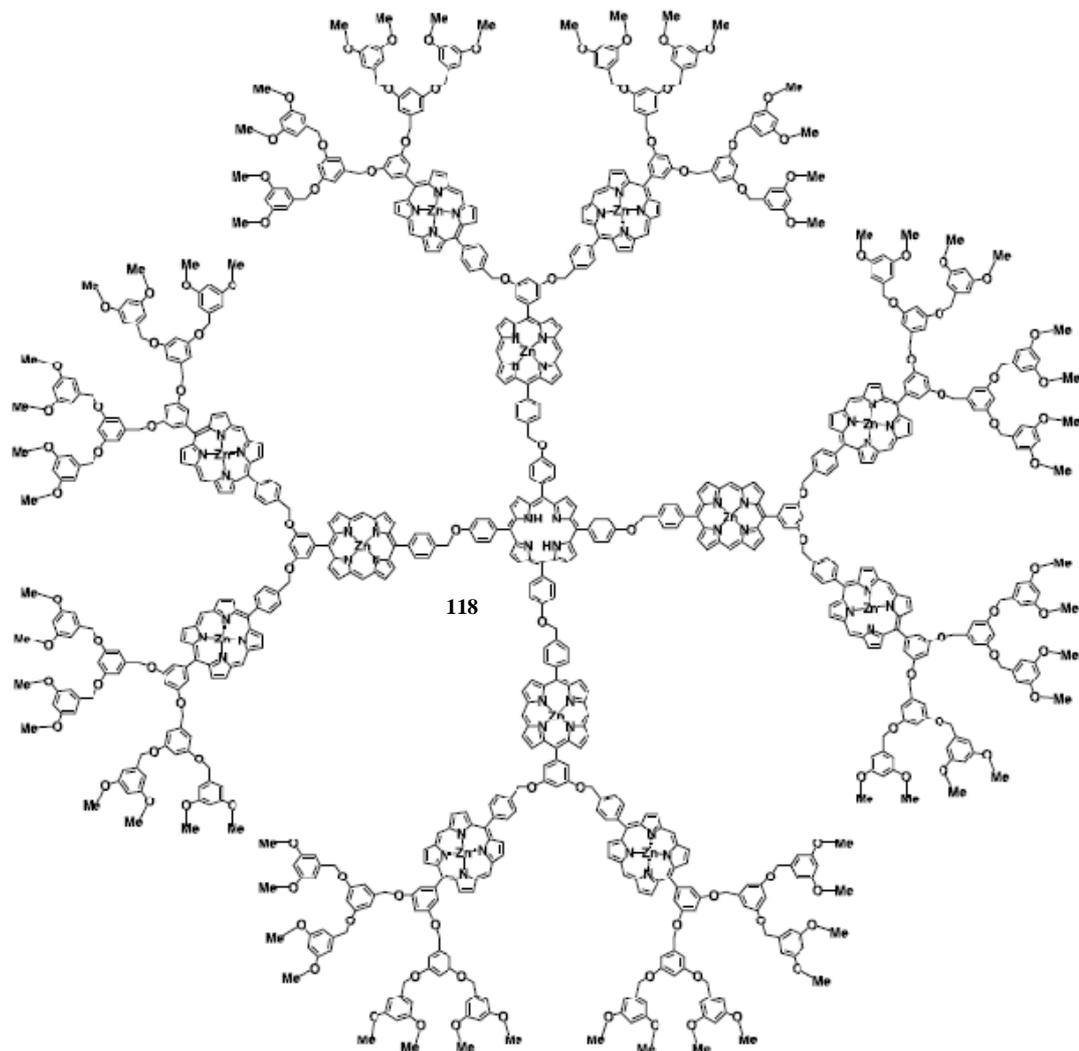


Figura 29. Dendrímero con moléculas de porfirina en el núcleo y en los brazos dendríticos

Por otro lado Maturano y colaboradores,⁶⁷ obtuvieron complejos supramoleculares entre porfirinas-dendríméricas en donde la porfirina se empleó como núcleo y una molécula de fulereno C_{60} fue el huésped **Figura 30**.

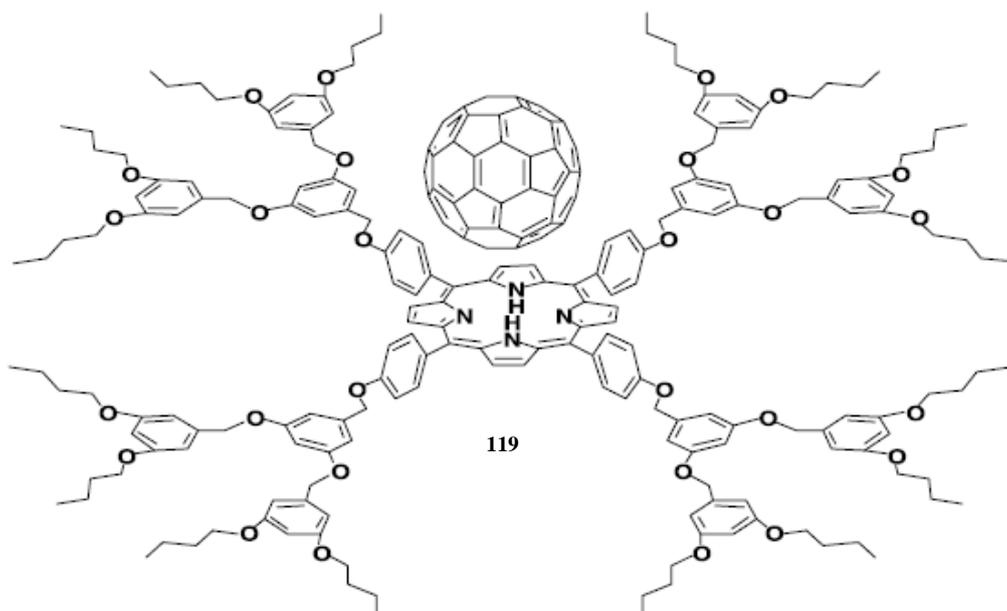


Figura 30. Complejo supramolecular

Con base en lo mencionado anteriormente en este trabajo de investigación se propuso obtener porfirinas dendriméricas con brazos dendríticos formados por sistemas π -conjugados.

4. OBJETIVO GENERAL

Realizar la síntesis de dendrones de primera y segunda generación con sistemas π -conjugados a partir del estireno y el 3,5-dibromo benzaldehído, así como acoplarlos a un derivado de la porfirina, como núcleo para obtener dendrímeros de primera y segunda generación.

4.1. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Realizar la síntesis de dendrones de polifenilvinileno de primera y segunda generación.
2. Realizar la caracterización de los dendrones de primera y segunda generación por técnicas espectroscópicas RMN ^1H y ^{13}C , IR, UV-vis y espectrometría de masas
3. Realizar el acoplamiento entre los dendrones de primera y segunda generación al núcleo dendrimérico.
4. Realizar la caracterización de los dendrímeros de primera y segunda generación por técnicas espectroscópicas RMN ^1H y ^{13}C , IR, UV-vis y espectrometría de masas

5. HIPÓTESIS

La síntesis controlada del tamaño y forma de los dendrímeros de OPV de primera y segunda generación con una molécula de porfirina en su estructura dendrimérica con una estructura perfectamente bien definida, permitirá tener el control de las propiedades físico-químicas de los nuevos dendrímeros. Así como el mejoramiento de sus propiedades opto-electrónicas, debido al aumento de los sistemas π -conjugados.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

6.1. EQUIPO UTILIZADO

Resonancia magnética nuclear

Brucker Advance	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C
Varian Unity	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C
Jeol Eclipse	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C
Referencia:	^1H Tetrametilsilano (Me_4Si , 0.00 ppm)
	^{13}C Cloroformo deuterado (CDCl_3 , 77.00 ppm)

Espectrofotometría de UV-Vis

Espectrofotómetro Shimadzu UV 160 U
Espectrofotómetro Shimadzu 2401PC
Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900
Espectrofotómetro Perkin Elmer LS50B

Espectrofotometría de Infrarrojo

Espectrofotómetro FT-IR Magna 700
Espectrofotómetro Brucker Tensor 27
Espectrofotómetro Perkin Elmer 2000 FT-IR
Espectrofotómetro Nicolet FT-SSX.

Espectrometría de Masas

Espectrómetro de Masas Jeol JMS AX505HA (IE^+)
Espectrómetro de Masas Jeol JMS AX102A (FAB^+)
Espectrómetro de Masas Micromass TofSpec (MALDI-TOF)
Matriz: ácido 2,5-dihidrobencóico
Espectrómetro de Electrospray Bruker Daltonic, Esquire 6000
Espectrómetro Brucker Omni Flex

Análisis Elemental

Laboratorios Galbraith, INC Knoxville

6.2. REACTIVOS Y DISOLVENTES.

Agua

Hexano

Acetona

Diclorometano

Metanol

Acetato de etilo

Alúmina Merck 70-230

Malla molecular de 4 Å

Aldrich

Tetrahidrofurano

Aldrich

3, 5-dibromobenzaldehído (99 %)

Aldrich

n-Butil lítio 2.5 M sol. en hexano

Aldrich

N, N-Dimetilformamida (99.8%)

Aldrich

Carbonato de potasio (99.9 %)

Aldrich

Carbonato de césio (99.9%)

Aldrich

Bromuro trifenilmetilfosfina (98 %)

Aldrich

Acetato de paládio (II) (98%)

Aldrich

Hidruro de litio y aluminio (95 %)

Aldrich

Cloruro de tionilo

Merck

Piridina (99+ %)

Aldrich

5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroxi-fenil)-21H,23H-porfirina

Aldrich

Los reactivos se adquirieron a Aldrich grado reactivo y fueron usados sin purificar.

El hexano fue secado calentando a reflujo utilizando como secante hidróxido de potasio grado industrial. Se dejó a reflujo durante 6.0 h, posteriormente se destiló.

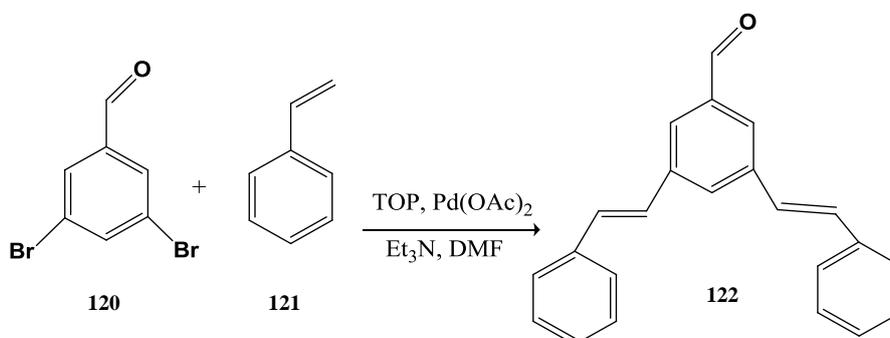
Se utilizó acetona grado técnico para los lavados, para las reacciones se secó con carbonato de potasio a reflujo, durante 6.0 h. Posteriormente se destiló y se colectó en un matraz bola con malla molecular 4 Å previamente activada, una vez destilada, se almacenó en atmósfera de nitrógeno.

El tetrahidrofurano se secó utilizando sodio metálico y benzofenona como indicador. El THF se recolectó en un matraz con sodio metálico y atmósfera de nitrógeno. Y el agua utilizada fue destilada.

6.3. RESULTADO DE SÍNTESIS DE DENDRONES RAMIFICADOS

6.3.1. (*E,E*)-3,5-Diestirilbenzaldehído **122** (REACCIÓN TIPO HECK)

A una disolución de 3,5-dibromobenzaldehído **120** 5 g (18.9 mmol) en 100 ml de DMF y 20 ml de Et₃N, se adicionaron 4.34 ml (38 mmol) de estireno **121**, 1 g (3.28 mmol) de TOP (tri-*o*-tolilfosfina) y 0.3 g (1.3 mmol) de acetato de paladio. La mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 24 horas en atmósfera de nitrógeno. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, el disolvente se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción fue purificada en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano. Obteniéndose un polvo blanco 3 g (60 % de rendimiento).



Esquema 18. Síntesis del compuesto **122**

Datos espectroscópicos del compuesto **122**:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 242, 311.

IR (KBr, cm⁻¹): 3025 (H-C=), 2000-1710 (armónicos de aromático), 1695 (C=O), 1590 (C=C), 1449 – 528 (huellas digitales).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7.16 (d, 2H, CH=, *J*=16.2Hz), 7.25 (d, 2H, CH=, *J*=16.5Hz), 7.28-7.33 (m, 2H, Ar), 7.37-7.42 (m, 4H, Ar), 7.54-7.57 (m, 4H, Ar), 7.85 (d, 1H, *J*=1.5Hz, Ar), 7.90 (d, 2H, Ar, *J*=1.5Hz), 10.07 (s, 1H, C=O).

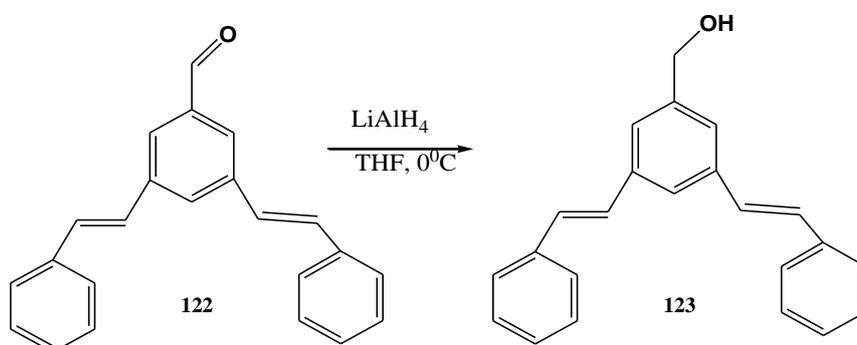
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 126.2 (Ar), 126.7 (Ar), 127.0 (CH=), 128.2 (CH=), 128.8 (Ar), 130.2 (Ar), 130.7 (Ar), 136.6 (Ar_{ipso}), 137.2 (Ar_{ipso}), 138.7 (Ar_{ipso}), 192.2 (C=O).

IE-Ms (m/z): 310.

Temperatura de fusión: 125 °C.

6.3.2. ((*E,E*)-3,5-Diestirilfenil)METANOL **123** (REACCIÓN DE REDUCCIÓN)

Una solución de 1 g (3.2 mmol) de (*E,E*)-3,5-diestirilbenzaldehído **122** en 50 ml de THF se adicionó gota a gota una suspensión de 0.4 g (15.2 mmol) de LiAlH₄ en 50 ml de THF, la mezcla de reacción se colocó en agitación constante a 10 °C, dejando en agitación y atmósfera de nitrógeno durante 24 h. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se adicionaron aproximadamente 2 ml de agua gota a gota a la mezcla de reacción. Posteriormente se realizaron extracciones con diclorometano CH₂Cl₂. Obteniéndose un polvo verde 0.98 g (98% de rendimiento).



Esquema 19. Síntesis del compuesto **123**

Datos espectroscópicos del compuesto **123**:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 241, 302.

IR (KBr, cm⁻¹): 3370 (HO-), 3025 (H-C=), 2883 (H-C), 1943-1691 (armónicos de aromático), 1493-693 (huellas digitales).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 1.62 (s, 1H, OH), 4.76 (s, 2H, CH₂), 7.12 (d, 2H, CH=, *J*=16.2Hz), 7.19 (d, 2H, CH=, *J*=16.2Hz), 7.23-7.30 (m, 2H, Ar), 7.34-7.40 (m, 4H, Ar), 7.43-7.53 (m, 4H, Ar), 7.49 (t, 2H, Ar, *J*=1.5 Hz), 7.56 (t, 1H, Ar, *J*=1.5Hz).

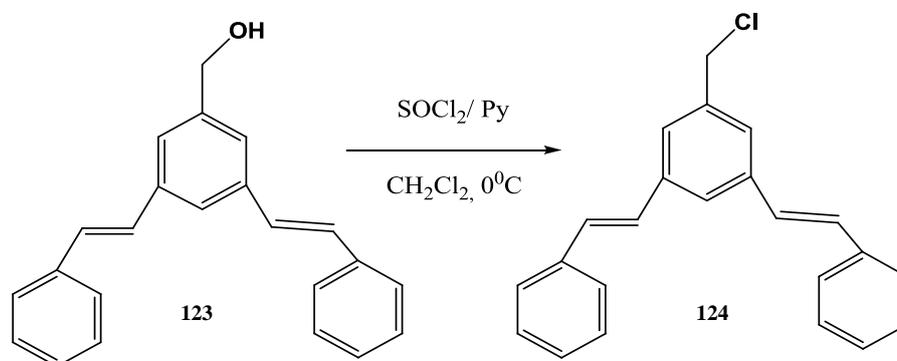
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 65.2 (CH₂-OH), 124.0 (Ar), 124.2 (Ar), 126.5 (Ar), 127.7(CH=), 128.2 (CH=), 128.7 (Ar), 129.3 (Ar), 137.1 (Ar_{ipso}), 138.0 (Ar_{ipso}), 141.6 (Ar_{ipso}).

IC-Ms (m/z): 312.

Temperatura de fusión: 125 °C

6.3.3. 5-CLOROMETIL-(*E,E*)-1,3-DIESTIRILBENCENO **124** (REACCIÓN DE CLORACIÓN)

Se colocaron de 0.98 g (3.13 mmol) de ((*E,E*)-3, 5-diestirilfenil)metanol **123** y 0.24 mL de piridina (3.13 mmol) en 100 ml de CH₂Cl₂ a 0 °C, la mezcla se colocó en agitación constante durante 20 min, después de los cuales se adicionaron 0.24 ml (3.13 mmol) de cloruro de tionilo, dejando la mezcla de reacción a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 horas más, la reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina. El disolvente se evaporó, obteniéndose un precipitado color café, el cual se disolvió en CH₂Cl₂, se precipitó con hexano, este procedimiento se repitió 2 veces y finalmente se filtró. Obteniéndose un polvo de color amarillo-café 0.9 g (91 % de rendimiento).



Esquema 20. Síntesis del compuesto **124**

Datos espectroscópicos del compuesto **124**:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 242, 302.

IR (KBr, cm⁻¹): 3026 (H-C=), 2953-2924 (H-C), 1947-1696 (armónicos de aromático), 1596 (C=C), 1493-691 (huellas digitales).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 4.63 (s, 2H, CH₂), 7.11 (d, 2H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.18 (d, 2H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.24 -7.28 (m, 2H, Ar), 7.34-7.41 (m, 4H, Ar), 7.43-7.53 (m, 4H, Ar), 7.55 (d, 2H, Ar, *J*= 1.8 Hz), 7.59 (t, 1H, Ar, *J*= 1.5 Hz).

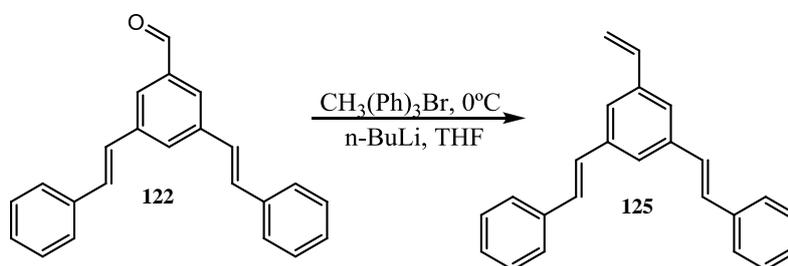
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 46.1 (CH₂), 124.7 (Ar), 125.6 (Ar), 126.6 (CH=), 127.8 (CH=), 128.7 (Ar), 129.7 (Ar), 137.0 (Ar_{ipso}), 138.2 (Ar_{ipso}) 138.3 (Ar_{ipso}).

IE-Ms (m/z): 330.

Temperatura de fusión: 106 °C

6.3.4. (*E,E*)-1,3-Diestiril-5-vinilbenceno **125** (REACCIÓN TIPO WITTIG)

En un matraz con 100 mL de THF seco, se adicionó bromuro de trifenilmetilfosfina 5.77 g (16.1 mmol) y 6.44 ml (16.1 mmol) de *n*-Butil litio 2.5 M sol. en hexano, a 0°C en atmósfera de N₂, posteriormente se adicionaron 2 g (6.44 mmol) de (*E,E*)-3,5-diestirilbenzaldehído **122**, disuelto en 10 ml de THF seco. La mezcla se agitó vigorosamente por 12 h. Posteriormente se adicionaron 3 ml de agua para detener la reacción. La mezcla se purificó en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano. Obteniéndose un polvo amarillo claro 1.19 g (60 % de rendimiento).



Esquema 21. Síntesis del compuesto **125**

Datos espectroscópicos del compuesto **125**:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 312.

IR (KBr, cm⁻¹): 3080-3027 (H-C=), 1954-1804 (armónicos de aromático), 1665-1628 (C=C), 1492-447 (huellas digitales).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 5.38 (d, 1H, CH₂=, *J*=11.4 Hz), 5.90 (d, 1H, CH₂=, *J*=16.8 Hz), 6.83 (m, 1H, CH=), 7.18 (d, 2H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.25 (d, 2H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.31-7.37(m, 2H, Ar), 7.41-7.46 (t, 4H, Ar), 7.52 (d, 4H, Ar, *J*=1.8 Hz), 7.59 (s, 1H, Ar), 7.63 (d, 2H, Ar, *J*= 1.8 Hz).

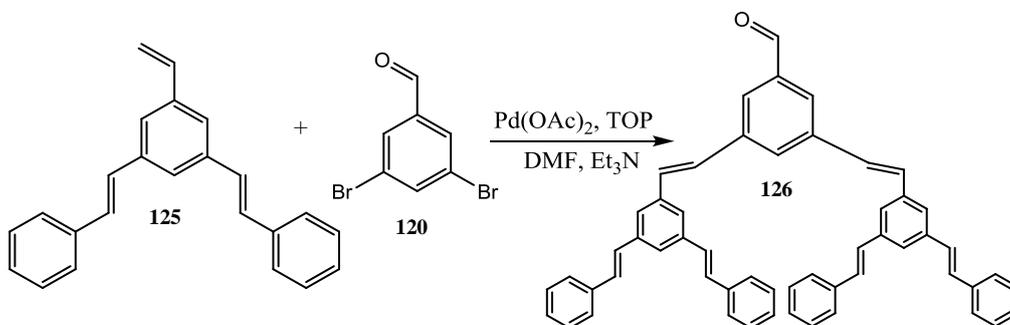
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 114.4 (CH₂=), 123.6 (Ar), 124 (Ar), 126.5 (Ar), 127.7 (CH=), 128.3 (Ar), 128.6 (Ar), 129.2 (CH=), 136.5 (Ar_{ipso}), 137.1 (CH=), 137.9 (Ar_{ipso}), 138.2 (Ar_{ipso}).

IE-Ms (m/z): 308.

Temperatura de fusión: 108 °C

6.3.5. (*E,E*)-3,5-BIS((*E,E*)-3,5-DIESTIRILESTIRIL)BENZALDEHÍDO **126** (ACOPLAMIENTO TIPO HECK)

A una disolución de 3,5-dibromobenzaldehído **120** 1.5 g (4.8 mmol) en 100 ml de DMF y 20 ml de Et₃N, se adicionaron 3 g (9.6 mmol) del (*E,E*)-1,3-diestiril-5-vinilbenceno **125**, 1 g (3.28 mol) de TOP (tri-*o*-toluilsulfina) y 0.3 g (1.3 mmol) de acetato de paladio (como catalizadores). La mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 24 horas en atmósfera de nitrógeno. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, el disolvente se evaporó a presión reducida. La mezcla fue purificada en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano. Obteniéndose un polvo blanco 2.06 g (70 % de rendimiento).



Esquema 22. Síntesis del compuesto **126**

Datos espectroscópicos del compuesto **126**:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 242.5, 316.5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3078-3025 (H-C=), 1876-1798 (armónicos de aromático), 1690 (C=O), 1635-1591 (C=C), 1493-491 (huellas digitales).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7.16 (d, 6H, CH=, *J*=16.2 Hz), 7.26 (d, 4H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.28-7.33 (m, 4H, Ar), 7.32 (s, 8H, Ar), 7.38-7.42 (m, 8H), 7.53 (d, 4H, Ar, *J*=1.5Hz), 7.57 (t, 2H, Ar, *J*= 1.8 Hz), 7.85 (t, 1H, Ar, *J* = 1.8 Hz), 7.91 (d, 2H, Ar, *J*= 1.8 Hz), 10.08 (s, 1H, C=O).

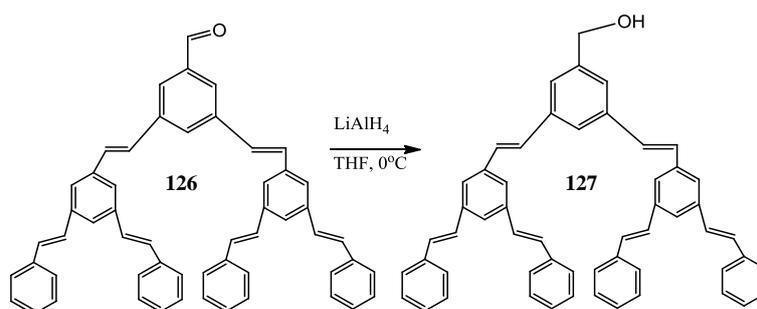
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 126.2 (Ar), 126.7 (Ar), 127.0 (Ar), 128.2 (CH=), 128.8 (CH=), 130.2 (Ar), 130.7 (Ar), 136.7 (Ar_{ipso}), 137.2 (Ar_{ipso}), 138.7 (Ar_{ipso}), 192.2 (C=O).

FAB+-Ms (m/z): 718.

Temperatura de fusión: 131 °C

6.3.6. ((*E,E*)-3,5-Bis((*E,E*)-3,5-Diestirilestiril)FENIL)METANOL **127** (REACCIÓN DE REDUCCIÓN)

A una disolución de (*E,E*)-3,5-bis((*E,E*)-3,5-diestirilestiril)benzaldehído **126** 2.06 g (2.86 mmol) en 50 ml de THF se adicionó gota a gota una suspensión de 0.1 g (2.08 mmol) de LiAlH₄ en 50 ml de THF, La mezcla de reacción se dejó en agitación y atmósfera de nitrógeno durante 12 h a 10 °C. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se adicionaron aproximadamente 2 ml de agua gota a gota a la mezcla de reacción, posteriormente se filtró sobre celita lavando el precipitado con CH₂Cl₂. La mezcla fue purificada en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano. Obteniéndose un polvo dorado 2.69 g (90 % de rendimiento).



Esquema 23. Síntesis del compuesto **127**

Datos espectroscópicos del compuesto **127**:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 232, 315.

IR (KBr, cm⁻¹): 3403 (H-O), 3054-3025 (H-C=), 2928-2866 (H-C-), 1958-1780 (armónico de aromático), 1632 (C=C), 1591-491 (huellas digitales).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 2.16 (s, 1H, OH), 5.29 (s, 2H, CH₂), 7.19 (d, 6H, CH=, *J*= 16.5Hz), 7.22 (d, 6H, CH=, *J*=16.2 Hz), 7.23-7.27 (m, 4H, Ar), 7.28-7.30 (m, 8H), 7.31-7.33 (m, 8H, Ar), 7.39 (d, 4H, *J*=1.8Hz), 7.41 (t, 2H, Ar, *J*=2.1Hz), 7.53 (t, 1H, Ar, *J*=2.1Hz), 7.56 (d, 2H, Ar, *J*= 2.1 Hz).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 62.8 (CH₂), 123.9 (Ar), 124.2 (Ar), 124.3 (Ar), 126.6 (Ar), 127.8 (Ar), 128.3 (CH=), 128.7 (CH=), 129.0 (Ar), 129.3 (Ar_{ipso}), 137.2 (Ar_{ipso}), 137.90 (Ar_{ipso}), 137.99(Ar_{ipso}), 138.1 (Ar_{ipso}).

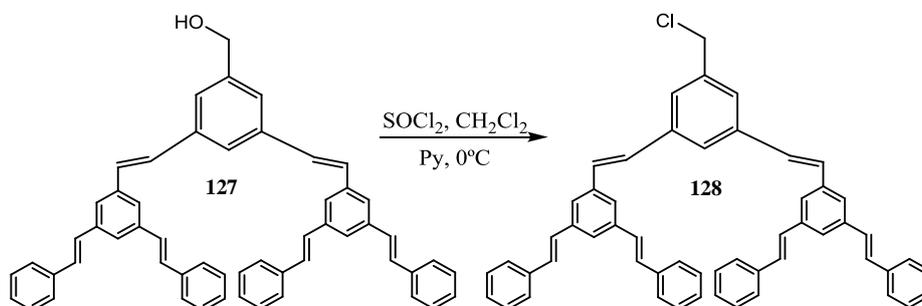
FAB+Ms (m/z): 720.

Temperatura de fusión: 151 °

6.3.7. 5-CLOROMETIL-(*E,E*)-1,3-BIS((*E,E*)-3,5-DI(*E*)-ESTIRILESTIRIL)BENCENO 128

(REACCIÓN DE CLORACIÓN)

Se colocaron de 2.69 (3.73 mmol) del ((*E,E*)-3,5-bis((*E,E*)-3,5-diestirilestiril)fenil)metanol **127** y 0.3 ml de piridina (3.73 mmol) en 100 ml de CH₂Cl₂ a 0 °C, la mezcla se colocó en agitación constante durante 20 min, después de los cuales se adicionaron 0.26 mL (3.73 mmol) de cloruro de tionilo dejando la mezcla de reacción a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 horas más, la reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina. El disolvente fue evaporado, obteniéndose un precipitado color café, el cual se disolvió con CH₂Cl₂ y se adicionó hexano, este procedimiento se repitió 2 veces y finalmente se filtró. Obteniéndose un polvo de color amarillo-café 2.47 g (90 % de rendimiento).



Esquema 24. Síntesis del compuesto **128**

Datos espectroscópicos del compuesto **128**

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 232, 316.

IR (KBr, cm⁻¹): 3056-3025 (H-C=), 2957-2869 (H-C-), 2020-1880 (armonico de aromático), 1634-1538 (C=C), 1489-440 (huellas digitales).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 5.30 (s, 2H, CH₂), 7.17 (d, 6H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.24 (d, 6H, CH=, *J*=14.2 Hz), 7.23-7.27 (m, 4H, Ar), 7.28-7.29 (m, 8H, Ar), 7.30-7.32 (m, 8H, Ar), 7.39 (m, 4H, Ar), 7.41 (t, 2H, Ar, *J*=2.1 Hz), 7.53 (t, 1H, Ar, *J*=2.1 Hz), 7.56 (d, 1H, Ar, *J*=2.1 Hz).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 53.3 (CH₂), 123.9 (Ar), 126.2 (Ar), 126.6 (Ar), 127.8 (Ar), 128.2 (CH=), 128.7(CH=), 128.8 (Ar), 129.4 (Ar_{ipso}), 137.1 (Ar_{ipso}), 138.1(Ar_{ipso}).

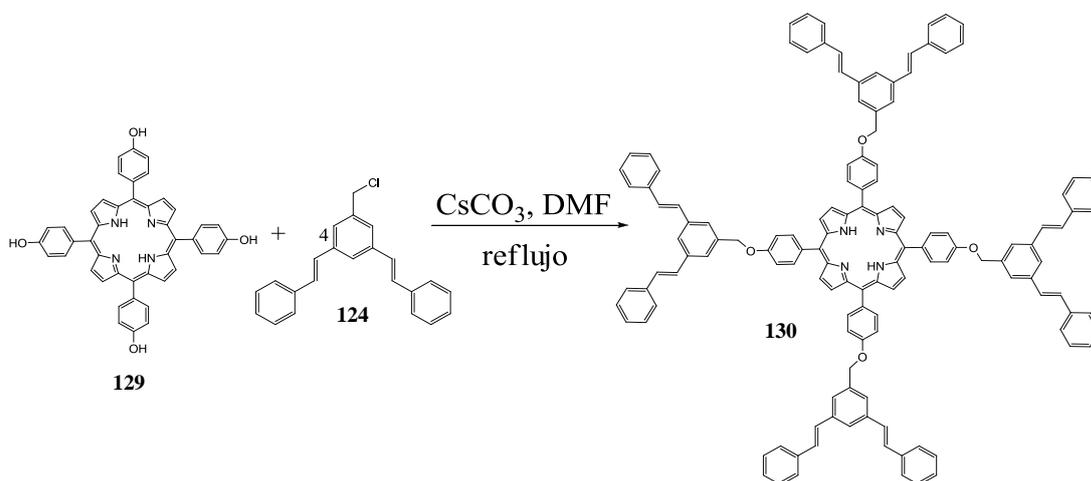
FAB+Ms (m/z): 738.

Temperatura de fusión: 158 °C

6.4. RESULTADOS DE SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS

6.4.1. SÍNTESIS DEL DENDRÍMERO DE PRIMERA GENERACIÓN **130** (REACCIÓN DE WILLIAMSON)

A una disolución de 5-clorometil-(*E,E*)-1,3-diestirilbenceno **124** 0.8620g (2.608 mmol) y 5,10,15,20-tetrakis-(4-hidroxi-fenil)-21H,23H-porfirina **129** 0.4425 g (0.652 mmol) en 100ml de DMF, se adicionó 1g de carbonato de cesio, la reacción se colocó a reflujo a 85 °C en atmósfera de nitrógeno por 115 h. La reacción se monitoreó por cromatografía de capa fina. Al final de la reacción, la mezcla se filtró y se evaporó el disolvente a alto vacío, obteniéndose un precipitado morado el cual fue disuelto en diclorometano y precipitado con metanol, esto se realizó dos veces dando un sólido morado 0.6651 g (55 % rendimiento).



Esquema 25. Síntesis del compuesto **130**

Datos espectroscópicos del compuesto **130**

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 231, 302, 422, 454, 518, 556, 595, 651, 694

IR (KBr, cm⁻¹): 3434 (H-N), 3056-3026 (H-C=), 2922-2857 (H-C-), 2010-1880 (Armónicos de aromático), 1655-1600 (C=C), 1500-489 (Huellas digitales).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): -2.68 (s, 2H, H-N), 5.30 (s, 8H, CH₂), 7.22 (d, 8H, CH=, *J*=16.2 Hz), 7.26 (d, 8H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.35-7.66 (m, 40H, Ar) 7.70 (t, 4H, Ar, *J*=1.8 Hz), 8.11 (d, 16H, Ar, *J*=8.2 Hz), 8.87 (s, 8H, porfi).

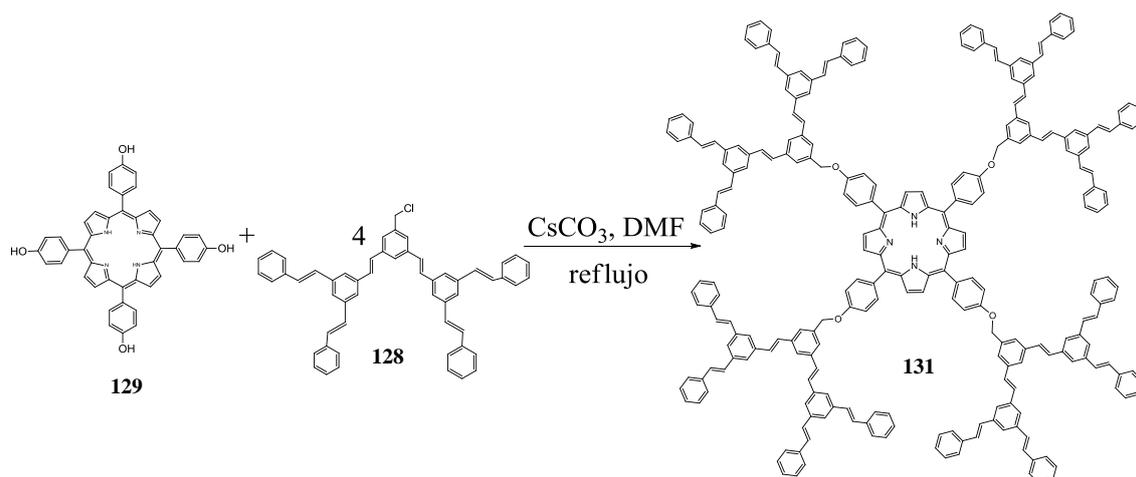
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 70.3 (CH₂-O), 113.1 (Ar), 119.7 (Ar-porfi), 124.6 (Ar), 125.0 (Ar), 126.6 (Ar), 127.8 (CH=), 128.2 (Ar), 128.7 (Ar-porfi), 129.6 (Ar porfi), 131.0 (Ar), 135.0 (Ar_{ipso}), 135.6 (Ar_{ipso} porfi), 137.4 (Ar_{ipso}), 137.9 (Ar_{ipso}), 138.2 (Ar_{ipso}), 158.6 (Ar_{ipso}).

ESI+-Ms (m/z): 1856

Temperatura de fusión: 226° C

6.4.2. SÍNTESIS DEL DENDRÍMERO DE SEGUNDA GENERACIÓN **131** (REACCIÓN DE WILLIAMSON)

A una disolución de 5-clorometil-(*E,E*)-1,3-bis(*E,E*)-3,5-diestirilestil)benceno **128** 0.3874 g (0.5247 mmol) y 5,10,15,20-tetrakis-(4-hidroxi-fenil)-21H,23H-porfirina **129** 0.0895 g (0.131 mmol) en 100ml de DMF, se le adicionó 1g de carbonato de cesio, la reacción se colocó a reflujo a 85 °C en atmósfera de nitrógeno por 170 h. la reacción fue monitoreada por cromatografía de capa fina. Al final de la reacción, la mezcla se filtró y se evaporó el disolvente a alto vacío, obteniéndose un precipitado morado el cual fue disuelto en diclorometano y precipitado con metanol, esto se realizó dos veces dando un sólido morado 0.2379 g (52% rendimiento).



Esquema 26. Síntesis del compuesto **131**

Datos espectroscópicos del compuesto **11**

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 231, 302, 422, 454, 518, 556, 595, 651, 694

IR (KBr, cm⁻¹): 3434(H-N), 3056-3026 (H-C=), 2922, 2857(H-C-), 2010-1880 (Armónicos de aromático), 1655-1600 (C=C), 1500-489 (Huellas digitales).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 4.86 (s, 8H, CH₂), 7.20-7.59 (m 180H, Ar, CH=), 8.06 (s, 8H, porfi).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 74.0 (CH₂-O), 126.6 (Ar), 127.7 (Ar), 128.3 (CH=), 128.7 (Ar y porfi), 129.3 (Ar, Ar_{ipso}, CH=), 137.2 (Ar_{ipso}), 137.7-138.0 (señal ancha de Ar_{ipso}, y porfi_{ipso}).

ESI+-Ms (m/z): 3490

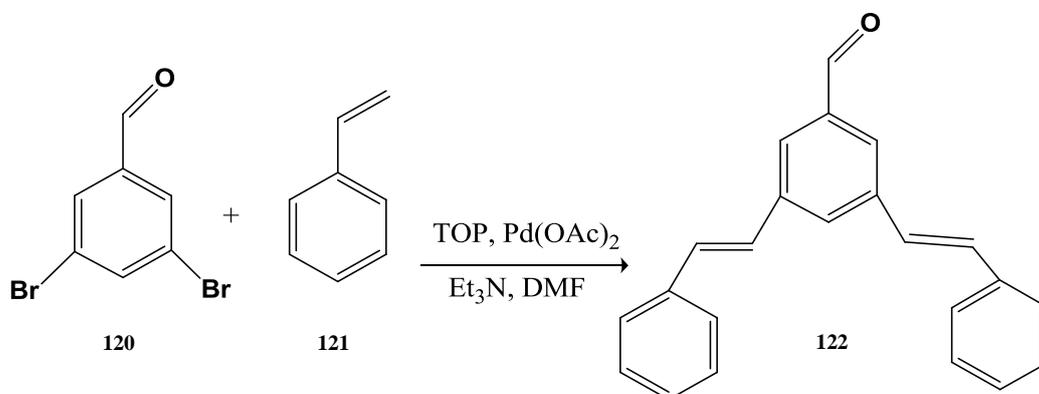
Temperatura de fusión: 274-294 °C.

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La síntesis de dendrímeros por el método convergente se inicia de la periferia hacia el centro, es por esta razón que en el presente proyecto de investigación iniciamos con la síntesis de los dendrones con sistemas π -conjugados en su estructura.

7.1. SÍNTESIS DEL (*E,E*)-3,5-DIESTIRILBENZALDEHÍDO **122**

La síntesis del dendrón de primera generación se realizó a partir de estireno y 3,5-dibromoenzaldehído mediante el acoplamiento tipo Heck, obteniéndose un polvo blanco con un rendimiento de 60 %.



Esquema 18. Síntesis del compuesto **122**

El compuesto **122**, (*E,E*)-3,5-diethylbenzaldehído fue caracterizado inicialmente por resonancia magnética nuclear RMN de ¹H (**Figura31**). Se muestra la ampliación de la región de los aromáticos, observándose las siguientes señales; a 7.16 y 7.25 ppm dos dobletes, asignados a los protones vinílicos (**Figura 31-5, 6**) con constantes de acoplamiento $J= 16.2$ Hz y $J=16.5$ Hz cada uno los cuales indican que la isomería del compuesto es *trans*. De 7.28-7.57 ppm un multiplete que integra para diez hidrógenos asignado a los protones de los bencenos terminales de la molécula (**Figura 31-1, 2, 3**). A 7.85 y 7.90 ppm un doblete y un triplete que integra para uno y dos hidrógenos con constantes de acoplamiento de $J=2.0$ y 1.5Hz para los hidrógenos aromáticos (**Figura 31-8, 9**) respectivamente. Finalmente a 10.07 ppm se observa un singulete asignado al próton del formilo (**Figura 31-11**).

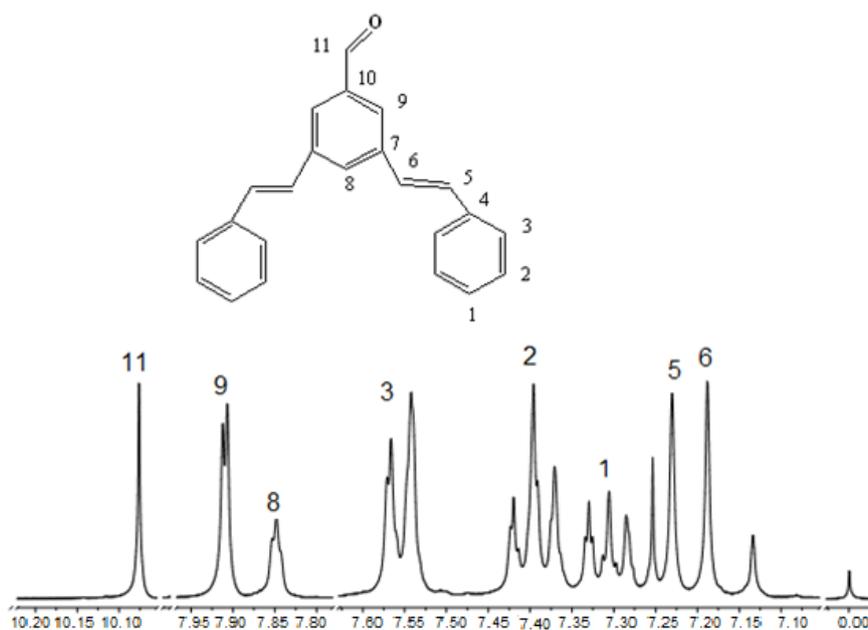


Figura 31. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 300 MHz) del compuesto **122**

En el espectro de RMN de ^{13}C se pueden observar las en la **Figura 32** las siguientes señales debidas a los carbonos de los anillos aromáticos (**Figura 32-1, 2, 3, 4, 7, 8, 10**) así como los carbonos vinílicos **5, 6**. Siendo la señal más importante la del carbonilo (**Figura 32-11**) a 192 ppm a campos más bajos comparada con las demás señales debido al efecto de desprotección del oxígeno (**Figura 32-1**).

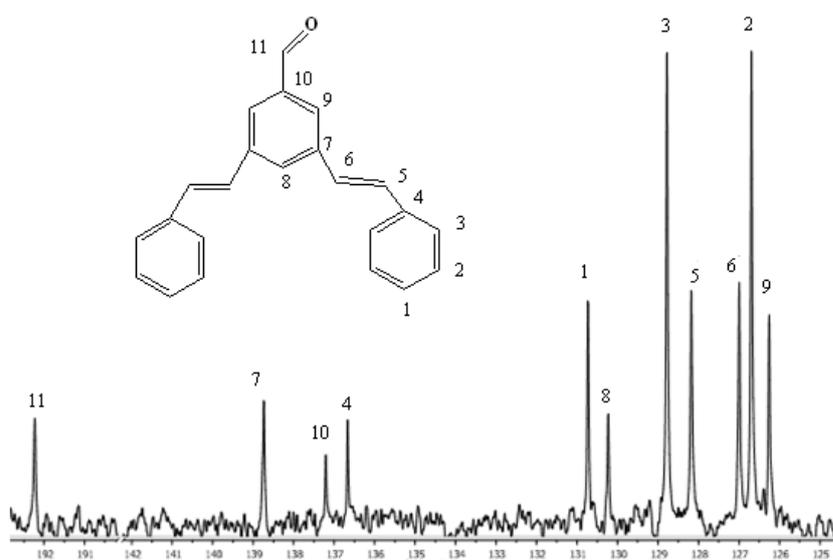


Figura 32. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 75 MHz) del compuesto **122**

La presencia de los grupos funcionales, comprobó por IR. Las bandas observadas por la presencia de los anillos aromáticos, son los armónicos de aromáticos

de 2000-1710 cm^{-1} , los grupos vinílicos que se encuentra a 3025 cm^{-1} . Para el grupo carbonilo la banda característica se encuentra a 1695 cm^{-1} siendo además esta característica por su intensidad.

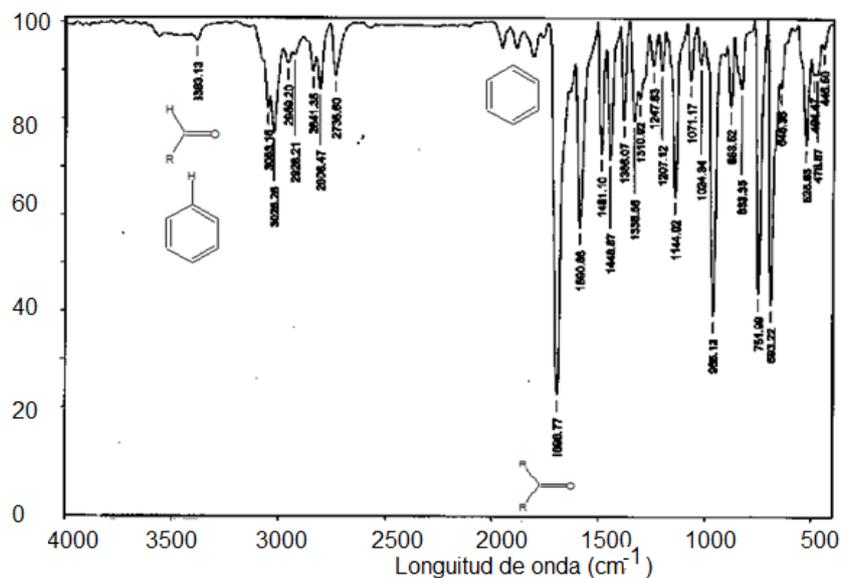


Figura 33. Espectro de IR (pastilla) del compuesto **122**

El peso moléculas del compuesto **122** se confirmó por espectrometría de masas en donde se observó el ion molecular a 310 m/z (**Figura 35**) el cual corresponde a la masa molecular del compuesto **122**. De igual manera se observaron otros picos correspondientes a los iones moleculares de los fragmentos por la ruptura de la estructura **Figura 34**.

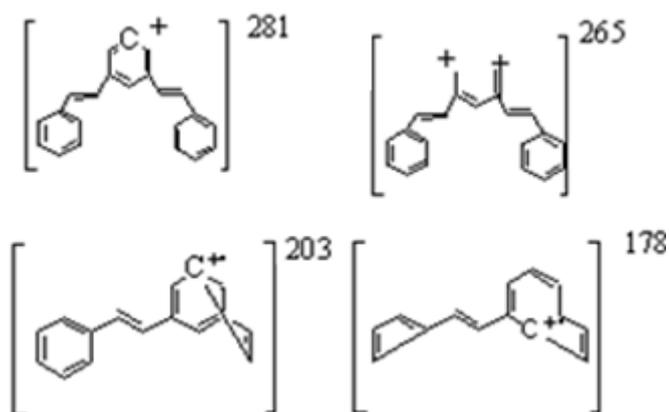


Figura 34. Fragmentos de espectro de masas del compuesto **122**

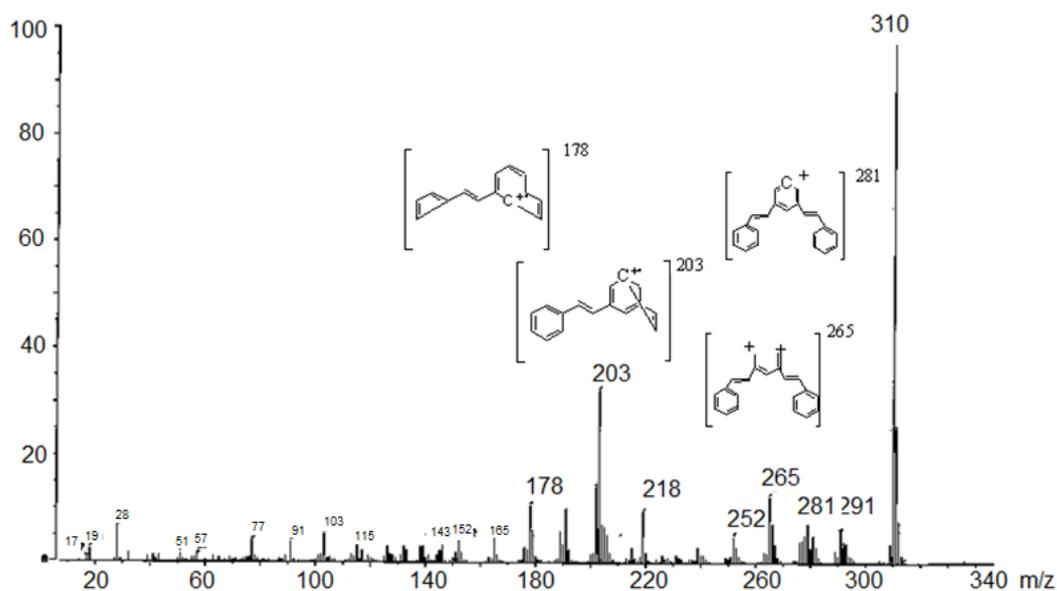


Figura 35. Espectro masas del compuesto **122**

Con base en los desplazamientos observados en los espectros de RMN de ^1H , en donde se observan únicamente dos dobletes con constantes de acoplamiento de $J=16$ Hz, se puede concluir que se obtiene sólo el isómero *trans, trans*, aunque también es posible la obtención de dos isómeros más, el *trans, cis* y el *cis, cis*. Sin embargo, la obtención de estas dos últimas conformaciones no se observaron, además de que son poco probables por el impedimento estérico y repulsiones tipo $\pi-\pi$ de los dos grupos fenílicos. Es decir la síntesis del compuesto **122** es una síntesis estereoselectiva (**Figura 36**).

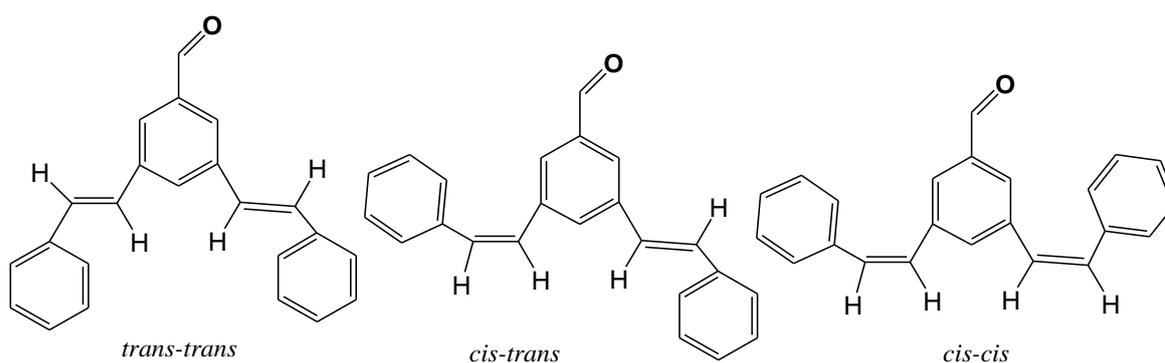


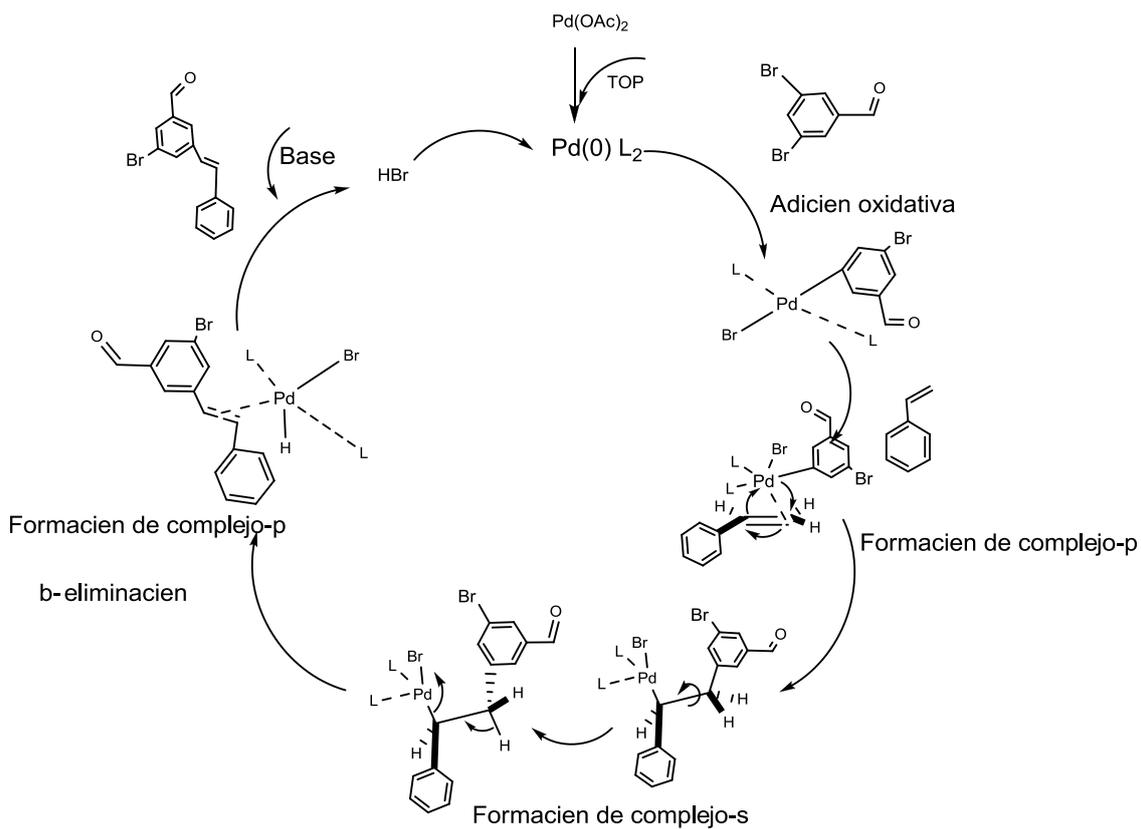
Figura 36. Posibles conformaciones del compuesto **122**

7.1.1. MECANISMO DE REACCIÓN HECK

Las reacciones de acoplamiento C-C y C-heteroátomo catalizadas por complejos de Pd (0) es uno de los procedimientos más poderosos de la síntesis orgánica. La construcción selectiva de nuevos enlaces C=C es con frecuencia fundamental en la síntesis de derivados (Química Fina) como en la fabricación de polímeros convencionales, es por eso que se discutirá brevemente mecanismo de la reacción de acoplamiento tipo Heck.

Inicialmente tiene lugar una preactivación del acetato de paladio que es el catalizador de la reacción. La preactivación se realiza empleando tri-*o*-tolilfosfina, la cual permite un cambio del estado de oxidación de la especie Pd (II) a la especie de Pd (0). Dentro del ciclo catalítico, se produce en primer lugar una adición oxidativa por parte del bromuro de arilo, regresando nuevamente a la especie Pd (II).

Posteriormente se produce la inserción migratoria de la olefina terminal, generándose una rotación interna que permite la eliminación reductora y la formación del complejo π . Después de la formación del complejo π , se rompe el enlace entre el hidrógeno y el Pd (II) y se obtiene el producto del ciclo catalítico, el cual se regenera con ayuda de la base empleada (**Esquema 27**).

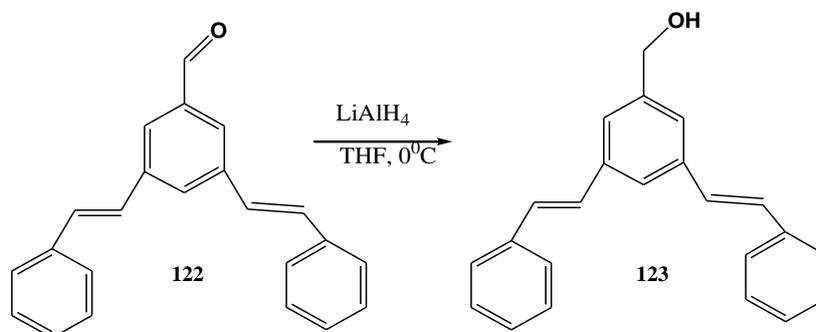


Esquema 27. Mecanismo de reacción del acoplamiento tipo Heck

Una vez caracterizado el aldehído **3**, se procedió a efectuar la reducción para obtener el alcohol **4**.

7.2. SÍNTESIS DEL ((*E,E*)-3,5-DIESTIRILFENIL)METANOL **123**

La reacción se realizó con hidruro de aluminio y litio en THF seco. Obteniéndose un polvo verde con un rendimiento del 98 % (**Figura 5**).



Esquema 19. Síntesis del compuesto **123**

El compuesto **123** fue caracterizado inicialmente por RMN de ^1H . En el espectro de RMN de ^1H y su ampliación en la región de los aromáticos, se pueden observar las siguientes señales; un singulete a 1.62 ppm asignado al protón del grupo hidroxilo. A 4.76 ppm se observa un singulete, correspondiente al grupo metileno unido al hidroxilo (**Figura 37-11**). A 7.12 y a 7.19 ppm se observan dos dobletes con constantes de acoplamiento $J=16.2$ Hz y $J=16.2$ Hz asignados a los protones vinílicos los cuales se encuentran en *trans* (**Figura 37-5, 6**). De 7.29 a 7.52 ppm se observan multipletes, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos terminales (**Figura 37-1, 2, 3**). A 7.55 y 7.56 ppm se observa un doblete y un triplete con constantes de acoplamiento de $J=2.0$ y 1.5 Hz que corresponden a los protones del anillo aromático respectivamente (**Figura 37-9, 10**).

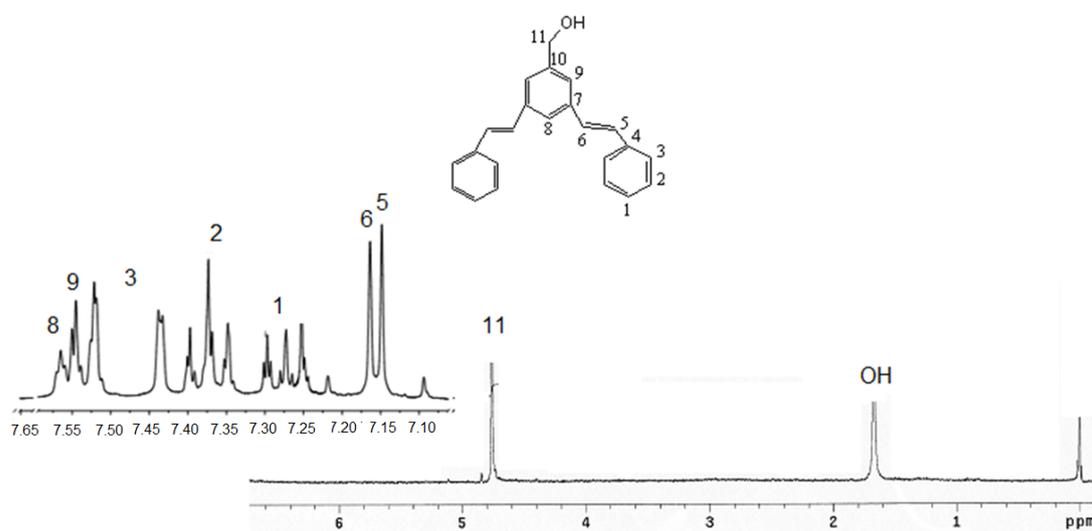


Figura 37. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 300 MHz) del compuesto **123**

Con respecto al espectro de RMN de ^{13}C se pueden observar 11 señales, y la señal más importante se encuentra a 65.2 ppm asignada al carbono del metileno unido al grupo hidroxilo (**11**), el resto de las señales se encuentran debidamente señaladas en la **Figura 38**.

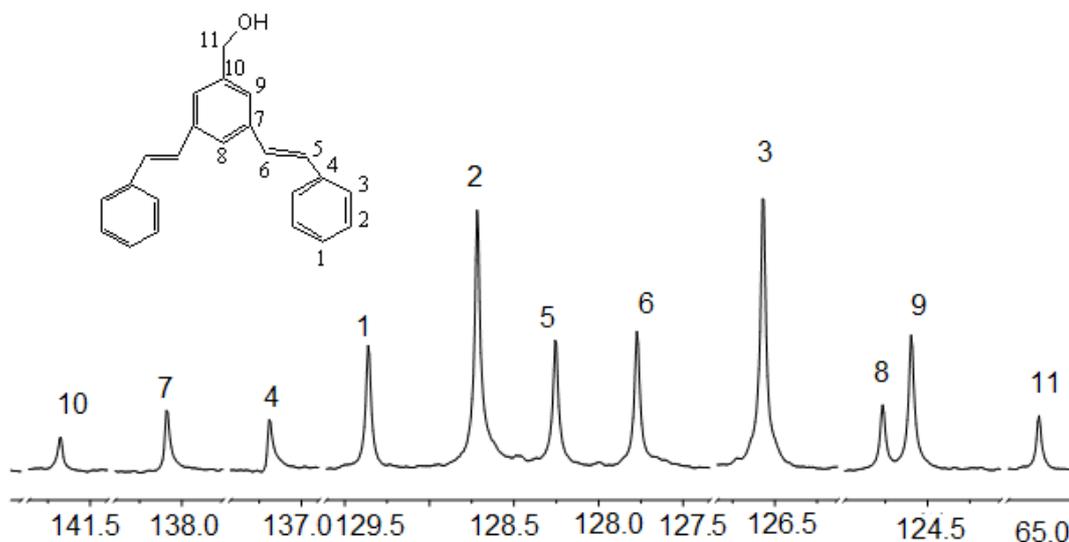


Figura 38. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 75MHz) del compuesto **123**

El grupo hidroxilo también se observó en el espectro de IR a 3370 cm^{-1} banda característica de los grupos hidroxilos, también se pueden observar las bandas, a 3025 cm^{-1} las vibraciones de los protones vinílicos, a 2883 cm^{-1} las vibraciones hidrógeno carbono sp^3 , de $1943\text{-}1691\text{ cm}^{-1}$ los armónicos de aromáticos y en 1593 cm^{-1} las vibraciones de carbonos vinílicos.

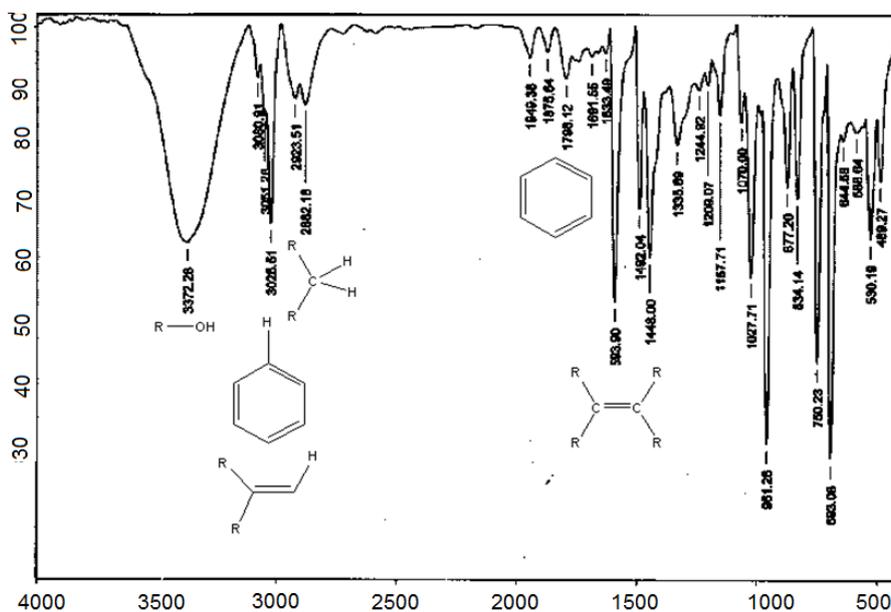
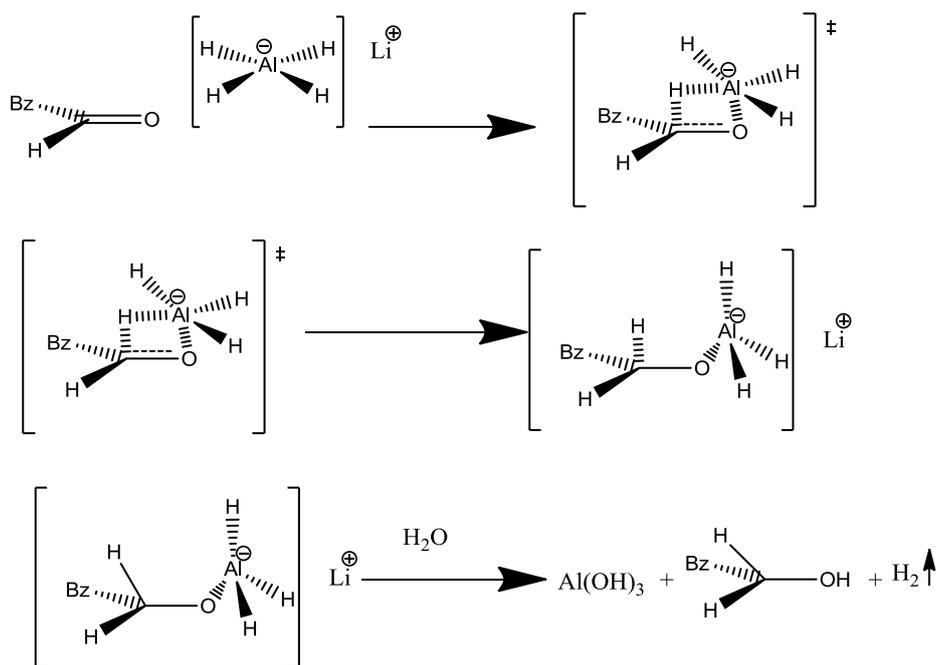


Figura 39. Espectro de IR (pastilla) del compuesto **123**

7.2.1. MECANISMO DE REACCIÓN EN LA REDUCCIÓN

Debido a la naturaleza de los elementos involucrados y a las propiedades del compuesto reductor. El primer paso consiste en la formación de un ciclo de 4 miembros que rápidamente deriva en un carbono tetraédrico con un hidrógeno del hidruro y un enlace de coordinación oxígeno aluminio. Éste, al adicionar agua al medio se forma hidrógeno, hidróxido de aluminio y el alcohol correspondiente.

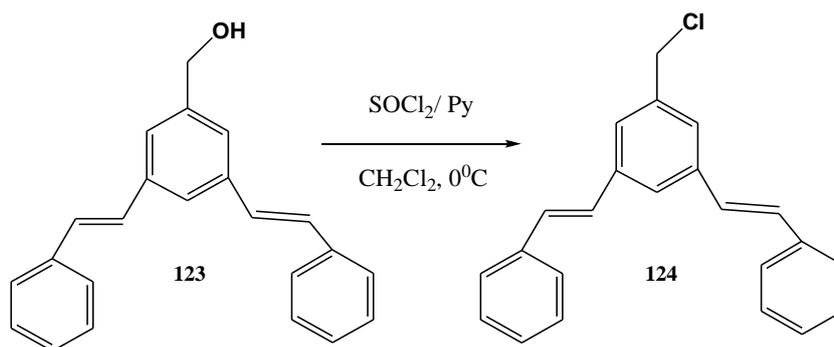
En este caso, el mecanismo de reducción para obtener el compuesto **123**, se muestra en el **Esquema 28**.



Esquema 28. Mecanismo de reducción del compuesto **123**

7.3. 5-CLOROMETIL-(*E,E*)-1,3-DIESTIRLBENCENO **124**

Con el objetivo de obtener el dendrón activado de primera generación se procedió a realizar la halogenación del compuesto **123**, con cloruro de tionilo en diclorometano anhidro con piridina, obteniéndose un polvo amarillo café con un rendimiento del 91 %.



Esquema 20. Obtención del compuesto **124**

En el espectro de RMN de ^1H (**Figura 40**), se pueden observar las siguientes señales, 4.63 ppm singlete que integra para dos hidrógenos del metileno unido a cloro (**Figura 40-11**), 7.11 y 7.18 ppm dos dobletes que integran para dos hidrógenos cada uno con constantes de acoplamiento de $J=16.5$ Hz para los vinilenos que tienen isomería *trans* (**5**, **6**), de 7.24 a 7.52 ppm dobletes y tripletes que integran para diez hidrógenos asignados a los protones de los anillos aromáticos (**Figura 40-1**, **2**, **3**), a 7.56 y a 7.59 ppm se observan un doblete y un triplete que corresponden a los protones aromáticos (**Figura 40-8**, **9**) con una constante de acoplamiento de $J=2.1$ y 1.5 Hz respectivamente.

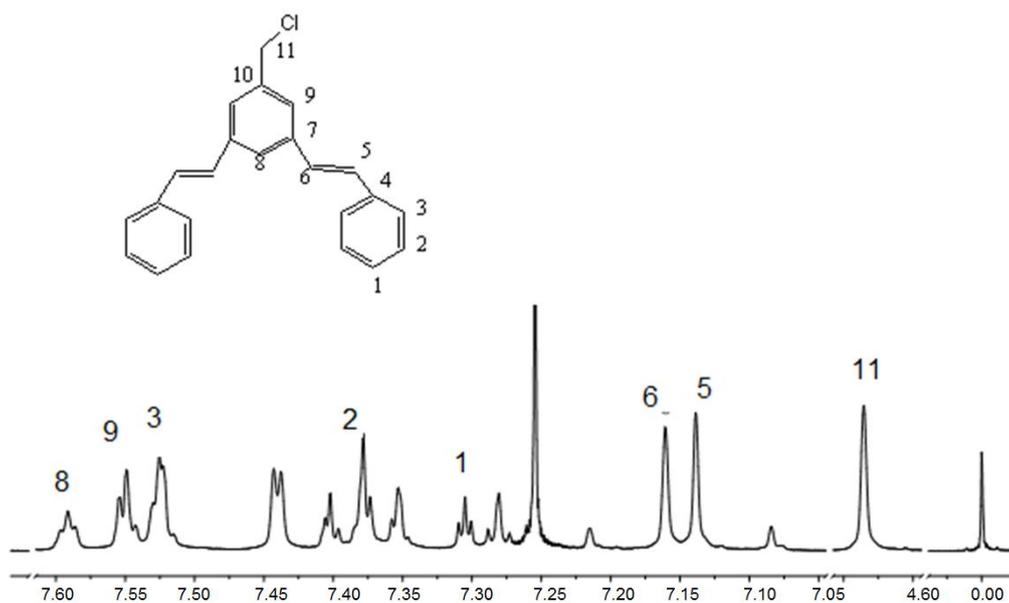


Figura 40. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 300 MHz) del compuesto **124**

En el espectro de RMN de ^{13}C se pueden observar solo diez señales de carbono debido a que se traslapa una de las señales un carbono aromático, la señal del metileno del compuesto **124** se encuentra en campos más altos (**Figura 41**) comparada con la

señal del metileno del compuesto **123** debido al efecto electroatractor del átomo de oxígeno, lo que nos indica que al haber un desplazamiento a campos más alto, las señales de los demás carbonos de encuentran etiquetadas en la **Figura 41**.

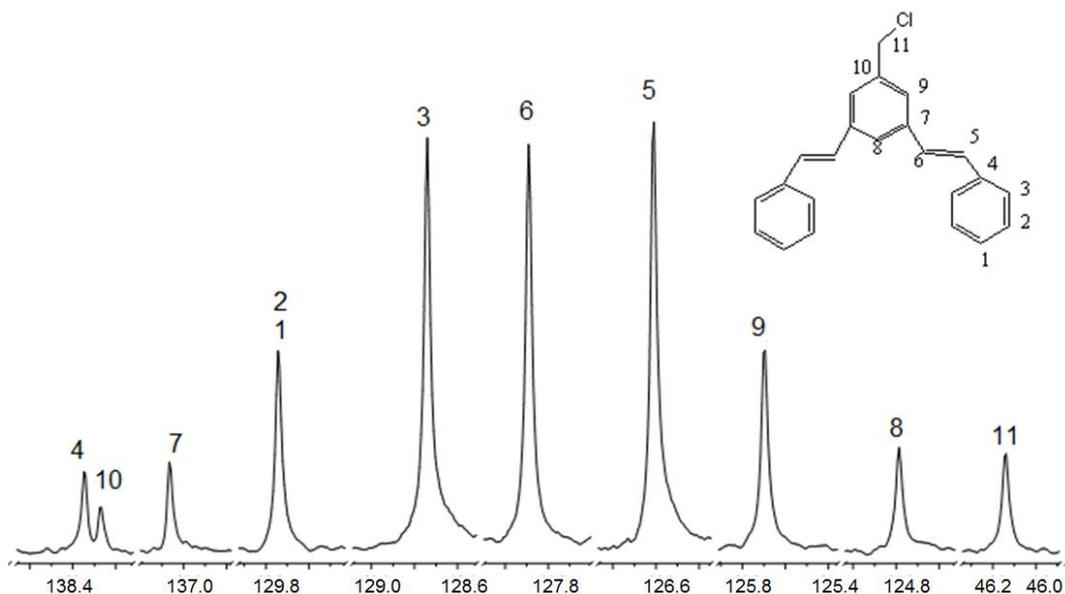


Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 75 MHz) del compuesto **124**

En el espectro de IR se pueden observar las siguientes bandas características de los hidrogeno unidos a carbono sp^2 la cual se encuentra en 3026 cm^{-1} , en $2953\text{-}2924\text{ cm}^{-1}$ banda característica de las vibraciones de hidrogeno carbono sp^3 , de $1947\text{-}1696\text{ cm}^{-1}$ armónicos de aromáticos y en 1596 cm^{-1} las vibraciones de los carbonos vinílicos.

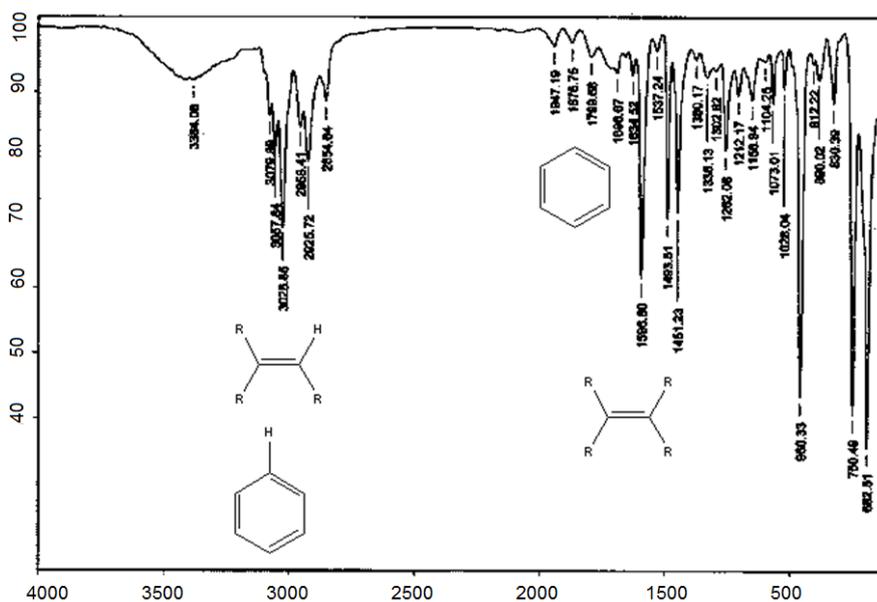
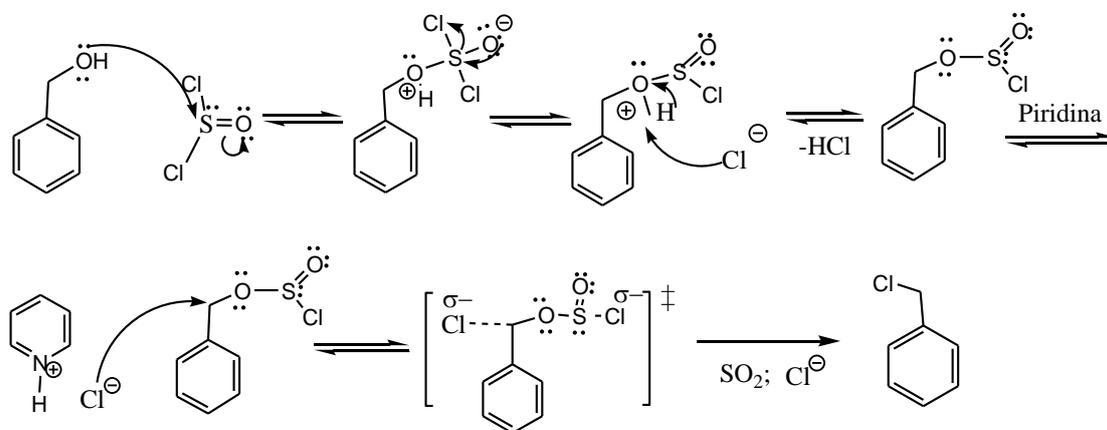


Figura 42. Espectro de IR (pastilla) del compuesto **124**

7.3.1. MECANISMO DE REACCIÓN DE HALOGENACIÓN

La obtención de halogenuros de alquilo puede realizarse con ácidos HX, sin embargo éstos dan una gran cantidad de subproductos, es por esta razón que se han desarrollado diferentes metodologías y es ampliamente conocido que los alcoholes primarios y secundarios reaccionan fácilmente en condiciones suaves con el cloruro de tionilo SOCl_2 para obtener los halogenuros de alquilo deseados, a continuación hacemos una breve descripción del mecanismo de reacción para la obtención del halogenuro de alquilo **124** a partir del alcohol **123** con cloruro de tionilo (**Esquema 20**).

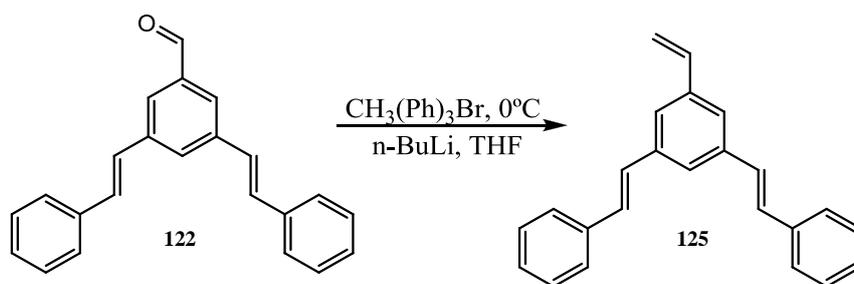
El primer paso de reacción, es la formación del enlace entre el oxígeno del alcohol y el átomo de azufre del cloruro de tionilo y al mismo tiempo que sucede un mecanismo de resonancia para la ruptura del enlace entre el azufre y un átomo de cloro. El siguiente paso es el ataque de ion cloruro, formado, para sustraer el protón del oxígeno. La reacción se realiza en presencia de piridina. La piridina forma la sal con el ácido clorhídrico. El ion cloruro de la sal forma un intermediario inestable con el compuesto bencílico. Finalmente se rompe el enlace oxígeno carbono para formar SO_2 y el producto clorado **124**.



Esquema 29. Mecanismo de la reacción de cloración

7.4. SÍNTESIS DEL (*E,E*)-1,3-DIESTIRIL-5-VINILBENCENO **125**

El aldehído **122** se hizo reaccionar con bromuro de trifenilmetilfosfónio, bajo las condiciones de la reacción de Wittig para obtener el alqueno terminal. Obteniéndose un polvo amarillo claro, con un rendimiento del 60%.



Esquema 21. Obtención del compuesto **125**

En el espectro de RMNde ^1H del compuesto **125** se pueden observar las siguientes señales: a 5.38 y 5.90 ppm dos dobletes que integran para dos hidrógenos correspondientes a los protones vinílicos terminales con constantes de acoplamiento $J=11.0$ y $J=17.6$ Hz respectivamente (**Figura 43-12**). A 6.83 ppm un multiplete, que corresponde al protón vinílico $\text{CH}=\text{}$ (**Figura 43-11**). También a 7.18 y 7.25 ppm se observaron dos dobletes que integran para dos hidrógenos cada uno, con constantes de acoplamiento $J=16.5$ Hz los cuales corresponden a los protones vinílicos $\text{CH}=\text{}$ la constante de acoplamiento indica isomería *trans* con respecto a los fenilos (**Figura 43-5, 6**) de 7.24 a 7.52 ppm dobletes y tripletes que integran para diez hidrógenos asignados a los protones de los anillos aromáticos (**Figura 43-1, 2, 3**), a 7.56 y a 7.59 ppm se observan dos señales que corresponden a los protones aromáticos (**Figura 43-8, 9**) respectivamente.

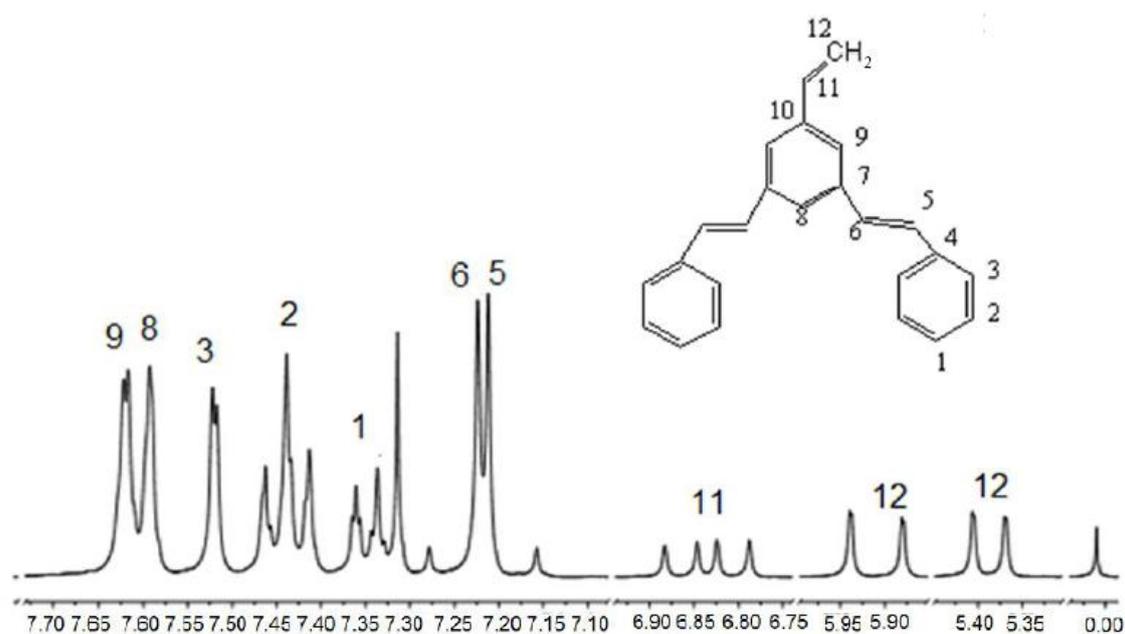


Figura 43. Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 300 MHz) del compuesto **125**

En el espectro de RMN de ^{13}C se pueden observar las señales de los carbonos de la molécula, todas estas señales se encuentran en el espectro debidamente señaladas **Figura 44**.

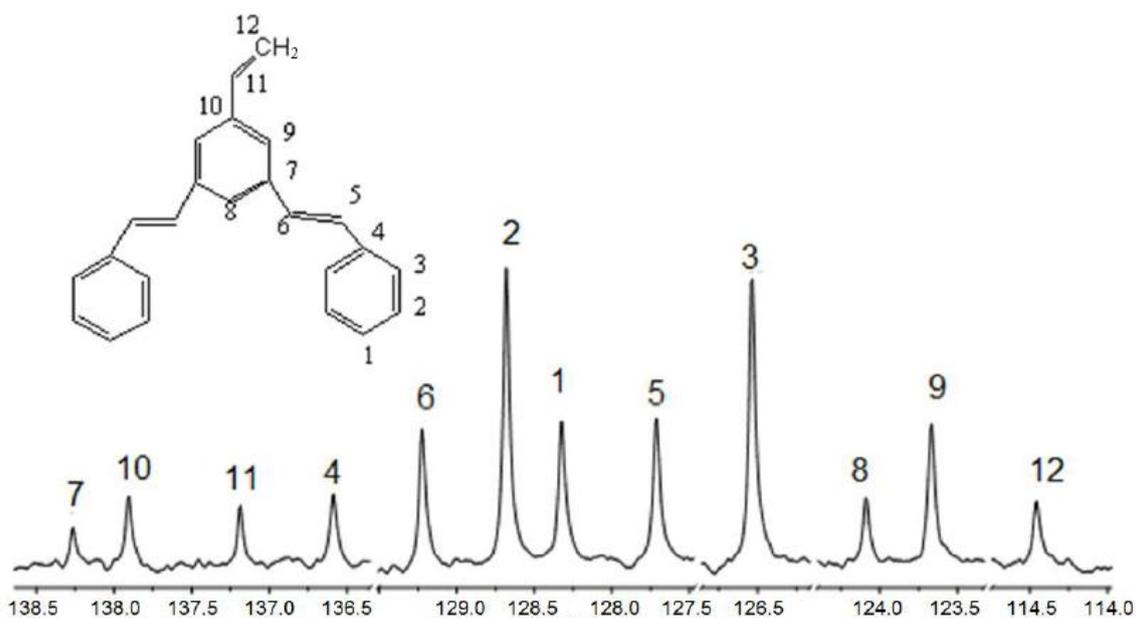


Figura 44. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 75 MHz) del compuesto **125**

En el espectro de IR se pueden observar las siguientes bandas, en 3080 cm^{-1} banda característica de los vinilos, de $1954\text{-}1804\text{ cm}^{-1}$ armónicos de aromáticos y de $1665\text{-}1628\text{ cm}^{-1}$ banda característica de las vibración de los vinilos terminales.

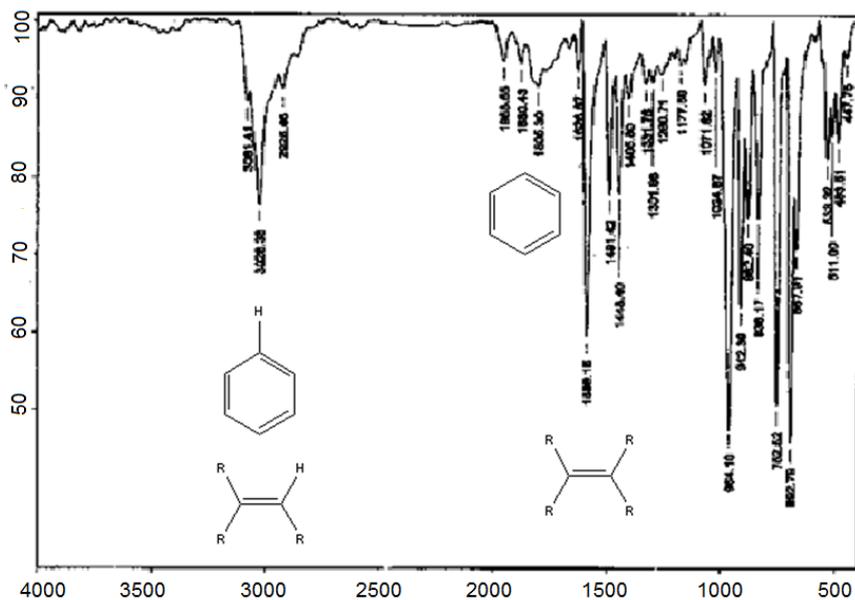
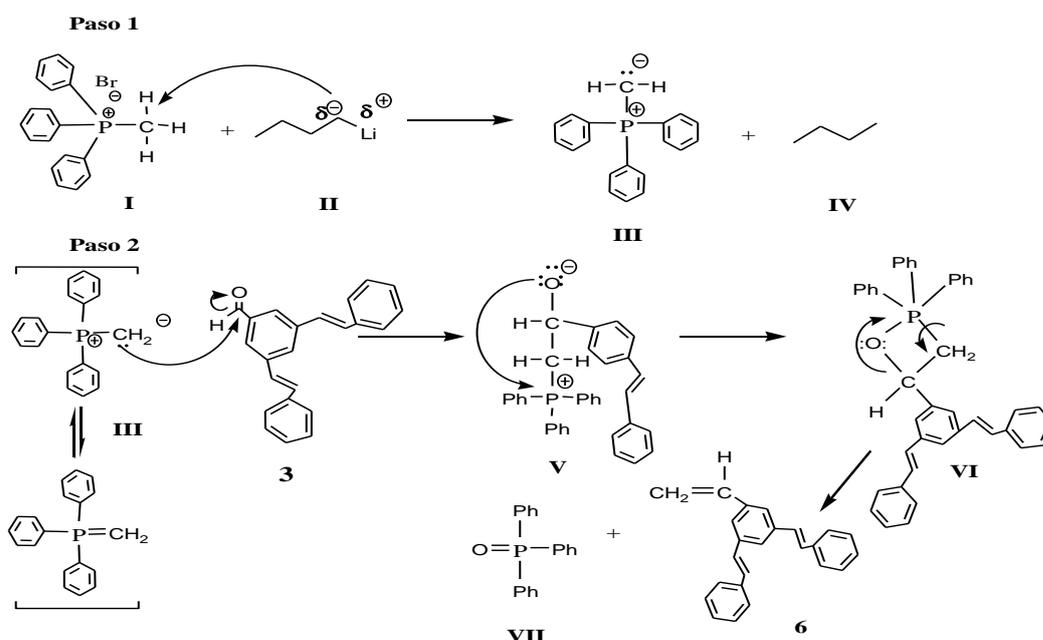


Figura 45. Espectro de IR (pastilla) del compuesto **125**

7.4.1. MECANISMO DE REACCIÓN WITTIG

La reacción de Wittig es un método muy empleado en la síntesis de alquenos. A diferencia de las reacciones de eliminación, la reacción de Wittig forma el doble enlace en una posición totalmente determinada sin ambigüedad, es por esa razón que describiremos el mecanismo de reacción.

Inicialmente los iluros de fósforo se forman mediante la desprotonación de las sales de fosfónio al reaccionar con el *n*-butil litio para formar el metilfenilfosforano (iluro) (III), el cual después ataca al carbono del grupo carbonilo del aldehído **3** y se obtiene la betaína V. La betaína V experimenta una unión intramolecular para formar el enlace P-O generando un anillo de cuatro miembros intermedio VI. Posteriormente, ocurre la descomposición espontánea del anillo dando lugar al alqueno terminal **6** y el óxido de la trifenilfosfina VII (Esquema 30).



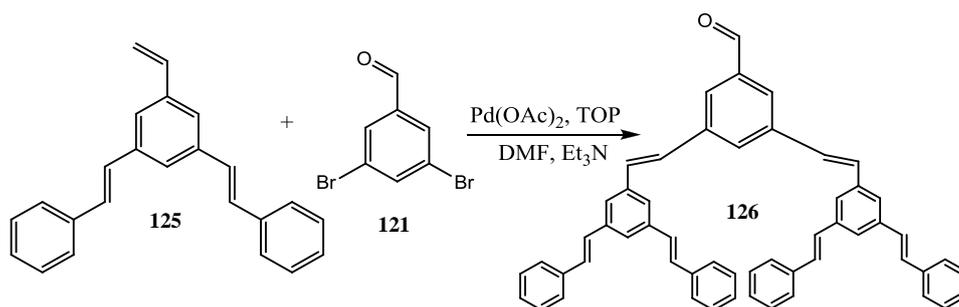
Esquema 30. Mecanismo de la reacción Wittig del compuesto **125**

Cuando el iluro ataca el carbonilo se ha observado que la aproximación es siempre *cis*. Si R es un grupo que no estabiliza la carga negativa, como pueden ser un H o un alquilo, el oxafosfetano (VI) de forma concertada conduce al producto, en este caso el alqueno *cis* o *Z*. En cambio si R es un grupo atractor o aceptor de electrones, capaz de estabilizar la carga negativa sobre el carbono, se forma un intermedio (V) que es una forma bipolar que tiene un cierto tiempo de vida, lo que le permite equilibrar

hacia la forma más estable, con menos impedimento estérico, dando lugar al producto *trans* o *E*.

Una vez sintetizados, purificados y caracterizados los dendrones de primera generación se procedió a sintetizar los dendrones de segunda generación, para lo cual se partió del alqueno terminal compuesto **125**.

7.5. SÍNTESIS DEL (*E,E*)-3,5-BIS((*E,E*)-3,5-DIESTIRILESTIRIL)BENZALDEHÍDO **126**



Esquema 22. Síntesis del compuesto **126**

En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **126** se puede observar a 7.16 y 7.26 ppm dos dobletes corresponden a los protones vinílicos con constantes de acoplamiento de *J*=16.2 Hz y *J*=16.5 Hz lo que indica que tienen isomería *trans* con respecto a los fenilos (**Figura 46-5, 6, 11 y 12**). De 7.28-7.40 ppm se observa un multiplete que integra para veinte hidrógenos aromáticos de los anillos terminales (**Figura 46-1, 2 y 3**). A 7.53, 7.56, 7.85 y a 7.91 ppm dos dobletes y dos tripletes con constantes de acoplamiento *J*=2.0 y 1.5 Hz respectivamente asignados a los protones de los anillos aromáticos (**Figura 46-8, 9, 14 y 15**). Finalmente la señal más importante se encuentra como un singulete a 10.08 ppm correspondiente al hidrogeno del carbonilo (**Figura 46-17**).

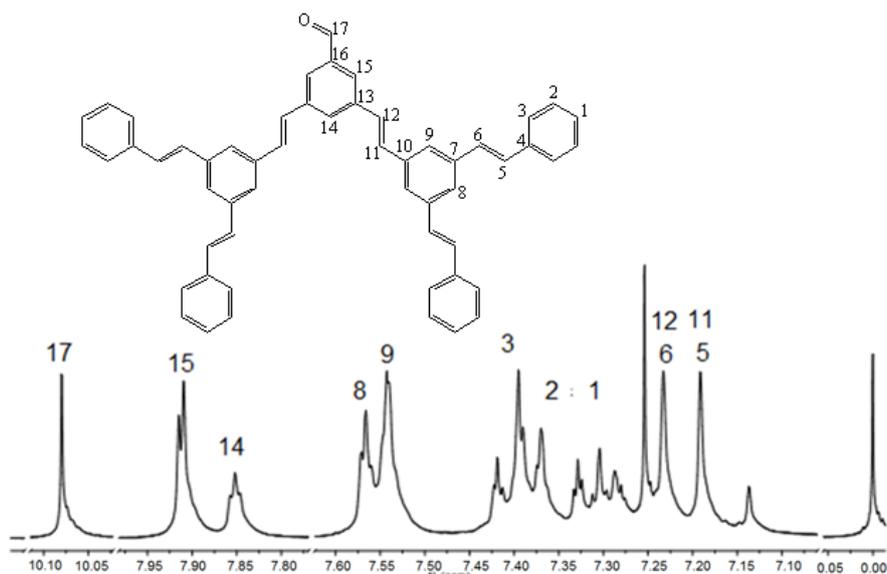


Figura 46. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 300 MHz) del compuesto **126**

En el espectro de RMN de ^{13}C se pueden observar las señales de los carbonos aromáticos, las señales de todos y cada uno de los carbonos de encuentran etiquetadas en la **Figura 47**.

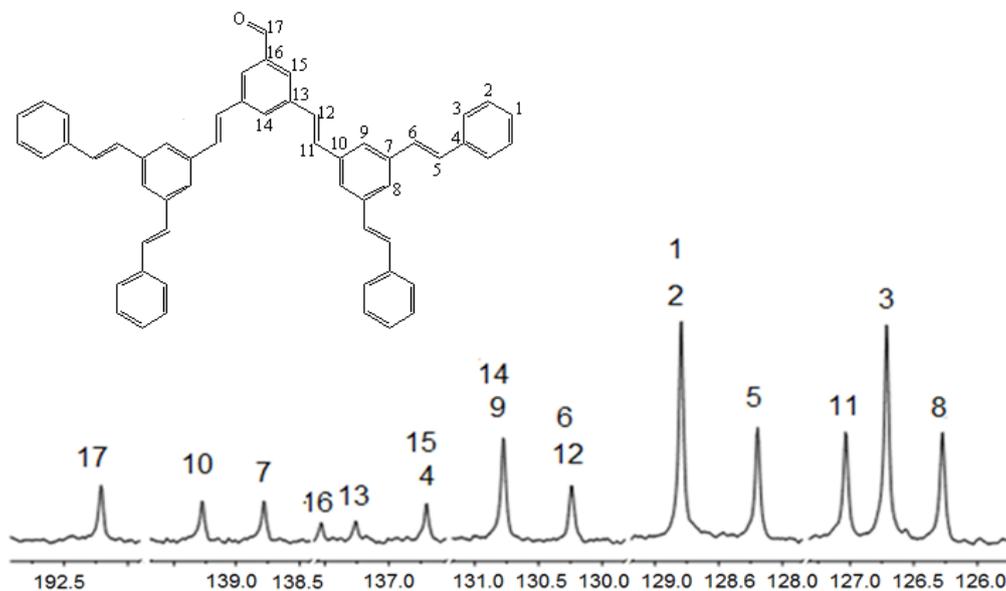


Figura 47. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 75 MHz) del compuesto **127**

En el espectro de IR también se observan las bandas para los grupo funcionales las cuales se encuentran de $3078\text{-}3025\text{ cm}^{-1}$ banda característica para las vibraciones de los protones vinílicos, de $1876\text{-}1798\text{ cm}^{-1}$ las bandas de armónicos de aromáticos, a

1690 cm^{-1} la banda más importante y característica para el grupo carbonilo y de 1635-1591 cm^{-1} las bandas características de los carbonos vinílicos terminales.

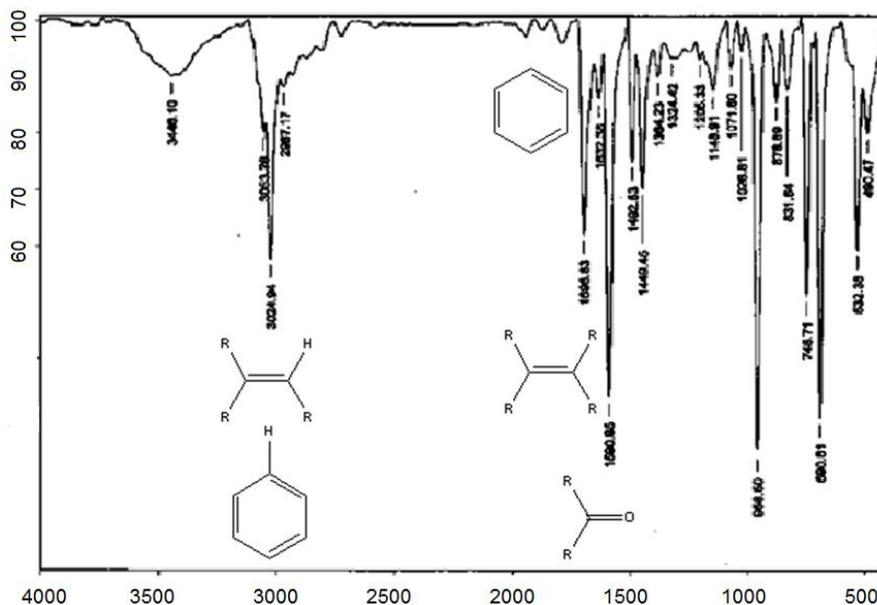


Figura 48. Espectro de IR (pastilla) del compuesto **127**

En el espectro de masa se puede observar el ion molecular con de 718 m/z . Además también se pueden observar los iones moleculares de los fragmentos que se encuentran en la **Figura 49**.

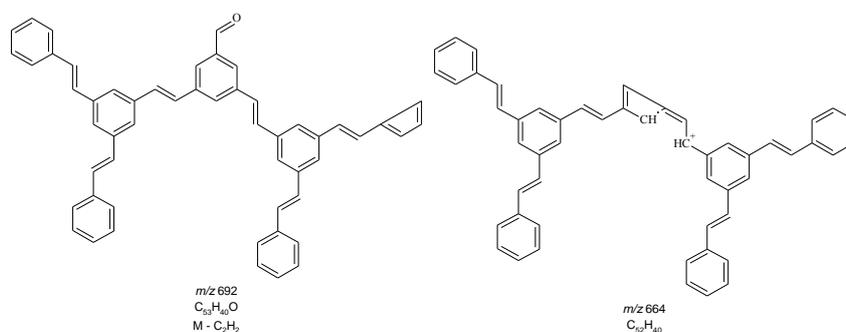


Figura 49. Fragmentos del espectro de masas del compuesto **126**

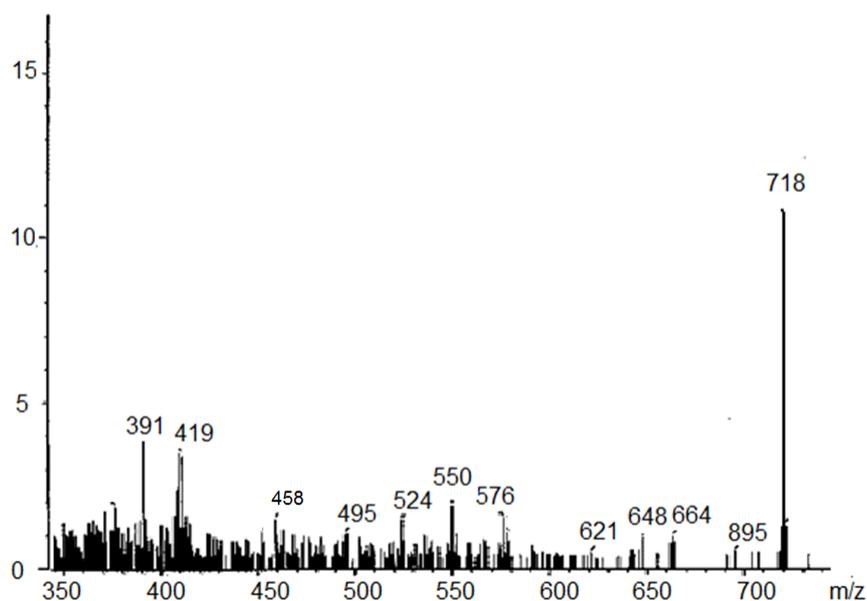
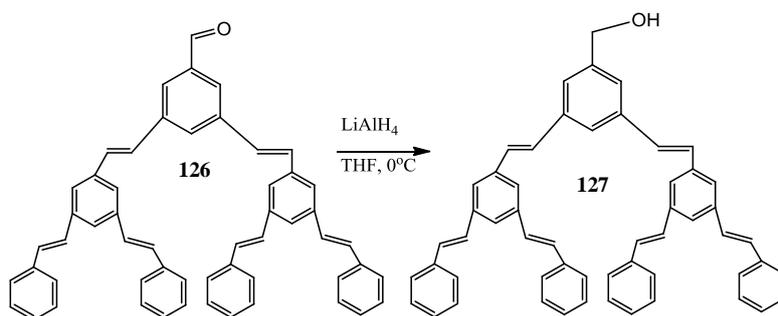


Figura 50. Espectro de masas del compuesto **126**

7.6. SÍNTESIS DEL ((*E,E*)-3,5-BIS((*E,E*)-3,5-DIESTIRILESTIRIL)FENIL)METANOL **127**



Esquema 23. Obtención del compuesto **127**

El compuesto **127** se caracterizó inicialmente por RMN de ^1H obteniéndose las siguientes señales, en 2.16 ppm un singulete que integra para un hidrógeno correspondiente al hidrógeno del hidróxilo (**Figura 51-17**), a 5.29 ppm se observa un singulete asignado al grupo $\text{CH}_2\text{-OH}$, a 7.19 y 7.22 ppm se observan dos dobletes que integran para seis hidrógenos cada uno con constantes de acoplamiento de $J=16.5$ Hz y $J=16.2$ Hz lo que indica que tienen isomería *trans* con respecto a los fenilos (**Figura 51-5, 6, 11 y 12**), de 7.39, 7.41, 7.53 y a 7.57 ppm se observan dos dobletes y dos tripletes asignados a los protones de los anillos aromáticos (**Figura 51-8, 9, 14 y 15**) con constantes de acoplamiento de $J=2.0$ y 1.5 Hz respectivamente.

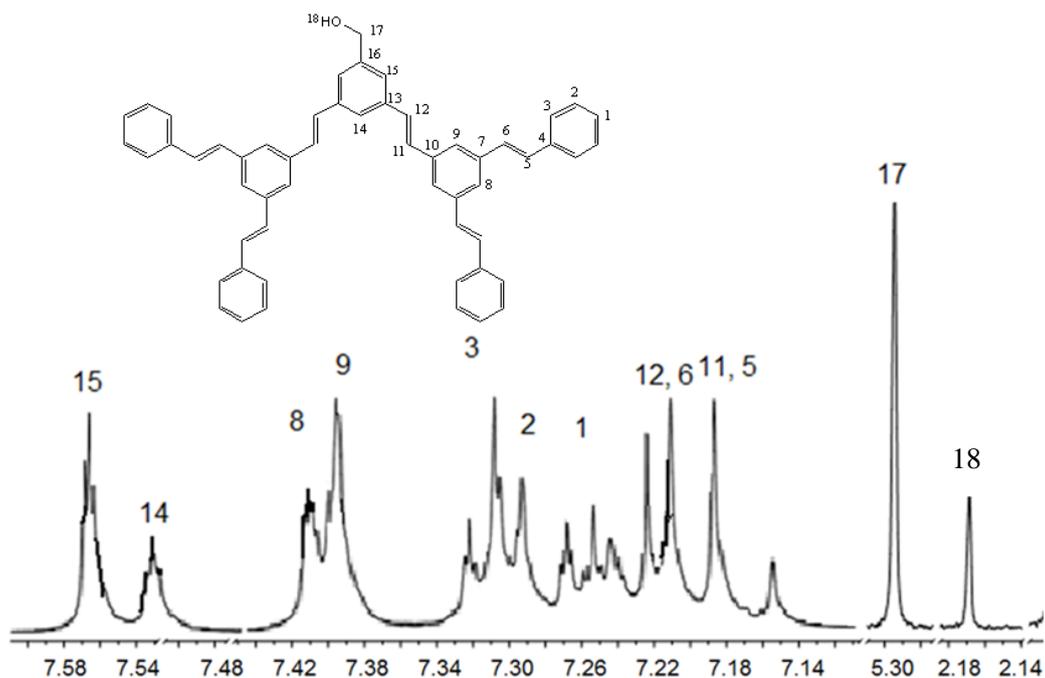


Figura 51. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 300 MHz) del compuesto **127**

Las señales de ^{13}C se encuentran debidamente señaladas en el espectro del compuesto **127** (**Figura 52**), cabe mencionar que no todas las señales de carbono se pueden apreciar debido a que no se encuentran resueltas.

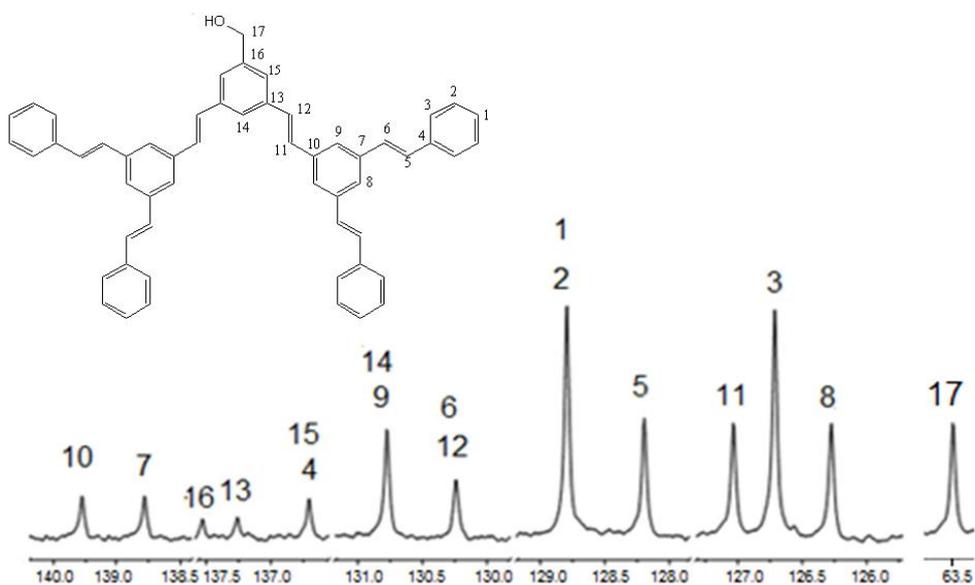


Figura 52. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 75 MHz) del compuesto **127**

Los grupos funcionales fueron también identificados por IR (**Figura 53**) donde se pueden observar las siguientes bandas, a 3403 cm^{-1} se observa la banda característica del hidróxido, a $3054\text{-}3025\text{ cm}^{-1}$ la banda característica del hidrógeno unido a carbono

sp^2 , en $2928-2866\text{ cm}^{-1}$ las bandas características de las vibraciones de hidrógeno carbono sp^3 , en $1958-1780\text{ cm}^{-1}$ las bandas características de los armónicos de aromáticos y en 1632 cm^{-1} las bandas características de carbono doble enlace carbono.

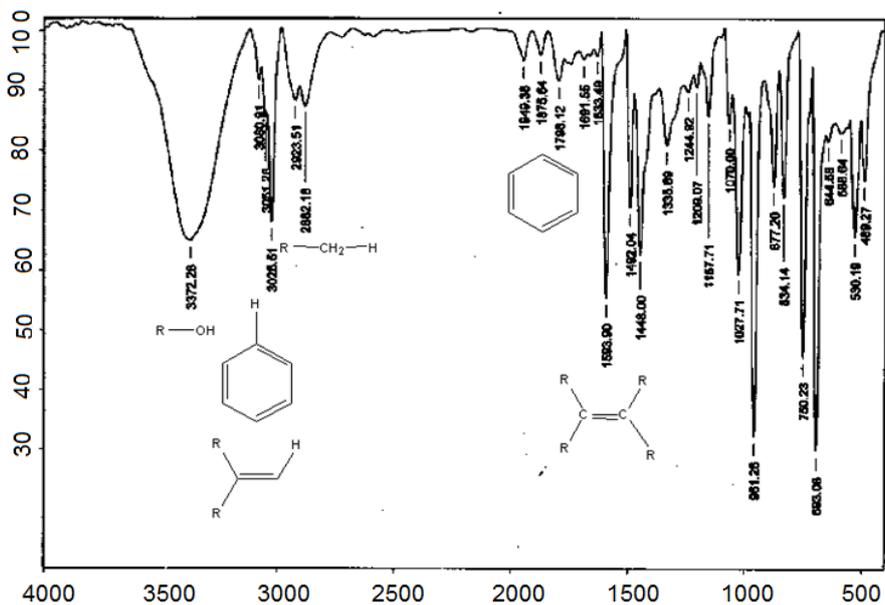


Figura 53. Espectro de IR (pastilla) del compuesto **127**

La formación del compuesto **127** se confirmó por espectrometría de masas en donde se puede observar el pico del ion molecular a 720 m/z , el cual corresponde a la masa molecular del compuesto **127**.

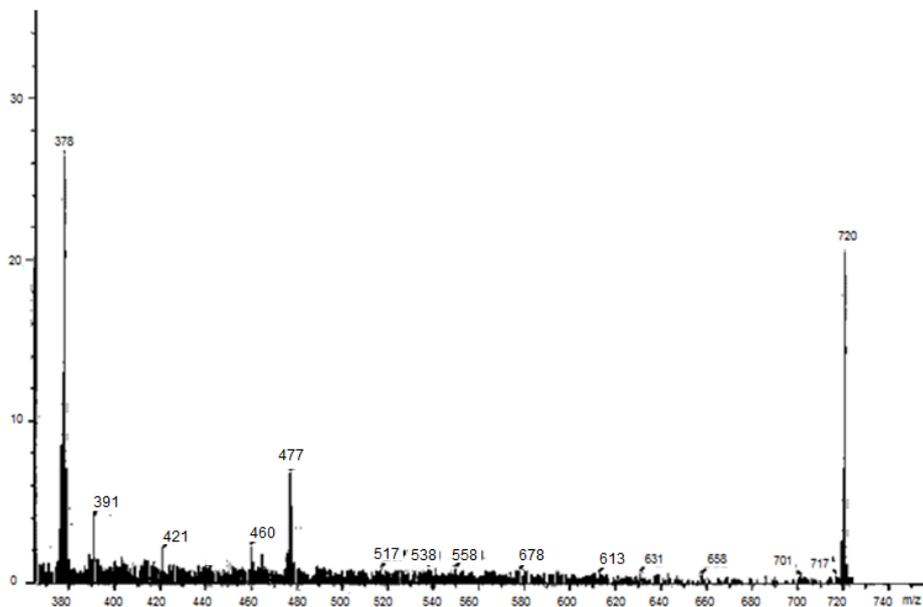
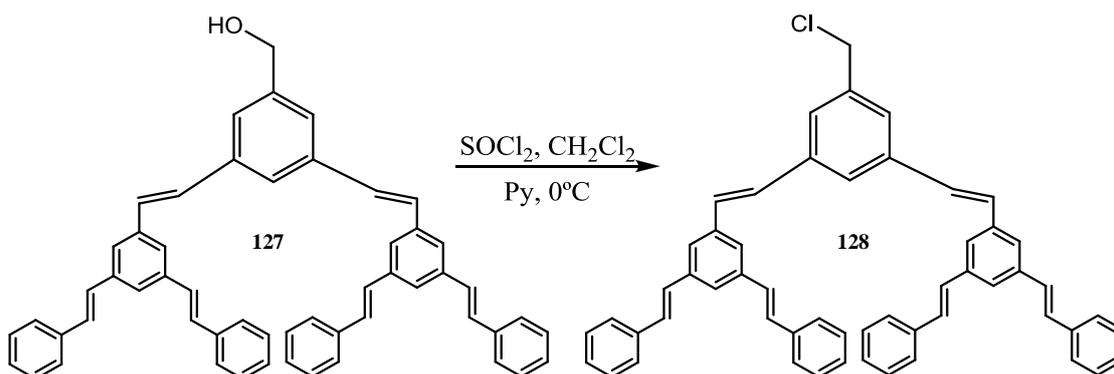


Figura 54. Espectro de masas del compuesto **127**

Una vez obtenido el compuesto 127 se procedió a la activación del dendrón de segunda generación por medio de una reacción de halogenación, empleando la misma metodología mencionada en la parte superior.

7.7. SÍNTESIS DEL 5-CLOROMETIL-(*E,E*)-1,3-BIS((*E,E*)-3,5-DIESTIRILESTIRIL)

BENCENO 128



Esquema 24. Síntesis del compuesto 128

El compuesto 128 se caracterizó inicialmente por RMN ^1H observándose las siguientes señales, a 5.30 ppm singlete que integra para dos hidrógenos del metileno (**Figura 55-17**), en 7.17 y 7.24 ppm dos dobletes que integran para seis hidrógenos de los vinilos cada uno con constantes de acoplamiento de $J=16.5$ Hz y $J=14.2$ Hz las cuales indican que tienen una isomería *trans* (**Figura 55-5, 6, 11 y 12**), de 7.25 a 7.34 ppm multipletes asignados a los protones de los anillos aromáticos (**Figura 55-1, 2 y 3**), y a 7.39, 7.41, 7.53 y 7.57 dos dobletes y dos triplete asignados a los protones de los anillos aromaticos en las posiciones **Figura 55-8, 9, 14 y 15**.

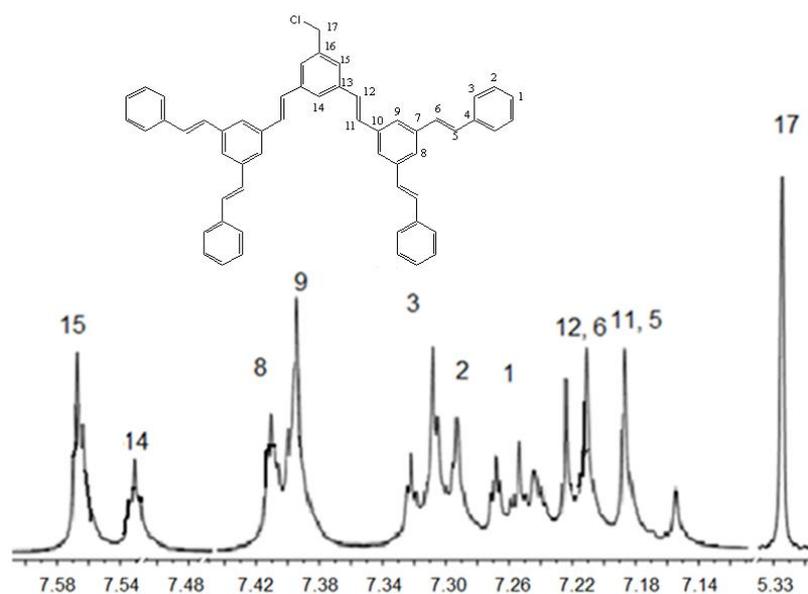


Figura 55. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 300 MHz) del compuesto **128**

Las señales de carbono se encuentran señaladas en el espectro de RMN ^{13}C (**Figura 56**) algunas señales se traslapan ya que los desplazamientos de los átomos de carbono son equivalentes.

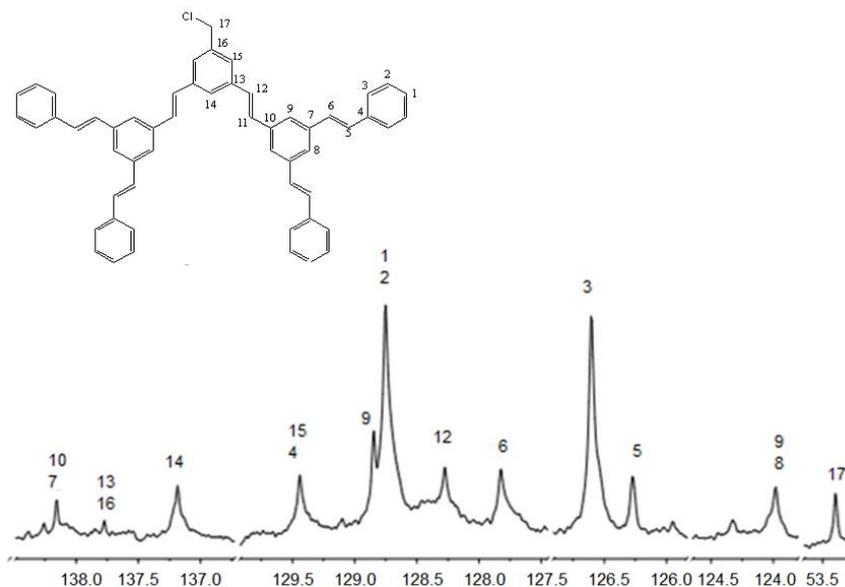


Figura 56. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 75 MHz) del compuesto **128**

En el espectro de IR se pueden observar las bandas que se encuentran en $3056\text{-}3025\text{ cm}^{-1}$ para las vibraciones de hidrógeno unido a carbono sp^2 , de $2957\text{-}2869\text{ cm}^{-1}$ las bandas de las vibraciones de hidrógeno unido a carbono sp^3 , de $2020\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$ las

bandas características de los armónicos de aromático y de $1634\text{-}1538\text{ cm}^{-1}$ las bandas características de las vibraciones carbono doble enlace carbono.

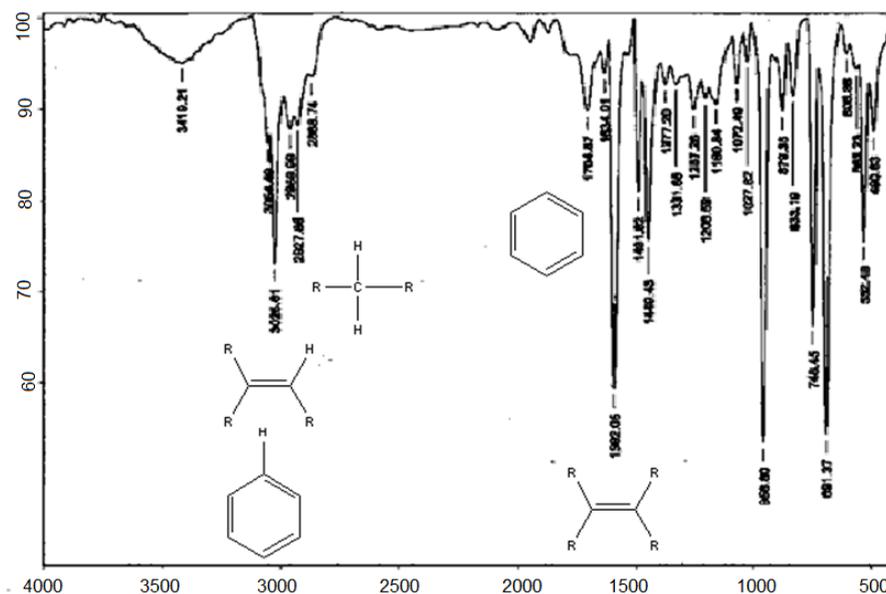


Figura 57. Espectro de IR (pastilla) del compuesto **128**

La formación del compuesto **128** también confirmó por espectrometría de masas en donde se puede observar el ion molecular a 738 m/z el cual corresponde a la masa molecular del compuesto **128**, de igual manera se puede observar un ion molecular a 703 m/z correspondiente a la pérdida del ion cloro.

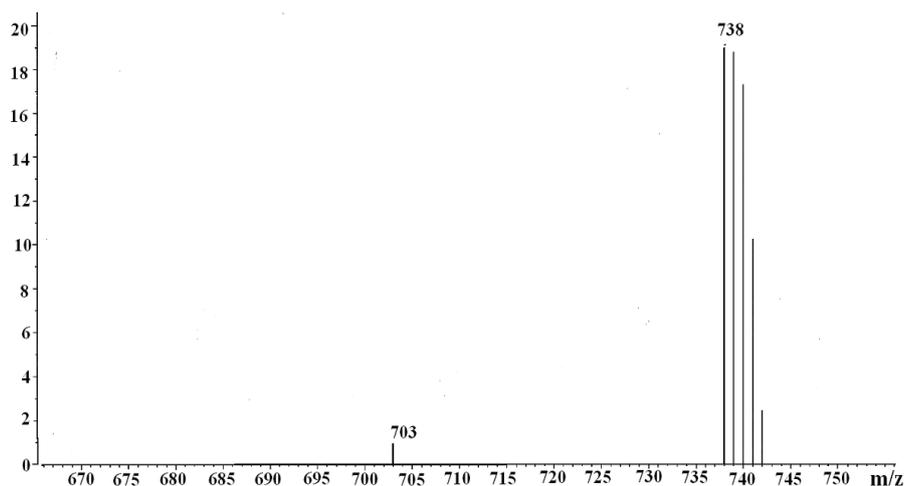


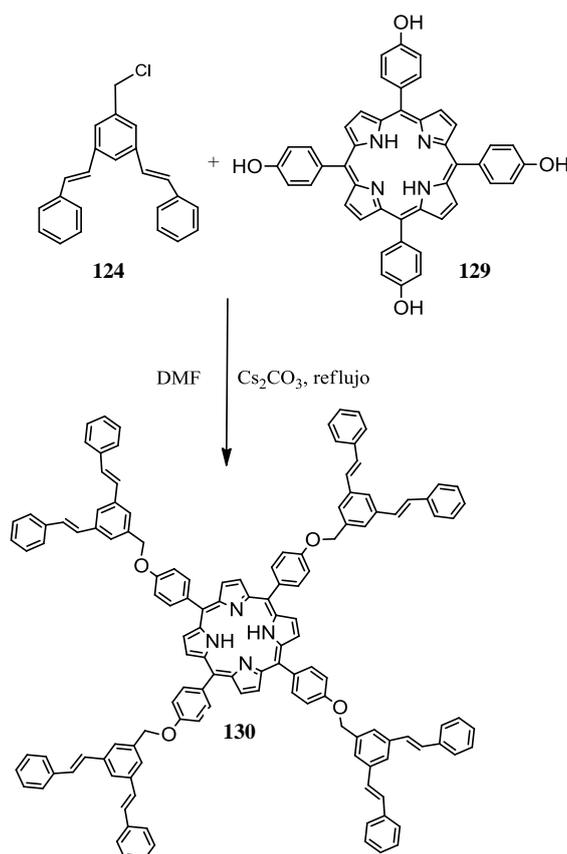
Figura 58. Espectro de masas del compuesto **128**

Una vez sintetizados y caracterizados los dendrones por todas las técnicas espectroscópicas estos se emplearon para realizar la reacción de acoplamiento con el derivado de la porfirina.

7.8. SÍNTESIS DE LOS DENDRÍMEROS

Como se mencionó anteriormente la síntesis de los dendrímeros se puede realizar empleando dos diferentes metodologías, en nuestro caso, la síntesis de los dendrímeros se realizó empleando el método convergente, acoplando los dendrones a la 5,10,15,20-Tetrakis(4-hidroxi-fenil)-21H,23H-porfirina.

7.8.1. SÍNTESIS DEL DENDRÍMERO DE PRIMERA GENERACIÓN 130



Esquema 25. Síntesis del dendrímero de primera generación 130

El dendrímero de primera generación fue caracterizado inicialmente por RMN ¹H observándose las siguientes señales; en -2.68 ppm singulete que integra para dos hidrógenos unidos a nitrógeno de la porfirina (**Figura 59-21**), en 7.22 y 7.26 ppm dos

dobletes que integran para ocho hidrógenos de los vinileno cada uno con constantes de acoplamiento de $J=16.2$ Hz y $J=16.5$ Hz lo que indica que la isomería de los vinilos es *trans* (**Figura 59-5, 6**), de 7.36-7.67 ppm multiplete que integra para cuarenta hidrógenos de los fenilos terminales del dendrímico (**Figura 59-1, 2, 3**), en 7.70 ppm triplete que integra para ocho hidrógenos de aromáticos con una constante de $J=1.8$ Hz, lo que indica que los hidrógenos se encuentran en *meta* (**Figura 59-8**), en 8.11 ppm sistema A-B con una constante de acoplamiento de $J=8.2$ Hz que integra para ocho hidrógenos para los fenilos que están unidos directamente a la porfirina (**Figura 59-13, 14**), y en 8.87 ppm singulete que integra para ocho hidrógenos vinílicos de la porfirina (**Figura 59-18, 19**).

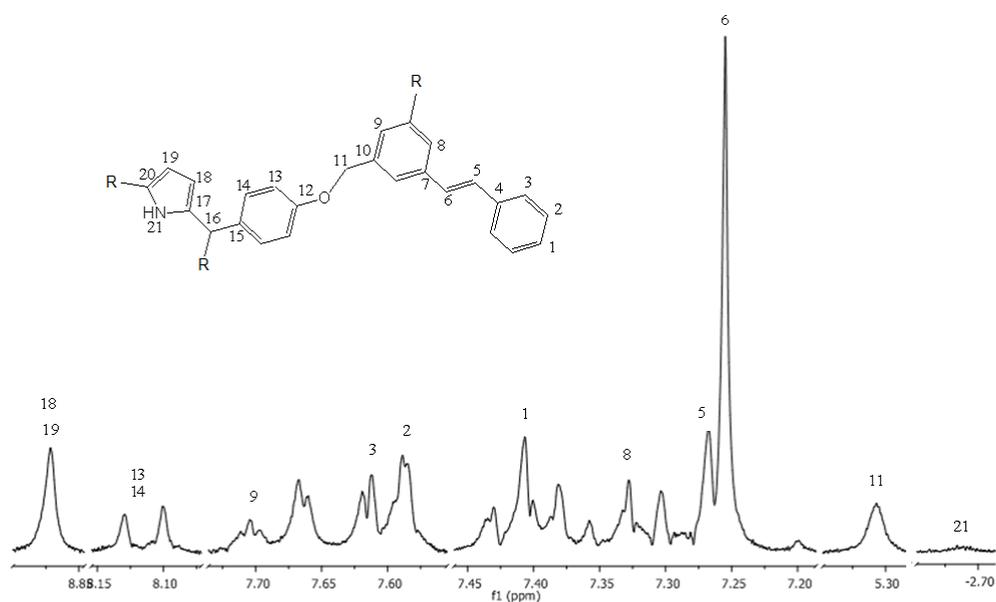


Figura 59. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 300 MHz) del compuesto **130**

En el espectro de RMN ^{13}C del dendrímico de primera generación se pueden observar las siguientes señales; a 70.33 ppm la señal para metileno unido a oxígeno (**Figura 51-16**), a 113.1 ppm se encuentran las señales para carbonos aromáticos en *orto* con respecto al oxígeno del fenilo unido a la porfirina (**Figura 51-14, 28**), a 119.7 ppm esta la señal para los carbonos de la porfirina (**Figura 51-10, 11**), de 124.6 a 125 ppm se encuentran las señales correspondientes a los carbonos aromáticos de los fenilos trisustituídos (**Figura 51-20, 18**), 126.6 ppm se encuentra la señal del carbono que se encuentra en *para* del fenilo terminal (**Figura 51-26**), en 127.8 ppm se encuentra la señal para los carbonos vinilos (**Figura 51-21, 22**), en 128.2 ppm las señales para los carbonos que se encuentran en *orto* y *meta* del fenilo terminal del dendrón (**Figura 51-24, 25**), en 128.7 ppm se encuentran las señales para los carbonos vinílicos de la

porfirina (**Figura 51-6, 7**), en 129.6 ppm también se encuentran las señales para los carbonos vinilos de la porfirina (**Figura 51-2, 3**), en 131.0 ppm las señales para los carbonos de los fenilos que se encuentran directamente a la porfirina (**Figura 51-13, 27**), 135.0 ppm señal para carbono *ipso* del fenilo unido a la porfirina (**Figura 51-12**), 135.6 ppm señal para carbono *ipso* de porfirina (**Figura 51-5, 9**), 137.4 ppm señal para carbono *ipso* de aromático trisustituido (**Figura 51-19**), en 137.9 ppm señal para carbono *ipso* del fenilo terminal (**Figura 51-23**), en 138.2 ppm señal para carbono *ipso* del bencilo (**Figura 51-17**) y en 158.6 ppm se observa la señal para el carbono *ipso* del fenilo que está conectado directamente al oxígeno (**Figura 51-15**).

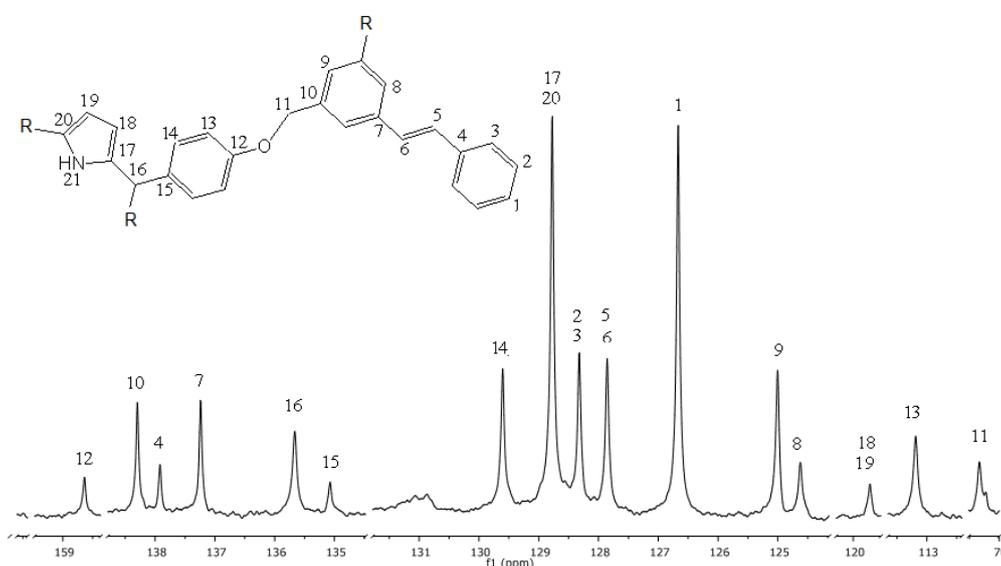


Figura 51. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 75 MHz) del compuesto **130**

En el espectro de IR se pueden observar las siguientes bandas; a 3434 cm^{-1} banda característica de las aminas, de $3056\text{-}3026\text{ cm}^{-1}$ banda de las vibraciones de hidrógeno unido a carbono sp^2 , de $2922\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$ banda de vibraciones de hidrógeno unido a carbono sp^3 , de $2010\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$ las bandas de armónicos de aromáticos y de $1655\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ las bandas de carbono doble enlace carbono.

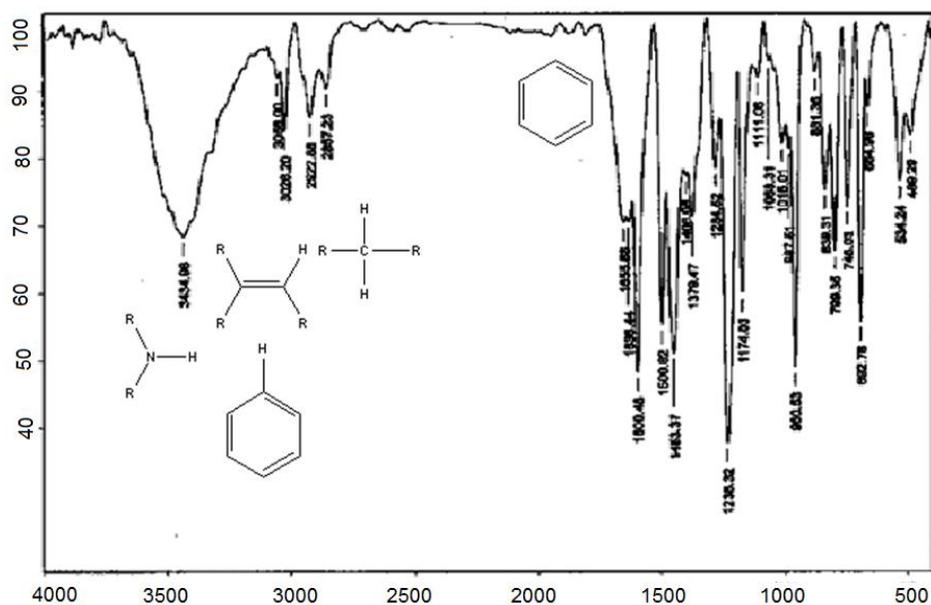


Figura 52. Espectro de IR (pastilla) del dendrímtero de primera generación **130**

La formación del dendrímtero de primera generación **130** se confirmó por espectrometría de masas figura 11 en donde se puede observar un ion molecular a 1896.8 unidades de masa m/z (**Figura 53**), en este ion molecular se encuentra una molécula de agua así como un ion sodio debido a la ionización de la molécula.

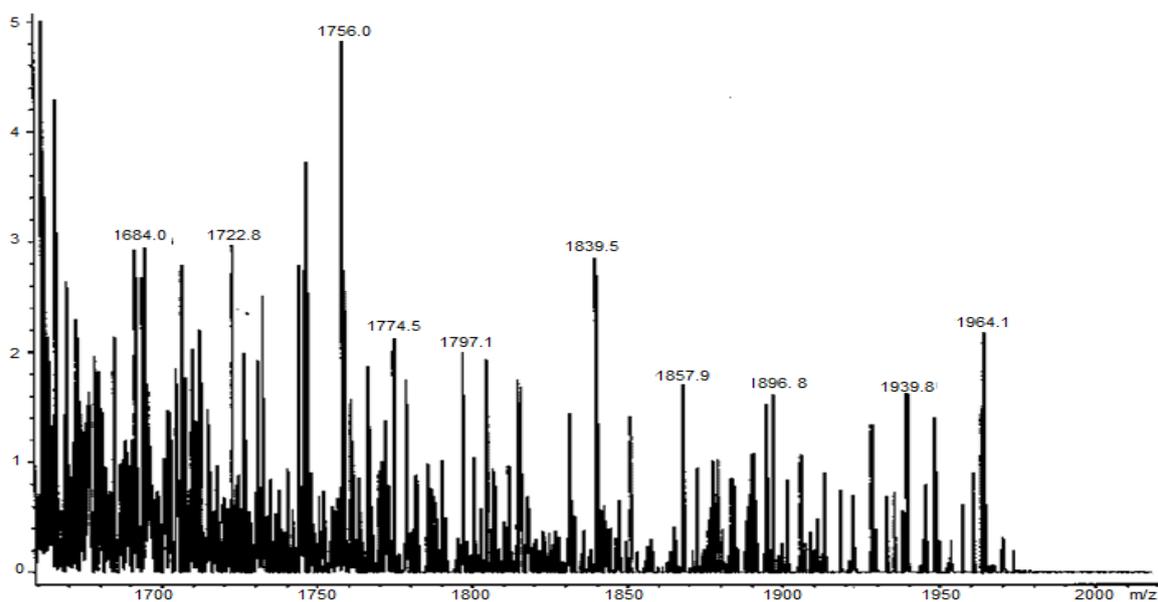
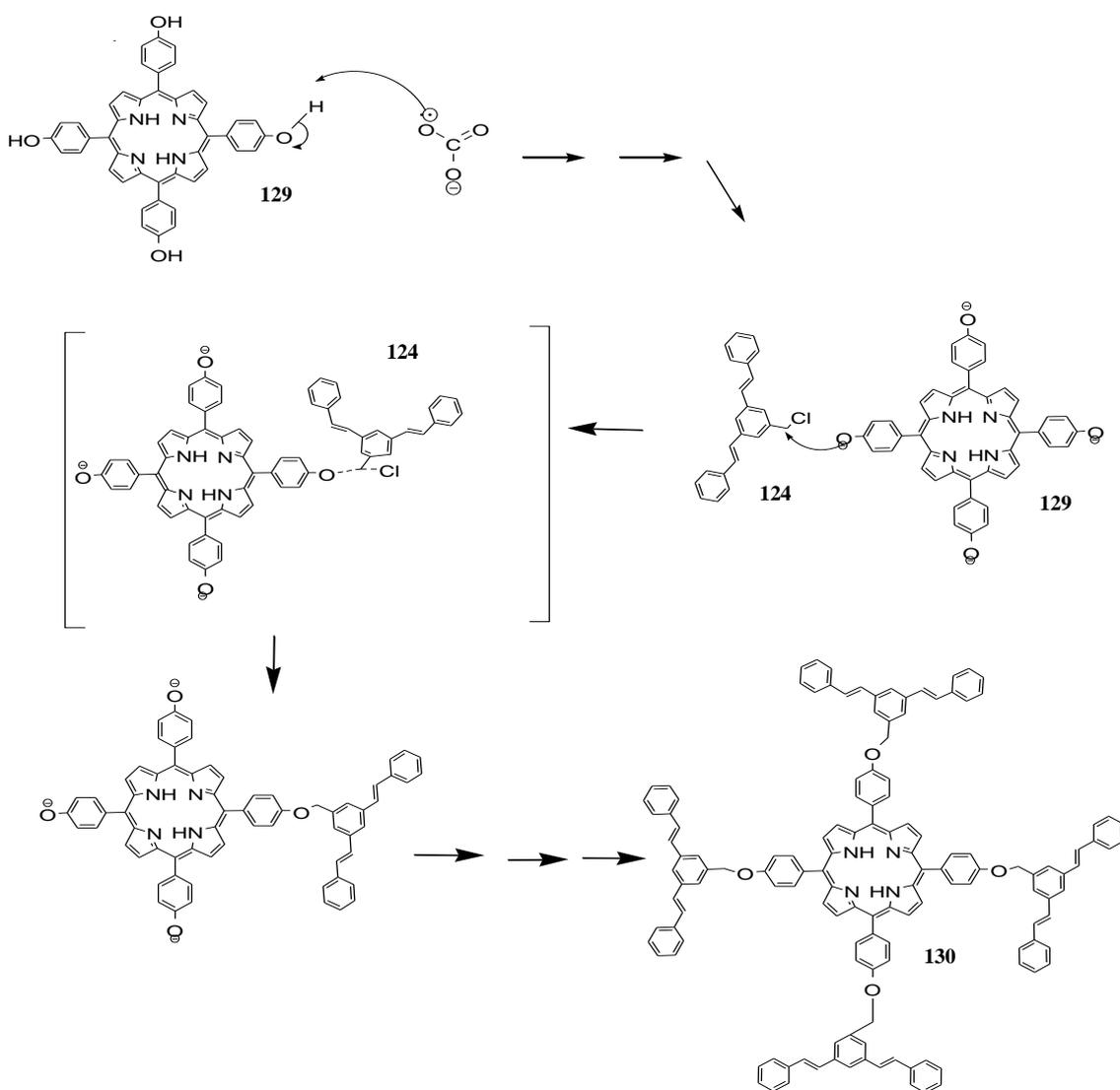


Figura 53. Espectro de masas del compuesto **130**

7.8.2. MECANISMO DE REACCIÓN WILLIAMSON

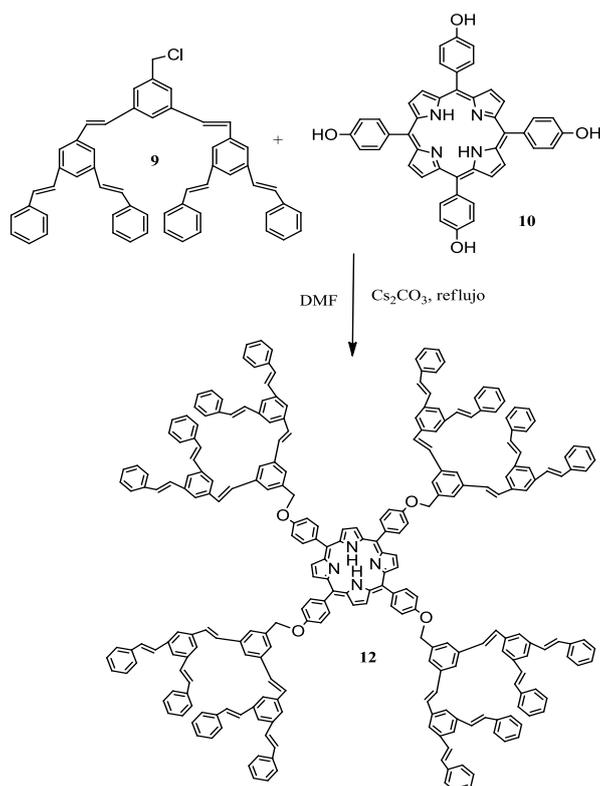
Esta reacción es muy importante debido a su versatilidad en la obtención de éteres, ya que sus condiciones pueden llegar a ser suaves comparadas con las reacciones en las cuales se utilizan ácidos o bases de mayor fuerza tales como la Fisher, las cuales pueden dañar la integridad de la molecular. El primer paso es la desprotonación del alcohol mediante el uso del bicarbonato de cesio y potasio, dando un fenóxido, este ataca al halogenuro de alquilo primario dando como resultado una S_N2 , para obtenerse la sal del halógeno y el éter.



Esquema 31. Mecanismo de reacción del compuesto 130

7.9. SÍNTESIS DEL DENDRÍMERO DE SEGUNDA GENERACIÓN 131

La síntesis del dendrímico de segunda generación se realizó bajo las mismas condiciones de reacción descritas en la síntesis del dendrímico de primera generación, obteniéndose un polvo verde con un rendimiento de 52 %.



Esquema 26. Síntesis del compuesto 131

Inicialmente el dendrímico de segunda generación fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN de ¹H en donde se pueden observar las siguientes señales; a 4.86 ppm un singulete que integra para ocho hidrógenos correspondiente al metileno unido a oxígeno (**Figura 54-17**), de 7.20-7.59 ppm que integra para ciento ochenta hidrógenos correspondientes a los protones de los aromáticos de los fenilos y los hidrógenos de los vinilos (**Figura 54-1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 19, 20**), a 8.01 ppm singulete que integra para ocho hidrógenos de la porfirina (**Figura 54-24, 25**).

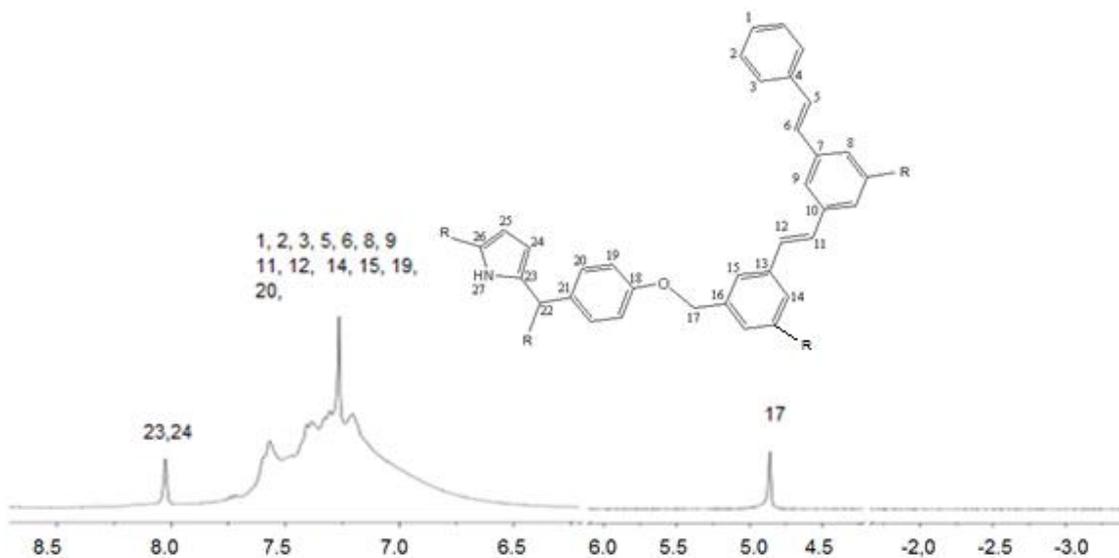


Figura 54. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 300 MHz) del compuesto **131**

En el espectro de RMN de ^{13}C se pueden observar algunas señales del dendrímero ya que muchas de estas señales no se encuentran resueltas debido a que la mayoría de las señales de ^{13}C están en la misma región, como se puede observar las señales ya etiquetadas para los carbonos en el espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 55**).

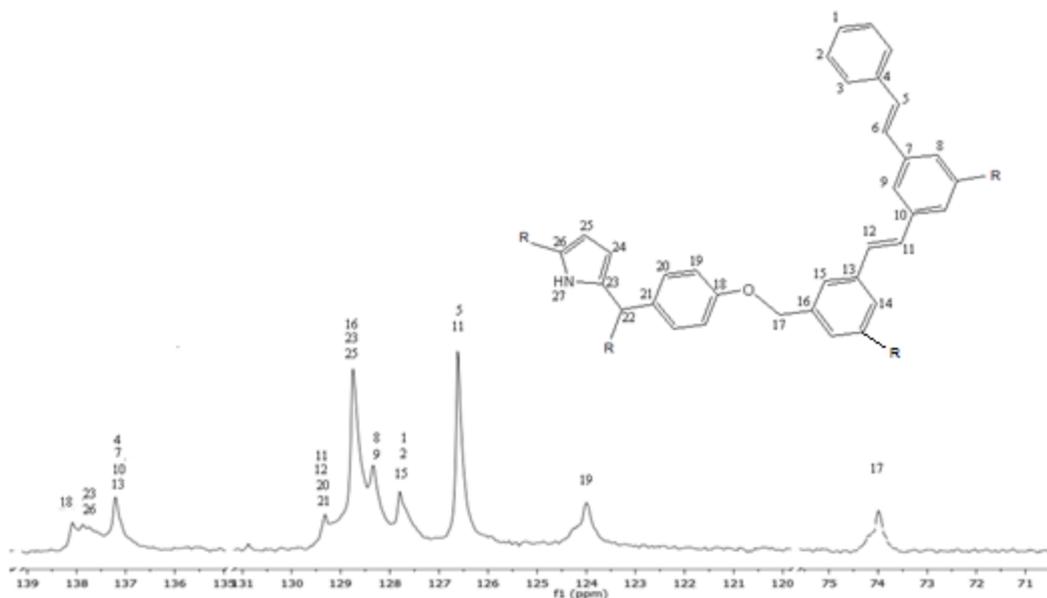


Figura 55. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 75 MHz) del compuesto **131**

Finalmente la formación del dendrímero de segunda generación fue comprobada por espectrometría de masas dando un ion molecular de 3490 m/z (**Figura 56**).

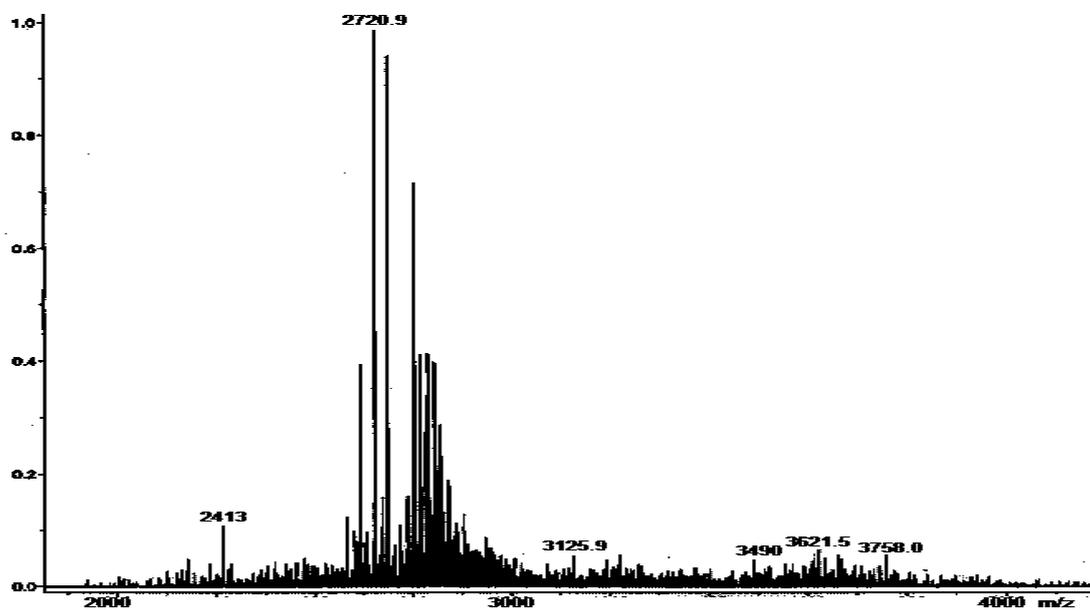


Figura 56. Espectro de masas del compuesto 131

8. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis de los dendrones ramificados de primera y segunda generación.
- Con base en los resultados obtenidos de RMN de ^1H en donde las constantes de acoplamiento para los protones vinílicos fue de $J= 16$ Hz, se concluyó que, la reacción de acoplamiento tipo Heck es estereoselectiva ya que se obtiene únicamente el isómero *trans* y la conformación del isómero se conserva en todas las etapas de síntesis.
- Se realizó por primera vez la síntesis de dendrímeros de primera y segunda generación por el método convergente de oligofenilvinilenos con una molécula de porfirina como núcleo.
- Todos y cada uno de los compuestos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas de RNM de ^1H y ^{13}C , infrarrojo, UV/vis y espectrometría de masas.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Morrison, Boyd. *Organic Chemistry, 5th.*, Pearson. **1998**, 160, 170.
2. Wingrove, L. Caret. *Química Organica*, Harla. Mexico. **1997**.
3. Kraft A., Grimsdale A. C., Holmes A. B., *Angew. Chem.*, **1998**, 37, 402.
4. Schenning A. P. H. J., Jonkheijm P., Hofkens J., De Feyter S., Asavei T., Cotlet M., De Schryver F. C., Meijer E. W., *Chem. Commun.*, **2002**, 1264.
5. McMurry J., *Organic Chemistry, 6th.*, Thomson Editores, S. A., **2004**, 465.
6. Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. J., Fincher C. R., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G., *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.
7. Zotti G., Martina S., Wegner, Schlüter, A. D., *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 798.
8. Roncali J., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711.
9. Armour M., Davies A. G., Uphadhyay J., Wasserman A. J., *J. Polym. Sci.*, **1967**, A1, 1527.
10. a) Chua L.-L., Zaumseil J., Chang J.-F., Ou E. C.-W, Ho P. K.-H., Siringhaus H., Friend R. H., *Nature*, **2005**, 434; b) Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 579; c) Frommer J. E., Chance R. R., *Electrically Conductive Polymers*, En: "High Performance Polymers and Composites", Edit. por: J. I. Kroschwitz, Encyclopedia Reprint Series, John Wiley & Sons, E. U. A., **1991**, 174.
11. Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R., Dekker, *Handbook of Conducting Polymers*, Eds., New York, **1998**.
12. Zheng M., Bai F., Zhu D., *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 10, 476.
13. Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B., *Nature*, **1990**, 347.
14. a) Siegrist A. E., *Helvetica Chimica Acta*, **1967**, 50, 906; b) Siegrist A. E., Liechti P., Meyer H. R., Weber K., *Helvetica Chimica Acta*, **1969**, 52, 2521; c) Siegrist A. E., *Helvetica Chimica Acta*, **1981**, 64, 662.
15. McDonald R., Cambell T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4669.
16. Hay M., Klavetter F. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7112.
17. Kim D. J., Kim S.-H., Zyung T., Kim J.-J., Cho I., Choi S. K., *Macromolecules*, **1996**, 29, 3657.
18. Heck R. F., *Palladium Reagents in Organic Synthesis*; Academic press: New York, **1985**.

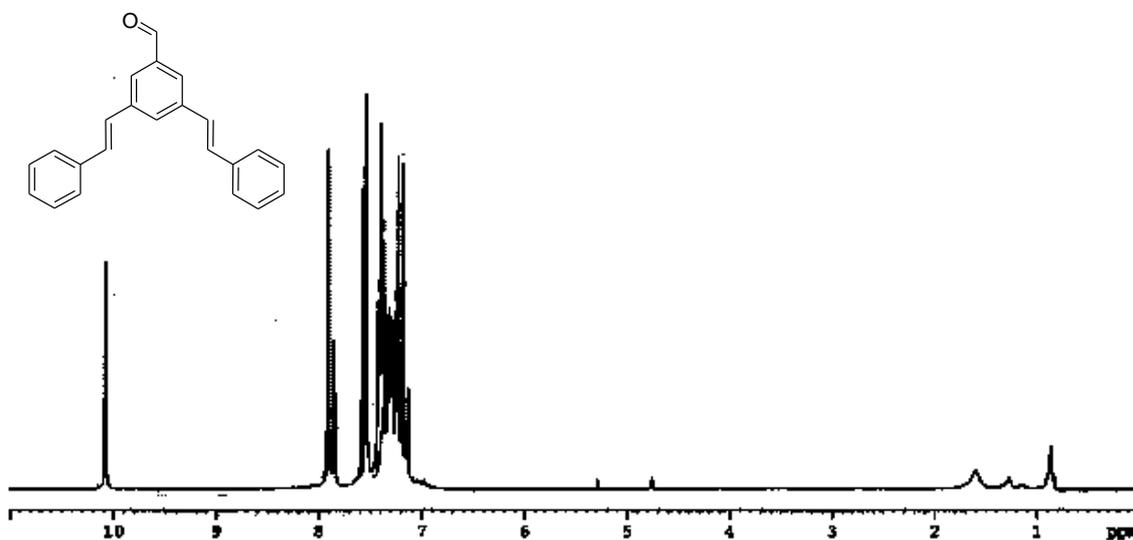
19. a) Rajaraman L., Balasubramanian M., Nanjan, M. J., *Curr. Sci.*, **1980**, *49*, 101; b) Feast, W. J., Millichamp, L. S., *Polym. Commun.*, **1983**, *24*, 102; c) Rehahn, M., Schlütter A. D., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1990**, 375.
20. Wessling R. A., *Polym. Chem., Polymer Symp.*, **1985**, *72*, 55.
21. Lahti P. M., Modarelli D. A., Denton F. R., Lenz R. W., Karasz F. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7258.
22. Morgado J., Cacialli F., Friend R. H., Chuah B. S., Moratti S. C., Holmes A. B., *Synthetic Metals*, **2000**, *111*, 449.
23. Aguiar M., Karasz F. E., Akcelruds L., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4598.
24. Cheng S. J., Lee D. W., Oh D. K., Lee C. E., Jin J. I., *Acta polymerica*, **1999**, *50*, 298.
25. Pope M., Kallmann H., Magnante P., *J. Chem. Phys.*, **1983**, *38*, 2042.
26. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 579.
27. Klanjert B., Bryszewska M., *Acta Biochim. Pol.*, **2001**, *6*, 546.
28. a) Tomalia D. A., Baker H., Dewald J. R., *J. Polym.*, **1985**, 3245; b) Nithyanandhan J., Jayaraman N., *J. Org. Chem.* **2002**, 1469.
29. Boas U., Heegaard P. M. H., *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *9*, 610.
30. Buhleier E., Wehner W., Vogtle F., *Synthesis*, **1978**, *5*, 1314.
31. Grayson S. M., Fretchet J. M., *Chem. Rev.*, **2001**, *7*, 3577.
32. The Royal Swedish Academy of Sciences, *Advanced Information*, "The Nobel Prize in Chemistry 2000: Conductive Polymers".
33. Forrest S. R., Burrows P. E., Thomson M. E. En "Organic Electroluminescent Materials and Devices"; Edit. por: Miata S., Nalwa H. S. Gordon & Breach: Amsterdam, **1997**.
34. Hudson A. J., Weaver M. S., *Organic Electroluminescence*, In: "Functional Organic and Polymeric Materials", Edit. por T. H. Richardson, John Wiley & Sons, **2000**.
35. Isik I., Sang Y. K., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1289.
36. Plevoets M., Vögtle F., Cola L. De, Balzani V., *New J. Chem.* **1999**.
37. Miller T. M., Neenam T. X., *Chem. Mat.* **1990**, 2135.
38. Campbell J., Malliaras G. G., *The Chemistry, Physics and Engineering of Organic Light-Emitting Diodes*, En: "Conjugated Polymers", Edit. por: Hadziioannou G. y Van Hutten P. F., Wiley-VCH, New York, **1999**.
39. Greiner A., *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, *9*, 371.

40. Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Brédas J. L., Lögdlund M., Salaneck W. R., *Nature*, **1999**, 397, 121.
41. Mitschke U., Bäuerle P., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1471.
42. Rees I. D., Robinson K. L., Holmes A. B., Towns C. R., O'Dell R., *MRS Bulletin*, **2002**.
43. Tippens P. E., *Física: Conceptos y aplicaciones*, 2da Ed., McGraw-Hill, México, **1989**.
44. Frommer J. E., Chance R. R., *Electrically Conductive Polymers*, En: "High Performance Polymers and Composites", Edit. por: J. I. Kroschwitz, Encyclopedia Reprint Series, John Wiley & Sons, E. U. A., **1991**.
45. Nalwa H. S. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, Cap. 1, Edit. por Nalwa H. S., John Wiley & Sons, Londres, **1997**.
46. a) Petty M. C., *Organic Thin-Film Deposition Techniques*, En: "Functional Organic and Polymeric Materials", Edit. por T. H. Richardson, John Wiley & Sons, E.U.A., **2000**, b) Tesis de doctorado de Hector Barrientos "Nuevos Oligómeros y Polímeros 2,5 bis(alcoxi) arilenetinas para aplicaciones en optoelectrónica", **2005**.
47. Haskal E. I., Büchel M., Duineveld P. C., Sempel A., Van De Weijer P., *MRS Bulletin*, **2002**, 27, 864.
48. Surin M., Hennebicq E., Ego C., Marsitzky D., Grimsdale A. C., Müllen K., Brédas J.-L., Lazzaroni R., Leclère P., *Chem.Mater.*, **2004**, 16, 994.
49. a) Stalmach U., Kolshorn H., Brehm I., Meier H., *Liebigs Ann.*, **1996**, b) YuG., *Synth. Met.*, **1996**, 80, 143.
50. Dolphin D., Jasat A., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2267.
51. Moss G. P., *Pure and Appl. Chem.* **1987**, E. B. Fleischer, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **1965**, 7, 105.
52. Lindsey J. S., Schreiman I. C., Hsu H. C., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827.
53. P. R. Ortiz de Montellano, *Current Opinion in Chemical Biology*, **2000**, 4, 221, A. Sengupta, T. Hon, L. Zhang, *Molecular Brain Research*, **2005**, 137, 23.
54. Elghamry I., Tietze L. F., *Tetrahedron Lett.* **2008**, (b) D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 57.
55. P. Rothemund., *J. Am. Chem. Soc.* **1935**; b) P. Rothemund., *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625.

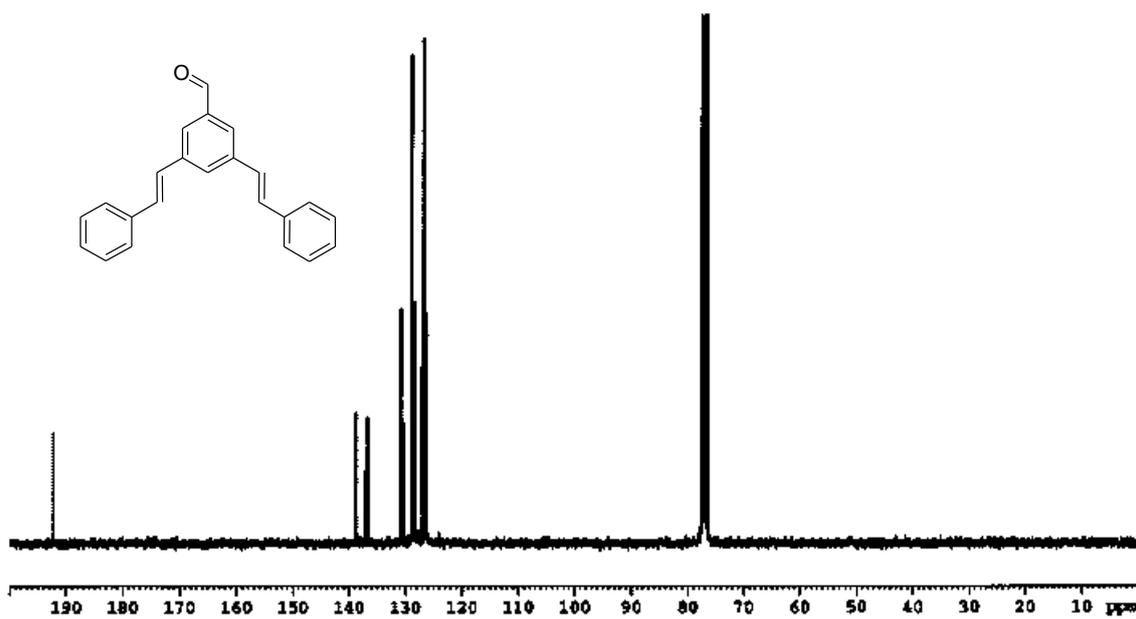
56. Alder A. D., Longo F. R., Finarelli J. D, Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L., *J. Org. Chem.* **1967**, 32,476.
57. Arsenault G. P., Bulloc E., McDonald S. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4384.
58. Hwang D.H., Kim S. T., Shim H.K., Holmes A. B., Moratti S. C., Friend R. H., *Chem. Commun.*, **1996**, 2241.
59. Wiesler U. M., Berreshem A. J., Morgenroth F., Lieser G., Müllen K.,
60. Dolphin D., Jasat A., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2267.
61. Lindsey J. S., Schreiman I., Hsu C, H. C., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827.
62. Milgrom L. R., *The Colours of Life*, Cap. 2. Oxford University Press, New York, **1997**.
63. Eschenmoser A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 5.
64. a) Ortiz de Montellano P. R., *Current Opinion in Chemical Biology*, **2000**, 4, 221,b)
A. Sengupta, T. Hon, L. Zhang, *Molecular Brain Research*, **2005**, 137, 23.
65. a) Elghamry I., Tietze L. F., *Tetrahedron Lett.* **2008**, 6, 242; b) Holten D., Bocian D. F., Lindsey J. S., *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 57.
66. Daniel W., Martell E. A., Martell T., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 49, 1335.
67. a) Brückner C., Karunaratne V., Rettig S. J., Dolphin D., *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2182; b) Salbeck J., Bunsenges B. *Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1666.

10. ANEXOS

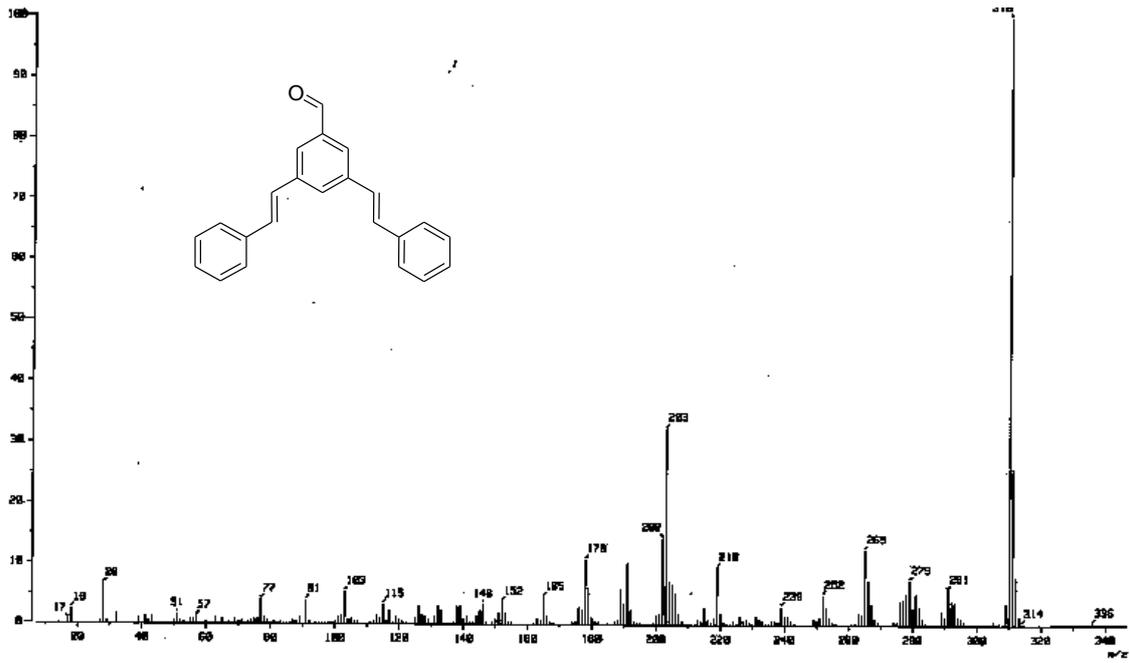
10.1. (E,E)-3,5-DIESTIRILBENZALDEHÍDO 122



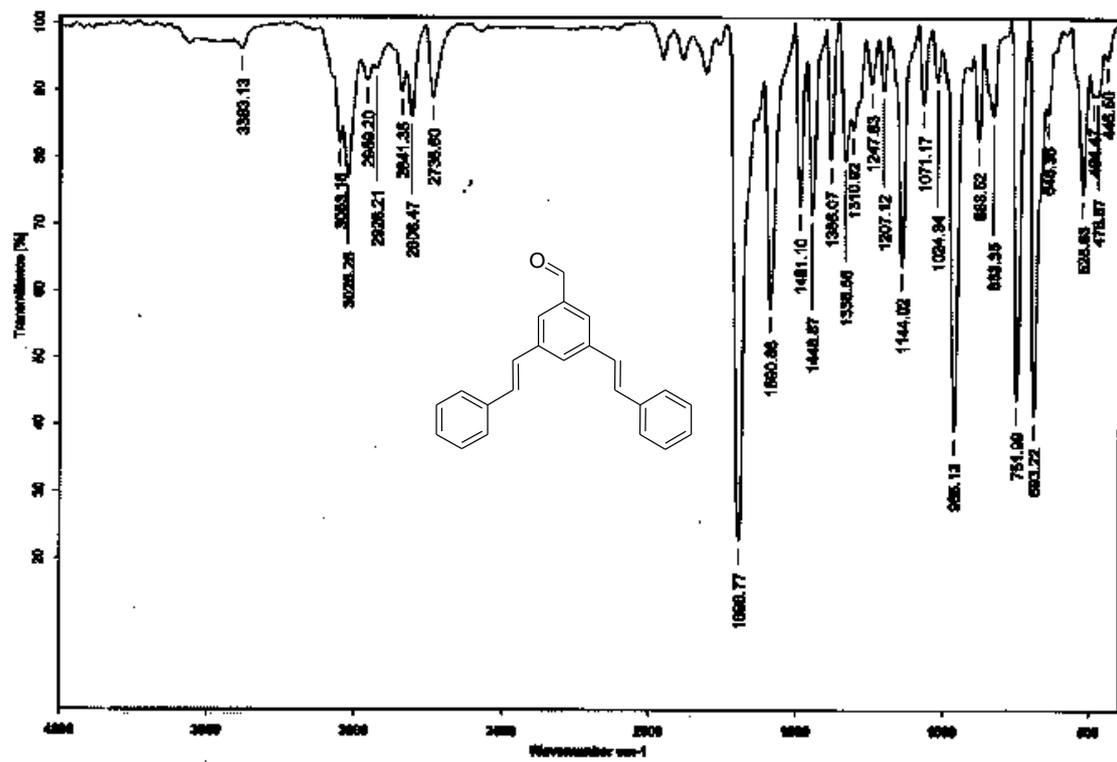
Espectro de RMN de ¹H del compuesto 122



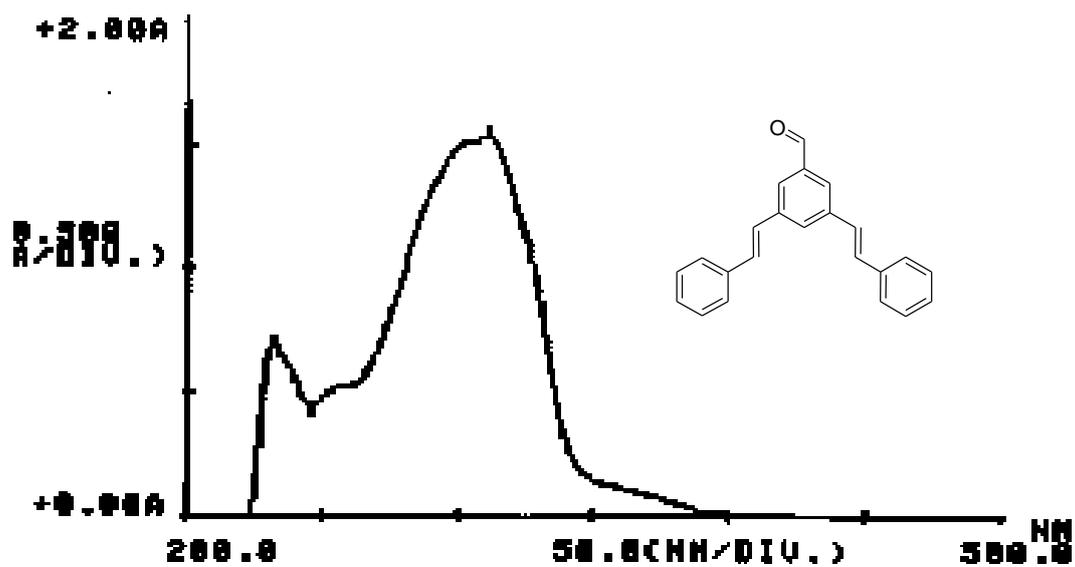
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 122



Espectro de masas del compuesto 122

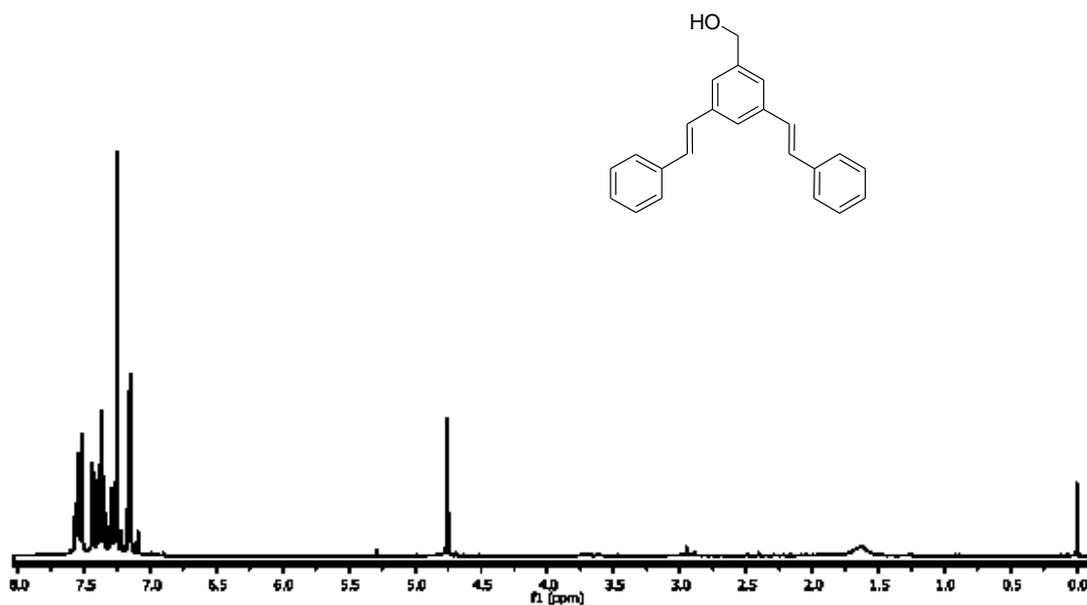


Espectro de IR del compuesto 122

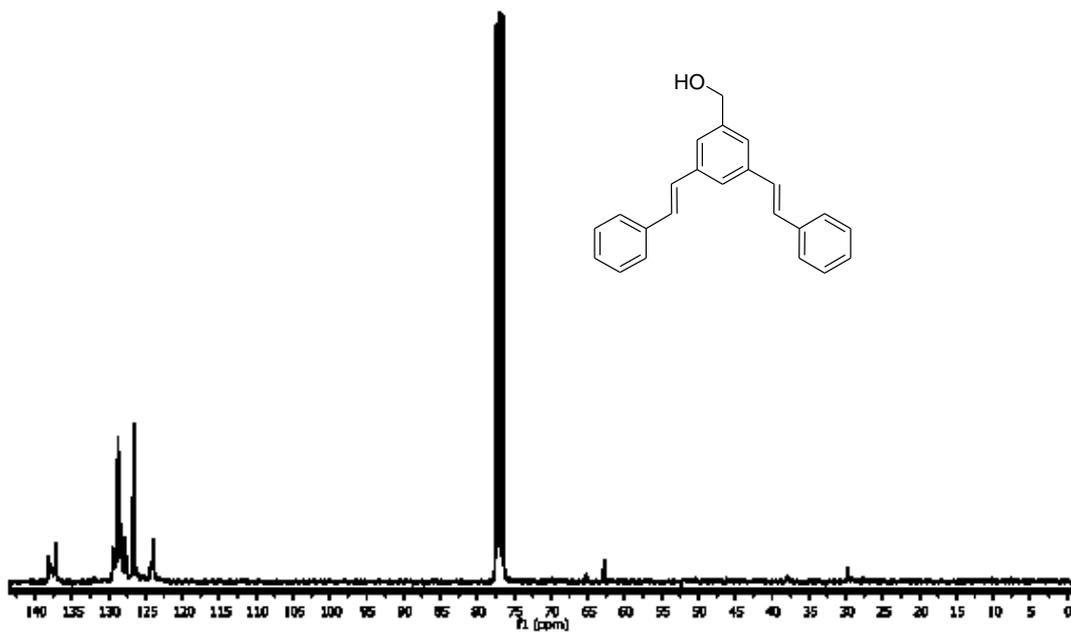


Espectro de UV-vis del compuesto 122

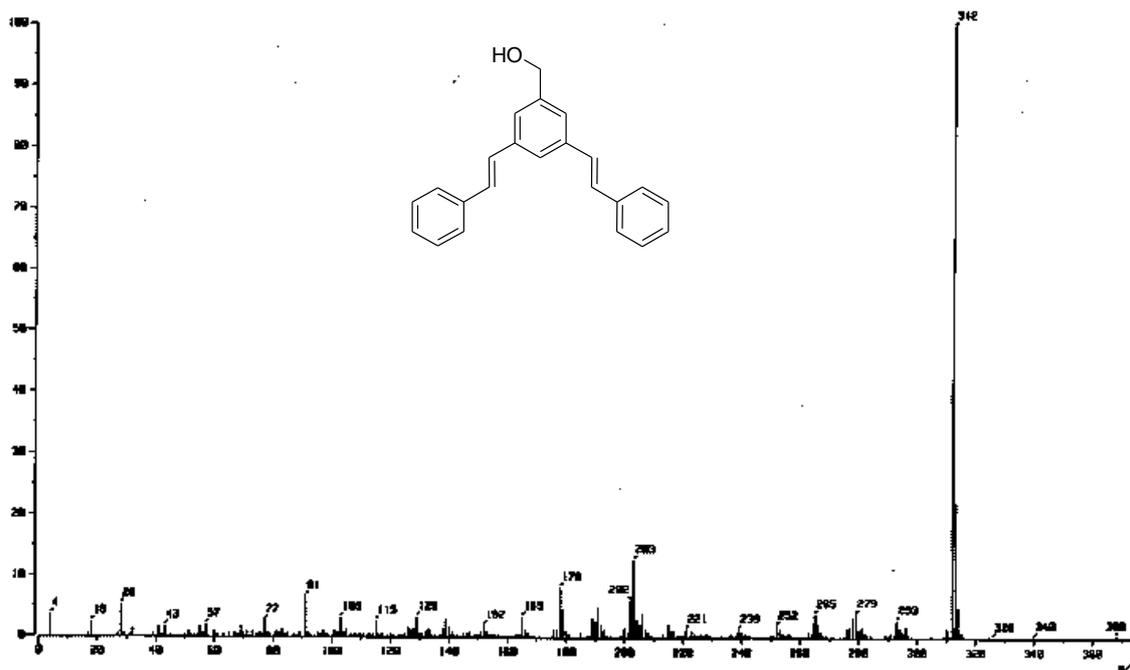
10.2. ((*E,E*)-3,5,-DIESTIRILFENIL)METANOL 123



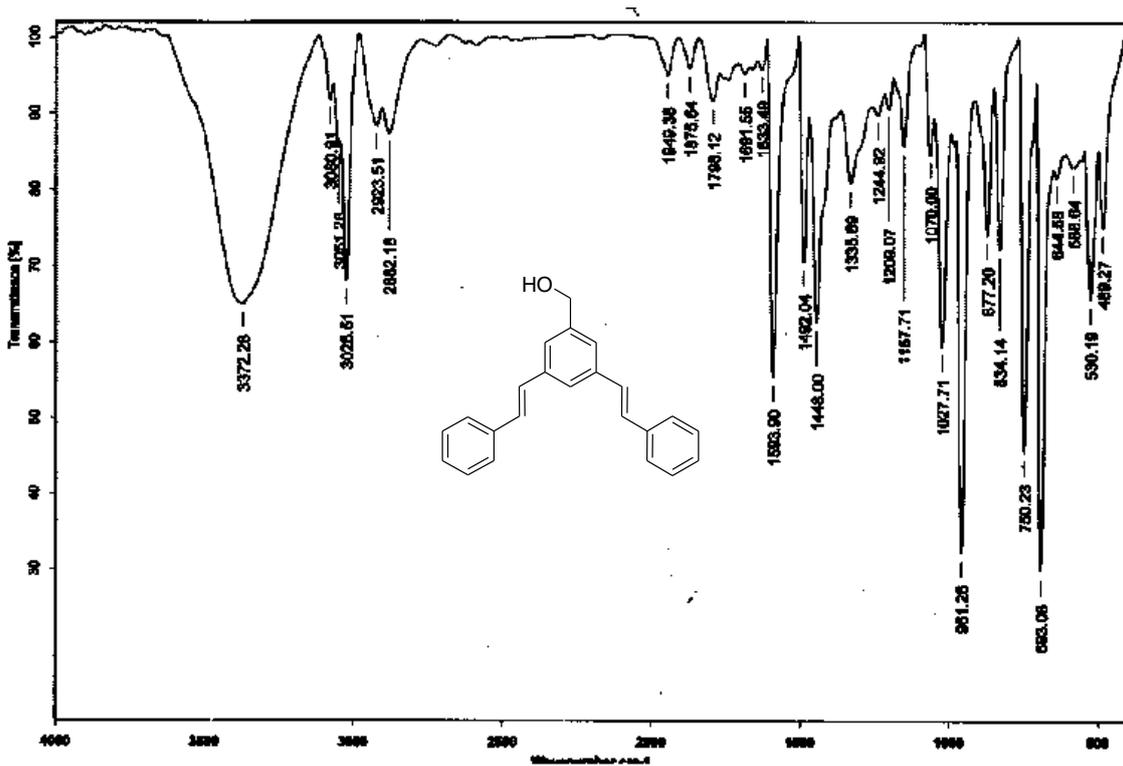
Espectro de RMN de ^1H del compuesto 123



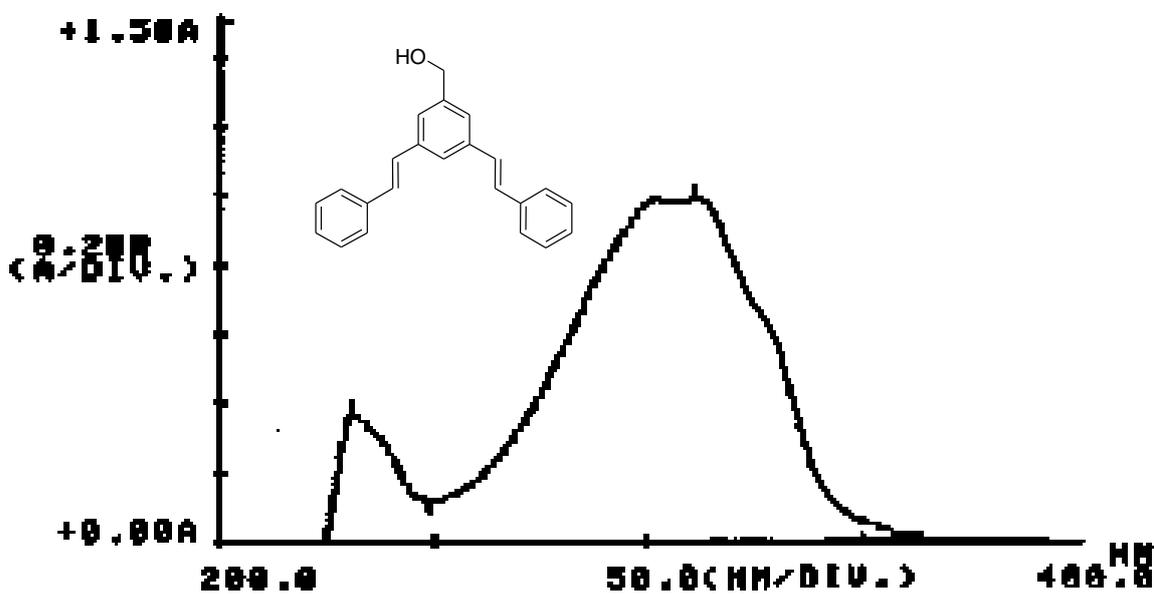
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **123**



Espectro de masas del compuesto **123**

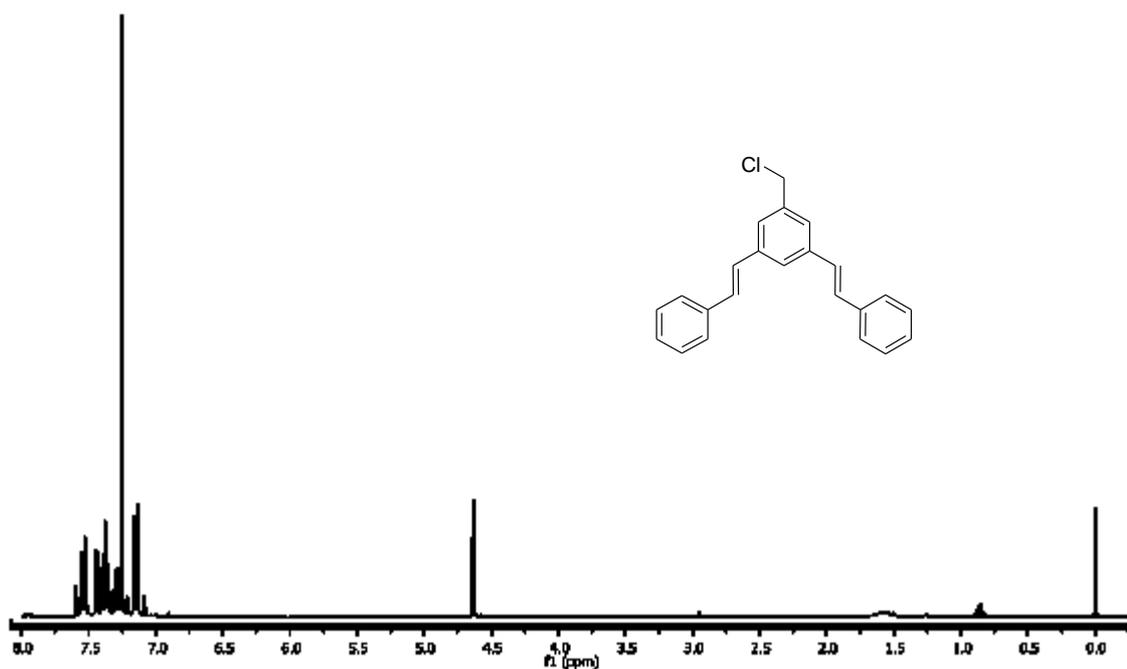


Espectro de IR del compuesto 123

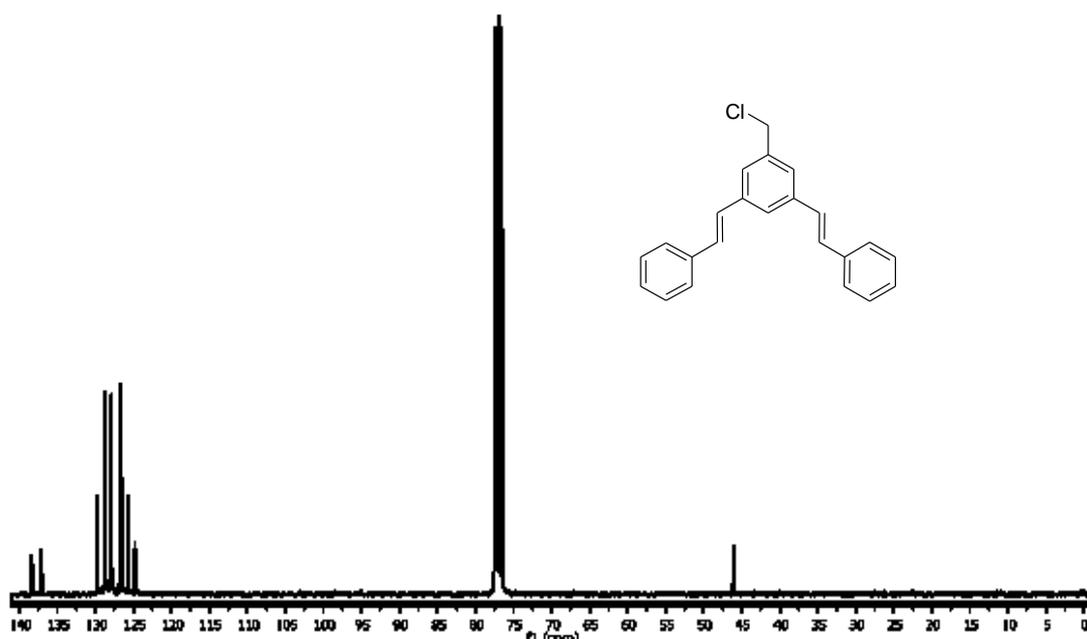


Espectro de UV-vis del compuesto 123

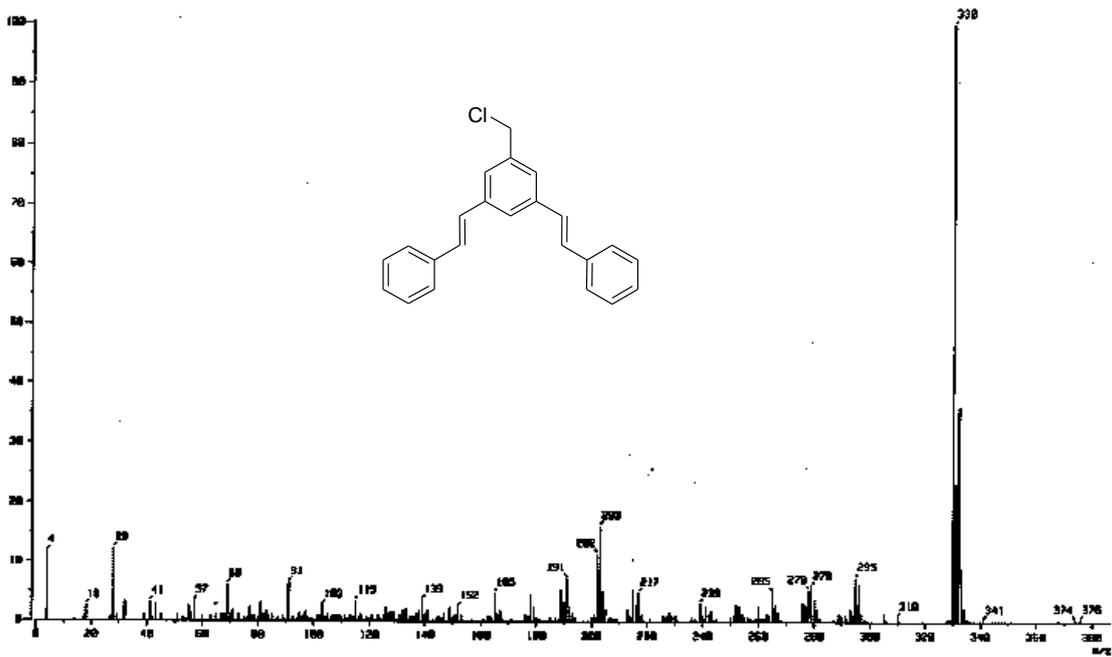
10.3. 5-CLOROMETIL-(*E,E*)-1,3-DIESTIRILBENCENO 124



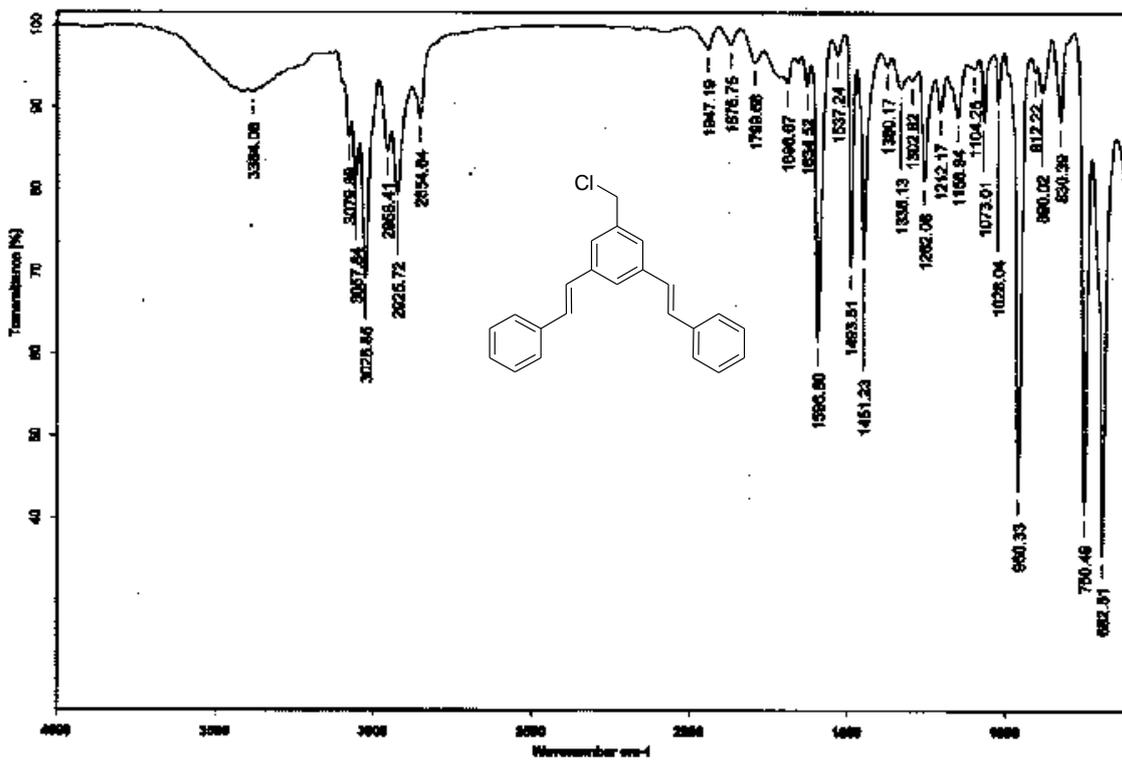
Espectro de RMN de ^1H del compuesto 124



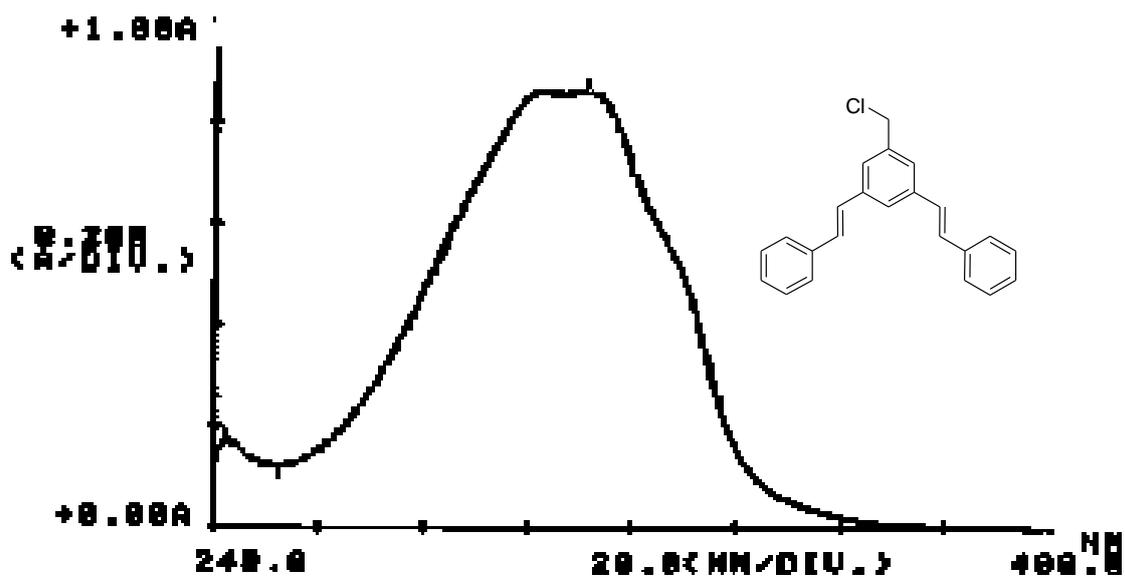
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 124



Espectro de masas del compuesto 124

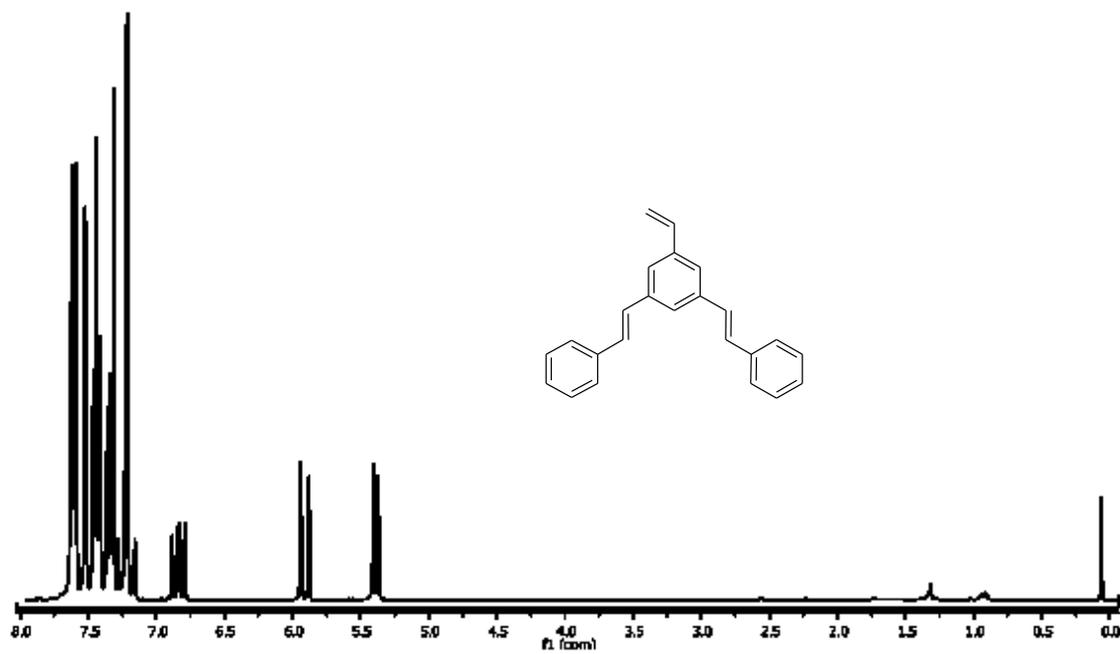


Espectro de IR del compuesto 124

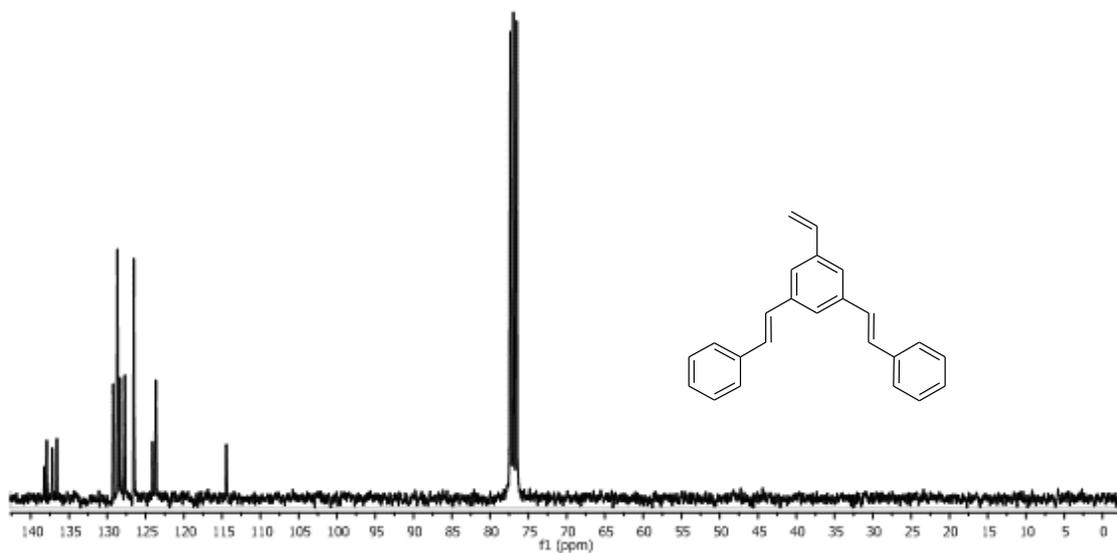


Espectro de UV-vis del compuesto 124

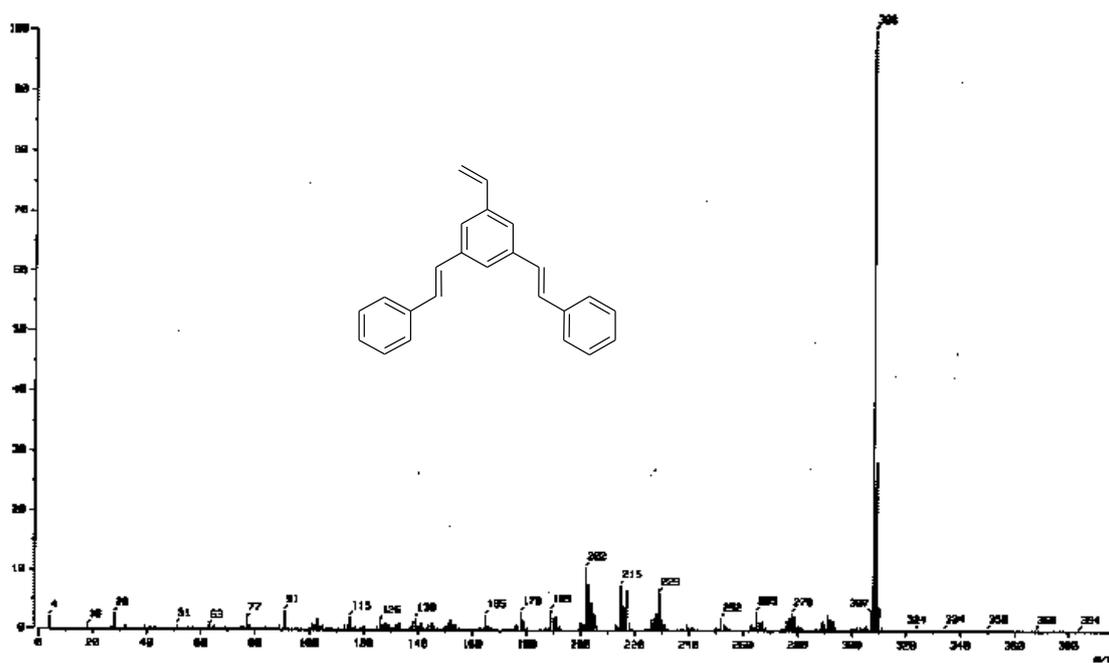
10.4. (E,E)-1,3-DIESTIRIL-5-VINILBENCENO 125



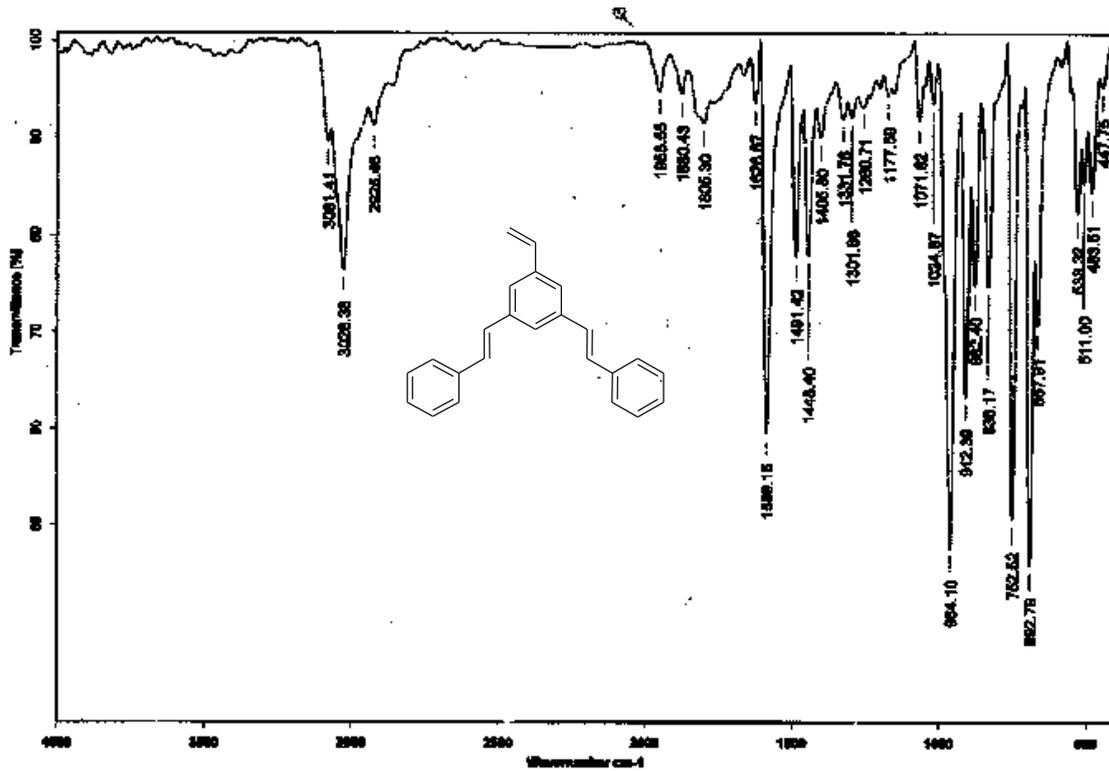
Espectro de RMN de ¹H del compuesto 125



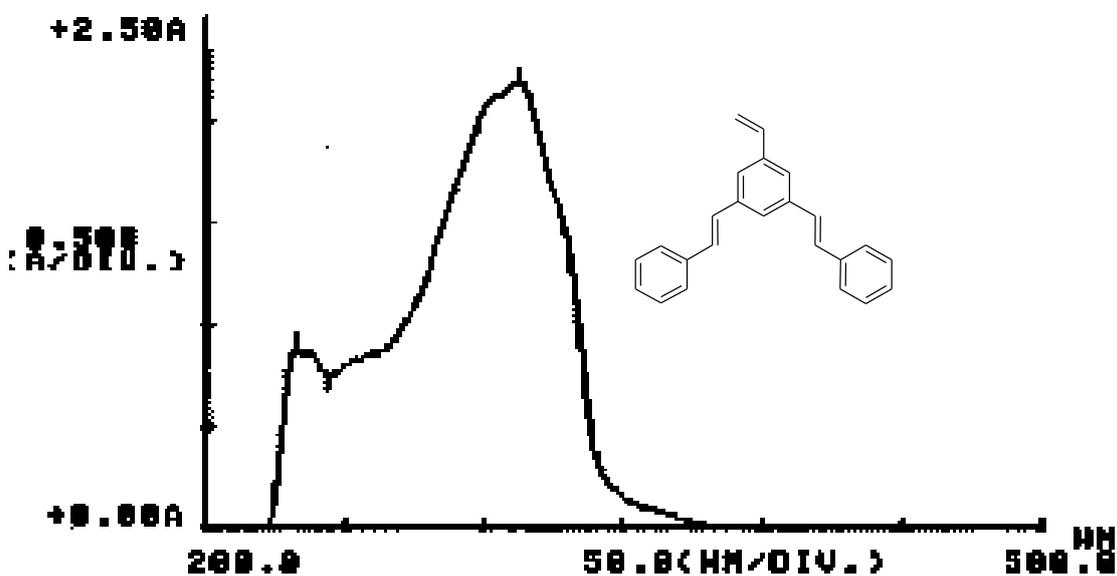
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **125**



Espectro de masas del compuesto **125**

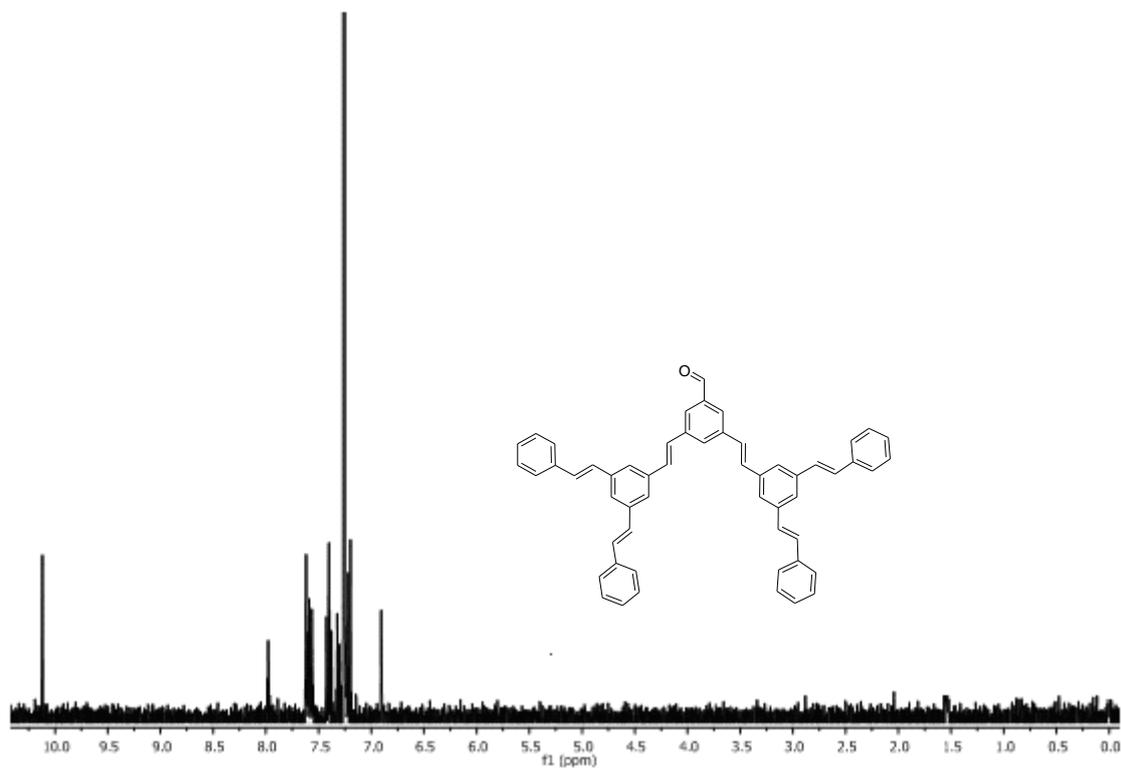


Espectro de IR del compuesto 125

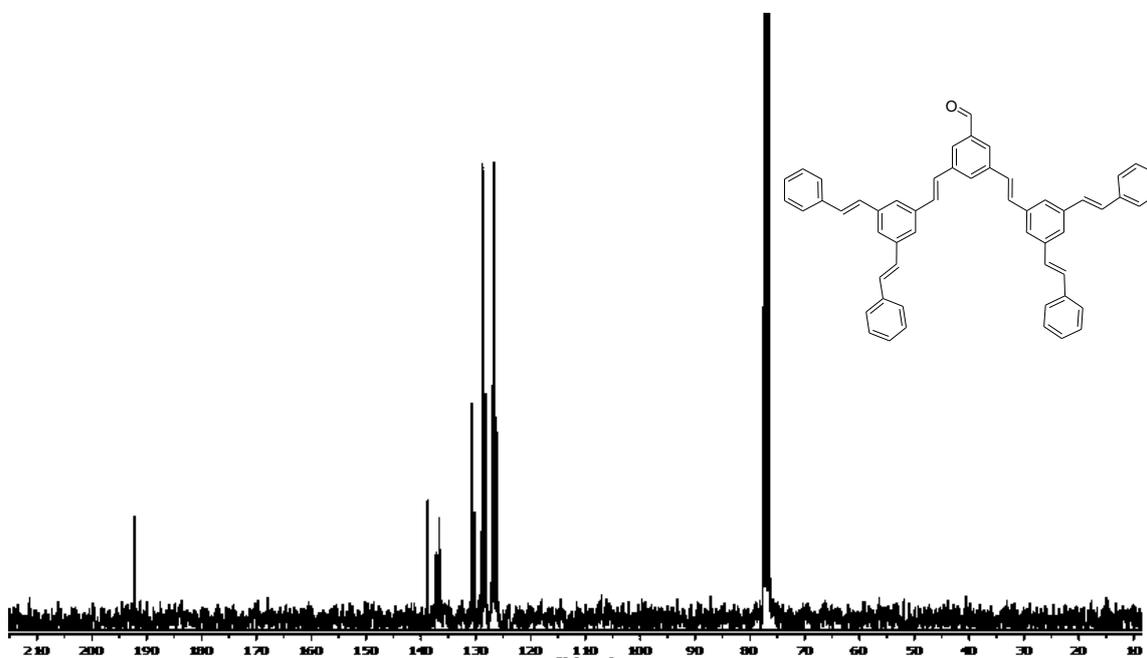


Espectro de UV-vis del compuesto 125

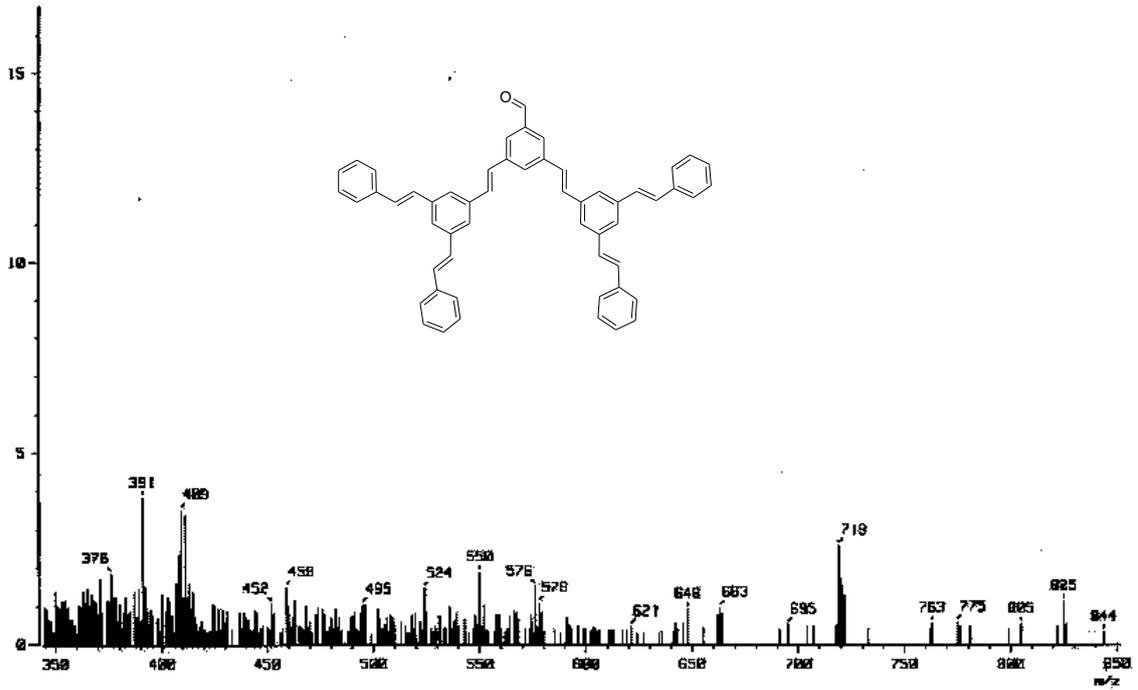
10.5. *(E,E)*-3,5-Bis(*(E,E)*-3,5-Diestirilestiril) BENZALDEHÍDO **126**



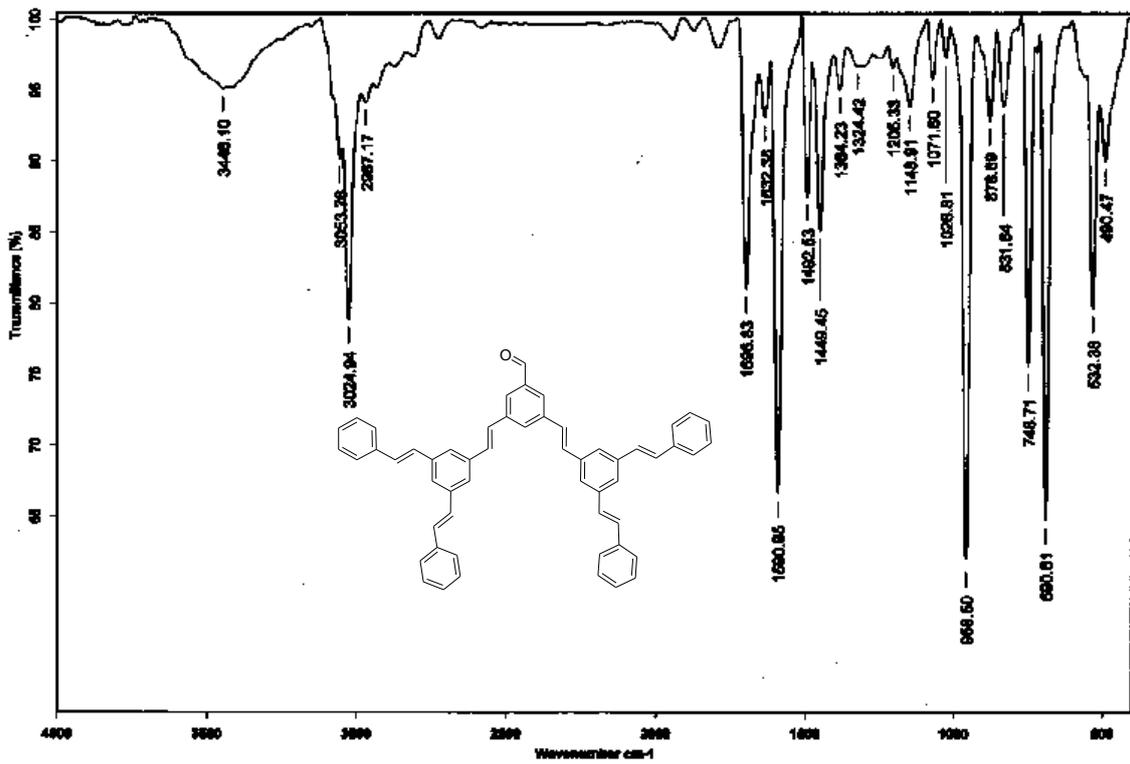
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **126**



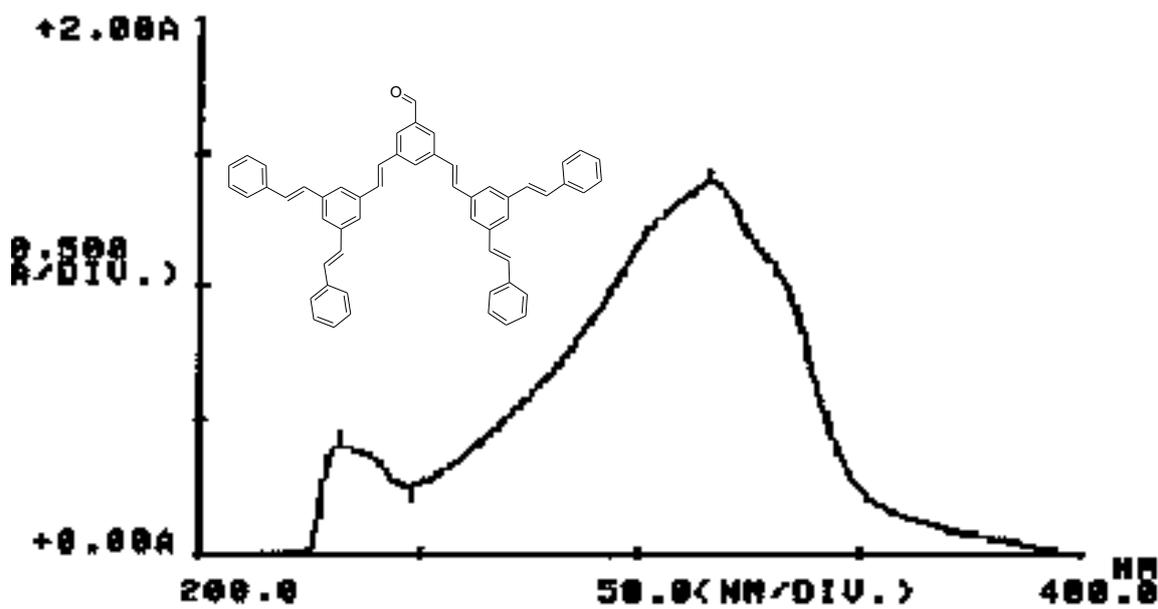
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **126**



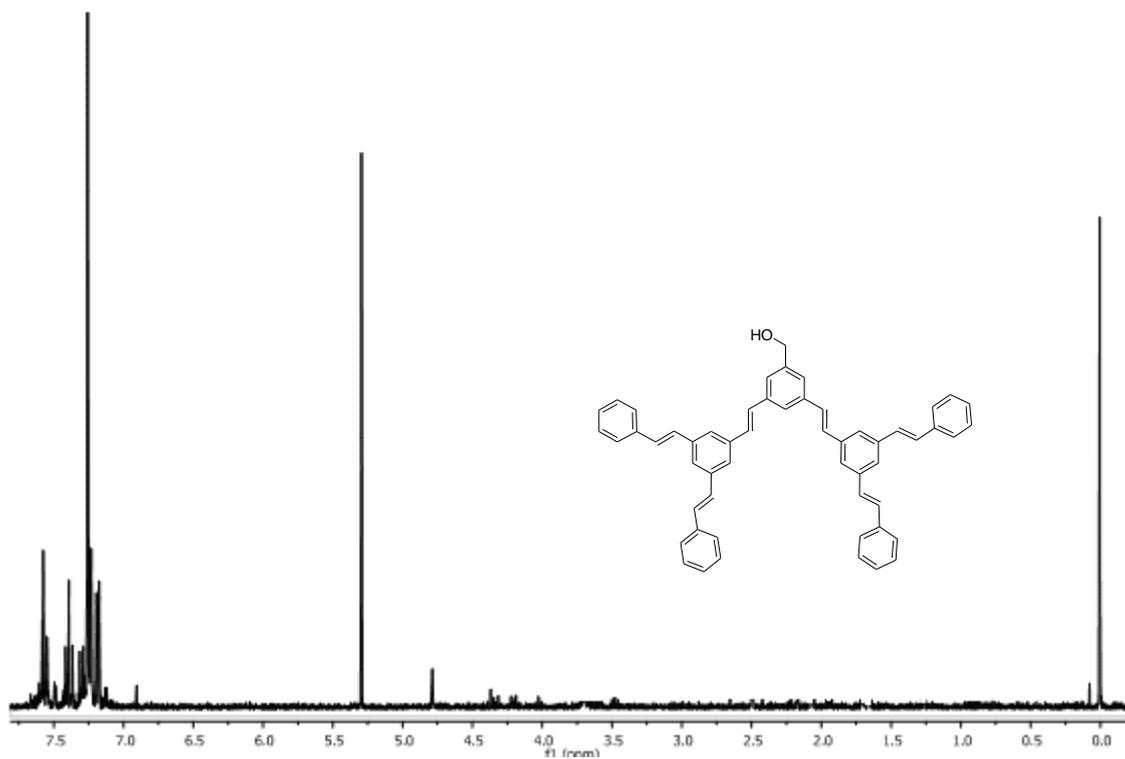
Espectro de masas del compuesto 126

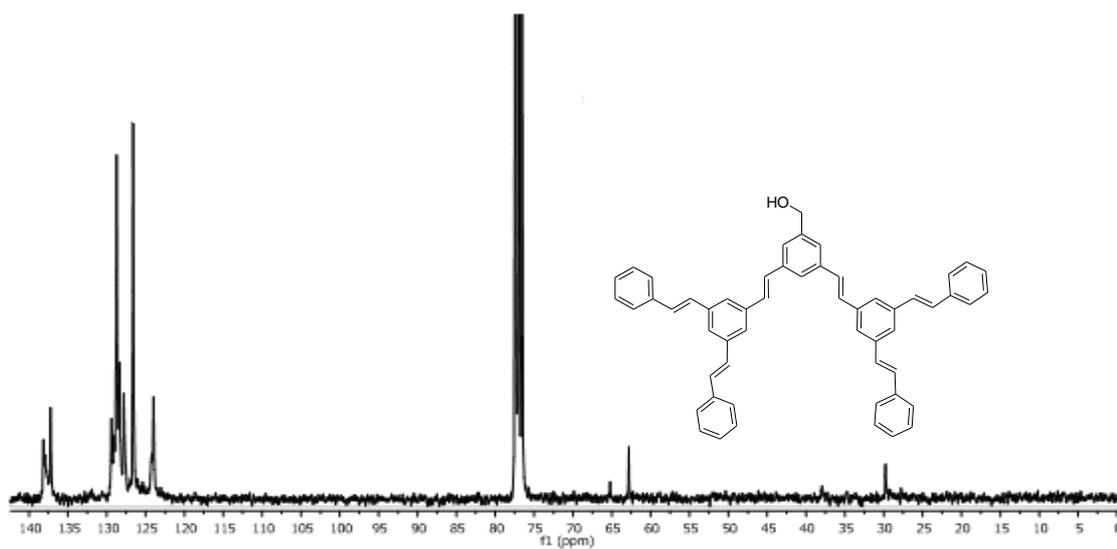


Espectro de IR del compuesto 126

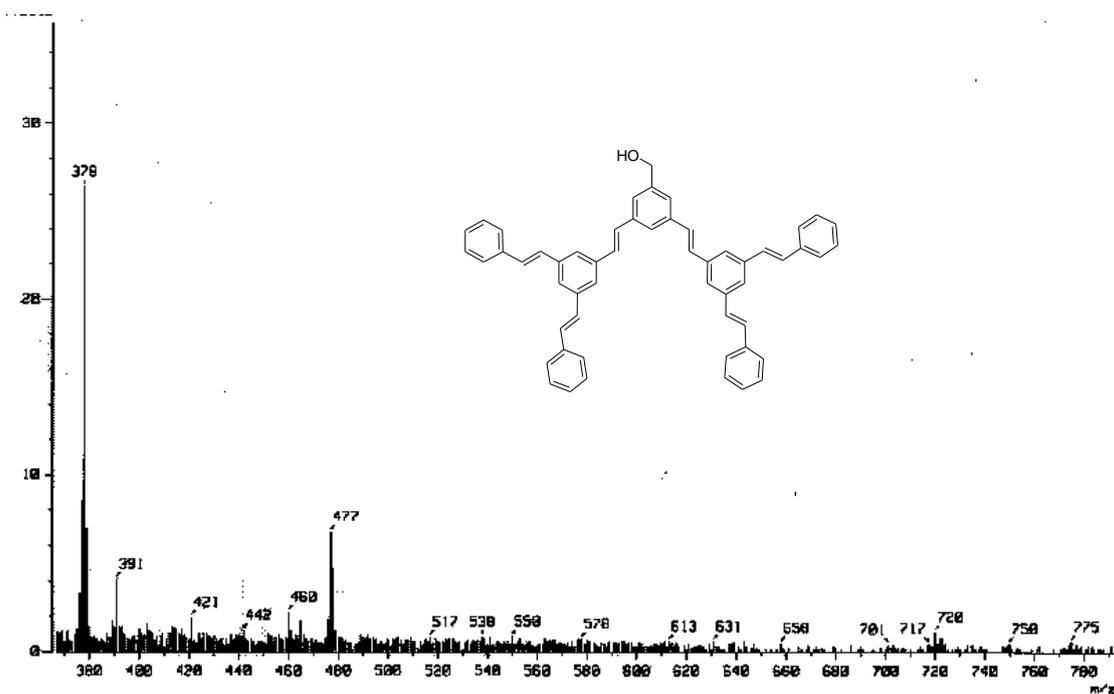


10.6. ((*E,E*)-3,5-Bis((*E,E*)-3,5-DIESTIRILESTIRIL)FENIL)METANOL 127

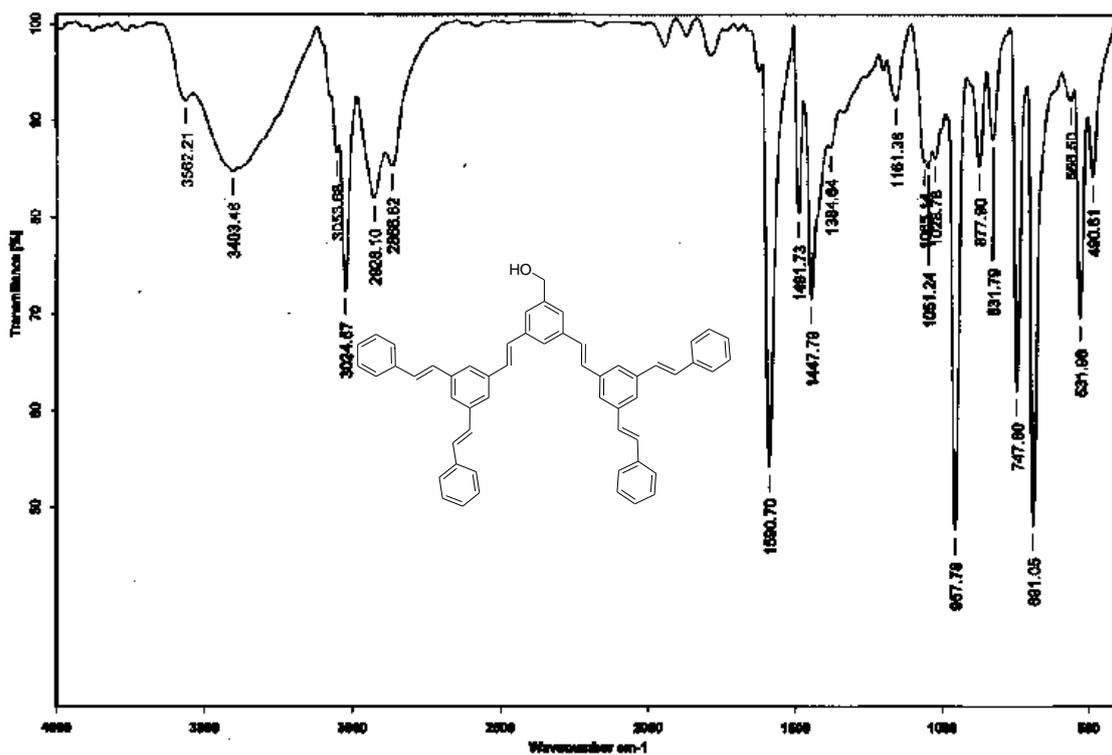




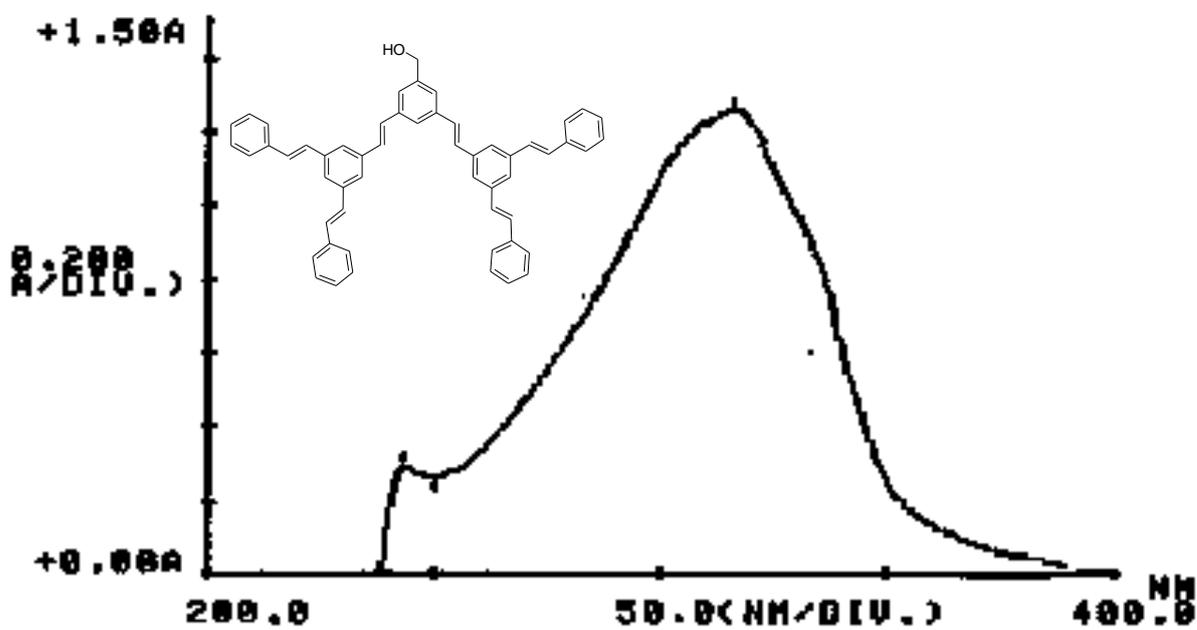
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **127**



Espectro de masas del compuesto **127**

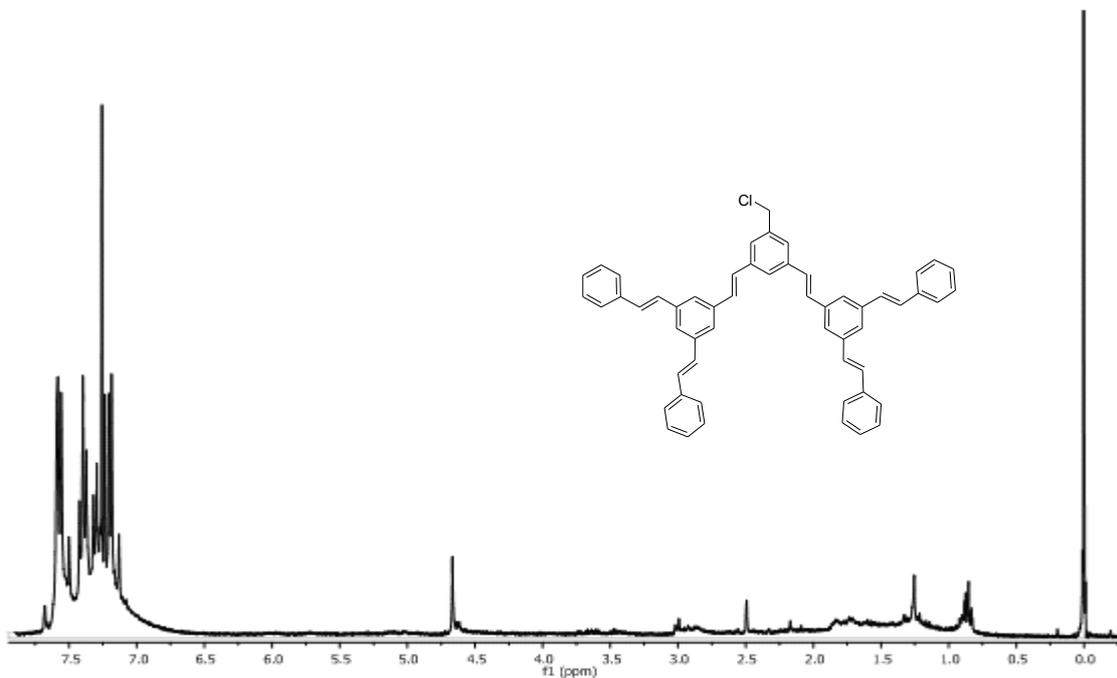


Espectro de IR del compuesto 127

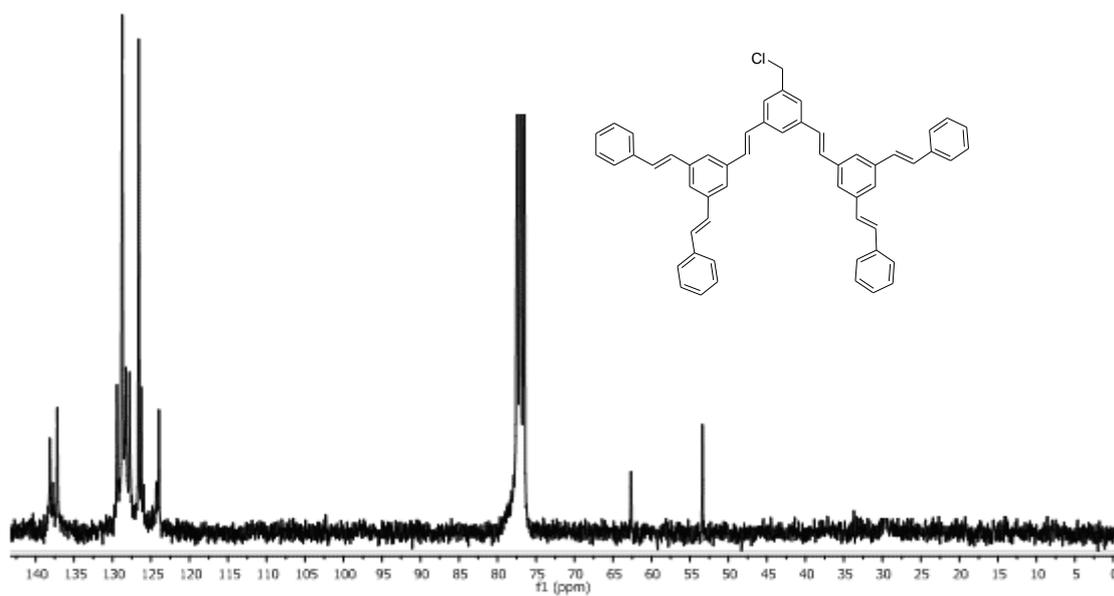


Espectro de UV-vis del compuesto 127

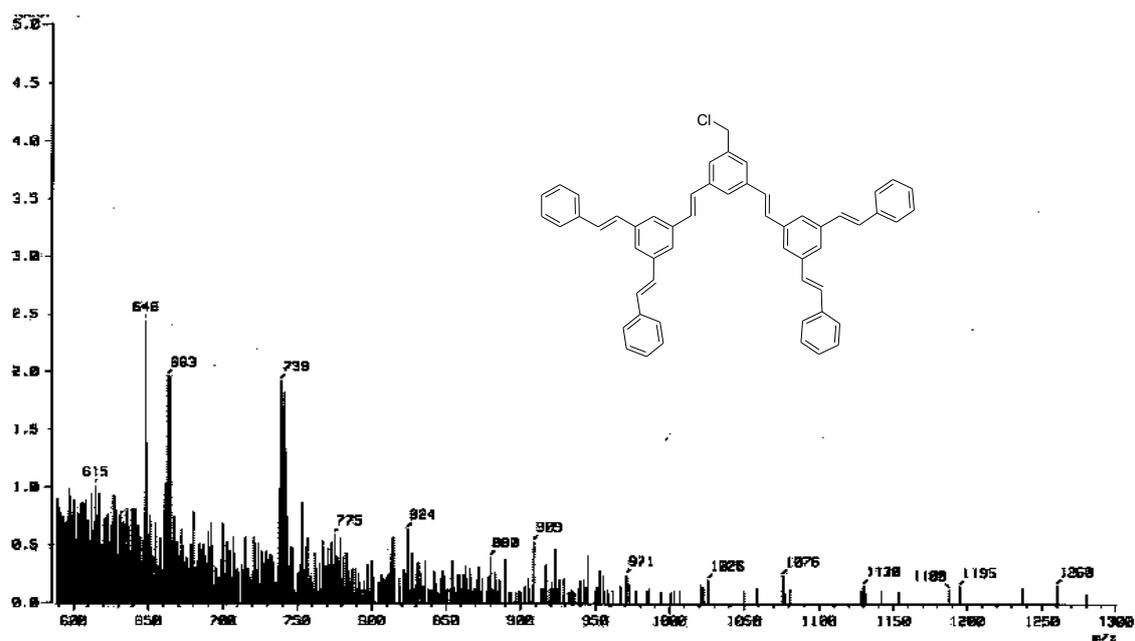
10.7. 5-CLOROMETIL-(*E,E*)-3,5-BIS((*E,E*)-1,3-DIESTIRILESTIRIL)BENCENO 128



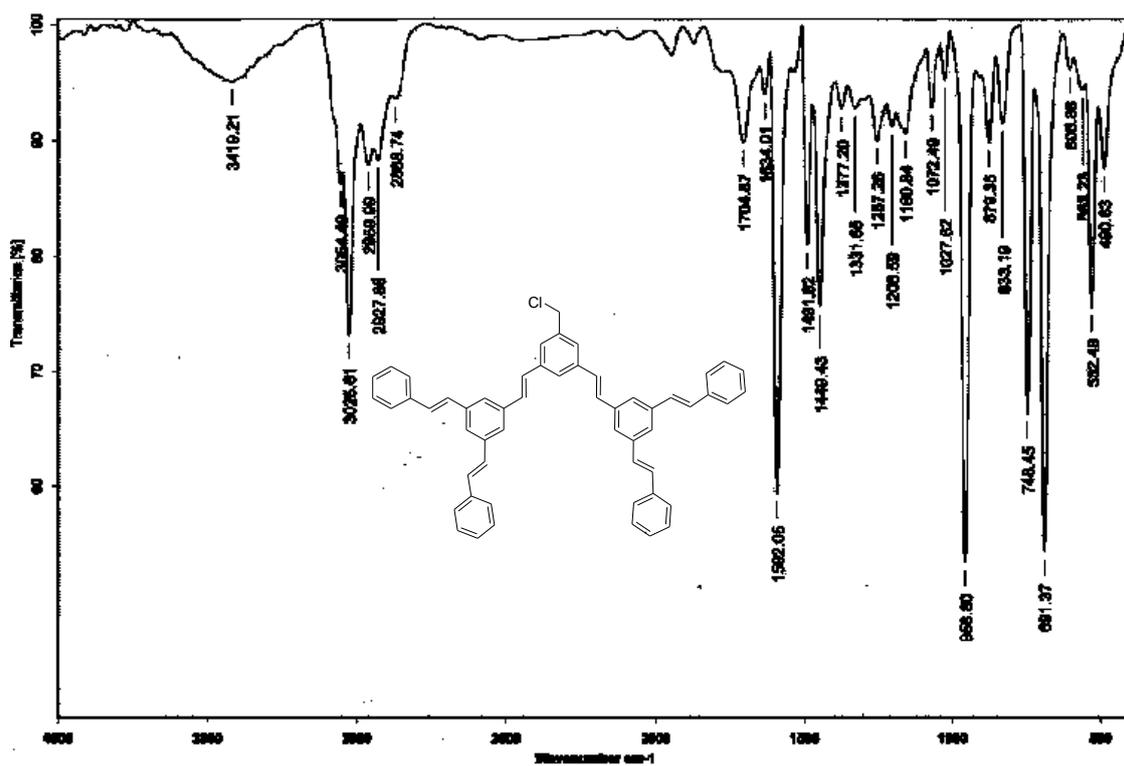
Espectro de RMN de ¹H del compuesto 128



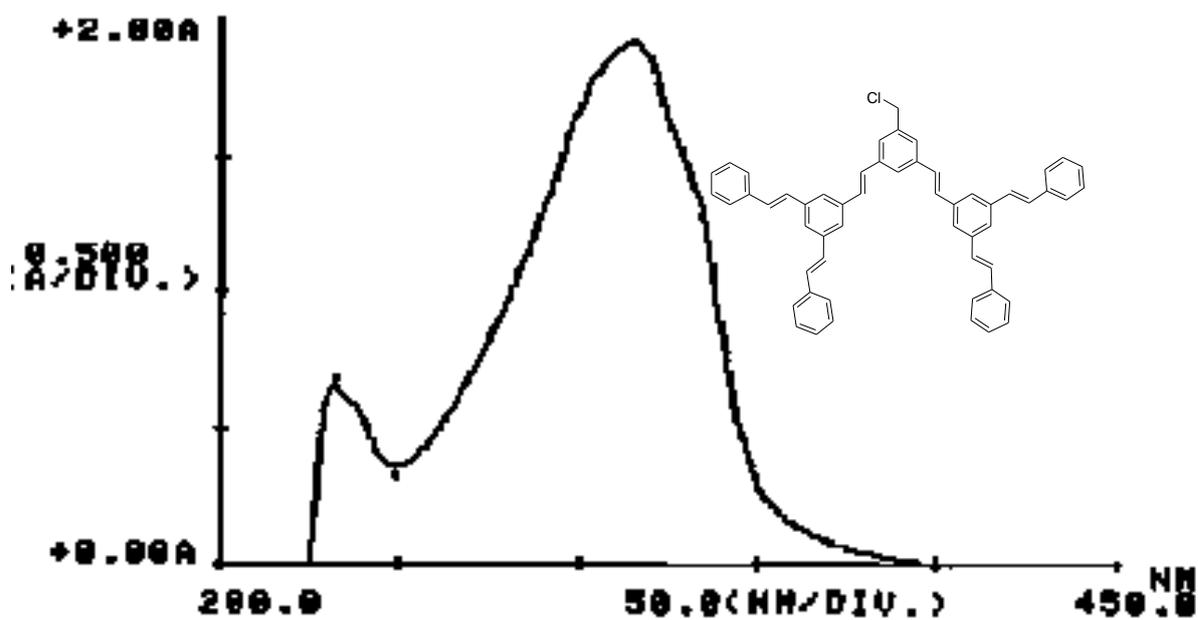
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 128



Espectro de masas del compuesto 128

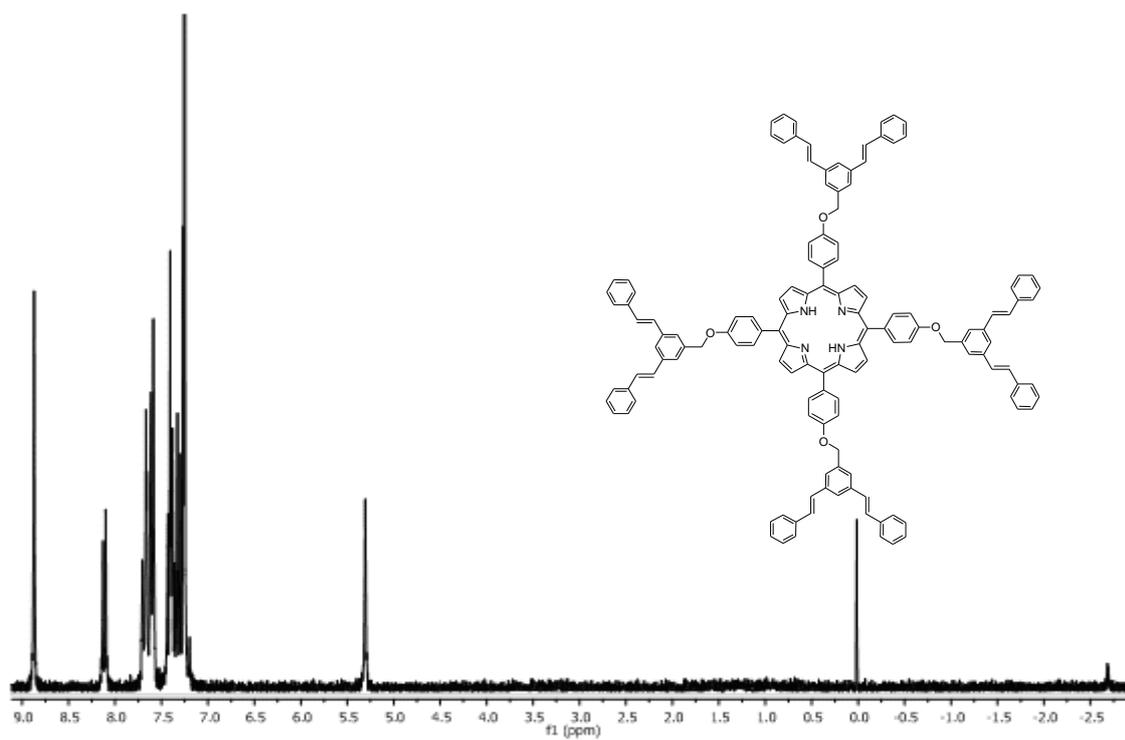


Espectro de IR del compuesto 128

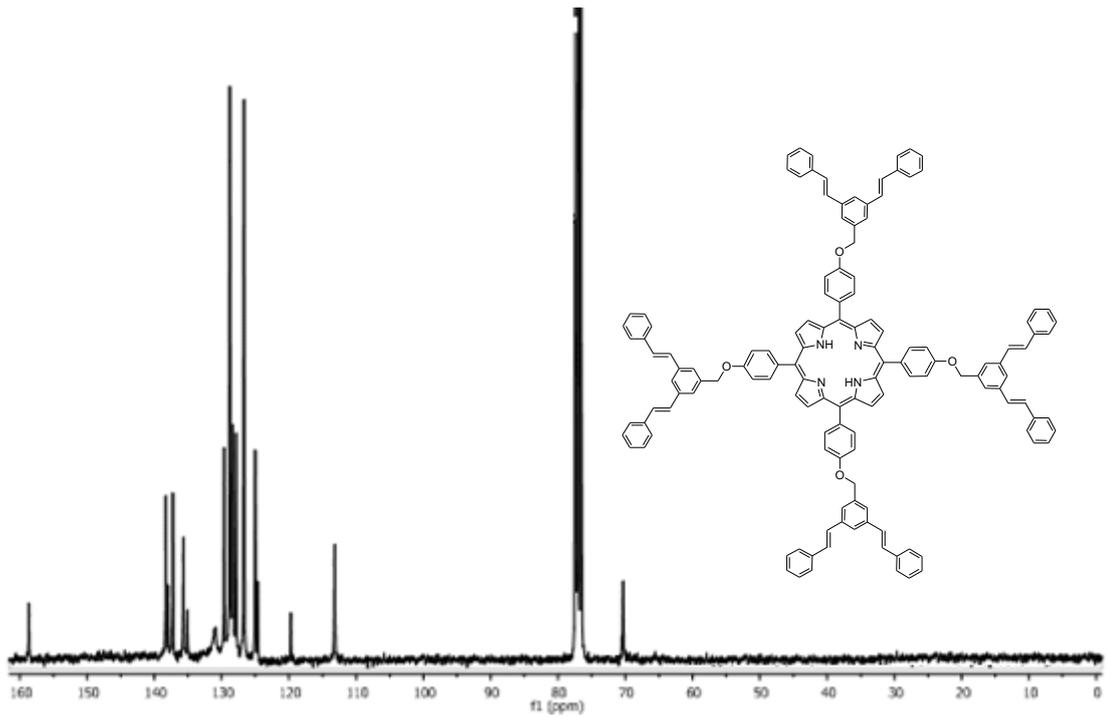


Espectro de UV-vis del compuesto 128

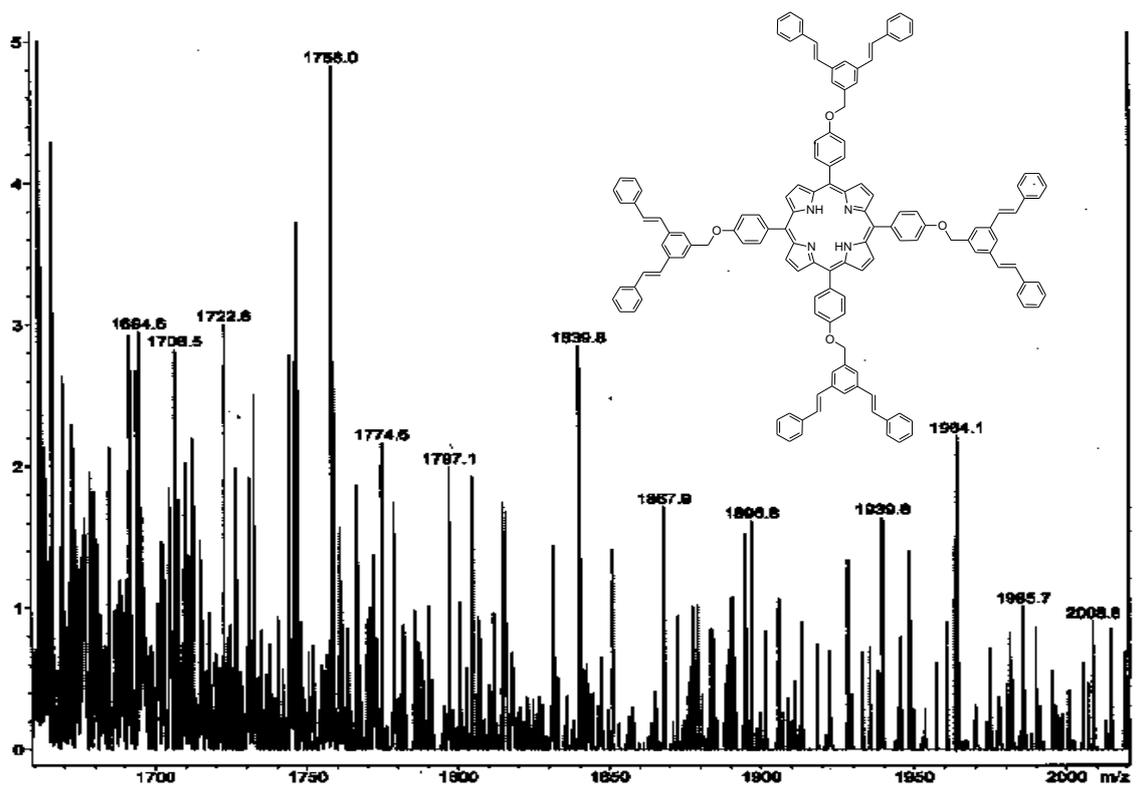
10.8. SÍNTESIS DEL DENDRÍMERO DE PRIMERA GENERACIÓN 130



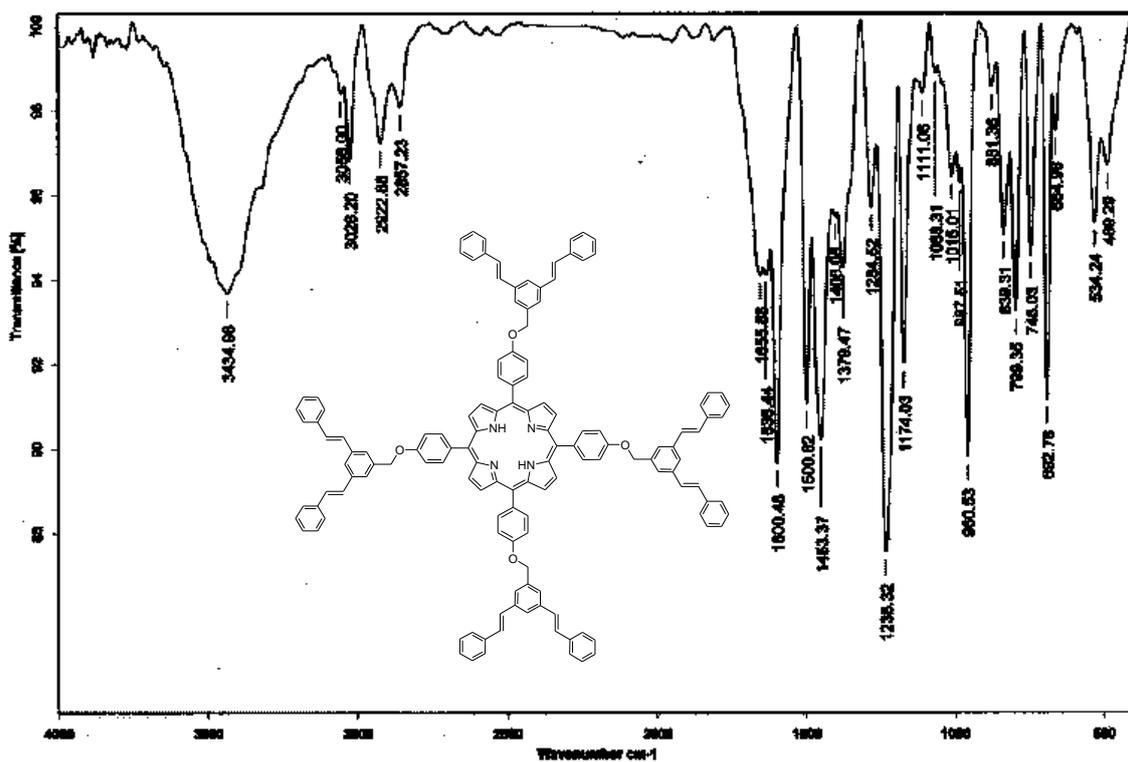
Espectro de RMN de ¹H del compuesto 130



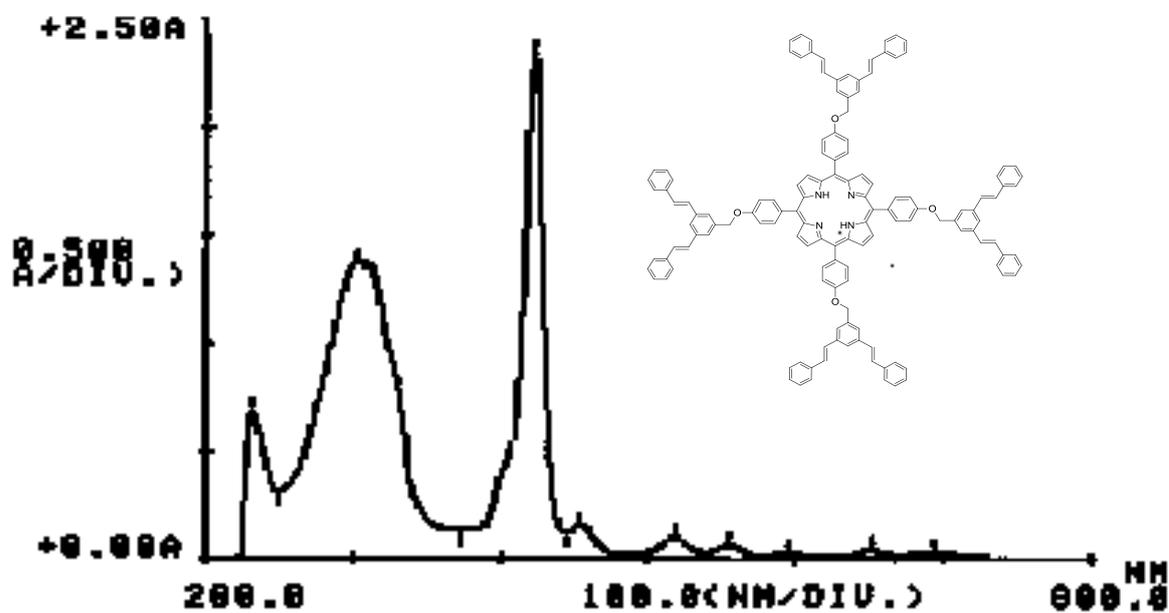
Especto de RMN de ^{13}C del compuesto **130**



Espectro de masas del compuesto **130**

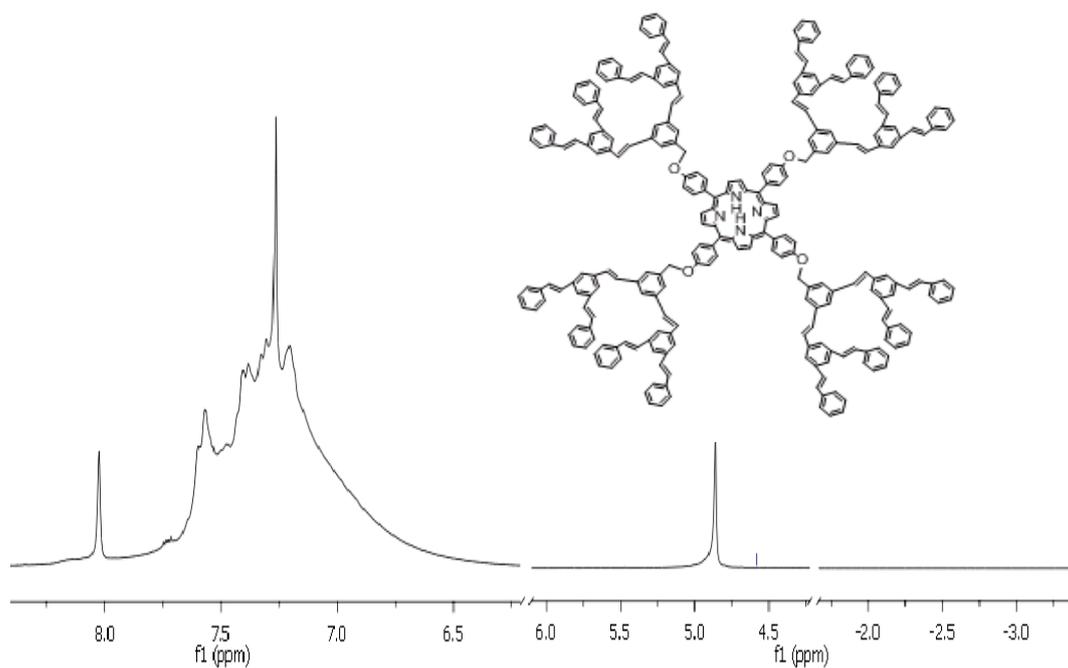


Espectro de IR del compuesto 130

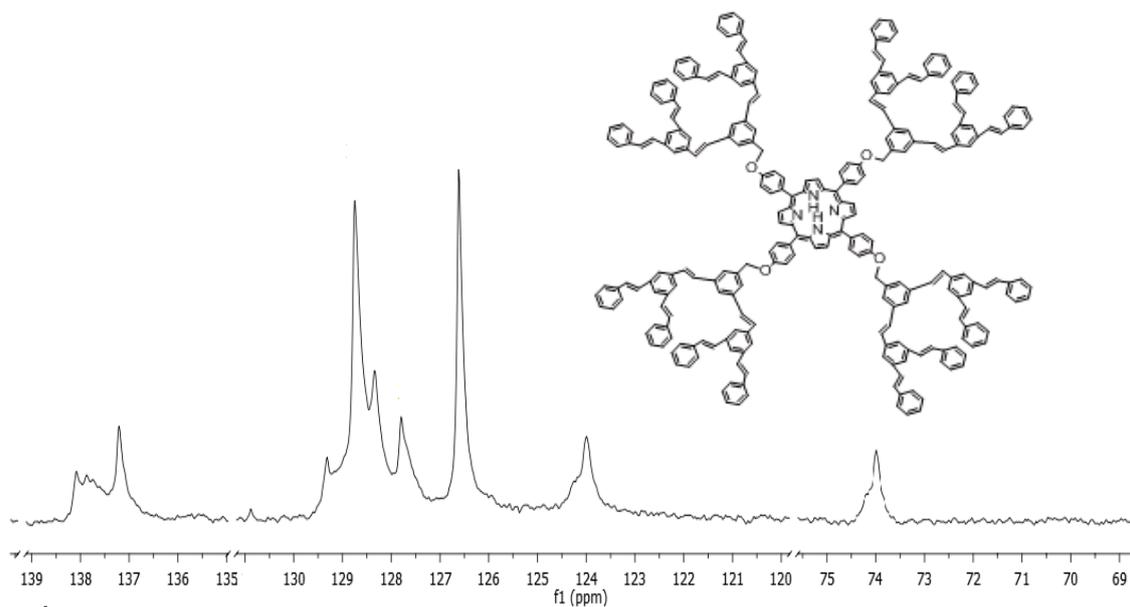


Espectro de UV-vis del compuesto 130

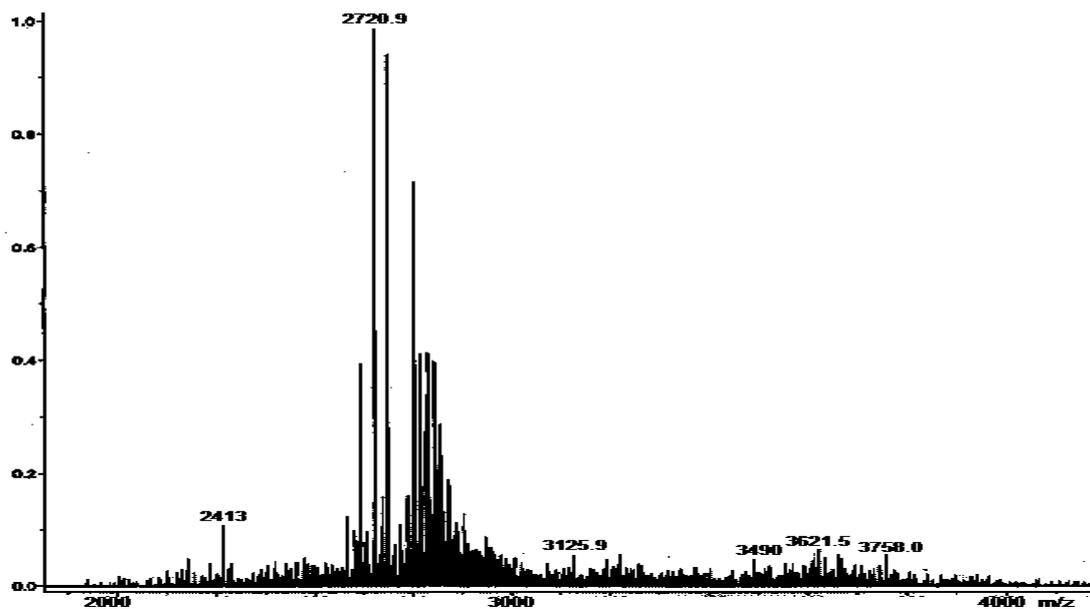
10.9. SÍNTESIS DEL DENDRÍMERO DE SEGUNDA GENERACIÓN 131



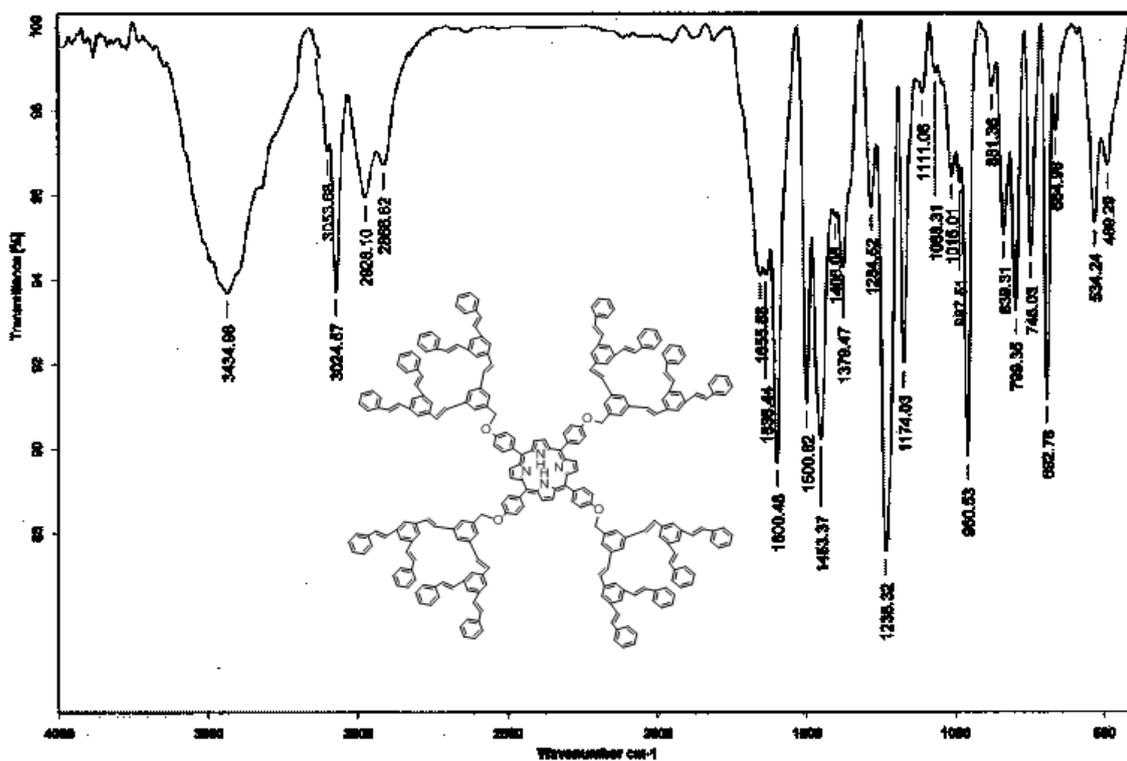
Espectro de RMN de ¹H del compuesto 131



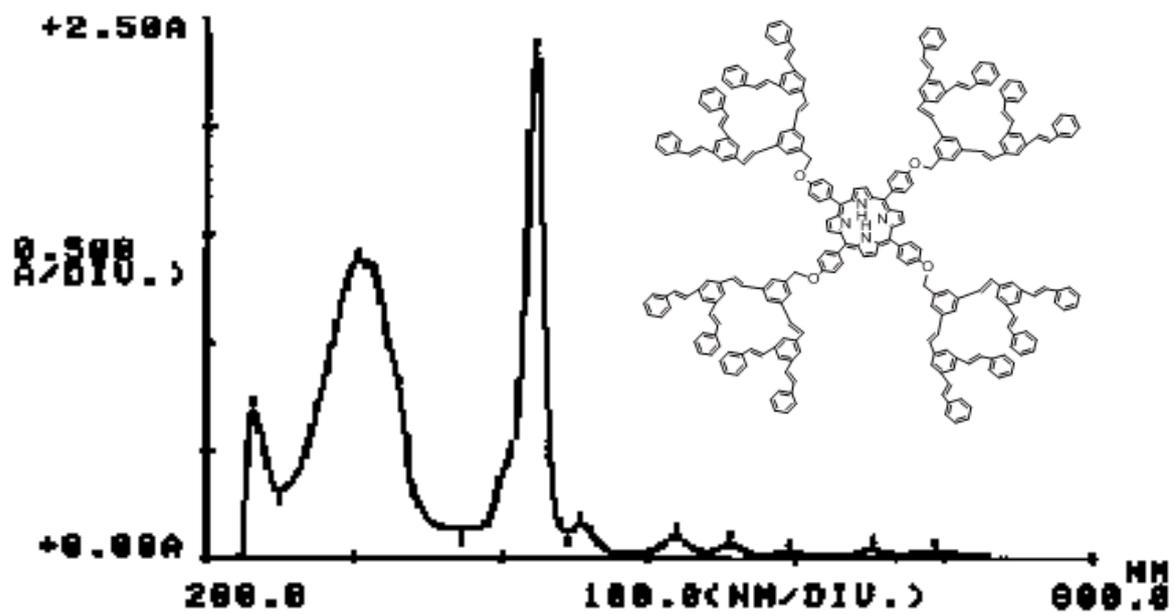
Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 131



Espectro de masas del compuesto 131



Espectro de IR del compuesto 131



Espectro de UV-vis del compuesto 131