



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS FLUORESCENTES CON SISTEMAS
 π -CONJUGADOS (OPV) CON MOLÉCULAS CENTRO AL
RESORCINARENO Y AL FULERENO C₆₀**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

IRINA VICTOROVNA LIJANOVA



TUTOR: Dr. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA

2008

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

DEDICATORIAS

A toda mi gran familia y especialmente a mis hijos: Miroslava y Vicente.

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Marcos Martínez García**, por su gran apoyo, brindado constantemente, por su valioso tiempo y enorme paciencia, dados para desarrollar este proyecto.

A la **Dra. Patricia Guardarrama Acosta**, por sus importantes sugerencias en transcurso de este trabajo.

A la **DGAPA** proyecto numero IN211408.

Al **CONACYT** por la beca otorgada.

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

Especialmente María de las Nieves Zavala
María del Rocío Patiño
María del Carmen Márquez
Elizabeth Huerta
Eréndira García
Héctor Ríos García
Simón Hernández
Javier Pérez
Luis Velasco.

A Dra. Ivana Moggio y Dr. Eduardo Aries del Centro de Investigación en Química Aplicada (Saltillo), por todos los estudios opto-electrónicos, realizados para el proyecto.

A los Drs. José Luis Maldonado y Gabriel Ramos Ortiz del Centro de Investigaciones en Óptica (León), por sus estudios de óptica no lineal.

Al Honorable Jurado por sus valiosos comentarios en la revisión de la tesis.

A mis compañeros del laboratorio 6 del Instituto de Química: Isabel Reyes Valderrama, Jacob Flores Maturano, Jorge Domínguez Chavez, por su apoyo y amistad.

A mi abuela, gracias por darme su amor para toda la vida.

A mi mamá, maestra Luibov Likhanova, por ser la mejor maestra de todas, las que conozco.

A Dra. Natalya Likhanova, mi hermana y mejor amiga en la vida, por alentarme en esta aventura.

A mis hijos, Miroslava y Vicente, por ser comprensivos y por darme su amor incondicional.

ARTÍCULOS Y CONGRESOS PRODUCTOS DEL PROYECTO

Dendrímeros de primera y segunda generación tipo estrella

- Irina Victorovna Lijanova, Ivana Moggio, Eduardo Arias, Vazquez G. R. A., Martínez G. M. Highly Fluorescent Dendrimers Containing Stilbene, and 4-Styrylstilbene with Resorcinarene Cores: Synthesis and Optical Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2007**, 7, 3607-3614.
- Martínez García M., Lijanova Irina, Dominguez Chavez J. G. Klimova Tatiana, Klimova Elena. Resorcinarene-Dendrimers. *Enciclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, **2008**, *in press*

Complejos supramoleculares; resorcinaren-dendrímeros y el fullereno C₆₀

- Lijanova I. V., Tatiana K. B., Martínez G. M. "Synthesis of OligoPhenylene Vinylene Dendrimers with Resorcinarene Core and their Supramolecular Complexes with Fullerene C₆₀" *Supramolecular Chemistry*. **2007**, 19(8), 655-662.
- Irina Victorovna Lijanova, Tatiana Klimova, Elena Klimova, Marcos Martínez G. Supramolecular Complexes between C-undecylresorcinarene- Oligophenylene vinylene -Dendrimers and Fullerene C₆₀. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **2008**, *in press*

Dendrímeros ramificados de primera y segunda generación

- Irina Victorovna-Lijanova, Maria I. Reyes-Valderrama, José-Luis Maldonado, Gabriel Ramos-Ortiz, Klimova Tatiana, Marcos Martínez-García Synthesis and Cubic Nonlinear Optical Behavior of Phenyl and Ferrocenyl-ended Resorcinarene-based Dendrimers, *Tetrahedron*. **2008**, 64, 4460-4467.
- Irina V. Lijanova, Ivana Moggio, Eduardo Arias, Tatiana Klimova, Marcos Martínez-García Resorcinarene-Dendrimers with Stilbene Moieties for Optoelectronics. *Tetrahedron*. **2008**, *aceptado*

Publicaciones en Congresos

- Irina Lijanova, Tatiana K., Elena K., Marcos M. G. Supramolecular Complexes between C-undecylresorcinarene- Oligophenylenevinylene -Dendrimers and Fullerene C₆₀. *International Workshop on Fullerenes*. St. Petersburg. Russia, del 28 al 5 de Julio **2007**.

- Irina Lijanova, Tatiana K., Elena K., Ivana M., Eduardo A., Marcos M. Síntesis de dendrímeros con una alta fluorescencia con oligo(fenilenovinileno) y resorcinarenos como moléculas centro. Sociedad Química de México Guadalajara Jalisco. **2007**.
- Domínguez Ch. J. G., Lijanova I. V, Klimova T. B, Martínez G. M. Dendrimers and Their Supramolecular Complexes with Fullerene C₆₀, ISMSC Conference 2008, July 12-18, Las Vegas, Nevada, USA, **2008**.
- Martínez García M, Lijanova Irina, Dominguez Chavez J.G., Klimova Tatiana, Klimova Elena, Synthesis and Cubic Nonlinear Optical Behavior of Phenyl and Ferrocenyl-ended Resorcinarene-based Dendrimers. XVII Internacional Materials Research Congress, August 17-21. Cancún México, **2008**.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	I
Summary	IV
Índice de compuestos sintetizados	VII
Lista de abreviaturas	IX
CAPÍTULO 1. – OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2. – ANTECEDENTES	2
2. 1. Sistemas π-conjugados	2
2.1.1. Síntesis de sistemas π-conjugados	4
2.1.2. Electroluminiscencia	9
2.1.3. Conductividad eléctrica	11
2.1.4. Polímeros conjugados	13
2.1.5. Electroluminiscencia en polímeros conjugados	14
2.1.6. Diodos electroluminiscentes orgánicos	15
2. 2. Dendrímeros	21
2.2.1. Aplicaciones	29
2. 3. Macrocíclos	34
2.3.1. Calixarenos	36
2.3.2. Resorcinarenos	38
2.3.3. Resorcinaren-dendrímeros	44
2.3.4. Aplicaciones	50
2.4. Fullerenos	53
2.4.1. Fulleren-dendrímeros	56
2.4.2. Complejos supramoleculares con fullereno C₆₀	59
CAPÍTULO 3. – DISCUSIÓN DE RESULTADOS	67
3.1. Síntesis de dendrones lineales de primera generación	67
3.2. Síntesis de dendrones lineales de segunda generación	75

3.3. Síntesis de dendrones ramificados de primera generación	83
3.4. Síntesis de dendrones ramificados de segunda generación	88
3.5. Síntesis de resorcinarenos	94
3.6. Síntesis de dendrímeros	98
3.6.1. Metodología general de acoplamiento entre dendrones y resorcinarenos	98
3.6.2. Síntesis de dendrímeros tipo estrella de primera generación 25-27	98
3.6.3. Síntesis de dendrímeros tipo estrella de segunda generación 28-30	103
3.6.4. Síntesis de dendrímeros tipo cascada de primera generación 31-33	107
3.6.5. Síntesis de dendrímeros tipo cascada de segunda generación 34-36	113
3.7. Formación de complejos supramoleculares	118
3.8. Síntesis de dendrímeros con el fullereno C₆₀, como molécula centro	123
3.8.1. Funcionalización del fullereno C₆₀	123
3.8.2. Síntesis de dendrímeros con el fullereno C₆₀, como centro, y brazos dendríticos tipo estrella de primera y segunda generación 48, 49	127
3.8.3. Síntesis de dendrímeros con el fullereno C₆₀, como centro, y brazos dendríticos tipo cascada de primera y segunda generación 50, 51	129
3.9. Propiedades opto-electrónicas	132
3.9.1. Espectroscopia de UV-vis de los dendrones	131
3.9.2. Espectroscopia de UV-vis de los dendrímeros tipo estrella	134
3.9.3. Espectroscopia de emisión de UV de los dendrímeros tipo estrella	137
3.9.4. Espectroscopia de UV-vis de los dendrímeros tipo cascada	139
3.9.5. Estudios de microscopia de fuerza atómica	145
3.9.5. a) Dendrímeros tipo estrella de primera y segunda generación	145
3.9.5. b) Dendrímeros tipo cascada de primera y segunda generación	147
3.9.6. Determinación de las propiedades ópticas de tercer orden	148
CAPÍTULO 4. - CONCLUSIONES	150
CAPÍTULO 5. - DESARROLLO EXPERIMENTAL	152
5.1. Equipo utilizado	152

5.2. Reactivos y disolventes	153
5.3.1. Síntesis de dendrones lineales	155
5.3.2. Síntesis de dendrones ramificados	162
5.4. Síntesis de los macrociclos (resorcinarenos)	169
5.5. Síntesis de dendrímeros	172
5.5.1. Síntesis de dendrímeros tipo estrella de primera generación 25-27	172
5.5.2. Síntesis de dendrímeros tipo estrella de segunda generación 28-30	175
5.6.1. Síntesis de dendrímeros tipo cascada de primera generación 31-33	178
5.6.2. Síntesis de dendrímeros tipo cascada de segunda generación 34-36	182
5.7. Complejos supramoleculares	186
5.8. Síntesis de los derivados del fullereno C₆₀	189
5.9. Síntesis de los fuleren-dendrímeros	192
5.9.1. Síntesis de fuleren-dendrímeros con brazos dendríticos tipo estrella 48, 49	193
5.9.2. Síntesis de fuleren-dendrímeros con brazos dendríticos tipo cascada 50, 51	195
CAPÍTULO 6. - BIBLIOGRAFÍA	197

RESUMEN

En la síntesis de nanoestructuras es de gran importancia planificar detalladamente todas y cada una de las etapas de síntesis para obtener nuevas nanomoléculas, si lo que se intenta obtener es una nueva estructura que presente propiedades físico-químicas bien definidas. Para lograr este objetivo los dendrímeros son excelentes candidatos, ya que permiten realizar modificaciones en las tres partes que los constituyen y son; el centro, las ramificaciones o brazos dendríticos y la periferia. En los dendrímeros los brazos dendríticos o ramificaciones tienen un rol importante ya que aportan básicamente las propiedades físico-químicas de todo el sistema dendrítico. El centro debe ser multifuncional y bien diseñado para obtener dendrímeros de un alto peso molecular, evitando los impedimentos estéricos. Y finalmente la periferia deberá ser tal, que permita la solubilidad de las nuevas nanoestructuras.

En la bibliografía se han reportado dos métodos para la síntesis de dendrímeros: el divergente y el convergente, los cuales tienen como diferencia principal la forma en que se obtienen los dendrímeros, en el método divergente el crecimiento se realiza del centro hacia la periferia y en el método convergente el crecimiento se realiza de la periferia hacia el centro. El método convergente para la síntesis de las estructuras dendríticas es el mejor, debido a que durante la síntesis de las nuevas moléculas se tiene el control en cada etapa de la síntesis y la nanoestructura no presenta defectos.

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de nuevos dendrímeros fluorescentes, los cuales presentan como moléculas centro al resorcinareno y al fulereno C_{60} . Estas nuevas nanomoléculas tienen una estructura bien definida, tridimensional, ramificada y un centro multifuncional, en las ramificaciones se presentan moléculas de estireno (OPV) oligo(*p*-fenilenvinileno) y en la periferia grupos fenílicos. Debido a la alta conjugación que presentan éstas nuevas nanoestructuras, estas poseen propiedades fluorescentes así como propiedades opto-electrónicas.

La síntesis de los nuevos dendrímeros se realizó empleando diferentes reacciones de activación y acoplamiento tales como: acoplamientos tipo Heck entre alquenos y bromuros aromáticos y *O*-alquilaciones tipo Williamson, reacciones tipo Wittig para obtener alquenos terminales, y reacciones intermediarias de activación tales como: reducciones y halogenaciones. Los centros de los dendrímeros se obtuvieron mediante una reacción de ciclización de resorcinol y diferentes aldehídos.

Para obtener el fulereno C₆₀ funcionalizado como centro de los dendrímeros, se realizó una reacción de ciclopropanación a partir de un compuesto diazo.

Inicialmente se realizó la síntesis de los dendrones lineales a partir de 4-bromobenzaldehído, obteniéndose dendrones de dos generaciones. De igual manera se realizó la síntesis de los dendrones ramificados a partir de 3,5-dibromobenzaldehído, obteniéndose también dendrones de dos generaciones. Para obtener los dendrones exclusivamente con una isomería *trans* se eligió la reacción tipo Heck, lo que permitió tener sólo el estereoisómero, *trans*, como producto final.

Por otra parte, se sintetizaron tres resorcinarenos con diferentes grupos sustituyentes en la parte inferior del macrociclo, empleando para esto la reacción de ciclización entre el resorcinol y tres aldehídos: hexanal, hidrocinnamalaldehído y dodecanal en etanol y ácido clorhídrico. Los resorcinarenos poseen una estructura cíclica tetramérica. Durante su síntesis es posible obtener cinco diferentes conformeros: “silla”, “bote”, “corona”, “silla de montar” y “diamante”. Sin embargo, como se emplearon aldehídos de alto peso molecular, se logró obtener únicamente el conformero de “corona” con los ocho grupos hidroxilos hacia arriba; esto permitió que no existieran impedimentos estéricos cuando se obtuvieron los dendrímeros respectivos. Los resorcinarenos también han tenido gran impacto en la química supramolecular, por poseer una cavidad de tamaño considerable y capaz de ser anfitrión de moléculas grandes, como el fulereno C₆₀.

La funcionalización de fulereno C₆₀ se realizó mediante la reacción de ciclopropanación del compuesto diazo con el fulereno C₆₀. La siguiente reacción fue una demetilación con BBr₃ en 1,2-diclorobenceno, lo que dio la posibilidad de desproteger y obtener dos grupos hidroxilos, capaces de reaccionar con los dendrones activados.

Los nuevos dendrímeros, tanto lineales como ramificados, presentaron una isomería *trans* y el centro dendrítico conservó su conformación de “corona”. Esto fue confirmado por los estudios de la resonancia magnética nuclear de protones.

Se realizó la formación de los complejos supramoleculares entre los dendrímeros obtenidos y fulereno C₆₀ con una relación 1:1, al disolver al fulereno C₆₀ y al dendrímero en tolueno. Esto fue confirmado por análisis elemental y por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹³C en estado sólido, observándose interacciones tipo π-π entre los brazos dendríticos de los dendrímeros y la nube electrónica del fulereno C₆₀.

Las propiedades opto-electrónicas fueron estudiadas mediante espectroscopía UV-vis de absorción y emisión, donde se comparó la relación entre la estructura dendrítica, tamaño y los grupos funcionales presentes, encontrándose que los dendrones y dendrímeros de segunda generación tienen desplazamientos batocrómicos significativos (más para los lineales que para los ramificados); también se observó que este desplazamiento batocrómico es menor cuando los anillos aromáticos están sustituidos en la posición *meta*, y que los dendrímeros obtenidos a partir del resorcinol y el hidrocinaldehído presentaban un mayor desplazamiento batocrómico de absorción y emisión, así como los mejores rendimientos cuánticos. Las propiedades de óptica no lineal (ONL) de tercer orden de los dendrímeros de primera generación ramificados, se midieron usando la generación de tercer armónico en película y el modelo de Maker-Fringer y nuevamente los mejores resultados se obtuvieron con los dendrímeros obtenidos a partir del resorcinol y el hidrocinaldehído.

Estos resultados permiten proponer a los nuevos dendrímeros constituidos por sistemas π -conjugados OPV y a los resorcinarenos como moléculas centro, como nuevos materiales para su posible aplicación como dispositivos opto-electrónicos tipo OLEDs (Organic Light Emitting diodes) (diodos orgánicos emisores de luz) o bien como ventanas inteligentes.

SUMMARY

In the synthesis of nanostructures it is very important to plan in detail each and every stage of synthesis to obtain new nanomolecules, if what is tried is to obtain a new structure that presents well defined physical and chemical properties. To obtain this objective the dendrimers are excellent candidates, because they allow to modify the three parts which conform it and these are: the center, the ramifications or dendritic arms and the periphery. In the dendrimers, the dendritic arms or ramifications have an important role, as they give basically the physical and chemical properties of all the dendritic system. The center must be multifunctional so that it allows, in one stage, to obtain high molecular weight dendrimers and that doesn't present steric hindrance. And finally the periphery must allow the solubility of the new nanostructures.

In the bibliography, two methods have been reported for the synthesis of dendrimers, the divergent and convergent approaches, which have as the main difference the form in which the dendrimers are obtained: in the divergent method the growth is done from the center to the periphery and in the convergent method the growth is from the periphery to the center. The convergent method for the synthesis of the dendrimers structures is the best, because during the synthesis of the new molecules, there is control of every stage of the synthesis and the nanostructure doesn't present defects.

In the present work, synthesis and characterization were made of new fluorescent dendrimers which present as center molecules resorcinarene and fullerene C₆₀. These new nanomolecules have a well defined structure, are three-dimensional, ramified and have a multifunctional center. In the ramifications, molecules of styrene (OPV) and in the periphery phenyl groups are present. Due to the high conjugation in these nanostructures, they present fluorescent and opto-electronics properties.

The synthesis of the new resorcinarene-dendrimers was made using different activation and coupling reactions such as: Heck type connections between alkenes and bromo aromatic derivatives and Williamson type *O*-alkylation, Wittig type reactions to obtain ended alkenes, and intermediary reactions of activation such as reductions and halogenations. The dendrimer centers were obtained through a resorcinol cyclization reaction and different aldehydes. To obtain the functionalized fullerene C₆₀ as the dendrimer's center, a cyclopropanation reaction was made from a diazo compound.

At the beginning, the synthesis of the lineal dendrons from 4-bromobenzaldehyde gave two generations of dendrons. Using the same methodology, but this time with 3,5-dibromo benzaldehyde, two generations of ramified dendrons were synthesized as well.

On the other hand, three different resorcinarenes with different substituent groups in the lower part of the macrocycle were synthesized. For these resorcinol and three different aldehydes, hexanal, hydrocinnamaldehyde and dodecanal were used; the reaction was carried out in ethanol and HCl. The resorcinarenes could be in five different conformations: the chair, boat, crown, saddle and diamond. However as we used high molecular weight aldehydes, we were able to obtain only the crown conformation, with all the hydroxyl groups up, this gives the possibility to avoid the steric hindrances when the respective dendrimers were obtained. The resorcinarenes also have had a great impact in the supramolecular chemistry because they have a great cavity in their structure able to host big molecules such as fullerene C₆₀.

The functionalization of the fullerene C₆₀ was made using a cyclopropanation reaction between a diazo compound and the fullerene C₆₀, followed by a demethylation reaction with BBr₃ in 1,2-dichlorobenzene, which gave the possibility to make the desprotection and obtain two hydroxyl groups, able to react with the activated dendrons.

The new dendrimers, star-type and ramified, showed *trans* isomery and the dendritic center preserved the crown conformation. This was confirmed by ¹H NMR spectroscopic studies.

Supramolecular complexes between the star-type dendrimers and the fullerene C₆₀ with a 1:1 relation were obtained when the fullerene and the dendrimer were dissolved in toluene. The formation of the complexes was confirmed by elemental analyses and by ¹³C CP-MAS NMR spectroscopy in solid state, π - π interactions type between the dendritic arms and the fullerene C₆₀ cloud were observed.

By UV-vis of absorption and emission spectroscopy the opto-electronic properties were studied. A comparison between the dendritic structure, size and the presence of the functional groups was made. Finding that the second generation dendrons and dendrimers have a significant bathochromic shifts (these bathochromic shifts are bigger for the star type than for the ramified), it was also observed that the bathochromic shift is less when the substituent is located in the *para* position in the aromatic ring. The best results in the UV-vis spectroscopy of absorption and emission and for quantum yield were observed with the resorcinarene-dendrimers obtained from the resorcinol and

hydrocinnamaldehyde. The third order optical properties of the first generation ramified dendrimers, were determined using the Maker-Fringe model and using the third generation harmonic in films, and again the best results were obtained for the dendrimer obtained from resorcinol and hydrocinnamaldehyde.

The obtained results give us the possibility to propose the new dendrimers formed by π -conjugated OPV systems and resorcinarenes as center molecules as new materials for their possible applications as opto-electronic devices or as smart windows.

ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

Síntesis de dendrones lineales

- (E)*-4-estirilbenzaldehído (3)
- (E)*-(4-estirilfenil) metanol (4)
- (E)*-1-clorometil-4-estirilbenceno (5)
- (E)*-1-estiril-4-vinilbenceno (6)
- 4-((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)benzaldehído (7)
- 4-((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)fenil)metanol (8)
- 1-(clorometil)-4((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)benceno (9)

Síntesis de dendrones ramificados

- (E,E)*-3,5-diestirilbenzaldehído (11)
- ((*E,E*)-3,5,-diestirilfenil)metanol (12)
- 1-(clorometil)-(*E,E*)-3,5-di(estiril)benceno (13)
- 1,3-di(*E*)-estiril-5-vinilbenceno(14)
- 3,5-bis((*E*)-3,5-di (*E*)-estiril) benzaldehído (15)
- (3,5-bis((*E*)-3,5-di(*E*)-estirilestiril)fenil) metanol (16)
- 5-(clorometil)-3,5-bis((*E*)-3,5-di(*E*)-estirilestiril)benceno (17)

Síntesis de los macrociclos (resorcinarenos)

- Macrociclo 2,8,14,20-tetrahexil[4]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (20)
- Macrociclo 2,8,14,20-tetrapropilfenil[4]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (22)
- Macrociclo 2,8,14,20-tetradodecil[4]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (24)

Síntesis de dendrímeros tipo estrella de primera generación

- Dendrímero de primera generación (25)
- Dendrímero de primera generación (26)
- Dendrímero de primera generación (27)

Síntesis de dendrímeros tipo estrella de segunda generación

- Dendrímero de segunda generación (28)
- Dendrímero de segunda generación (29)
- Dendrímero de segunda generación (30)

Síntesis de dendrímeros tipo cascada de primera generación

Dendrímero de primera generación (31)

Dendrímero de primera generación (32)

Dendrímero de primera generación (33)

Síntesis de dendrímeros tipo cascada de segunda generación

Dendrímero de segunda generación (34)

Dendrímero de segunda generación (35)

Dendrímero de segunda generación (36)

Complejos supramoleculares

Complejo supramolecular (38)

Complejo supramolecular (39)

Complejo supramolecular (40)

Complejo supramolecular (41)

Síntesis de los derivados del fulereno C₆₀

bis(4-metoxifenil)metilen hidrazina (44)

4,4'(diazometilen)bis(metoxibenceno) (45)

Fulereno C₆₀ funcionalizado (46)

Fulereno C₆₀ funcionalizado (47)

Síntesis de los fuleren-dendrímeros

Fuleren-dendrímero (48)

Fuleren-dendrímero (49)

Fuleren-dendrímero (50)

Fuleren-dendrímero (51)

LISTA DE ABREVIATURAS

cat. = catalizador

h = hora

g = gramos

mg = miligramos

mmol = milimol

acetona-d₆ = acetona deuterada

CDCl₃ = cloroformo deuterado

CHCl₃ = cloroformo

CD₂Cl₂ = diclorometano deuterado

CH₂Cl₂ = diclorometano

MeOH = metanol

DMF = dimetilformamida

Et₃N = trietilamina

Pd(OAc)₂ = acetato de paladio

Pd(dba)₂PPh₃ = trifenilfosfina de dibencilidenacetona de paladio

Pd(PPh₃)₃Cl₂ = diclorotrifeniltrifosfina de paladio (II)

TOP = tri-*o*-tolilfosfina

THF = tetrahidrofurano

Ar = aromático

EM = espectrometría de masas

UV = espectroscopía de ultravioleta

FT-IR = espectroscopía de infrarrojo acoplado a transformadas de Fourier

RMN = espectroscopía de resonancia magnética nuclear

¹H = de próton

¹³C = de carbono trece

ppm = partes por millón

δ = desplazamiento en ppm

s = singulete

d = doblete

t = triplete

an = señal ancha

m = multiplete (cuando la multiplicidad de la señal en RMN ¹H es mayor a 3)

J = constante de acoplamiento

MHz= MegaHertz

Hz= Hertz

HPLC = (High performance liquid chromatography) cromatografía líquida de alto desempeño

A = absorbancia real

\mathcal{E} = coeficiente de extinción molar, (L/g·cm.)

b = área de la celda de espectroscopía, (1cm)

c = concentración de la solución, (g/L)

E_g = Brecha energética (banda prohibida en eV) entre la banda de valencia y la banda de conducción

h = Constante de Planck, (4.14×10^{-15} eV·s)

c = Velocidad de la luz en el vacío, (3×10^8 m/s)

λ = Longitud de onda en nanómetros

Φ = Rendimiento cuántico de la molécula,

Φ_{ES} = Rendimiento cuántico del estándar a una longitud de onda de excitación de 310 nm

A_{ES} = Absorbancia del estándar, a la longitud de onda de excitación

A_M = Absorbancia de la muestra, a la longitud de onda de excitación

F_{ES} = Fluorescencia del estándar

F_M = Fluorescencia de la muestra

η_{ES} = Índice de refracción del disolvente utilizado, (CHCl₃ grado espectroscópico)

η_M = Índice de refracción del estándar (sulfato de quinina)

s= conductividad eléctrica s/cm

PA= poliacetileno

PDA= poli(diacetileno)

PPA= poli(pentaacetileno)

PTA= poli(triacetileno)

PPV= poli(*p*-fenilenvinileno)

TMPV= 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilvinileno

OLEDs= (Organic Light Emitting diodes) diodos orgánicos emisores de luz

HOMO = (Highest occupied molecular orbital) orbital molecular de mayor energía ocupado (la banda de valencia)

LUMO = (Lowest unoccupied molecular orbital) orbital molecular de menor energía ocupado (la banda de conducción)

ITO = óxido de indio-estaño

PI = Potencial de ionización

AE = Afinidad electrónica

rpm = revoluciones por minuto

BHMF = 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol

DIAS = 9,10-dimetoxiantraceno-2-sulfonato

TMAN = trimetilaminonitrógeno

HSVM = (high-speed vibration milling) molienda de vibración de alta velocidad

H₂TPP = 5,10,15,20-tetrafenilporfirina

H₂T_{3,5}-dibutilPP = 5,10,15,20-tetra(3,5-dibutilfenil) porfirina

AgOTf = tereftalato de oxido de plata

ONL = Óptica no lineal

$\chi^{(3)}$ = tensor de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden

esu = unidad electrostática

CAPÍTULO 1. OBJETIVOS

Objetivo General

Realizar la síntesis de dendrímeros fluorescentes con una estructura perfectamente bien definida a partir de sistemas π -conjugados de oligofenilenvinileno con resorcinarenos y fullereno C_{60} como moléculas centro (núcleo).

Objetivos Particulares

- Realizar la síntesis de dendrones con sistemas π -conjugados a partir de oligofenilenvinileno.
- Realizar la síntesis de macrociclos con una conformación de corona a partir del resorcinol y tres diferentes aldehídos.
- Realizar la síntesis de los derivados del fullereno C_{60} .
- Realizar el acoplamiento entre los dendrones y los resorcinarenos para la obtención de los resorcinaren-dendrímeros (nanomoléculas).
- Realizar el acoplamiento entre los dendrones y el fullereno C_{60} para la obtención de los fuleren-dendrímeros (nanomoléculas).
- Realizar los estudios de fluorescencia de los dendrímeros obtenidos.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2. 1. 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 fluorescentes que son capaces de emitir luz cuando son excitados 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, 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, ya que esto permite controlar las propiedades opto-electrónicas de los sistemas π -conjugados.^{1,2}

Los sistemas π -conjugados pueden ser cíclicos o acíclicos tales como: los compuestos aromáticos y los de cadena abierta que pueden ser los 1,3 dienos o también pueden presentar triples enlaces en su estructura, y cuando los enlaces múltiples se alternan con enlaces sencillos se llaman enlaces conjugados. 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 Esta 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. Esta segunda característica abre un camino amplio para la investigación en campos multidisciplinarios.

En 1977 se descubrió que los polímeros π -conjugados tienen propiedades conductoras cuando son dopados (metales o no metales).⁴ Desde ese momento se inició la publicación 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 de los sistemas π -conjugados encontramos a: fenilos, pirroles,⁵ tiofenos,⁶ furanos⁷, etc (Figura 1).

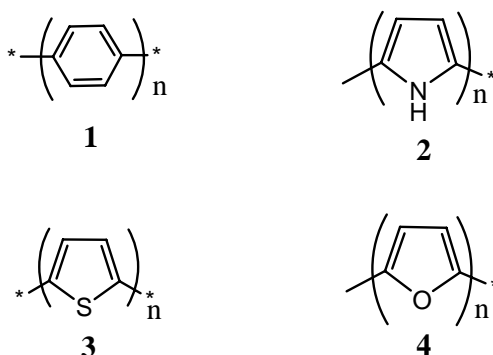


Figura 1. Sistemas π -conjugados derivados del poli(*p*-fenileno) **1**; polipirrol **2**; politiofeno **3**; polifurano **4**

El poliacetileno (PA), el polímero empleado como compuesto modelo, por ser el polímero π -conjugado más simple y estructuralmente bien definido, posee un esqueleto compuesto únicamente de carbonos de cadena abierta. Su estructura conjugada conduce a una extensiva deslocalización de los electrones π a lo largo del esqueleto (Figura 2), lo que da como resultado una fuerte absorbancia óptica y una gran conductividad al ser dopado. Las cargas creadas dentro de estos materiales son móviles, y la movilidad de electrones es casi igual en toda la superficie.^{8a} 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, los dopantes tipo n 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.^{8b} 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 si 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.^{8c}

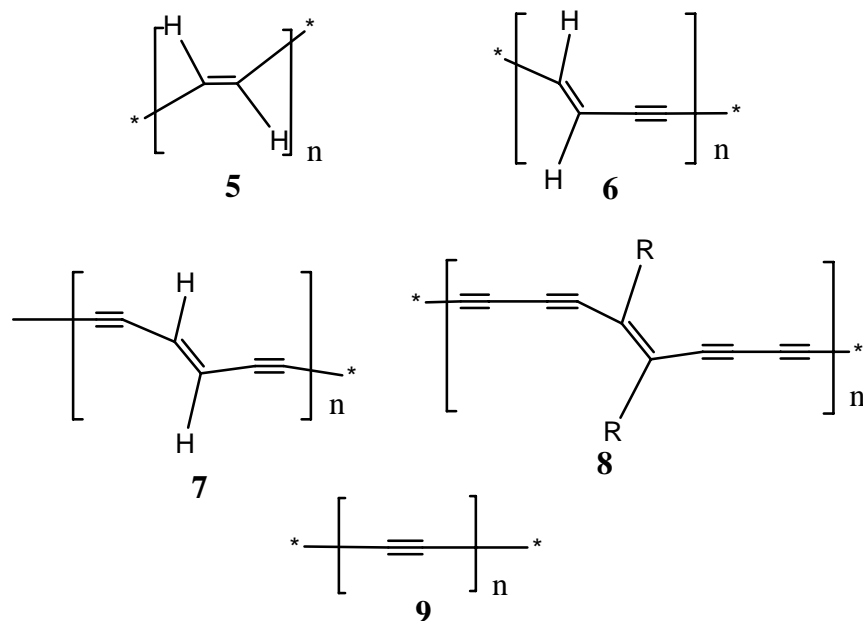


Figura 2. *Trans*-poliacetileno (PA) **5**; - *trans*- poli(diacetileno) (PDA) **6**; *trans*-poli(triacetileno) (PTA) **7**; *trans*-poli(pentaacetileno) (PPA) **8**; carbino **9**

El PA ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades conductoras tan interesantes que este presenta, 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 intensamente estudiado¹⁰ (Figura 3).

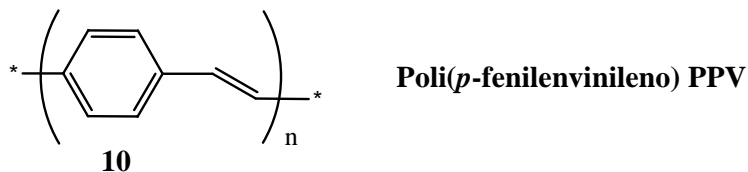
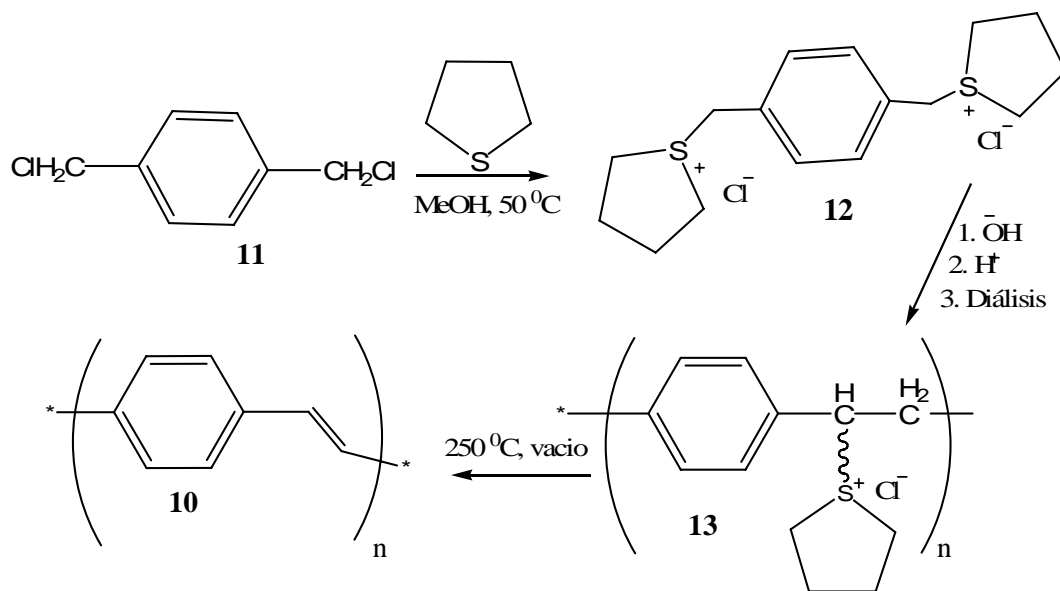


Figura 3. Poli(*p*-fenilenvinileno) PPV

2.1.1 Síntesis de sistemas π -conjugados

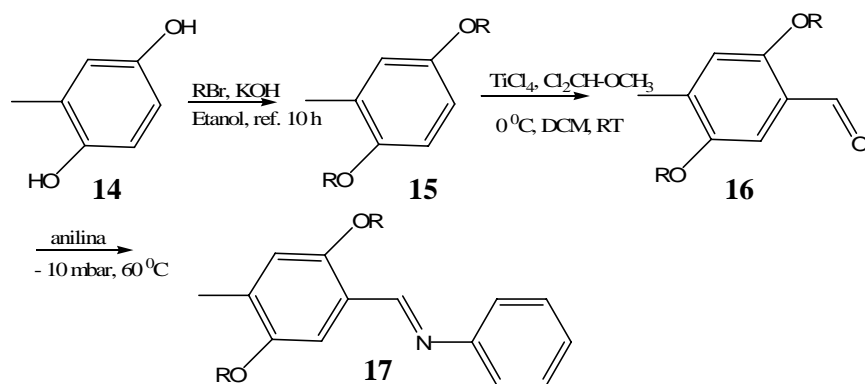
Una de las rutas de síntesis más empleada en la actualidad para obtener polímeros con sistemas π -conjugados,¹¹ es en donde se emplea como precursor al α, α' -dicloro-*p*-xileno **11** para obtener una sal de sulfonio como el intermediario **12**. La polimerización se lleva a cabo en una mezcla de agua/metanol en presencia de una base.

Después de terminar la reacción el disolvente se elimina y se purifica el polímero (Esquema 1).



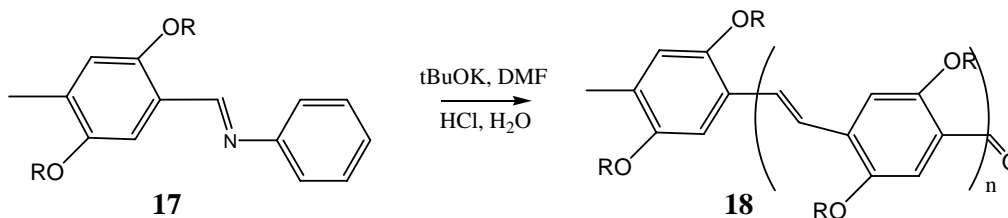
Esquema 1. Obtención de poli(*p*-fenilenvinileno) PPV

Para obtener polímeros de PPV con una baja polidispersidad se puede usar la metodología de policondensación¹² (Esquemas 2 y 3), en donde la síntesis se inicia a partir del 2,5-dihidróxitolueno **14**, el cual se alquila con un halogenuro de alquilo (bromuro de octilo) para obtener el bencilóxi **15**, del cual posteriormente se obtiene el aldehído **16**. Este aldehído se hace reaccionar con anilina para obtener la bencenamina **17**.



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

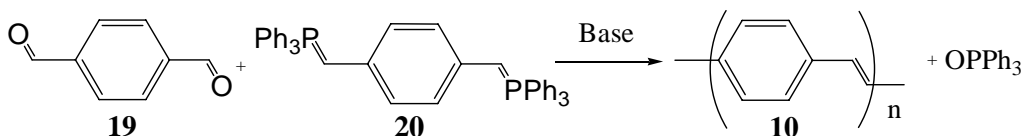
La autocondensación de la bencenamina sustituida **17** en condiciones básicas conllevó a formar polímeros con un grupo funcional (aldehído), el polímero poli(2,5-dioctiloxi-1,4-fenilenvinileno), el polímero obtenido bajo esta metodología posee una polidispersidad relativamente baja (Esquema 3).



Esquema 3. Obtención del polímero poli(2,5-dioctiloxi-1,4-fenilenvinileno) **18**

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.

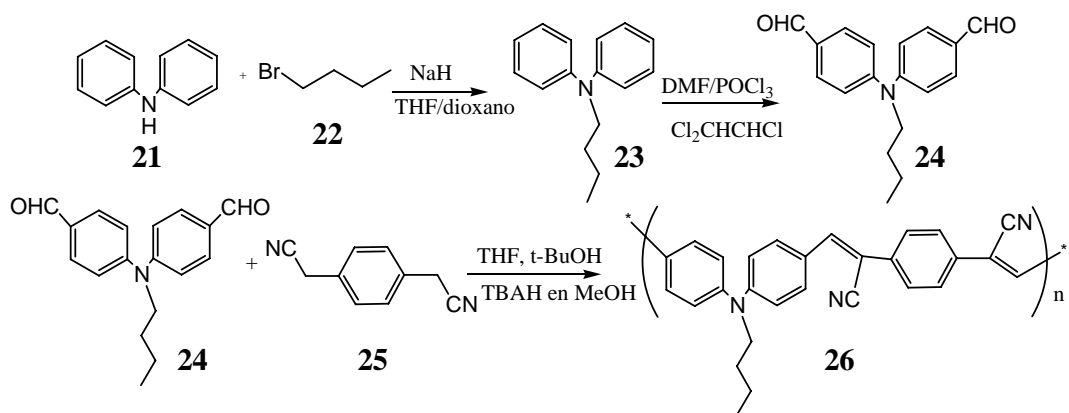
Otra ruta de síntesis para la obtención de PPV es empleando una reacción tipo Wittig,¹³ la reacción se inicia a partir del acoplamiento de un dialdehído (tereftalaldehído) **19** con bis(fosforanilideno) **20** empleando una base fuerte (Esquema 4).



Esquema 4. Obtención de PPV mediante la reacción tipo Wittig

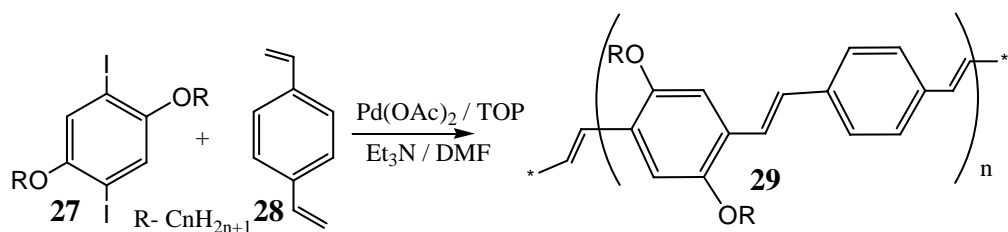
Durante esta reacción de condensación, se forman los enlaces vinílicos en la nueva molécula.¹⁴

Otra metodología empleada es, mediante una reacción de un 1,4-dinitrilo **25** y un 1,4-dialdehído aromático **24** en donde se obtiene un polímero π -conjugado derivado de PPV **26**, el cual posee una estructura perfectamente homogénea, esta reacción es conocida como una condensación de tipo Knoevenagel¹⁵ (Esquema 5).



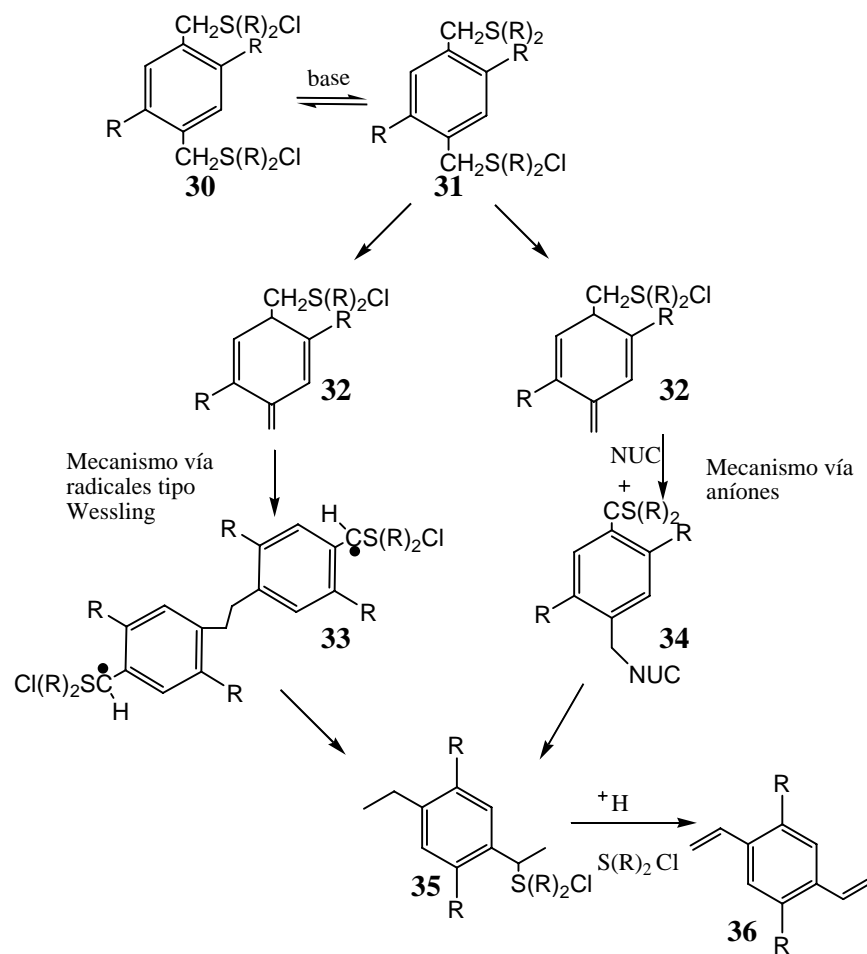
Esquema 5. Condensación de tipo Knoevenagel

La síntesis de sistemas π -conjugados también pueden ser realizadas mediante una reacción de acoplamiento tipo Heck.¹⁶ Esta fue realizada a partir del divinilbenceno y un halogenuro de arilo en presencia de una base fuerte¹⁷ (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 radicales¹⁸ y la segunda modificación es cuando la polimerización se realiza vía aniones.¹⁹



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 a partir 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.^{20,21} La modificación de la estructura del PPV lleva a cambios no solamente en su estructura, si no también en sus propiedades físico-químicas como lo es la electroluminiscencia. Esto fue determinado a partir de los valores de absorción de UV-vis encontrados al analizar un 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 cadena con sistema π -conjugado de PPV con TMPV lleva como resultado la disminución de los valores de absorción.²²

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.

2.1.2. Electroluminiscencia

La electroluminiscencia en materiales orgánicos es un fenómeno de interés actual en el campo de la opto-electrónica, esto debido a la posibilidad de construir dispositivos de despliegue visual ultradelgados, también 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 soluciones. En este aspecto, los avances en el estudio de las propiedades físicas, químicas y opto-electrónicas en sistemas orgánicos, coinciden en que los principales temas de análisis para la optimización de diodos electroluminiscentes orgánicos (OLEDs) son: la estructura electrónica a niveles moleculares, las interacciones entre moléculas en estado sólido y los aspectos de diseño de los dispositivos. Los polímeros π -conjugados han llamado la atención debido a sus propiedades intrínsecas de semiconducción, lo que los hace buenos candidatos para aplicaciones opto-electrónicas. Entre los sistemas más prometedores se encuentran los fenilenvinilenos, moléculas que presentan en su estructura uniones alternadas de fenilos y vinilos. Este tipo de moléculas orgánicas muestran excelentes propiedades químicas, fisicoquímicas y opto-electrónicas, lo que las hace candidatos ideales para la elaboración de dispositivos electroluminiscentes.

La electroluminiscencia se define como la emisión de luz, por parte de un material, mediante la aplicación de una diferencia de potencial. Este fenómeno fue reportado para materiales orgánicos por primera vez en 1963,²³ cuando al aplicar un voltaje a un monocristal de antraceno, se observó la emisión de una luz azul brillante (Figura 4). Sin embargo, la dificultad para obtener monocristales y el empleo de voltajes relativamente altos limitaron en ese entonces la aplicación práctica de este descubrimiento.

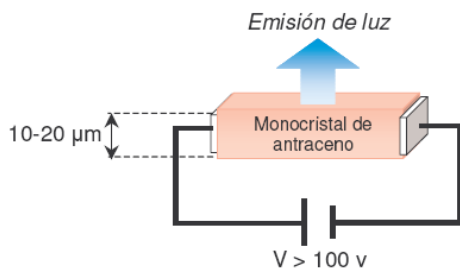


Figura 4: Esquema de un dispositivo electroluminiscente construido a partir de un monocristal de antraceno

No obstante, a partir del descubrimiento de los polímeros conductores en 1977,²⁴ se abrieron nuevas líneas de investigación orientadas al desarrollo de materiales orgánicos con propiedades electrónicas y ópticas específicas, buscando elaborar dispositivos opto-electrónicos tales como transistores, fotodiodos, láseres y diodos electroluminiscentes.²⁵ Al respecto, 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*.²⁶

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 5), o bien de las posibles variantes de éstos. En los últimos años se realizan esfuerzos para la obtención de dispositivos electroluminiscentes a partir de películas nanométricas de elevada calidad morfológica y estructural, los cuales sean capaces de ofrecer altos niveles de rendimiento.²⁷⁻³²

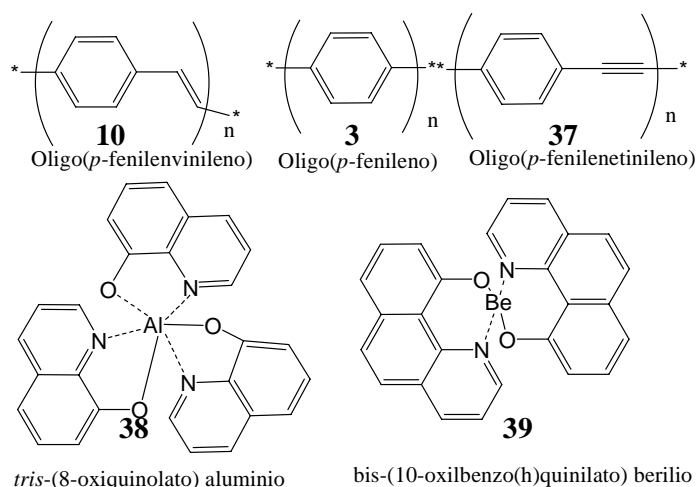


Figura 5. Estructura química de materiales usados como elementos emisores en dispositivos electroluminiscentes (arriba: oligómeros conjugados, abajo: moléculas “pequeñas”)

2.1.3. 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 a la nula concentración de tales portadores de carga.³³

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 6). 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, esta limitada por los niveles de energía HOMO y LUMO.

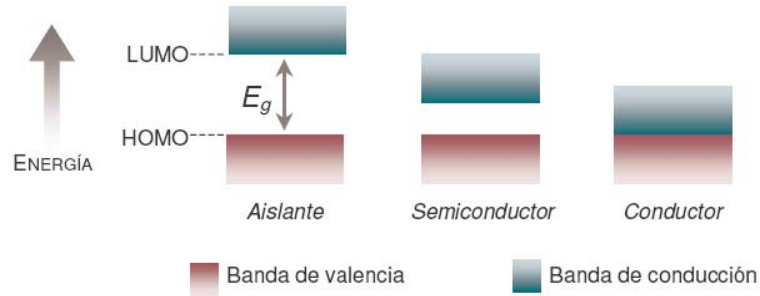


Figura 6. Representación esquemática de las bandas de valencia y de conducción, para el caso de materiales aislantes, semiconductores y conductores

Considerando la teoría de bandas de energía,³³ los polímeros convencionales se comportan como aislantes debido a que presentan una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, las cuales se encuentran muy separadas entre sí. En el caso de los materiales conductores, las bandas de valencia y de conducción se traslapan, permitiendo el flujo de electrones entre éstas. Un semiconductor es un material que posee una estructura de bandas, donde las bandas de valencia y de conducción, se encuentran separadas por una banda prohibida relativamente pequeña, con lo cual, algunos electrones pueden desplazarse hacia la banda de conducción con cierta facilidad mediante la aplicación de un campo eléctrico externo.

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, son dopados con impurezas como: fósforo, arsénico, etc.³³ En este caso, el dopante debe poseer un número mayor o menor de electrones de valencia en comparación con la matriz (Figura 7).

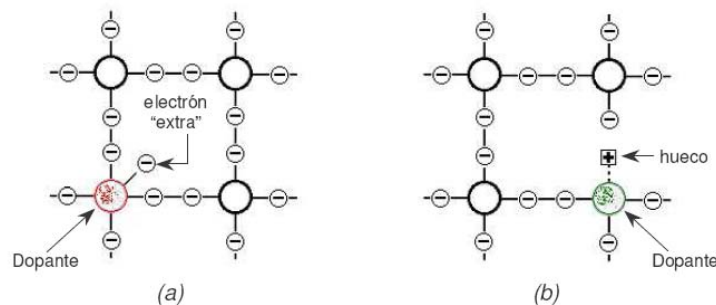


Figura 7. Representación de un semiconductor tipo-*n* (a), donde un átomo dopante se une a la estructura y dona un electrón “extra”, y de un semiconductor tipo-*p* (b), donde la ausencia de un electrón de valencia produce un hueco electrónico

Cuando la matriz es dopada con un material que posee un mayor número de electrones de valencia, el resultado es un semiconductor tipo-*n* (Figura 7a), en el cual, la corriente eléctrica es transportada por cargas negativas (electrones) debido a que los electrones extra (no-apareados) pueden moverse libremente. Por otro lado, si la matriz es dopada con átomos que posean un número menor de electrones de valencia, se obtiene un semiconductor tipo-*p*, en el cual, la corriente es transportada por cargas positivas (vacancias electrónicas o huecos) (Figura 7b).³³

2.1.4. Polímeros conjugados

Los polímeros conjugados presentan un esqueleto rígido constituido por enlaces alternados simples, dobles o triples (Figura 5). El traslape de los orbitales de enlace y de antienlace, es lo que permite obtener una deslocalización continua de electrones a lo largo de la cadena. Esta deslocalización permite también el libre flujo de electrones a lo largo de las cadenas y, en algunos casos, el salto de éstos entre cadenas vecinas. Así, estos materiales presentan propiedades intrínsecas de semiconducción, con bandas prohibidas de 1 a 4 eV y rangos de conductividad eléctrica de 10^{-8} - 10^{-2} S/m, (dependiendo de la naturaleza del sistema conjugado),³⁴ lo cual permite excitaciones ópticas estables y movilidad de portadores de carga a partir de la inyección directa de corriente eléctrica.^{29,30} Asimismo, algunos polímeros conjugados son altamente fluorescentes, con rangos de emisión desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. La longitud de onda de emisión depende principalmente del grado de conjugación/deslocalización electrónica, el cual puede ser controlado por la modificación de la estructura química, alterando con ello la brecha HOMO-LUMO del polímero.^{27,29,30} No obstante la potencial de la aplicación de los polímeros conjugados en áreas como la electrónica, óptica y opto-electrónica,^{25,35} el empleo de estos materiales en dispositivos comerciales se ha visto restringido, principalmente por la fuerte interacción intramolecular que usualmente presentan. Este fenómeno limita la solubilidad de estos materiales, originando la formación de agregados que dificultan el procesamiento de películas nanométricas a partir de soluciones.²⁹ El uso de técnicas como la evaporación térmica, es una alternativa al problema de agregación molecular.^{28,36,37} Otra alternativa para solucionar el problema de procesamiento de los polímeros conjugados es a través de la estructura química, mediante la adición de

grupos laterales de la cadena principal o el uso de oligómeros de tamaño controlado.^{28,29} Sin embargo, al modificar la estructura química, las propiedades fisicoquímicas, eléctricas, morfológicas y opto-electrónicas pueden verse afectadas.^{28,35}

2.1.5. Electroluminiscencia en polímeros conjugados

Los polímeros conjugados derivan sus propiedades de semiconducción debido a la deslocalización de los electrones 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 a partir 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.²⁶⁻²⁸ El proceso responsable de la respuesta electroluminiscente en los materiales orgánicos semiconductores requiere de la inyección de electrones y huecos al material, de la captura de portadores de carga con la consecuente deformación de la molécula (recombinaciones electrón/hueco), de la redistribución de la carga eléctrica en la molécula que genera estados excitados o excitones y de la emisión de fotones cuando los excitones regresan al estado basal³⁰ (Figura 8).

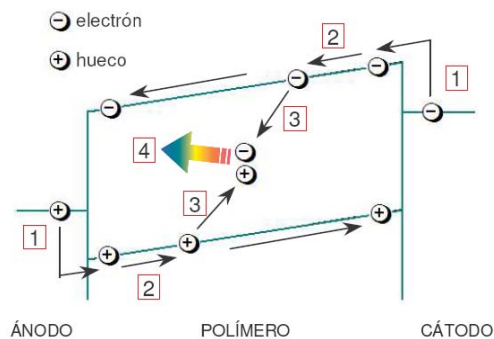


Figura 8. Etapas básicas del fenómeno de electroluminiscencia en materiales orgánicos. 1) Inyección de portadores de carga mediante los electrodos, 2) transporte de portadores de carga a través del material orgánico, 3) formación de excitones, 4) emisión de luz

Las excitaciones en el material pueden inducirse por irradiación fotónica de alta energía o por la aplicación de una corriente eléctrica. La naturaleza de la deformación local de la molécula, de la consecuente redistribución de carga eléctrica y de la generación de especies excitadas, depende del tipo de polímero, del orden molecular y de la morfología en estado sólido de éste. La formación de excitones responsables del

fenómeno de electroluminiscencia es más factible en polímeros altamente ordenados y con una morfología uniforme.^{28, 30}

Los excitones son estados altamente inestables, lo que provoca que el material regrese a su forma más estable o de mínima energía, desprendiendo en el proceso energía en forma de fotones. De esta forma, la fluorescencia tiene lugar cuando los excitones singuletes regresan a su estado fundamental. En el caso de los excitones tripletes, al regresar a su estado fundamental desprenden energía en forma de calor o por fosforescencia^{27, 28, 30} (Figura 9).

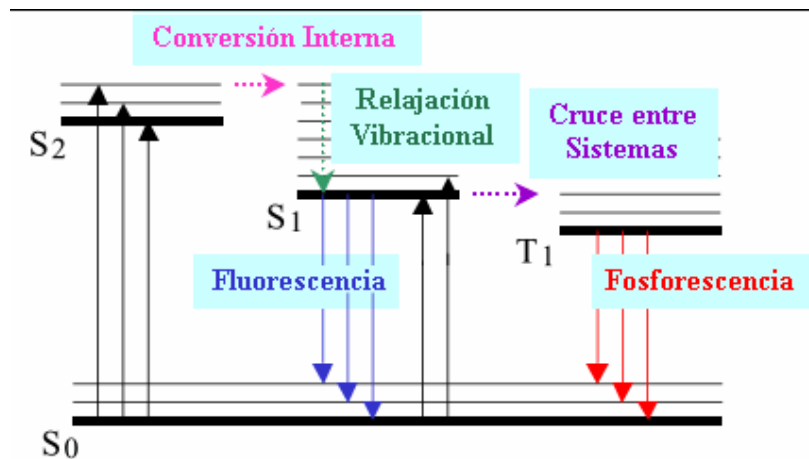


Figura 9. Diagrama Jablonski

2.1.6. Diodos electroluminiscentes orgánicos

Un diodo electroluminiscente orgánico (OLED, por sus siglas en inglés: *Organic light-emitting diode*) está constituido por cuatro elementos principales:^{26, 28} un sustrato (por lo general vidrio o un polímero flexible) cubierto por un ánodo transparente y conductor, una película nanométrica de un material electroluminiscente y un cátodo metálico (Figura 10).

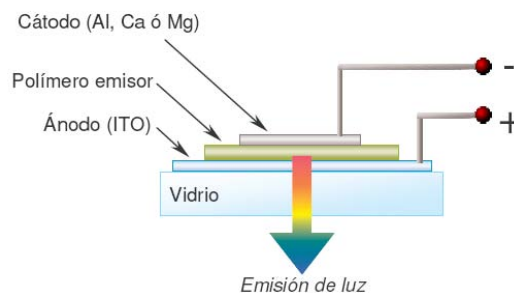


Figura 10. Esquema de un diodo electroluminiscente orgánico (OLED)

Como ánodo generalmente se emplea óxido de indio-estaño (ITO), el cual se encuentra depositado sobre un sustrato de vidrio de alta transparencia (los sustratos con ITO se encuentran disponibles comercialmente). Actualmente se usa preferentemente el ITO por sus propiedades de estabilidad química, transparencia óptica y conductividad eléctrica.²⁶⁻²⁸ Además, el ITO presenta una alta función trabajo (ITO= 4.5-4.1 eV, dependiendo del fabricante), cercana al nivel HOMO de los polímeros conjugados.²⁸

En la configuración más simple para un OLED, la película orgánica se encuentra ubicada entre dos electrodos. Al aplicar un voltaje, se establece la inyección de cargas: huecos mediante el ánodo y electrones a través del cátodo. Tales electrodos sirven como intermediarios para la inyección de portadores de carga hacia los niveles HOMO y LUMO del polímero, desplazándose a través del interior de la película orgánica bajo la influencia del campo eléctrico aplicado. Una vez establecida la excitación externa, el proceso de electroluminiscencia se lleva a cabo al interior de la capa orgánica.

Por su parte, el cátodo es generalmente un elemento metálico con una baja función trabajo. Éste se deposita sobre la película orgánica por evaporación al alto vacío, para este fin se han empleado: aluminio (Al= 4.3 eV), calcio (Ca= 2.9 eV) ó magnesio (Mg= 3.6-3.8 eV), aunque recientemente también se usan aleaciones de Mg-Ag y Al-Li con buenos resultados.²⁸ En este aspecto, la elección del cátodo depende de la función trabajo más acorde al nivel LUMO del polímero.

Los procesos electrónicos que ocurren en las interfases ánodo/polímero/cátodo, dependen en gran medida de las funciones de trabajo de los electrodos, así como de los niveles HOMO-LUMO del polímero. La relación de estos parámetros, para un sistema en particular, puede visualizarse en un diagrama de niveles de energía (Figura 11), el cual muestra las funciones trabajo de los electrodos, los potenciales de afinidad electrónica (LUMO) y de ionización (HOMO), así como las barreras de inyección de cargas en las interfases, las cuales representan el potencial necesario a vencer para que las cargas fluyan hacia el material semiconductor. En este aspecto, las barreras de inyección grandes resultan en altos requerimientos de energía para el flujo de cargas, provocando una disminución la eficiencia del dispositivo.²⁶⁻²⁸

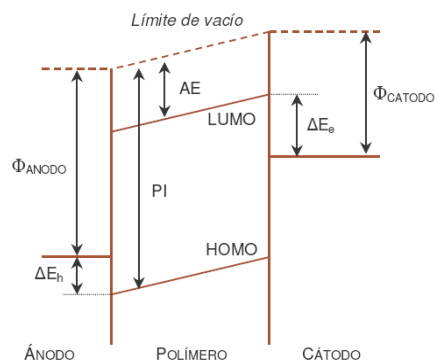


Figura 11. Diagrama de niveles de energía para un diodo electroluminiscente monocapa. PI: potencial de ionización; AE: afinidad electrónica; ANODO, CATODO: Funciones trabajo del ánodo y del cátodo, respectivamente; ΔE_h , ΔE_e : barreras de inyección de huecos y de electrones, respectivamente; HOMO: banda de valencia u orbital molecular de mayor energía ocupado; LUMO: banda de conducción u orbital molecular de menor energía ocupado

La película emisora la constituye un material orgánico semiconductor, la cual es depositada sobre el ITO mediante diversas técnicas de procesamiento. Con base en los requerimientos de un OLED, la película orgánica debe presentar las siguientes características:²⁷⁻²⁹

- a) Espesor nanométrico (50-150 nm), con una topografía homogénea de baja rugosidad.
 - Películas con espesores menores resultan irregulares en la superficie, favoreciendo cortos circuitos por la presencia de hoyos en la topografía. Por otro lado, películas más gruesas, benefician fenómenos de re-absorción de luz dentro de la película.
- b) Buena estabilidad termomecánica.
 - Es necesario que la película conserve sus propiedades morfológicas después del proceso de evaporación del cátodo.
- c) Transparente o semitransparente.
 - En todo el interior de la película ocurren recombinaciones de cargas y emisión de fotones, si la película es opaca, los fotones producidos en el interior de las películas serán reabsorbidos.
- d) Libre de defectos cristalinos.
 - La presencia de defectos cristalinos puede reducir la movilidad de cargas, así como favorecer fenómenos de dispersión de luz dentro de la película.
- e) Orientación molecular adecuada.
 - La movilidad de cargas en polímeros semiconductores se lleva a cabo por el flujo de cargas a lo largo de la cadena y por el salto de electrones entre cadenas. Idealmente, el

flujo electrónico debe estar orientado en dirección perpendicular a los electrodos, de tal forma que la recombinación de huecos y electrones sea más probable.

De esta forma, dependiendo de las propiedades del polímero y de la técnica de deposición, es posible obtener diferentes propiedades en película. La más empleada en la actualidad se denomina spin-coating de la cual daremos una breve descripción.^{36a,b}

Recubrimiento por centrifugado (spin-coating)

Es una técnica relativamente sencilla y rápida, la cual se basa en el empleo de una fuerza centrífuga para la formación de una película sobre un sustrato (Figura 12). Se limita a la deposición de materiales a partir de disoluciones e involucra los siguientes pasos: la deposición de la disolución orgánica sobre la superficie del sustrato, el esparcimiento de la disolución a bajas revoluciones por minuto (rpm) y la formación de un espesor uniforme por el centrifugado a altas rpm. La evaporación del disolvente, inducida por la fuerza centrífuga, permite obtener películas en gran medida isotrópicas. La morfología superficial de la película depende del tipo de disolvente y la concentración de la disolución, así como de la velocidad de centrifugación empleada.

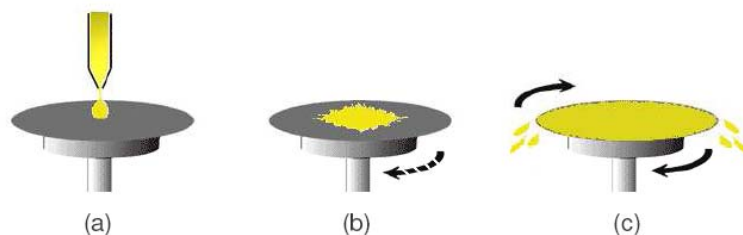


Figura 12. Esquema de la técnica de centrifugado
a) aplicación, b) esparcimiento de la solución, c) centrifugado

Los diferentes métodos de síntesis así como las técnicas empleadas para realizar las mediciones de electroluminiscencia ha permitido tener un panorama un poco más claro sobre los diferentes parámetros que son necesarios para obtener buenos candidatos para dispositivos opto-electrónicos.

La interacción tipo π - π en un sistema π -conjugado depende mucho de los sustituyentes de cadenas laterales.

Estudios sobre la influencia de la longitud de la cadena conjugada en los sistemas π -conjugados^{38, 39} se realizaron con los oligómeros tipo 1,4-fenilvinileno, los cuales fueron sintetizados con cadenas de diferentes longitudes y mediante distintas

reacciones, tales como: Wittig, Siergrist, Mc-Murry. Éstas reacciones fueron estereoselectivas obteniéndose solamente isómeros (*E*), partiendo como materia prima de hidroquinona o de su derivado alquilado en las posiciones 2,5 (Figura 13). Como conclusión los autores reportaron que, con el aumento del número de unidades de fenilvinileno en el sistema π -conjugado de los oligómeros, se observaba un desplazamiento del máximo en el ultravioleta hacia el rojo (desplazamiento batocrómico). De igual manera observaron que este máximo en el desplazamiento en el ultravioleta tenía un límite y cuando se tenían 8 unidades ($n=8$) de fenilvinileno ya no se observaron cambios notorios.

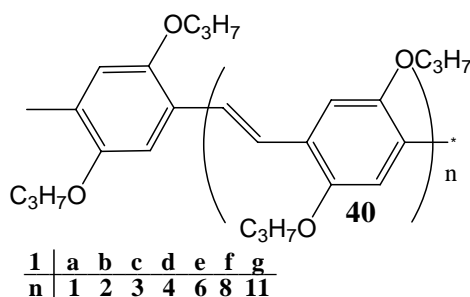


Figura 13. Oligo(1,4-fenilvinileno)

Las moléculas que contienen en su estructura sistemas π -conjugados, por sus propiedades electrónicas únicas (afinidad electrónica, emisión de luz), se encuentran entre los materiales más prometedores para su aplicación en la formación de OLEDs.

Como material, el PPV tiene algunas ventajas sobre los “clásicos” semiconductores inorgánicos emisores de luz. Primero: es el más fácil de procesar, lo que permite su esparcimiento por superficies grandes y hasta curvadas. Segundo: muestra propiedades elásticas, esperadas para los polímeros con las cadenas extendidas.

Ejemplos de compuestos con sistemas π -conjugados con los mejores resultados obtenidos sobre color de la emisión, el máximo de la longitud de onda de absorción así como la eficiencia cuántica se muestran en la figura 14.

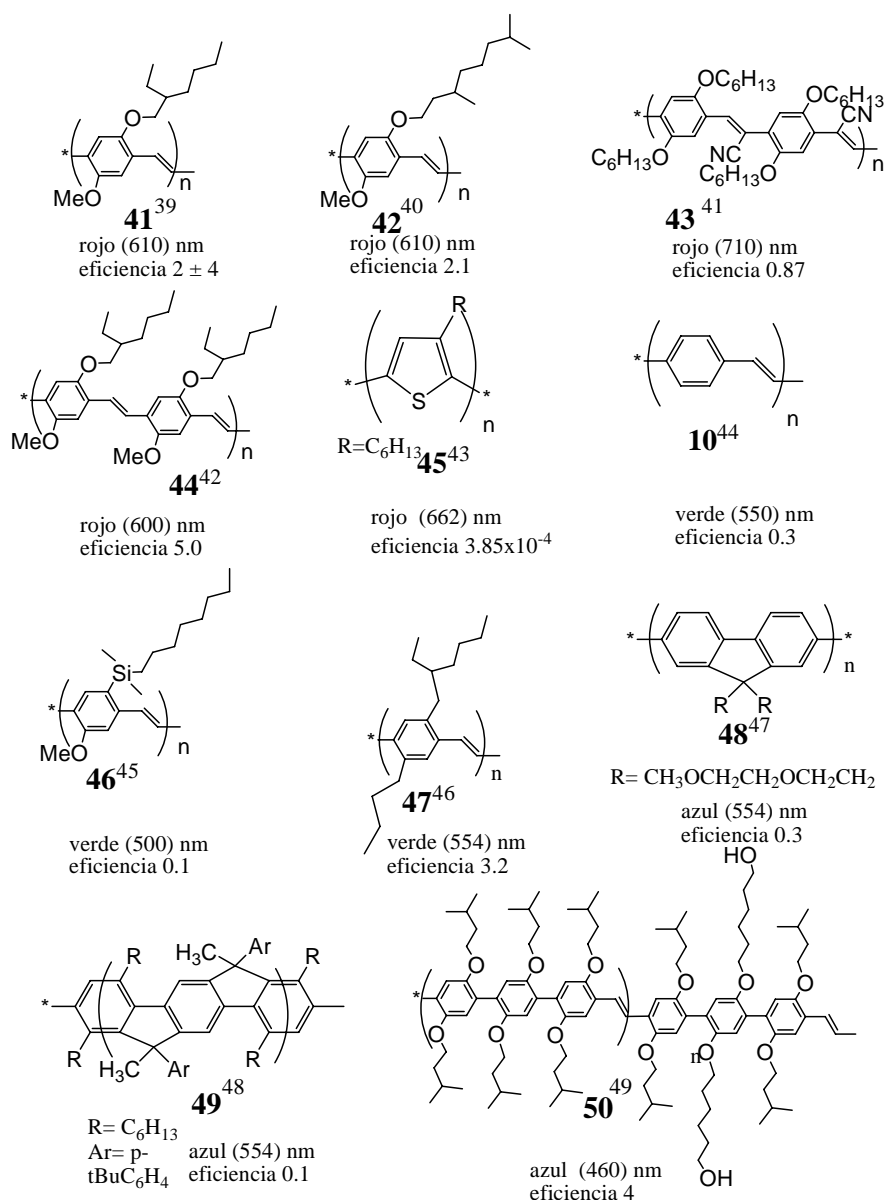


Figura 14. Polímeros y copolímeros más estudiados por sus propiedades electroluminiscentes, se muestra el color, longitud de onda máxima (nm), así como la eficiencia cuántica (%) y la cita bibliográfica como superíndice

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, así como se han mejorado las técnicas de caracterización. Una de las nuevas metodologías de síntesis, es el realizar el crecimiento de las macromoléculas por etapas, a estas nuevas macromoléculas por el orden y control que tienen se les denominó dendrímeros.

2. 2. Dendrímeros

En los últimos 20 años hemos sido testigos de avances espectaculares en la química y en la ciencia de los materiales, este rápido progreso ha sido posible gracias a la síntesis, y a la elucidación de nanoestructuras, así como a la forma cómo se da la organización de estos materiales, todo estos avances han sido posibles gracias a la ayuda de las nuevas tecnologías empleadas para el estudio y la manipulación de la materia. A la vanguardia de estos avances se encuentra la nanotecnología por ser una ciencia con una alta interdisciplinaridad en donde se procura comprender y tener el control del fenómeno desde la escala atómica hasta la macromolecular (1-100 nm) y como consecuencia, la síntesis de nanoestructuras o el ensamble de ellas ha permitido obtener materiales, dispositivos y sistemas con nuevas propiedades, gracias a su tamaño a nanoescala y/o su organización. Dentro de estos nuevos nanomateriales se encuentran los dendrímeros.⁵⁰⁻⁵³

Los dendrímeros representan un nuevo campo de estudio de la química macromolecular. El término dendrímero se deriva del griego *dendrón* (árbol) y *meros* (partes).⁵⁴ Este tipo de macromoléculas presentan una estructura molecular hiper-ramificada, tridimensional y de alto peso molecular; las cuales son construidas a partir de un núcleo o unidad central mediante métodos iterativos de síntesis, en donde al final de cada secuencia de reacción se obtiene una nueva generación del dendrímero con una estructura perfectamente monodispersa a diferencia de los polímeros ramificados (Figura 15).

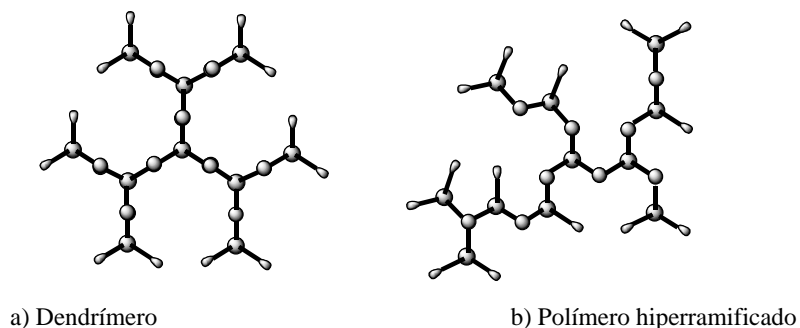


Figura 15. Diferencias estructurales entre los dendrímeros y polímeros hiperramificados

Los dendrímeros presentan un número exacto de capas concéntricas de puntos ramificados o “generaciones”, estas están representadas por las letras G1, G2 y G3 en la figura 16, se ilustra un dendrímero de 3^a generación. Estas moléculas representan

actualmente la vanguardia en la evolución de la química macromolecular.⁵⁵ Su estructura (Figura 16) está dividida en tres diferentes regiones: 1) un centro o núcleo, 2) capas de unidades ramificadas repetidas que emanan del centro y 3) grupos terminales en la capa exterior de las unidades repetidas.^{56, 57}

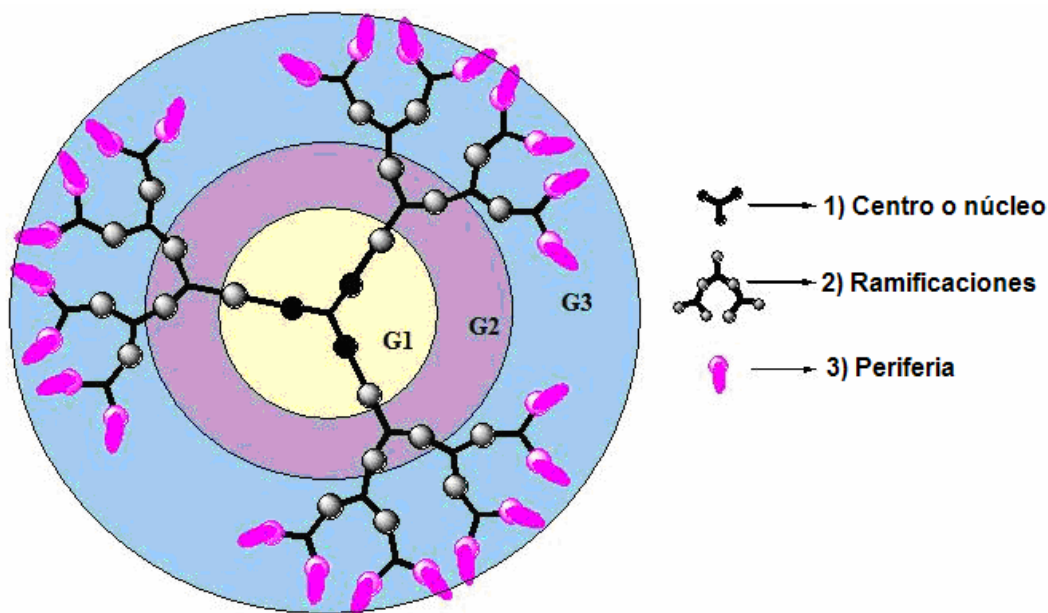


Figura 16. Representación esquemática de un dendrímero

Los primeros dendrímeros fueron preparados por Vögtle,⁵⁸ quien desarrolló una metodología de síntesis iterativa para la preparación de aminas ramificadas de bajo peso molecular. Posteriormente, en 1984^{59, 60} se realizó la síntesis de una nueva familia de dendrímeros a partir de una unidad central y mediante una sucesión de etapas de reacción fueron creciendo hasta obtener dendrímeros de alto peso molecular. Casi al mismo tiempo, Newkome,⁶¹ reportó la síntesis de amidas dendriméricas. En 1993, en donde se realizó una modificación al método de síntesis de Vögtle,⁶² haciendo posible la preparación de dendrímeros de poli(propilenoimina). Si bien el objetivo inicial de estos trabajos era el de sintetizar moléculas hiper-ramificadas, estos estudios dieron lugar al desarrollo de una nueva arquitectura molecular: los dendrímeros.

En la bibliografía se han descrito dos métodos para la síntesis de dendrímeros: el primero de ellos llamado método divergente, y el segundo, denominado método convergente.

Método Divergente:

Este método fue propuesto por Tomalia y Vögtle en el año 1978,^{58,59,63} quienes desarrollaron un método iterativo de síntesis para la construcción de aminas ramificadas de bajo peso molecular. De manera general, este método consiste en la construcción del dendrímero a partir de un núcleo o unidad central mediante un ciclo iterativo de reacciones de activación y acoplamiento (Figura 17).

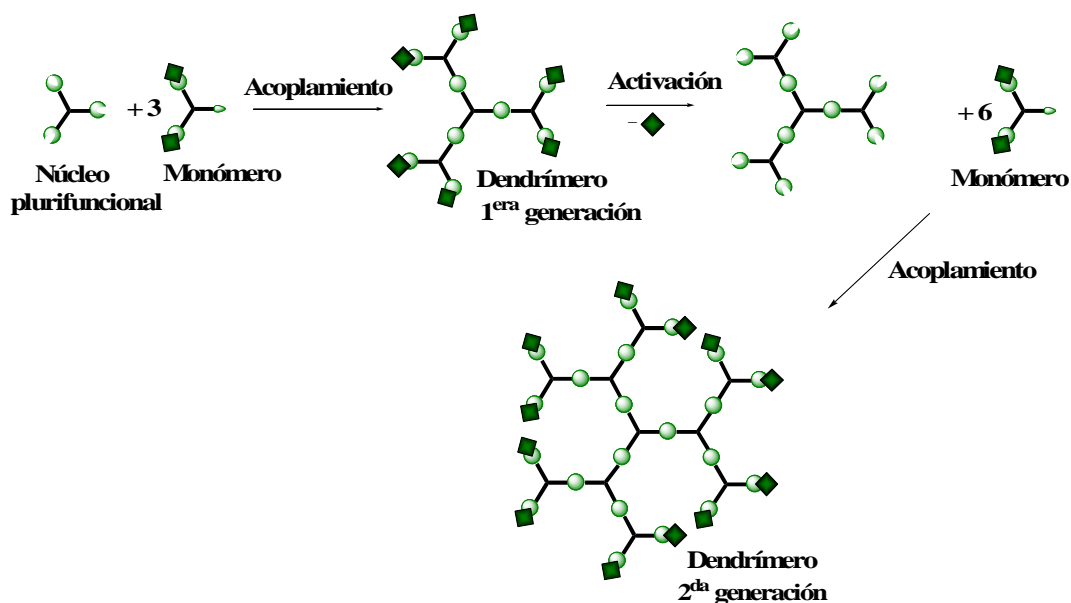


Figura 17. Método divergente de síntesis de dendrímeros

La construcción del dendrímero se inicia mediante una reacción de acoplamiento entre un monómero de base y un núcleo plurifuncional, lo que permite obtener un dendrímero de primera generación, sobre el cual todos los grupos funcionales o centros reactivos colocados en la periferia se encuentran selectivamente protegidos. Por lo que para poder preparar la segunda generación del dendrímero es necesario activar todos y cada uno de estos grupos mediante una reacción de activación, obteniéndose así un dendrímero de primera generación activado. En una etapa posterior, este dendrímero activado puede reaccionar con más moléculas del monómero de base obteniéndose un dendrímero de segunda generación no activado. Si esta secuencia iterativa de reacciones de activación y acoplamiento, es repetida sucesivamente, puede llegar a sintetizarse dendrímeros de generaciones más grandes.

Método Convergente:

En 1990 Hawker y Fréchet desarrollaron por primera vez el método convergente para la síntesis de dendrímeros.⁶⁴ Por este método la construcción del dendrímero es iniciada a partir de las ramificaciones, las cuales son posteriormente acopladas a un núcleo o unidad central, dando así forma a la estructura dendrítica (Figura 18).

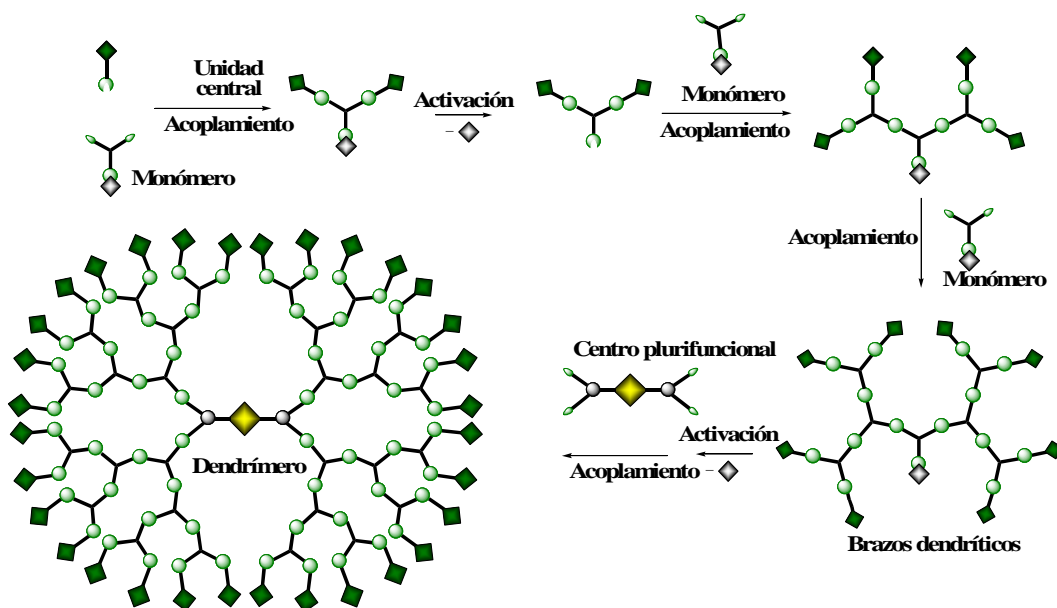
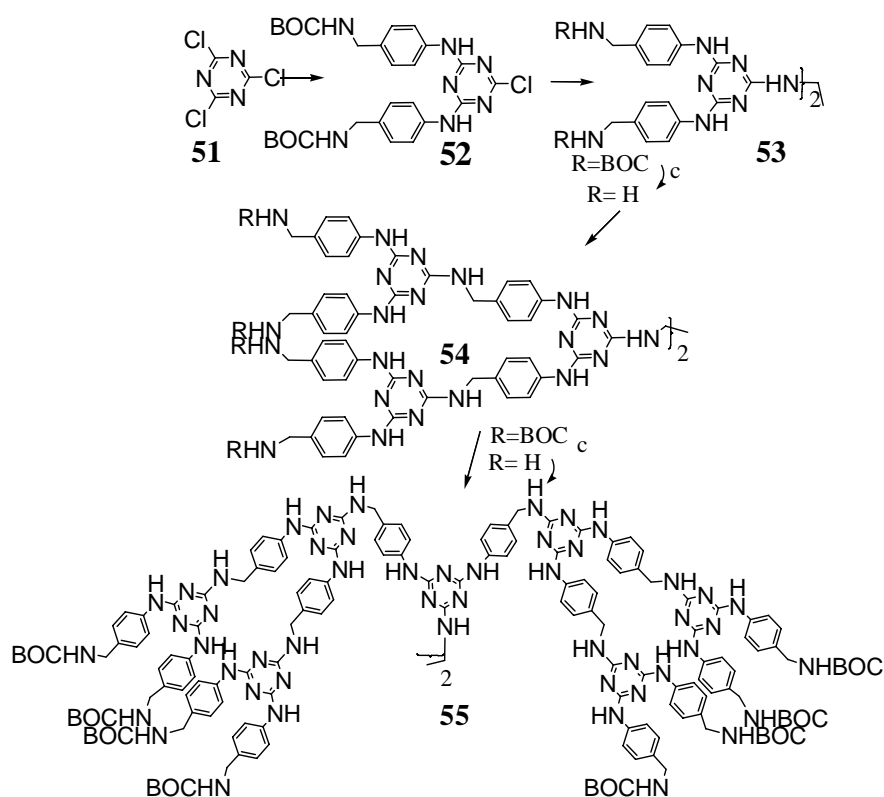


Figura 18. Método convergente de síntesis de dendrímeros

En este método, la síntesis de las ramificaciones se inicia a partir de un monómero base que contiene un punto focal o centro reactivo no activado, cual mediante una reacción de acoplamiento con un grupo terminal permite obtener un dendrón de 1ª generación no activado. La activación (desprotección selectiva) del punto focal de este dendrón de 1ª generación, permite obtener el dendrón activado. Si este dendrón activado se hace reaccionar con otra molécula del monómero, se obtiene un nuevo dendrón de 2ª generación no activado, cual puede ser nuevamente activado y si se hace reaccionar con otra molécula del monómero se obtendrá el dendrón de 3ª generación. Si este proceso iterativo de reacciones de activación y acoplamiento es repetido sucesivamente, se puede llegar a preparar dendrones de generaciones superiores. Finalmente, si estos dendrones activados son acoplados a una unidad central “plurifuncional” se obtendrán los dendrímeros de estructura globular.

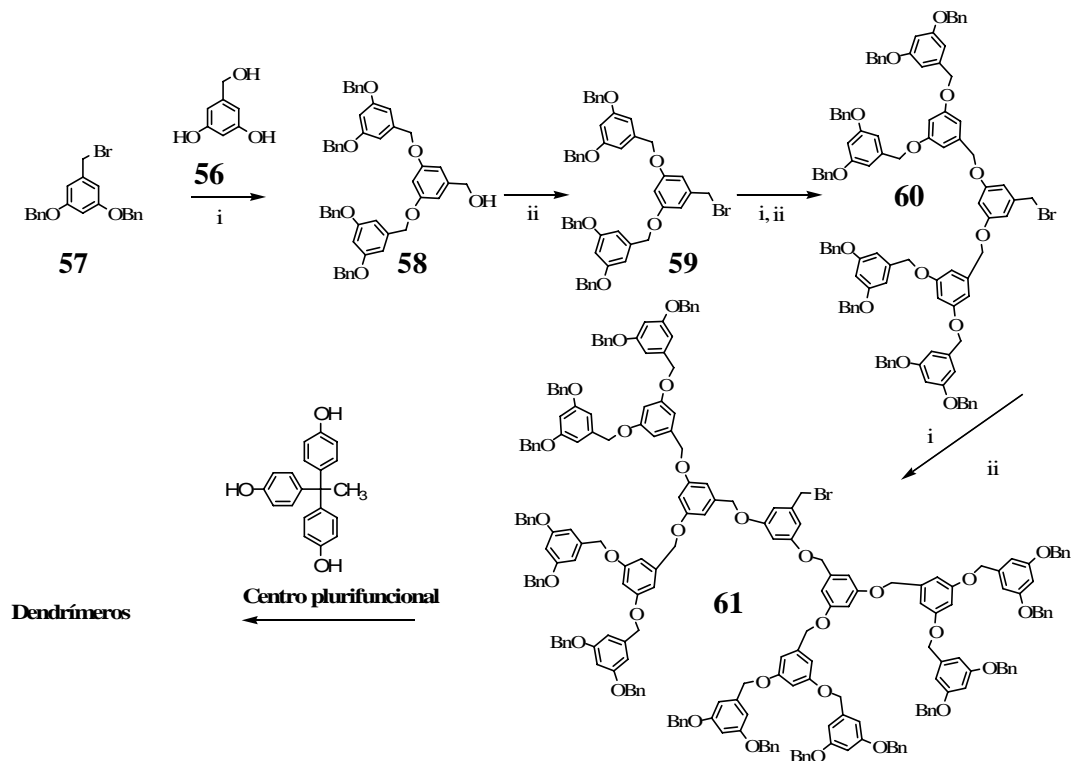
Actualmente en la bibliografía se han reportado un gran número de trabajos^{65,66} sobre la síntesis de dendrímeros basados en el uso de estos dos métodos, por ejemplo la síntesis de un dendrímero de 3ª generación - **55**,⁶⁶ obtenido a partir del uso del método divergente, presento un peso molecular mayor a 5000 g/mol (Esquema 8). Ésta síntesis fue realizada a partir de reacciones de activación y acoplamiento secuenciales de un monómero base con una unidad central (de tipo etilendiamina). Al realizar la síntesis observaron que conforme pasaban de una generación a otra del dendrímero, la purificación de este 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 dendrímero **55**

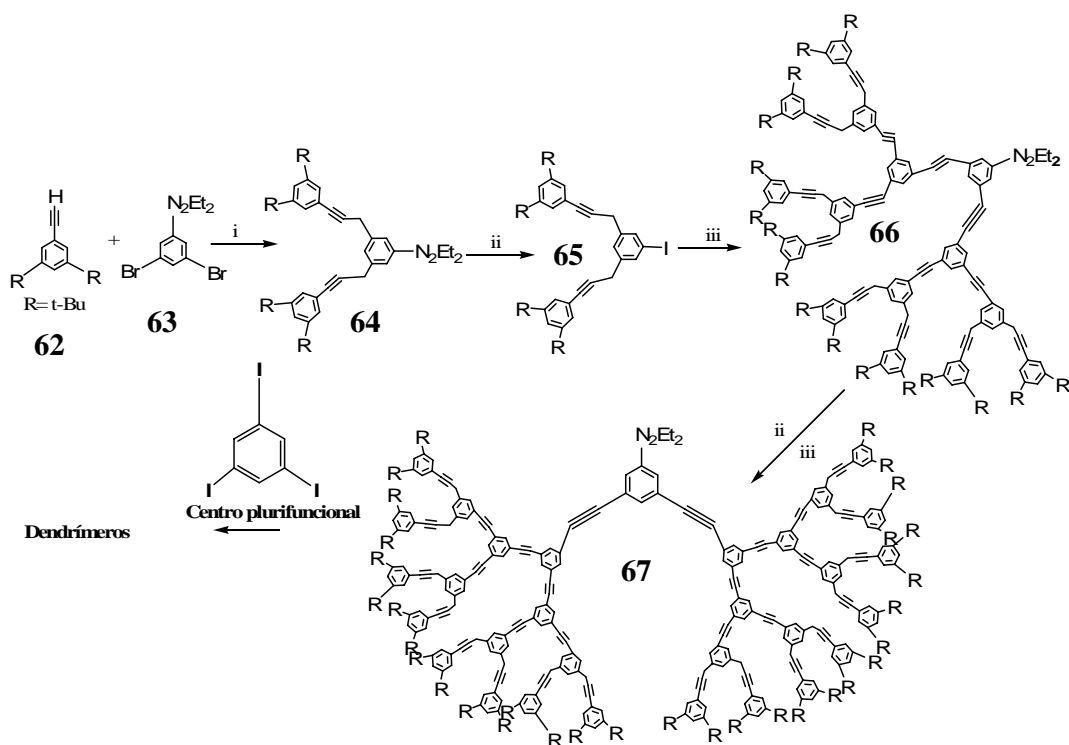
Por otra parte, el primer reporte que se tiene sobre el uso del método convergente, fue el reportado por Fréchet⁶⁷, quien sintetizó dendrones de polibencil-éter (Esquema 9). Inicialmente se realizó la síntesis de dendrones, los cuales fueron preparados utilizando como monómero de base el alcohol-3,5-di-hidroxibencílico **56**, el cual fue hecho reaccionar con bromuro de bencilo **57** mediante una reacción clásica de Williamson.⁶⁸ El alcohol bencílico **58** resultante de dicha reacción de alquilación fue

posteriormente bromado **59** y hecho nuevamente reaccionar con el monómero base, obteniéndose así el dendrón de segunda generación **60**. La repetición de esta secuencia de reacciones de bromación y *O*-alquilación, permitió obtener dendrones de tercera generación **61** los cuales fueron acoplados a un centro plurifuncional.



Esquema 9. Dendrimeros de tipo poli(ariléter); i) K_2CO_3 , 18-C-6; ii) CBr_4 , PPh_3

Otra metodología de síntesis de dendrimeros, empleando el método convergente, se realizó a partir de dendrones de polí-arilalquinos **63** y fenilacetileno **62**⁶⁹(Esquema 10). Los dendrones de tipo poli-fenilacetileno resultaron ser insolubles en disolventes orgánicos tales como: CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, THF, etc, por lo que fue necesario incorporar grupos terminales (en la periferia) de tipo 4-*ter*-butilfenilo y 3,5-di-*ter*-butilfenilo, para incrementar su solubilidad. Posteriormente optimizaron la síntesis de estos dendrimeros, mediante la modificación de la reactividad del punto focal del monómero, utilizando di-alquiltriazina y obteniendo así un grupo yodo sobre el centro activo.



Esquema 10. Dendrímeros de tipo poli (aril alquino); i) Pd(dba)₂PPh₃, Cu,Et₃N, ii) MeI, 110°C, iii) Pd(dba)₂, PPh₃, CuI,Et₃N y 3,5- *diter*-butil-etinilbenceno

Otros trabajos sobre la síntesis de dendrímeros, formados únicamente por grupos fenilos,⁷⁰ se realizaron, iniciando la síntesis de los dendrones a base de 1,3,5-triarilbenceno **68** y 1,3,5-triarilamidas **69**. Donde el prototipo de estos dendrímeros se muestra en la figura 19, estos presentan 22 anillos fenílicos **70**, unidos simétricamente y su estructura molecular es muy similar a una esfera.⁷¹

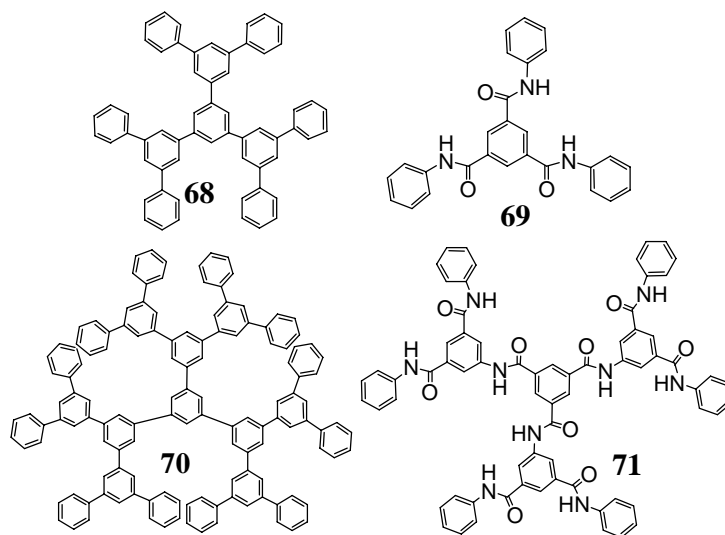
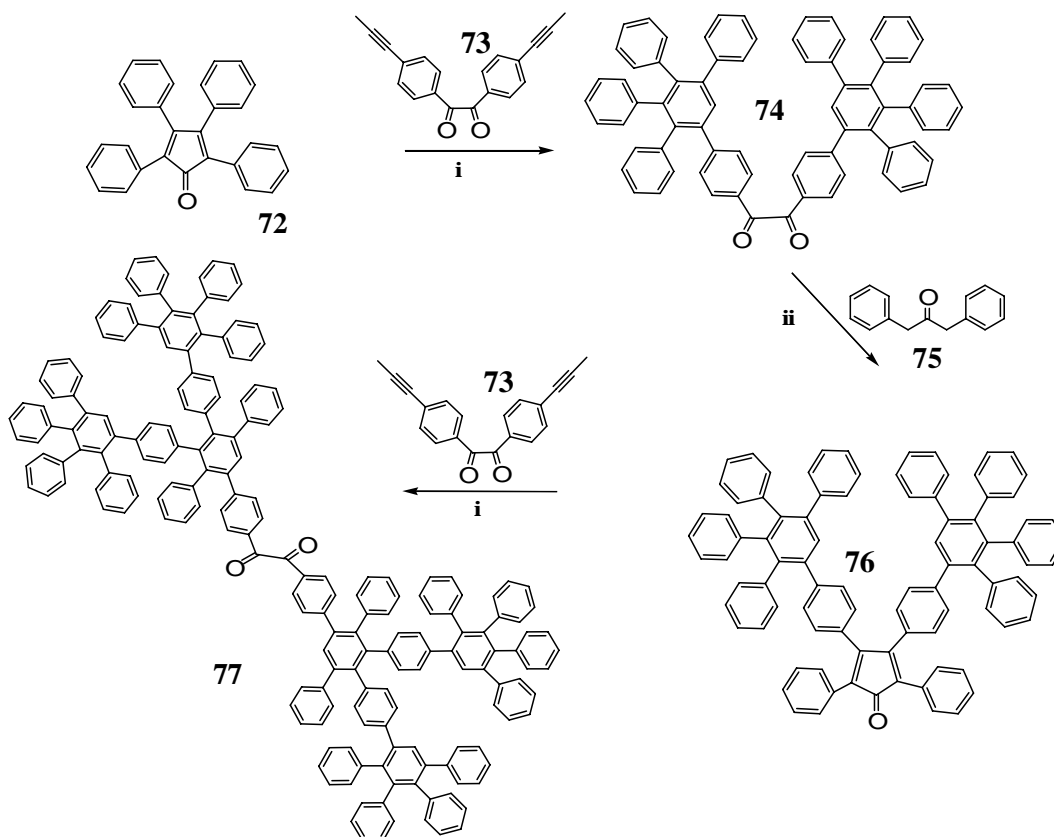


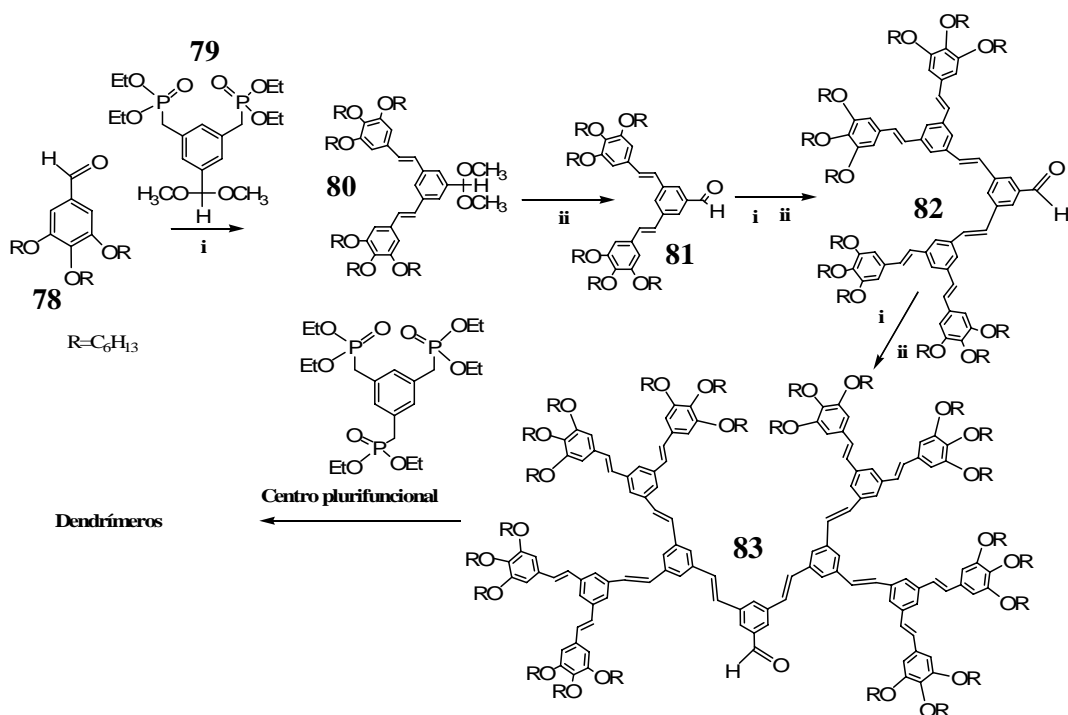
Figura 19. Dendrímeros **70**, **71** a base de 1,3,5-triarilbenceno **68**; 1,3,5-triarilamidas **69**

Poli-fenilen dendrímeros, han sido preparados mediante una reacción de cicloadición de tipo Diels-Alder [4+2],^{72,73} entre una ciclopentadiona tetra-sustituida **72** y un monómero base con dos grupos alquino **73**, obteniéndose la diona correspondiente **74**, la cual fue tratada con 1,3-difenilacetona **75** mediante una condensación tipo Knoevenagel para obtener la ciclopentadiona disustituida **76**, esta fue hecha reaccionar con el monómero **73** iniciando así el crecimiento del dendrímero **77** (Esquema 11).



Esquema 11. 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 realizó la síntesis de dendrímeros conjugados de poli(aril-alquenos)⁷⁴ mediante reacciones de acoplamiento tipo *Horner-Wasworth-Emmons*, entre un benzaldehído **78** y un monómero (de tipo bis-fosfonato) **79** (Esquema 12).



Esquema 12. Dendrímeros π -conjugados de poli(aril-éter); i) $\text{K}^+\text{OC}(\text{CH}_3)_3$; ii) HCl

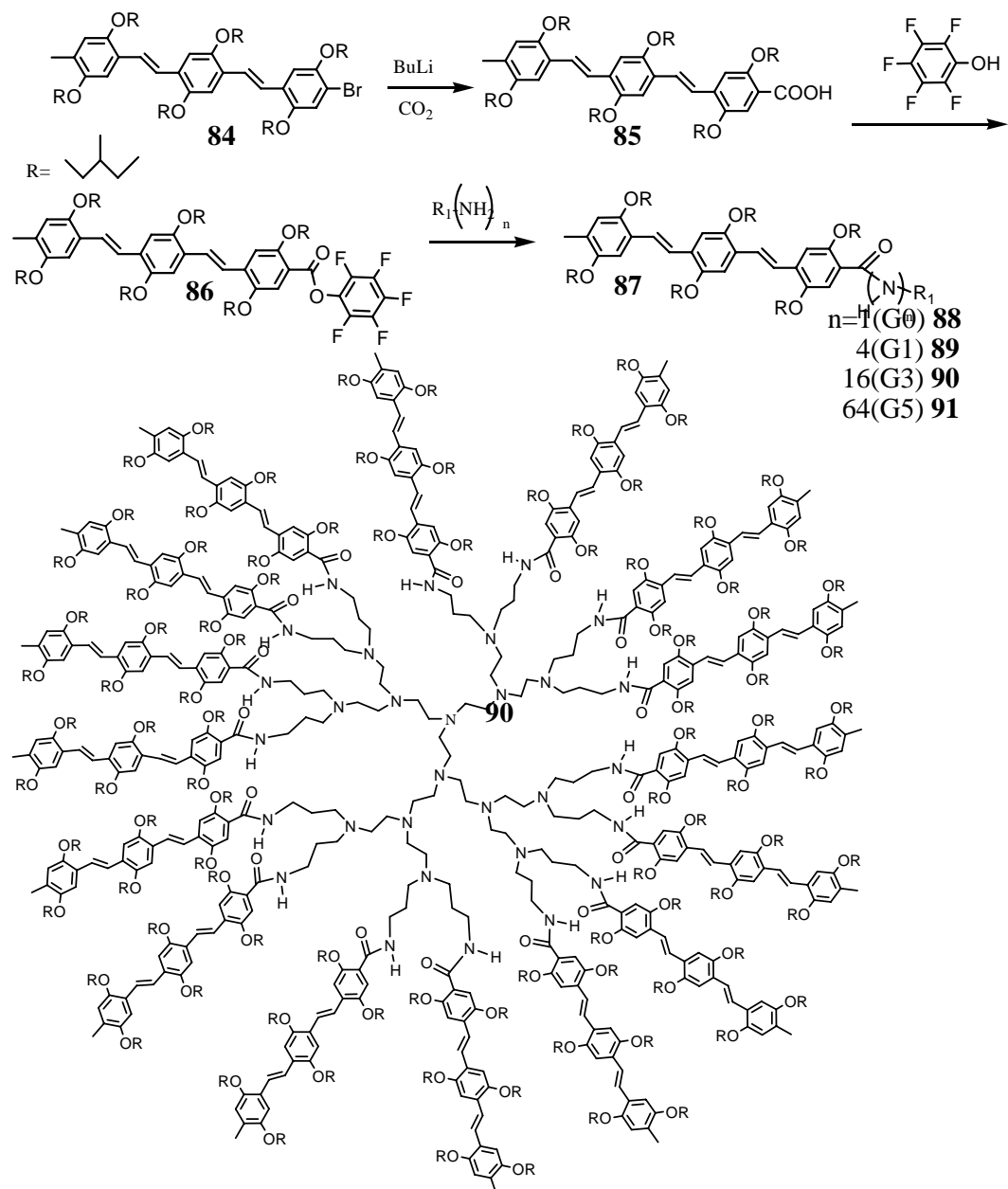
Posteriormente, mediante reacciones de desprotección con ácido clorhídrico y acoplamiento con el bisfosfonato **79**, fue posible obtener los dendrones de segunda **82** y tercera **83** generaciones.

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

2.2.1. 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 **88-91**, obtenidos a partir de la funcionalización de la poli(propilenoimina) con sistemas (π -conjugados) derivados de oligo(*p*-fenilvinileno) **84**, **85**, **86**, **87**, fueron utilizados para la preparación de películas de tipo Langmuir-Blodgett⁷⁵ por su

carácter anfifílico (Esquema 13). Estos dendrímeros **88-91** también fueron estudiados para ser aplicados en la formación de OLEDs.



Esquema 13. Dendrímeros **88-91** de poli(propilenoimina) con oligo(*p*-fenileno) en la periferia

Estudios de absorción de los dendrímeros en solución de diclorometano mostraron una transición π - π^* de las unidades de OPV. Se observó un ligero desplazamiento hipsocrómico de los máximos de absorción para G0 $\lambda_{\text{max}} = 419 \text{ nm}$ y

para G5 $\lambda_{\text{max}} = 412$ nm. Los máximos de fluorescencia al contrario mostraron el desplazamiento batocrómico: para G0: $\lambda_{\text{cm. max}} = 486$ nm y para G5 $\lambda_{\text{cm. max}} = 516$ nm.

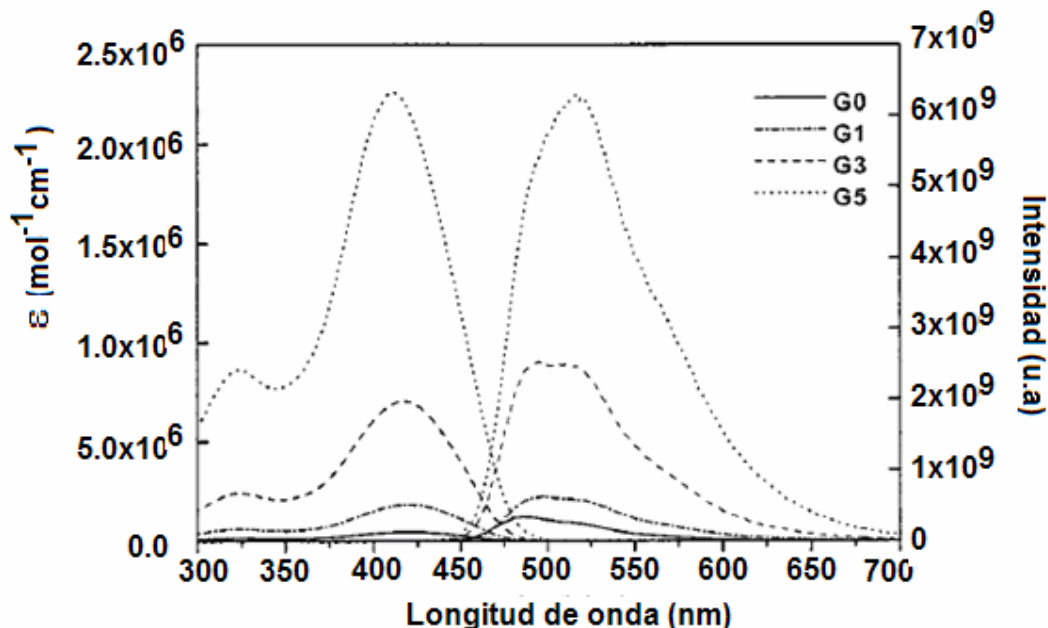


Figura 20. Espectros de UV-vis (izquierda) y fluorescencia (derecha) de los dendrímeros G0, G1, G3 y G5 en diclorometano⁷⁵

Los dendrímeros **92**, **93** y **94** que en su estructura contienen unidades de estilbeno (Figura 21) 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.^{76,77}

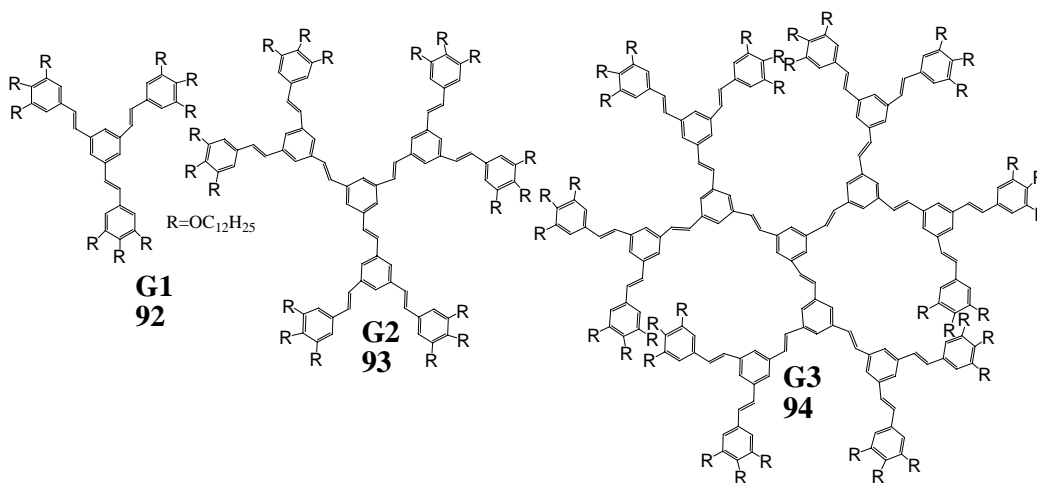


Figura 21. Dendrímeros **92**, **93**, **94** con estilbenos en su estructura

En la figura 22 se muestra la respuesta al calentamiento del dendrímero **94** 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 a pico I es atribuido a un mayor consumo del dendrímero y es proporcional a el espesor de la película y puede variar de 1 a 40 μm , y la línea plana III indica que la intensidad de la luminiscencia química ya no varía más, y que no depende del espesor de la capa.

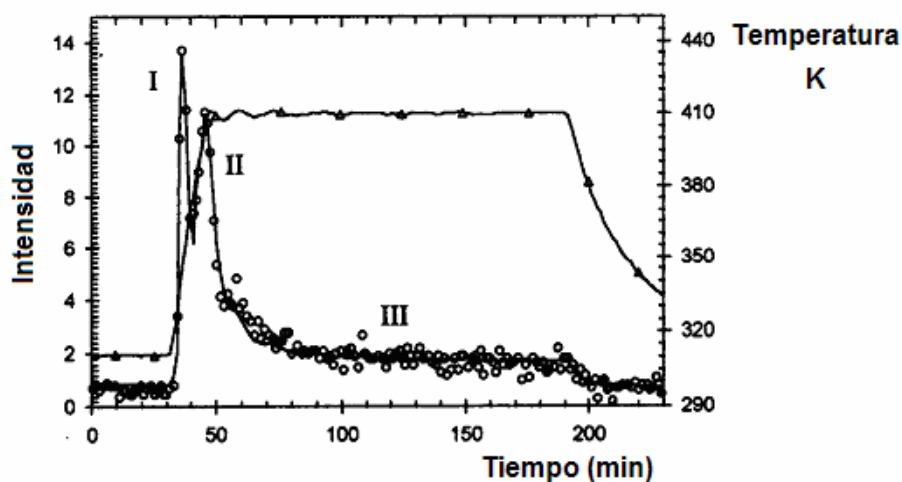


Figura 22. Perfil de dependencia entre calentamiento (▲) y la intensidad de la respuesta en quimioluminiscencia (-o-)

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.⁷⁸ Dendrímeros a base de fenilenvinileno, han sido empleados como capas emisoras de luz, en la fabricación de OLEDs.⁷⁹ Los dendrímeros **95**, **96**, **97** (Figura 23) de 3 diferentes generaciones son capaces de emitir luz azul y los mejores resultados fueron obtenidos con el dendrímero **96** de segunda generación.

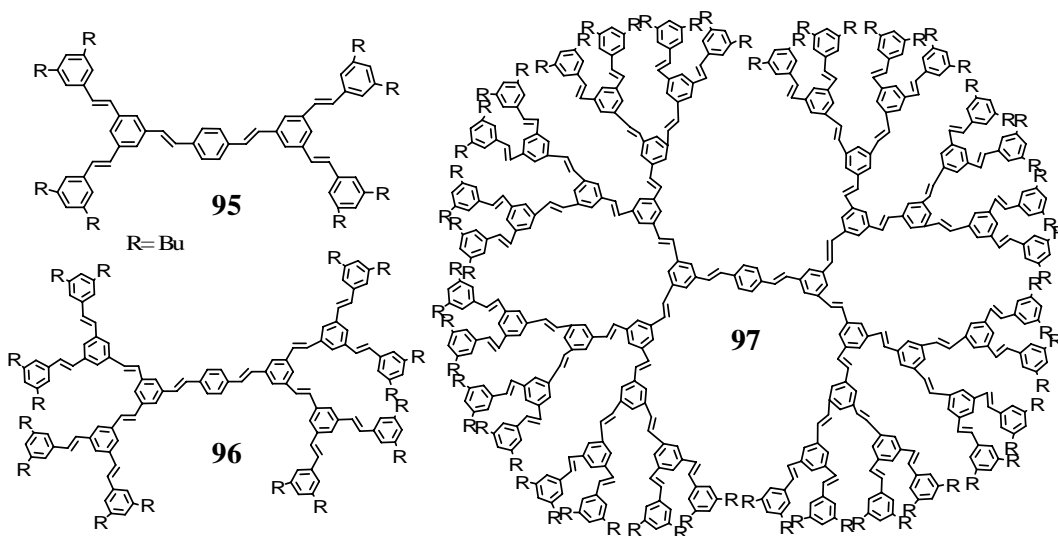


Figura 23. Dendrimeros **95-97** con sistemas π -conjugados en su estructura

Los dispositivos OLEDs fueron obtenidos con los dendrimeros **95**, **96** y **97** preparados por método spin-coating. El dendrimer **96** presentó una eficiencia cuántica de electroluminiscencia 0.09 % (Tabla 1).

Tabla 1. Eficiencias cuánticas de fotoluminiscencia (FL) y de electroluminiscencia (EL) de las películas de los dendrimeros **95**, **96**, **97**.

Dendrimer	Eficiencia cuántica de FL	Eficiencia cuántica de EL
95	$36 \pm 3\%$	0.01%
96	$20 \pm 3\%$	0.09%
97	$24 \pm 3\%$	0.03%

El mismo grupo de investigadores también reportó la síntesis de tres estilben-dendrimeros **96**, **99**, **100** con diferentes centros: diestirilbenceno **96**, antraceno **98** y porfirina **99** (Figura 24).

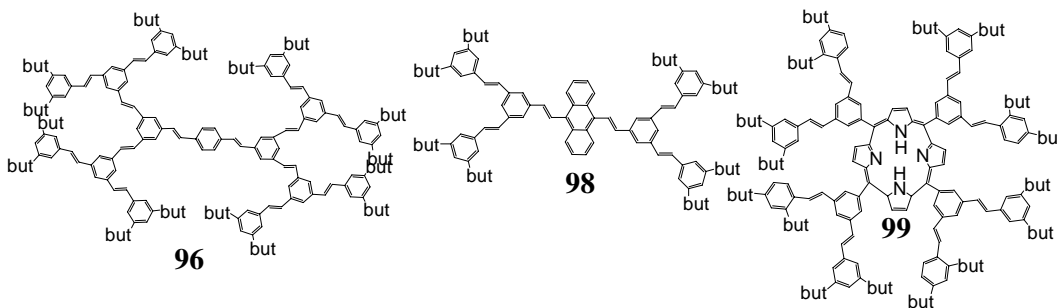


Figura 24. Dendrimeros **96**, **98**, **99** con sistemas π -conjugados en su estructura con centros de: diestirilbenceno, antraceno y porfirina.

Estos cromóforos, demostraron que presentan una buena respuesta en electroluminiscencia en las regiones de azul, verde y rojo.^{80,81}

En la figura 25 se muestra el espectro de electroluminiscencia de los dendrímeros **96**, **98** y **99**.

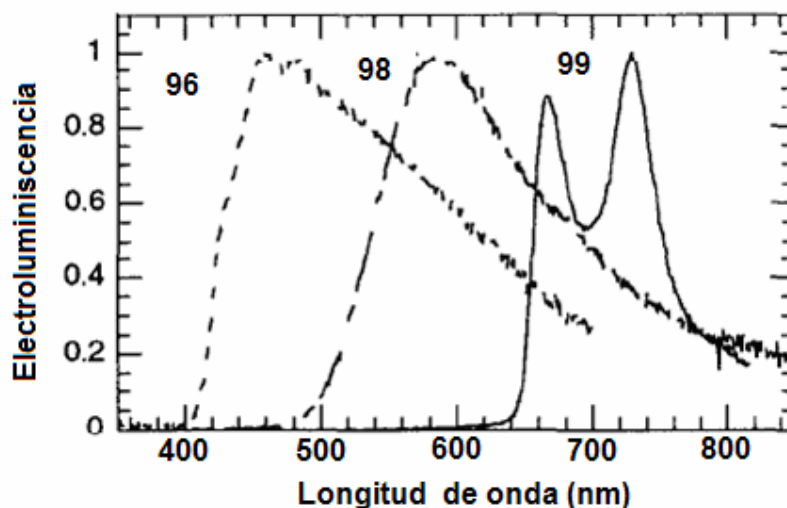


Figura 25. Espectros de electroluminiscencia de los dendrímeros **96**, **98**, **99**

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 ser empleadas 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.

2. 3. Macrociclos

Actualmente el interés por la síntesis de macromoléculas y nanomoléculas, capaces de hospedar moléculas-huésped se ve reflejado en el número de publicaciones a nivel internacional.^{82,83} En sus inicios esto dio origen a la química macromolecular así como la química supramolecular. En la naturaleza las macromoléculas juegan un rol importante en los procesos biológicos, tales como porfirinas, ciclodextrinas, ftalocianinas.⁸⁴ De igual manera existe un gran número de macromoléculas obtenidas

por vías sintéticas que no tienen análogos en la naturaleza, la síntesis de las cuales es bastante reconocida. Entre el amplio grupo de macromoléculas destacan las macromoléculas cíclicas. Los conceptos básicos de la química macromolecular fueron establecidos en función de su actividad y su posible actividad biológica como se ilustra en la figura 26.

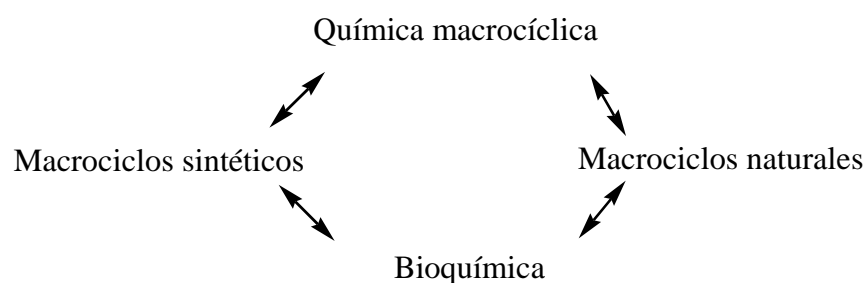


Figura 26. Conceptos básicos de química macromolecular

Entre el grupo de macrociclos sintéticos que poseen una cavidad en su estructura y que son capaces de hospedar moléculas de menor tamaño se encuentran los denominados: éteres corona,⁸⁴ calixarenos y resorcinarenos,⁸⁵ ciclofanos,⁸⁶ etc. De acuerdo con la definición de macromoléculas, estas se caracterizan porque contienen al menos 9 átomos en su estructura.⁸⁴

Debido a que en la bibliografía empezaron a aparecer un gran número de publicaciones sobre la síntesis de compuestos cíclicos, fue necesario realizar una clasificación, así como determinar su nomenclatura. Para facilitar el estudio de sus estructuras y propiedades Vögtle y Neumann,⁸⁷ propusieron la siguiente nomenclatura: dos conjuntos de números preceden al nombre que lleva como sufijo *fano*: el número en corchetes en el nombre indica la longitud o longitudes de los puentes, comenzando por el más pequeño. Cuando se encuentran sustituyentes en los anillos aromáticos, éstos se ponen entre paréntesis. Para ciclos multiramificados como **100**, **101** el número de puentes que sean iguales puede ser indicado por un subíndice que indica el número de átomos de carbono que estos contienen⁸⁶ (Figura 27).

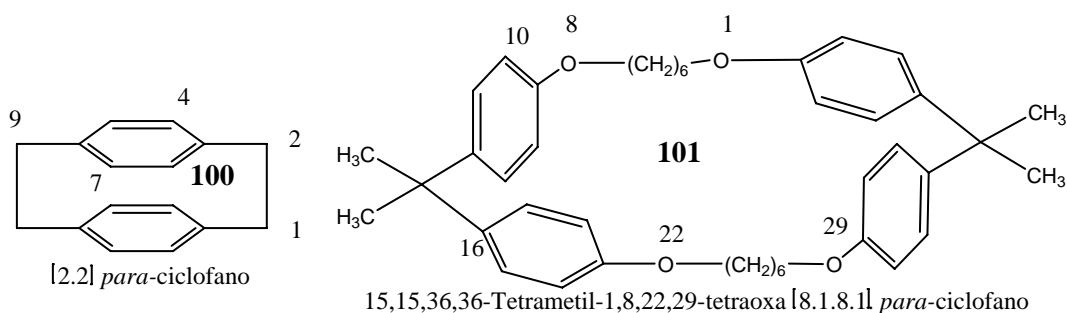


Figura 27. Estructuras de ciclofanos

Si bien la nomenclatura de los ciclofanos era suficiente para distinguirlos de otros macrociclos, fue necesario agruparlos en función de los grupos conectores, por lo que, los ciclofanos se dividieron en 3 grupos, dependiendo de su conectividad en la que se encuentran las cadenas alifáticas: ortociclofanos, metaciclofanos y paraciclofanos.

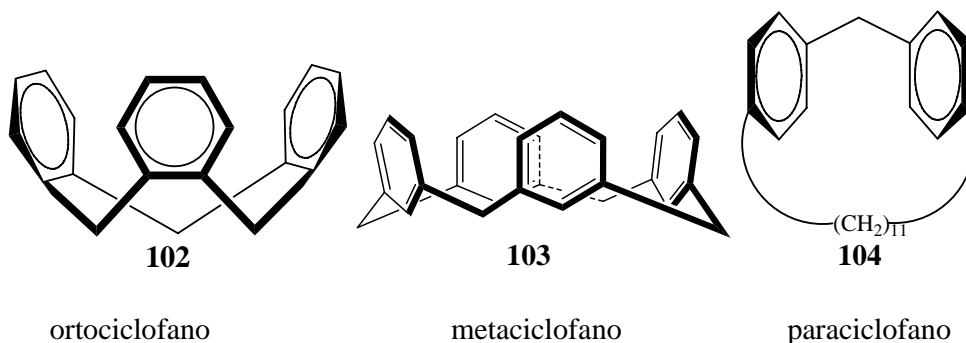


Figura 28. Ciclofanos

Los ciclofanos por su estructura formada de anillos aromáticos unidos por carbonos alifáticos, pertenecen a una clase de receptores moleculares, los cuales se obtienen de manera sintética. Algunos ciclofanos pueden adoptar una arquitectura especial como una cavidad o espacio interior donde se pueden hospedar moléculas de menor tamaño. Esta familia, la cual presenta una cavidad en su estructura, es conocida como la de los metaciclofanos o calixarenos.

2.3.1. Calixarenos

Los calixarenos fueron obtenidos por primera vez por Adolf von Baeyer en 1872, al calentar una mezcla de resorcinol y benzaldehído en presencia de ácido sulfúrico concentrado, sin embargo, no fue posible determinar la estructura correcta de

los compuestos obtenidos. Más tarde, en 1968, Erdtman H. y colaboradores⁸⁸ regresaron a la síntesis, realizada por Adolf von Baeyer, para realizar estudios detallados y determinar la estructura correcta de estos compuestos, llegando a la conclusión de que el producto obtenido por Adolf von Baeyer tenía una estructura cíclica tetramérica.

El término calix[n]arenos se refiere a una clase de metaciclofanos derivados de la condensación de fenoles y aldehídos. Este término fue introducido por Gutsche y se deriva del latín “*calix*” que significa “tazón” o “vaso”, este nombre se debe a que en los calixarenos todos los anillos aromáticos se orientan en la misma dirección.⁸⁵



Figura 29. Comparación de la forma de un calixareno con una copa griega

De igual manera como ocurre con los ciclofanos, los calixarenos también se dividen en tres tipos:

El primer grupo: *calixarenos de tipo 1* (1_n -metaciclofanos), los cuales en su estructura no contienen ningún grupo funcional;⁸⁹

El segundo grupo: *calixarenos de tipo 2*, este grupo de compuestos está formado por los derivados del fenol (calixarenos originales),^{85,89,90}

El tercer grupo: *calixarenos de tipo 3*, este tipo comprende a los tetrámeros derivados del resorcinol (1,3-dihidroxibenceno), los cuales también reciben el nombre de resorcinarenos.^{89,91,92}

Los resorcinarenos son compuestos macrocíclicos en donde las unidades de resorcinol están unidas en sus posiciones 4 y 6 por puentes metileno.

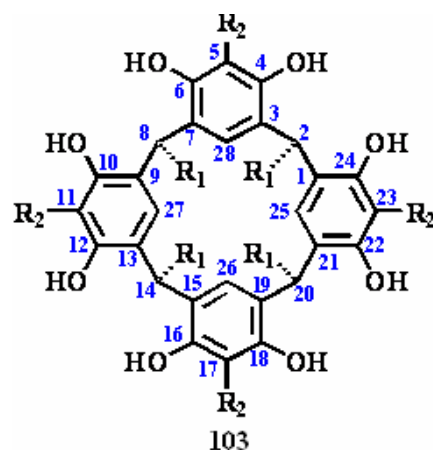


Figura 30. Nomenclatura de los resorcinarenos, compuesto **105** - nombre IUPAC (R_1 = alifático, R_2 = H) 2,8,14,20-tetra-alquilpentaciclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octosa-1(25), 3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-4,6,10,12,16,18,22,24-octol

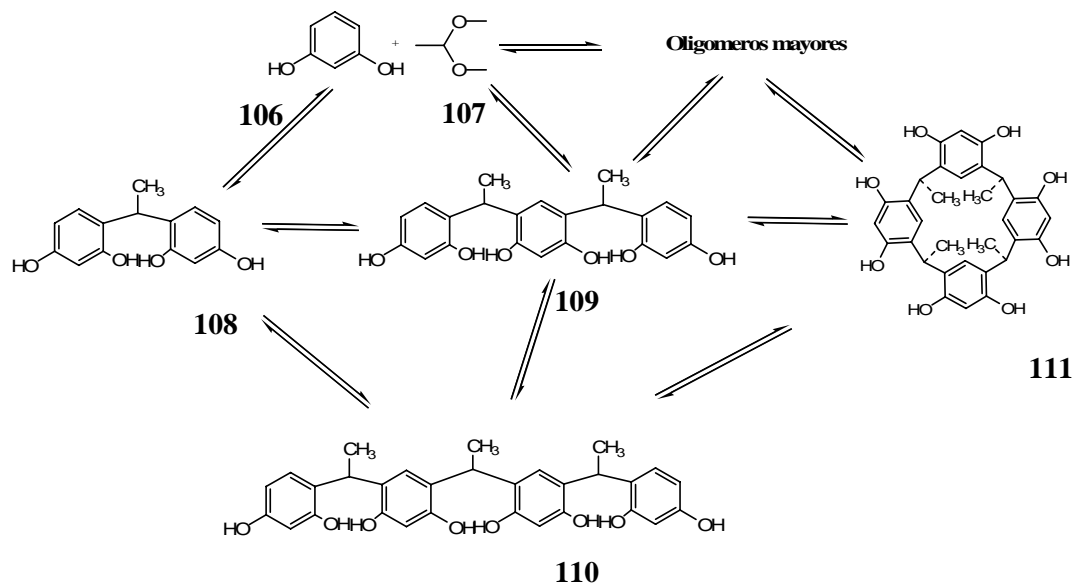
2.3.2. Resorcinarenos

Los resorcinarenos se obtienen a partir de la mezcla equimolar de resorcinol y un aldehído, empleando generalmente etanol como disolvente y adicionando ácido clorhídrico concentrado en cantidades catalíticas.⁹² Existen una gran cantidad de evidencias de que el resorcinareno con cuatro unidades fenólicas, es el producto termodinámicamente más estable (éste puede ser obtenido, por ejemplo, a partir de resorcin[5]areno o resorcin[6]areno bajo condiciones básicas), mientras que el resorcin[8]areno es formado bajo control cinético.

La síntesis de resorcinarenos esta limitada ya que no se pueden obtener a partir de aldehídos alifáticos o de aromáticos altamente impedidos (como el 2,4,6-trimetilbenzaldehído) o que tengan sustituyentes (como el ClCH_2CHO o glucosa) muy cerca del centro de reacción, así como de grupos electro-atractores, como NO_2 o Br en la posición 2.⁹³

Los pasos de reacción⁹⁴ propuestos para la condensación catalizada por el ácido clorhídrico se muestran en el esquema 14. Se observó que bajo estas condiciones el electrófilo no provenía directamente del aldehído y que rápidamente se formaba el dimetil acetal **107**. Monitoreando la formación de todos los oligómeros y productos cíclicos por espectroscopía de ^1H RMN, se estableció que la formación del tetrámero del resorcinol **110** y el tetrámero cíclico **111** provenían de un acoplamiento de **107** con unidades de resorcinol **106** para formar los intermediarios **108**, **109**, **110**, u oligómeros

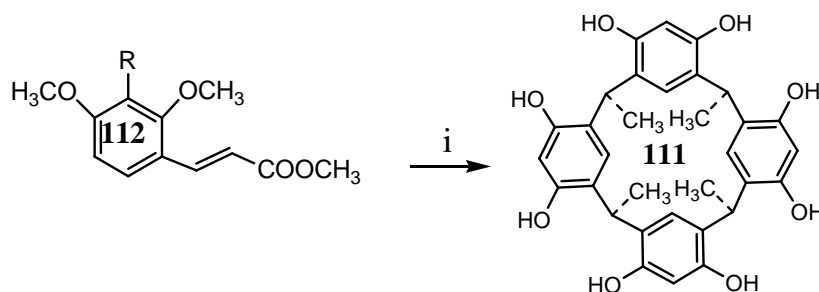
mayores conteniendo más de cuatro monómeros. Estos oligómeros mayores se encuentran presentes en concentraciones por arriba del 45% a tiempos intermedios de reacción, pero a la larga desaparecen al final de la reacción ya que la reacción de condensación es reversible a las condiciones empleadas. El dímero **108** y el trímero **109**, pudieron ser aislados, pero el tetrámero **110** se cicliza demasiado rápido como para acumular cantidades observables.



Esquema 14. La reacción de condensación del resorcinol **106** con dimetil acetal **107** catalizada por ácido en metanol

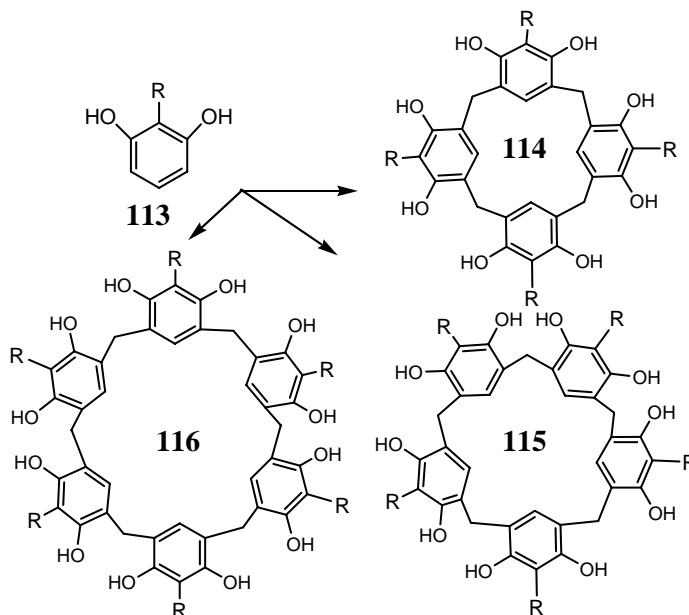
Ésta rápida ciclización está relacionada con su conformación, la cual, de acuerdo a los cálculos de mecánica molecular, se encuentra doblada más que lineal como consecuencia de su habilidad para formar puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo fenólicos adyacentes de las unidades de resorcinol.⁹⁴

A pesar de que el resorcinol es el compuesto de partida para la síntesis de resorcinarenos, se han desarrollado otras metodologías para la síntesis de estas macromoléculas cíclicas. Botta y colaboradores reportaron que el tratamiento del ácido metil éster (*E*)-2,4-dimetoxicinámico **112** con $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ en cloroformo (Esquema 15) a temperatura ambiente generaba dos estereoisómeros del C-metilcalix[4]resorcinarenos **111** con en rendimientos del 75 %.⁹⁵



Esquema 15. Síntesis de resorcinarenos a partir del ester (*E*)-2,4-dimetoxicinnámico **112**; i) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CHCl_3

Como se mencionó anteriormente, el producto termodinámicamente más estable de la reacción de condensación catalizada por ácido, es el resorcinareno con cuatro unidades fenólicas. Sin embargo, cuando se realiza la reacción de condensación bajo las mismas condiciones, pero disminuyendo el tiempo de reacción, es posible obtener resorcinarenos de mayor peso molecular que el tetrámero **114**, el resorcin[5]areno **115** y el resorcin[6]areno **116**.⁹⁶

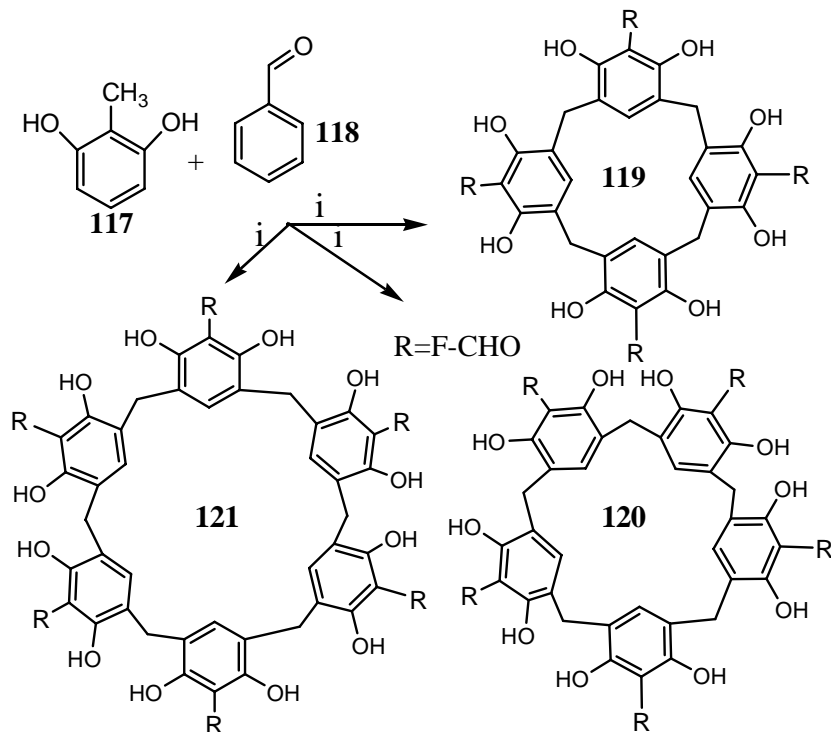


Esquema 16. Síntesis de resorcin[4]areno, resorcin[5]areno y resorcin[6]areno, a partir resorcinol **113** y formaldehído en etanol con HCl

Recientemente, Martínez y colaboradores⁹⁷ reportaron la síntesis de resorcinarenos, utilizando al fullereno C_{60} como molécula molde, esto se ilustra en el esquema 17, en donde a una solución de 2-metil resorcinol **117** y benzaldehído **118**, se le adicionó una solución de fullereno C_{60} en CS_2 y posteriormente se adicionó AlCl_3 . Los

rendimientos para el tetrámero cíclico **119** fueron del 18%, para el pentámero **120** del 24% y para el hexámero **121** del 54%.

La formación del hexámero cíclico **121** se favoreció en presencia de pequeñas cantidades de fullereno C₆₀ (1%), mientras que cuando se incrementa la cantidad de fullereno hasta 10%, los rendimientos de todos los resorcinarenos disminuyeron, apareciendo polímeros lineales sin que se observara la formación de macrociclos de mayor tamaño.



Esquema 17. Síntesis de resorcin[5]arenos y resorcin[6]arenos empleando C₆₀ como formador de estructuras (template); i) C₆₀, CS₂, AlCl₃, THF

Las conformaciones básicas de los resorcinarenos pueden ser modificadas por los sustituyentes (a) en posición del puente del grupo metileno, formando todos *cis* (*acc*), *cis-cis-trans* (*acct*), *cis-trans-trans* (*actt*), y *trans-cis-trans* (*atct*) estereoisómeros del resorcinareno^{98,99} (Figura 31).

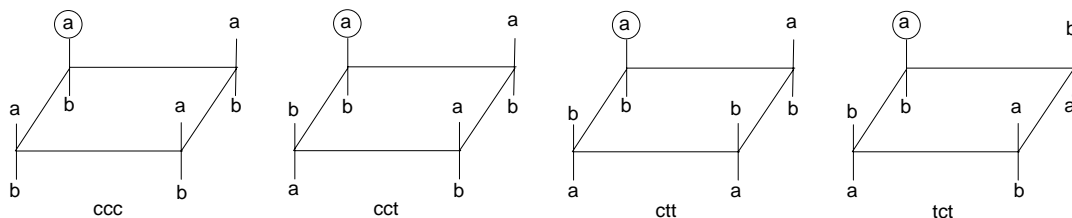


Figura 31. Confórmeros de los resorcinarenos

Algunas de las conformaciones estables representan un arreglo especial tri-dimensional con diferente comportamiento, lo que puede ser aplicado en la formación de complejos en la química supramolecular. Por otro lado, experimentos, realizados para determinar las conformaciones de los resorcinarenos, indicaron, que los conformeros, mencionados anteriormente, no son totalmente rígidos. Lo que trae como consecuencia la posibilidad, que existan diferentes conformaciones en el anillo macrocíclico. Existen reportados cinco posibles arreglos simétricos representados en la figura 32 y son: corona **122** (C_{4v}), bote **123** (C_{2v}), silla **124** (C_{2v}), diamante **125** (C_s) y silla de montar **126** (D_{2d}).

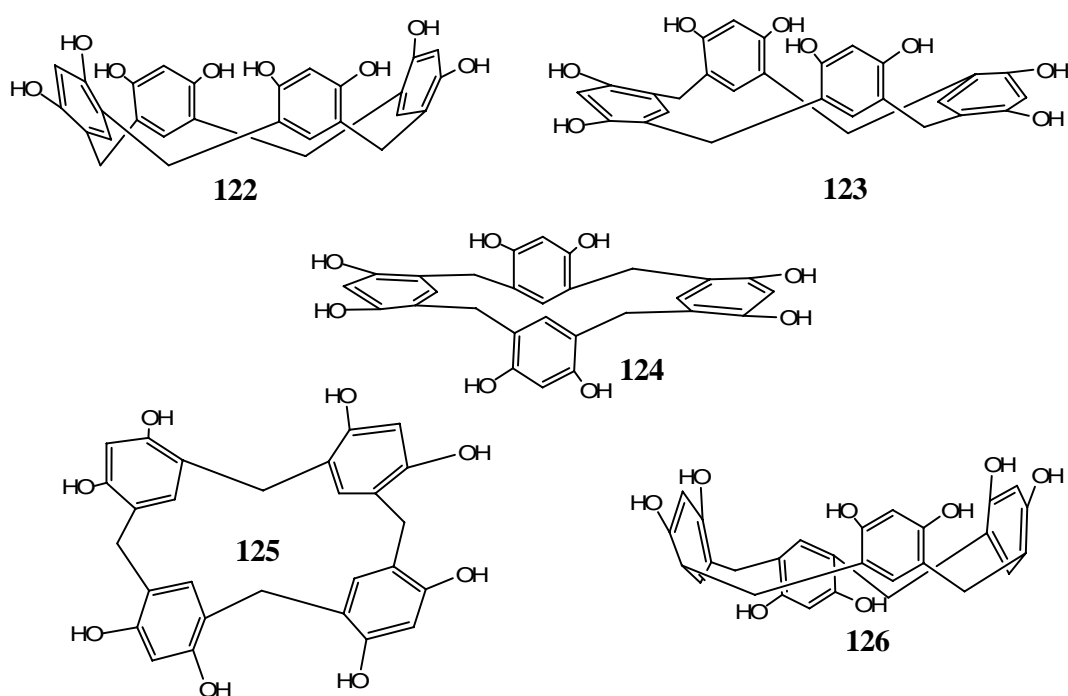


Figura 32. Conformaciones de los resorcinarenos

Por ejemplo, la conformación tipo “bote” **123** es frecuentemente reportada como tipo “corona”, esto se debe a un intercambio rápido entre éstas dos conformaciones. Esto pasa porque ambas conformaciones se intercambian mutuamente bastante rápido, dando en promedio la estructura de “corona”.⁹⁹⁻¹⁰² Los resorcinarenos no-alkilados ($R=H$) con todos los R en arreglos tipo *-cis* y sus puentes de metileno no-sustituídos dan otro ejemplo de una movilidad conformacional rápida. Este movimiento ha sido descrito como inversión tipo *flip – flop*.¹⁰³

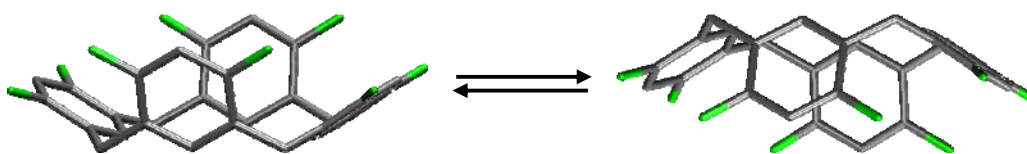


Figura 33. Inversión entre dos formas conformacionales tipo “corona”

Esta flexibilidad específica de los anillos de los resorcinarenos está relacionada con la habilidad de interactuar con otras moléculas, lo que complementa sus propiedades y la reactividad química.

Para evitar estos cambios conformacionales durante la síntesis, se emplean aldehídos con un alto peso molecular lo que permite obtener solamente la conformación tipo “corona”^{90,104} (Figura 34).

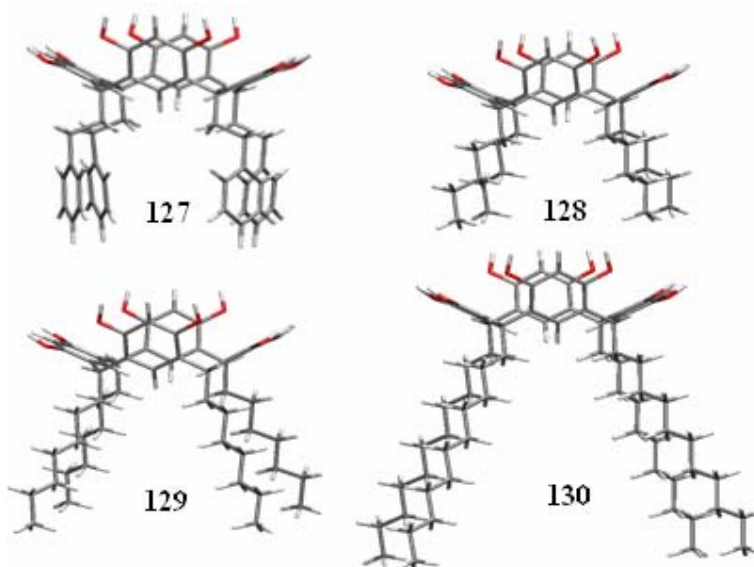


Figura 34. Conformación tipo “corona” de los resorcinarenos

Una de las grandes ventajas de los resorcinarenos es que poseen ocho grupos hidroxilos, capaces de reaccionar con diferentes grupos funcionales. La presencia de estos ocho grupos funcionales permite obtener moléculas de alto peso molecular, sin que se tengan impedimentos estéricos. En los últimos años, se ha reportado el uso de los resorcinarenos para formar estructuras dendríticas.¹⁰⁵

2.3.3. Resorcinaren-dendrimeros

Los resorcinaren-dendrimeros fueron reportados por primera vez en 1998,¹⁰⁵ usando como fragmento central los resorcinarenos con 12 o 16 grupos reactivos – hidroxilos **131** y **132**, preparados como unidades centrales polifuncionales (Figura 35). Estos resorcinaren-dendrimeros con un gran número de grupos hidroxilos se obtuvieron al hacer reaccionar resorcinol con el 4-hidroxibenzaldehído y el 3,5-dihidroxibenzaldehído.

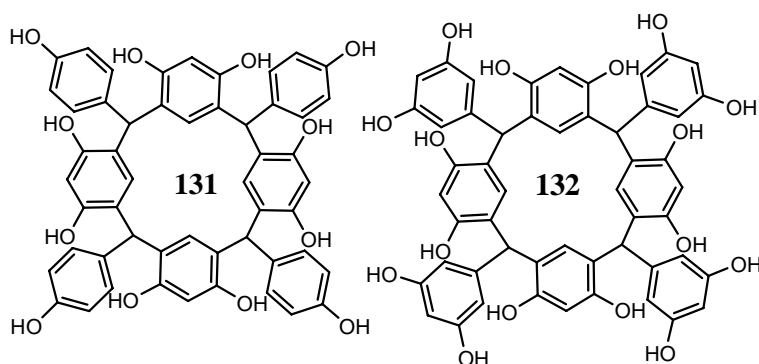
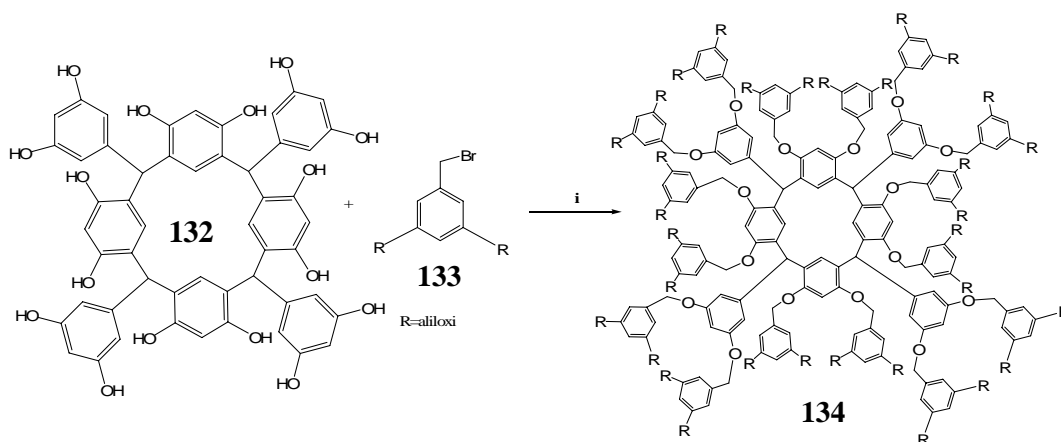


Figura 35. Resorcinarenos **131** y **132** con 12 y 16 grupos hidroxilos respectivamente

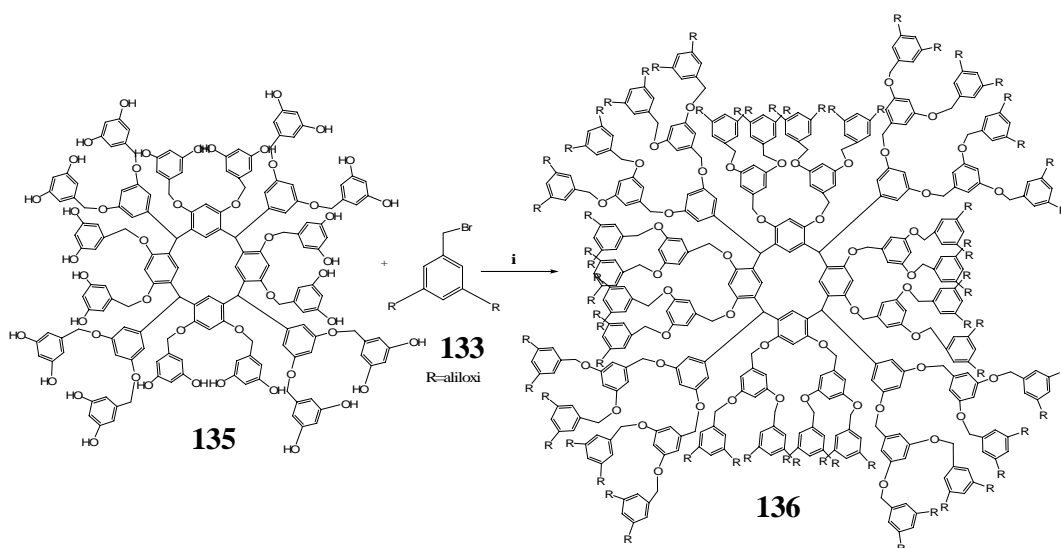
En los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **131** y **132** se observaron dos señales a $\delta = 5.4\text{--}5.5$ correspondientes a carbonos metinos. Con estas señales los autores demostraron la formación predominantemente de dos esteroisómeros el *rccc* y el *rctt* a partir de la condensación entre resorcinol y benzaldehído.

El dendrímico de primera generación **134** fue obtenido empleando el método divergente, por medio de una *O*-alquilación del resorcinareno **132** con el bromuro del 3,5-di(aliloxi) bencílico **133** (Esquema 18). En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **134** observaron señales anchas para todos los grupos presentes en el dendrímico, lo que conllevó a los autores a concluir que existía una interconversión mutua y lenta de los confórmeros, la que ocurría durante el tiempo de adquisición del espectro de RMN de ^1H .



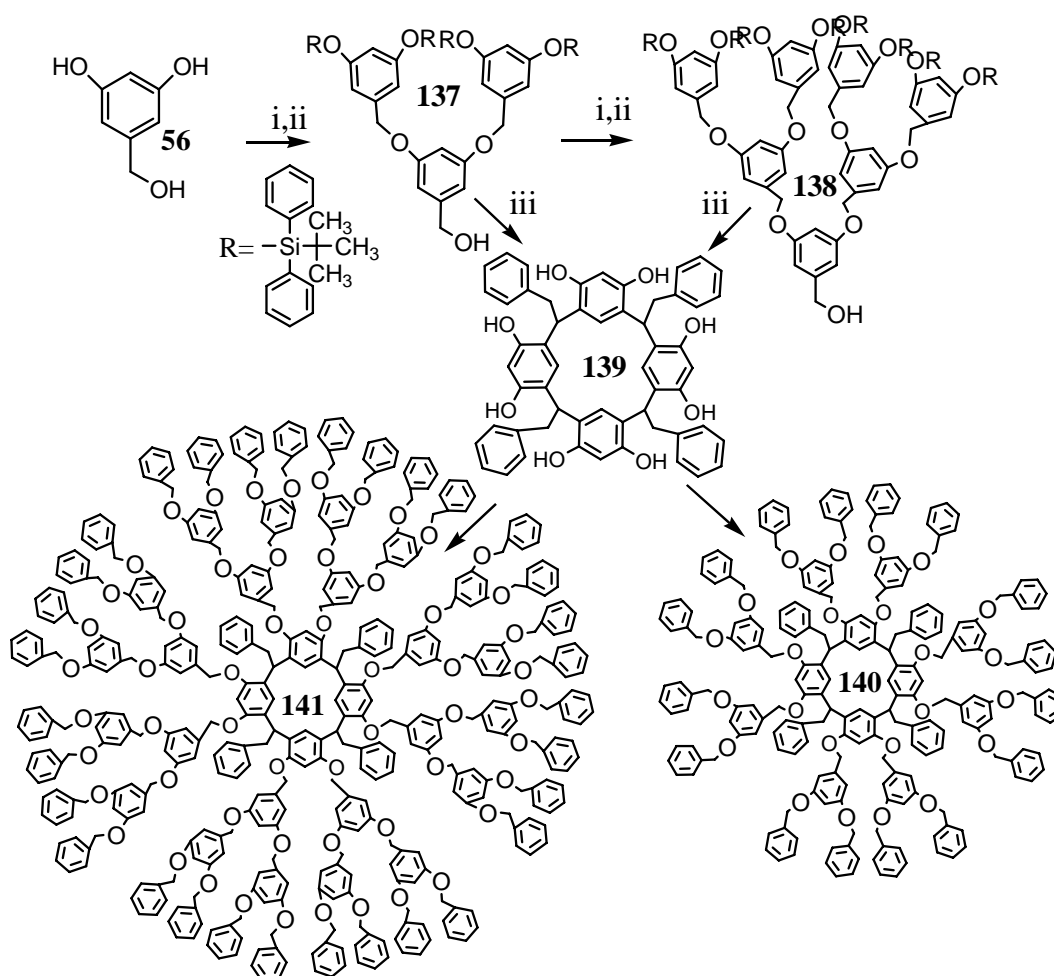
Esquema 18. Síntesis de la primera generación del resorcinaren-dendrímtero **134**; i) K_2CO_3 , 18-crona-6, acetona

La segunda generación de los dendrímeros fue sintetizada empleando la misma metodología. Iniciando con la desprotección del dendrímtero **134**, ésta fue realizada por la reducción del dendrímtero **134**, usando el dicloruro de bis(trifenilfosfina) de paladio y formiato de amonio en THF a reflujo. La reacción concluyó después de 24 h y el dendrímtero desprotegido **135** fue purificado por re-precipitación con agua. La eterificación del dendrímtero **135** con el dendrón **133** se realizó bajo condiciones básicas, obteniendo el dendrímtero de segunda generación **136** con 52% de rendimiento (Esquema 19).



Esquema 19. Síntesis de la segunda generación de resorcinaren-dendrímtero **136**; i) K_2CO_3 , 18-crona-6, acetona

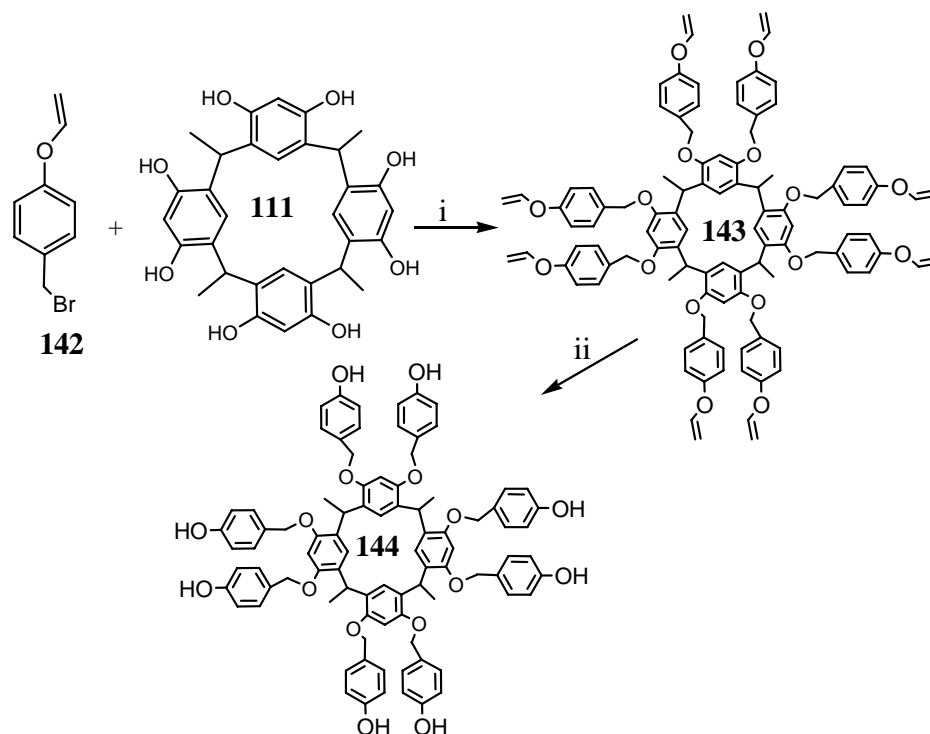
Al mismo tiempo¹⁰⁶ fue realizada la síntesis de dos generaciones de dendrímeros a partir de poli(bencil éter)empleando al resorcinareno como molécula centro. Las dos generaciones de dendrones fueron sintetizadas a partir del monómero base AB₂ y el alcohol 3,5-dihidroxibencílico **56**, la síntesis se realizó en dos pasos, usando el método convergente, empleando los hiper-monómeros **137** y **138** de silil protegidos, como se muestra en el esquema 20. Los ocho dendrones fueron acoplados al resorcinareno **139** bajo condiciones básicas, obteniéndose dos dendrímeros el **140** y el **141** con una conformación tipo *rccc* únicamente (Esquema 20).



Esquema 20. Síntesis de polibencil-éter resorcinaren-dendrímeros **140** y **141**;
iii) K₂CO₃, 18-corona-6, acetona

La síntesis del resorcinaren-dendrímero **144** con grupos hidroxilo terminales,¹⁰⁷ fue realizada usando como dendrón el compuesto **142**, el bromuro de *p*-aliloxi bencílico y el resorcinareno **111** como molécula centro, el resorcinareno fue obtenido a partir del resocinol y acetaldehído (Esquema 21). El dendrímero **143** fue obtenido por una reacción de *O*-alquilación tipo Williamson en condiciones básicas, posteriormente la

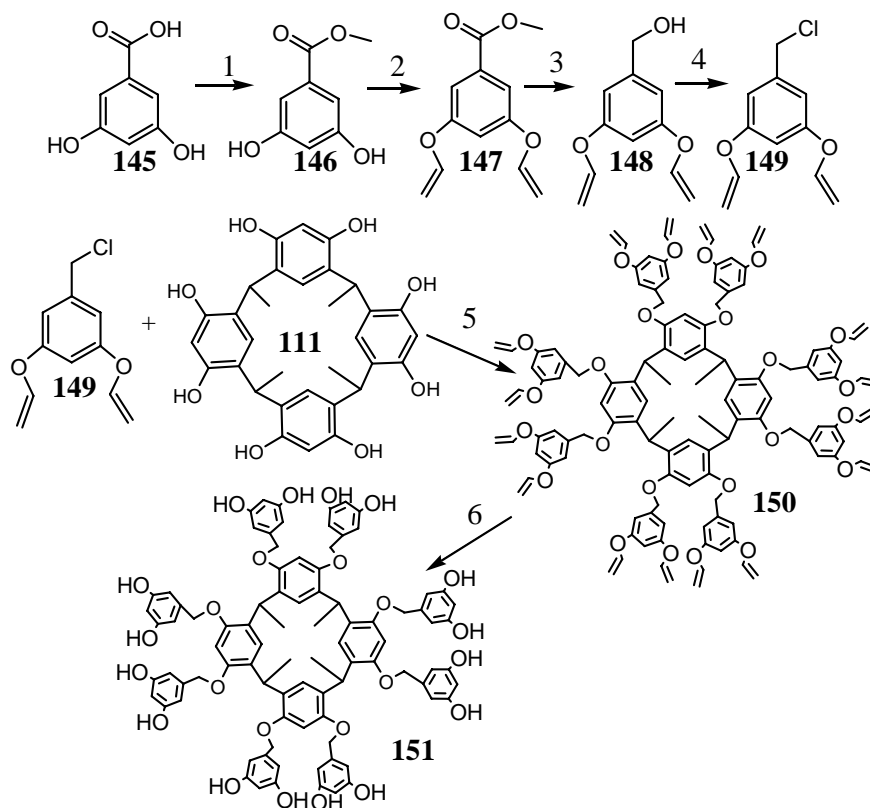
desprotección de los grupos alilos del dendrímero fueron tratados con $\text{Pd}(\text{PFn}_3)_3\text{Cl}_2$ y formiato de amonio en 1,4 dioxano, para obtener grupos hidroxilo OH, como grupos terminales. El resorcinaren-dendrímero **144** obtenido, presentó una conformación de corona.



Esquema 21. Síntesis de resorcinaren-dendrímeros lineales **143** y **144**; i) K_2CO_3 , 18-corona-6, acetona, ii) HCOONH_4 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$, 1,4-dioxano

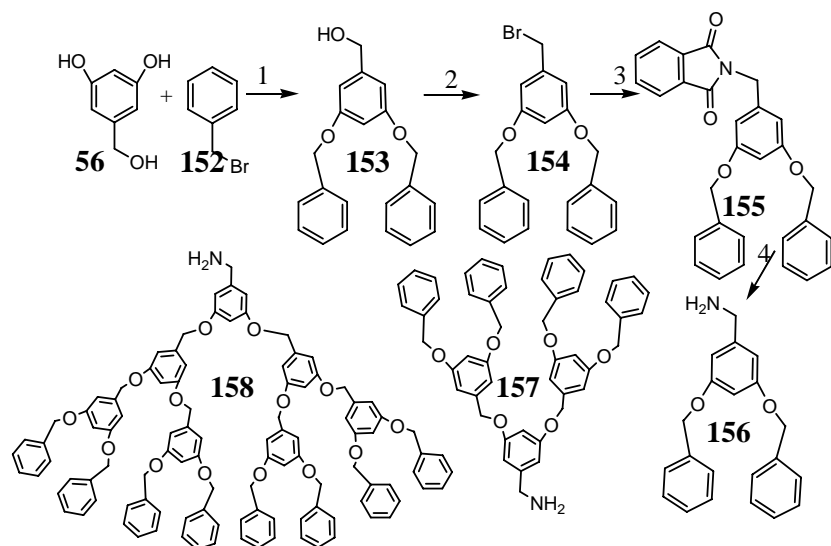
Con el objetivo de aumentar el número de grupos hidroxilos en la periferia de los resorcinaren-dendrímeros, fue reportada la síntesis de dendrímeros de primera generación con grupos fenílicos conteniendo dos grupos hidroxilos en su estructura, lo que permitió mejorar la solubilidad de los dendrímeros en soluciones acuosas básicas. El dendrímero **151** fue obtenido a partir del ácido 3,5-dihidroxibenzoico **145**, empleando el método modificado convergente tipo Fréchet.¹⁰⁷ Inicialmente la materia prima fue convertida al metil éster **146**, los grupos hidroxilos fueron protegidos con grupos alilos para obtener el compuesto **147**, y después por una reacción de reducción del grupo éster obtuvieron el alcohol 3,5-dialilbencilico **148**, posteriormente, el alcohol fue tratado con cloruro de tionilo para obtener el compuesto clorado **149**. La reacción entre el compuesto **149** y el resorcinareno C_{4v} **111** se llevó a cabo en presencia de carbonato de potasio y el éter 18-corona-6 en 2-butanona, para dar el dendrímero alil-protegido **150**. Posteriormente los grupos ésteres alílicos presentes en el dendrímero **150**

fueron tratados con $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ y formiato de amonio en 1,4-dioxano para dar el dendrímero **151** con grupos terminales hidroxilos (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis del dendrímero **151** con grupos hidroxilos en la periferia;
 1) MeOH , H_2SO_4 ; 2) AlilBr , acetona, K_2CO_3 ; 3) LiAlH_4 , THF ; 4) SOCl_2 , piridina;
 5) K_2CO_3 , 18-corona-6, 2-butanona; 6) HCOONH_4 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$, 1,4-dioxano

De igual manera se han obtenido dendrímeros con moléculas centro de tipo resorcinarenos con átomos de nitrógeno en su estructura,¹⁰⁷ dendrímeros con estas características fueron sintetizados a partir del alcohol 3,5-dihidroxibencílico **56** y el bromuro de bencilo **152**, mediante una reacción de *O*-alquilación tipo Williamson en acetona y carbonato de potasio, para obtener el alcohol **153**, a este alcohol se le hizo una reacción de bromación con PdBr para obtener el compuesto bromado **154**, el cual se hizo reaccionar con la sal de potasio de la 1,3-isoindolina y finalmente un tratamiento con hidracina ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) para dar el aminodendrón de primera generación **156**. Siguiendo la misma metodología se obtuvieron los aminodendrones de segunda **157** y tercera generación **158** (Esquema 23).



Esquema 23. Síntesis de aminodendrones **156**, **157**, **158**; 1) K_2CO_3 , 18-corona-6, acetona; 2) PdBr; 3) 1,3-isoindolina; 4) NH_2-NH_2

Una vez obtenidos los aminodendrones, estos fueron acoplados a través de una reacción tipo Mannich con formaldehído en etanol y diclorometano a temperatura ambiente, obteniendo los resorcinaren-dendrimeros **159**, **160**, **161** con anillos benzoxazínicos en su estructura (Figura 35).

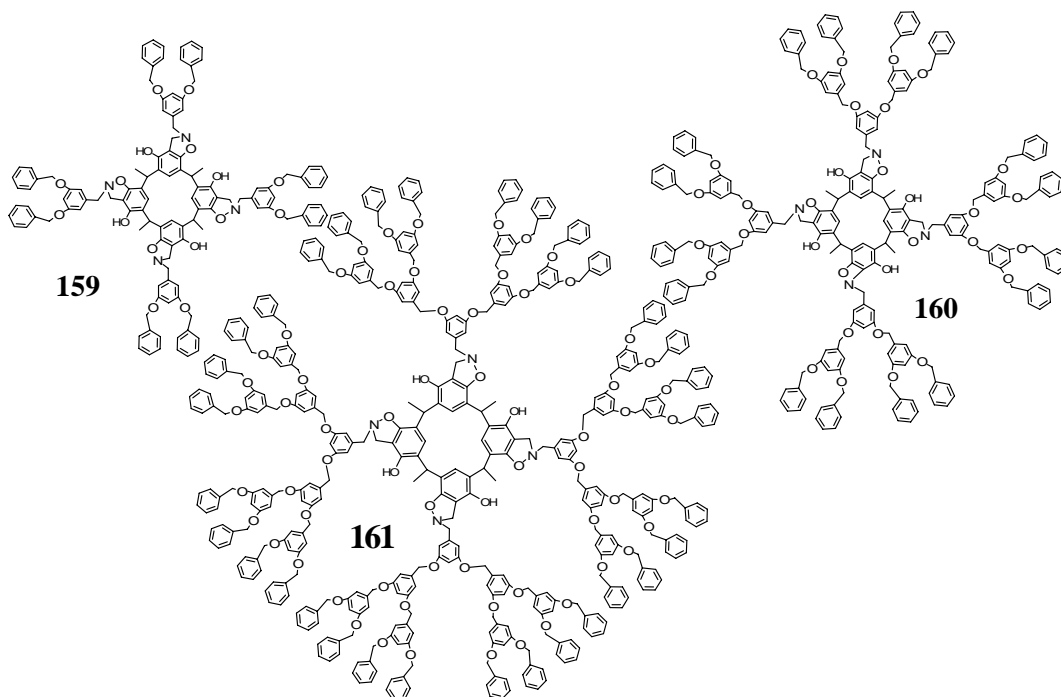


Figura 36. Tetrabenzoxazinas dendrimericas

Durante la formación del anillo oxazínico se puede tener dos direcciones y además pueden existir cuatro regioisómeros, sin embargo los autores reportaron la formación solamente de uno de los isómeros con todos los anillos oxazínicos en una sola dirección (Figura 36).

2.3.4. Aplicaciones

Los resorcinarenos son tetrámeros cíclicos, los cuales han encontrado aplicación como tectones supramoleculares¹⁰⁸ y moléculas-anfitrionas,¹⁰⁹ como componentes en cristales líquidos,¹¹⁰ fotoresistores,¹¹¹ membranas selectoras,¹¹² agentes modificadores de superficie,¹¹³ fases estacionarias de HPLC,¹¹⁴ canales mímicos iónicos¹¹⁵ y agentes extractores de metales¹¹⁶ (Figura 37).

La capacidad para encapsular de los derivados de los resorcinarenos con grupos amino en su estructura tales como dimetilamino-, piperidil- and trimetilamonio fue demostrada cuando fueron empleados para extraer elementos del grupo de los lantánidos; Lantano (La), Pracedonio (Pr), Holmo (Ho) y Lutecio (Lu).¹¹⁷ La extracción de estos metales pesados se realizó en agua y n-heptanol en presencia de hidróxido de potasio, obteniendo buenos resultados.

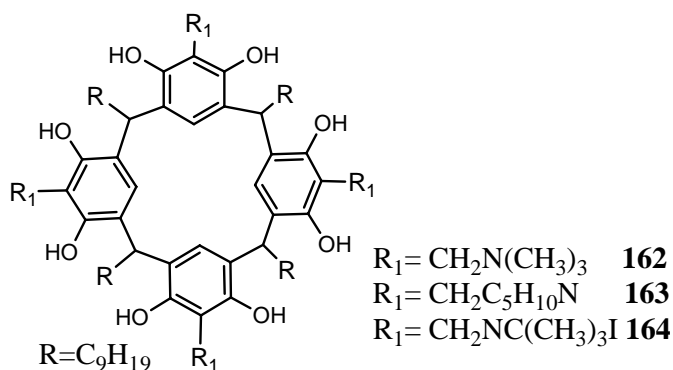


Figura 37. Estructura de los resorcinarenos **162-164**

Los dímeros de los resorcinarenos llamados cavitandos, carcerandos o carcipleros también han sido empleados para hospedar moléculas de menos tamaño, como por ejemplo, se pueden hospedar moléculas como la pirazina¹¹⁸ ferroceno¹¹⁹ etc (Figura 38).

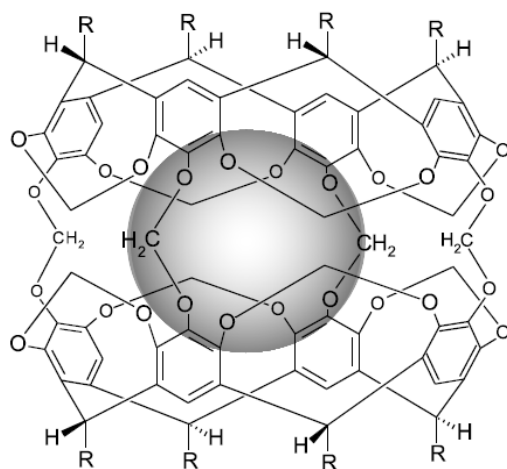


Figura 38. Dímeros de resorcinarenos

Los resorcinarenos también han encontrado aplicación como materiales electroluminiscentes al contener en su estructura espaciadores flexibles no conjugados de 1,4-bis (imidazol-il-metil) y moléculas de benceno encapsulado a lo largo de canales unidimensionales, en donde se observaron hasta cuatro unidades bencílicas¹²⁰ (Figura 39). Los autores encontraron que la luminiscencia de los bencilos tenía un tiempo de vida de 580 ns.

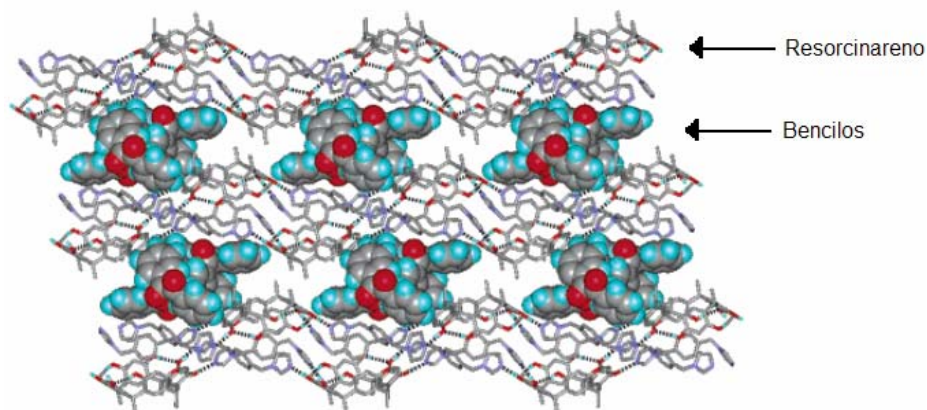


Figura 39. Encapsulamiento de benceno en resorcinarenos

Los resorcinaren-dendrímeros también han encontrado aplicaciones en otras áreas de la ciencia, por ejemplo el dendrímero **151** que fue empleado como material fotoresistente ya que mostraba una alta transparencia a la luz (Figura 40).

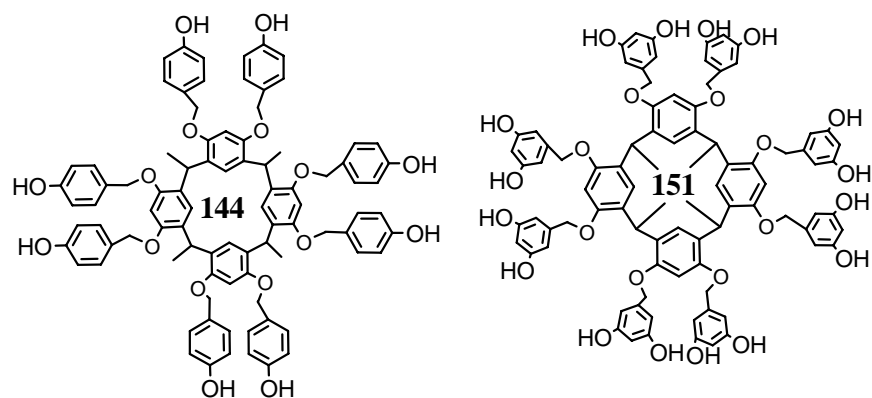


Figura 40. Resorcinarenos **144** y **151**

Un dispositivo fotoresistente, conteniendo tres componentes fue preparado a partir del resorcinaren-dendrímtero **144**, 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol (BHMF), como “cross-conector” y difeniliodinio 9,10-dimetoxiantraceno-2-sulfonato (DIAS), como generador fotoácido, esto dispositivo fue formulado, conteniendo de 70% de pm de **144**, BHMF (20 pm %), y DIAS (10 pm %) en ciclohexanona. La película de “spin-coating” en la matriz de silicón fue expuesta a luz UV de 365-nm (10 mJ cm^{-1}), con un tiempo de exposición de 10 min a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, y revelada a modo negativo con 0.2 pm % de solución acuosa de TMAN por 20 s.

El resorcinaren-dendrímtero **151** también fue empleado como componente de un dispositivo fotoresistente. En donde el compuesto **151** actúa como excelente matriz fotoresistente con el generador foto ácido.¹⁰⁷

Los resorcinaren-dendrímteros, así como cualquier nanomolécula, son capaces de hospedar o contener moléculas de menor tamaño, lo que hace interesante no solo por su síntesis sino también por la posibilidad de ser empleados en la química supramolecular, para formar complejos supramoleculares ya que pueden presentar interacciones tipo π - π , CH- π , n- π , etc. Este tipo de interacciones se han encontrado al formar complejos supramoleculares con el fullereno C_{60} , el cual posee una nube electrónica tipo π .

2.4. Fullerenos

El descubrimiento de una nueva familia de compuestos formados únicamente por átomos de carbono. Los átomos de carbono pueden enlazarse y formar estructuras muy complejas y ramificadas, sin embargo esta nueva familia de compuestos no tenía análogos, los compuestos más cercanos eran, el grafito y el diamante, esta nueva familia recibió el nombre de fullerenos. La estructura de fullereno es única, tridimensional, estable y está formada nada más por átomos de carbono unidos entre sí. El primer reporte realizado informando sobre la existencia del fullereno C₆₀ fue realizado por Kroto H.W. y col.¹²¹ en 1985. Desde este momento empezaron intensas investigaciones para la obtención fullerenos en gran escala. Krätschmer W. y col. en 1990 reportaron¹²² una nueva ruta de síntesis de fullerenos en grandes cantidades. Al mismo tiempo se realizaban trabajos para determinar la estructura exacta de los fullerenos. En los reportes informaron que para lograr la estructura tridimensional, ésta debe ser construida por carbonos con hibridación sp², la cual no implica un gran gasto de energía.

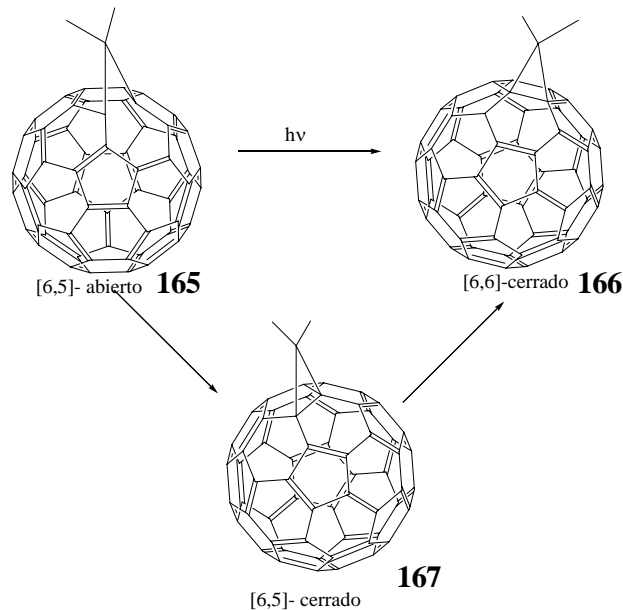
El fullereno C₆₀, como polieno que presenta un déficit de electrones, puede presentar reacciones de adición de diferentes tipos como por ejemplo; vía radicales,¹²³ vía nucleofílica¹²⁴ y cicloadición.¹²⁵ De acuerdo con la afinidad electrónica del fullereno C₆₀, este capaz de participar en reacciones de cicloadición tipo[2+n] (donde n=1, 2, 3 y 4).

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

- a) las reacciones con los carbaniones estables, a través de un mecanismo de adición – eliminación (reacción de Bingel);¹²⁵
- b) la adición de carbenos a fullereno C₆₀;¹²⁶
- c) la adición térmica de compuestos diazo.^{127, 128}

Los compuestos diazo son ampliamente empleados para realizar reacciones de adición, y el mecanismo de reacción por el cual ocurre la adición térmica presenta diferentes etapas en comparación con los carbenos singletes, los cuales se obtienen por otros métodos. La adición térmica de un compuesto diazo pasa por la formación de una mezcla de cicloadductos isoméricos: [6,6]-cerrados o también denominados metanofullerenos, así como por la adición [6,5]-abiertos también denominados fulleritos.

La formación de estos dos isómeros ha sido ampliamente estudiada y se han propuesto dos posibles mecanismos de cicloadición térmica a fullereno C_{60} con compuestos diazo: a) el primero está explicado por la disociación térmica de compuestos diazo con la formación de carbenos y posteriormente ocurre la adición sincronizada al doble enlace [6,6] de fullereno; b) el segundo está explicado en función de una cicloadición bipolar 1,3 del compuesto diazo al fullereno y posteriormente ocurre una expulsión del átomo de nitrógeno de la pirazolina intermediaria.¹²⁷ Existe la posibilidad de que un isómero se intercambie por el otro, también es posible la reconfiguración de la adición del diazo, del isómero [6,5]-abierto ó fullerito **165** a una estructura termodinámicamente más estable el isómero [6,6]-cerrado ó metanofullereno **166**, esto fue confirmado por Hall M. N.,¹²⁹ en donde encontró que el isómero [6,5]-abierto ó fullerito se rearregla, a través de los grupos de radicales estables que se encuentran en la posición del puente del metano, para formar el isómero [6,6]-cerrados ó metanofullerenos. Esto puede ocurrir por un proceso fotoquímico cinético de orden 0, ó por vía monomolecular de alta energía, que incluye la disrotación de el isómero [6,5]-abierto ó fullerito a isómero [6,5]-cerrado ó fullerito **167**, éste último se rearregla al isómero [6,6]-cerrado ó metanofullereno **166** (Esquema 24).

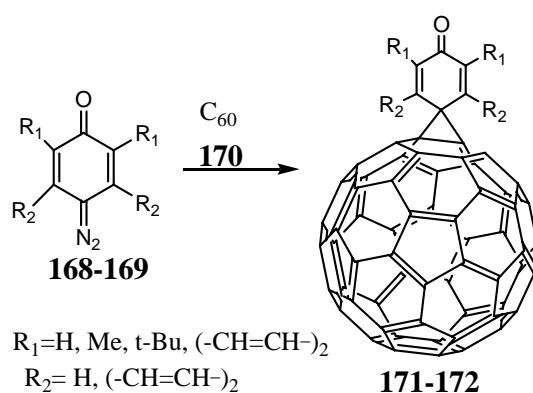


Esquema 24. Isómeros de los derivados de fullereno C_{60}

La síntesis de pirazolin-fullerenos C_{60} estables fue reportada por Wang G. W. y col.¹³⁰ al hacer reaccionar fullereno C_{60} con alquil diazoacetales bajo HSVM (high-speed vibration milling) en estado sólido y en solución de tolueno a reflujo. También

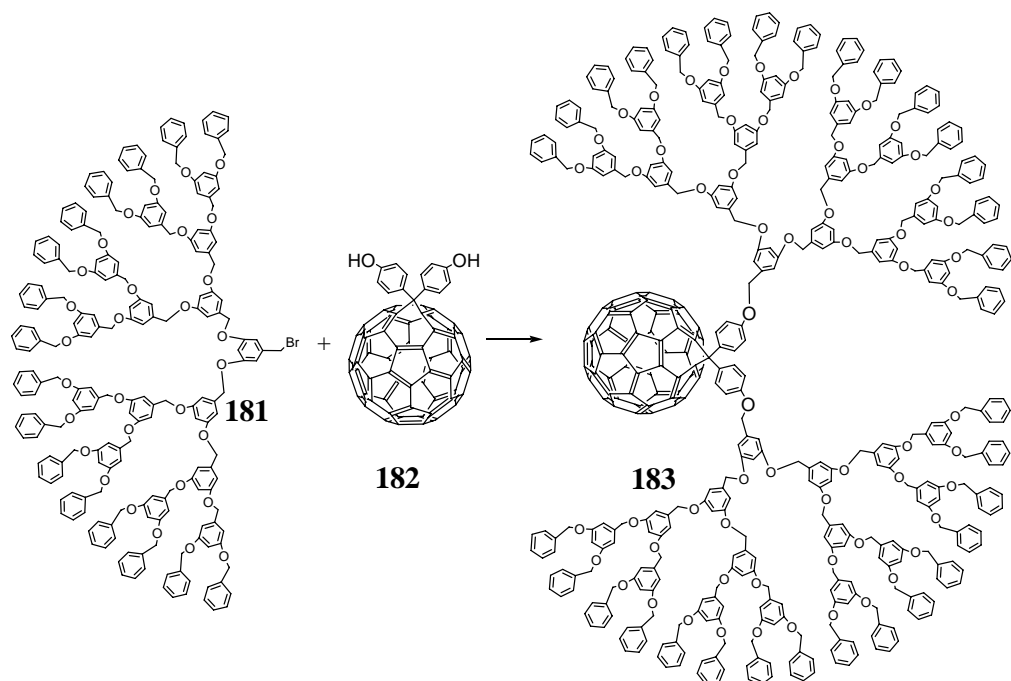
reportaron la termólisis a temperaturas altas en 1,2-diclorobenceno y obtuvieron las constantes de las energías de activación de la pirazolina-fulereno C₆₀. Este trabajo de investigación estableció, que la reacción entre el fullereno C₆₀ y los alquil diazoacetales pasan por una cicloadición 1,3-dipolar a temperatura ambiente y procede a través de la formación de un carbeno a la temperatura de reflujo del tolueno, estos resultados permitieron aclarar mejor el mecanismo de esta reacción.

En los últimos años se han reportado la obtención de metanofulerenos, empleando como reactivos al C₆₀ **170** y compuestos diazo quinoidales **168-169**. La reacción se efectuó en solución de *O*-diclorobenceno calentando ó por radiación de UV en atmósfera de nitrógeno¹³¹ (Esquema 25).



Esquema 25. Obtención de los metanofulerenos **171-172**

Para generar compuestos diazo inestables *in situ* se usan hidrazonas estables o sus derivados seguida de una oxidación con MnO₂.^{132,133} Shevlin Ph.B. y col. propusieron que el proceso de ciclopropanación primero pasa por la cicloadición 1,3-dipolar del compuesto diazo al fullereno C₆₀ con la expulsión seguida de nitrógeno de la pirazolina intermediaria.¹²⁸ Como resultado de esta reacción se formó una mezcla de isómeros, el isómero [6,6]-cerrado ó metanofullereno y el isómero [6,5]-abierto ó fullerito. Este método fue empleado para unir el puente de metino con benzo-corona-éteres¹³² y así como para obtener ligandos tipo pinza,¹³³ estos compuestos fueron empleados tanto como para realizar estudios de las propiedades físico-químicas de los nuevos derivados del fullereno C₆₀ (Esquema 26), así como para la formación de complejos.



Esquema 27. Obtención de fuleren-dendrímtero **183**

La funcionalización del fulereno con diferentes tipos de dendrones significativamente mejoró su solubilidad.¹³⁵

Efectivamente, la funcionalización de fulereno C_{60} , con un número determinado de dendrones, abrió nuevas rutas en el uso de esta forma alotrópica del carbono. Por ejemplo, los fuleren-dendrímteros globulares con dendrones de benciloxi en su estructura¹³⁶ presentan grupos terminales hidrofóbicos e hidrofílicos, lo que dio la posibilidad de formar películas de tipo Lagmuir-Blodget (Figura 41).

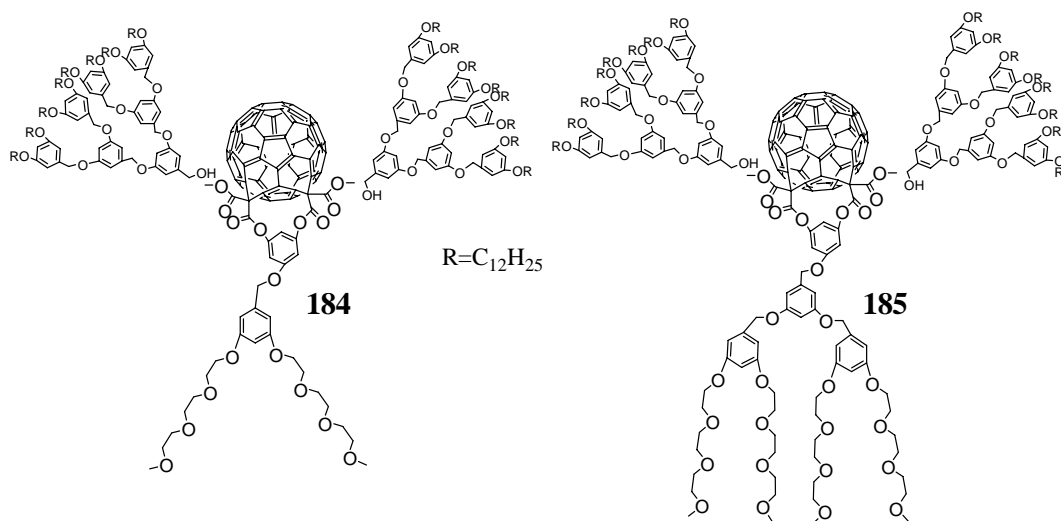


Figura 41. Fuleren-dendrímteros globulares **184** y **185**

Los fulerendendrimeros por sus propiedades físico-químicas encontraron aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia, como por ejemplo, la ciencia de materiales, la química supramolecular, etc. El estudio de las propiedades ópticas de los fulerenos funcionalizados y fulerendendrimeros pueden ser aplicadas en la construcción de nuevos materiales, tales como dispositivos ópto-electrónicos.

La síntesis de fulerendendrimeros, donde los brazos dendríticos con sistemas óptimamente activos han sido empleados como antenas recolectoras, en donde el flujo de electrones se dirige hacia el centro del sistema dendrítico, formado por el fullereno C_{60} (Figura 42).¹³⁷

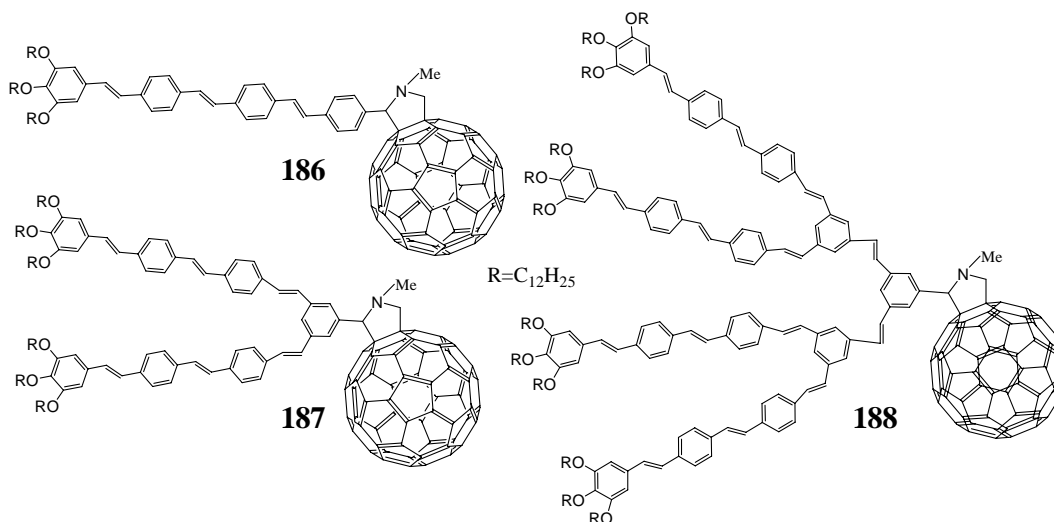


Figura 42. Fuleren-dendrimeros óptimamente activos **186-188**

Investigaciones sobre las propiedades fotofísicas de los derivados fuleren-pirrolidina con cadenas de OPV, revelaron que presentan una rápida y eficiente transferencia de energía desde los sistemas OPV excitados hacia el centro dendrimerico, lo que indico que estas actúan como antenas desde la periferia hacia el centro del fullereno. Éste proceso demuestra que el estado singulete de excitación del OPV es capaz de transferir el electrón de la unidad dendrítica al centro, formado por el fullereno.¹³⁷

2.4.2. Complejos supramoleculares con fulereno C₆₀

Otra área de la ciencia donde el fulereno C₆₀ destaca como material único por su estructura tridimensional es la química supramolecular. La química supramolecular está asociada con muchas disciplinas atractivas de la química, incluyendo reconocimiento molecular, topología molecular, auto-organización, formación de películas superdelgadas, sistemas biomoleculares, en donde más se enfoca la química supramolecular es en las áreas de biotecnología y nanotecnología.¹³⁸

La superficie- π curvada del fulereno C₆₀ presenta una tendencia a interactuar con otras moléculas, lo que la hace interesante para formar arreglos supramoleculares. Por ejemplo, la formación de cocristales auto ensamblables entre el fulereno C₆₀ y tetrafenilporfirinas (H₂TPP·C₆₀·3 tolueno; H₂T_{3,5}-dibutilPPC₆₀, H₂T_{3,5}-dimetilPPC₆₀·2 tolueno; H₂T_{piv}PPC₆₀), donde se demostró la existencia de un contacto muy corto entre la porfirina y el fulereno C₆₀ de 2.7-3.0 Å, ya que una interacción típica π - π es de 3.0-3.5 Å. En la estructura del fulereno en donde los enlaces C-C del anillo 6-6, rico de electrones, se encuentran sobre el centro del anillo porfirínico (Figura 43).¹³⁹

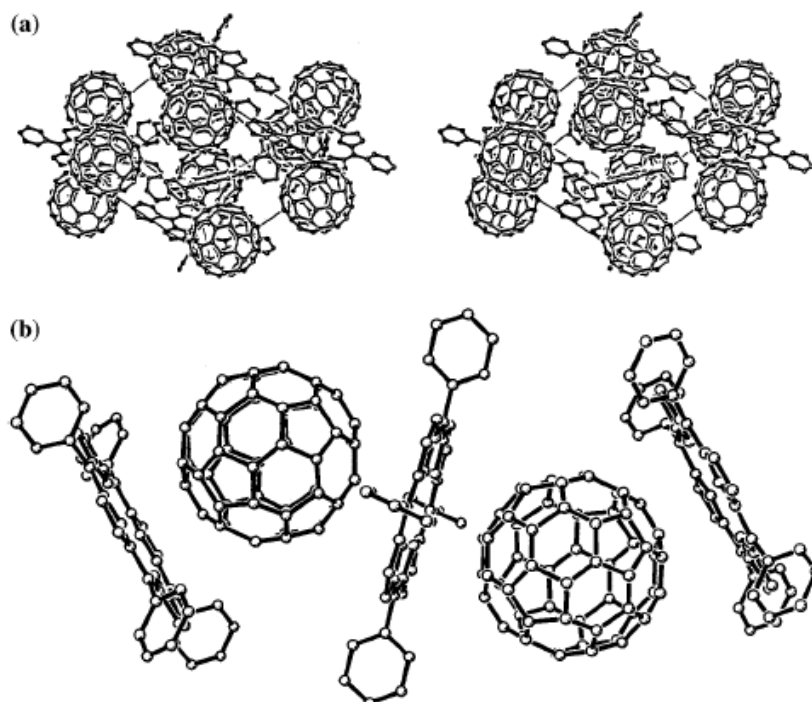


Figura 43. a) Vista del diagrama de empaquetamiento para H₂TPP·C₆₀·3 tolueno;
b) Vista del fragmento de porfirina/C₆₀

La interacción de la superficie π curvada del fullereno interacciona con la superficie π plana de la porfirina, sin necesidad de hacerse convexa con las superficies cóncavas. Esta interacción entre el fullereno y la porfirina representa un nuevo elemento del reconocimiento en la química supramolecular.

También se ha reportado la formación de complejos supramoleculares entre fullereno C_{60} y una bis-porfirina de tipo “mandíbulas”.¹⁴⁰ Las “mandíbulas” fueron preparadas a partir de una sal de paladio y una porfirina.

La formación del complejo supramolecular entre la bis-porfirina y el fullereno C_{60} caracterizó por diferentes técnicas espectroscópicas. En el espectro de RMN de ^{13}C observó un desplazamiento de 2.7 ppm hacia campos bajos para el fullereno C_{60} en el complejo, en comparación con el espectro de RMN de ^{13}C del fullereno C_{60} libre (Figura 44).

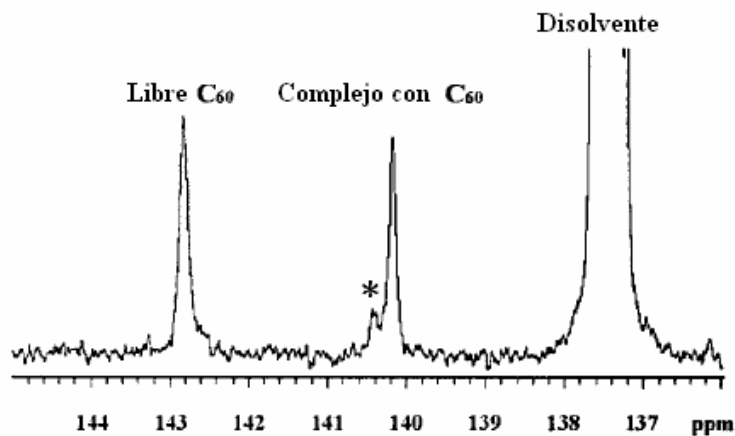


Figura 44. Espectro de RMN de ^{13}C a $-90^{\circ}C$ en tolueno del complejo de la bis-porfirina con el fullereno C_{60}

En la figura 45 se observa la estructura cristalina del complejo de $Pd_{1,5}2$ porfirina C_{60} , donde las dos moléculas de la porfirina están soportadas por ángulos de 42° , y el fullereno C_{60} se encuentra ubicado simétricamente entre las dos porfirinas. La distancia interatómica entre el fullereno C_{60} y el Pd es de 10 Å.

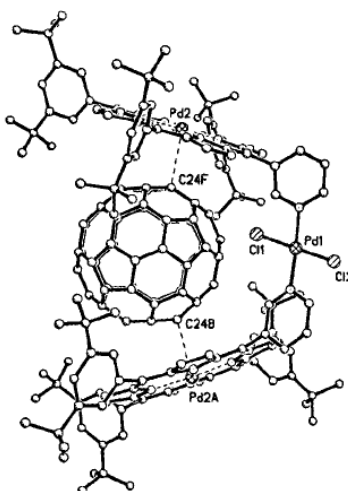
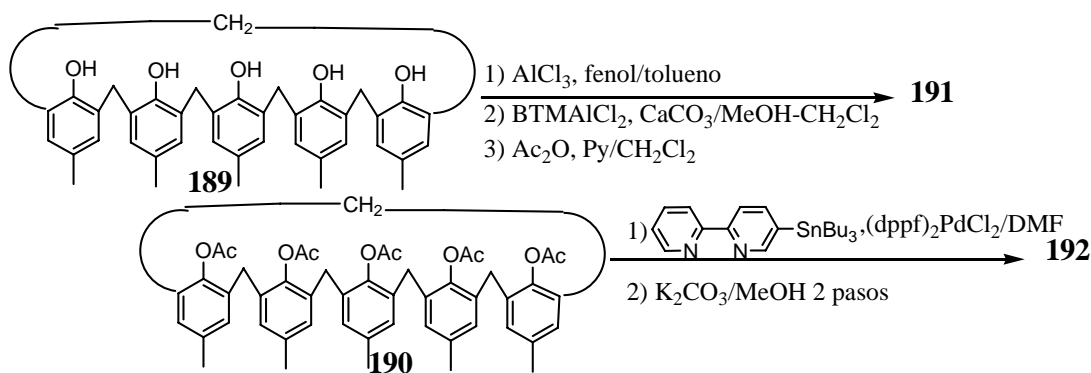


Figura 45. Difracción de rayos-X del complejo supramolecular de Pd_{1,5} 2porfirina ·C₆₀

La combinación de la estabilidad termodinámica y de la labilidad cinética de este complejo supramolecular, fue aplicada para la formación del sistema donador-aceptor fotoactivo. En estudios de absorción/emisión de UV-vis, observaron que la adición del fullereno C₆₀ a la porfirina hace decrecer rápidamente la intensidad de emisión de fluorescencia a 655 nm de la porfirina. Lo que indica que existe un contacto cercano entre la porfirina y el fullereno C₆₀. Los autores interpretaron que estos resultados se acercan a la semejanza de los fotosistemas naturales.^{140,141}

De igual manera también se ha reportado la formación de complejos supramoleculares entre el fullereno C₆₀ y el cálix[5]areno Ag⁺,¹⁴² la formación de la subunidad de calix[5]areno se muestra en la esquema 28.



Esquema 28. Formación de la subunidad del cálix[5]areno **192**

La formación del complejo entre el calixareno y Ag se realizó al mezclar 2 equivalentes de **192** con 1 equivalente de AgOTf en nitrometano. El siguiente paso fue

la formación del complejo supramolecular entre el calixareno Ag⁺ y el fullereno C₆₀. Los espectros de RMN de ¹³C mostraron que la señal para el C₆₀ libre en CDCl₂CDCl₂ aparece a 143 ppm, mientras que la señal para el fullereno C₆₀ en el complejo supramolecular se desplazó 1.8 ppm hacia campos bajos (Figura 46).

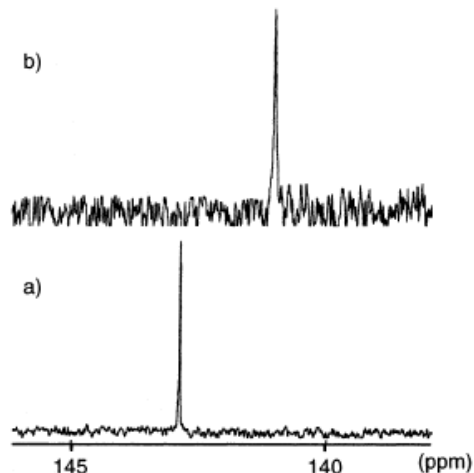


Figura 46. Espectros de RMN de ¹³C a) fullereno C₆₀ libre; b) complejo supramolecular entre el calixareno Ag⁺ y el fullereno C₆₀

Con base en el desplazamiento químico observado en el espectro de RMN de ¹³C los autores demostraron que el fullereno C₆₀ se encuentra dentro de la cavidad del complejo formado por dos unidades de calixareno como se muestra en la figura 47.¹⁴²

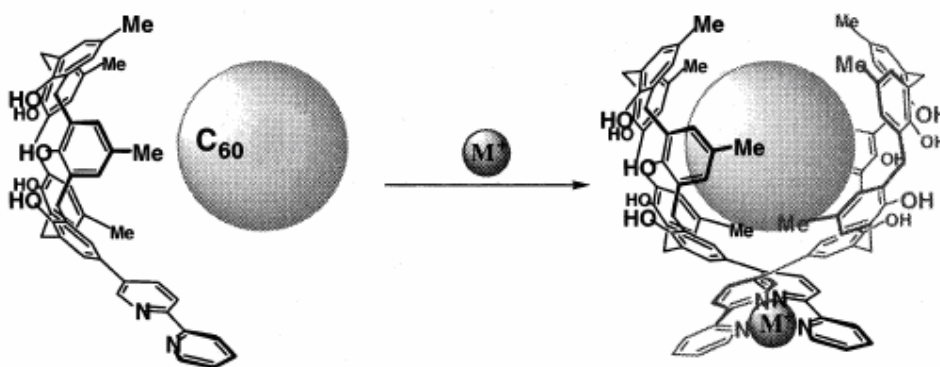


Figura 47. Formación del complejo supramolecular entre el fullereno C₆₀ y el calixareno

La formación de complejos supramoleculares entre el fullereno C₆₀ y sistemas dendríticos es un tema interesante dentro de la química huésped-anfitrión, en donde los tres diferentes componentes de los dendrímeros: centro, brazos dendríticos y la periferia pueden ser capaces de hospedar una molécula huésped. La formación de complejos

supramoleculares, huésped-anfitrión entre el fullereno C₆₀ y dendrímeros tipo polibencil éter con diferentes unidades centrales (floroglucinol, *meso*-tetrafenilporfirina, ciclotriveratrilen) han sido estudiados empleando la RMN de ¹H y de ¹³C así como UV-vis¹⁴³ en disolventes orgánicos. Los complejos supramoleculares entre el fullereno C₆₀ y los dendrímeros **193** y **194** fueron obtenidos a partir de una disolución en tolueno. Los dendrímeros de polibencil éter **193** y **194** (Figura 48) poseen un centro de floroglucinol. Estudios de UV-vis de los complejos supramoleculares mostraron desplazamientos en las bandas de absorción (Figura 49).

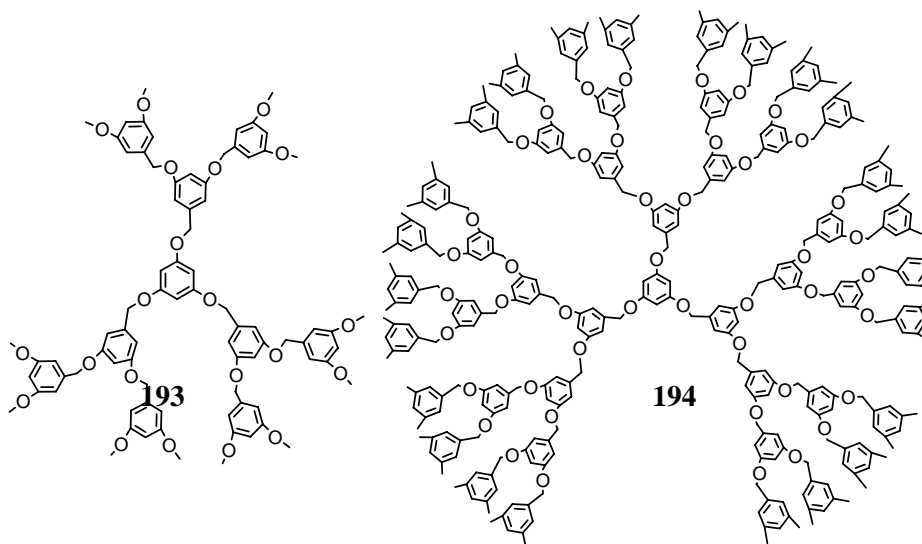


Figura 48. Dendrímeros de polibencil éter

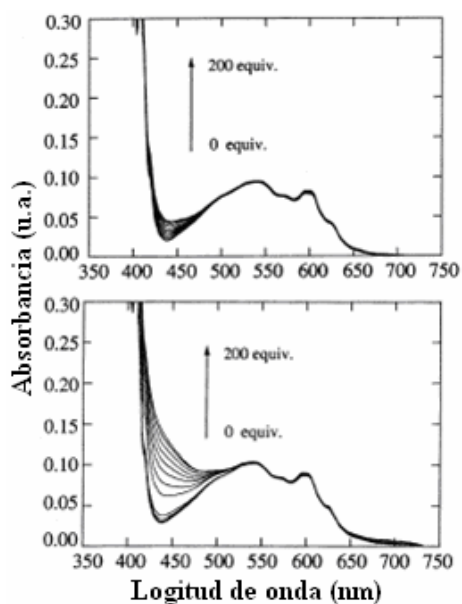


Figura 49. Espectros de absorción de UV-vis de los complejos formados entre el fullereno C₆₀ y los dendrímeros; primera generación (arriba) y dendrímero de tercera generación (abajo) en disolución de tolueno a 298 K

Los autores de este trabajo también realizaron la titulación del fulereno, adicionando los dendrímeros y observaron que con cada nueva adición del dendrímero de generación 1, 2 ó 3 a la disolución del fulereno C_{60} aumentaba la absorción, observando el efecto más pronunciado a 440 nm. También se observaron cambios notorios entre cada generación de los dendrímeros. El incremento del valor de K_a (constante de asociación) aumenta proporcionalmente con la generación del dendrímero, esto se atribuyó a que existe un incremento de las unidades aromáticas en el dendrón, lo que conlleva a un aumento de las interacciones tipo π - π con la esfera de fulereno C_{60} (Figura 50).

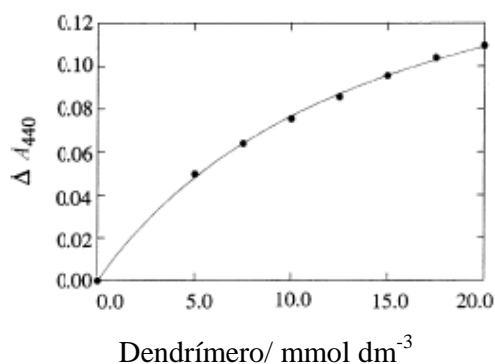


Figura 50. Cambios en la banda de absorción a 440 nm por el aumento de la cantidad del dendrímero de tercera generación a la disolución del fulereno C_{60} en tolueno

Otro ejemplo sobre la formación de complejos supramoleculares entre el fulereno C_{60} y dendrímeros que tienen como moléculas centro a los resorcinarenos fue obtenido en nuestro grupo de investigación.¹⁴⁴ Los resorcinaren-dendrímteros, de primera y segunda generación fueron obtenidos empleando el método convergente (Figura 51).

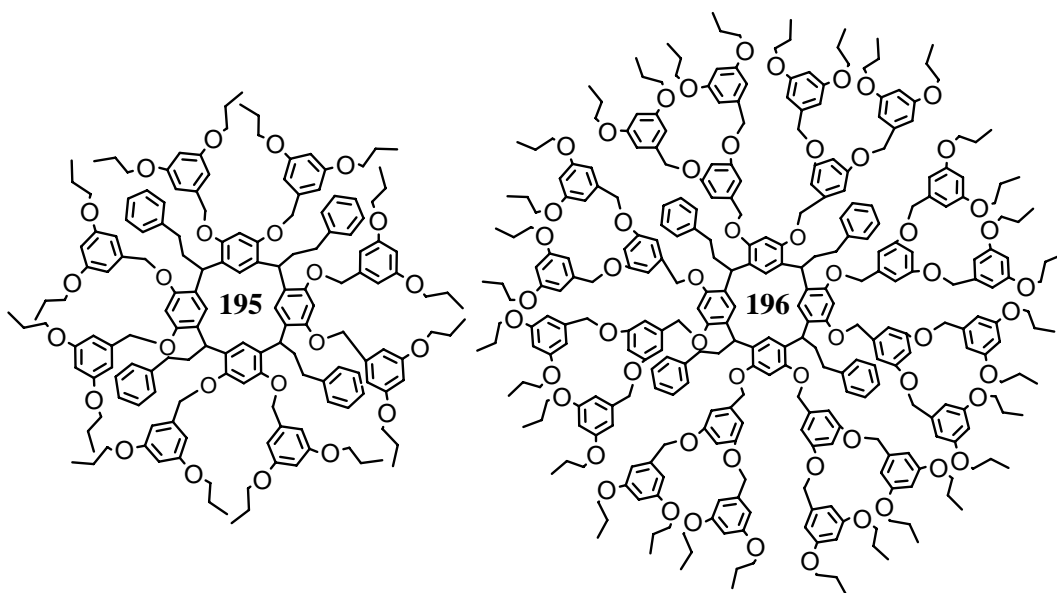


Figura 51. Resorcinaren-dendrimeros **195**, **196**

Los dendrimeros fueron empleados para formar los complejos supramoleculares con el fulereno C_{60} , a partir de una disolución del fulereno C_{60} en tolueno a reflujo por siete días, en donde observaron la formación de un precipitado. Éste precipitado fue caracterizado por RMN de ^{13}C en estado sólido (Figura 52).

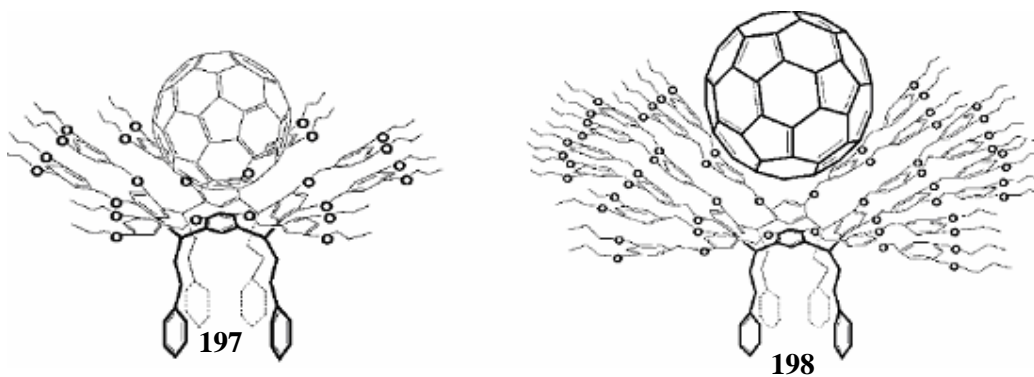


Figura 52. Complejos supramoleculares con el fulereno C_{60}

En donde observaron desplazamientos en las señales asignadas a los grupos metilos, metinos y las de los anillos aromáticos, llegando a la conclusión de que existían interacciones tipo π - π , n - π y CH - π (Figura 53).

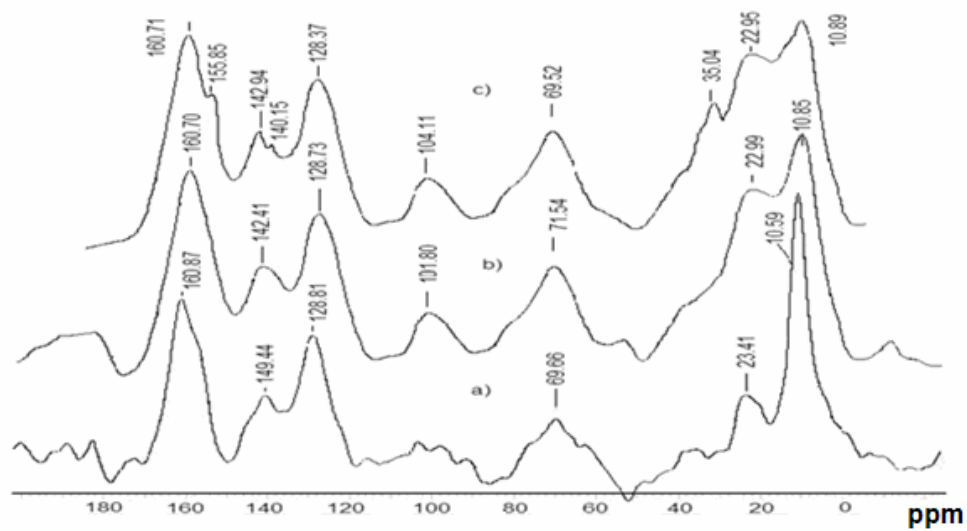


Figura 53. Espectros de ^{13}C CP-MAS de RMN en estado sólido de los compuestos **195, 197, 198**

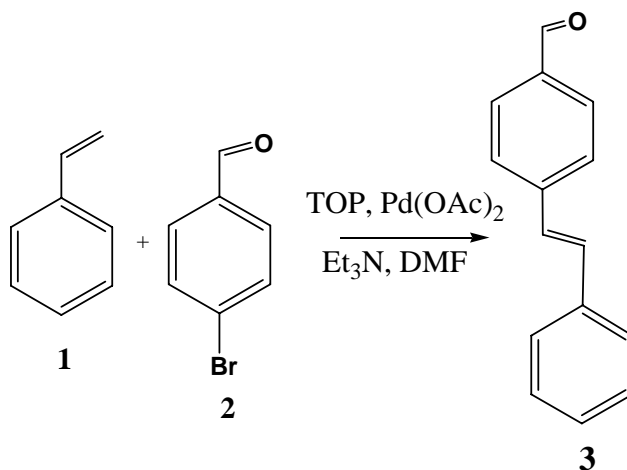
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como ya se mencionó anteriormente, en los últimos años se han realizado intensos esfuerzos para sintetizar materiales nanoestructurados a bajos costos con altos rendimientos, que permitan tener un control exacto del tamaño, forma y peso molecular de las nuevas nanoestructuras. Todo esto está orientado a tener el control de las propiedades físico-químicas de los nuevos materiales, con lo que será su posible aplicación en las diferentes áreas de la ciencia. Es de esta manera que en el presente proyecto de investigación iniciamos con la síntesis de los brazos dendríticos con sistemas π -conjugados en su estructura.

3.1. Síntesis de dendrones lineales de primera generación

Síntesis del (*E*)-4-estirilbenzaldehído **3**

La síntesis del dendrón lineal de primera generación con sistemas π -conjugados en su estructura se inició a partir del acoplamiento tipo Heck entre el estireno **1** y el 4-bromobenzaldehído **2**. Para lo cual se hizo reaccionar el 4-bromobenzaldehído **2** y el estireno **1** en DMF y Et₃N, posteriormente se adicionó TOP (tri-*o*-tolilfosfina) y cantidades catalíticas de acetato de paladio. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 24 horas, obteniéndose un polvo de color amarillo pálido con un rendimiento del 70 % (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del (*E*)-4-estirilbenzaldehído **3**

El compuesto **3** fue caracterizado inicialmente por RMN de ^1H (Figura 1), en donde se observaron dos dobletes a 7.11 ppm y 7.25 ppm, correspondientes a los protones vinílicos $=\text{CH}$ con constantes de acoplamiento de $J=16.2$ Hz y de $J=16.4$ Hz respectivamente, estas constantes de acoplamiento indican que el compuesto **3** posee una isomería *trans*. Así mismo, se observó un multiplete a 7.31-7.56 ppm, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos y dos dobletes a 7.83 ppm y 7.87 ppm, asignados a los protones del anillo aromático que soporta al aldehído, con constantes de acoplamiento $J=1.8$ Hz y $J=2.0$ Hz. Finalmente, a 9.97 ppm se observó un singlete correspondiente al protón del grupo aldehído $\text{O}=\text{C}-\text{H}$.

En el espectro de RMN de ^{13}C se observaron las siguientes señales a 127.2 y 128.4 ppm, correspondientes a los carbonos del grupo $=\text{CH}$, y de 126.8, a 143.3 ppm las señales, correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos. Finalmente a 191.5 ppm se observó la señal, correspondiente al carbono del grupo aldehído ($\text{C}=\text{O}$).

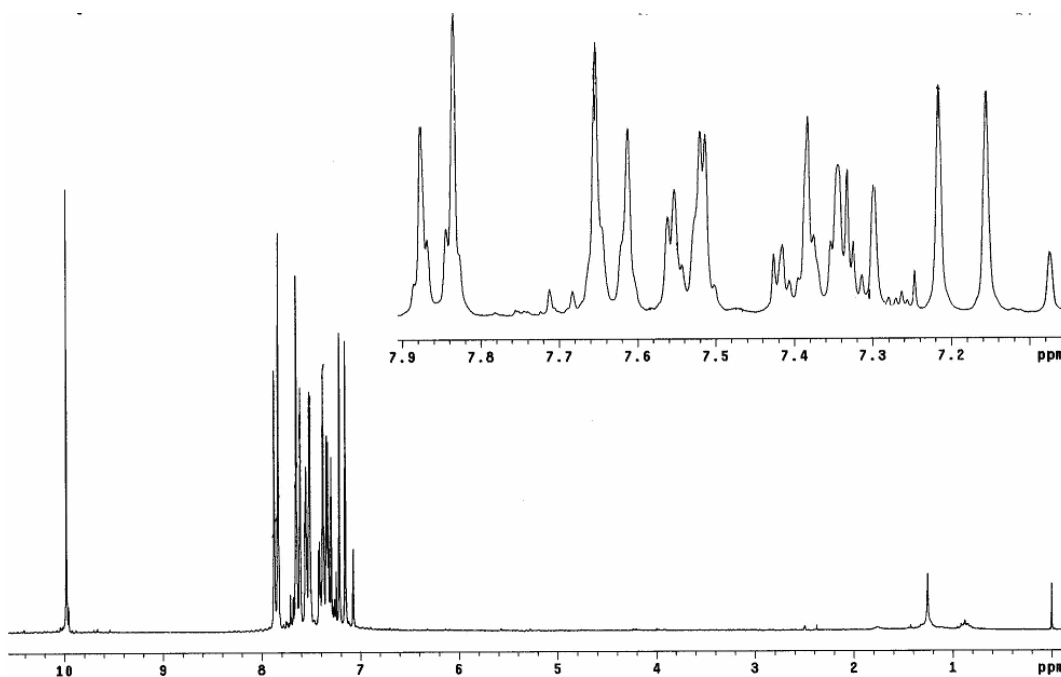


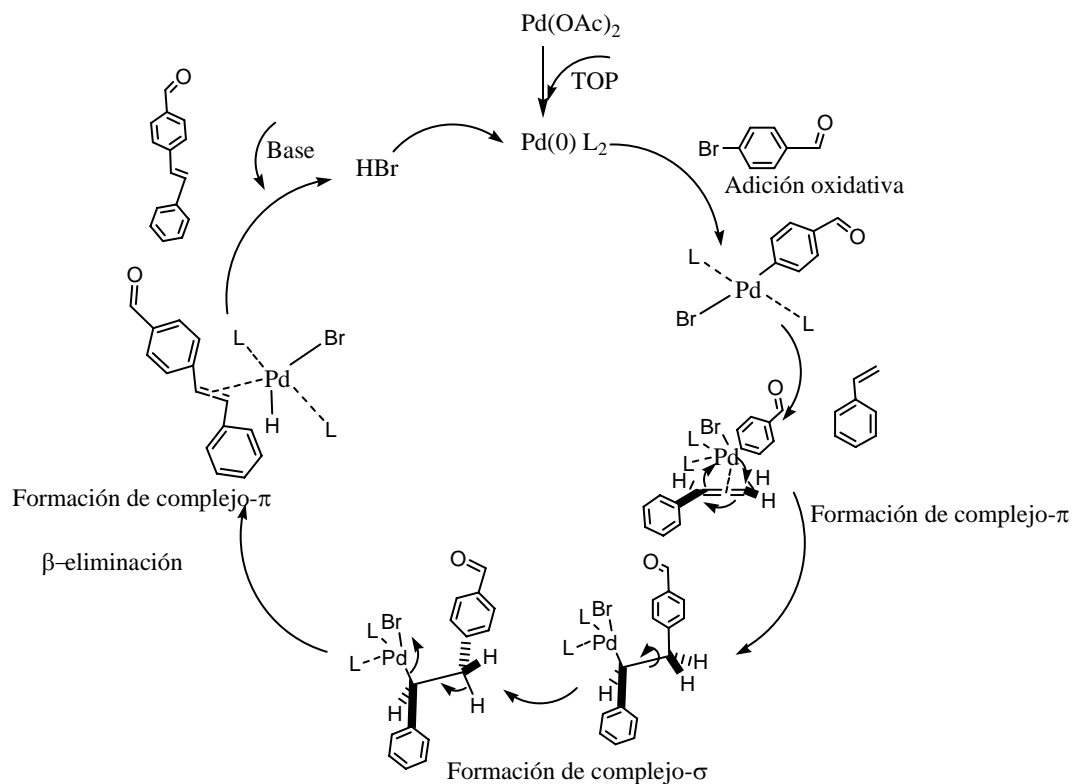
Figura 1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3**

Probablemente las reacciones de acoplamiento C-C y C-heteroátomo catalizadas por complejos de Pd se encuentran entre los procedimientos más poderosos de la síntesis orgánica moderna. La construcción selectiva de nuevos enlaces C-C es con frecuencia un paso fundamental tanto en la síntesis de derivados de alto valor añadido (Química Fina) como en la fabricación de polímeros convencionales y especiales, es

por esta razón que discutiremos brevemente el 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).

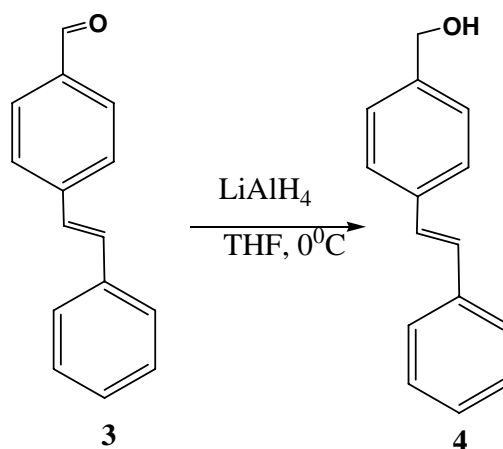
Posteriormente se produce la inserción migratoria de la olefina terminal, generándose una rotación interna que permite la eliminación reductora y la formación del complejo π . Después de la formación del complejo π , se rompe el enlace entre el hidrógeno y el Pd y se obtiene el producto del ciclo catalítico, el cual se regenera con ayuda de la base empleada (Esquema 2).



Esquema 2. Mecanismo de reacción del acoplamiento tipo Heck

Síntesis del (*E*)-(4-estirilfenil) metanol (**4**)

Una vez caracterizado el compuesto **3**, se procedió a efectuar la reducción del grupo aldehído para obtener el alcohol **4**. La reacción se realizó, empleando hidruro de aluminio y litio en THF, obteniéndose un polvo amarillo con rendimiento del 90 % (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis del (*E*)-(4-estirilfenil) metanol **4**

Inicialmente el compuesto **4** fue caracterizado por RMN de ¹H, y en el espectro se observó a 1.76 ppm un singulete, asignado al protón del grupo hidroxilo, a 4.69 ppm, otro singulete, correspondiente a los protones del grupo -CH₂-O, a 7.10 ppm, un singulete, correspondiente a protón del grupo CH=, el otro singulete para el protón del grupo CH= se observó de 7.25 a 7.40 ppm entre las señales de los anillos aromáticos. A 7.49 y a 7.53 ppm se observaron dos singuletes, correspondientes a los protones del anillo aromático que soporta el alcohol.

Éste compuesto también fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo, en el espectro se observó una banda ancha a 3331 cm⁻¹, correspondiente a las vibraciones del grupo hidroxilo (Figura 2).

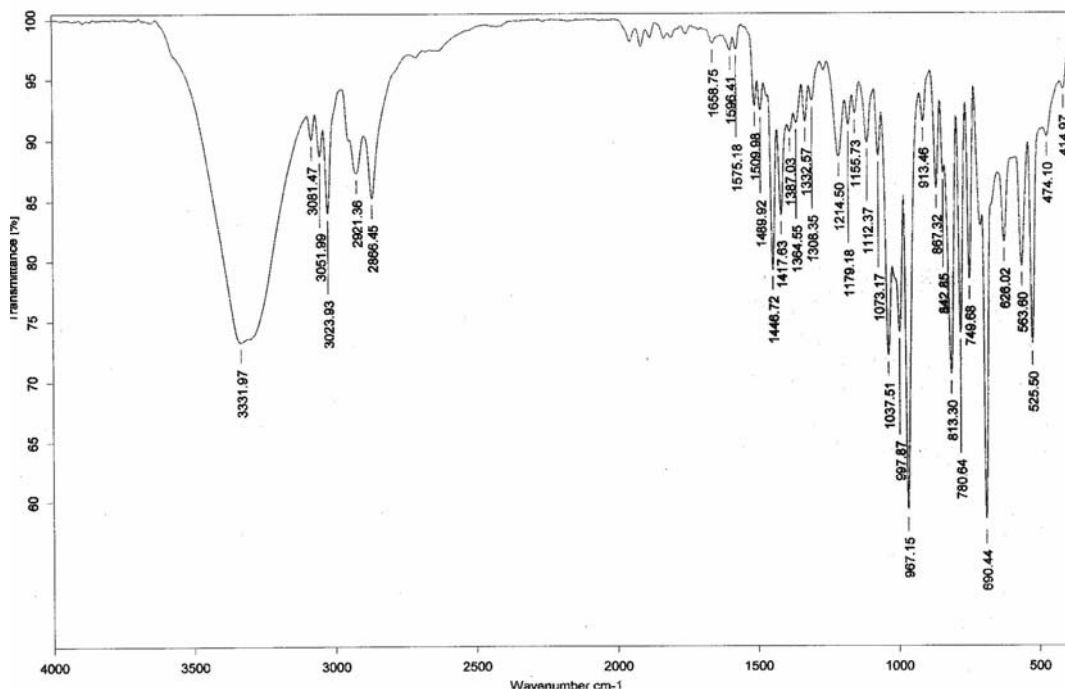
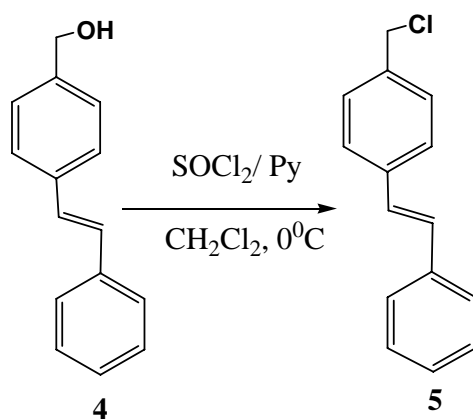


Figura 2. Espectro de infrarrojo del compuesto **4**

Una vez que el compuesto **4** fue caracterizado en su totalidad, se procedió a realizar la síntesis del dendrón lineal activado de primera generación, el compuesto clorado **5**.

Síntesis del (*E*)-1-clorometil-4-estirilbenceno **5**

El compuesto **5** se obtuvo a partir del (*E*)-(4-estirilfenil) metanol **4** y el cloruro de tionilo en diclorometano, adicionando piridina, la mezcla de reacción se colocó a 0 °C en atmósfera de nitrógeno. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina, obteniéndose un polvo de color amarillo-café con un rendimiento del 95 % (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis del compuesto **5**

El (*E*)-1-clorometil-4-estirilbenceno **5** inicialmente fue caracterizado por espectrometría de masas. En el espectro se puede observar el pico del ion molecular a 228 m/z, que corresponde al peso molecular del compuesto **5** (Figura 3).

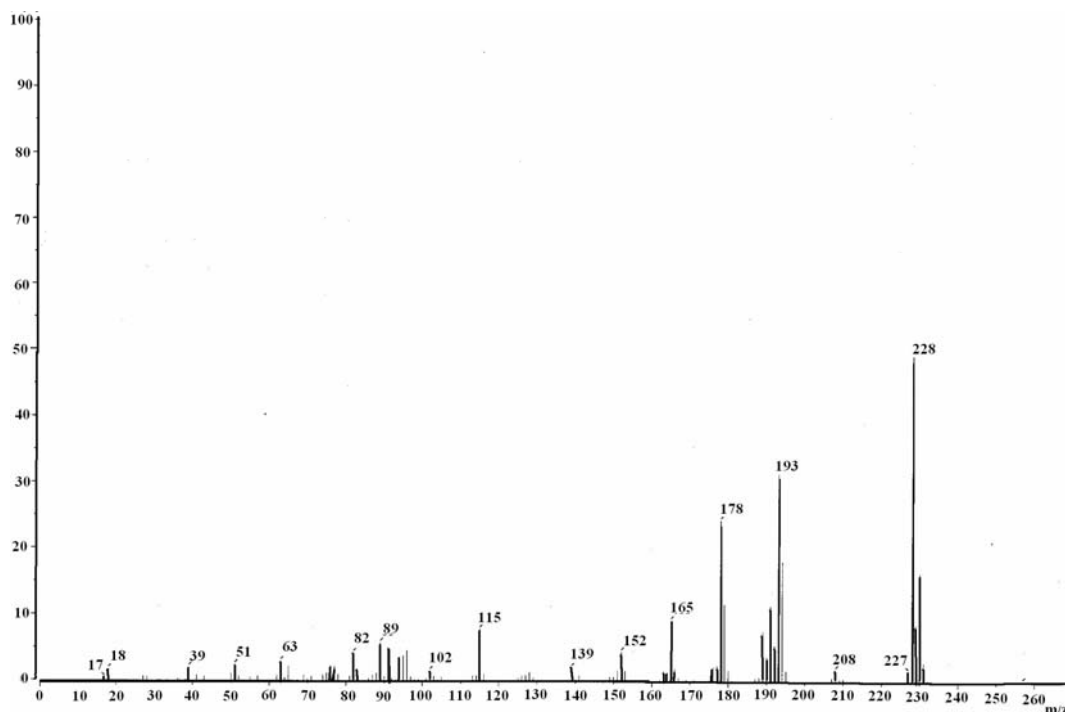
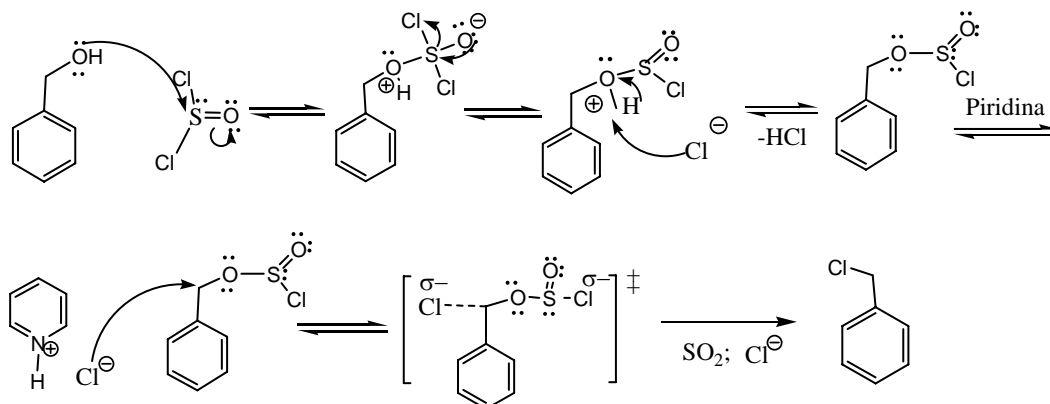


Figura 3. Espectro de masas del dendrón **5**

Así mismo en el espectro se observó otro pico a 193 m/z, que corresponde a la pérdida de cloro, y a 178 m/z se observó otro pico significativo, que corresponde a la pérdida del ion metileno.

La obtención de halogenuros de alquilo puede realizarse con ácidos HX, sin embargo, estos 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 **5** a partir del alcohol **4** con cloruro de tionilo (Esquema 5).

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 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 el SO_2 y el producto clorado **5**.



Esquema 5. Mecanismo de la reacción de cloración

Los dendrones lineales de primera generación fueron caracterizados por las técnicas tradicionales de química orgánica como RMN de ^1H y de ^{13}C , IR, UV-Vis, EM, y análisis elemental. En la tabla 1 se presentan los datos de RMN de ^{13}C para los dendrones lineales de primera generación, en donde podemos observar pequeños desplazamientos para los carbonos vinílicos, los desplazamientos más notorios son para el carbono *ipso* del fenilo con el grupo sustituyente $\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_2\text{-OH}$ y $\text{CH}_2\text{-Cl}$.

Tabla 1. Desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{13}C de los dendrones lineales de primera generación

Grupo Compuesto	Dendrones lineales de primera generación		
	3	4	5
CH₂-OH	-----	65.1	-----
CH₂-Cl	-----	-----	46.0
C=	127.2, 128.4	127.6, 128.2	127.8
Ar	126.8, 128.7, 130.1, 132.1, 135.2, 136.4	126.5, 126.6, 127.3, 128.6, 128.7, 136.8, 137.2	126.5, 126.8, 128.0, 128.7, 129.5
C_{ipso}	143.3	140.2	130.1
O=C-H	191.5		

Con base en los resultados obtenidos de RMN de ^1H , en donde se observaron únicamente dos dobletes para el compuesto **3** con constantes de acoplamiento $J= 16.2$ Hz y $J= 16.4$ Hz, se puede concluir que la síntesis es estereoselectiva ya que se obtiene únicamente el isómero *trans* y que la conformación del isómero se conserva para los compuestos **4** y **5**.

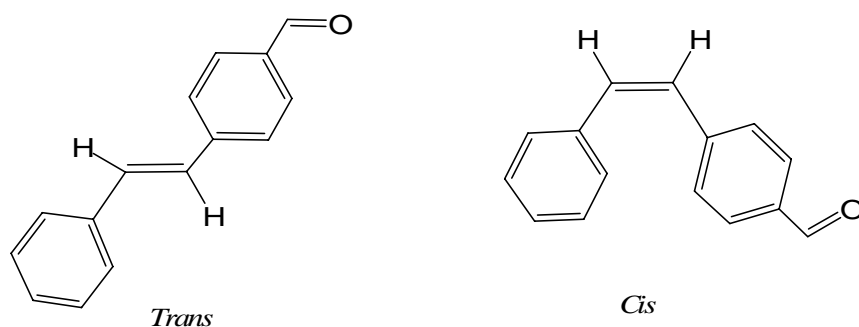
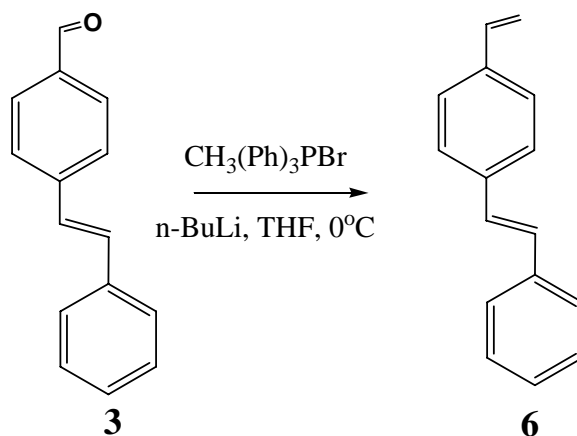


Figura 4. Posibles isómeros del compuesto **3**

3.2. Síntesis de dendrones lineales de segunda generación

Síntesis del (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno **6**

Una vez obtenido el dendrón lineal de primera generación, se continuó con la síntesis de los dendrones lineales de segunda generación, en donde, para poder crecer fue necesario, realizar una reacción de activación. Para esto se empleó el compuesto **3**. Al aldehído **3** se le realizó una reacción tipo Wittig para obtener un alqueno terminal **6** (Esquema 6).



Esquema 6. Obtención del compuesto **6**

Inicialmente éste compuesto se caracterizó por RMN de ^1H (Figura 5). En el espectro se observaron a 5.27 y 5.85 ppm dos dobletes, correspondientes a los protones vinílicos $=\text{CH}_2$ con constantes de acoplamiento $J=11.0$ Hz y $J=17.6$ Hz, respectivamente. Así mismo, se observó un multiplete a 6.71 ppm, correspondiente al protón vinílico $\text{CH}=\text{}$. De igual manera, a 7.10 ppm se observó un singulete, asignado a los protones vinílicos $\text{CH}=\text{CH}$. Para los protones de los anillos aromáticos se observó un multiplete de 7.26 a 7.54 ppm.

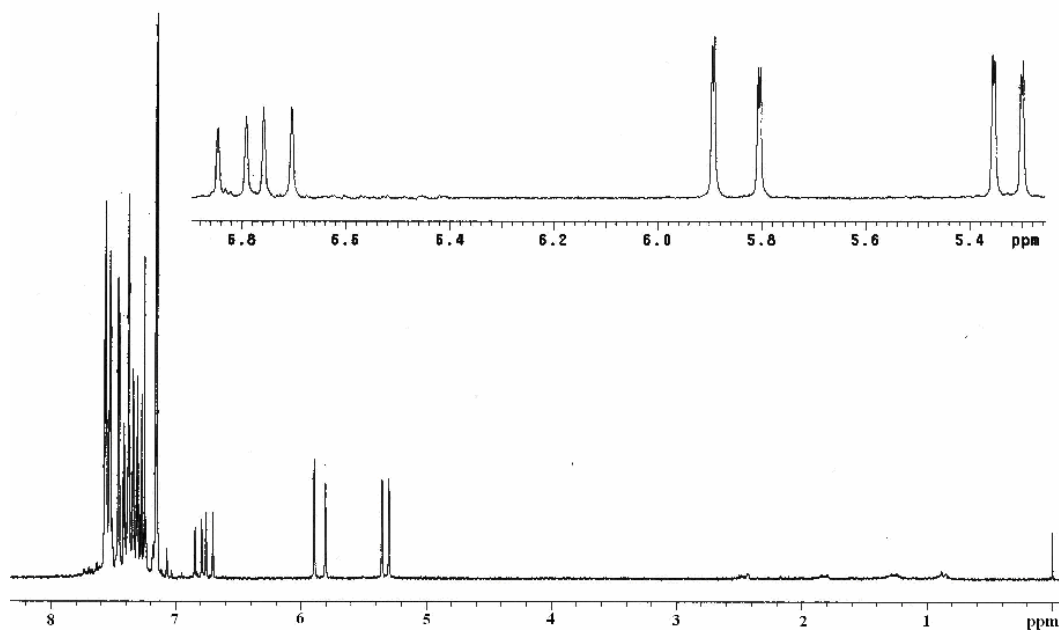
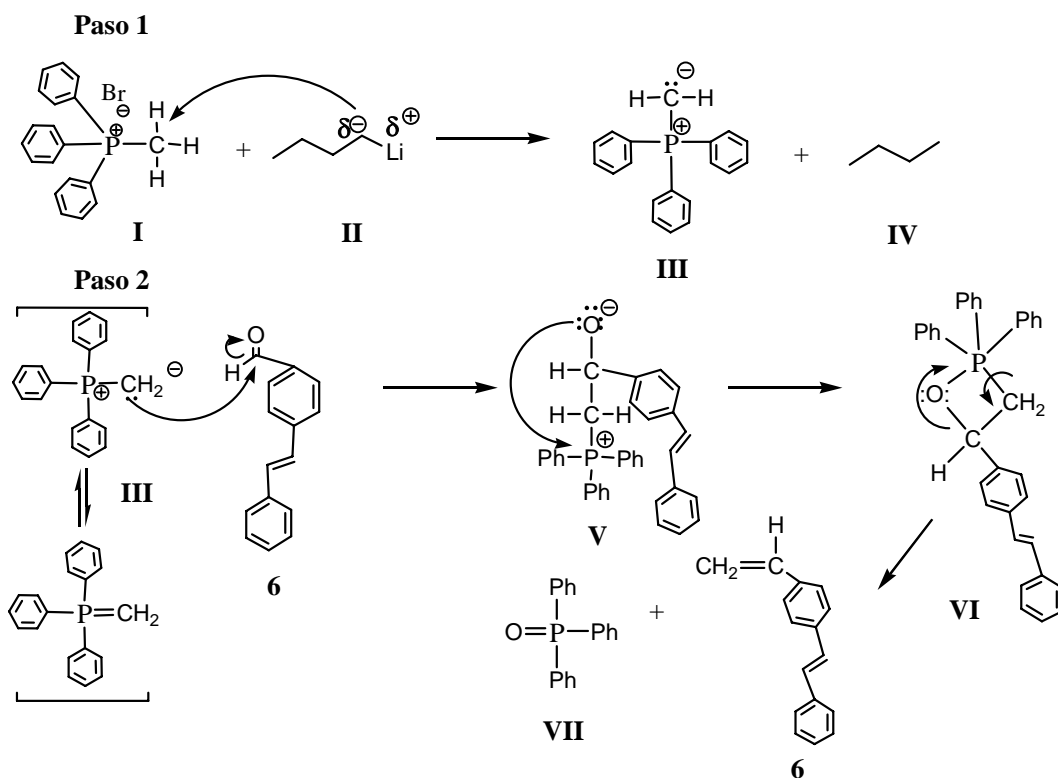


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **6**

El compuesto **6** también fue caracterizado por RMN de ^{13}C , en donde se observaron las señales, correspondientes a los carbonos vinílicos a 113.7 ($\text{CH}_2=$), 128.2 ($\text{CH}=\text{}$), 136.2 ($\text{CH}=\text{}$), 136.8 ($\text{CH}=\text{}$) ppm, para los carbonos de los anillos aromáticos se observaron señales a 126.4, 126.5, 126.6, 127.6, 128.6 ppm y finalmente, para los carbonos *Cipso* se observaron dos señales a 136.4 y a 137.3 ppm.

La reacción tipo Wittig es un método muy empleado en la síntesis de alquenos precisamente a causa de su gran aplicación. 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 fosfonio al reaccionar con el n-butil litio para formar el metilfenil fosforano (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 un ion 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 7).

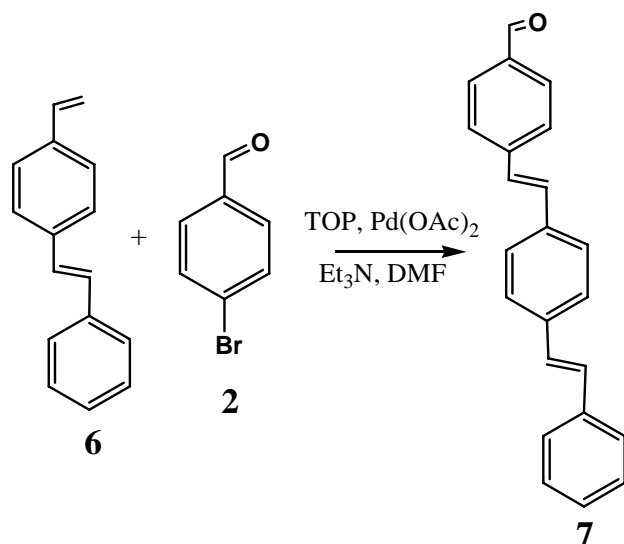


Esquema 7. Mecanismo de la reacción Wittig

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 zwitteriónica 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*.

Síntesis del 4((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)benzaldehído 7

Una vez que el compuesto **6** fue caracterizado se procedió a realizar la síntesis del aldehído **7**. Inicialmente se disolvió el 4-bromobenzaldehído **2** y el (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno **6** en una mezcla de DMF y Et₃N, posteriormente se adicionó el TOP (tri-*o*-tolilfosfina) y el acetato de paladio, al final de la reacción se obtuvo un polvo amarillo con rendimiento del 60 % (Esquema 8).



Esquema 8. Obtención del compuesto **7**

El compuesto **7** fue caracterizado por RMN de ¹H (Figura 6), en el espectro se observaron dos dobletes a 7.16 y a 7.18 ppm, asignados a los protones vinílicos, con constantes de acoplamiento $J=14.7$ y $J=16.5$ Hz, lo que indica que se obtuvo únicamente el isómero *trans*. A 7.24-7.27 ppm se observó un multiplete, asignado a los dos protones del anillo aromático, a 7.30 ppm se observó un triplete con una constante de acoplamiento $J=1$ Hz, correspondiente a un protón en la posición *para* del anillo aromático terminal. A 7.35-7.40 ppm y a 7.52-7.57 ppm se observaron dos multipletes, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos enmedio. A 7.66 y 7.87 ppm se observaron dos dobletes con constantes de acoplamiento $J=6.0$ Hz y $J=9.0$ Hz respectivamente, asignados a los protones del anillo aromático, que soporta el grupo aldehído. Finalmente, a 10.00 ppm se observó un singulete, correspondiente al protón del grupo carbonilo H-C=O.

La formación del compuesto **7** se confirmó por espectrometría de masas y en el espectro de masas se observó un pico a 310 m/z, que corresponde al peso molecular de este compuesto **7**.

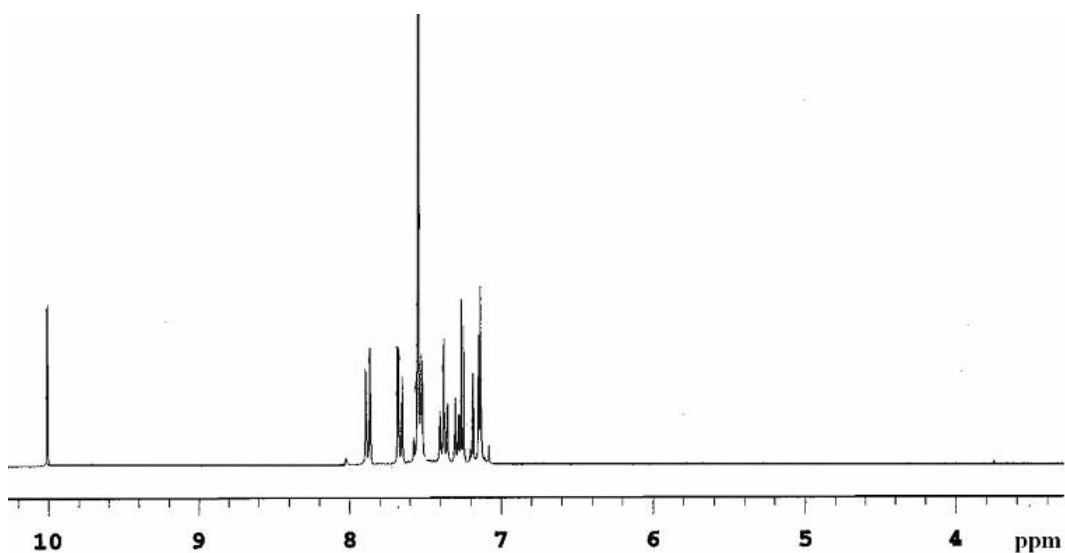
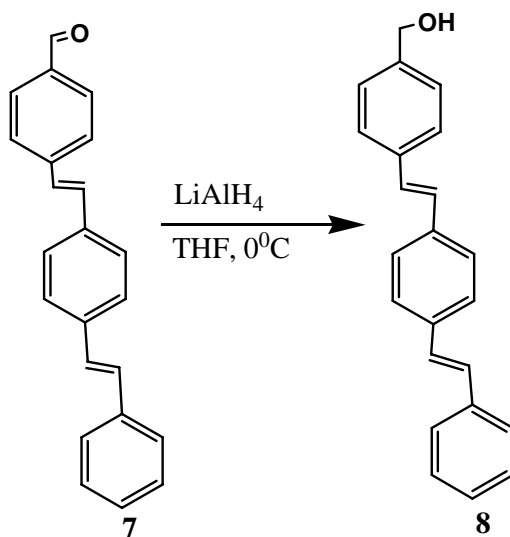


Figura 6. Espectro de ^1H de RMN del compuesto **7**

Síntesis 4-((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)fenil) metanol **8**

Una vez caracterizado el aldehído **7** en su totalidad, por las técnicas espectroscópicas tradicionales en química orgánica, se procedió a efectuar la reducción para obtener el alcohol, la reacción se realizó con hidruro de aluminio y litio en THF seco (Esquema 9).



Esquema 9. Síntesis del dendrón **8**

Para el compuesto **8**, en el espectro de infrarrojo (Figura 7) se observó la banda ancha a 3326 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones del grupo hidroxilo, la tensión C-

O se observó a 1286 cm^{-1} . También se observó la absorción a 1728 cm^{-1} que se debe a la tensión del doble enlace C=C con isomerización *trans*.

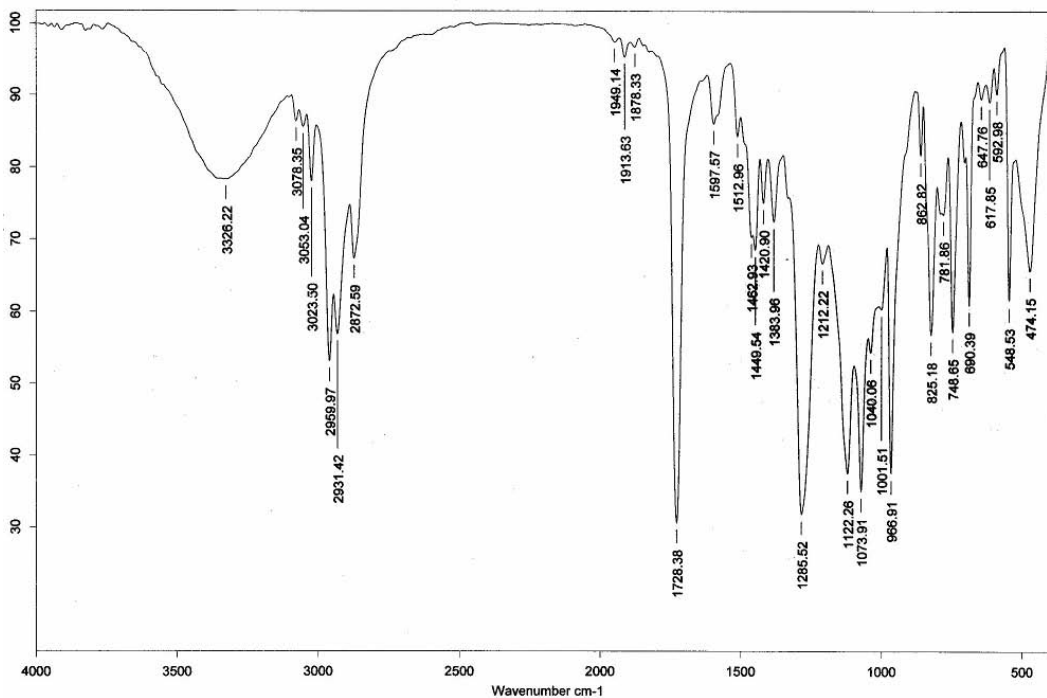


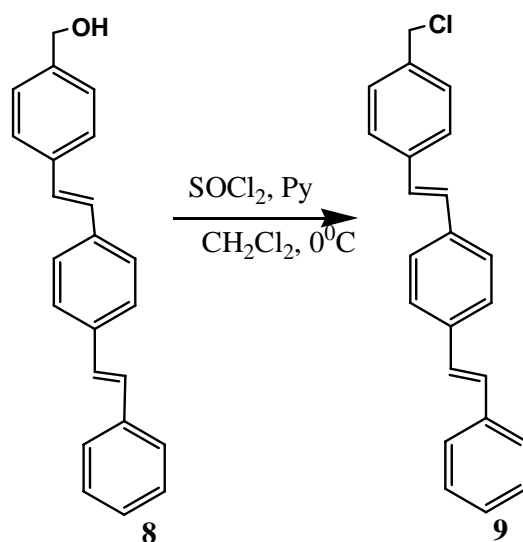
Figura 7. Espectro de infrarrojo del dendron **8**

La formación del compuesto **8** se confirmó por espectrometría de masas en donde se observó un pico con una relación carga masa de 312 uma, el cual corresponde a la masa del compuesto **8**.

Una vez que el compuesto **8** fue caracterizado, se procedió a realizar la síntesis del compuesto clorado **9**.

Síntesis del 1-(clorometil)-4((E)-4-(E)-estirilestiril)benzeno **9**

La reacción de cloración se realizó, empleando la misma metodología reportada anteriormente, obteniéndose el compuesto **9** como un polvo de color amarillo-café con un rendimiento de 95 % (Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis del dendrón 9

El compuesto **9** fue caracterizado por espectrometría de masas y en el espectro (Figura 8) se observó un ion molecular a 368 uma, correspondiente al peso molecular del compuesto más un ion K^+ , además también se observó un ion molecular a 330 uma, correspondiente a la masa molecular del compuesto **9**. La presencia del ion K^+ , permaneció en cada fragmento del fraccionamiento del compuesto **9** por ejemplo, el pico que apareció a 245 uma y corresponde a la pérdida del anillo aromático que soportaba al $\text{CH}_2\text{-Cl}$, mas el ion K^+ .

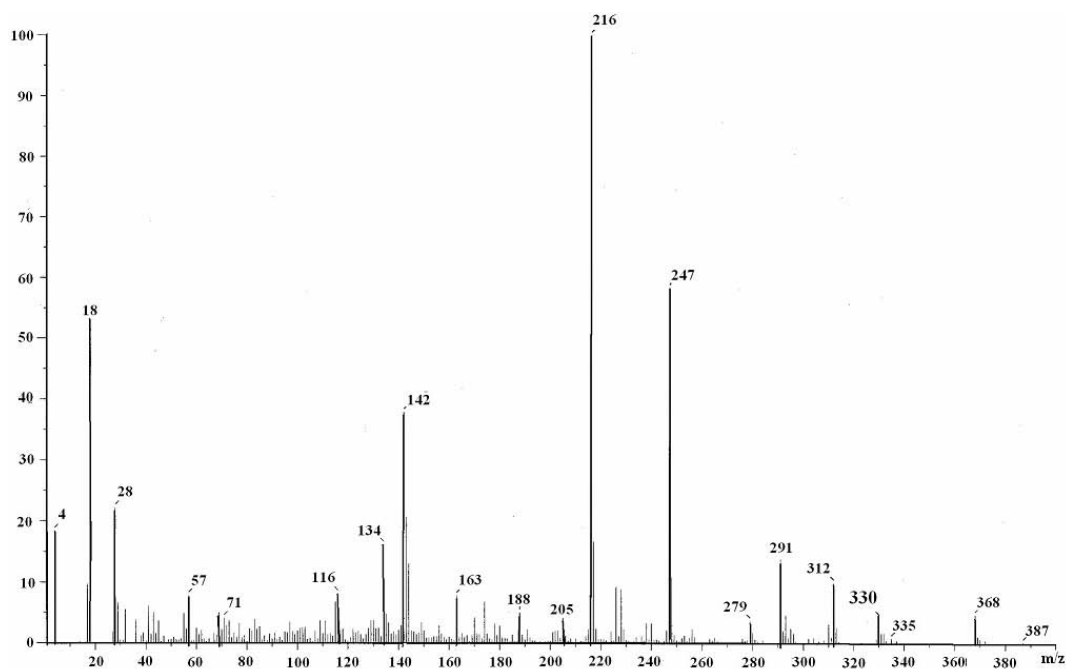


Figura 8. Espectro de masas del dendrón 9

La caracterización de los dendrones **7**, **8** y **9** de segunda generación se realizó también por otras técnicas espectroscópicas en química orgánica y en la tabla 2 se presentan los datos espectroscópicos de RMN de ^{13}C . Como se puede observar no hay desplazamientos significativos en las señales de ^{13}C .

Tabla 2. Desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{13}C de los dendrones lineales de segunda generación.

Grupos Compuesto	Dendrones lineales de segunda generación		
	7	8	9
C-OH	-----	64.7	-----
CH₂-Cl	-----	-----	46.0
C=	127.2, 128.8	127.7, 127.8	127.7
Ar	126.5, 126.8, 126.9, 127.1, 128.7, 129.2, 130.2, 131.7, 135.3, 135.8	109.2, 126.5, 126.7, 128.1	126.4, 126.6, 128.6, 128.9
C_{ipso}	137.2, 137.6, 143.4	128.6, 136.6	128.9, 136.8, 137.0
O=C-H	194.5		

Al comparar los datos de la tabla 1 con los datos de la tabla 2 de RMN de ^{13}C no se observaron cambios significativos entre los desplazamientos de las señales de los carbonos vinílicos a 127.2 – 128.4 ppm para los dendrones de primera generación y a 127.2 -128.8 ppm para los dendrones de segunda generación, lo que indica, que la presencia de un anillo aromático más en la estructura de los dendrones, no modifica la configuración *trans* de los brazos dendríticos. En la figura 9 se presentan las posibles conformaciones del compuesto 7.

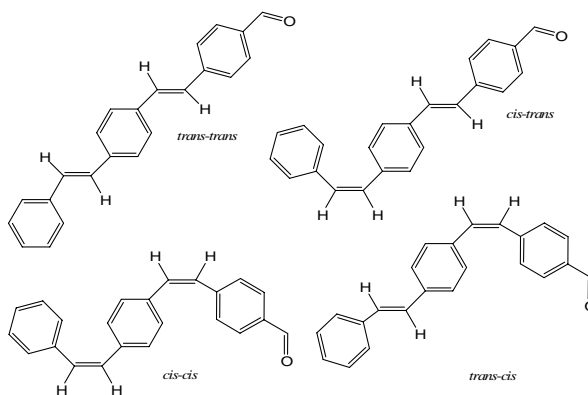


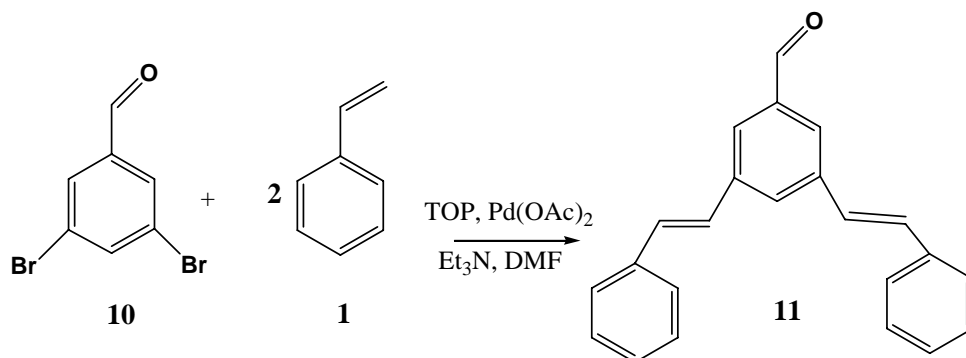
Figura 9. Posibles conformaciones del compuesto 7

3.3. Síntesis de dendrones ramificados de primera generación

Con el objetivo de aumentar el número de grupos estirénicos en la periferia y obtener los dendrímeros de alto peso molecular, se realizó la síntesis de dendrones ramificados. La síntesis de los dendrones ramificados se realizó empleando las mismas metodologías utilizadas en la síntesis de los dendrones lineales. Para la síntesis de los dendrones ramificados de primera generación se empleó el estireno **1** y el 3,5-dibromobenzaldehído **10**, los cuales fueron acoplados de acuerdo con la metodología descrita para los dendrones de primera generación.

Síntesis del (*E,E*)-3,5-diestirilbenzaldehído **11**

La síntesis del compuesto **11** se realizó mediante un acoplamiento tipo Heck, obteniéndose un polvo blanco con un rendimiento del 60 % (Esquema 11).



Esquema 11. Síntesis del compuesto **11**

El compuesto **11** fue caracterizado inicialmente por RMN de ¹H (Figura 10), en donde se observaron a 7.13 y 7.23 ppm dos dobletes, asignados a los protones vinílicos con constantes de acoplamiento $J=16.5$ Hz cada uno. De 7.27 a 7.45 ppm se observó un multiplete, que corresponde a los protones aromáticos. A 7.35 y 7.87 ppm se observaron dos tripletes con constantes de acoplamiento de $J=1.6$ y $J=2.0$ Hz relativamente, los cuales corresponden a dos protones de los anillos aromáticos. También a 7.54-7.60 ppm se observó un multiplete, que corresponde a protones de anillos aromáticos y a 7.92 ppm se observó un singulete, que corresponde a un protón de anillo aromático. Finalmente, a 10.09 ppm se observó un singulete, que corresponde al protón del grupo carbonilo H-C=O.

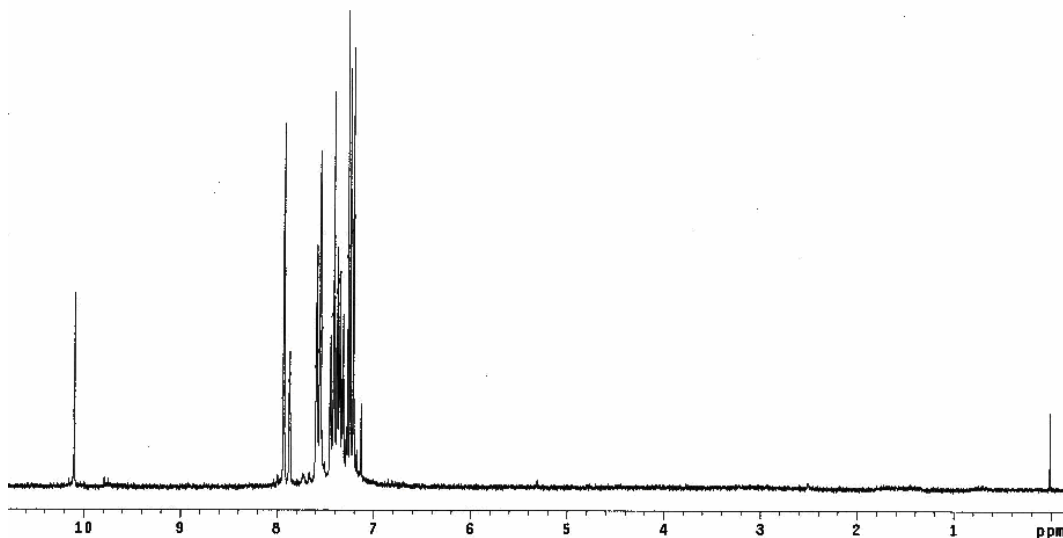
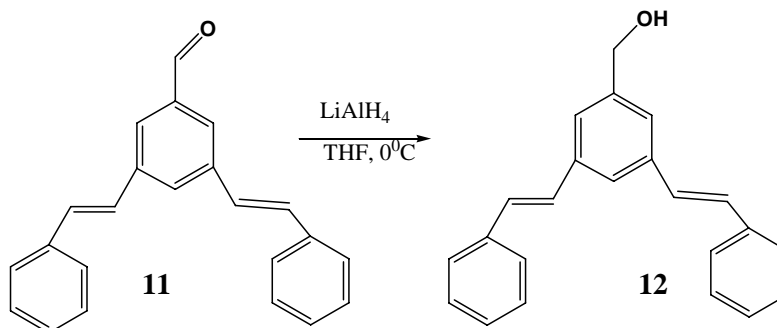


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **11**

La formación del compuesto **11** se confirmó por espectrometría de masas en donde se observó un ion molecular a 310 m/z, el cual corresponde a la masa molecular del compuesto **11**.

Síntesis del ((*E,E*)-3,5,-diestirilfenil)metanol **12**

Una vez caracterizado el aldehído **11**, se procedió a efectuar la reducción para obtener el alcohol **12**, la reacción se realizó con hidruro de aluminio y litio en THF seco, obteniéndose un polvo blanco con un rendimiento del 90 % (Esquema 12).



Esquema 12. Síntesis del dendrón **12**

El compuesto **12** fue caracterizado por espectrometría de masas en donde se observó el ion molecular a 312 uma, que corresponde a la masa molecular del compuesto **12**, en donde también se observó un ion molecular a 296 uma,

correspondiente a la pérdida del grupo hidroxilo, a 179 una se observó la pérdida de un grupo estireno (Figura 11).

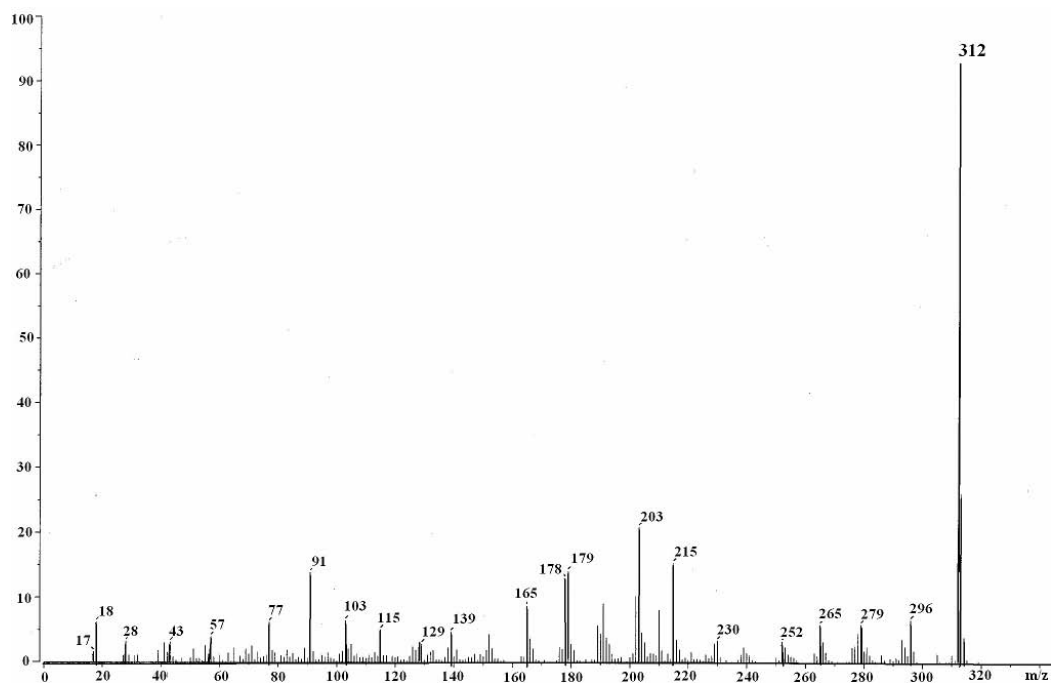
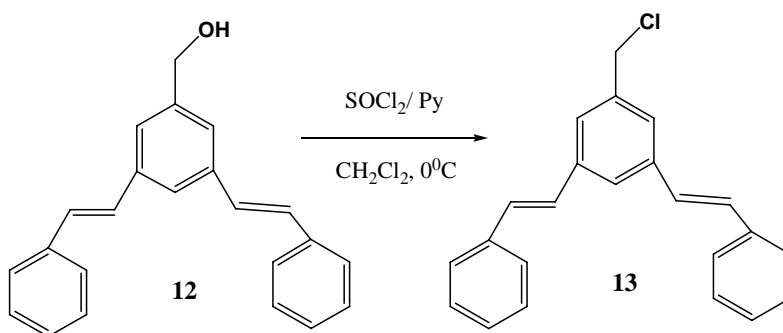


Figura 11. Espectro de masas del compuesto **12**

Una vez obtenido el compuesto **12** se procedió a realizar la síntesis del compuesto **13**.

Síntesis del 1-(clorometil)-(E,E)-3,5-di(estiril)benzeno **13**

Con el objetivo de obtener el dendrón activado de primera generación se procedió a realizar la halogenación del compuesto **12**, para lo cual se empleó la misma metodología mencionada anteriormente, obteniéndose un polvo amarillo café con un rendimiento del 90 % (Esquema 13).



Esquema 13. Obtención del compuesto **13**

En el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **13** (Figura 12) se observó a 46.1 ppm una señal, asignada al carbono del grupo metileno unido al cloro ($\text{CH}_2\text{-Cl}$), las señales, asignadas a los carbonos de los anillos aromáticos, se observaron a 124.7, 125.6, 126.5, 129.6 ppm. A 127.8 ppm se observó una señal, asignada a los carbonos vinílicos CH= . Para los carbonos *ipso* de los anillos se observaron tres señales a 136.9, 138.1 y 138.2 ppm.

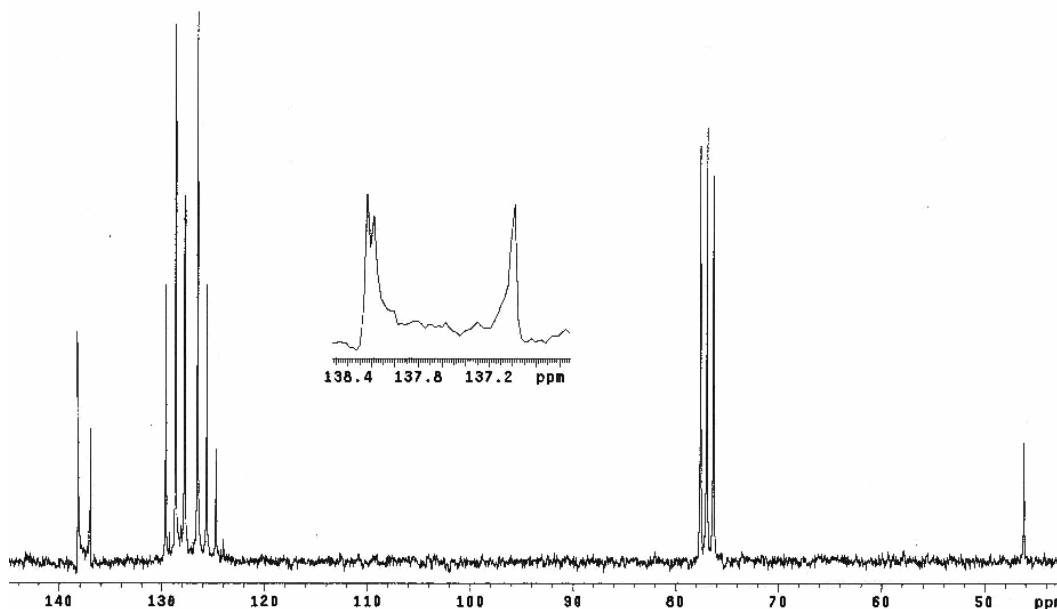


Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **13**

La formación del compuesto **13** se confirmó por RMN de ^1H , en donde se observó a 4.63 ppm un singulete, asignado a los protones del grupo metileno. A 7.13 y 7.15 ppm se observaron dos dobletes asignados a los protones vinílicos con constantes de acoplamiento de $J=16.4$ y $J=16.6$ Hz, respectivamente. A 7.23-7.52 ppm se observó un multiplete, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos. Finalmente, a 7.55 y 7.58 ppm se observaron dos tripletes, el primer triplete se asignó para dos protones del anillo aromático de parte inferior y tiene la constante de acoplamiento $J=2.5$ Hz y otro triplete se asignó para un protón del anillo aromático con la constante de acoplamiento $J=1.5$ Hz.

En la tabla 3 se presentan los desplazamientos de RMN de ^{13}C para los tres dendrones de primera generación, en donde podemos observar pequeños desplazamientos para los carbonos vinílicos, al igual que para los carbonos *Cipso*.

Tabla 3. Desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{13}C de los dendrones ramificados de primera generación

Grupo Compuesto	Dendrones ramificados de primera generación		
	11	12	13
CH₂-OH	-----	65.2	-----
CH₂-Cl	-----	-----	46.1
C=	126.2, 127.0	127.7, 128.1	127.8
Ar	126.7, 128.2, 128.8, 130.2, 130.7	124.0, 124.2, 126.5, 128.7, 129.2	124.7, 125.6, 126.5, 129.6
C_{ipso}	136.6, 137.2, 138.7	137.1, 138.0, 141.6	136.9, 138.1, 138.2
O=C-H	192.2		

Con base en los desplazamientos observados en los espectros de RMN de ^1H , en donde se observaron 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 π - π de los dos grupos fenílicos. Es decir, la síntesis del compuesto **12** es una síntesis estereoselectiva y la conformación del isómero se conserva para los compuestos **13** y **14** (Figura 13).

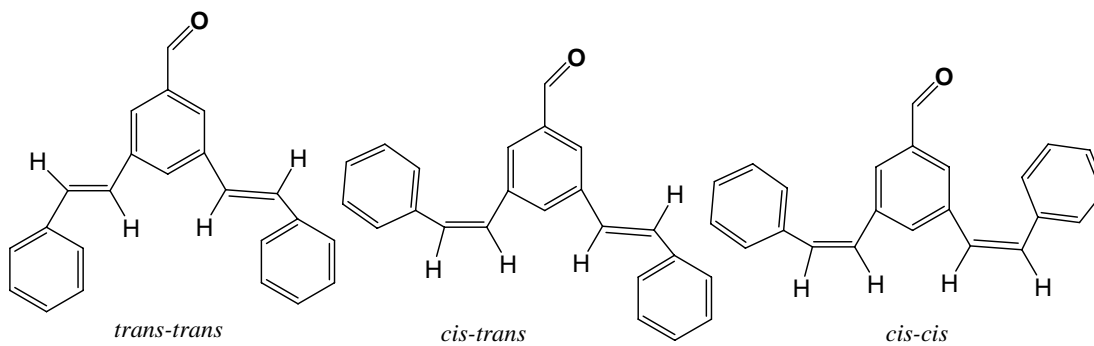


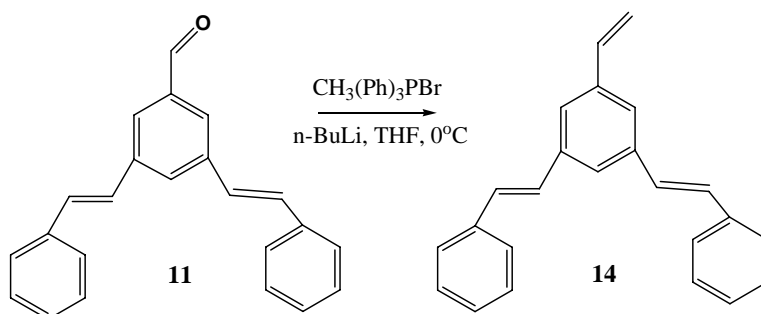
Figura 13. Posibles conformaciones del compuesto **8**

3.4. Síntesis de dendrones ramificados de segunda generación

Una vez obtenidos los dendrones ramificados de primera generación, se continuó con la síntesis de los dendrones ramificados de segunda generación, en donde fue necesario partir del aldehído **11** para poder crecer, mediante reacciones de activación y acoplamiento.

Síntesis del 1,3-di(*E*)-estiril-5-vinilbenceno **14**

Inicialmente, al aldehído **11** se le realizó una reacción de Wittig para obtener el alqueno terminal. La reacción se realizó empleando la misma metodología reportada anteriormente, obteniéndose un polvo blanco con un rendimiento del 92 % (Esquema 14).



Esquema 14. Obtención del compuesto **14**

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **14** (Figura 14) se observaron a 5.32 y 5.84 ppm dos dobletes, correspondientes a los protones vinílicos terminales con constantes de acoplamiento $J=11.0$ y $J=17.6$ Hz respectivamente. A 6.77 ppm se observó un multiplete, que corresponde al protón vinílico $\text{CH}=\text{}$. También a 7.15 y 7.16 ppm se observaron dos singuletes, los cuales corresponden a los protones vinílicos $\text{CH}=\text{}$. De 7.25 a 7.40 ppm se observó un multiplete, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos de la parte inferior del dendrón. A 7.42 ppm se observó un triplete, que corresponde al protón en la posición *para* del anillo aromático que soporta el alqueno terminal con una constante de acoplamiento $J= 1.6$ Hz. De igual manera, se observó un doblete a 7.46 ppm, asignado a los protones del anillo aromático, que soporta el alqueno terminal en posición *orto*. Finalmente, se observaron dos multipletes

de 7.51 a 7.57 ppm, asignados a los protones de los anillos aromáticos de la parte inferior.

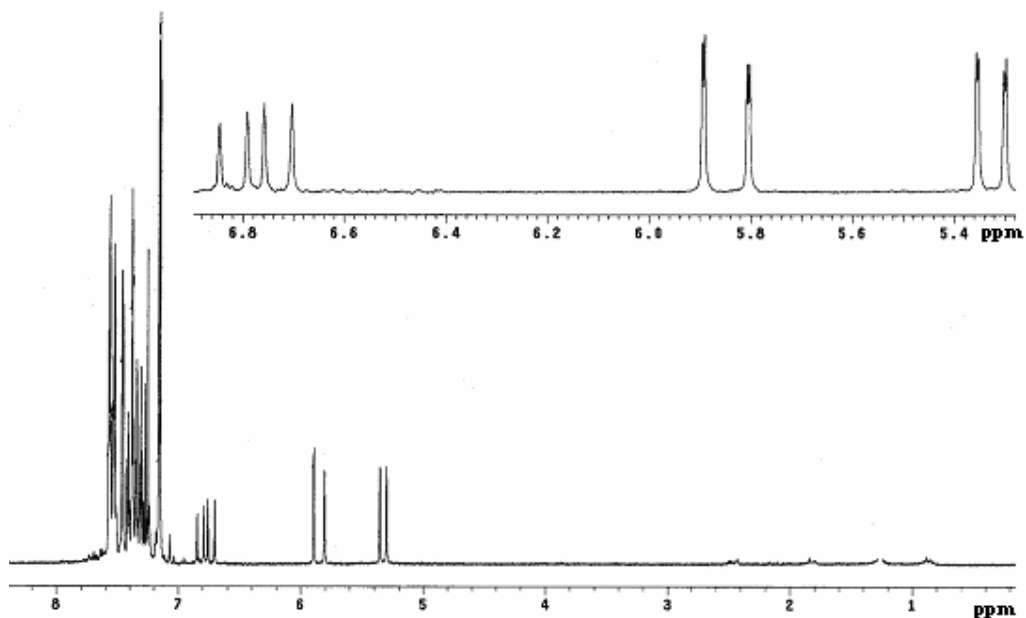
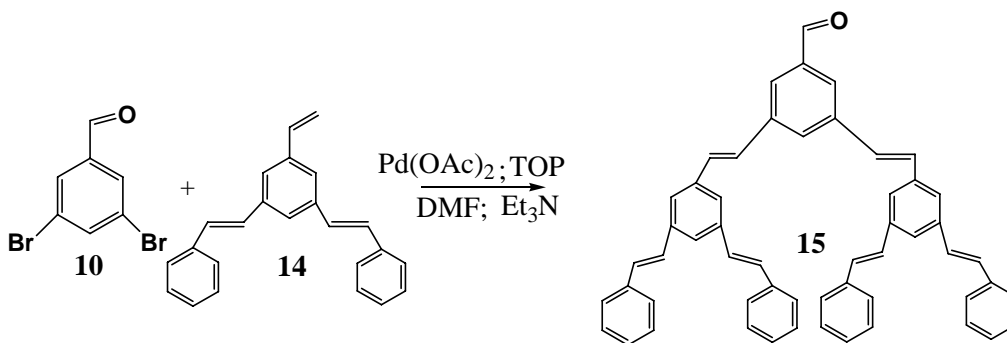


Figura 14. Espectro de ^1H RMN del compuesto **14**

Una vez que el compuesto **14** fue caracterizado se procedió a realizar la síntesis del aldehído **15**.

Síntesis del 3,5-bis((*E*)-3,5-di(*E*)-estirilestiril) benzaldehído **15**

La síntesis del compuesto **15** se realizó, empleando la misma metodología reportada anteriormente, obteniéndose polvo blanco con un rendimiento del 70% (Esquema 15).



Esquema 15. Síntesis del compuesto **15**

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **15** (Figura 15) se observó a 7.17 y a 7.24 ppm dos dobletes, que corresponden a los protones vinílicos, con constantes de acoplamiento de $J=16.2$ Hz y $J=16.5$ Hz. Se observaron dos multipletes en la región de 7.09 a 7.20 ppm y en la región de 7.24 a 7.34 ppm, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos de la parte inferior. A 7.36 y 7.84 ppm se observaron dos señales anchas, correspondientes a los protones del anillo aromático, que soporta al aldehído. De 7.39 a 7.45 ppm se observó un multiplete, asignado a los protones de los anillos aromáticos de la parte inferior del dendrón, de igual manera, se observaron dos señales a 7.55 y a 7.65 ppm, asignadas a los protones de los anillos aromáticos de la parte de enmedio del dendrón. Finalmente, a 10.11 ppm se observó un singulete, que corresponde al protón del grupo carbonilo.

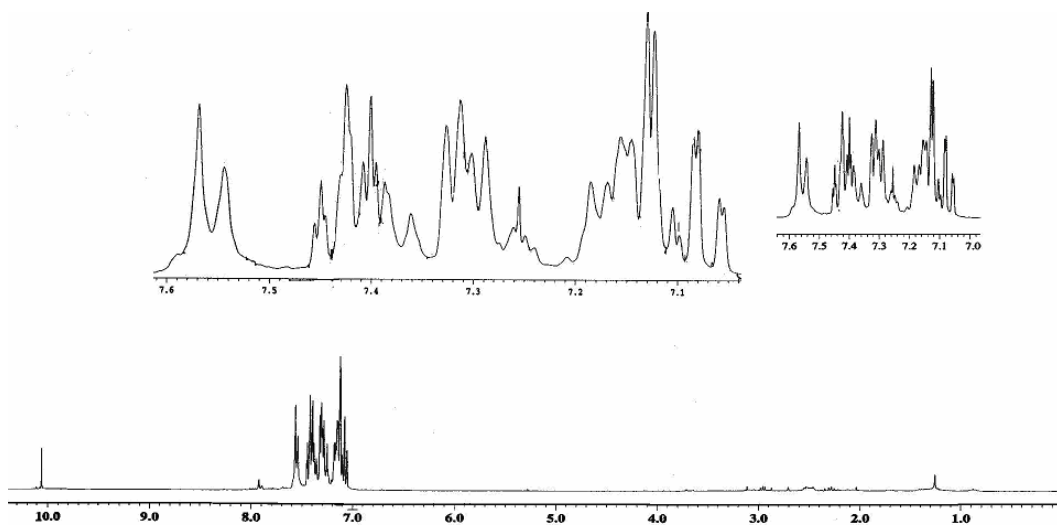
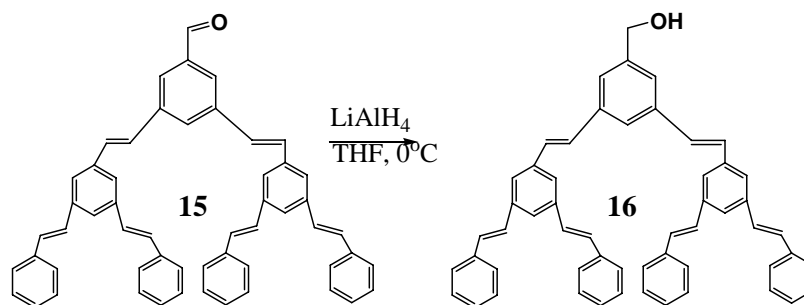


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **15**

Síntesis del (3,5-bis(*E*))-3,5-di(*E*)-estirilestiril)fenil metanol **16**

Una vez caracterizado el aldehído **15** en su totalidad, se procedió a efectuar la reducción para obtener el alcohol **16**, la reacción se realizó con hidruro de aluminio y litio en THF seco, obteniéndose un polvo blanco con un rendimiento del 90 %.



Esquema 16. Obtención del compuesto **16**

En el espectro de RMN de ^1H a 4.70 ppm se observó el singulete, que corresponde al protón del grupo hidroxilo. A 4.78 ppm se observó otro singulete, asignado al grupo metileno. A 7.15 y a 7.22 ppm se observaron dos dobletes con constantes de acoplamiento $J=16.2$ Hz y $J=16.8$ Hz, asignados a los protones vinílicos. En la región de 7.26 a 7.31 ppm y de 7.36 a 7.41 ppm, de 7.49 a 7.55 ppm y de 7.56 a 7.59 ppm se observaron multipletes, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos. A 7.64 se observó un triplete con una constante de acoplamiento de $J=1.5$ Hz y que corresponde al protón del anillo aromático.

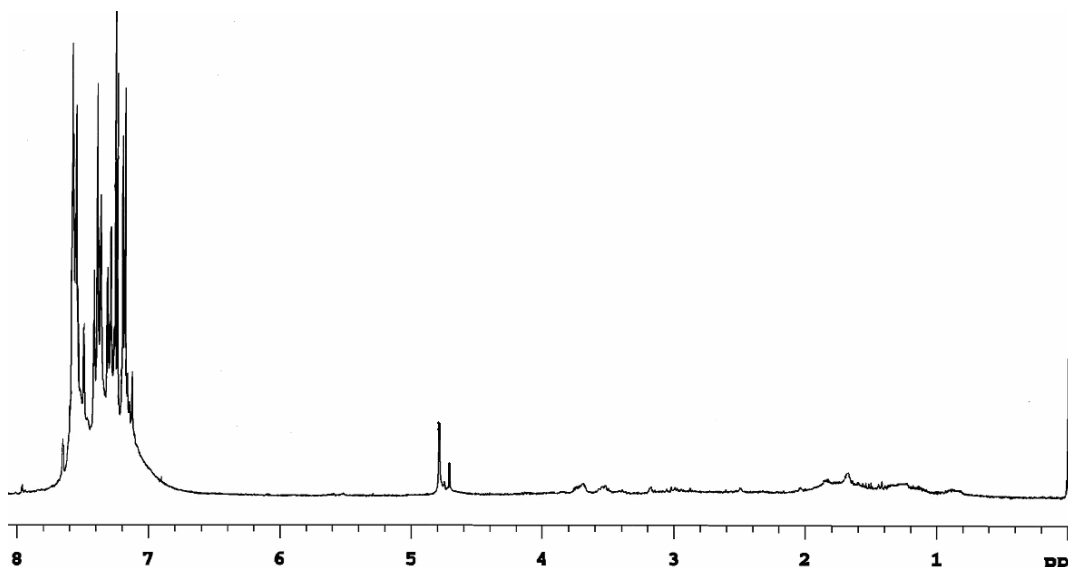


Figura 16. Espectro de ^1H de RNM del compuesto **16**

La formación del compuesto **16** se confirmó por la espectrometría de masas en donde se observó el pico del ion molecular a 720 m/z, el cual corresponde a la masa molecular del compuesto **16**.

del compuesto **17**, de igual manera, se observó un ion molecular a 703 m/z, correspondiente a la pérdida del ion cloro.

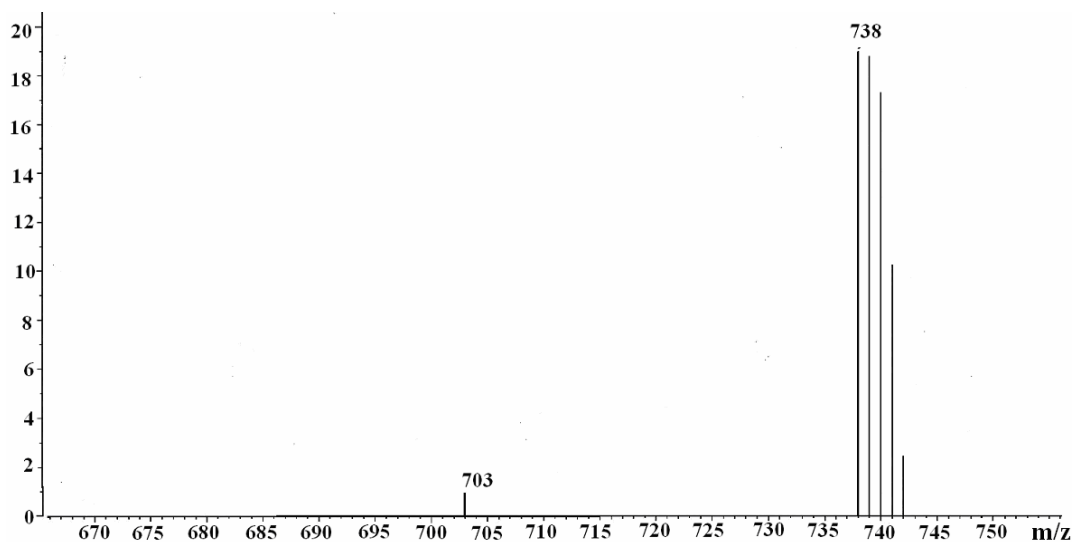


Figura 18. Espectro de masas del compuesto **17**

En la tabla 4 se presentan los datos de RMN de ^{13}C para los dendrones ramificados de segunda generación.

Tabla 4. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C para los dendrones ramificados de segunda generación

Grupos	Dendrones ramificados de segunda generación		
	15	16	17
CH₂-OH	-----	65.0	-----
CH₂-Cl	-----	-----	46.3
C=	126.6	126.5	126.5
Ar	124.0, 124.5, 127.5, 127.8, 128.1, 128.7, 129.5, 130.2, 130.4	123.9, 124.1, 127.7, 128.3, 128.7, 128.9, 129.2, 137.2	123.9, 124.3, 124.8, 125.9, 127.2, 127.8, 128.2, 128.4, 128.7, 129.4, 137.1, 137.7, 138.1
C_{ipso}	137.1, 137.4, 138.2, 138.6	137.8, 137.9, 138.0, 141.8	138.3, 138.5, 141.3, 145.6
O=C-H	192.1		

Al comparar los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C de la tabla 3 con los datos de la tabla 4 se observaron únicamente desplazamientos hacia campos altos para

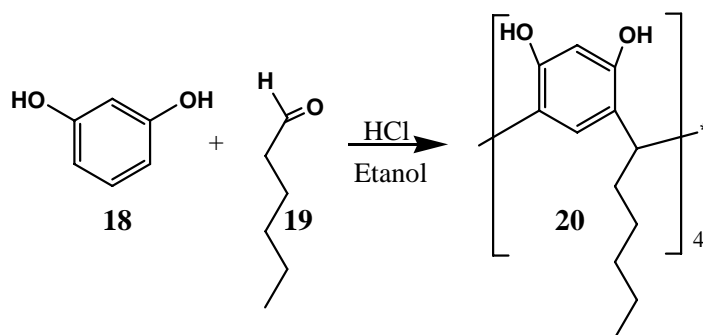
las señales, correspondientes a los carbonos vinílicos de 126.2 – 128.8 ppm en los dendrones de primera generación y pasaron a 126.5, 126.6 ppm en los dendrones de segunda generación, conservando sus constantes de acoplamiento, lo que indica, que el aumento de grupos estireno en la estructura de los dendrones de segunda generación la isomería *trans* se conservó.

3.5. Síntesis de Resorcinarenos

Los macrociclos, los cuales serán el núcleo de los dendrímeros, se sintetizaron por una condensación catalizada por ácido entre el resorcinol y tres diferentes tipos de aldehídos n-hexanaldehído **19**, hidrocinaaldehído **21** y dodecilaldehído **23**.

Síntesis del Resorcinareno **20**

El macrociclo **20** se obtuvo de la siguiente forma: el resorcinol **18** se disolvió en etanol y se puso en agitación constante, después se le adicionó el n-hexaldehído **19** y posteriormente se le adicionó, gota a gota, el ácido clorhídrico concentrado, obteniéndose un polvo amarillo con un rendimiento del 90 % (Esquema 18).



Esquema 18. Síntesis del resorcinareno **20**

El compuesto **20** fue caracterizado por RMN ^1H (Figura 19), y en el espectro se observó una señal a 0.88 ppm como un triplete, el cual fue asignado para protones del grupo metilo de la cadena alifática, de igual forma para los protones metilenos que forman parte de esta cadena se observó una señal a 1.27 ppm como un multiplete y una señal ancha a 2.15 ppm, la cual correspondiente al metileno alfa al metino puente, este último se observó a 4.22 ppm como un triplete y con una constante de acoplamiento $J=$

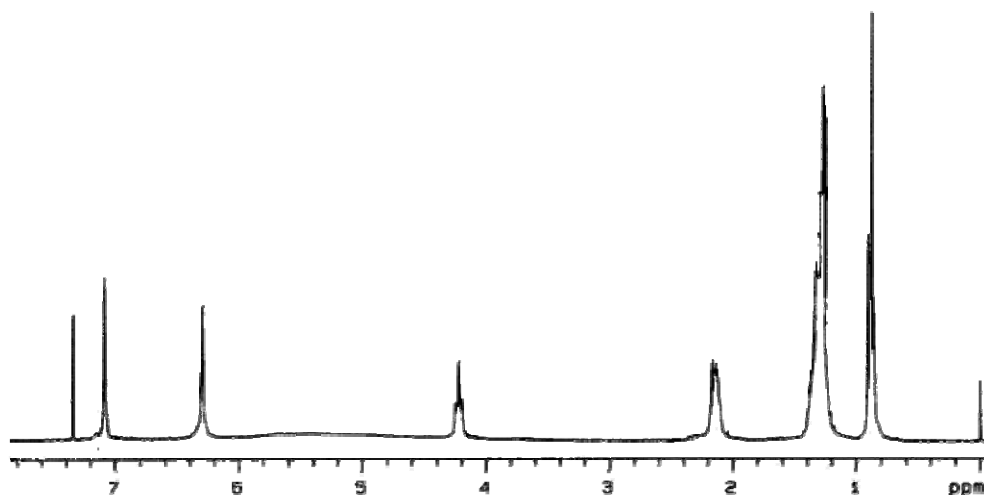


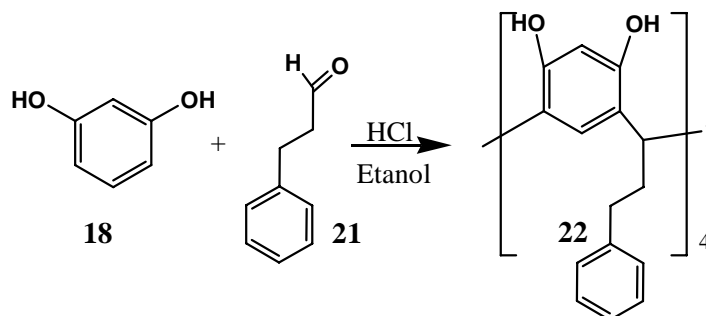
Figura 19. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **20**

7.8 Hz. Los dos singuletes a 6.29 y 7.08 ppm fueron asignados al protón *orto* de los hidroxilos y al protón *orto* de los metinos puente del anillo aromático.

En el espectro de infrarrojo, la banda más importante se observó a 3252 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de los grupos hidroxilos. En el espectro de masas FAB^+ se observó un pico a 768 m/z , correspondiente a la masa del compuesto **20**.

Síntesis del Resorcinareno **22**

La síntesis del compuesto **22** se realizó de igual manera que el macrociclo anterior, sólo que en esta ocasión se empleó el aldehído **21**, obteniéndose el producto con un rendimiento del 94 %.



Esquema 19. Síntesis del resorcinareno **22**

Éste compuesto se caracterizó inicialmente por RMN ^{13}C . En el espectro (Figura 20), se observó una señal a 33.5 ppm, correspondiente al metino puente, dos señales a 34.6 y 35.5 ppm las cuales corresponden a los metilenos de cadena propílica. Además

de estas señales se observaron a 102.9 y 123.7 ppm las señales, correspondientes a los carbonos *orto* de los anillos aromáticos del macrociclo. Se observó a 124.1 ppm la señal, correspondiente al carbono del anillo aromático, ubicado en posición *para*. Mientras que, a 128.4 y 128.5 ppm se observaron las señales para los carbonos del anillo aromático y que se encuentran en las posiciones *orto* y *meta*. A 141.6 ppm se observó la señal, correspondiente al carbono *ipso* del anillo aromático. Finalmente, se observaron las señales, asignadas a los carbonos base de oxígeno a 150.6 y 150.8 ppm.

Éste compuesto también se caracterizó por espectrometría de masas FAB⁺, observándose un pico a 904 m/z, el cual corresponde a la masa esperada para el compuesto **22**.

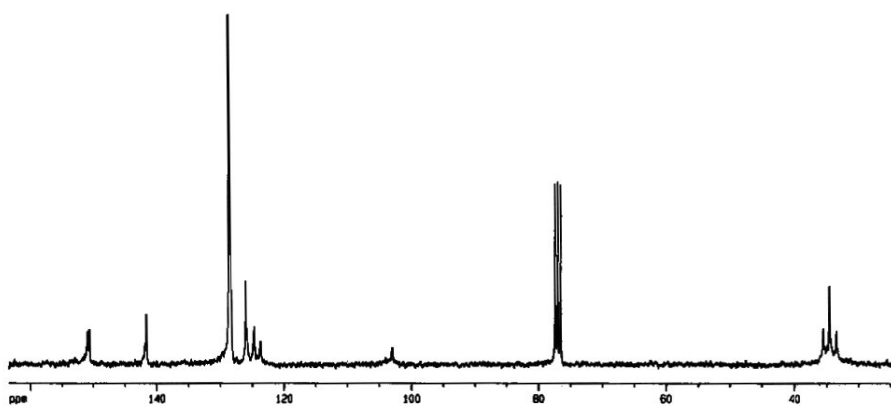
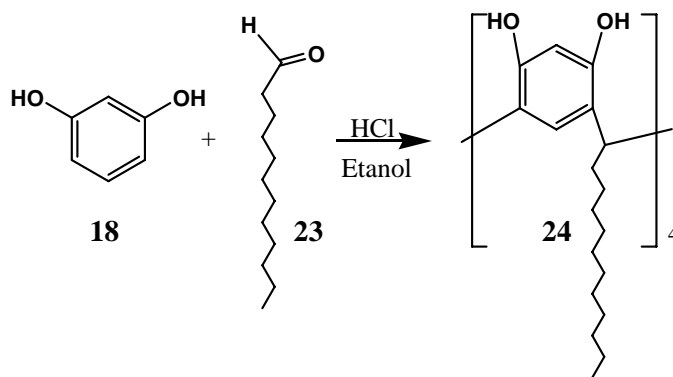


Figura 20 Espectro de RMN de ¹³C del **22**

Síntesis del Resorcinareno **24**

El hacer reaccionar el aldehído **23** con el resorcinol **18** bajo las mismas condiciones que los compuestos anteriores condujo a la formación del compuesto **24** con un rendimiento del 79 %.



Esquema 20. Síntesis del resorcinareno **24**

Como se puede observar en la Tabla 5a las señales más significativas en RMN de ^{13}C para el compuesto **24** son: la señal aproximadamente a 33.2 ppm, la cual corresponde al metino puente, así como las dos señales a aproximadamente 102.9 y 123.8 ppm, correspondientes a los carbonos *orto* de los anillos aromáticos del macrociclo.

En la Tabla 5b se pueden observar todas las señales para RMN de ^1H , siendo la más significativa la correspondiente a los metinos puente, la cual se observó como un triplete a 4.30 ppm con una constante de acoplamiento de $J= 7.8$ Hz. Otras de las señales importantes se observaron dos singuletes a aproximadamente 6.12 y 7.21 ppm, que corresponden a los protones de los anillos aromáticos.

Tabla 5. Desplazamientos químicos en los espectros a) de RMN de ^{13}C ; b) de RMN de ^1H

a			b		
^{13}C			^1H		
Compuesto		24	Compuesto		24
Fragmento			Fragmento		
CH ₃ (1)		14.0	CH ₃ (1)		0.88
CH ₂ (2)		22.6, 28.0, 31.9 y 33.0	CH ₂ (2)		1.25 y 2.21
CH (3)		33.2	CH (3)		4.30
Ar (4)		102.6	Ar (4)		6.12
Ar (5)		123.8	Ar (5)		7.21
C _{ipso} (6)		124.8	OH (6)		9.64
C-O (7)		150.3, 150.6			

Con base en los resultados obtenidos de RMN de ^1H y de ^{13}C podemos concluir que todos y cada uno de los macrociclos poseen una conformación *rccc*, ya que para los metinos de unión se observó como un solo triplete y en ^{13}C se observó una sola señal para este carbono.

Una vez sintetizados los macrociclos así como los dendrones de primera y segunda generación se procedió a la síntesis de los dendrímeros.

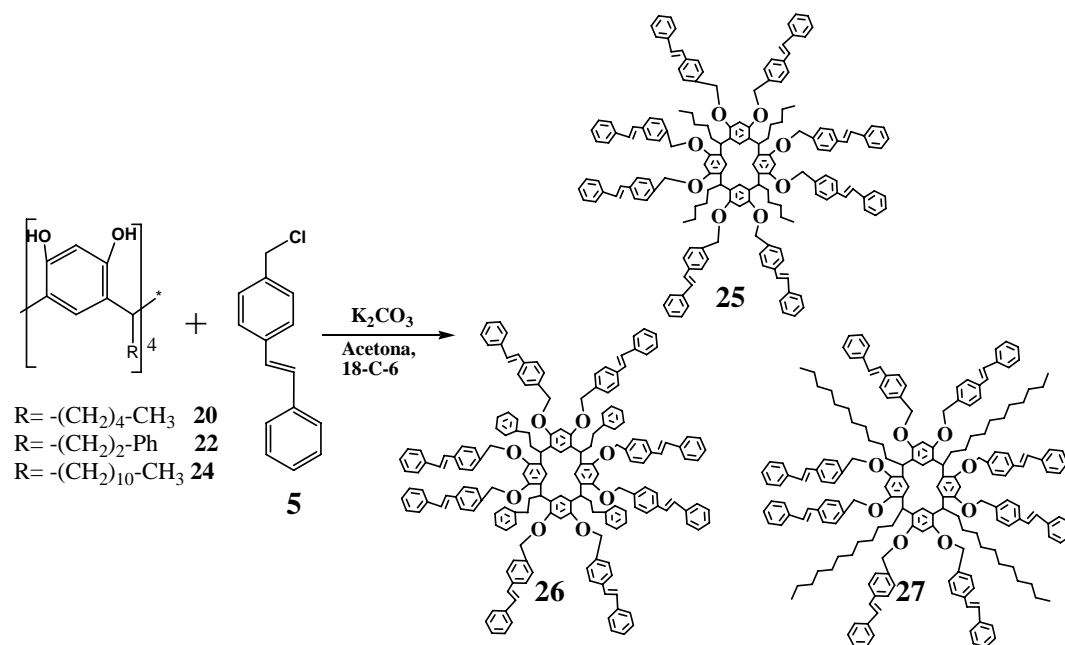
3.6. Síntesis de dendrímeros

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 los centros resorcinarenos.

3.6.1. Metodología General para el acoplamiento entre los dendrones y los resorcinarenos

3.6.2. Síntesis de dendrímeros tipo estrella de primera generación 25-27

Se colocaron (*E*)-1-clorometil-4-estirilbenceno **5** y el resorcinareno **20**, **22** o el **24** en acetona seca, posteriormente se adicionó a la mezcla de reacción carbonato de potasio y 18-corona-6, la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 7 días. Finalmente, la mezcla de reacción se filtró, y el filtrado fue evaporado y secado a presión reducida.



Esquema 21. Síntesis de los dendrímeros lineales tipo estrella 25-27

Síntesis de dendrímero 25

La síntesis de dendrímero **25** se realizó a partir del dendrón de primera generación **5** y el resorcinareno **20** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 90 %.

Inicialmente el dendrímero **25** fue caracterizado por RMN de ^1H (Figura 21), en donde se observó a 0.83 ppm una señal ancha, asignada a los protones de los grupos metilos. A 1.27 y 2.17 ppm se observaron dos señales anchas, asignadas a los protones de los metilenos de la cadena alifática. A 3.60 ppm se observó otra señal ancha, que corresponde a los protones del grupo metino. También a 4.82 ppm se observó otra señal ancha, que corresponde a los protones del grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. A 6.42 ppm se observó una señal ancha y pequeña, asignada a los protones del anillo aromático del resorcinareno. A 7.12 ppm se observó una señal ancha, que corresponde a los protones vinílicos. Finalmente, a 7.25 ppm se observó una señal ancha, que corresponde a los protones de los anillos aromáticos.

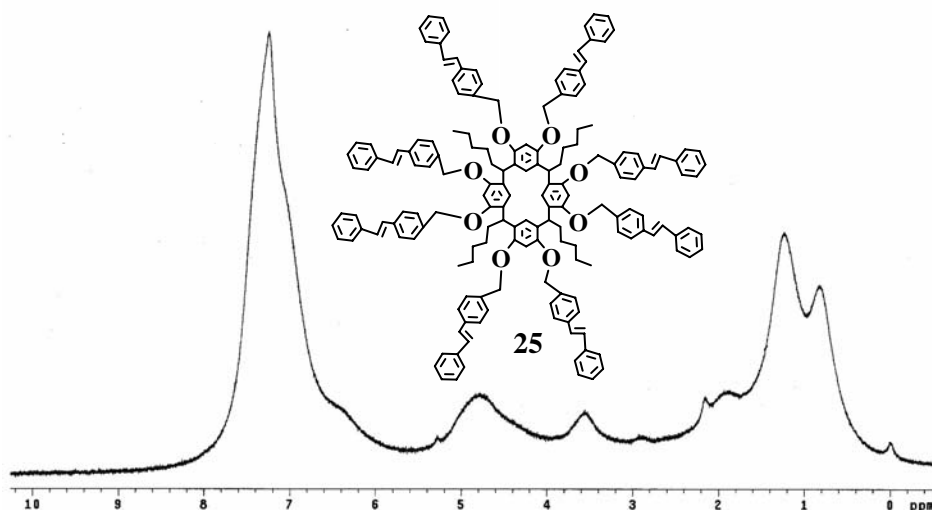


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H del dendrímero **25**

La formación del compuesto **25** se confirmó por espectrometría de masas MALDI-TOF, en donde se observó el ion molecular a 2305 m/z, correspondiente a la masa del dendrímero **25**.

Síntesis de dendrímero 26

A una disolución de acetona con el dendrón de primera generación **5** y el resorcinareno **22** se adicionó carbonato de potasio y 18-corona-6, obteniéndose el dendrímero **26** como un polvo de color café con un rendimiento del 91 %.

El dendrímero **26** fue caracterizado por RMN de ^1H . En el espectro (Figura 22) se observaron a 2.31 y a 2.78 ppm dos señales anchas, que corresponden a los protones metilenos de la cadena alifática que une al anillo aromático en la parte inferior del dendrímero. A 3.62 ppm se observó un singulete, correspondiente a los protones del grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. A 4.87 ppm se observó un triplete con una constante de acoplamiento $J=1.5$ Hz, correspondiente al protón del grupo metino, a 6.45 ppm se observó un singulete, asignado a los protones del anillo resorcinarénico. A 7.01 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a los protones vinílicos. Finalmente, a 7.06-7.43 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos.

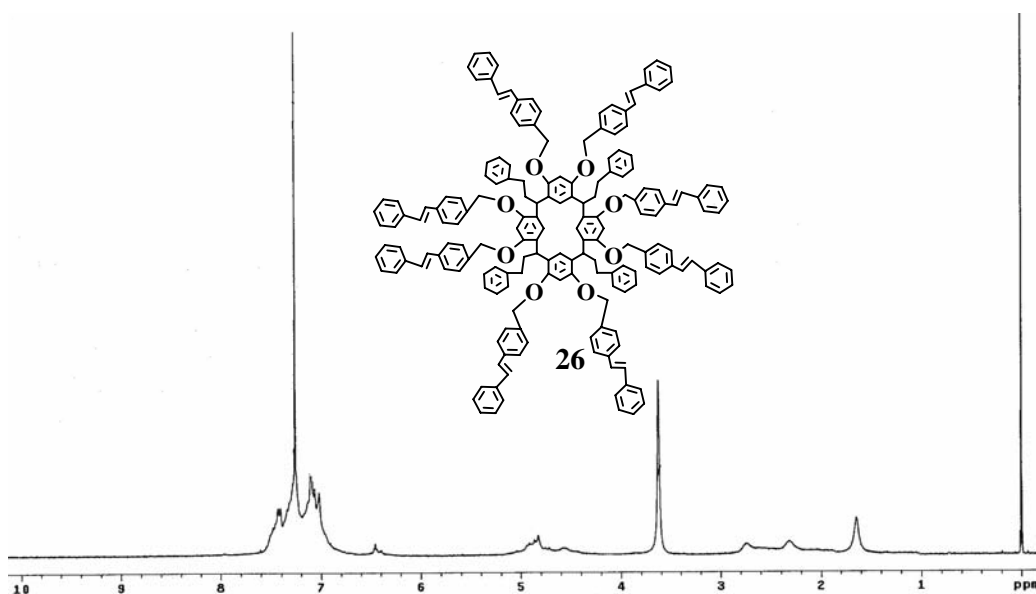


Figura 22. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **26**

La formación del compuesto **26** se confirmó por espectrometría de masas MALDI-TOF (Figura 23), donde se observó el ion molecular a 2440 m/z, correspondiente a la masa esperada.

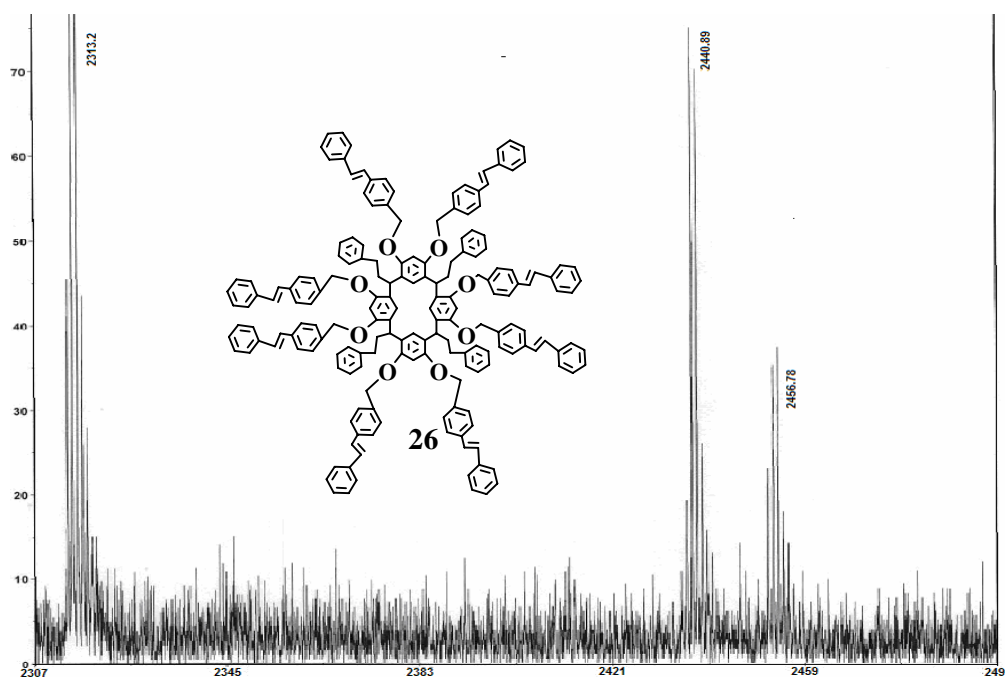


Figura 23. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto **26**

De igual manera, en el espectro de masas se observó ion molecular a 2457 uma, debido probablemente a la presencia de una molécula de agua ocluida en la estructura.

Síntesis de dendrímero **27**

La síntesis de dendrímero **27** se realizó a partir del dendrón de primera generación **5** y el resorcinareno **24** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 85 %.

En el espectro de RMN de ^1H del dendrímero **27** (Figura 24), se observó a 0.85 ppm una señal ancha, que corresponde a los protones del grupo metileno de la cadena alifática. A 1.22 ppm y a 1.60 ppm se observaron dos señales anchas, correspondientes a los protones de los metilenos de la cadena alifática respectivamente. A 3.66 ppm se observó un singulete, que corresponde a los protones del grupo metino. A 5.13 ppm se observó una señal ancha, que corresponde a los protones del grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. Para los protones vinílicos se observó un multiplete de 7.01 a 7.15 ppm. Finalmente, de 7.26 a 7.48 ppm se observó una señal ancha, asignada a los protones de los anillos aromáticos.

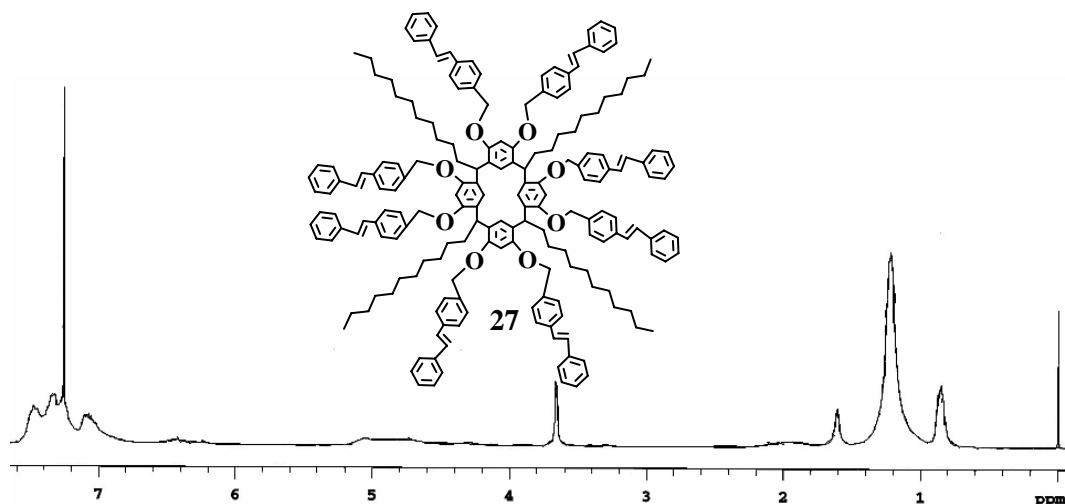


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H del dendrímoro **27**

Todos y cada uno de los dendrímoros fueron caracterizados por todas las técnicas tradicionales en química orgánica y en la tabla 6 se presentan los desplazamientos de RMN de ^{13}C , en donde se pudo observar que no existen grandes diferencias en los desplazamientos entre cada uno de los dendrímoros.

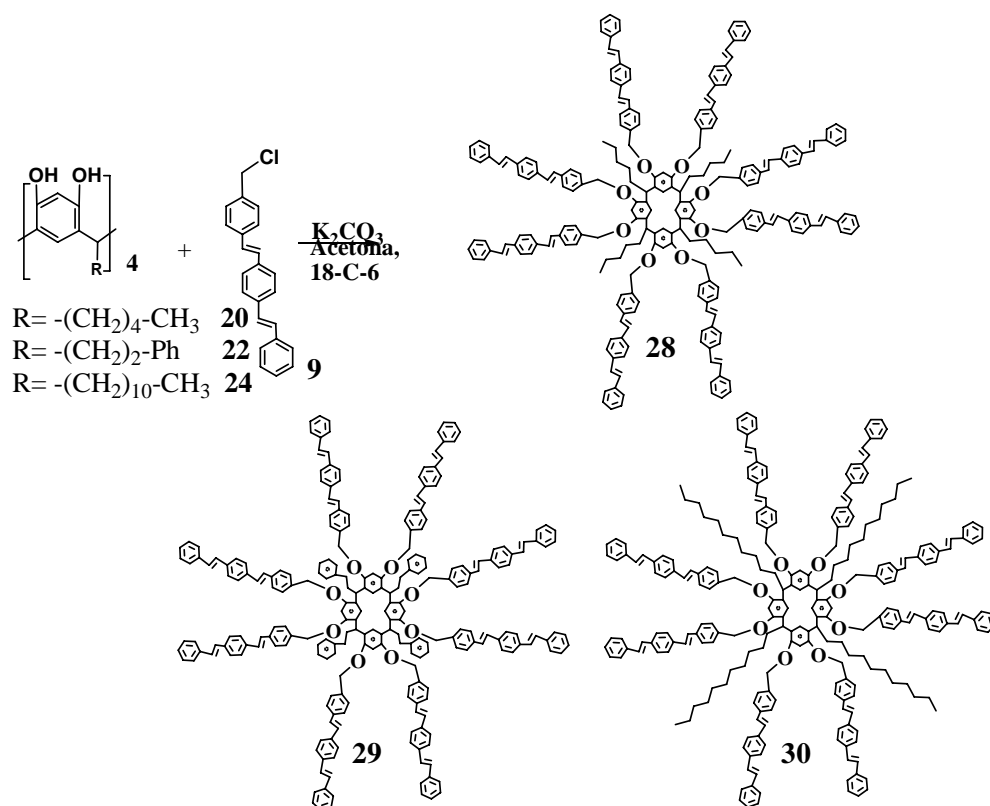
Tabla 6. Desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^{13}C de los dendrímoros tipo estrella de primera generación.

Grupos Compuesto	Dendrímoros tipo estrella de primera generación		
	25	26	27
CH₃	14.1		14.1
CH₂	22.7, 27.7	34.6	22.6, 29.4, 29.7
CH	32.2	34.9	31.9
O-CH₂	70.0	70.0	70.2
C=	127.5	126.5	127.5
Ar	101.0, 126.4, 128.6, 136.4, 137.2, 139.3	101.8, 127.5, 128.3, 128.6	126.4, 127.9, 128.1, 128.3, 126.6
C_{ipso}	131.0, 134.0, 139.3	136.5, 137.1	136.8, 137.1
C_{Ar-O}	154.3	155.9	156.3

Con base a los resultados obtenidos de RMN de ^{13}C y ^1H , podemos concluir que los centros de los resorcinarén-dendrímoros conservan su conformación de corona *rccc* y que los brazos dendríticos formados por los sistemas π -conjugados de olígofenilvinileno también conservan su isomería *trans*.

3.6.3. Síntesis de dendrímeros tipo estrella de segunda generación 28-30

La síntesis de dendrímeros **28**, **29** y **30** se efectuó a partir del dendrón de segunda generación **9** y los resorcinarenos **20**, **22** o el **24** siguiendo la misma metodología reportada para los dendrímeros de primera generación (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis de dendrímeros lineales tipo estrella **28-30**

Síntesis de dendrímero **28**

La síntesis de dendrímero **28** se realizó a partir del dendrón de segunda generación **9** y el resorcinareno **20** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 90 %.

El dendrímero **28** fue caracterizado por RMN de ^1H (Figura 25), en donde se observó a 0.89 ppm una señal ancha asignada a los protones de los grupos metilos. Dos señales anchas se observaron a 1.25 y a 2.19 ppm, asignadas a los protones de los grupos CH_2 - de la cadena alifática. Una señal ancha se observó a 3.59 ppm, asignada a

los protones del grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. A 4.33 ppm se observó un triplete con una constante de acoplamiento $J=1.5$ Hz, que corresponde a los protones del grupo metino. Se observó a 6.13 ppm una señal ancha y que corresponde a los protones aromáticos del anillo resorcinarénico. Para los protones vinílicos se observó una señal ancha a 7.12 ppm. Una señal ancha se observó de 7.26 a 7.38 ppm, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos. Finalmente, de 7.52 a 7.63 ppm se observó una señal ancha, que corresponde a los protones de las posiciones *orto* y *meta* de los anillos aromáticos.

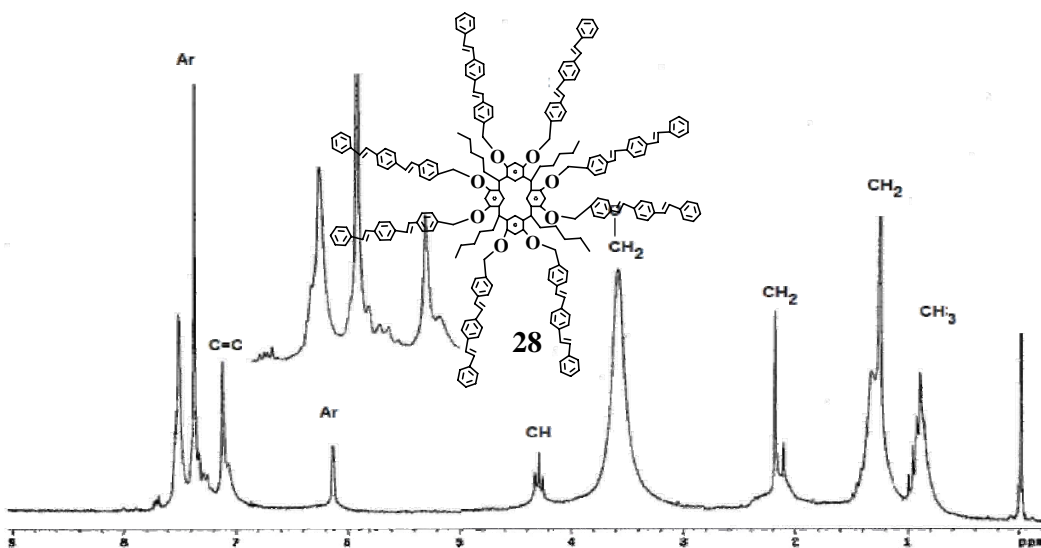


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **28**

Síntesis de dendrímico **29**

La síntesis de dendrímico **29** se realizó a partir del dendrón de segunda generación **9** y el resorcinareno **22** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 92 %.

En el espectro de RMN de ^1H del dendrímico **29** (Figura 26), se observó a 2.63 ppm una señal ancha, correspondiente a los protones de los metilenos de la cadena alifática. A 3.51 ppm se observó una señal ancha, asignada a los protones del grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. A 4.56 ppm se observó una señal ancha, asignada a los protones del grupo metino. Una señal ancha se observó a 6.32 ppm, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos del resorcinareno. Para los protones vinílicos se observó una señal

ancha a 6.92 ppm. De 7.12 a 7.54 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos.

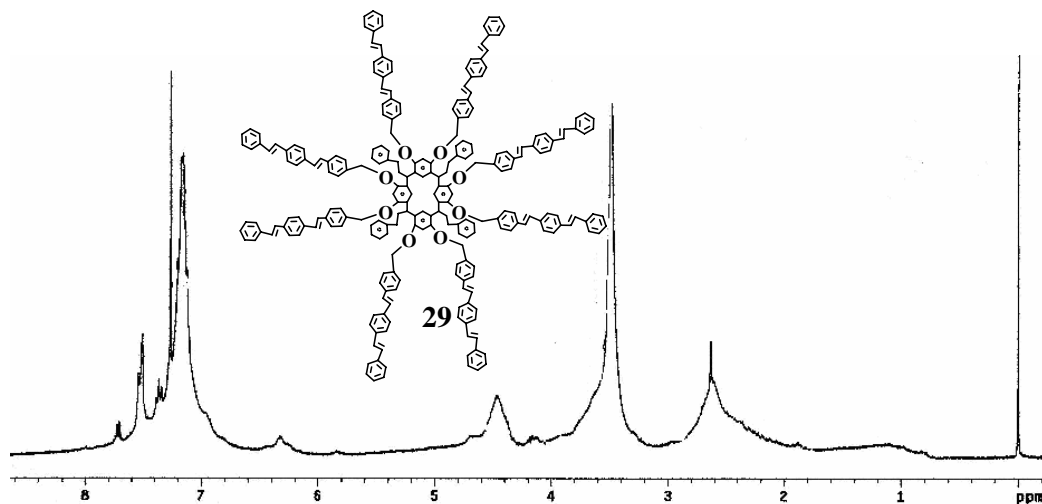


Figura 26. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **29**

Síntesis de dendrímico **30**

La síntesis de dendrímico **30** se realizó a partir del dendrón de segunda generación **9** y el resorcinareno **24** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 90 %.

En el espectro de RMN de ¹H del dendrímico **30** (Figura 27), se observó una señal ancha a 0.85 ppm, que corresponde a los protones de los grupos metilos. A 1.25 y a 2.11 ppm se observaron dos señales anchas, correspondientes a los protones del grupo metileno de la cadena alifática. A 3.60 ppm se observó una señal ancha, asignada a los protones del grupo CH₂-O. A 4.33 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a los protones del grupo metino. A 6.13 ppm se observó una señal ancha, que corresponde a los protones de los anillos aromáticos del resorcinareno. Para los protones vinílicos se observó una señal ancha a 7.12 ppm. Finalmente, se observó una señal ancha de 7.26 a 7.52 ppm, debida a los protones de los anillos aromáticos.

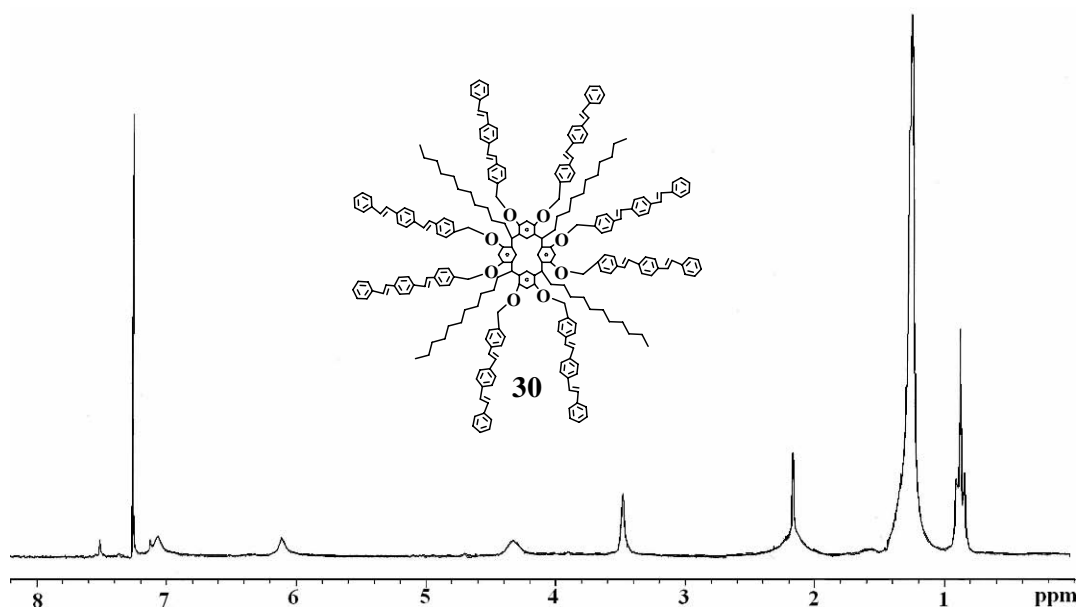


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **30**

Los desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^{13}C de los dendrímeros de segunda generación se muestran en la tabla 7. En donde se puede observar que no existen grandes cambios en los espectros de RMN de ^{13}C de los dendrímeros.

Tabla 7. Desplazamientos químicos en el espectro de RMN ^{13}C de los dendrímeros tipo estrella de segunda generación.

Grupos Compuesto	Dendrímeros tipo estrella de segunda generación		
	28	29	30
CH₃	13.5		13.5
CH₂	22.2, 27.6, 28.7	34.2	22.1, 29.4, 29.7
CH	31.6	31.6	31.9
O-CH₂	69.4	69.9	70.0
C=	125.9	128.3	126.4
Ar	126.3, 126.7, 127.1, 128.2,	122.0, 125.6, 126.5, 126.8, 130.8	125.9, 126.8, 128.6,
C_{ipso}	136.0, 136.5, 136.7	136.6, 137.3, 142.9	135.6, 135.8
C_{Ar-O}	156.3	152.6	155.4

Debido a la baja volatilidad de los dendrímeros de segunda generación **28**, **29** y **30**, no fue posible su caracterización por espectrometría de masas. Sin embargo, la pureza de los compuestos se confirmó por un estudio de cromatografía de permeación

en gel GPC, en donde se observó un pico monodisperso, con tiempos de retención de 9.0, 10.4 y 10.8 min respectivamente, además de haber realizado los análisis elementales correspondientes.

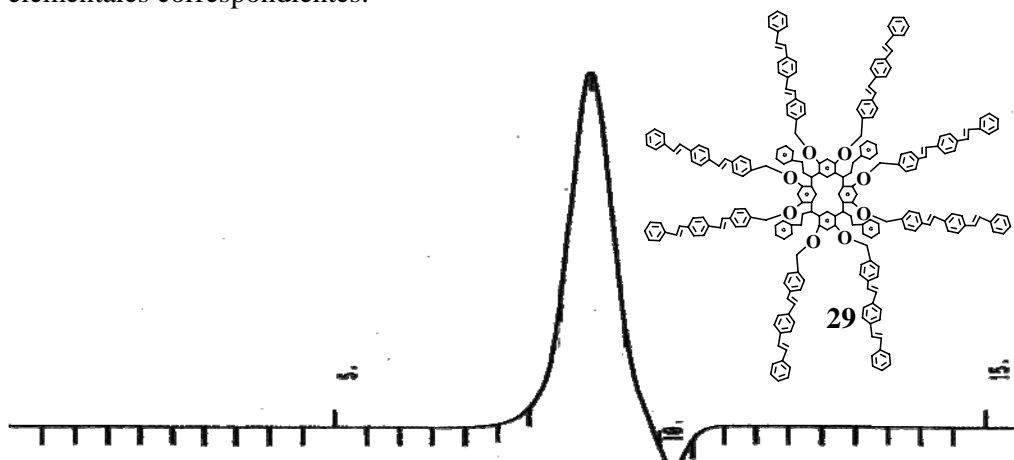
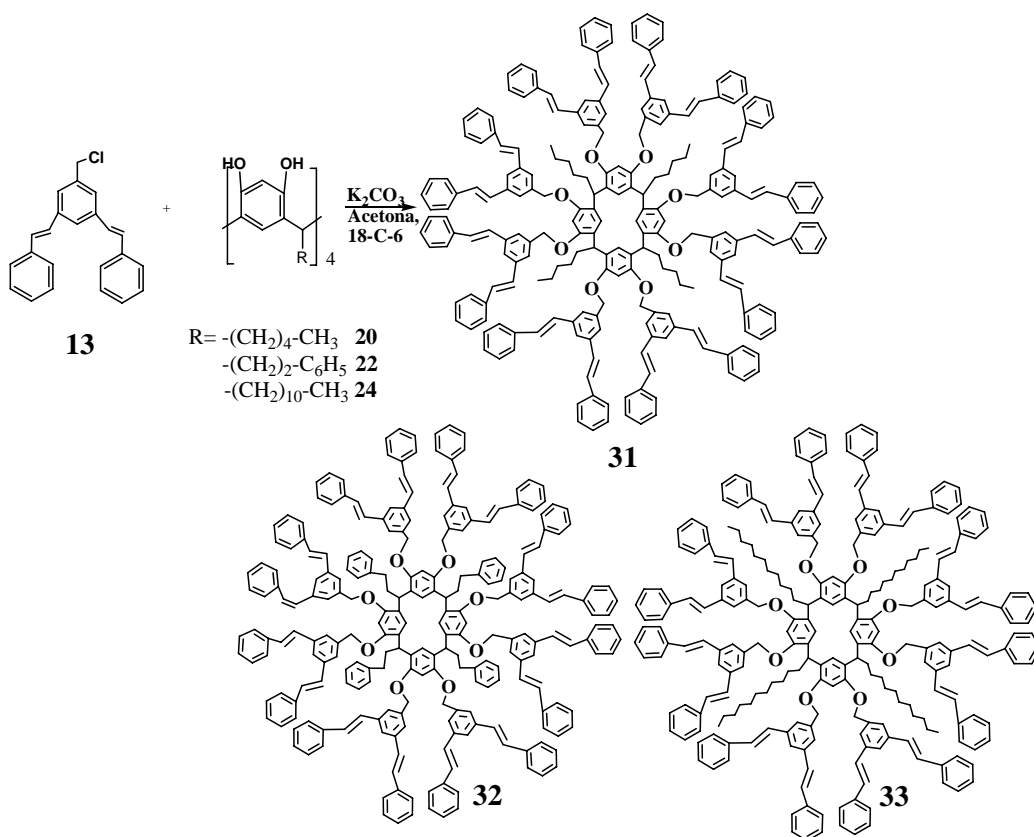


Figura 29. Espectro de GPC del compuesto **29**

Con base en los resultados de RMN de ^1H en donde se observó un triplete o una señal ancha a 3.60 ppm, así como en los espectros de RMN de ^{13}C en donde se tiene una señal a 31.6 ppm, correspondientes tanto al protón como al carbono de grupo metino, se puede concluir que los resorcinaren-dendrimeros de segunda generación conservan la misma configuración inicial de los resorcinarenos así como la isomería *trans* de los protones vinílicos.

3.6.4. Síntesis de dendrimeros tipo cascada de primera generación 31-33

Se colocaron 1-(clorometil)-(*E,E*)-3,5-di(estiril)benceno **13** y el resorcinareno **20**, **22** o **24** en acetona seca, posteriormente se adicionó a la mezcla de reacción carbonato de potasio y 18-corona-6, la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 7 días. Finalmente, la mezcla de reacción se filtró, el filtrado fue evaporado y secado a presión reducida (Esquema 23).



Esquema 23. Síntesis de los dendrímeros de primera generación tipo cascada **31-33**

Síntesis de dendrímero **31**

La síntesis de dendrímero **31** se realizó a partir del dendrón de primera generación **13** y el resorcinareno **20** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 91 %.

Inicialmente el dendrímero **31** fue caracterizado por RMN de ^1H (Figura 30), en donde se observó a 0.68 ppm un triplete con una constante de acoplamiento $J=4.5$ Hz, asignado a los protones de los grupos metilos. A 1.23 y 2.02 ppm se observaron dos señales anchas, que corresponden a los protones metilenos de la cadena alifática. A 4.66 ppm se observó un multiplete, que corresponde a los protones del grupo metino. Otra señal ancha se observó a 4.93 ppm, asignada a los protones del grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. Un singulete se observó a 6.65 ppm, asignado a los protones de anillo resorcinarénico. A 6.84 ppm se observó un doblete con la constante de acoplamiento $J=16.8$ Hz, que corresponde a los protones vinílicos. Finalmente, de 7.15 a 7.51 ppm se observó un multiplete, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos.

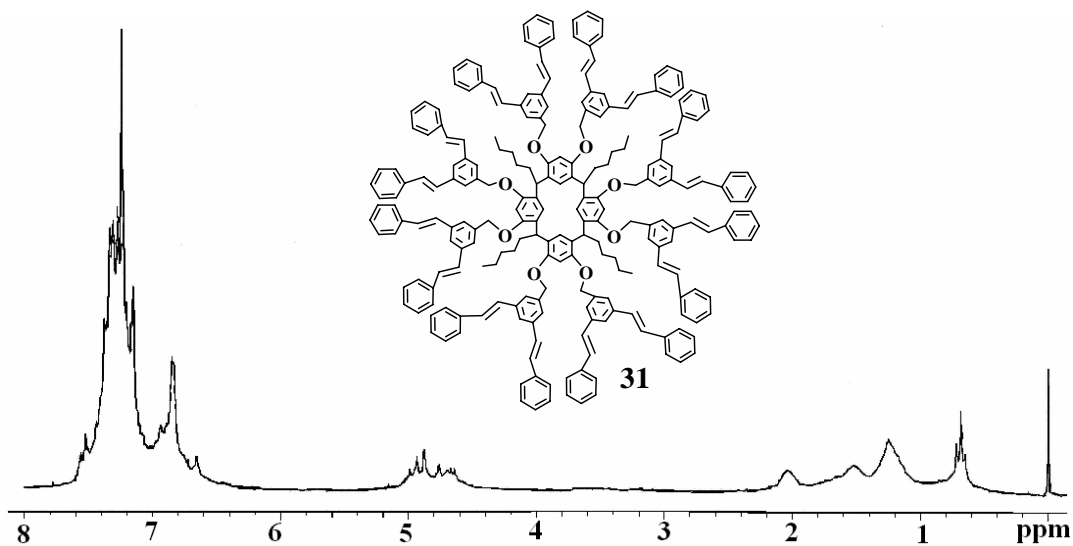


Figura 30. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **31**

La formación del compuesto **31** se confirmó por espectrometría de masas Electro-Spray (Figura 31), donde se observó el ion molecular a 3161 m/z, correspondiente a la masa del compuesto **31**, más un ion potasio K^+ ($3121+40$).

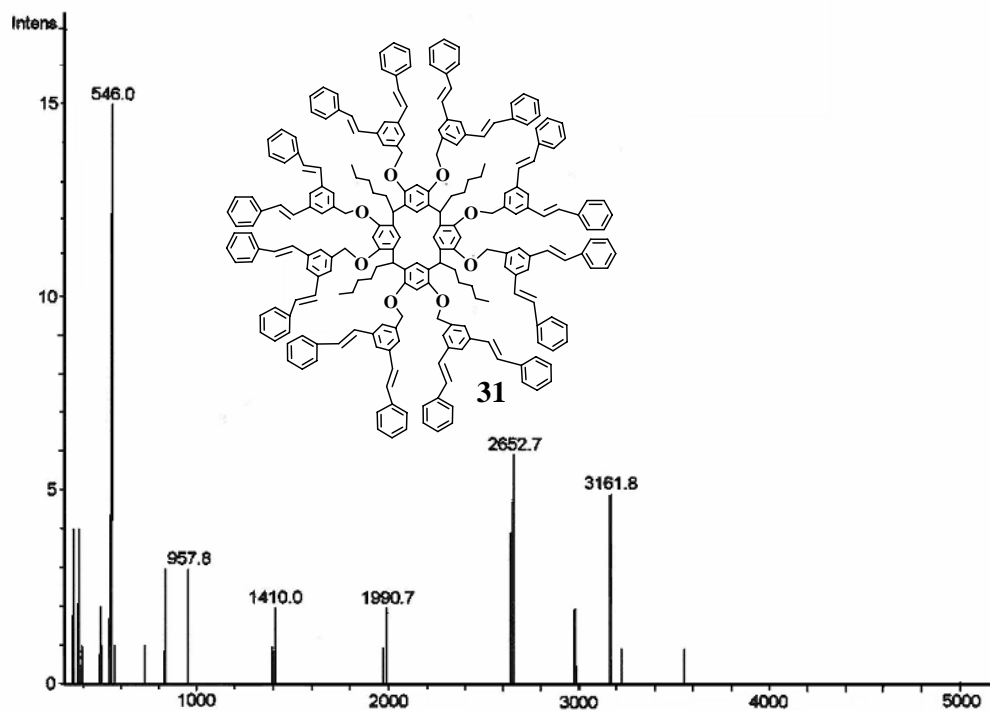


Figura 31. Espectro de masas por Electro-Spray del dendrímero **31**

Síntesis de dendrímico 32

La síntesis de dendrímico **32** se realizó a partir del dendrón de primera generación **13** y el resorcinareno **22** de acuerdo a la metodología descrita arriba, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 91 %.

En el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 32) se observó a 35.0 ppm una señal correspondiente al carbono del grupo metino $-\text{CH}$. A 36.3, 37.1 ppm se observaron dos señales, correspondientes a los carbonos del grupo CH_2 de cadena alifática. A 70.0 y 70.8 ppm se observaron dos señales, correspondientes al grupo CH_2-O . Para carbonos vinílicos se observó una señal a 126.5 ppm. A 123.5, 124.7, 125.3, 127.0, 127.5, 128.1, 128.2, 128.6, 128.8, 129.2, 137.0 ppm se observaron señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos. Para los carbonos *ipso* se observaron señales a 137.4, 137.9, 142.5 ppm. Finalmente, para los carbonos unidos al oxígeno se observó una señal a 155.2 ppm.

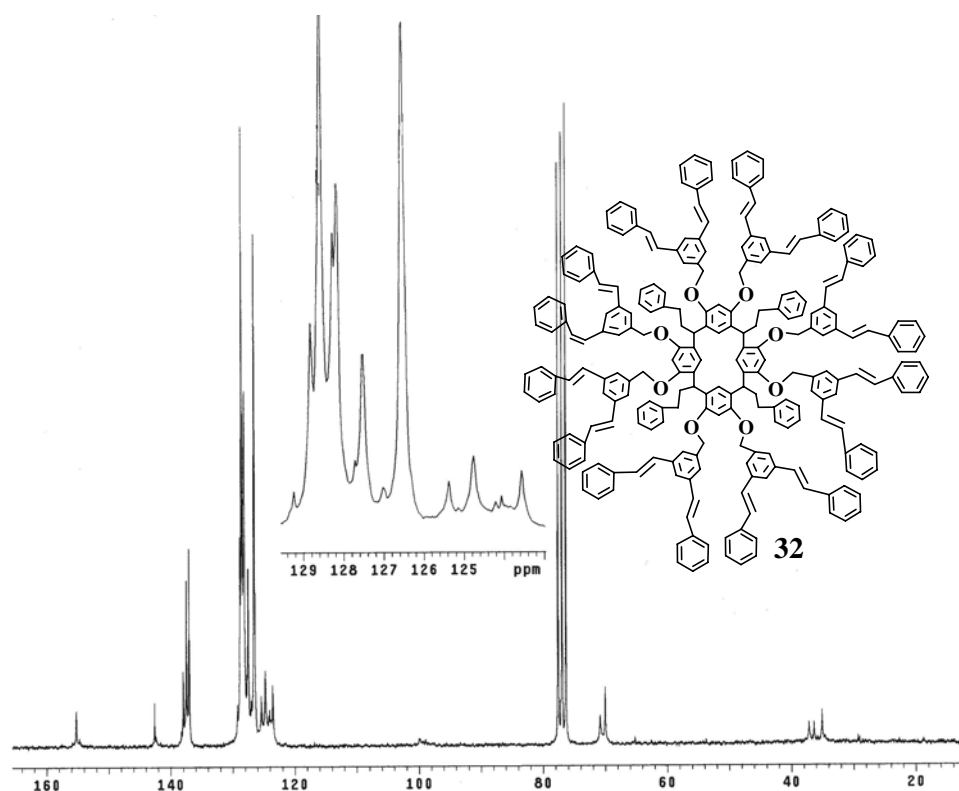


Figura 32. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **32**

Síntesis de dendrímero 33

La síntesis de dendrímero **33** se realizó a partir del dendrón de primera generación **13** y el resorcinareno **24** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 85 %.

En el espectro de RMN de ^1H del dendrímero **33** (Figura 33), se observó a 0.87 ppm una señal ancha, asignada a los protones de los grupos metilos. A 1.23, 1.68 y 2.07 ppm se observaron tres señales anchas, correspondientes a los protones metilenos de la cadena alifática. Se observó un singlete a 4.76 ppm, asignado a los protones del grupo metino. Se observó un multiplete a 4.96-5.32 ppm, asignado a los protones al grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. Se observó una señal ancha a 6.18 ppm, correspondiente a los protones del anillo resorcinarénico. También se observó un multiplete de 6.86 a 7.01 ppm, asignado a los protones de los anillos aromáticos. Se observaron a 7.05 y 7.14 ppm dos dobletes con constantes de acoplamiento $J=16.2$ y $J=16.5$ Hz respectivamente, debidos a los protones vinílicos. Finalmente, de 7.27 a 7.61 ppm se observó un multiplete, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos.

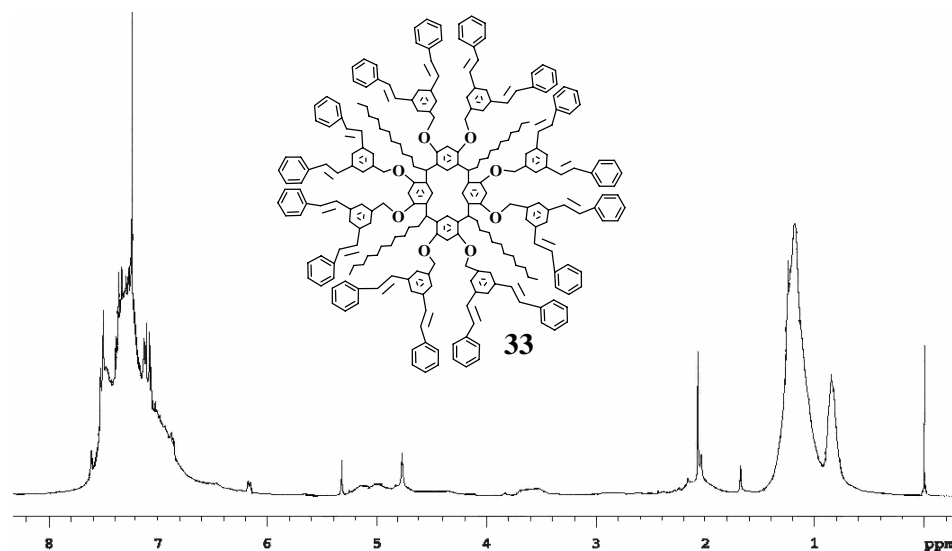


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **33**

La formación del compuesto **33** se confirmó por espectrometría de masas Electro-Spray (Figura 34), donde se observó el ion molecular a 3458 m/z, correspondiente a la masa esperada del compuesto **33** más una molécula de H_2O ocluida.

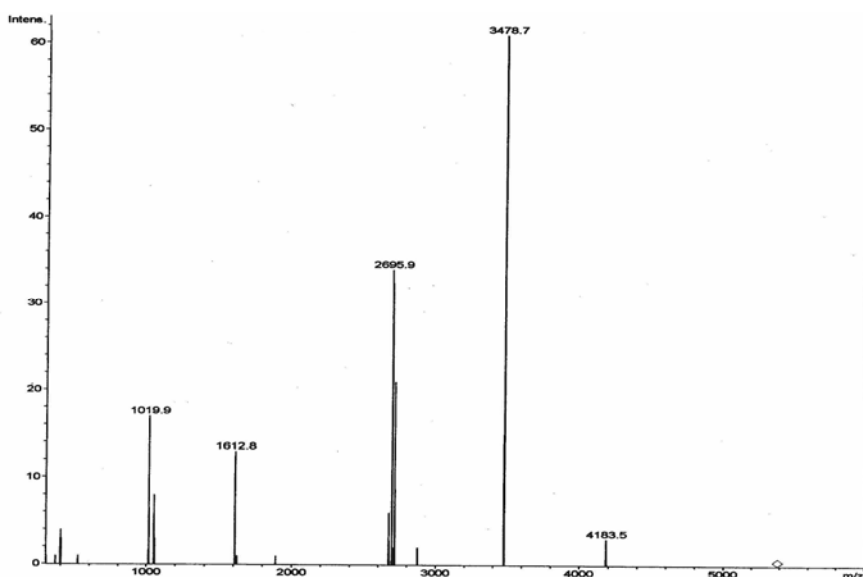


Figura 34. Espectro de Electro-Spray del dendrímtero **33**

Los desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^{13}C de los dendrímteros de segunda generación se muestran en la tabla 8. En donde se puede observar que no existen grandes cambios en los espectros de RMN de ^{13}C de los dendrímteros.

Tabla 8. Desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^{13}C para los dendrímteros tipo cascada de primera generación

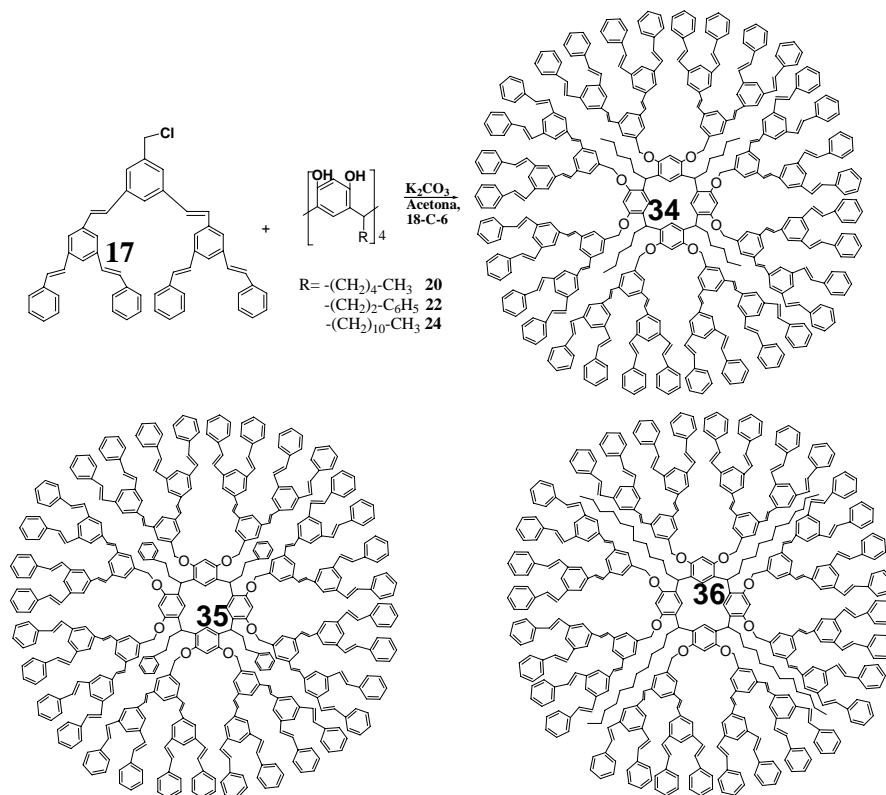
Grupos Compuesto	Dendrímteros tipo cascada de primera generación		
	31	32	33
CH₃	14.0		14.0
CH₂	22.7, 32.3	36.3, 37.1	22.6, 29.3, 29.7
CH	34.6	35.0	31.9
O-CH₂	69.9	70.0, 70.8	70.0
C=	127.5	126.5	126.5
Ar	123.5, 124.0, 124.7, 126.5, 128.2, 128.5	123.5, 124.7, 125.3, 127.0, 127.5, 128.1, 128.2, 128.6, 128.8, 129.2, 137.0	112.0, 118.0, 124.3, 127.5, 127.7, 128.0, 128.6, 130.2, 136.8
C_{ipso}	137.1, 137.4, 138.0	137.4, 137.9, 142.5	137.1, 138.1, 138.8
C_{Ar-O}	155.1	155.2	155.3

La presencia de una señal a 4.66 ppm en el espectro de RMN de ^1H , así como la presencia de una señal a 34.6 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C nos permite concluir que la conformación de “corona” del resorcinareno se conserva aún después de haber acoplado los brazos dendríticos. De igual manera con base en los resultados obtenidos de RMN de ^1H de los dendrímeros se puede concluir que se conserva la isomería *trans* de los brazos dendríticos.

3.6.5. Síntesis de dendrímeros tipo cascada de segunda generación 34-36

Si bien la presencia de 16 anillos aromáticos en la periferia de los resorcinaren-dendrímeros en los dendrímeros de primera generación era ya por si misma interesante, se decidió aumentar a 32 los anillos aromáticos en el resorcinaren-dendrímero, para lo cual se realizó la reacción de acoplamiento tipo *O*-Williamson con el dendrón de segunda generación **17** y los resorcinarenos **20**, **22** y **24**.

La síntesis de los dendrímeros **34**, **35** y **36** se efectuó a partir del dendrón de segunda generación **17** y los resorcinarenos **20**, **22** ó **24**, siguiendo la misma metodología reportada para los dendrímeros de primera generación (Esquema 24).



Esquema 24. Síntesis de los dendrímeros 34-36

Síntesis del dendrímero 34

La síntesis del dendrímero **34** se realizó a partir del dendrón de la segunda generación **17** y el resorcinareno **20** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 60 %.

El dendrímero **34** fue caracterizado por RMN de ^1H . En el espectro (Figura 35) se observó a 0.89 ppm una señal ancha, que corresponde a los protones de los grupos metilos. A 1.25 y 2.17 ppm se observaron dos señales que corresponden a los protones metilenos de la cadena alifática. A 3.50 ppm se observó otra señal ancha, correspondiente a los protones de los grupos $\text{CH}_2\text{-O}$. También a 4.35 ppm se observó otra señal ancha, que corresponde a los protones del grupo metino. A 6.19 y a 7.18 ppm ppm se observaron dos señales anchas y pequeñas, asignadas a los protones del anillo resorcinarénico. A 7.22 ppm se observó un doblete con una constante de acoplamiento $J=14.4$ Hz, debido a los protones vinílicos. Finalmente, de 7.29 a 7.55 ppm se observó un multiplete, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos.

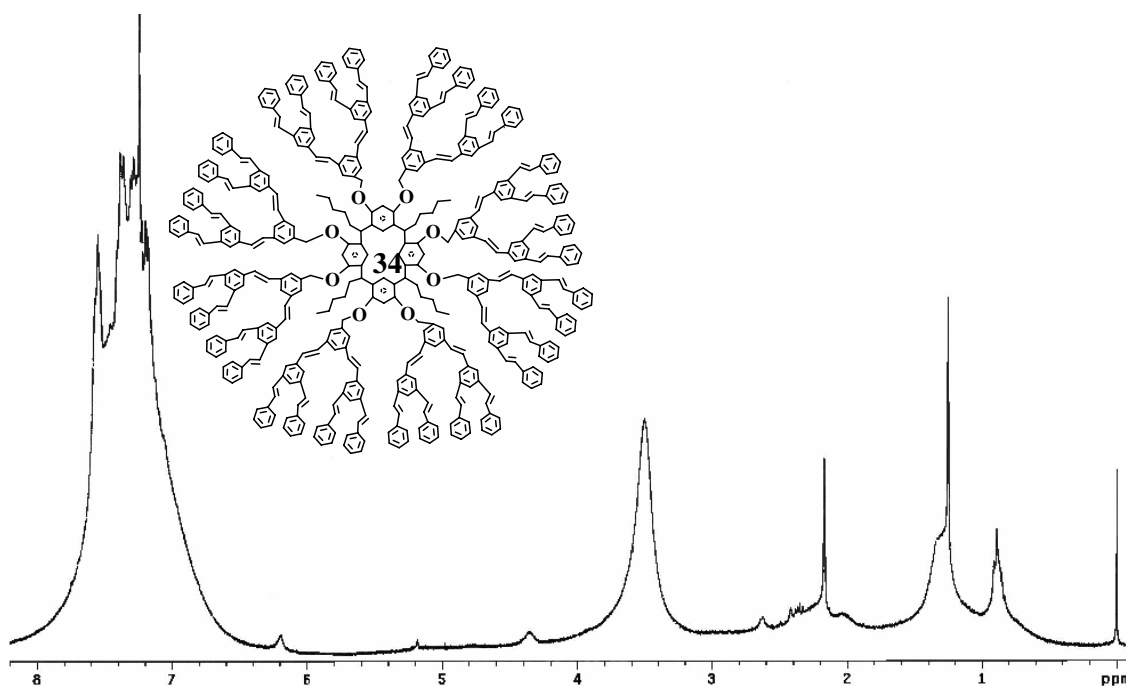


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H del dendrímero **34**

Síntesis del dendrímero 35

La síntesis del dendrímero **35** se realizó a partir del dendrón de segunda generación **17** y el resorcinareno **22** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 65 %.

En el espectro de RMN de ^1H del dendrímero **35** (Figura 36), se observaron las dos señales anchas a 2.15 y 2.60 ppm, que corresponden a los protones de los metilenos de la cadena alifática. A 3.36-3.76 ppm se observó un multiplete, que corresponde a los protones del grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. También a 4.53 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a los protones de los grupos metinos. A 6.25 y 7.00 ppm se observaron dos señales anchas, correspondientes a los protones del anillo resorcinarénico. A 7.15 ppm se observó doblete con una constante de acoplamiento $J=14.7$ Hz, debido a los protones vinílicos. De 7.21 a 7.67 ppm se observó un multiplete, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos.

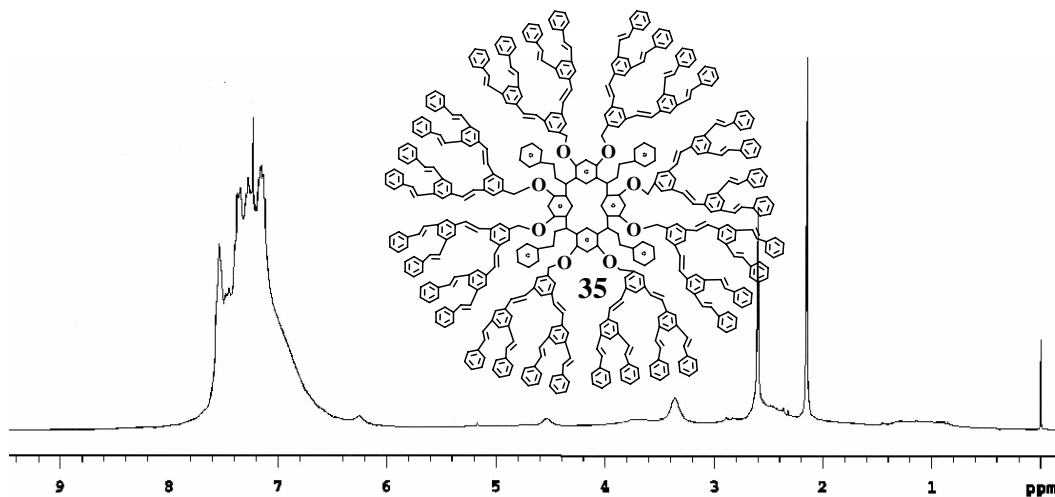


Figura 36. Espectro de RMN de ^1H de dendrímero **35**

Síntesis del dendrímero 36

La síntesis del dendrímero **36** se realizó a partir del dendrón de segunda generación **17** y el resorcinareno **24** de acuerdo a la metodología antes descrita, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 70 %.

El dendrímero **36** fue caracterizado por RMN de ^1H . En el espectro (Figura 37) se observaron a 0.87 ppm una señal ancha, correspondiente a los protones de los grupos metilos, a 1.25 y 2.16 ppm dos señales, asignadas a los protones metilenos de la cadena

alifática respectivamente. A 3.44 ppm se observó otra señal ancha, correspondiente a los protones de los grupos $\text{CH}_2\text{-O}$. También a 4.63 ppm se observó un singulete, asignado a los protones del grupo metino. A 7.18 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a los protones de anillos aromáticos. A 7.24 ppm se observó una señal ancha, asignada a los protones vinílicos. Finalmente, de 7.28 a 7.57 ppm se observó un multiplete, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos.

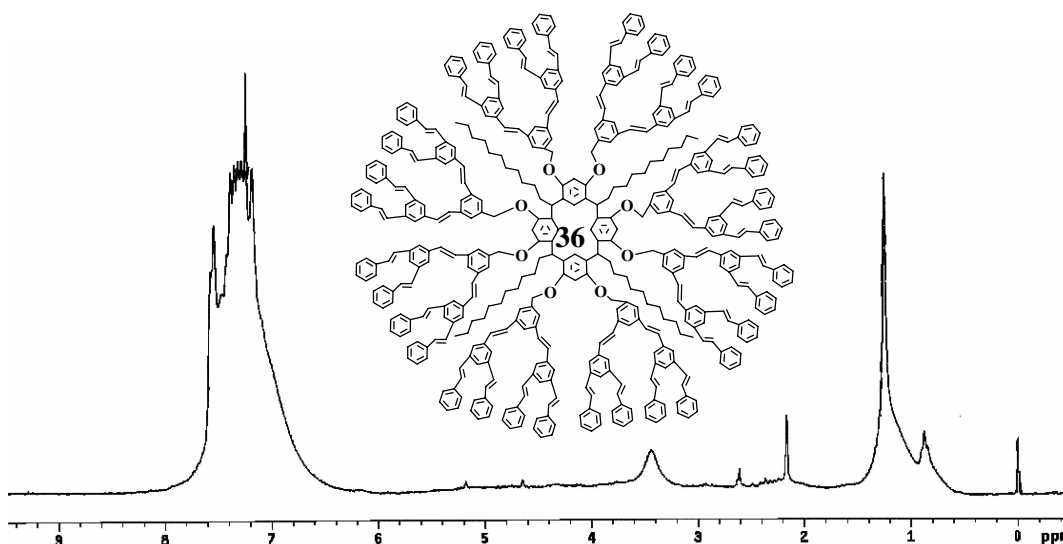


Figura 37. Espectro de RMN de ^1H del dendrímero **36**

En la figura 38 se presentan los espectros de RMN de ^{13}C de los dendrímeros **34-36**, en donde para los dendrímeros **34** y **36** se observaron señales del grupo metino a 14.7 y 14.1 ppm respectivamente. Para los carbonos metilenos las señales aparecieron a 22.9 y a 31.6 ppm para los tres dendrímeros. La señal para los carbonos unidos con oxígeno $\text{CH}_2\text{-O}$ apareció a 69.9 ppm, lo que indica que los tres dendrímeros conservan la misma configuración, a pesar de tener diferentes sustituyentes en el grupo metino. La señal de los carbonos vinílicos $\text{C}=\text{C}$ para los tres dendrímeros se observó a 126.5 ppm, lo que también indica la conservación de la misma isomería *trans* de los brazos dendríticos. Las señales de los carbonos aromáticos se observaron en la misma región desde 123.9 a 155.3 ppm para todos dendrímeros ramificados de segunda generación.

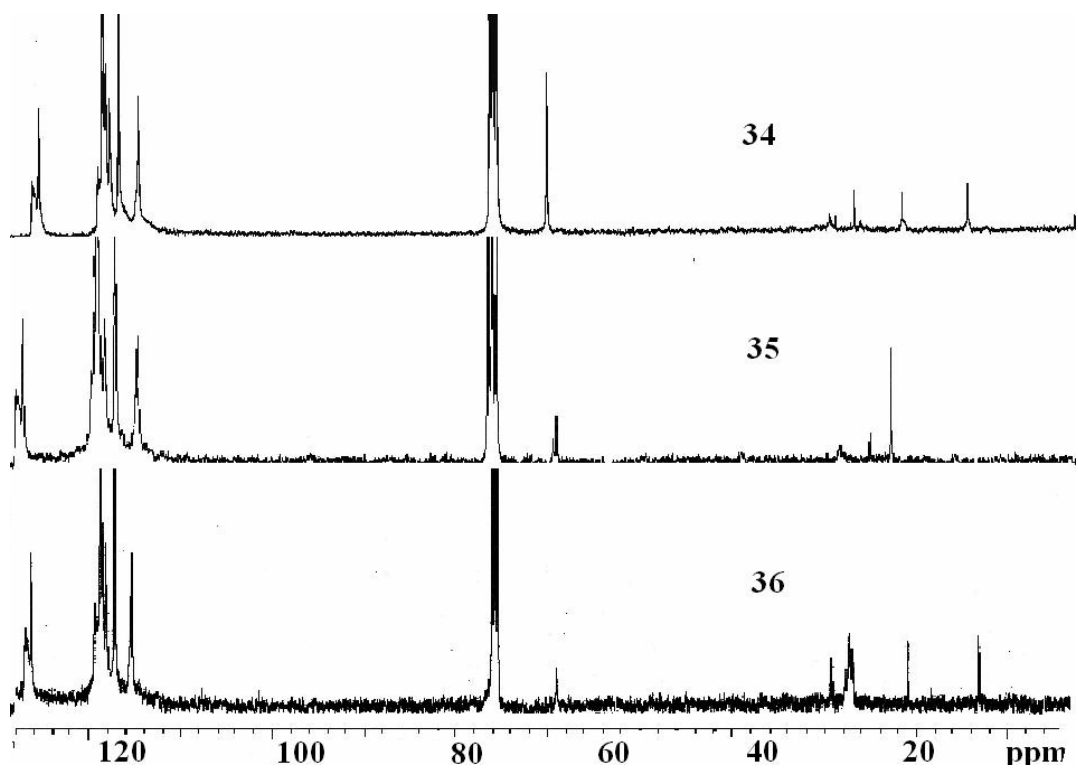


Figura 38. Espectros de RMN de ^{13}C de los dendrímeros de segunda generación **34-36**

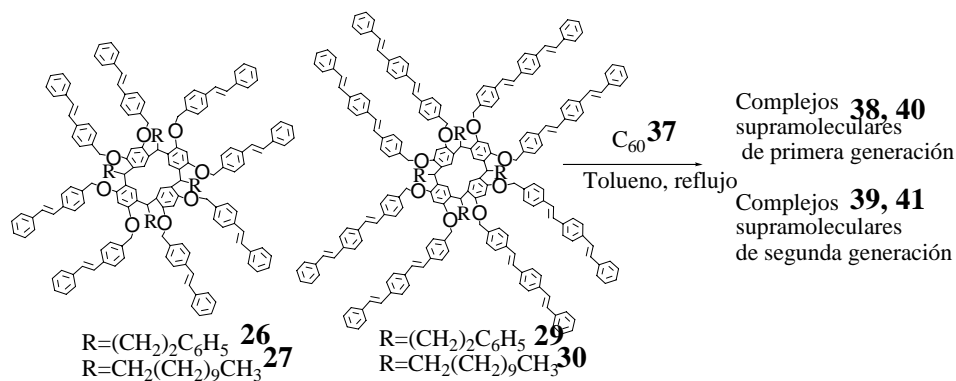
Debido a la baja volatilidad de los dendrímeros de segunda generación **34**, **35** y **36** no fue posible su caracterización por espectrometría de masas.

Con base en los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y de ^{13}C se puede concluir que hay conservación tanto de la conformación de “corona” de los resorcinarenos así como de la isomería *trans* de los brazos dendríticos de los sistemas π -conjugados.

3.7. Formación de Complejos supramoleculares

La formación de los complejos supramoleculares entre el fulereno C_{60} y sistemas dendríticos es un tema interesante dentro de la química supramolecular de huésped-anfitrión. En donde, los tres diferentes componentes de los dendrímeros: centro, brazos dendríticos y la periferia de los dendrímeros pueden ser capaces de hospedar una molécula de C_{60} . La formación de complejos supramoleculares, huésped-anfitrión entre el fulereno C_{60} y dendrímeros tipo polibencil éter con diferentes unidades centrales floroglucinol, *meso*-tetrafenilporfirina, ciclotriveratrileno, resorcinarenos, porfirinas etc. han sido estudiados empleando la RMN de 1H y de ^{13}C , UV-vis,²³ así, como la resonancia magnética nuclear de carbono trece en estado sólido (RMN de ^{13}C CP-MAS).

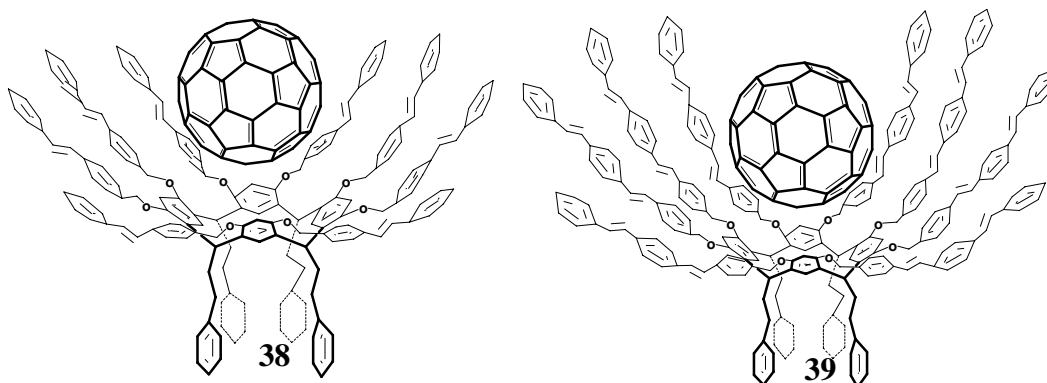
Con el objetivo de determinar si los resorcinaren-dendrímeros, obtenidos anteriormente, eran capaces de hospedar moléculas de fulereno C_{60} en su estructura es que en este trabajo de investigación se realizó la formación de los complejos supramoleculares con el fulereno C_{60} . Los complejos supramoleculares fueron obtenidos a partir de los dendrímeros **26**, **27**, **29**, **30** y fulereno C_{60} **37** (Esquema 25).



Esquema 25. Formación de complejos supramoleculares **38-41**

Inicialmente se colocó el fulereno C_{60} en 100 mL de tolueno a reflujo por espacio de media hora, después se adicionó el dendrímero **26** ó **29**. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante a reflujo durante 7 días, observándose la formación de un precipitado de color café. El precipitado se filtró y el sólido fue cuidadosamente lavado con pequeñas porciones de tolueno para remover los trazos de fulereno C_{60} libre y del dendrímero, obteniéndose los complejos supramoleculares **38** y

39 con rendimientos del 40 y 45 %, respectivamente. El análisis elemental del sólido mostró una relación 1:1 respectivamente.



Esquema 26. Complejos supramoleculares **38** y **39**

La formación de los complejos supramoleculares se determinó por RMN de ^{13}C CP-MAS. Para esto se realizó la RMN de ^{13}C CP-MAS de los resorcinaren-dendrimeros **26** y **29** libres y posteriormente la de los complejos supramoleculares **38** y **39**. Lo que nos permitió hacer una comparación de los desplazamientos químicos de cada uno de los grupos presentes en la estructura, en los espectros de los resorcinaren-dendrimeros libres con los de los complejos supramoleculares.

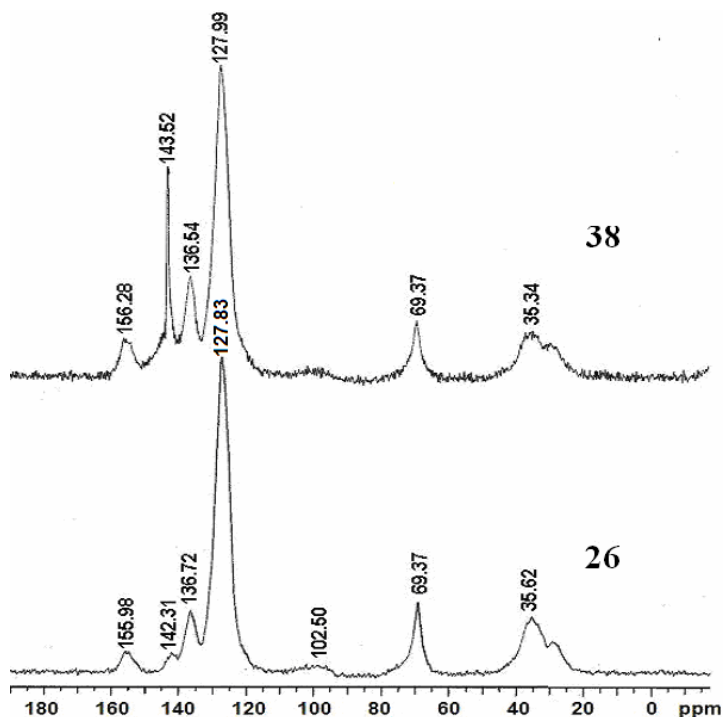


Figura 39. Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS de **26** y **38**

La comparación del espectro de RMN de ^{13}C CP-MAS del dendrímero de primera generación **26** con el espectro de complejo supramolecular **26:C₆₀** mostró algunos cambios conformacionales en el dendrímero **26** (Figura 39). La señal a δ_c 35.62 para los grupos etileno y metino se desplazó a δ_c 35.34. No se observaron cambios para el grupo Ar-CH₂-O. La señal, asignada para carbonos del anillo resorcinarénico, a δ_c 102.50 en el complejo se vio disminuida. Para los carbonos aromáticos y vinílicos la señal a δ_c 127.83 se hizo grande y ancha y en el resorcinaren-dendrímero se desplazó a δ_c 127.99. La señal, observada a δ_c 136.72 en el dendrímero **26**, se desplazó en el complejo a campos altos a δ_c 136.54. Sin embargo, la señal a δ_c 142.31 para el dendrímero **26**, se desplazó a campos bajos a δ_c 143.52 en el complejo **38**. La señal, asignada al grupo C_{Ar}-O, a δ_c 155.98 en el resorcinaren-dendrímero libre se desplazó a δ_c 156.28.

Para el caso del dendrímero de segunda generación **29** y su complejo supramolecular **39**, también se hizo la comparación de los espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS (Figura 40).

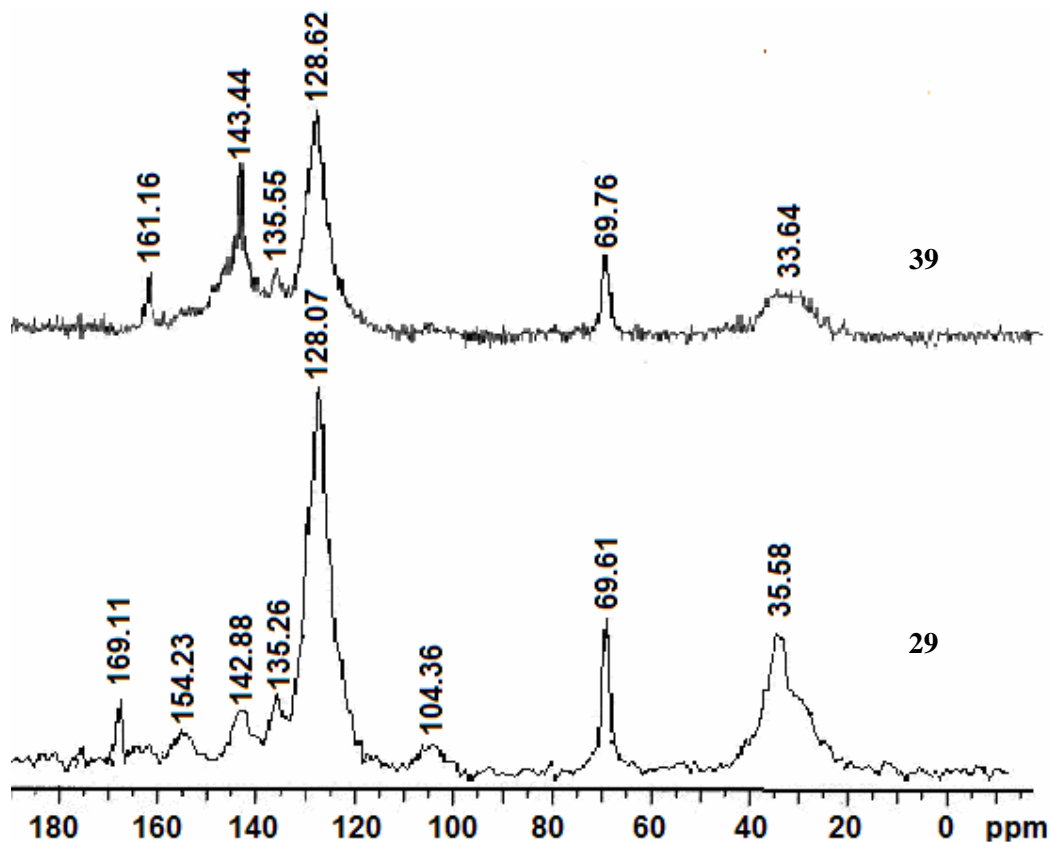
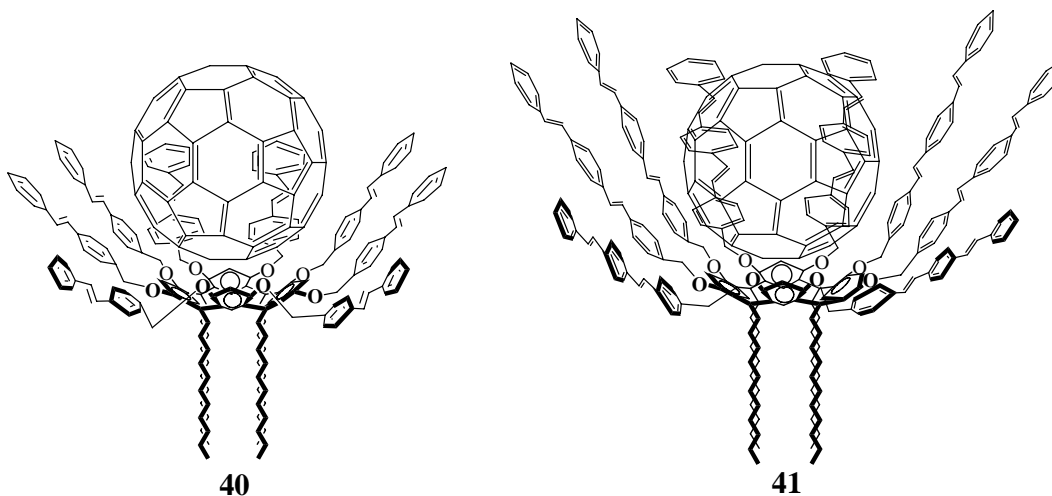


Figura 40. Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS de **29** y **39**

La comparación del espectro de RMN de ^{13}C CP-MAS del dendrímero **29** con el espectro de complejo **29**: C_{60} se observaron cambios conformacionales. La señal a δ_c 35.58, asignada a los grupos etileno y metino, se desplazó a δ_c 33.64. La señal, correspondiente al grupo $\text{Ar-CH}_2\text{-O}$, a δ_c 69.61 se desplazó 0.15 ppm en el complejo supramolecular. La señal, asignada a carbonos del anillo resorcinarénico, a δ_c 104.36 en el complejo se vio disminuida. Para los carbonos aromáticos se observaron dos señales, una grande y ancha a δ_c 128.62 y otra señal pequeña δ_c 135.55. La señal de los carbonos de los anillos aromáticos a δ_c 142.88 se vio desplazada a δ_c 143.44. Finalmente, dos señales para los grupos $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$ a δ_c 154.23 y 169.11, observadas en el resorcinaren-dendrímero libre, en el complejo aparecieron juntas a δ_c 161.16.

La señal del fullereno C_{60} libre en el espectro de RMN de ^{13}C CP-MAS apareció a δ_c 143.28, mientras que en los complejos apareció a δ_c 143.52 y a δ_c 143.44.

Para los complejos supramoleculares **40** y **41** entre los resorcinaren-dendrímeros **27** y **30** y el fullereno C_{60} , se obtuvieron los complejos **40** y **41** con rendimientos 40 y 45%, respectivamente. El análisis elemental del sólido mostró una relación 1:1 para los dos complejos (Esquema 27).



Esquema 27. Complejos supramoleculares **40** y **41**

Los espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS del dendrímero **27** y el complejo supramolecular **27**: C_{60} 1:1 compuestos **40** mostraron cambios conformacionales en el dendrímero **27** (Tabla 9). La señal a δ_c 38.20 para el grupo metino se desplazó a δ_c 39.41. La señal, asignada para los carbonos de los anillos resorcinarénicos, a δ_c 107.00

en el complejo fue disminuida y desplazada a campos altos a δ_c 107.22. Para carbonos aromáticos y vinílicos, la señal fuerte y ancha a δ_c 128.01 en resorcinaren-dendrímtero se desplazó en el complejo a δ_c 128.84. Señales adicionales para los grupos Ar_{ipso} y C_{Ar-O} a δ_c 141.08, δ_c 146.60 y δ_c 159.07 en el resorcinaren-dendrímtero libre se desplazaron en el complejo y solamente se observaron dos señales a δ_c 141.24, δ_c 159.16.

Tabla 9. RMN de ^{13}C CP MAS desplazamientos químicos de los compuestos **27**, **30**, **40** y **41**

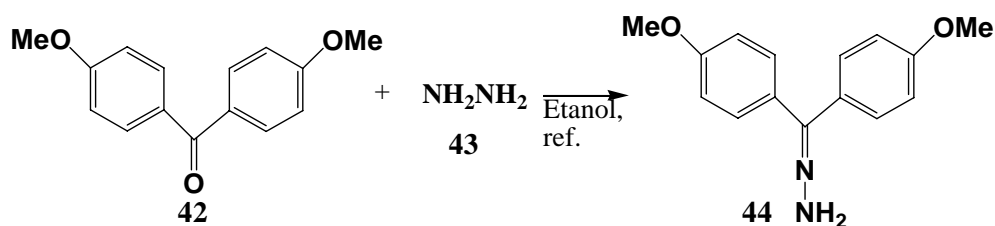
Grupos	27	30	40	41
CH ₃	14.36	14.21	14.21	14.35
CH ₂	23.09, 30.21	22.88, 30.00	23.05, 30.16, 32.32	23.06, 30.13 30.13, 32.23
CH	38.20	39.41	35.00	37.04
CH ₂ -O	72.00	72.00	70.08	72.00
CH=	128.01	128.84	126.86	127.08
Ar	107.00, 136.24	107.22, 128.84 136.24	103.63, 123.00 135.42	103.16, 125.34 127.08
C ₆₀		143.34		143.33
Ar-O	141.08, 146.60 159.07	141.24, 159.16	152.28	141.24, 153.88

Con base en los resultados obtenidos por RMN de ^{13}C CP-MAS en estado sólido de los resorcinaren-dendrímteros y los complejos supramoleculares se puede concluir que: el huésped, el fullereno C₆₀, se encuentra colocado en el centro del dendrímtero. La presencia del fullereno C₆₀ en la estructura dendrítica provoca un cambio de conformación de “corona” a “bote”, y que los nanoespacios fijos, construidos a partir de los sistemas OPV con 16 y 24 anillos bencénicos alrededor del centro resorcinarénico proveen el espacio, la cavidad, así como las interacciones necesarias multiconectadas tipo π - π , n- π que permiten la existencia de los nuevos complejos supramoleculares.

3.8. Síntesis de los Dendrimeros con el Fulereo C₆₀ como molécula centro

3.8.1. Funcionalización del fulereo C₆₀

Antes de realizar la funcionalización del fulereo C₆₀, se realizó la síntesis del precursor del compuesto diazo- bis(4-metoxifenil)metilen hidrazina (**44**). La mezcla de bis(4-metoxifenil)metanona (**42**) y de hidrazina (**43**) en etanol fue calentada a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 72 horas, obteniéndose un polvo de color blanco con un rendimiento del 90 %.



Esquema 28. Síntesis del compuesto **44**

El compuesto **44** fue caracterizado inicialmente por RMN de ¹H (Figura 39), donde a 3.80 y a 3.87 ppm se observaron dos singuletes, correspondientes a los seis protones de los grupos metoxi. A 5.25 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a los dos protones del grupo amino. A 6.83, 7.04, 7.24, 7.42 ppm se observaron cuatro dobletes, con constantes de acoplamiento *J*=8 Hz y 10 Hz respectivamente, asignados a los protones de los anillos aromáticos (Figura 41).

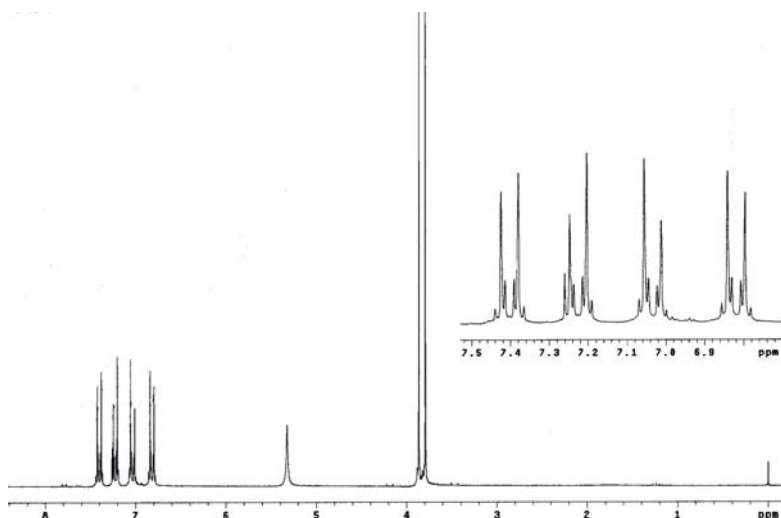
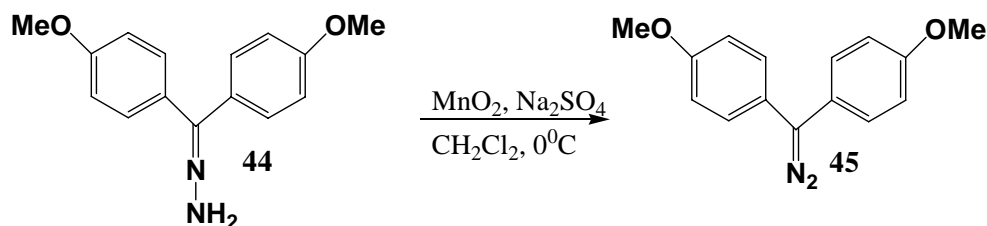


Figura 41. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **44**

En el espectro de RMN de ^1H se observaron dos señales para cada uno de los grupos, lo que indica que la molécula no es simétrica.

La formación del compuesto **44** se confirmó por espectrometría de masas. En el espectro se observó el pico del ion molecular a 256 m/z, que corresponde al peso molecular del compuesto **44**.

Una vez obtenido y caracterizado el compuesto **44** se realizó la reacción de oxidación para obtener el compuesto **45** (Esquema 26). Se colocaron bis(4-metoxifenil)metilen hidrazina (**44**), Na_2SO_4 y MnO_2 en CH_2Cl_2 a 0°C , en agitación constante durante 1 h y posteriormente a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno, obteniéndose un polvo de color morado con un rendimiento del 90 %.



Esquema 29. Síntesis del compuesto **45**

El compuesto **45** fue caracterizado por la RMN de ^{13}C , donde se observaron a 55.0 y 55.3 ppm dos señales, correspondientes a los carbonos del grupo metóxi. Para el carbono unido al nitrógeno se asignó la señal a 100.1 ppm. A 113.0, 113.4, 114.7, 121.5, 126.5, 132.2, 132.5, 136.8 ppm se observaron las señales, asignadas a carbonos aromáticos. Finalmente, para los dos carbonos aromáticos unidos con oxígeno se observó una señal a 157.7 ppm (Figura 42).

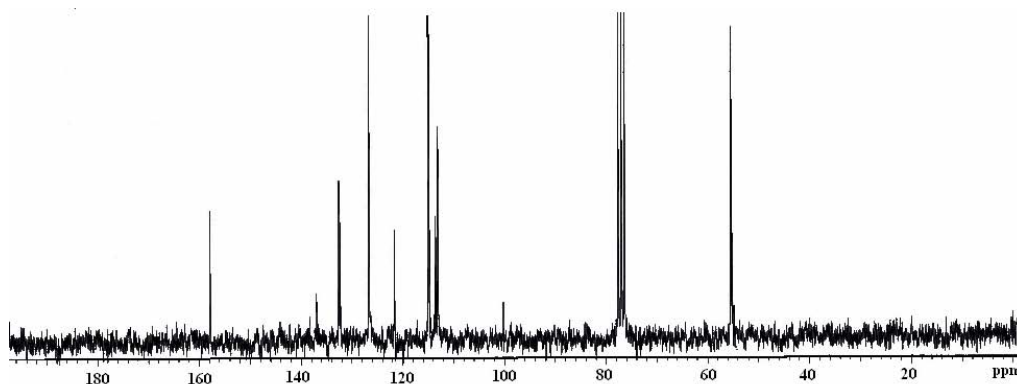


Figura 42. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **45**

En el espectro de IR Se observó el pico a 1509 cm^{-1} correspondiente a vibración del segmento C=N (Figura 43).

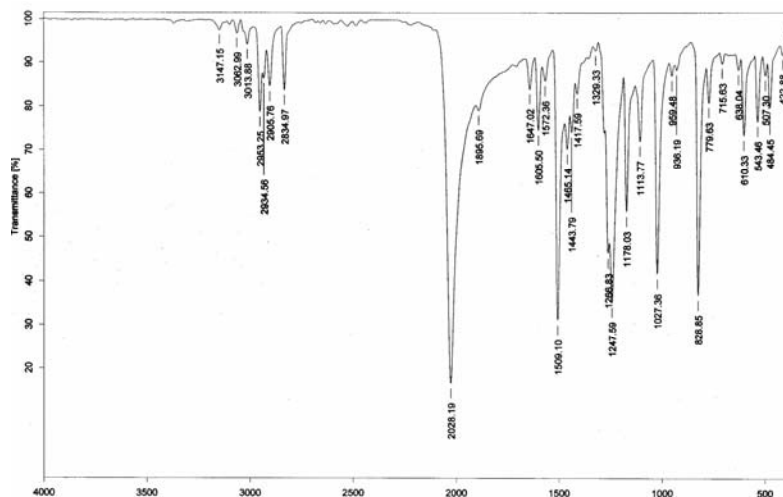
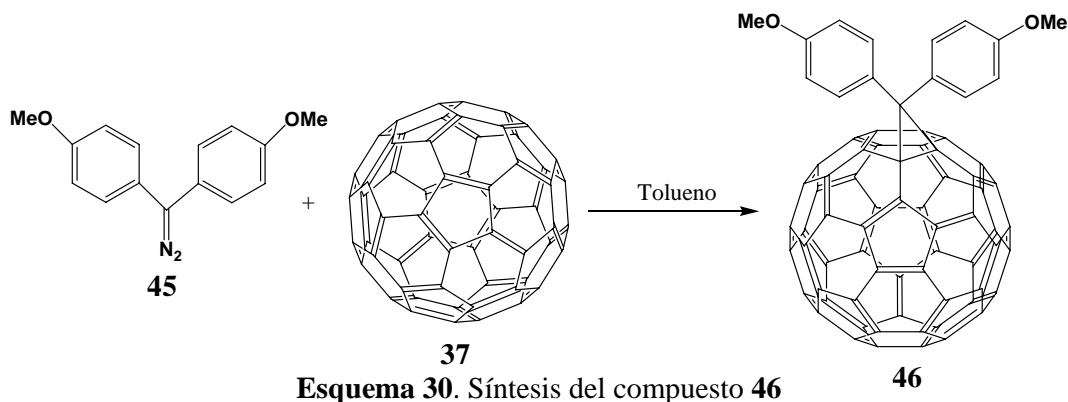


Figura 43. Espectro de IR del compuesto **45**

Una vez obtenido y caracterizado, el compuesto **45** se empleó para realizar la funcionalización de fullereno C_{60} **37**. Se disolvió el fullereno C_{60} **37** en tolueno a reflujo durante 1 hora, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó el compuesto **45**, obteniéndose un polvo color café con un rendimiento del 60 % (Esquema 30).



El compuesto **46** fue caracterizado por RMN de ^{13}C , donde en la región del fullereno se observaron 32 señales, lo que indica que se rompió la simetría de fullereno C_{60} (Figura 44), de igual manera se observaron las señales de los grupos metóxi, así como dos señales correspondientes a los carbonos sp^3 del fullereno, en donde se formó el ciclopropano.

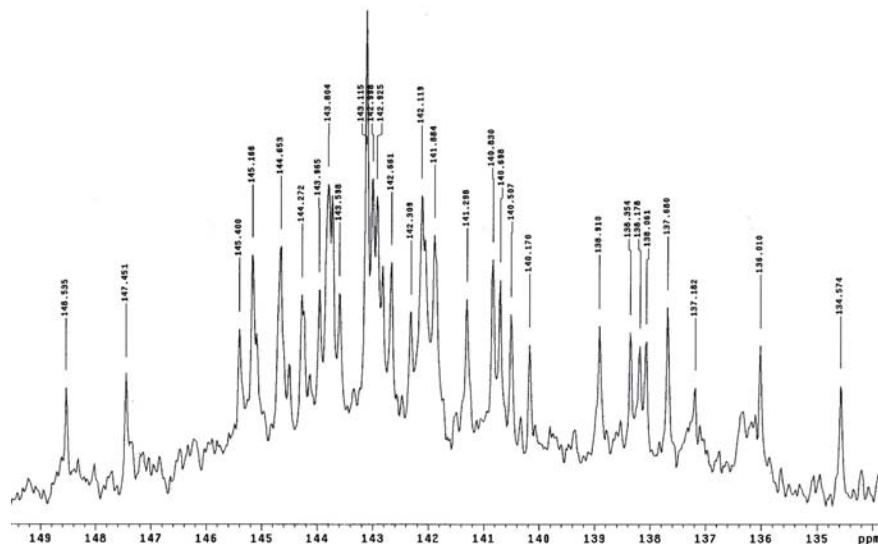
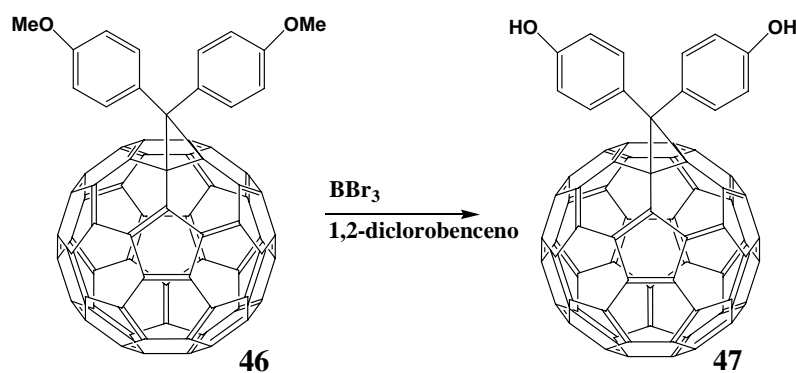


Figura 44. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **46**

La formación del compuesto **46** se confirmó por espectrometría de masas. En el espectro se observó el ion molecular a 946 m/z, que corresponde al peso molecular del compuesto **46**.

El siguiente paso de funcionalización del derivado de fullereno C_{60} fue la reacción de demetilación del compuesto **46**. Para este fin se disolvió el compuesto **46** en 1,2-diclorobenceno y se añadió BBr_3 . La reacción se llevó a cabo por 1 hora a temperatura ambiente en agitación constante, obteniéndose un polvo de color café con un rendimiento del 95 % (Esquema 31).



Esquema 31. Síntesis del compuesto **47**

El compuesto **47** fue caracterizado por RMN de ^1H , donde a 4.94 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a dos protones de grupos hidroxilos. Para los protones aromáticos se observaron cuatro dobletes a 6.93, 6.97, 7.77, 7.78 ppm,

correspondientes a dos protones cada uno y con constantes de acoplamiento $J=2.1$ Hz para cada uno de los dobletes (Figura 45).

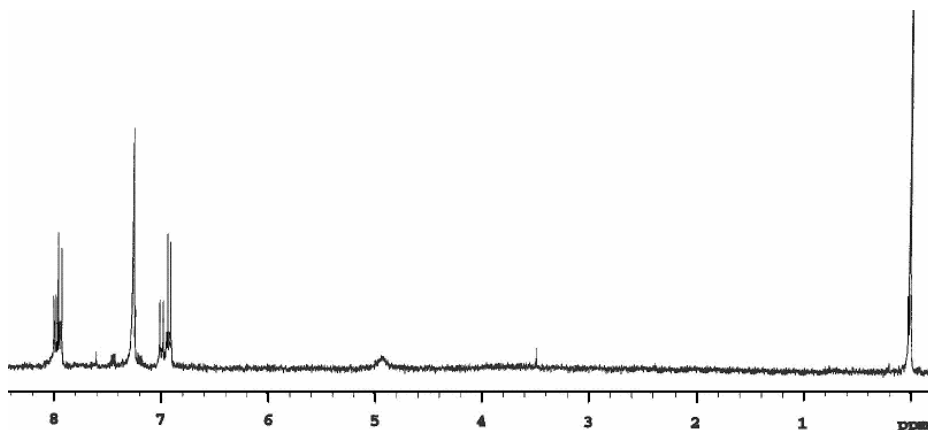


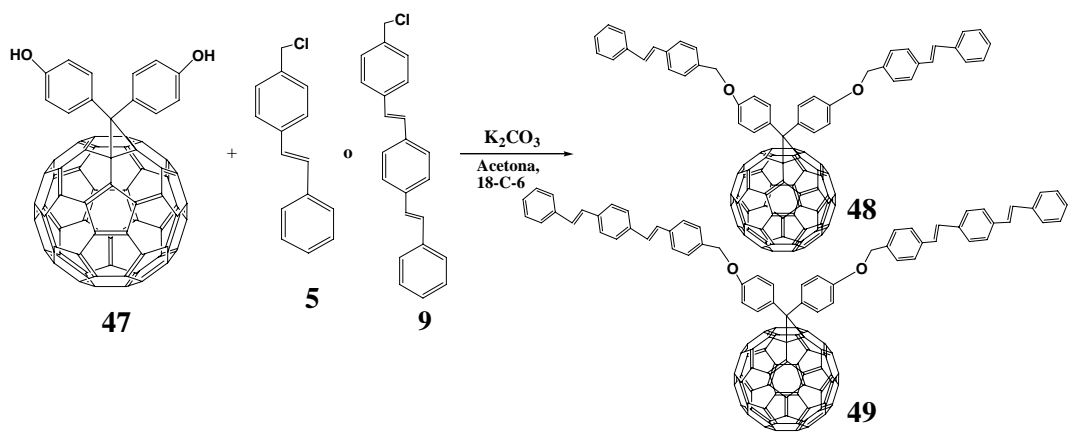
Figura 45. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **47**

Como se observó en el espectro de RMN de ^1H , hay dos dobletes para los protones de los anillos aromáticos, lo que indica que la molécula no es simétrica.

La formación del compuesto **47** se confirmó por espectrometría de masas, en donde se observó el ion molecular a 918 m/z, correspondiente a la masa molecular del compuesto **47**.

3.8.2. Síntesis de dendrímeros con el fullereno C_{60} como centro y brazos dendríticos tipo estrella de primera y segunda generación **48 y **49****

Se colocaron el dendrón lineal activado **5** ó **9** y el compuesto **47** en acetona seca, posteriormente se adicionó a la mezcla de reacción carbonato de potasio y 18-corona-6, la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 7 días. Finalmente, la mezcla de reacción se filtró, y el filtrado fue evaporado y secado a presión reducida (Esquema 32).



Esquema 32. Síntesis de fuleren-dendrimeros **48** y **49**

El fuleren-dendrimero **48** fue caracterizado por RMN de ^1H (Figura 46). En el espectro a 3.59 ppm se observó una señal ancha, correspondiente al grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. A 7.12 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a los protones vinílicos. A 7.27, 7.43, 7.54 ppm se observaron tres señales anchas, correspondientes a los protones de anillos aromáticos.

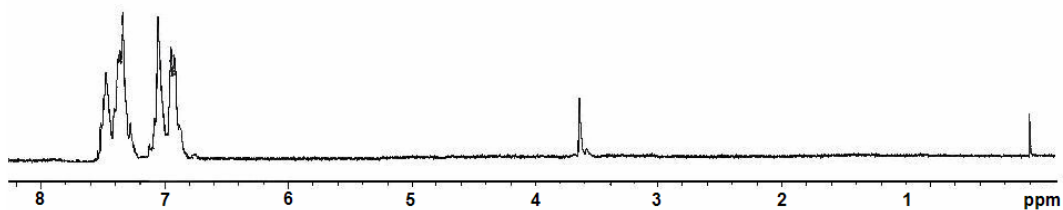


Figura 46. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **48**

En el espectro de RMN de ^{13}C se observaron 30 señales en la región del fulereno C_{60} , así como dos señales a 65.3 y 63.7 ppm, correspondientes a los carbonos sp^3 , donde se formó el ciclopropano.

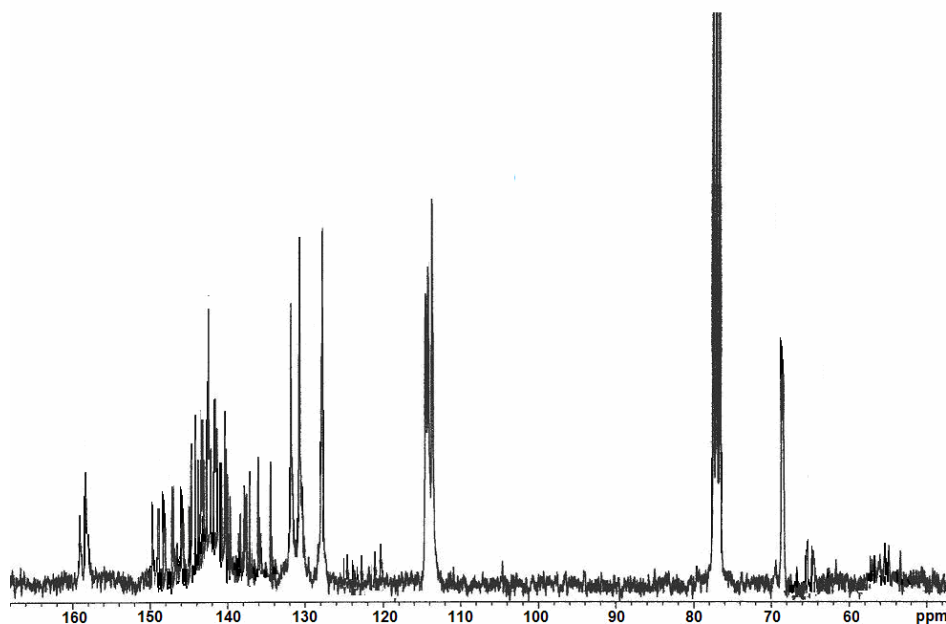
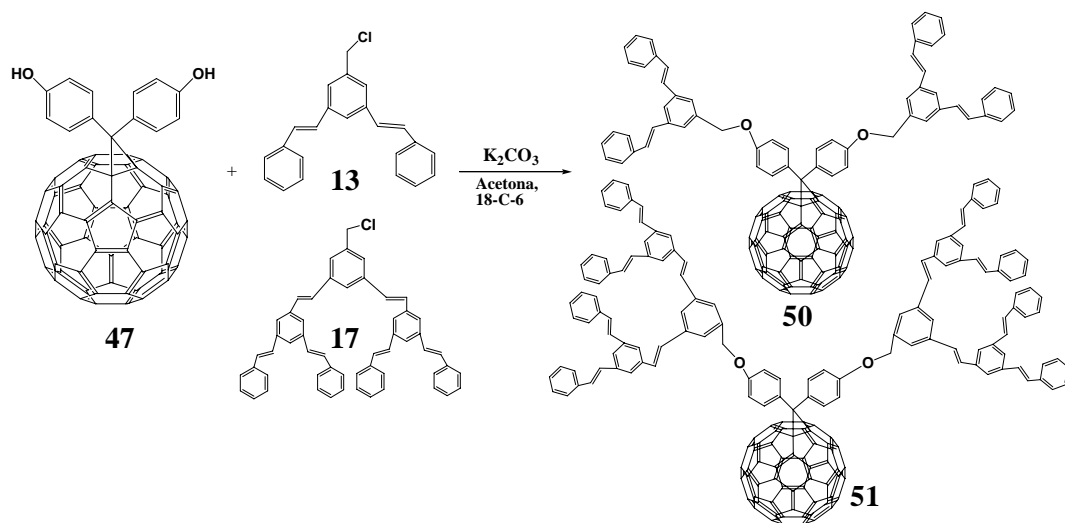


Figura 47. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **49**

3.8.3. Síntesis de dendrímeros con el fullereno C_{60} como centro y brazos dendríticos tipo cascada de primera y segunda generación **50** y **51**

Se colocaron el dendrón ramificado activado **13** o **17** y el compuesto **47** en acetona seca, posteriormente se adicionó a la mezcla de reacción carbonato de potasio y 18-corona-6, la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 7 días. Finalmente, la mezcla de reacción se filtró, y el filtrado fue evaporado y secado a presión reducida (Esquema 33).



Esquema 33. Síntesis de fuleren-dendrimeros **50** y **51**

El fuleren-dendrímico **50** fue caracterizado por RMN de ^1H . En el espectro (Figura 48) a 3.95 ppm se observó una señal ancha, correspondiente al grupo $\text{CH}_2\text{-O}$. A 7.16 ppm se observó una señal ancha, correspondiente a los protones vinílicos. A 7.23, 7.55, 7.61 ppm se observaron tres señales anchas, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos.

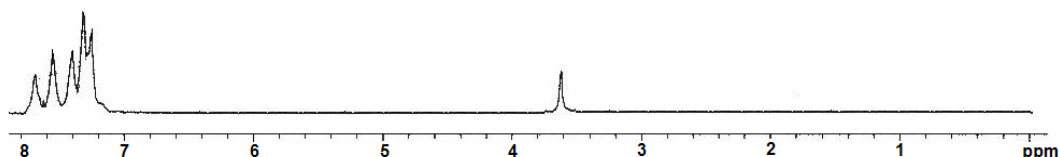


Figura 48. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **50**

En el espectro de RMN de ^{13}C se observaron 30 señales en la región del fulereno C_{60} , así como dos señales a 65.3 y 63.7 ppm, correspondientes a los carbonos sp^3 , donde se formó el ciclopropano.

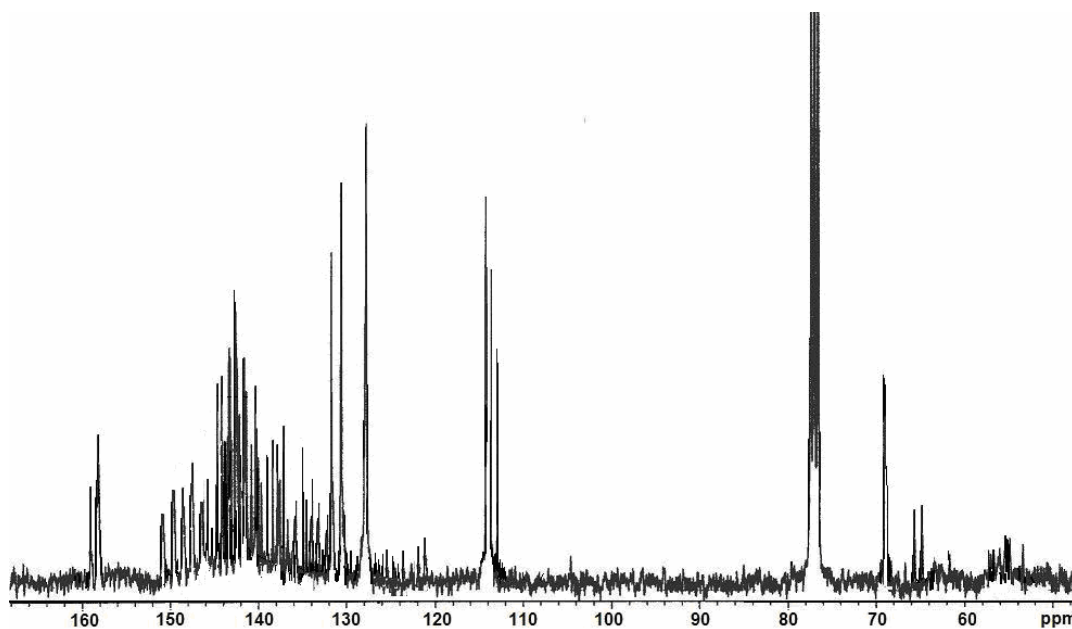


Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **51**

Las señales de RMN de ^{13}C de los cuatro fuleren-dendrímicos **48-51** se presentan en la tabla 10. Como se puede observar el número de señales para el fulereno funcionalizado prácticamente no cambia con respecto a cada generación.

Tabla 10. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C de los fuleren-dendrimeros **48-51**

Grupo Comp.	Fuleren-dendrimeros de primera y segunda generación			
	48	49	50	51
C	45.3	45.4	45.4	45.4
CH₂- O	69.0	69.5	71.3	70.4
C₆₀ (sp³)	65.3, 65.7	65.3, 65.7	65.3, 65.7	65.3, 65.7
CH=	127.3	127.8	127.8	126.5
Ar	113.0, 113.4, 114.7, 121.5, 126.5, 126.5, 126.8, 128.0, 128.7, 129.5,	113.0, 113.4, 114.7, 121.5, 126.5, 128.6, 128.9, 136.8,	113.0, 113.4, 114.7, 121.5, 126.5, 126.5, 129.6, 136.9, 137.1, 137.4	113.0, 113.4, 114.7, 121.5, 123.9, 124.3, 124.8, 125.9, 127.2, 127.8, 128.2, 128.4, 128.7, 129.4, 137.1, 137.7, 138.1, 138.3, 138.5, 141.3, 145.6
C₆₀	132.2, 132.5, 134.5, 136.8, 137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5	132.2, 132.5, 134.5, 136.8, 137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5	132.2, 132.5, 134.5, 136.8, 137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5	132.2, 132.5, 134.5, 136.8, 137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5
Ar-O	155.4, 155.7	155.4, 155.7	151.4, 152.6.	155.4

Como se observó a partir de los datos de RMN de ^{13}C de la tabla 10, en la región del fulereno, hay treinta señales, lo que indica que la reacción de ciclopropanación del fulereno C_{60} ocurrió en la posición [6,6] del fulereno, la cual se conservó en los fuleren-dendrimeros.

3.9. Propiedades opto-electrónicas

Las propiedades opto-electrónicas están estrechamente relacionadas con la estructura de la molécula. A nivel nanométrico cualquier cambio de la estructura de la molécula lleva consigo cambios significativos en sus propiedades. En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de dendrímeros con el centro de resorcinareno con brazos dendríticos de OPV de diferente longitud. Con el objetivo de determinar la relación que existe entre la estructura de las moléculas sintetizadas y sus propiedades físico-químicas, como lo es la respuesta entre la absorción y la emisión de luz al ser excitados a una longitud de onda determinada, es que en el presente proyecto de investigación se realizó la caracterización óptica de los compuestos obtenidos.

3.9.1. Espectroscopia de UV-vis de los dendrones

Inicialmente se realizaron los estudios de espectroscopia de UV-vis de los dendrones lineales de primera y segunda generación **4** y **8** respectivamente en solución. Al comparar los espectros de UV-vis de absorción en CHCl_3 , del dendrón lineal de primera generación **4** con el dendrón lineal de segunda generación **8** (Figura 50). Se observó un desplazamiento batocrómico de 57 nm en el dendrón de segunda generación con respecto al dendrón de primera generación.

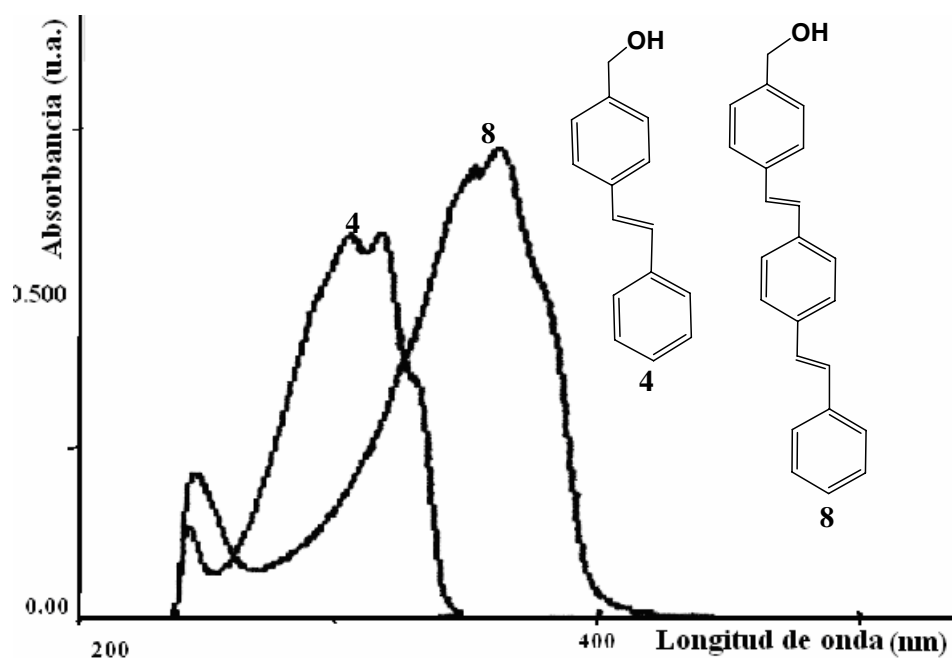


Figura 50. Espectros de absorción de UV-vis de los dendrones **4** y **8**

Como es conocido, la conjugación en grupos alquenos tiene un acentuado efecto sobre las bandas de absorción en UV, en particular sobre las de origen $\pi-\pi^*$ y se asocia el efecto batocrómico por el incremento de la conjugación. En los espectros de absorción también se observan las bandas características del benceno: a 241 nm la banda primaria (banda vibrónica) correspondiente a las transiciones de los orbitales π locales del benceno por lo que su posición muestra efectos batocrómicos moderados, y a 301 la banda secundaria. Esta banda se desplaza batocrómicamente en los bencenos sustituidos por presentar carácter de transferencia de carga entre el anillo aromático y el sustituyente.

Cuando se realizaron los estudios de absorción de UV-vis para los dendrones de cascada de primera generación **13** y de segunda generación **17** en solución se observó, que los desplazamientos de los máximos de absorción fueron menores (Figura 51). El desplazamiento batocrómico para el dendrón de segunda generación **17** (316 nm) fue de 12 nm, en comparación con el dendrón de primera generación **13** (304 nm).

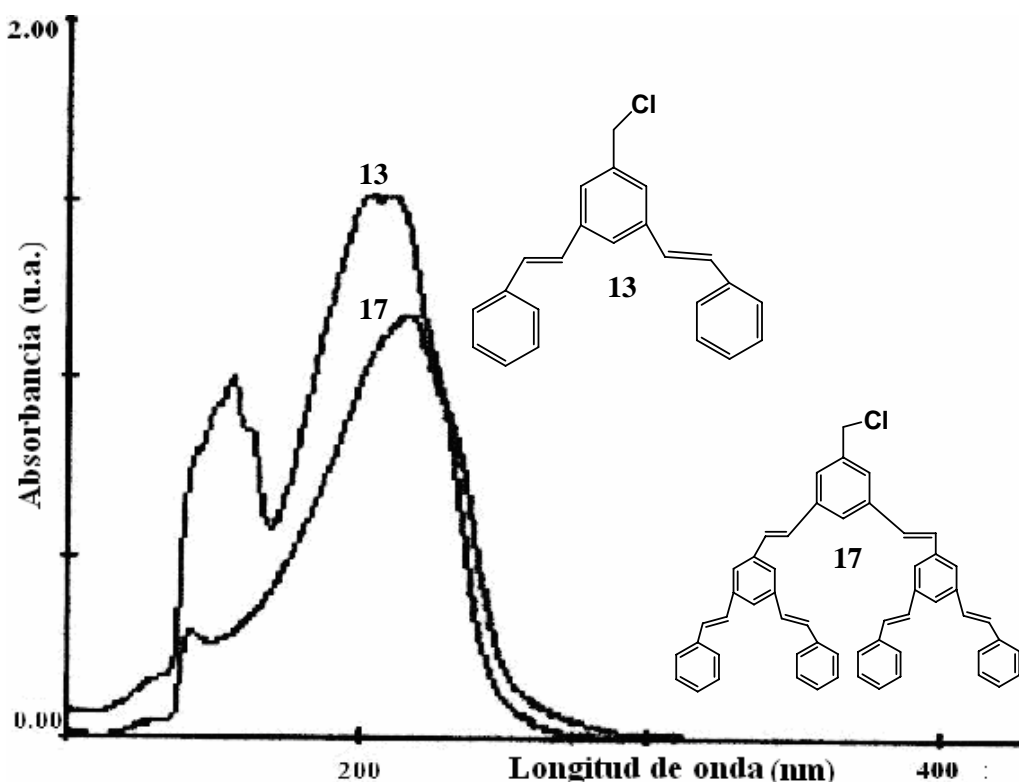


Figura 51. Espectros de absorción de UV-vis de **13** y **17**

Para el caso de los dendrones ramificados se observó, que la disustitución en *meta* conlleva a un efecto mesomérico menor, que lo observado cuando se tenía el

grupo sustituyente en la posición *para* (dendrones tipo estrella). Este pequeño desplazamiento batocrómico se asocia a una disminución de la coplanaridad, efecto inducido por impedimentos estéricos.

3.9.2. Espectroscopia de UV-vis de los dendrímeros tipo estrella

Una vez caracterizados los dendrones de primera **4** y segunda generación **8** por espectroscopia de UV-vis se procedió a caracterizar a los dendrímeros tipo estrella de primera generación **25-27** y de segunda generación **28-30** (Figura 52).

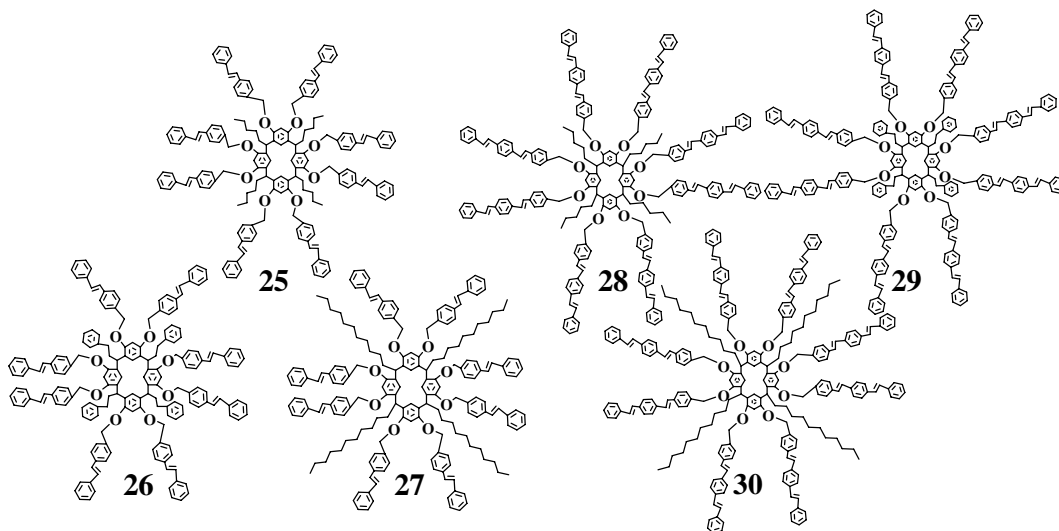


Figura 52. Dendrímeros de primera generación **25-27** y de segunda generación **28-30**.

En la figura 53 se muestran los espectros de absorción de UV-vis de los dendrímeros de primera **25** y segunda generación **28** en solución de CHCl_3 . En donde se observó un efecto batocrómico (desplazamiento de 58 nm) para el dendrímero de segunda generación **28** en comparación con el dendrímero de primera generación **25**, es importante subrayar que la presencia del centro resorcinarénico prácticamente no cambia la forma del espectro de absorción, ya que los espectros de UV-vis son prácticamente iguales a los observados para los dendrones, lo que nos indica que el centro del dendrímero se adapta al sistema π -conjugado sin ofrecer resistencia al flujo de electrones.

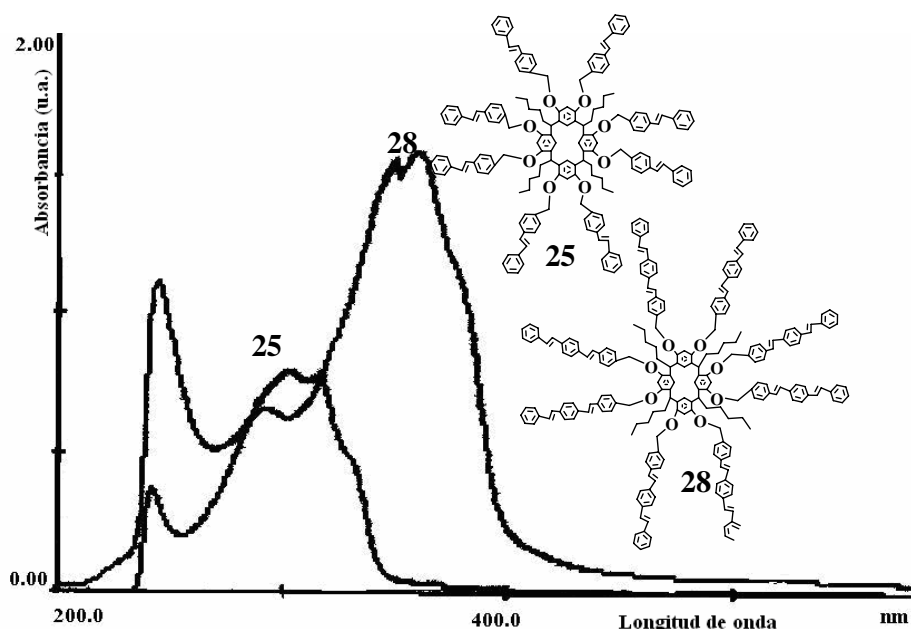


Figura 53. Espectros de absorción de UV-vis de los dendrímeros **25** y **28**

En la tabla 11 se presentan los máximos de absorción de UV-vis de los dendrímeros **25-27** y **28-30**.

Tabla 11. Máximos de absorción de los dendrímeros en CHCl_3

Dendrímeros de 1 ^a generación tipo estrella		Dendrímeros de 2 ^a generación tipo estrella	
25	242, 301, 315	28	244, 292, 359
26	242, 301, 314	29	244, 359
27	244, 301	30	243, 359

Como se observó para los dendrímeros de primera generación tipo estrella, los máximos de absorción fueron 242, 301, 315 nm. Mientras que para los dendrímeros de segunda generación tipo estrella los máximos de absorción fueron 244, 359 nm. El mayor desplazamiento de las longitudes de onda lo presentaron los dendrímeros tipo estrella de segunda generación, debido a la posible interacción conjugativa entre grupos estireno de origen π - π .

Con el objetivo de determinar si el disolvente solvataba los dendrímeros, así como para determinar, que tanto influye el disolvente en los máximos de absorción, se realizaron los estudios de absorción de UV-vis de los dendrímeros **25-30** en tetrahidrofurano (THF), como se observó en la figura 54, cuando se emplea tetrahidrofurano como disolvente, se tiene únicamente un máximo de absorción, tanto para los dendrímeros de primera generación (espectro insertado) **25**, **26** y para los

dendrimeros de segunda generación **28, 29**. Al igual, que los espectros en diclorometano (CH_2Cl_2), los espectros en THF mostraron desplazamientos batocrómicos de las bandas $\pi\text{-}\pi^*$ significativos para los dendrones de segunda generación.

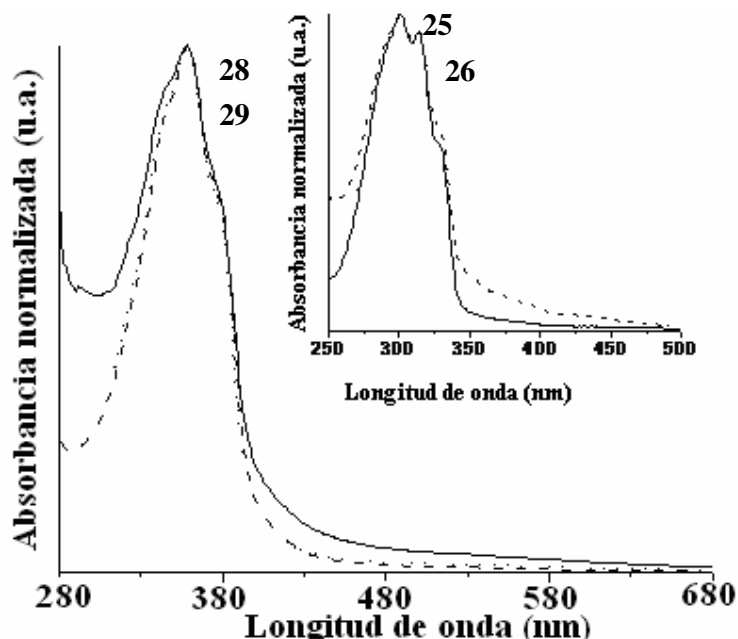


Figura 54. Espectros de absorción de UV-vis de los dendrimeros de primera (insertado) y segunda generación en THF; **25** y **28** (línea sólida), **26** y **29** (línea trazada); concentración 10g/L

De los resultados obtenidos a partir de los espectros de UV-vis podemos concluir que: en solución (CH_2Cl_2 , THF) los cromóforos OPV están lo suficientemente separados y por lo tanto la conjugación de las intercadenas es independiente del tipo de unidad espaciadora. Para ambas generaciones de dendrimeros, los espectros de los resorcinarenos coinciden con los de los monómeros fenilvinileno confirmando lo antes mencionado, sobre que el centro resorcinarénico no influye en las propiedades ópticas de los resorcinaren-dendrimeros.

Para los dendrimeros lineales **25-30** también fueron estudiadas sus propiedades de absorción de UV-vis en películas delgadas preparadas por spin-coating.

En el espectro de UV-vis (Figura 55) para la primera generación de los dendrimeros se observaron dos máximos a 301 y 315 nm, siendo estos máximos muy similares a los obtenidos en solución, es decir no se observó un desplazamiento batocrómico en las películas. Lo que puede indicar, que para los dendrimeros no

ocurren interacciones intermoleculares en estado sólido como ocurre en las soluciones, en donde se autoasamblan, formando las estructuras supramoleculares.

Sin embargo, lo que si se observaron en los espectros de UV-vis, lo que aparecieron dos máximos, en el caso de los dendrímeros de segunda generación, el pico a 359 nm en solución de THF se partió en dos a 350 y 364 nm. Ésta baja definidad de las bandas de absorción puede ser explicada por la interacción intercromofórica. Las propiedades ópticas mostraron la diferencia en el arreglo supramolecular de las dos generaciones de los dendrímeros en el estado sólido.

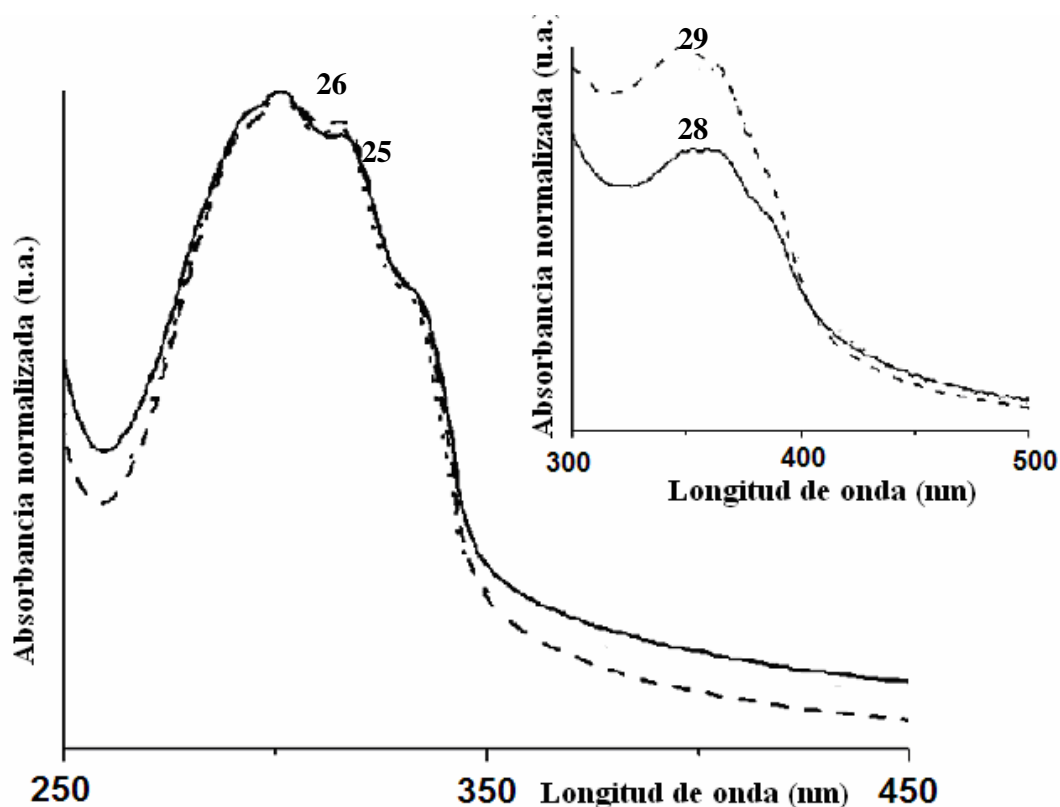


Figura 55. Espectros de absorción de UV-vis de películas delgadas de primera y segunda (insertado) generación de los dendrímeros; **25** y **28** (línea sólida), **26** y **29** (línea trazada); concentración 10g/L

3.9.3. Espectroscopia de emisión de UV de los dendrímeros tipo estrella

Una vez caracterizados los dendrímeros de primera **25-27** y segunda generación **28-30** se procedió a determinar la longitud de onda a la cual emitían, después de ser irradiados a una longitud de onda determinada (315 nm), así como determinar su rendimiento cuántico (es decir, la eficiencia de emisión).

Los espectros de fluorescencia (Figura 56), que de forma análoga a los espectros de UV-vis no se vieron afectados en forma y longitud de onda por las unidades de OPV, sin embargo, el rendimiento cuántico sí. De forma general todos los resorcinaren-dendrimeros presentaron un rendimiento cuántico bajo. Los valores más altos fueron para los resorcinaren-dendrimeros con un grupo bencilo en la parte inferior del resorcinareno, debido que este anillo permite obtener en el estado excitado una conformación en donde las unidades OPV son más planares o bien puede ocurrir una transferencia de energía. Para el caso de los resorcinaren-dendrimeros en donde se encuentran presentes cadenas alifáticas en la parte inferior de los resorcinarenos, la emisión de la parte del OPV posiblemente se vio reducida por el efecto de apagamiento (quenching), generado por las cadenas alifáticas.

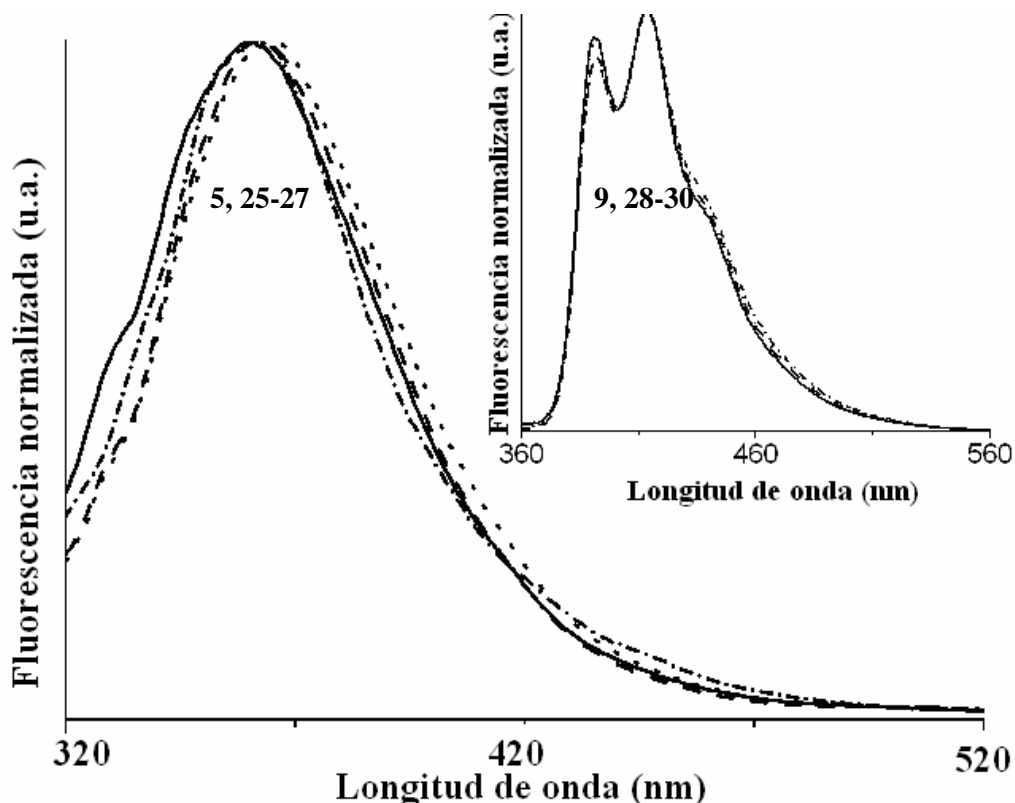


Figura 56. Espectro de fluorescencia en THF de dendrimeros de primera y segunda (insertado) generación y sus dendrones **5** y **9**; **25** y **28** (línea sólida), **26** y **29** (línea trazada), **27** y **30** (línea punteada), **5** y **9** (línea trazada-punteada); concentración 10 g/L

El análisis de los espectros permitió concluir que los centros de tipo resorcinarenos mantienen la arquitectura del complejo sin interacciones intramoleculares entre los cromóforos adyacentes. Sin embargo, como se puede concluir

de los valores de los rendimientos cuánticos (Tabla 12), la presencia de los diferentes sustituyentes en el grupo metino-puente afecta la intensidad de los picos de emisión.

Tabla 12. Propiedades ópticas de los dendrímeros **25-30** en THF

Dendrímero	$\lambda_{\max \text{ abs}}$ (nm)	$\epsilon(\text{gL}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max \text{ emis}}$ (nm)	Φ (%)
25	301, 314	36.4	361	0.026
26	301, 314	68.6	361	0.32
27	301, 314	34.8	363	0.016
28	359, 379 hm	54.3	391, 413	0.19
29	359, 379 hm	14.1	391, 413	0.40
30	359, 379 hm	63.7	391, 413	0.09

hm: hombro

Los dendrímeros **25**, **27**, **28** y **30** mostraron muy bajo rendimiento cuántico (Φ), posiblemente por el efecto de apagamiento (quenching) de las cadenas alifáticas. Al contrario, los dendrímeros **26** y **29** con sustituyentes etilenbenceno presentaron buenos valores de sus rendimientos cuánticos, lo que indica que el anillo aromático como sustituyente en el grupo metino favorece la emisión de unidades de OPV.

3.9.4. Espectroscopia de UV-vis de los dendrímeros tipo cascada

Una vez caracterizados por espectroscopia de UV-vis los dendrones de primera generación **13** y segunda generación **17** ramificados, se procedió a realizar la caracterización por absorción de UV-vis de los dendrímeros de primera generación **31-33** y segunda generación **34-36** ramificados, empleando la misma metodología anterior. Se obtuvieron inicialmente los espectros de absorción de UV-vis en solución de CHCl_3 .

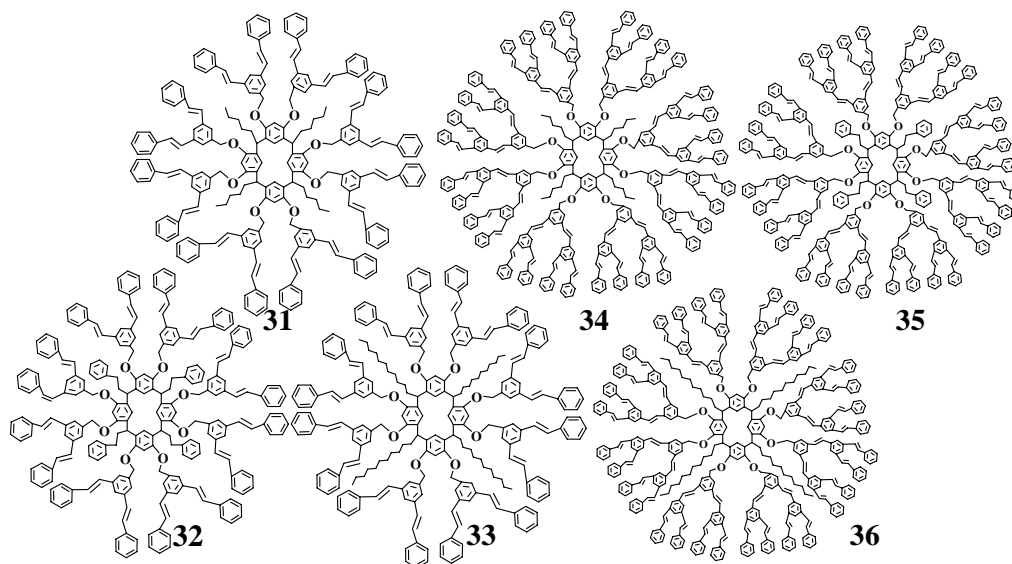


Figura 57. Dendrímeros de primera generación **31-33** y de segunda generación **34-36**

Las propiedades ópticas de los resorcinaren-dendrimeros tipo estrella de primera y segunda generación fueron estudiadas en cloroformo. En la figura 58 se observaron los espectros de absorción y emisión (insertado) para los dendrimeros **31-36**. Todos los resorcinaren-dendrimeros **31-36** absorbieron la región de UV-vis. Los dendrimeros de primera generación mostraron los máximos a 302 nm, lo que es característico para transiciones electrónicas tipo $\pi-\pi^*$ en dispositivos OPV. El desplazamiento batocrómico a 314 nm para los dendrimeros de segunda generación esta de acuerdo con la presencia de uno anillo fenílico más en los brazos dendríticos conjugados, debido a la sustitución en *meta*, el incremento por el efecto de la conjugación es moderado y el desplazamiento batocrómico de la primera a la segunda generación fue solamente de 12 nm. El mismo comportamiento se observó con los máximos en los espectros de emisión, para la primera generación a 387 nm y para la segunda generación a 391 nm, por la forma del espectro de fluorescencia se observó un fuerte efecto del incremento en las generaciones de dendrimeros. Es decir, la familia de dendrimeros de primera generación mostró solamente una banda ancha, mientras que en el espectro de segunda generación se observó posible formación de excitones, lo que puede ser atribuido a un mejor flujo de electrones, debido a una mayor longitud de brazos dendríticos. Los rendimientos cuánticos fueron bajos para todas las moléculas, con algún ligero mejoramiento para los dendrimeros de segunda generación, de acuerdo con el modesto incremento en la conjugación y la más fácil formación de excitones. Con base a estos resultados se puede concluir que todas moléculas presentan rendimientos cuánticos en la solución menores al 10%.

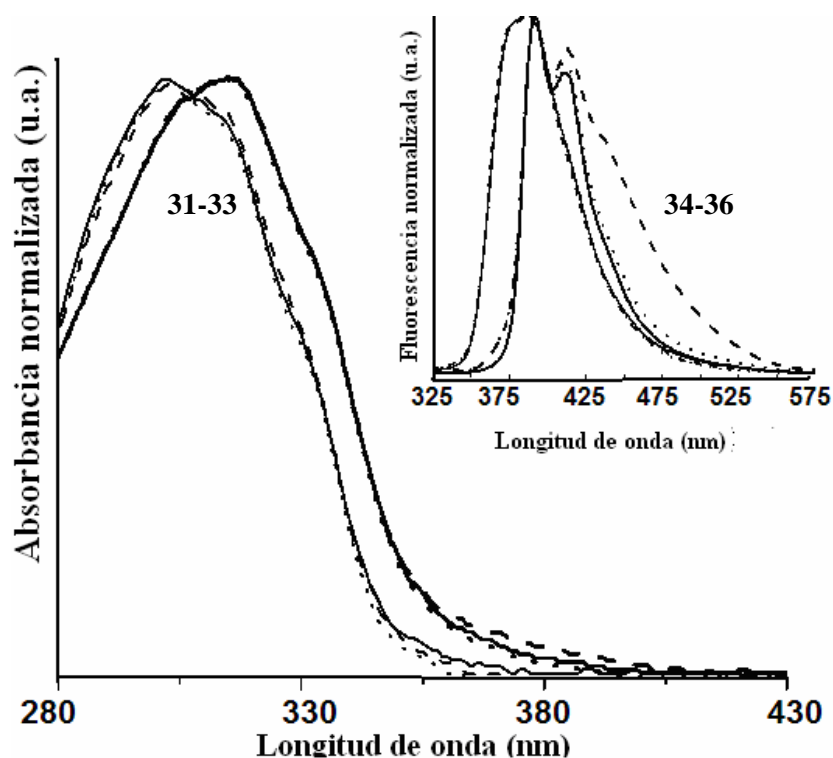


Figura 58. Espectros de absorción de UV-vis y de emisión (insertado): **31** y **34** (línea sólida), **32** y **35** (línea trazada), **33** y **36** (línea punteada); concentración 10 g/L

En la tabla 13 se presentan los desplazamientos máximos tanto de absorción como de emisión, la eficiencia cuántica de los dendrímeros **31-36**.

Tabla 13. Propiedades ópticas de los dendrímeros **31-36** en la solución de cloroformo.

Dendrímero	$\lambda_{\max \text{ abs}}$ (nm)	$\epsilon(\text{Lg-1cm-1})$	$\lambda_{\max \text{ emis}}$ (nm)	Φ (%)
31	302	114.3	387	5.1
32	302	65.0	387	5.0
33	302	99.4	387	6.3
34	315	97.5	391	10.7
35	315	103.1	391	12.2
36	315	119.4	391	7.5

También fueron preparadas películas delgadas por la técnica de spin-coating, obteniéndose de igual manera los espectros de absorción y emisión en películas. Los espectros fueron prácticamente los mismos que en solución, lo cual indica que las interacciones intermoleculares en solución son similares las a de las películas. Para los

dendrimeros de primera generación en los espectros de emisión se observó un máximo a 391-393 nm y para los de segunda generación el máximo se desplazó a 418-419 nm.

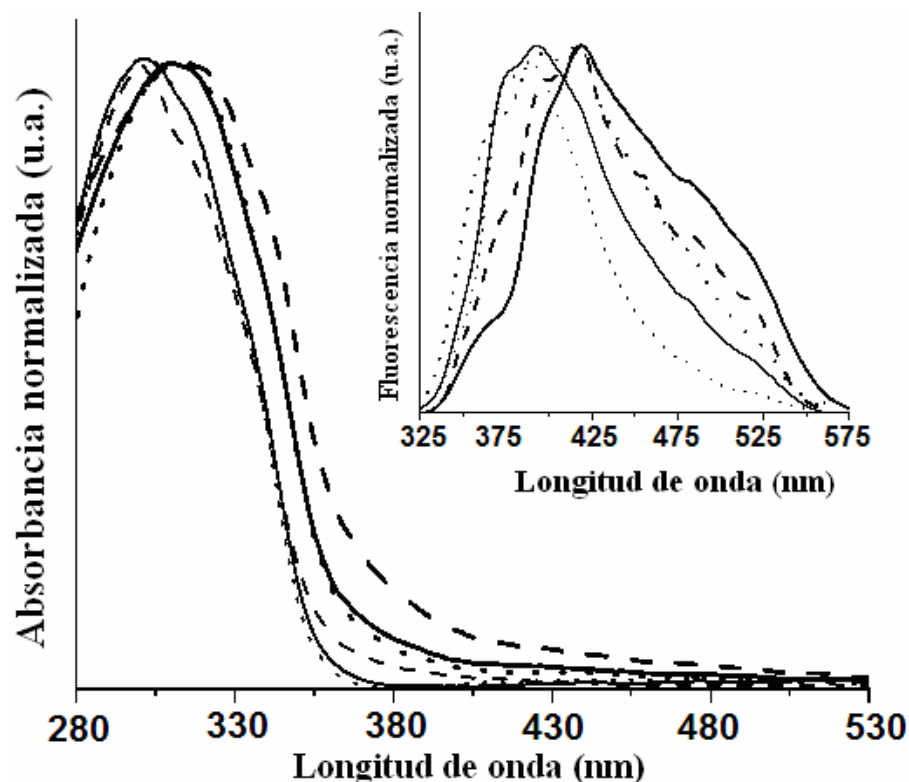


Figura 59. Espectros de absorción de UV-vis y de emisión (insertado) en película: **31** (línea sólida), **32** (línea trazada), **33** (línea punteada), **34** (línea sólida delgada), **35** (línea trazada delgada), **36** (línea punteada); concentración 10 g/L

A las películas delgadas de los dendrimeros tipo cascada **31-36** se le realizaron los estudios de voltametría cíclica. Las películas de los dendrimeros estudiados de las dos generaciones al aplicar al inicio el potencial reductor (E_{red}) presentaron un color ligeramente azul, éste se intensificó hasta un color azul profundo cuando el proceso alcanzó el máximo reductor ($E_{red\ max}$) a -2.28 mV (Figura 60 a,b).

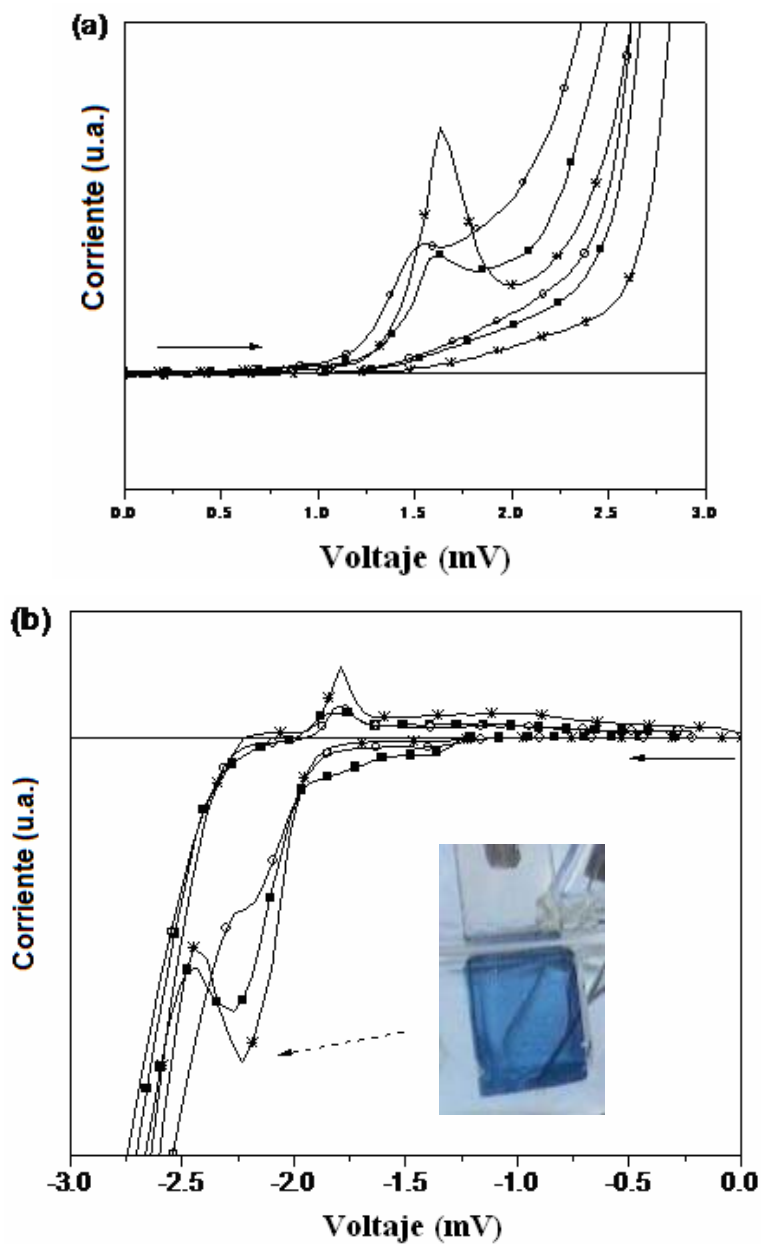


Figura 60. Voltamogramas de a) ciclos oxidativos b) ciclos reductivos para los dendrímeros de segunda generación **34** (○), **35** (*) y **36** (■) depositadas en el vidrio de ITO. La imagen insertada muestra la forma azul de **36** en el proceso máximo de reducción

Como se observó solamente la segunda generación de los dendrímeros mostró los picos de reducción bien definidos en los voltamogramas. Para la primera generación los valores de potenciales E_{red} inicio y E_{red} máx fueron asignados de acuerdo con el cambio de color en las películas. La película de **36** fue retirada cuando se alcanzó el máximo del proceso reductivo y el espectro UV-Vis reveló la aparición de una banda

ancha a 589 nm lo que fue asignado a la formación de polarones en los fragmentos estirilo.

El proceso oxidativo es bien definido para las dos generaciones de dendrímeros y está caracterizado por la aparición de un solo pico, confirmando la formación de polarones. A partir de estos datos, se obtuvieron las tres bandas prohibidas, para los procesos oxidativos y reductivos al inicio, en el punto medio y al máximo; todos los parámetros electroquímicos se reportan en la tabla 14.

Tabla 14. Propiedades electro-químicas de las películas delgadas de los dendrímeros sobre ITO como el electrodo funcional a los rangos de escaneo de 50 mV/s contra Fe/Fe+

Dendrímero	31	32	33	34	35	36
E_{ox} inicio (V)	1.023	1.085	1.162	1.043	1.096	1.072
E_{ox} max (V)	1.625	1.669	1.802	1.548	1.576	1.634
E_{red} inicio (V)	-1.867	-1.819	-1.843	-1.845	-1.815	-1.837
E_{red} max (V)	-2.417	-2.409	-2.495	-2.259	-2.266	-2.228
LUMO inicio (eV)	-2.933	-2.981	-2.957	-2.955	-2.985	-2.963
LUMO max (eV)	-2.383	-2.391	-2.305	-2.541	-2.534	-2.572
HOMO inicio (eV)	-5.823	-5.885	-5.862	-5.843	-5.896	-5.872
HOMO max (eV)	-6.425	-6.469	-6.602	-6.348	-6.376	-6.434
E_g inicio	2.890	2.904	2.905	2.888	2.911	2.909
E_g max	4.042	4.078	4.297	3.807	3.842	3.862
Banda gap (E_g) med	3.466	3.491	3.601	3.347	3.376	3.385

A partir de los datos calculados y mostrados en la tabla 13 se observó que:

1) E_g en el punto medio no mostró diferencias por el aumento de la longitud o tipo de los substituyentes en el grupo puente metino, que de acuerdo con la teoría de que los electrones σ no se involucran en el proceso reductivo.

2) la diferencia mínima en las bandas prohibidas entre los dendrímeros de primera generación **31-33** $E_g = 3.51 \pm 0.07$ eV y los dendrímeros de segunda generación **34-36** $E_g = 3.36 \pm 0.02$ eV, sugiere que la deslocalización de los electrones π a lo largo de los fragmentos estirilo es mínima.

3) es interesante observar que la banda óptica del gap encaja bien con la banda electroquímica en el punto medio.

4) estos materiales pueden ser clasificados como semiconductoras. Considerando que las películas de estos resorcinaren-dendrimeros son transparentes y como material muestran propiedades semiconductoras y exhiben electrocromismo, por lo que los resorcinaren-dendrimeros de segunda generación **34-36** pueden ser aplicados para desarrollo de ventanas inteligentes.

3.9.5. Estudios de microscopia de fuerza atómica

3.9.5. a) Dendrimeros tipo estrella de primera y segunda generación

El análisis morfológico realizado por AFM reveló, que para todos los dendrimeros la topografía es granular. Sin embargo, para la primera generación tipo estrella los gránulos son más grandes, alargados y con una buena distribución, mientras que para los dendrimeros de segunda generación los gránulos son pequeños, más esféricos y con una mejor distribución homogénea. Esto confirmó la suposición de la formación de complejos supramoleculares de los dendrimeros de segunda generación, considerando la construcción compleja arquitectónica de los resorcinaren-dendrimeros.

Para los dendrimeros de segunda generación, las propiedades ópticas en las películas delgadas fueron ligeramente diferentes a las soluciones, en cierto grado por las interacciones intercromofóricas, lo que dio como consecuencia un arreglo supramolecular diferente tanto en solución como en estado sólido.

La agregación intramolecular en solución fue descartada para estos dendrimeros. En estado sólido esto no puede ser excluido a pesar de que los gránulos formados para los dendrimeros de segunda generación son más pequeños que los de primera generación (donde no se forman agregados) y con una buena distribución homogénea, esto puede indicar que para los dendrimeros de segunda generación se forman en el estado sólido ensamblajes supramoleculares. Las imágenes bidimensionales se presentan para los dendrimeros **26, 28, 29** (Figura 61).

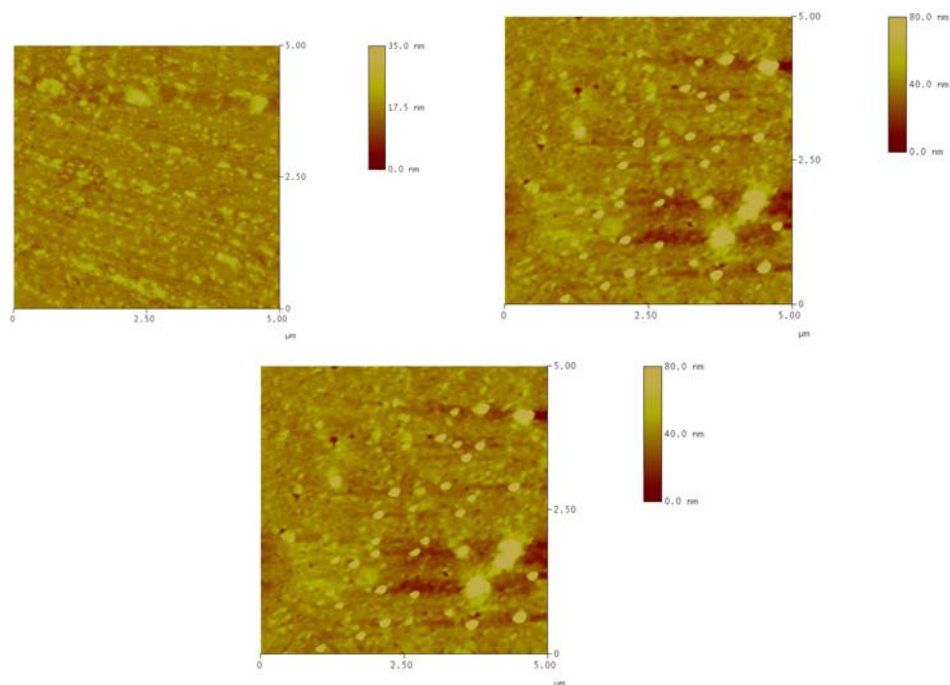


Figura 61. Imágenes de AFM bidimensionales $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de las películas delgadas sobre vidrio. **26** – arriba (izquierda), **28** – arriba (derecha), **29** – abajo

Lo interesante es que para las películas delgadas de los dendrímeros **26** y **29** los granulos aparecieron depositados en una dirección preferida. Sin embargo no se obtuvo el dichroísmo óptico por la polarización de espectroscopia de UV-vis. De acuerdo con la estructura química de los dendrímeros, los fragmentos de OPV fueron los responsables de éstas propiedades ópticas, ya que presentan cierto ángulo uno con respecto a otro y las moléculas forman arreglos supramoleculares; ambos factores excluyeron la posibilidad de alineamiento plano y unidireccional. Sin embargo, fue evidente desde la imagen tridimensional de AFM (Figura 62) para el dendrímero **26**, en donde los granos aparentemente presentaron una orientación en la dirección vertical. La altura de los granos es de casi 6 nm, lo que coincide con el doble de longitud de la molécula en la energía mínima de conformación, de acuerdo con el modelo molecular propuesto de arreglo de las moléculas en bicapas. La tendencia de orientación fue observada solamente para los dendrímeros con el grupo etilfenilo esto puede ser atribuido a la presencia del anillo fenílico como substituyente en el puente del grupo metino, lo que favorece el arreglo de las moléculas en bicapas y puede ser por las interacciones tipo π - π entre anillos fenílicos de la periferia.

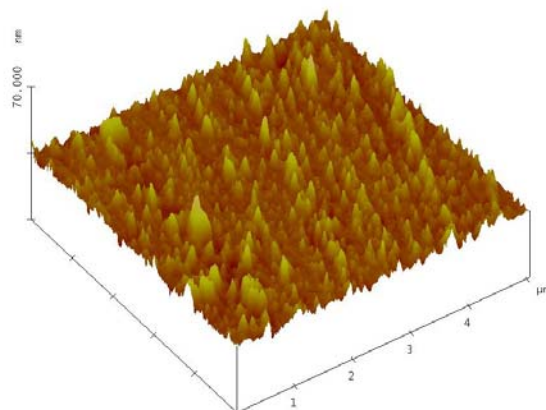


Figura 62. Imagen tridimensional y análisis seccional de una película delgada del dendrímtero **26**

3.9.5. b) Dendrímteros tipo cascada de primera y segunda generación

La morfología tipo granular se mostró en la figura 63 para los dendrímteros **31** y **36**, en donde se observó una baja homogeneidad de estas películas. Las rugosidades fueron muy altas en particular para el dendrímtero **31**. Además, con excepción de la película del dendrímtero **31**, no se pudo determinar el espesor de estas muestras por perfilometría, posiblemente por que su espesor es mayor de 20 nm. Estos dos factores pueden ser relacionados con la aglomeración, por lo que se obtienen en películas muy delgadas y de una baja calidad.

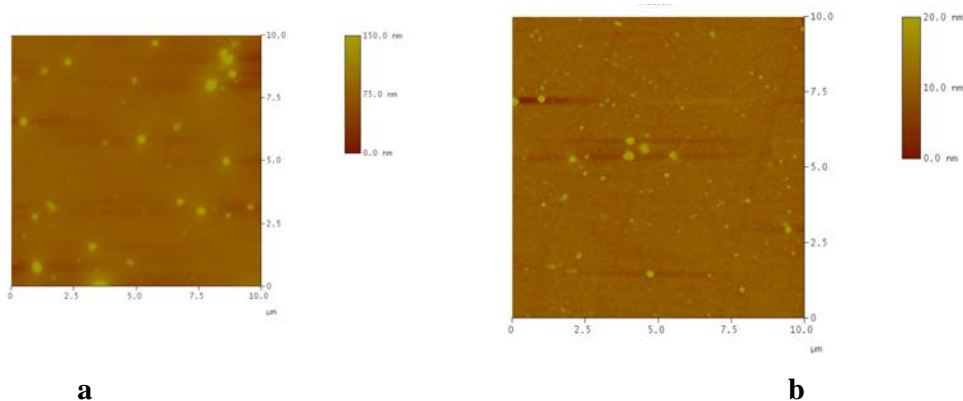


Figura 63. Imágenes de AFM bidimensionales $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de las películas delgadas sobre vidrio de los dendrímteros a) **31**; b) **36**, preparada por spin-coating

3.9.6. Determinación de las propiedades ópticas de tercer orden

A los dendrímeros de primera generación **31-33** tipo cascada se les realizaron pruebas por el método de Maker-fringes para comprobar su comportamiento en óptica no lineal de tercer orden. Para eso se prepararon muestras de los dendrímeros en una relación 30:70 en peso en las películas de poliestireno sólidas con un grosor de entre 140 nm y 1.6 μm . Para realizar estas pruebas se usó la luz incidente que fue generada de un láser de una longitud de onda de 1200 nm. Al salir de la película, el haz paso a través de un filtro tal que se obtiene únicamente un haz de luz de una longitud de onda de 400 nm (3ω) que continúa al sistema de detección (Figura 64).

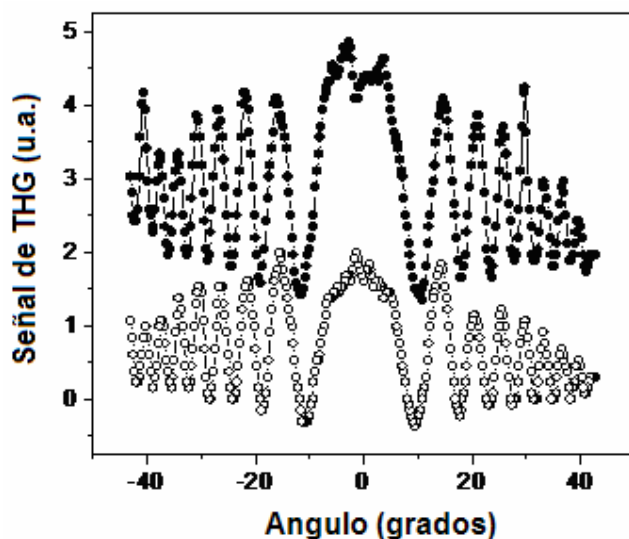


Figura 64. Patron de THG Maker-fringes para el 144-nm de una película delgada de polímero dopado con el 30 % del dendrímero **32** (línea sólida) y 1 mm de substrato sin la película depositada (círculos abiertos). Longitud de onda 1200 nm

Los valores de $\chi^{(3)}$ ($\chi^{(3)}$ = que es el tensor de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden) para los dendrímeros **31** y **32** presenta valores de 0.50 y 0.55 por 10^{-12} esu (esu=unidad electrostática). ($\chi^{(3)}$ para silica fundida = $3.1 \cdot 10^{-14}$ esu). Estos valores representan el grado de susceptibilidad óptica para nuestros sistemas formados por grupos de OPV unidos a un resorcinareno, como unidad central en el dendrímero y nos permite inferir que el OPV actúa como un grupo donador y el resorcinareno actúa como el grupo aceptor. Para el dendrímero **33** no se logró obtener una película del grosor adecuado para poder realizar las mediciones de tercer orden.

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que:

Los dendrímeros tipo estrella obtenidos a partir de un centro resorcinarénico y brazos dendríticos formados por sistemas π -conjugados de OPV son buenos candidatos para ser aplicados como dispositivos optoelectrónicos tipo OLEDs

Los dendrímeros ramificados obtenidos a partir de un centro resorcinarénico y brazos dendríticos formados por sistemas π -conjugados de OPV pueden ser empleados como ventanas inteligentes.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

La síntesis de los dendrones lineales de primera y segunda generación es estereoselectiva ya que se obtiene únicamente el isómero *trans* y la conformación del isómero se conserva en todas las etapas de síntesis.

La síntesis de los dendrones ramificados de primera y segunda generación es estereoselectiva ya que se obtiene únicamente el isómero *trans* y la conformación del isómero se conserva en todas las etapas de síntesis.

La síntesis de los resorcinarenos es estereoselectiva ya que se obtiene únicamente uno de los cinco posibles conformeros: el conformero *rccc* conformación de “corona”.

Se sintetizaron por primera vez por el método convergente resorcinaren-dendrímeros fluorescentes tipo estrella y ramificados de primera y segunda generación. Se observó por RMN de ^1H que los centros resorcinarénicos conservan su conformación de “corona” y que los brazos dendríticos conservan su isomería *trans*.

Se obtuvieron por primera vez los complejos supramoleculares entre dos resorcinaren-dendrímeros y el fulereno C_{60} , observándose interacciones tipo $\pi-\pi$, $n-\pi$ y $\text{CH}-\pi$ por CP-Mas RMN de ^{13}C .

Se realizó la síntesis de los fuleren-dendrímeros observándose que los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono trece prácticamente no cambian con el aumento de la generación.

Los estudios de absorción de UV-vis en CH_2Cl_2 , de los dendrones lineales y ramificados mostraron desplazamientos batocrómicos con el aumento de la generación de los dendrones. Siendo el desplazamiento batocrómico mayor para los dendrones lineales, que para los dendrones ramificados. Lo que indica que la sustitución en *para* influye de manera significativa en los desplazamientos batocrómicos.

Los estudios de absorción de UV-vis en CH₂Cl₂, THF y como en películas de los dendrímeros lineales y ramificados de primera y segunda generación mostraron desplazamientos batocrómicos con el aumento de la generación de los dendrímeros. Los desplazamientos batocrómicos fueron mayores para los dendrímeros tipo estrella que para los dendrímeros ramificados. Esta diferencia puede deberse a que para los dendrímeros ramificados se tiene una disustitución en *meta* lo que conlleva a una disminución del efecto mesomérico o bien por una disminución de coplanaridad efecto inducido por impedimentos estéricos.

Los dendrímeros tipo estrella y en particular el dendrímero con grupos etilfenil en la parte inferior del centro resorcinarénico mostró un buen rendimiento cuántico (Φ), mientras que los dendrímeros con cadenas alifáticas C₆ y C₁₁ provocan un efecto de apagamiento (quenching).

Los estudios por voltametría cíclica mostraron que los dendrímeros ramificados de segunda generación y en particular el dendrímero con grupos etilfenilo en la parte inferior del centro resorcinarénico se prende al aplicarle un voltaje de 2.28 mV.

Los estudios por microscopia de fuerza atómica (AFM) mostraron que los dendrímeros tipo estrella y en particular el dendrímero que presenta grupos etilfenilo en la parte inferior del centro resorcinarénico presentan un ordenamiento y orientación bien definida, lo que favorece el arreglo de las moléculas en bicapas y puede ser por las interacciones tipo π - π entre anillos fenílicos de la periferia. Mientras que los dendrímeros ramificados presentan una baja homogeneidad.

Los estudios de óptica no lineal de tercer orden mostraron que los dendrímeros de primera generación ramificados con grupos etilfenilo en la parte inferior del centro resorcinarénico presentan un grado de susceptibilidad óptica, que nos permite inferir que el OPV actúa como un grupo donador y el resorcinarenio actúa como el grupo aceptor.

Los dendrímeros tipo estrella podrían ser empleados como dispositivos emisores de luz OLEDs.

Los dendrímeros ramificados podrían ser empleados como ventanas inteligentes.

CAPITULO 5. - DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. 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
Shimadzu 2401PC
Perkin Elmer Lambda 900
Perkin Elmer LS50B

Espectrofotometría de Infrarrojo

Espectrofotómetro FT-IR Magna 700
Brucker Tensor 27
Perkin Elmer 2000 FT-IR
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-dihidrobenczoico
Espectrómetro de Electrospray Bruker Daltonic, Esquire 6000
Brucker Omni Flex

Análisis Elemental

Laboratorios Galbraith, INC Knoxville

Espesor

Dektac 6M profiler

Maker-fringes

OPO Nd-YAG oscilador de parametro óptico de lazer

Morfología

AFM Digital Instruments Atomic Dimension 3100

5.2. Reactivos y disolventes

Agua

Hexano

Acetona

Diclorometano

Metanol

Celita

Alúmina Merck 70-230

Ácido clorhídrico concentrado

Malla molecular de 4 Å

Aldrich

Tetrahidrofurano

Aldrich

4-bromobenzaldehído (98%)

Aldrich

3,5- dibromobenzaldehído (99 %)

Aldrich

Resorcinol

Aldrich

Hidrocinamalaldehído

Aldrich

Hexilaldehído

Aldrich

Dodecilaldehído

Aldrich

n-Butil litio 2.5 M sol. en hexano

Aldrich

N,N-Dimetilformamida (99.8%)

Aldrich

Carbonato de potasio (99.9 %)

Aldrich

Éter 18-corona-6 (99.5 %)

Aldrich

Bromuro trifenil metil fosfina (98 %)	Aldrich
Acetato de paladio (II) (98%)	Aldrich
Hidruro de litio y aluminio (95 %)	Aldrich
Cloruro de tionilo	Merck
Piridina (99+ %)	Aldrich

Nota:

Los disolventes y reactivos fueron comprados grado reactivo y usados sin purificar.

El hexano se calentó a reflujo utilizando como secante hidróxido de potasio grado industrial. Se dejó a reflujo durante 6 h, posteriormente se destiló.

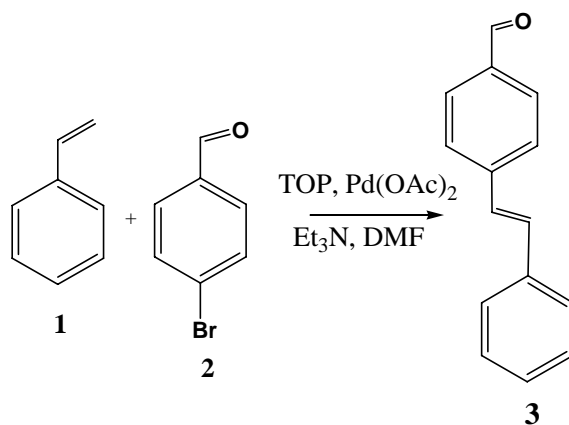
Se utilizó acetona grado técnico para los lavados, para las reacciones se secó con carbonato de potasio a reflujo, durante 6 h. Posteriormente se destiló y se colectó en un matraz bola con malla molecular 4 Å previamente activada, una vez destilada, se almacenó en atmósfera de nitrógeno.

El tetrahidrofurano fue secado utilizando sodio metálico como agente secante y benzofenona como indicador. El THF se recolectó en un matraz con sodio metálico y atmósfera de nitrógeno.

5.3.1. Síntesis de dendrones lineales

(*E*)-4-estirilbenzaldehído (**3**) (reacción tipo Heck)

Se disolvieron 5 g (27 mmol) de 4-bromobenzaldehído (**2**) en 100 mL de DMF y 20 mL de Et₃N, posteriormente se adicionaron 3 mL (27 mmol) de estireno (**1**), 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 amarillo pálido 3.9 g (70% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto **3**:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 231, 328.

IR (KBr, cm⁻¹): 3431, 3024, 1624, 1445, 1119, 966, 828, 691.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7.11 (d, 1H, CH=, *J*=16.2 Hz), 7.25 (d, 1H, CH=, *J*=16.4 Hz), 7.31-7.56 (m, 5H, Ar), 7.83 (d, 2H, Ar, *J*=1.8 Hz), 7.87 (d, 2H, Ar, *J*=2.0 Hz), 9.97 (s, 1H, -HC=O).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 126.8 (Ar), 127.2 (CH=), 128.4 (CH=), 128.7 (Ar), 130.1 (Ar), 132.1 (Ar), 135.2 (Ar), 136.4 (Ar), 143.3 (*Cipso*), 191.5 (C=O).

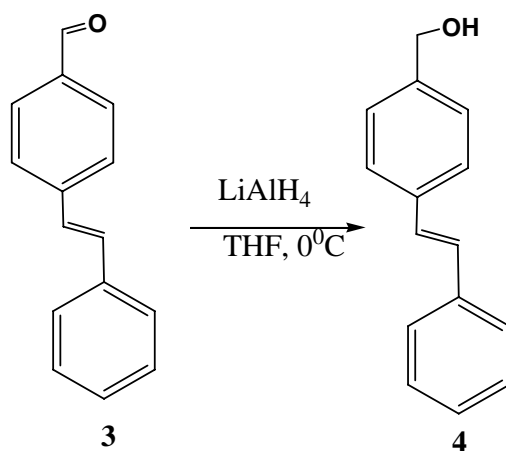
IE Ms (m/z): 208.

Análisis elemental calculado para C₁₅H₁₂O: C 86.50, H 5.76%, encontrado: C 86.5, H 5.74 %.

Temperatura de fusión: 118 – 120 °C.

(E)-(4-estirilfenil) metanol (4) (reacción de reducción)

A una solución de (E)-4-estirilbenzaldehído (**3**) 2 g (10 mmol) en 50 mL de THF en un baño de hielo acuoso, se adicionó gota a gota una suspensión de LiAlH₄ 0.4 g (15 mmol) en 50 mL de THF, la mezcla de reacción se dejó en agitación y atmósfera de nitrógeno durante 12 h. 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 de reacción fue purificada en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano, obteniéndose un polvo amarillo 1.9 g (90 % de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 4:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 232, 300, 313.

IR (KBr, cm⁻¹): 3331, 3023, 2866, 1446, 1073, 997, 967, 780, 749, 690, 525.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 1.76 (s, 1H, -OH), 4.69 (s, 2H, CH₂), 7.10 (s, 1H, CH=), 7.25-7.40 (m, 1H, =CH; 5H, Ar), 7.49 (s, 2H, Ar), 7.53 (d, 2H, Ar).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 65.1 (O-CH₂), 126.5 (Ar), 126.6 (Ar), 127.3 (Ar), 127.6 (CH=), 128.2 (CH=), 128.6 (Ar), 128.7 (Ar), 136.8 (Ar), 137.2 (Ar), 140.2 (Ar_{ipso}).

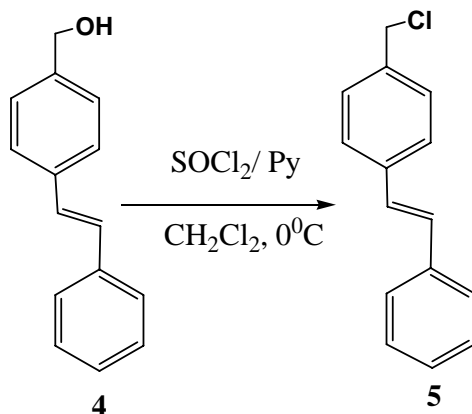
IE Ms (m/z): 210.

Análisis elemental calculado para C₁₅H₁₄O: C 85.7; H 6.66 %, encontrado: C 85.7; H 6.63 %,

Temperatura de fusión: 130-132 °C.

(E)-1-clorometil-4-estirilbenceno (5) (reacción de cloración)

Se colocaron de 3 g (14 mmol) del (E)-(4-estirilfenil) metanol (**4**) y 1.1 mL de piridina (14 mmol) en 100 mL de CH₂Cl₂ a 0 °C, la mezcla se colocó en agitación constante durante 20 min, después de los cuales se adicionó 1 mL (14 mmol) de cloruro de tionilo, dejando la mezcla de reacción a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno durante 4 horas más, la reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina. El disolvente fue evaporado, obteniéndose un sólido 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 3 g (95% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 5:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 241, 304, 315.

IR (KBr, cm⁻¹): 3025, 2958, 1489, 1446, 1264, 967, 821, 755, 691, 667, 539.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 4.60 (s, 2H, CH₂), 7.10 (s, 1H, CH=), 7.26-7.39 (m, 1H, =CH; 5H, Ar.), 7.45-7.52 (m, 4H, Ar).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 46.0 (CH₂-Cl), 126.5 (Ar), 126.8 (Ar), 127.8 (CH=), 128.0 (Ar), 128.7 (Ar), 129.5 (Ar), 130.1 (Ar_{ipso}).

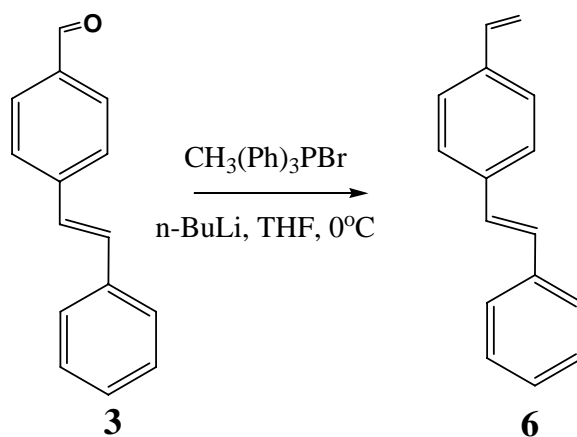
IE Ms (m/z): 228.

Análisis elemental calculado para C₁₆H₁₃Cl: C 78.77, H 7.22 %, encontrado: C 78.75, H 7.20 %.

Temperatura de fusión: 127-129 °C.

(E)-1-estiril-4-vinilbenceno (6) (reacción tipo Wittig)

En un matraz con 100 mL de THF seco, se colocaron bromuro de trifenil metil fosfina 8.94 g (25 mmol) y n-Butil litio 10 mL (25 mmol) 2.5 M sol. en hexano, a 0°C en atmósfera de N₂, posteriormente se adicionaron 5.2 g (25 mmol) de (E)-4-estirilbenzaldehído (3) 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 fue purificada en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano, obteniéndose un polvo blanco 4.7 g (92% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 6:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 242, 328.

IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 3023, 2924, 2854, 1914, 1815, 1624, 1509, 1448, 1405, 1119, 993, 965, 904, 828, 690, 521.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 5.27 (d, 1H, CH₂=, *J*=11.00 Hz), 5.85 (d, 1H, CH₂=, *J*=17.60 Hz), 6.71 (m, 1H, CH=), 7.10 (s, 2H, CH=), 7.26-7.42 (m, 5H, Ar), 7.46-7.54 (m, 4H, Ar).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 113.7 (CH₂=), 126.4 (Ar), 126.5 (Ar), 126.6 (Ar), 127.6 (Ar), 128.2 (CH=), 128.6 (Ar), 136.4 (Ar_{ipso}), 136.8 (CH=), 137.3 (Ar_{ipso}).

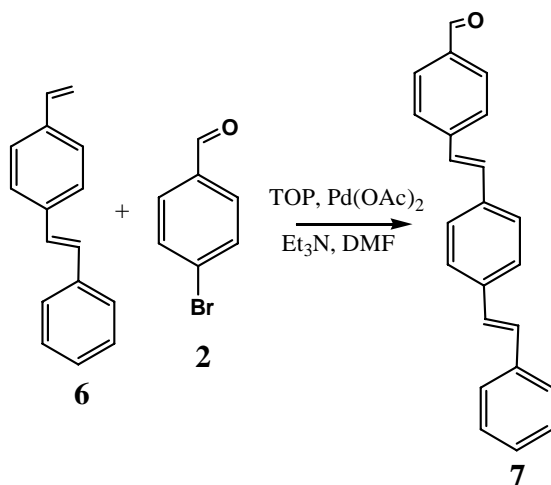
IE Ms (m/z): 206.

Análisis elemental calculado para C₁₆H₁₄: C 93.20, H 6.79 %, encontrado: C 93.16; H 6.81 %.

Temperatura de fusión: 136 °C.

4-((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)benzaldehído (**7**) (reacción tipo Heck).

Se disolvieron 1.8 g (9.7 mmol) de 4-bromobenzaldehído (**2**) y 2 g (9.7 mmol) de (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno (**6**) en 100 mL de DMF y 20 mL de Et₃N, posteriormente se adicionaron 0.9 g (2.6 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 amarillo 1.8 g (60% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto **7**:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 245, 376.

IR (KBr, cm⁻¹): 3023, 2825, 1698, 1595, 1166, 967, 826, 545.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7.16 (d, 2H, CH=, *J*=14.7 Hz), 7.18 (d, 2H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.24-7.27 (m, 2H, Ar), 7.30 (t, 1H, Ar, *J*=1.0 Hz), 7.35-7.40 (m, 2H, Ar), 7.52-7.57 (m, 4H, Ar), 7.66 (d, 2H, Ar, *J*=6.0 Hz), 7.87 (d, 2H, Ar, *J*=9.0 Hz), 10.00 (s, 1H, C=O).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 126.5 (Ar), 126.8 (Ar), 126.9 (Ar), 127.1 (Ar), 127.2 (CH=), 127.8 (CH=), 128.7 (Ar), 129.2 (Ar), 130.2 (Ar), 131.7 (Ar), 135.3 (Ar), 135.8 (Ar), 137.2 (Ar_{ipso}), 137.6 (Ar_{ipso}), 143.4 (Ar_{ipso}), 194.5 (C=O).

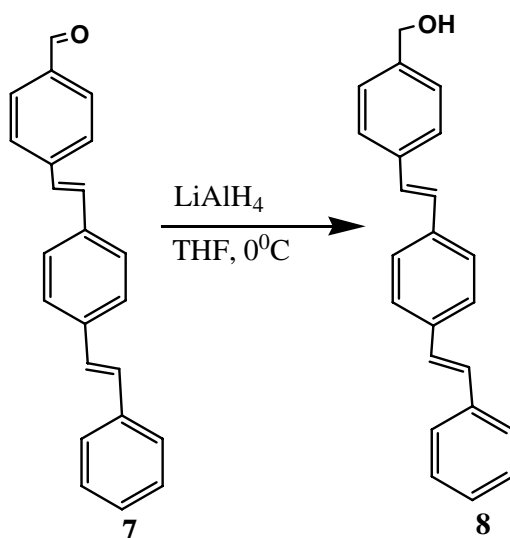
IE Ms: 310(m/z).

Análisis elemental calculado para C₂₃H₁₈O: C 89.00, H 5.85 %, encontrado: C 89.01, H 5.85 %.

Temperatura de fusión: 210-212 °C.

4-((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)fenil) metanol (**8**) (reacción de reducción)

A una solución de 4-((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)benzaldehído (**7**) 3.1 g (10 mmol) en 50 mL de THF colocado en un baño de hielo-agua, se le adicionó gota a gota una suspensión de LiAlH_4 0.4 g (15 mmol) en 50 mL de THF, la mezcla de reacción se dejó con agitación y en atmósfera de nitrógeno durante 12 h. 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 CH_2Cl_2 . La mezcla de reacción fue purificada en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano, obteniéndose un polvo amarillo 2.8 g (90% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto **8**:

UV-Vis CHCl_3 (nm): 242, 358.

IR(KBr, cm^{-1}): 3326, 2959, 2872, 1728, 1285, 1073, 966, 748, 548.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 4.69 (s, 2H, CH_2), 4.74 (s, 1H, -OH), 7.12 (s, 1H, Ar), 7.29 (an, 4H, $\text{CH}=\text{}$), 7.33 (an, 2H, Ar), 7.36 (an, 2H, Ar), 7.39 (an, 2H, Ar), 7.51 (an, 4H, Ar), 7.54 (an, 2H, Ar).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , DMSO, 75 MHz, δ ppm): 64.7 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 109.2 (Ar), 126.5 (Ar), 126.7 (Ar), 127.7 ($\text{CH}=\text{}$), 127.8 ($\text{CH}=\text{}$), 128.1 (Ar), 128.6 (Ar_{ipso}), 136.6 (Ar_{ipso}).

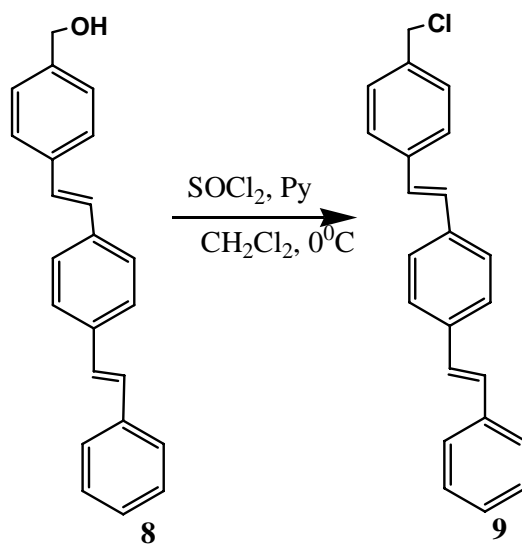
IE Ms: 312 (m/z).

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$: C 88.54, H 6.46 %, encontrado: C 88.52, H 6.48 %.

Temperatura de fusión: 205 $^{\circ}\text{C}$.

1-(clorometil)-4((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)bencono (9) (reacción de cloración)

Se colocaron de 4.4 g (14 mmol) del 4-((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)fenil metanol (8) y 1.1 mL de piridina(14 mmol) en 100 mL de CH₂Cl₂ a 0 °C, la mezcla se colocó en agitación constante durante 20 min, después de los cuales se adicionó 1 mL (14 mmol) de cloruro de tionilo, la mezcla de reacción se dejó 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 en CH₂Cl₂, se precipitó con hexano, este procedimiento se repitió 2 veces y finalmente se filtró, obteniéndose un polvo de color amarillo-café 4.3 g (95% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 9:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 243, 358.

IR (KBr, cm⁻¹): 3361, 3023, 2945, 1635, 1513, 1420, 1087, 966, 825.

¹H-RMN (DMSO, 300 MHz, δ ppm): 4.49 (s, 2H, CH₂), 7.26 (an, 1H, Ar), 7.30 (d, 2H, CH=, *J*=16.8 Hz), 7.35 (d, 2H, CH=, *J*=16.8 Hz), 7.41 (an, 2H, Ar), 7.54 (an, 4H, Ar), 7.58-7.62 (an, 6H, Ar).

¹³C-RMN (CDCl₃, DMSO, 75 MHz, δ ppm): 46.0 (CH₂-Cl), 126.4 (Ar), 126.6 (Ar), 127.7 (CH=), 128.6 (Ar), 128.9 (Ar_{ipso}), 136.8 (Ar_{ipso}), 137.0 (Ar_{ipso}).

IE Ms: 330 (m/z).

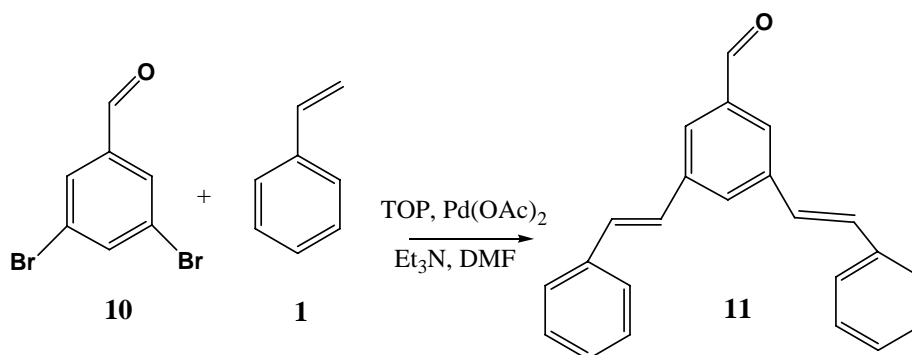
Análisis elemental calculado para C₂₃H₁₉Cl: C 83.49, H 5.78%, encontrado: C 83.47, H 5.45 %.

Temperatura de fusión: 205 °C.

5.3.2. Síntesis de dendrones ramificados

(*E,E*)-3,5-diestirilbenzaldehído (11) (reacción tipo Heck)

Se disolvieron 5 g (18.9 mmol) de 3,5-dibromobenzaldehído (**3**) en 100 mL de DMF y 20 mL de Et₃N, añadieron 4.34 mL (38 mmol) de estireno (**1**), 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 3.5 g (60% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 11:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 242, 311.

IR (KBr, cm⁻¹): 3443, 3025, 2809, 2738, 1695 (C=O), 1590, 1449, 1143, 966, 884, 743, 694, 528.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7.13 (d, 2H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.23 (d, 2H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.27-7.45 (m, 4H, Ar), 7.35 (t, 2H, Ar, *J*=1.6 Hz), 7.54-7.60 (m, 4H, Ar), 7.87 (t, 2H, Ar, *J*=2 Hz), 7.92 (s, 1H, Ar), 10.09 (s, 1H, HC=O).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 126.2 (CH=), 126.7 (Ar), 127.0 (CH=), 128.2 (Ar), 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).

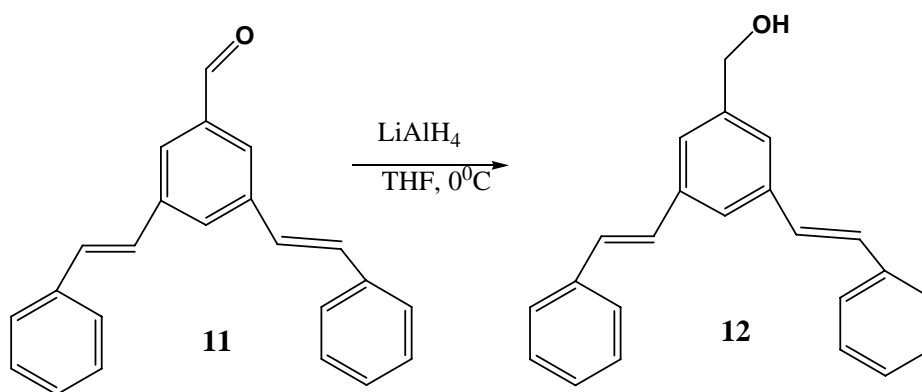
IE-Ms (m/z): 310.

Análisis elemental teórico para C₂₃H₁₈O: C 89, H 5.85%, encontrado: C 89.10, H 5.86%.

Temperatura de fusión: 125 °C.

((E,E)-3,5,-diestirilfenil)metanol (12) (reacción de reducción)

Una solución de 2 g (6.4 mmol) de 3,5-diestirilbenzaldehído (**11**) 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 0°C, dejando en agitación y atmósfera de nitrógeno durante 12 h. 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 de reacción fue purificada en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano, obteniéndose un polvo blanco 1.8 g (90% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 12:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 241, 302.

IR (KBr, cm⁻¹): 3370, 3025, 2883, 1595, 1493, 1449, 1029, 961, 750, 693.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 4.75 (s, 2H, CH₂), 5.18 (s, 1H, OH), 7.15 (s, 2H, CH=), 7.16 (s, 2H, CH=), 7.23-7.44 (m, 10H, Ar), 7.51 (d, 2H, Ar, J=1.5 Hz), 7.55 (t, 1H, Ar, J=1.5 Hz).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 65.2 (CH₂-OH), 124.0 (Ar), 124.2 (Ar), 126.5 (Ar), 127.7 (CH=), 128.1 (CH=), 128.7 (Ar), 129.2 (Ar), 137.1 (Ar_{ipso}), 138.0 (Ar_{ipso}), 141.6 (Ar_{ipso}).

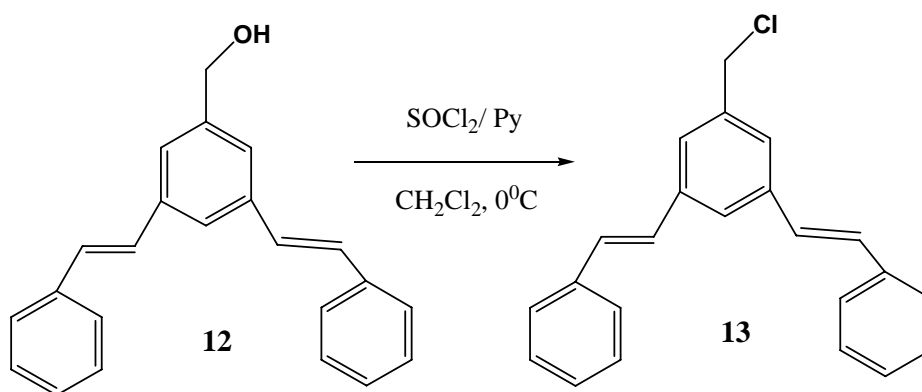
IC-Ms (m/z): 312.

Análisis elemental teórico para C₂₃H₂₀O: C 88.46, H 6.41 %, encontrado: C 88.49, H 6.38%.

Temperatura de fusión: 125 °C

1-(clorometil)-(E,E)-3,5-di(estiril)benceno (**13**) (reacción de cloración).

Se colocaron de 1.8 g (5.76 mmol) del ((E,E)-3,5,-diestirilfenil)metanol (**12**) y 0.46 mL de piridina (5.76 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 0.42 mL (5.76 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 en CH₂Cl₂, se precipitó con hexano, este procedimiento se repitió 2 veces y finalmente se filtró, obteniéndose un polvo de color amarillo-café 1.7 g (90% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto **13**:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 242, 302.

IR (KBr, cm⁻¹): 3026, 2924, 2953, 1596, 1493, 1450, 1261, 1155, 960, 750, 691.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 4.63 (s, 2H, CH₂), 7.13 (d, 2H, CH=, *J*=16.4 Hz), 7.15 (d, 2H, CH=, *J*=16.6 Hz), 7.23-7.52 (m, 10H, Ar), 7.55 (t, 2H, Ar *J*=2,5 Hz), 7.58 (t, 1H, Ar *J*=1.5 Hz).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 46.1 (CH₂-Cl), 124.7 (Ar), 125.6 (Ar), 126.5 (Ar), 127.8 (CH=), 129.6 (Ar), 136.9 (Ar_{ipso}), 138.1 (Ar_{ipso}), 138.2 (Ar_{ipso}).

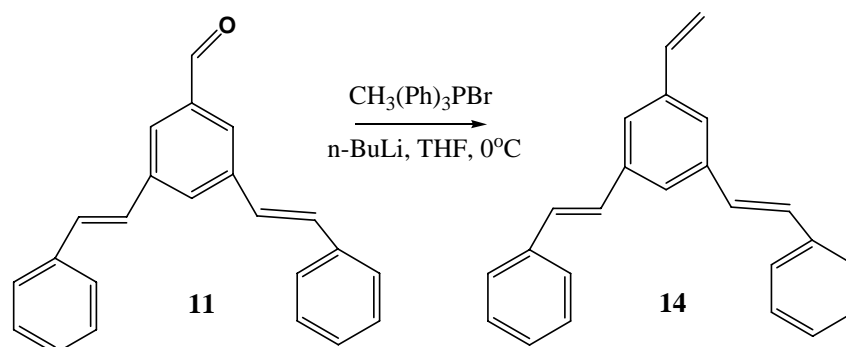
IE-Ms (m/z): 330.

Análisis elemental teórico para C₂₃H₁₉Cl: C 83.5, H 5.79 %, encontrado: C 83.56, H 5.78%.

Temperatura de fusión: 106 °C.

1,3-di(*E*)-estiril-5-vinilbenceno(**14**) (reacción tipo Wittig)

En un matraz con 100 mL de THF seco, se adicionó bromuro de trifetil fosfina 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 5 g (16.1 mmol) de (*E,E*) 3,5-diésterilbenzaldehído (**11**), 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 fue purificada en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano, obteniéndose un polvo blanco 4.6 g (92% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto **14**:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 312.

IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 3027, 2979, 2959, 292, 2853, 1954, 1880, 1804, 1665, 1628, 1590, 1492, 1449, 1407, 1384, 1329, 1301, 1264, 1241, 1178, 1156, 1072, 1053, 1025, 984, 964, 913, 882, 835, 753, 693, 668, 585, 553, 533, 511, 484, 447.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 5.32 (d, 1H, CH₂=, *J*=11.00 Hz), 5.84 (d, 1H, CH₂=, *J*=17.60 Hz), 6.77 (m, 1H, CH=), 7.15 (s, 2H, CH=), 7.16 (s, 2H, CH=), 7.23-7.40 (m, 5H, Ar), 7.42 (t, 1H, Ar, *J*=1.6 Hz), 7.46 (d, 2H, Ar), 7.51-7.57 (m, 5H, Ar),

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 114.5 (CH=), 123.6 (Ar), 122.1 (Ar), 126.5 (Ar), 127.7 (CH=), 128.3 (Ar), 128.7 (Ar), 129.2 (Ar), 136.6 (CH=), 137.2 (Ar_{ipso}), 137.9 (Ar_{ipso}), 138.2 (Ar_{ipso}).

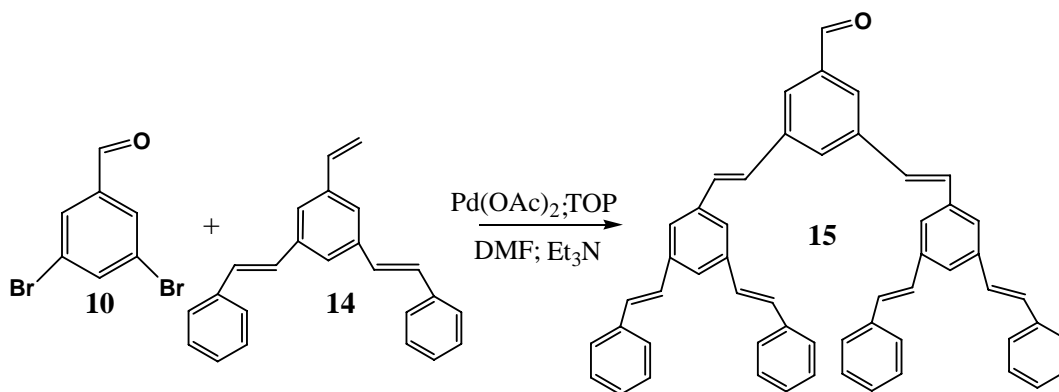
IE-Ms (m/z): 308.

Análisis elemental teórico para C₂₄H₂₀O: C 93.46, H 6.54%, encontrado: C 93.44, H 6.44 %.

Temperatura de fusión: 108 °C

3,5-bis((E)-3,5-di(E)-estirilestiril) benzaldehído (**15**) (*acoplamiento tipo Heck*)

Se disolvieron 1.5 g (4.8 mmol) de 3,5-dibromobenzaldehído (**10**) en 100 mL de DMF y 20 mL de Et₃N, añadieron 3 g (9.6 mmol) del 1,3-di(E)-estiril-5-vinilbenceno (**14**), 1 g (3.28 mol) de TOP (tri-*o*-tolilfosfina) 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 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 fue purificada en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente hexano, obteniéndose un polvo blanco 2.4 g (70% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto **15**:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 242.5, 316.5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3653, 3380, 3078, 3055, 3025, 2958, 2924, 2852, 2730, 1943, 1876, 1798, 1695 (C=O), 1635, 1591, 1493, 1450, 1383, 1280, 1178, 1137, 1080, 1029, 959, 876, 831, 805, 749, 719, 691, 567, 533, 491.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7.17 (d, 8H, CH=, *J*=16.2 Hz), 7.24 (d, 4H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.29-7.32 (m, 4H, Ar), 7.37-7.42 (m, 8H, Ar), 7.56-7.61 (m, 8H, Ar), 7.95 (t, 2H, Ar, *J*=1.5 Hz), 7.97 (s, 6H, Ar), 7.98 (s, 1H, Ar), 10.11 (s, 1H, HC=O).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 124.0 (Ar), 124.5 (Ar), 126.6 (CH=), 127.5 (Ar), 127.8 (Ar), 128.1 (Ar), 128.7 (Ar), 129.5 (Ar), 130.2 (Ar), 130.4 (Ar), 137.1 (Ar_{ipso}), 137.4 (Ar_{ipso}), 138.2 (Ar_{ipso}), 138.6 (Ar_{ipso}), 192.1 (C=O).

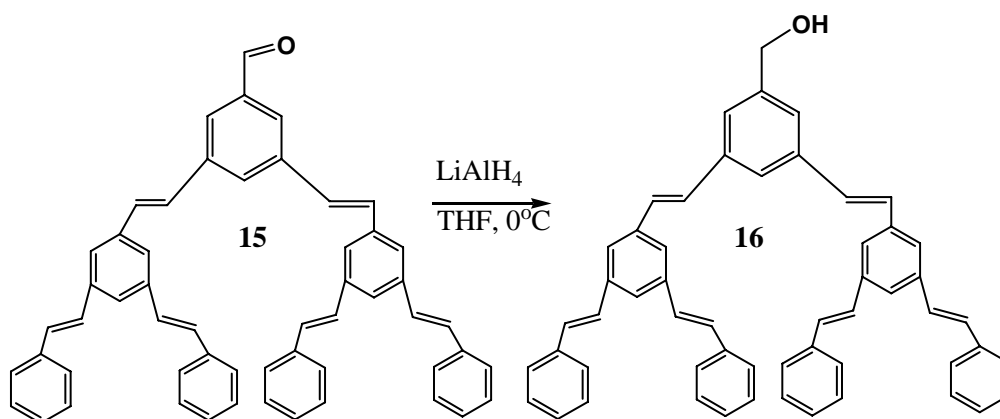
FAB+-Ms (m/z): 718.

Análisis elemental teórico para C₅₅H₄₂O: C 91.99%, H 5.89 %, encontrado: C 91.97, H 5.76 %

Temperatura de fusión: 131 °C

(3,5-bis(*E*)-3,5-di(*E*)-estirilestiril)fenil metanol (16) (reacción de reducción)

Una solución de 3 g (4.17 mmol) de 3,5-bis(*E*)-3,5-di(*E*)-estirilestiril benzaldehído (15) 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, en agitación constante a 0 °C, dejando en agitación y atmósfera de nitrógeno durante 12 h. 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 blanco 2.7 g (90% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 16:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 232, 315.

IR (KBr, cm⁻¹): 3386, 3054, 3025, 2956, 2925, 2866, 1632, 1591, 1492, 1448, 1378, 1336, 1301, 1242, 1208, 1157, 1067, 1028, 958, 876, 834, 748, 691, 574, 532, 491.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 4.70 (s, 1H, OH), 4.78 (s, 2H, CH₂), 7.15 (d, 4H, CH=, *J*=16.2 Hz), 7.22 (d, 8H, CH=, *J*=16.8 Hz), 7.26-7.31 (m, 4H, Ar), 7.36-7.41 (m, 8H, Ar), 7.49-7.55 (m, 8H, Ar), 7.56-7.59 (m, 8H, Ar), 7.64 (t, 1H, Ar, *J*=1.5 Hz)

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 65.0 (CH₂-OH), 123.9 (Ar), 124.1 (Ar), 126.5 (CH=), 127.7 (Ar), 128.3 (Ar), 128.7 (Ar), 128.9 (Ar), 129.2 (Ar), 137.2 (Ar), 137.8 (Ar_{ipso}), 137.9 (Ar_{ipso}), 138.0 (Ar_{ipso}), 141.8 (Ar_{ipso}).

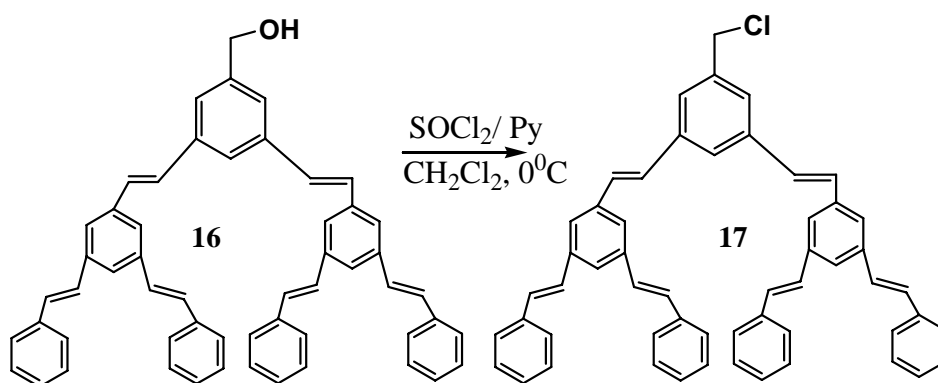
FAB+Ms (m/z): 720.

Análisis elemental teórico para C₅₅H₄₄O: C 91.63, H 6.15%, encontrado: C 91.47, H 6.18 %.

Temperatura de fusión: 151 °C

5-(clorometil)-3,5-bis((E)-3,5-di(E)-estirilestiril) benceno (17) (reacción de cloración)

Se colocaron de 2.5 g (3.47 mmol) del (3,5-bis(E)-3,5-di(E)-estirilestiril)fenil metanol (16) y 0.28 mL de piridina (3.47 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 0.25 mL (3.47 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 2.3 g (90% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 17:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 232, 316.

IR (KBr, cm⁻¹): 3413, 3056, 3025, 2957, 2869, 1634, 1592, 1538, 1489, 1449, 1331, 1255, 1204, 1160, 1071, 958, 881, 834, 749, 690, 608, 564, 533, 491, 440.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 4.66 (s, 2H, CH₂), 7.15 (d, 4H, CH=, J=16.4 Hz), 7.23 (d, 8H, CH=, J=16.2 Hz), 7.29 (s, 4H, Ar), 7.31- 7.50 (m, 16H, Ar), 7.55-7.58 (m 8H, Ar), 7.68 (an, 1H, Ar).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 46.3 (CH₂), 123.9 (Ar), 124.3 (Ar), 124.8 (Ar), 125.9 (Ar), 126.5 (CH=), 127.2 (Ar), 127.8 (Ar), 128.2 (Ar), 128.4 (Ar), 128.7 (Ar), 129.4 (Ar), 137.1 (Ar), 137.7 (Ar), 138.1 (Ar), 138.3(Ar_{ipso}), 138.5 (Ar_{ipso}), 141.3 (Ar_{ipso}), 145.6 (Ar_{ipso}).

FAB+-Ms (m/z): 738.

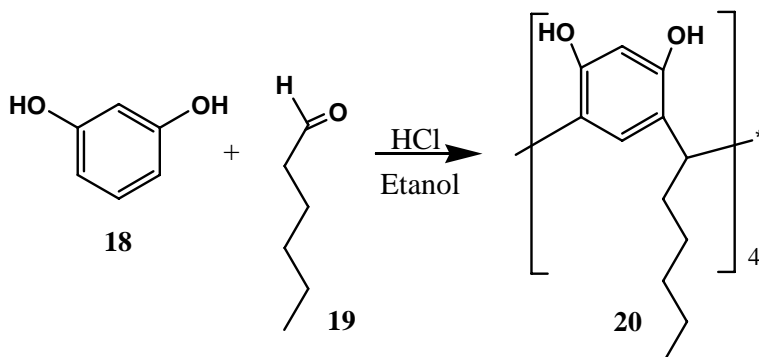
Análisis elemental teórico para C₅₅H₄₃Cl: C 89.34%, H 5.86%, encontrado: C 89.32, H 5.76 %.

Temperatura de fusión: 158 °C

5.4. Síntesis de los macrociclos (resorcinarenos)

Macrocielo 2,8,14,20-tetrahexil[4]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (20)

Se colocaron 5 g (44 mmol) de resorcinol (**18**), 5.7 mL (44 mmol) de n-hexaldehído (**19**) en 65 mL de etanol, en agitación constante. Posteriormente se adicionaron 5 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado gota a gota. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 48 hrs. Finalmente, se adicionaron 200 mL de agua destilada, obteniéndose un precipitado, el cual se filtro y se lavó con agua en repetidas ocasiones el producto se secó a 140 °C, obteniéndose un polvo amarillo 12.0 g (90.0% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 20:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 244, 286.

IR (KBr, cm⁻¹): 3252, 2929, 2861, 1619, 1499, 1449, 1292, 1168.

¹H RMN (Acetona-*d*₆), 300 MHz, δ ppm): 0.88 (t, 3H, -CH₃), 1.27 (m, 6H, -CH₂), 2.15 (an, 2H, -CH₂), 4.22 (t, 1H, -CH, *J*=7.8 Hz), 6.29 (s, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 8.58 (s, 2H, -OH).

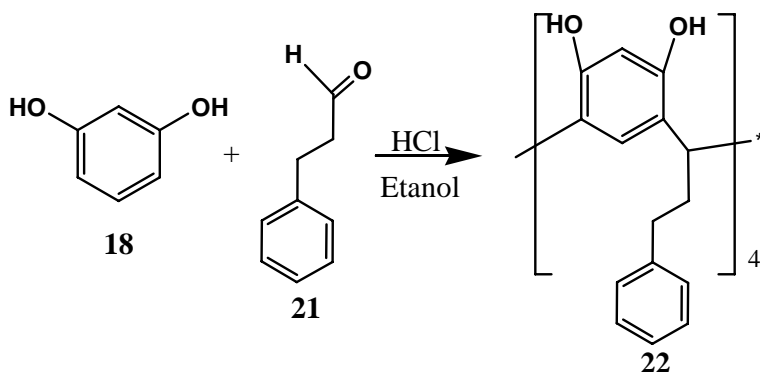
¹³C RMN (Acetona-*d*₆), 75 MHz, δ ppm): 13.9 (-CH₃), 22.5 (-CH₂), 27.5 (-CH₂), 31.7 (-CH₂), 33.1 (-CH), 103.3 (Ar), 123.0 (Ar), 124.1 (Ar_{ipso}), 151.4 (O-Ar).

FAB⁺-Ms (m/z): 768 (M⁺).

Análisis elemental teórico para C₄₈H₆₄O₈: C 74.93, H 8.27%, encontrado: C 74.97, H 8.39%.

Macrocielo 2,8,14,20-tetrapropilfenil[4]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol(22)

Se colocaron 5 g (44 mmol) de resorcinol (**18**), 6.5 mL (44 mmol) de hidrocinaldehído (**21**) en 65 mL de etanol en agitación constante. Posteriormente se adicionaron 5 mL de HCl concentrado gota a gota. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 24 hrs. Finalmente, se adicionaron 200 mL de agua destilada, obteniéndose un precipitado, el cual se filtró y se lavó con agua en repetidas ocasiones. El producto de la reacción se secó a 140 °C, obteniéndose un polvo amarillo 9.5 g (94.7% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 22:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 244, 286.

IR (KBr, cm⁻¹): 3250, 3025, 2936, 2864, 1615, 1500, 1448, 1293, 1166, 1089, 905, 844, 750, 699.

¹H RMN (Acetona-*d*₆), 300 MHz, δ ppm): 2.57 (m, 2H, -CH₂), 2.95 (m, 2H, -CH₂), 4.36 (t, 1H, -CH, *J*=7.2 Hz), 6.26 (s, 1H, Ar-H), 7.16 (m, 5H, Ar-H), 7.71 (s, 1H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, -OH)

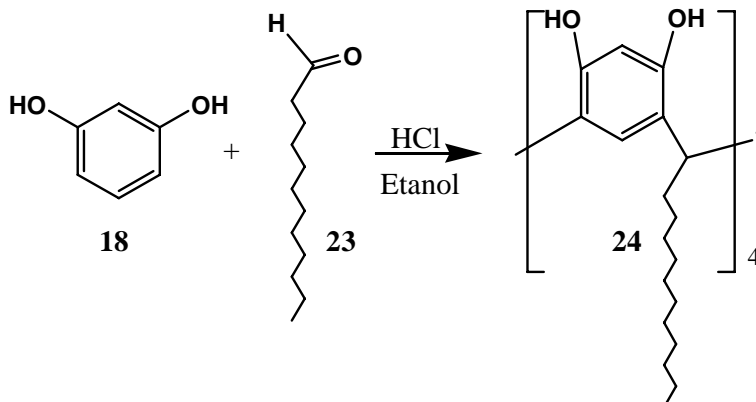
¹³C RMN(Acetona-*d*₆), 75 MHz, δ ppm): 33.5 (-CH), 34.6 (-CH₂), 35.5 (-CH₂), 102.9 (Ar), 123.7 (Ar), 124.6 (Ar), 126.0 (C_{ipso}), 128.4 (Ar), 128.5 (Ar), 141.6 (C_{ipso}), 150.6 (O-Ar), 150.8 (O-Ar)

FAB⁺-Ms (m/z): 904 (M⁺).

Análisis elemental teórico para C₆₀H₅₆O₈: C 79.62, H 6.24 %, encontrado: C 79.63; H 6.25%.

Macrociclo 2,8,14,20-tetradodecil[4]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (24)

Se colocaron 5 g (44 mmol) de resorcinol (**18**), 9.6 mL (44 mmol) de dodecilaldehído (**23**) en 65 mL de etanol en agitación constante. Posteriormente se adicionaron 5 mL de HCl concentrado gota a gota. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 48 hrs. Posteriormente se adicionaron 200 mL de agua destilada, obteniéndose un precipitado, el cual se filtró y se lavó con agua repetidas veces, El producto de la reacción se secó a 140 °C, obteniéndose un polvo amarillo 7.8 g (79.58% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 24:

UV-Vis CHCl₃ (nm): 244, 286.

IR (KBr, cm⁻¹): 3256, 2929, 2856, 1606, 1454, 1294.

¹H RMN (Acetona-*d*₆), 300 MHz, δ ppm): 0.88 (t, 3H, -CH₃, *J*=6.9 Hz), 1.25 (m, 18H, -CH₂), 2.21 (m, 2H, -CH₂), 4.30 (t, 1H, -CH, *J*=7.8 Hz), 6.12 (s, 1H, Ar-H), 7.21 (s, 1H, Ar-H), 9.64 (s, 2H, -OH).

¹³C RMN (Acetona-*d*₆), 75 MHz, δ ppm): 14.0 (-CH₃), 22.6 (-CH₂), 28.0 (-CH₂), 31.9 (-CH₂), 33.0 (-CH₂), 33.2 (-CH), 102.6 (Ar-H), 123.8 (Ar-H), 124.8 (C_{ipso}), 124.4 (Ar), 150.3 (O-Ar), 150.6 (O-Ar).

FAB⁺-Ms (m/z): 1104 (M⁺).

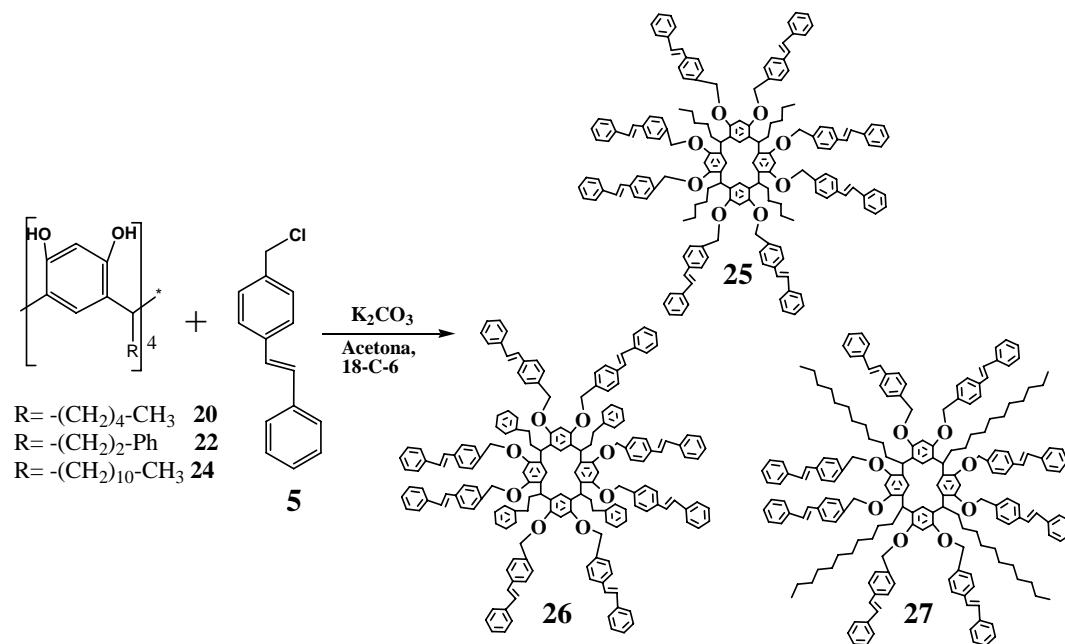
Análisis elemental teórico para C₇₂H₁₁₂O₈: C 78.28; H 10.21%; Encontrado: C 78.21; H 10.21 %.

5.5. Síntesis de dendrímeros

5.5.1. Síntesis de dendrímeros tipo estrella de primera generación 25-27

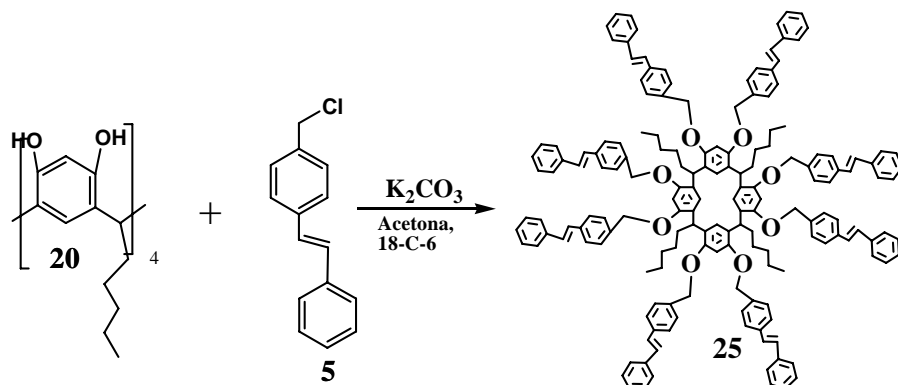
Metodología General

Se colocaron 0.7 g (3 mmol) (*E*)-1-clorometil-4-estirilbenceno (**5**), carbonato de potasio 0.5 g (3.6 mmol) y 18-crona-6 0.56 g (2.12 mmol) en acetona seca (80 mL), la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 20 min. Posteriormente se adicionaron (0.375 mmol) del macrociclo **20**, **22** ó **24** disuelto en acetona seca (40 mL), la adición se realizó gota a gota. La mezcla reaccionante se dejó por 7 días bajo las mismas condiciones y fue monitoreada constantemente. Finalmente, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, formándose un precipitado el cual fue filtrado. El filtrado fue evaporado y secado bajo presión reducida. El residuo fue disuelto en dietiléter y lavado 3 veces con una solución acuosa de Na₂CO₃ al 5 %. La capa orgánica fue evaporada a sequedad y reprecitada con una mezcla de diclorometano-metanol.



Dendrímero de primera generación (25)

Polvo de color café, 0.77 g (90% de rendimiento)



Datos espectroscópicos del compuesto 25:

UV-Vis CH₂Cl₃ (nm): 242, 302, 315.

IR (KBr, cm⁻¹): 3416, 3054, 2926, 2858, 1606, 1494, 1290, 1117, 962.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 0.83 (br, 12H, CH₃), 1.27 (br, 24H, CH₂), 2.17 (br, 8H, CH₂), 3.60 (br, 4H, CH), 4.82 (br, 16H, CH₂-O), 6.42 (br, 4H, Ar), 7.12 (br, 16H, CH=), 7.25 (br, 76H, Ar).

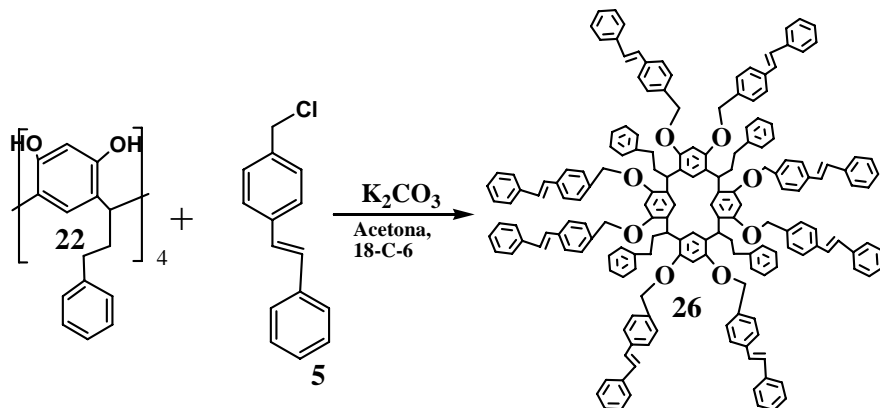
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 27.7 (CH₂), 32.2 (CH), 70.0 (CH₂-O), 101.0 (Ar), 126.4 (Ar), 127.5 (CH=), 128.6 (Ar), 131.0 (Ar_{ipso}), 134.0 (Ar_{ipso}), 136.4 (Ar), 137.2 (Ar), 139.3 (Ar_{ipso}), 154.3 (Ar-O).

MALDI TOF: 2305 m/z.

Análisis elemental teórico para C₁₆₈H₁₆₀O₈: C 87.46, H 6.59 %, encontrado C 87.45, H 6.98%.

Dendrímero de primera generación (26)

Polvo de color café-rojizo, 0.83 g (91% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 26:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 242, 301,315.

IR (KBr, cm⁻¹): 3427, 3025, 2918, 1607, 1495, 1291, 1107.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 2.31 (br, 8H, CH₂), 2.78 (br. 8H, CH₂) 3.62 (s, 16H, CH₂-O), 4.87 (t, 4H, CH, *J*=1.5 Hz), 6.45 (s, 4H, Ar), 7.01 (br, 16H, CH=), 7.06-7.43 (m, 96H, Ar).

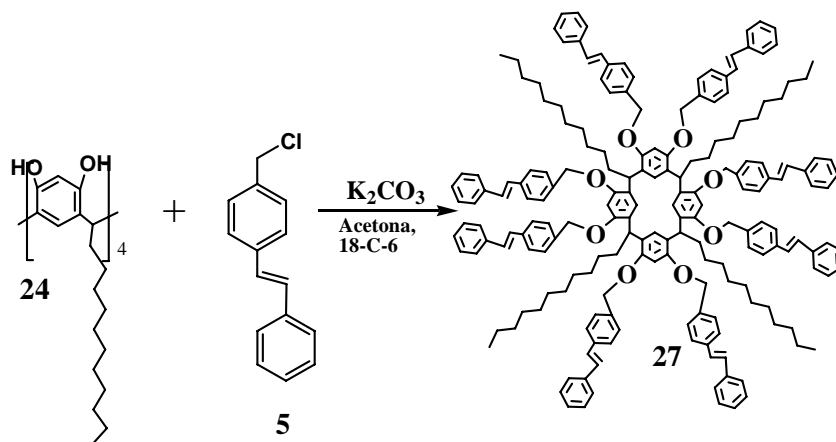
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 34.6 (CH₂), 34.9 (CH), 70.0 (CH₂-O), 101.8(Ar), 126.5 (CH=), 127.5 (Ar), 128.3 (Ar), 128.6 (Ar), 136.5 (Ar_{ipso}), 137.1 (Ar_{ipso}), 155.9 (Ar-O).

MALDI TOF: 2441 m/z.

Análisis elemental teórico para C₁₈₀H₁₅₂O₈: C 88.49%, H 6.27%. Encontrado: C 88.50, H 6.27 %.

Dendrímico de primera generación (27)

Polvo de color café, 0.84 g (85% de rendimiento).



Datos espectroscopicos del compuesto 27:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 242, 301, 315.

IR (KBr, cm⁻¹): 3419, 2924, 2852, 1497, 1108, 961.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 0.85 (br, 12H, CH₃), 1.22 (br, 72H, CH₂), 1.60 (br, 8H, CH₂), 3.66 (s, 4H, CH), 5.13 (br, 16H, CH₂-O), 7.01-7.15 (m, 16H, CH=), 7.26-7.48 (br, 80H, Ar).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 14.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 31.9 (CH), 70.2 (CH₂-O), 126.4 (Ar), 127.5 (CH=), 127.9 (Ar), 128.1 (Ar), 128.3 (Ar), 128.6 (Ar), 136.8 (Ar_{ipso}), 137.1 (Ar_{ipso}), 156.3 (Ar-O).

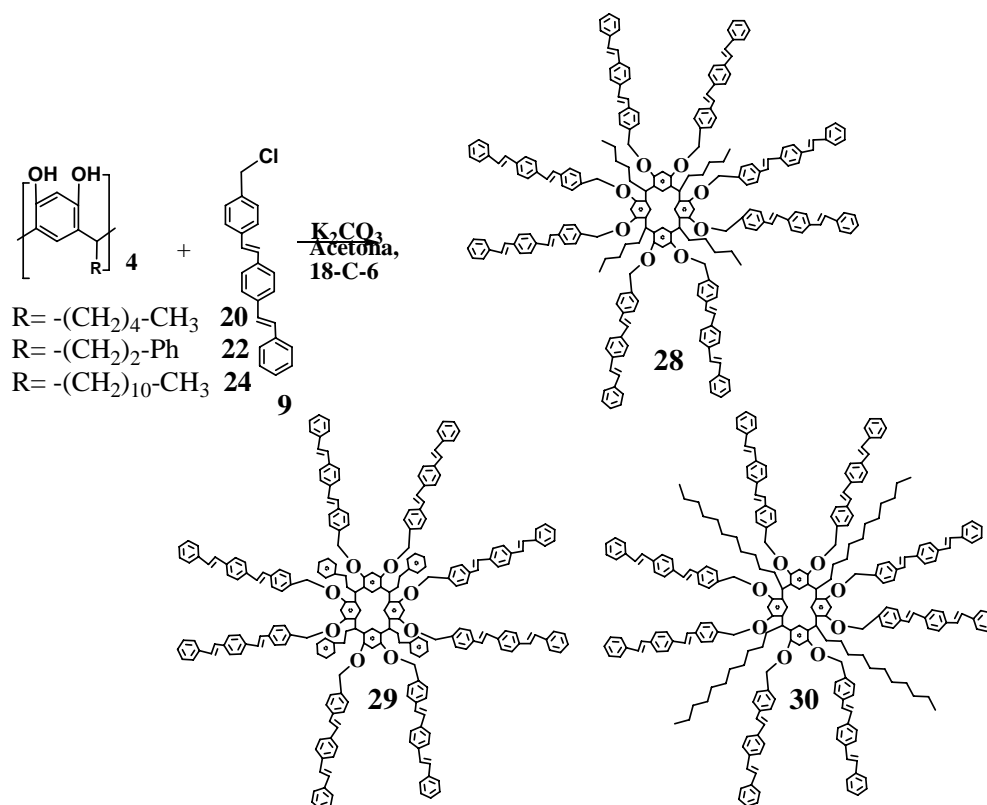
MALDI TOF: 2641 m/z.

Análisis elemental teórico para C₁₉₂H₂₀₈O₈: C 87.25%, H 7.93%, encontrado: C 88.25, H 7.92 %.

5.5.2. Síntesis de dendrímeros tipo estrella de segunda generación 28-30

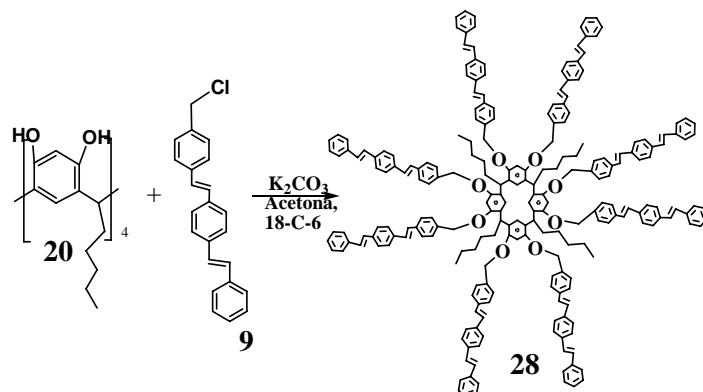
Metodología General

Se colocaron (2.4 mmol) del 1-(clorometil)-4-((*E*)-4-(*E*)-estirilestiril)bencono (**9**), (3.6 mmol) de carbonato de potasio y (2.12 mmol) del 18-corona-6 en acetona seca (80 mL), la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 20 min. Posteriormente se adicionaron (0.3 mmol) del macrociclo **20**, **22** ó **24** disuelto en acetona seca (40 mL), la adición se realizó gota a gota. La mezcla reaccionante se dejó por 7 días bajo las mismas condiciones y fue monitoreada constantemente. Finalmente, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, formándose un precipitado, el cual fue filtrado. El filtrado fue evaporado y secado bajo presión reducida. El residuo fue disuelto en dietiléter y lavado 3 veces con una solución acuosa de Na₂CO₃ al 5 %. La capa orgánica fue evaporada a sequedad y reprecitada con una mezcla de diclorometano-metanol.



Dendrímtero de segunda generación (28)

Polvo de color café, 0.84 g (90% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 28:

UV-Vis CH_2Cl_2 (nm): 243, 296, 359.

IR (KBr, cm^{-1}): 3422, 3025, 2925, 2862, 1693, 1659, 1613, 1497, 1461, 1353, 1289, 1247, 1107, 962, 901, 834, 753, 693.

1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm): 0.89 (br, 12H, CH_3), 1.25 (br, 24H, CH_2), 2.19 (br, 8H, CH_2), 3.59 (br, 16H, CH_2-O), 4.33 (t, 4H, CH, $J=1.5$ Hz), 6.13 (br, 4H, Ar), 7.12 (br, 32H, CH=), 7.26-7.38 (m, 76H, Ar), 7.52 (br, 32H, Ar).

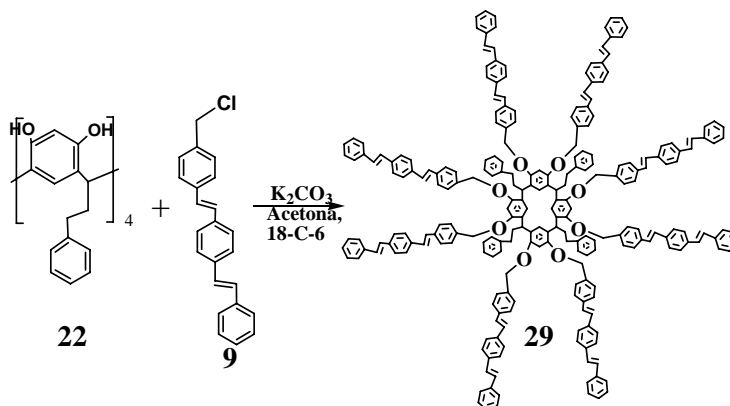
^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm): 13.5 (CH_3), 22.2 (CH_2), 27.6 (CH_2), 28.7 (CH_2), 31.6 (CH), 69.4 (CH_2-O), 125.9 (CH=), 126.3 (Ar), 126.7 (Ar), 127.1 (Ar), 127.6 (Ar), 128.2 (Ar), 136.0 (Ar_{ipso}), 136.5 (Ar_{ipso}), 136.7 (Ar_{ipso}), 156.3 (Ar-O)

MALDI TOF: 3122 m/z.

Análisis elemental teórico para $C_{232}H_{208}O_8$: C, 89.19, H 6.71 %. Encontrado: C 89.19, H 6.72 %.

Dendrímtero de segunda generación (29)

Polvo de color café-rojizo, 0.9 g con (92% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 29:

UV-Vis CH₂Cl₃ (nm): 243, 297, 359.

IR (KBr, cm⁻¹): 3391, 3026, 2919, 1662, 1450, 1386, 1301, 1250, 1164, 1106, 960, 845, 751, 669, 592.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 2.63 (an, 16H, CH₂), 3.51 (an, 16H, CH₂-O), 4.56 (an, 4H, CH), 6.32 (an, 4H, Ar), 6.92 (an, 32H, CH=), 7.12-7.54 (m, 128H, Ar).

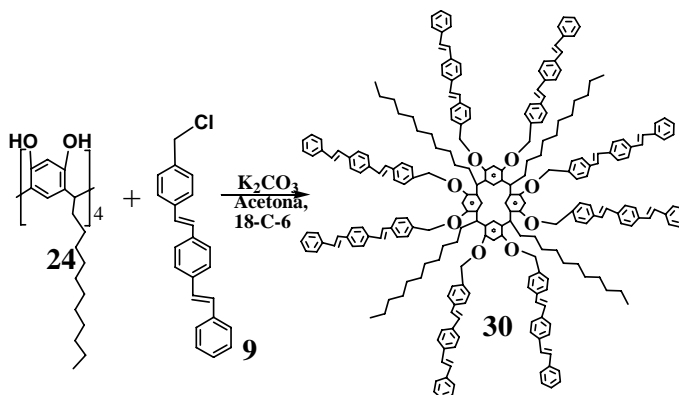
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 31.6 (CH), 34.2 (CH₂), 69.9 (CH₂-O), 122.0 (Ar), 125.6 (Ar), 126.5 (Ar), 126.8 (Ar), 128.3 (CH=), 130.8 (Ar), 136.6 (Ar_{ipso}), 137.3 (Ar_{ipso}), 142.9 (Ar_{ipso}), 152.6 (Ar-O).

MALDI TOF: 3257 m/z.

Análisis elemental teórico para C₂₄₄H₂₀₀O₈: C 89.89, H 6.18%, encontrado C 89.89, H 6.16 %

Dendrímero de segunda generación (30)

Polvo de color café, 0.93 g (90% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 30:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 243, 359.

IR (KBr, cm⁻¹): 3381, 3081, 3025, 2924, 2852, 1599, 1512, 1462, 1418, 1291, 1180, 1108, 826, 752, 691, 548, 477.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 0.85 (an, 12H, CH₃), 1.25 (an, 72H, CH₂), 2.11 (an, 8H, CH₂), 3.60 (an, 16H, CH₂-O), 4.33 (an, 4H, CH), 6.13 (an, 4H, Ar), 7.12 (an, 32H, CH=), 7.26-7.52 (m, 108H, Ar).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 13.5 (CH₃), 22.1 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 31.9 (CH), 70.0 (CH₂-O), 125.9 (Ar), 126.4 (CH=), 126.8 (Ar), 128.6 (Ar), 135.6 (Ar_{ipso}), 136.8 (Ar_{ipso}), 155.4(A-O).

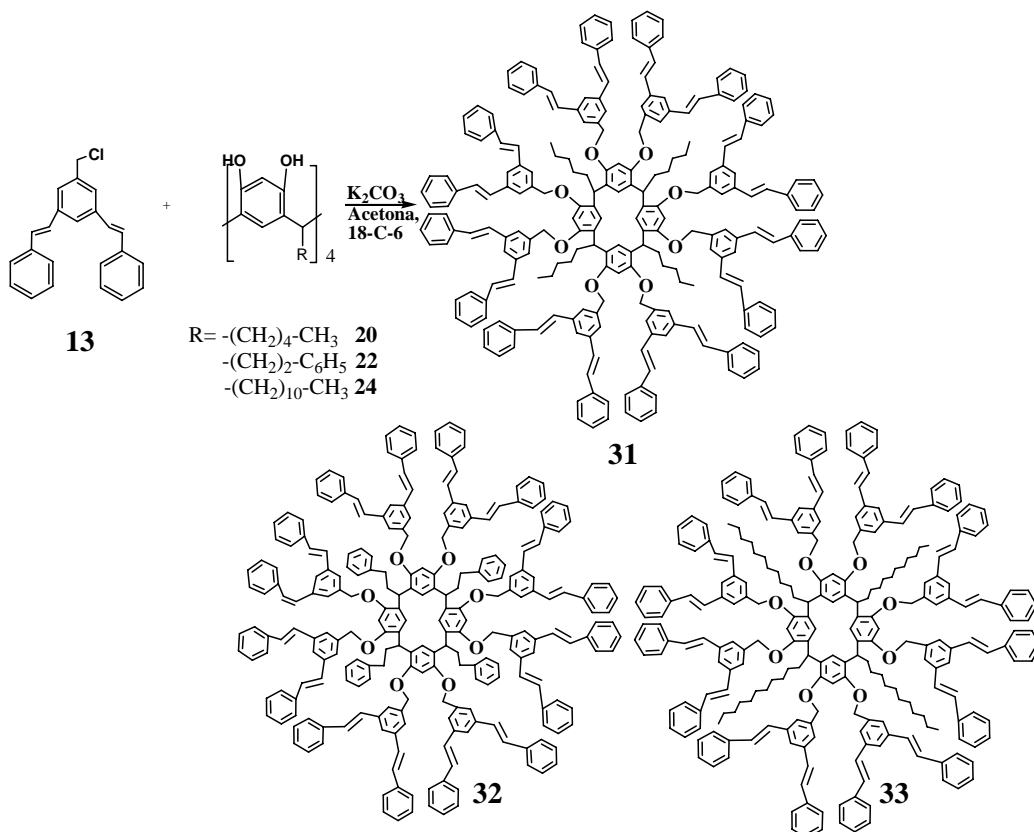
MALDI TOF: 3458 m/z.

Análisis elemental teórico para $C_{256}H_{256}O_8$: C 88.85, H 7.46 %, encontrado: C 89.87, H 7.46%.

5.6.1. Síntesis de dendrímeros tipo cascada de primera generación 31-33.

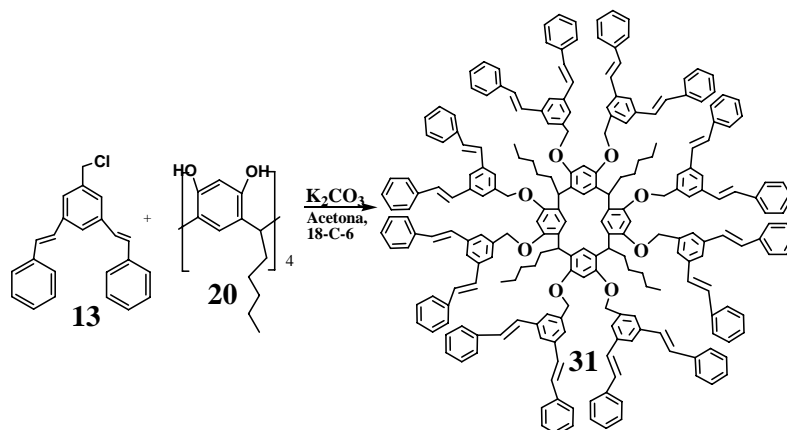
Metodología General

Se colocaron (1.8 mmol) del 1-(clorometil)-(E,E)-3,5-di(estiril)benceno (**13**), carbonato de potasio (3.6 mmol) y (2.12 mmol) del 18-corona-6 en acetona seca (80 mL), la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 20 min. Posteriormente se adicionaron (0.225 mmol) del macrociclo **20**, **22** ó **24** disuelto en acetona seca (40 mL) la adición se realizó gota a gota. La mezcla reaccionante se dejó por 7 días bajo las mismas condiciones y fue monitoreada constantemente. Finalmente, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, formándose un precipitado el cual fue filtrado. El filtrado fue evaporado y secado bajo presión reducida. El residuo fue disuelto en dietiléter y lavado 3 veces con una solución acuosa de Na_2CO_3 al 5 %. La capa orgánica fue evaporada a sequedad y reprecipitada con una mezcla de diclorometano-metanol.



Dendrímero de primera generación (31)

Polvo de color café, 0.63 g (91% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 31:

UV-Vis CH_2Cl_2 (nm): 242,5; 302; 391.

IR (KBr, cm^{-1}): 3430, 3026, 2924, 2853, 1780, 1703, 1596, 1494, 1456, 1173, 1107, 961, 750, 694.

1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm): 0.68 (t, 12H, CH_3 , $J=4.5$ Hz), 1.23 (an. 16H, CH_2), 2.02 (an, 16H, CH_2), 4.66 (m, 4H, CH), 4.93 (m, 16H, CH_2-O), 6.65 (s, 4H, Ar), 6.84 (d, 32H, $CH=$, $J=16.8$ Hz), 7.15-7.5 (an, 108 H, Ar).

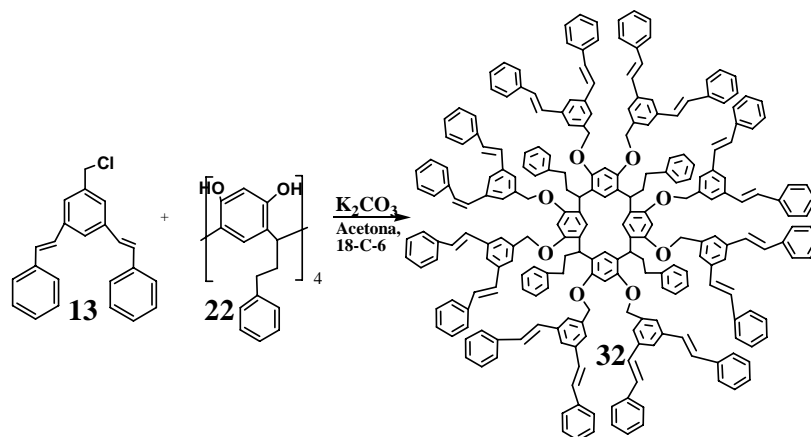
^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm): 14.0 (CH_3), 22.7 (CH_2), 32.3 (CH_2), 34.6 (CH), 69.9 (CH_2-O), 123.5 (Ar), 124.0 (Ar), 124.7 (Ar), 126.5 (Ar), 127.5 ($CH=$), 128.2 (Ar), 128.5 (Ar), 137.1 (Ar_{ipso}), 137.4 (Ar_{ipso}), 138.0 (Ar_{ipso}), 155.1 (Ar-O)

Electrospray (m/z): 3121

Análisis elemental teórico para $C_{232}H_{208}O_8$: C 89.19, H 6.71 %, encontrado: C 89.20, H 6.71 %.

Dendrímero de primera generación (32)

Polvo de color café-rojizo, 0.66 g (91% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 32:

UV-Vis CH₂Cl₃ (nm): 241,5; 301,5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3429, 3025, 2925, 2861, 1943, 1798, 1597, 1494, 1452, 1376, 1294, 1180, 1105, 959, 749, 692, 534.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 2.38 (an, 8H, CH₂), 2.77 (an, 8H, CH₂), 4.75(m, 16H, CH₂-O), 5.10 (t, 4H, CH, *J*=7 Hz), 6.83 (d, 4H, Ar, *J*=5.6 Hz), 7.00 (s, 4H, Ar), 7.15 (an, 32H, CH=), 7.19-7.52 (m, 124 H, Ar).

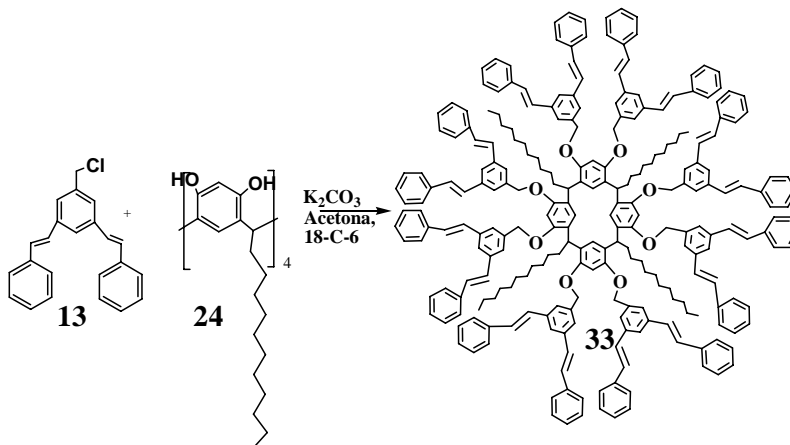
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 35.0 (CH), 36.3 (CH₂), 37.1 (CH₂), 70.0 (CH₂-O), 70.8 (CH₂-O), 123.5 (Ar), 124.7 (Ar), 125.3 (Ar), 126.5 (CH=), 127.0 (Ar), 127.5 (Ar), 128.1 (Ar), 128.2 (Ar), 128.6 (Ar), 128.8 (Ar), 129.2 (Ar), 137.0 (Ar), 137.4 (Ar_{ipso}), 137.9 (Ar_{ipso}), 142.5 (Ar_{ipso}), 155.2 (Ar-O).

Electrospray (*m/z*): 3260

Análisis elemental teórico para C₂₄₄H₂₀₀O₈: C, 89.89, H, 6.18 %. Encontrado: C, 89.90, H, 6.17 %.

Dendrímero de primera generación (33)

Polvo de color café, 0.66 g (85% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 33:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 242,5; 301,5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3446, 3055, 3025, 2860, 1623, 1596, 1495, 1453, 1400, 1279, 1180, 1110, 1020, 959, 832, 749, 692.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 0.87 (an, 12H, CH₃), 1.23 (an, 56H, CH₂), 1.68 (s, 8H, CH₂), 2.07 (m, 16H, CH₂), 4.76 (s, 4H, CH), 4.96-5.32 (m, 16H, CH₂-O), 6.18 (an, 4H, Ar), 6.86-7.01 (m, 4H, Ar), 7.05 (d, 16H, CH=, *J*=16.2 Hz), 7.14 (d, 16H, CH=, *J*=16.5 Hz), 7.27-7.61 (m, 104H, Ar).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 14.0 (CH₃), 22.6 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.7 (CH₂), 31.9 (CH), 70.0 (CH₂-O), 112.0 (Ar), 118.0 (Ar), 124.3 (Ar), 126.5 (CH=), 127.5 (Ar), 127.7 (Ar), 128.0 (Ar), 128.6 (Ar), 130.2 (Ar), 136.8 (Ar_{ipso}), 137.1 (Ar_{ipso}), 138.1 (Ar), 138.8 (Ar_{ipso}), 155.3 (Ar-O).

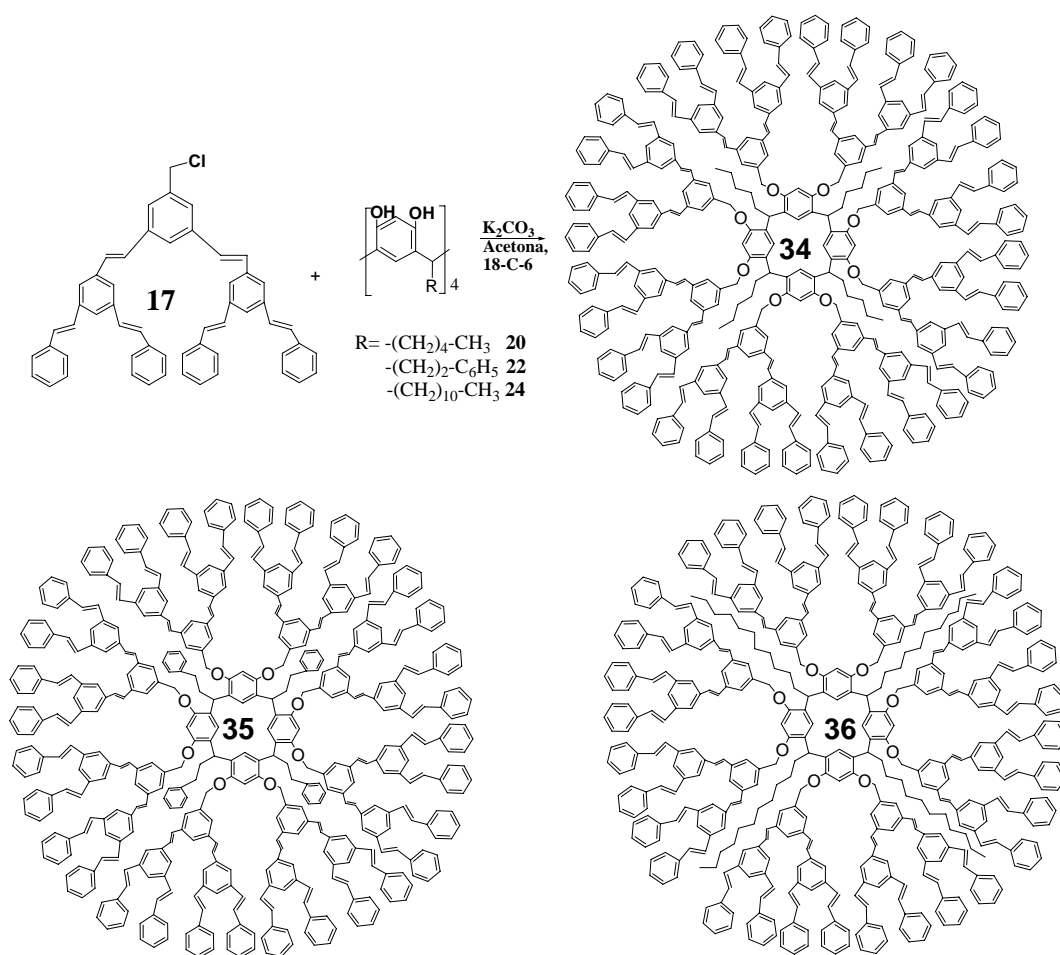
Electrospray (*m/z*): 3458

Análisis elemental teórico para C₂₅₆H₂₅₆O₈: C 88.85, H 7.46 % encontrado: C 88.85, H 7.44 %.

5.6.2. Síntesis de dendrímeros tipo cascada de segunda generación 34-3

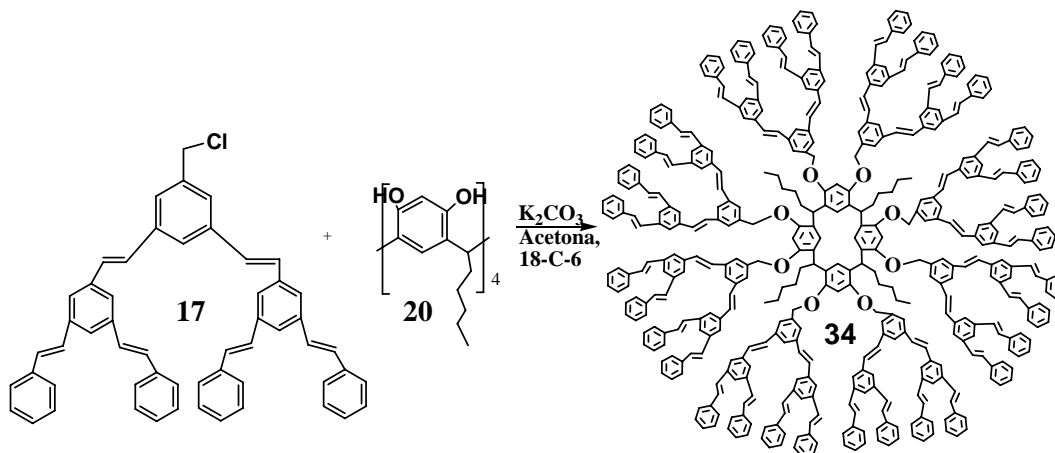
Metodología General

Se colocaron (0.81 mmol) de 5-(clorometil)-3,5-bis((*E*)-3,5-di(*E*)-estirilestiril) benceno (**17**), (3.6 mmol) de carbonato de potasio y (2.12 mmol) de 18-corona-6, en acetona seca (80 mL) la mezcla de reacción fue calentada a reflujo y colocada en agitación constante y en atmósfera de nitrógeno durante 20 min. Posteriormente los compuestos (**20**, **22**, **24**) (0.101 mmol) disueltos en acetona seca (40 mL) fueron adicionados gota a gota y reacción se dejó por 7 días. La mezcla de reacción fue enfriada, formándose un precipitado, el precipitado fue filtrado. El filtrado fue evaporado y secado bajo presión reducida. El residuo disuelto en dietiléter fue lavado con la solución acuosa de 5% Na₂CO₃ (3 veces). La capa orgánica fue secada y evaporada a sequedad y reprecitada con diclorometano-metanol.



Dendrímero de segunda generación (34)

Polvo de color café, 0.38 g (60% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 34:

UV-Vis CH_2Cl_2 (nm): 231.5, 315, 557.5.

IR (KBr, cm^{-1}): 3412, 3053, 3024, 2921, 2863, 1630, 1591, 1490, 1448, 1401, 1353, 1284, 1249, 1174, 1107, 1024, 958, 882, 837, 748, 692, 532, 490.

1H -RMN($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm): 0.89 (an, 12H, CH_3), 1.25 (an, 16H, CH_2), 2.17 (an, 16H, CH_2), 3.50 (an, 16H, CH_2-O), 4.35 (an, 4H, CH), 6.19 (an, 4H, Ar), 7.18 (s, 20 H, Ar), 7.22 (d, 96H, $CH=$, $J=14.4$ Hz), 7.29-7.55 (m, 216 H, Ar).

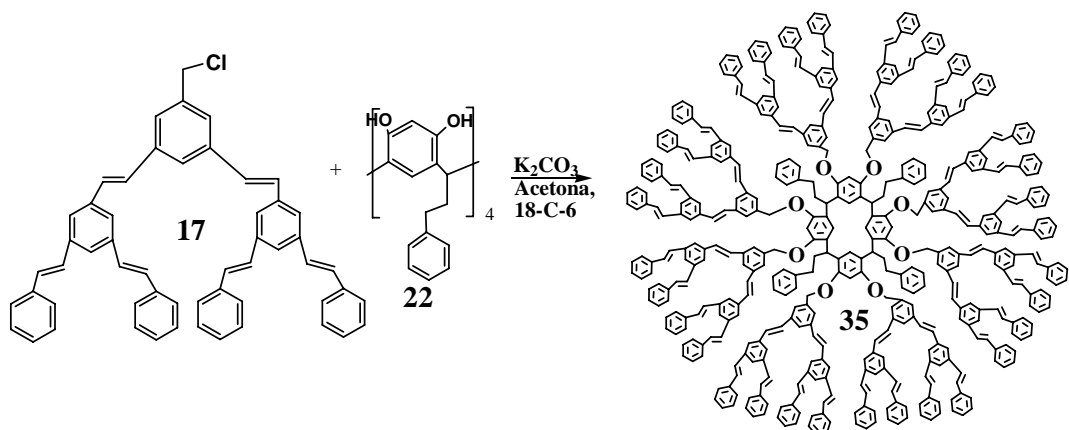
^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm): 14.7 (CH_3), 22.9 (CH_2), 29.2 (CH_2), 32.4 (CH), 69.9 (CH_2-O), 126.5 ($CH=$), 127.7 (Ar), 128.7 (Ar), 128.8 (Ar), 129.2 (Ar), 137.1 (Ar_{ipso}), 137.4 (Ar_{ipso}), 137.8 (Ar_{ipso}), 138.0 (Ar_{ipso}), 155.18 (Ar-O).

Electrospray (m/z): 6387.09

Análisis elemental teórico para $C_{488}H_{400}O_8$: C 91.69, H 6.31%. Encontrado: C 91.59, H 6.40 %.

Dendrímero de segunda generación (35)

Polvo de color café-rojizo, 0.42 g (65% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 35:

UV-Vis CH_2Cl_2 (nm): 217, 231, 315, 564.

IR (KBr, cm^{-1}): 3431, 3055, 3025, 2969, 2930, 1701, 1627, 1591, 1492, 1449, 1359, 1329, 1295, 1253, 1214, 1176, 1105, 1074, 1025, 958, 909, 881, 836, 782, 748, 692, 532, 492.

1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm): 2.15 (an, 8H, CH_2), 2.60 (an, 8H, CH_2), 3.36-3.76(m, 16H, CH_2 -O), 4.53(an, 4H, CH), 6.25 (an, 4H, Ar), 7.00 (an, 4H, Ar), 7.15 (d, 96H, CH=, $J=14.7$ Hz), 7.21-7.53 (m, 244 H, Ar), 7.67 (an, 8H, Ar).

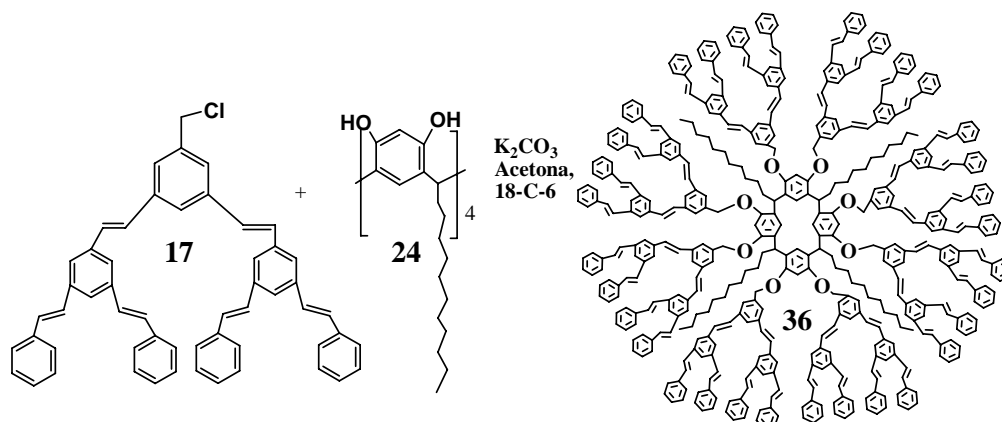
^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm): 29.2 (CH_2), 31.6 (CH_2), 35.2 (CH), 69.4 (CH_2 -O), 69.8 (CH_2 -O), 123.9 (Ar), 126.5 (CH=), 127.7 (Ar), 128.3 (Ar), 128.7 (Ar), 129.2 (Ar), 137.1 (Ar), 137.6 (Ar_{ipso}), 137.8 (Ar_{ipso}), 138.0 (Ar_{ipso}), 138.5 (Ar_{ipso}), 155.2 (Ar-O).

Electrospray (m/z): 6523

Análisis elemental teórico para $C_{500}H_{392}O_8$: C 91.99, H 6.05 % encontrado: C 91.85, H 6.14 %.

Dendrímero de segunda generación (36)

Polvo de color café, 0.47 g (70% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 36:

UV-Vis CH_2Cl_2 (nm): 231, 315, 544.

IR (KBr, cm^{-1}): 3376, 3079, 3056, 3025, 2923, 2853, 1655, 1591, 1489, 1445, 1379, 1254, 1164, 1107, 1072, 1022, 958, 881, 839, 783, 747, 691, 532, 491.

1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm): 0.87 (an, 12H, CH_3), 1.25 (an, 64H, CH_2), 2.16 (m, 16H, CH_2), 3.44 (an, 16H, CH_2-O), 4.63 (s, 4H, CH), 7.18 (an, 40H, Ar), 7.24 (an, 96H, CH=), 7.28-7.57 (m, 208H, Ar).

^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm): 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.7 (CH_2), 31.9 (CH), 69.9 (CH_2-O), 123.9 (Ar), 126.5 (CH=), 127.7 (Ar), 128.2 (Ar), 128.7 (Ar), 129.3 (Ar), 137.1 (Ar_{ipso}), 137.5 (Ar_{ipso}), 137.6 (Ar_{ipso}), 138.0 (Ar_{ipso}), 155.3 (Ar-O).

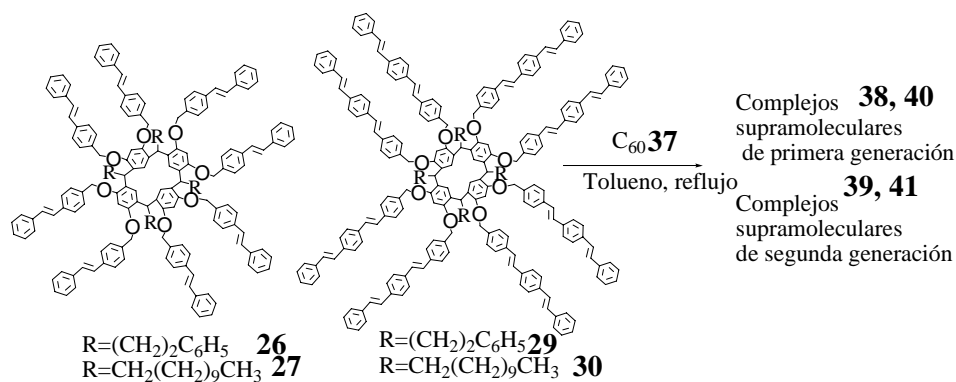
Electrospray (m/z): 6723.46

Análisis elemental teórico para $C_{512}H_{448}O_8$: C 91.39, H 6.71 %, encontrado: C 91.37, H 6.81 %.

5.7. Complejos supramoleculares

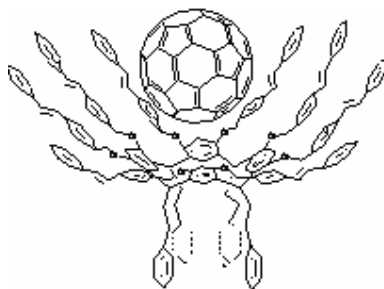
Metodología General

Inicialmente se colocó 0.1 g (0.138 mmol) de fulereno C_{60} **37** en 100 mL tolueno a reflujo por espacio de media hora, después se adicionó 0.138 mmol del dendrímero **26**, **27** ó **29**, **30**. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante y a reflujo durante 7 días observándose la formación de un precipitado de color café. El precipitado se filtró y el sólido fue cuidadosamente lavado con pequeñas porciones de tolueno para remover las trazas de fulereno libre y del dendrímero, obteniéndose los complejos **38**, **40** y **39**, **41** con rendimientos del 40 y 45 %, respectivamente.



Complejo supramolecular (**38**)

Polvo de color café 0.18g (40 % de rendimiento).



Datos espectroscópicos del complejo supramolecular **38**:

UV-Vis (estado sólido) nm: 249, 365.

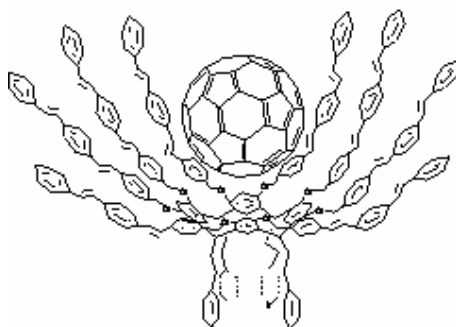
IR (KBr, cm⁻¹): 3430, 2927, 3055, 3024, 2916, 2862, 1602, 1494, 1426, 1288, 1178, 1104, 1014, 959, 807, 747, 694, 574, 524.

^{13}C CP-MAS RMN δ_c (ppm): 35.34 (CH, CH₂), 69.37 (CH₂-O), 102.50 (Ar), 127.99 (CH=, Ar), 136.54 (Ar), 143.52 (Ar, C₆₀), 156.28 (Ar-O).

Análisis elemental teórico para C₂₄₀H₁₅₂NaO₈: C 90.45, H 4.81 %. Encontrado: C 90.47, H 4.81 %.

Complejo supramolecular (39)

Polvo de color café, 0.19 g (45 % de rendimiento).



Datos espectroscópicos del complejo supramolecular 39

UV-Vis (estado sólido) nm: 249, 365.

IR (KBr, cm⁻¹): 3406, 3026, 2919, 2620, 1628, 1403, 1373, 1104, 1005, 967, 831, 749, 701, 573, 524.

^{13}C CP-MAS RMN δ_c (ppm): 33.64 (CH, CH₂), 69.76 (CH₂-O), 128.62 (CH=, Ar), 135.55 (Ar), 143.44 (Ar, C₆₀), 161.16 (Ar-O).

Análisis elemental teórico para C₃₀₄H₂₀₀NaO₈: C 91.72, H 5.06 %. Encontrado: C 91.70, H 5.08 %.

Complejo supramolecular (40)

Polvo de color café, 0.18 g (40% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del complejo supramolecular 40

IR (KBr, cm^{-1}): 3186, 2924, 2853, 2728, 1654, 1452, 1377, 1180, 1120, 980, 835, 702, 666, 576, 525.

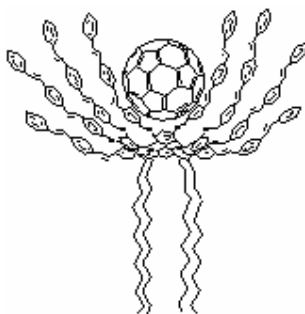
^1H -RMN (C_6D_6), δ (ppm): 0.96 (an, 12H, CH_3), 1.33, 1.86, 2.36 (an, 72H, CH_2), 2.67 (an, 8H, CH_2), 3.98 (m, 4H, CH), 4.44 (an, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$) 5.83 (an, 16H, CH=), 6.91 (an, 4H, Ar), 6.36-7.80 (m, 76H, Ar).

^{13}C RMN (C_6D_6), δ (ppm): 14.36 (CH_3), 23.07 (CH_2), 30.07 (CH_2), 31.29 (CH_2), 32.32 (CH), 69.75, ($\text{CH}_2\text{-O}$), 126.10 (Ar), 127.02 (Ar), 127.51 (CH=), 136.67 (Ar), 139.86 (C_{60}), 149.43 (Ar_{ipso}) 153.07 (Ar-O).

^{13}C RMN CP-MAS δ (ppm): 14.21 (CH_3), 22.88 (CH_2), 30.00 (CH_2), 39.41 (CH), 72.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 107.22 (Ar), 128.84 (CH= , Ar), 136.24 (Ar), 143.34 (C_{60}), 141.24 (Ar_{ipso}), 159.16 (Ar-O)

Complejo supramolecular (41)

Polvo de color café, 0.19 g (45% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del complejo supramolecular 41

IR (KBr, cm^{-1}): 3396, 3025, 2924, 2853, 1623, 1497, 1458, 1354, 1253, 1108, 963, 831, 752, 693.

^1H -RMN (C_6D_6), δ (ppm): 0.93 (br, 12H, CH_3), 1.31, 1.59 (br, 72H, CH_2), 2.71 (br, 8H, CH_2), 3.96-3.98 (m, 4H, CH), 4.98 (br, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$) 5.83 (br, 32H, CH=), 6.55 (br, 4H, Ar), 6.93-7.69 (m, 108H, Ar).

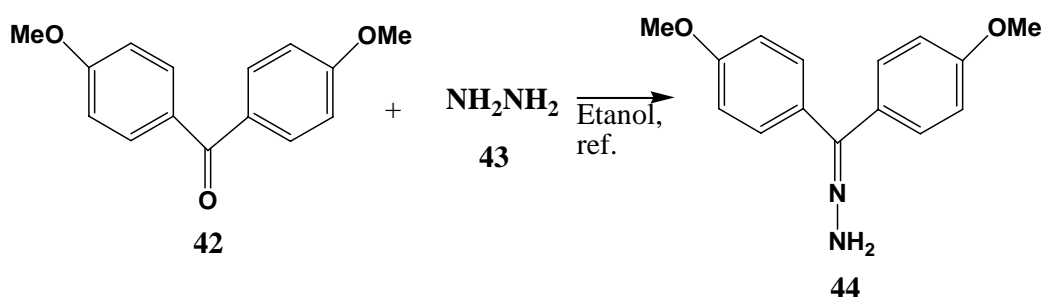
^{13}C RMN (C_6D_6), δ (ppm): 13.35 (CH_3), 22.15, 29.89 (CH_2), 30.29 (CH_2), 32.38 (CH_2), 34.44 (CH), 69.22, 70.27 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 104.47 (Ar), 122.98 (Ar), 127.69 (CH=), 137.25 (Ar), 143.28 (C_{60}), 145.23 (Ar_{ipso}), 153.06 (Ar-O).

^{13}C RMN CP-MAS δ (ppm): 14.35 (CH_3), 23.06 (CH_2), 30.13 (CH_2), 32.23 (CH_2), 37.04 (CH), 72.00 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 103.16 (Ar), 125.34 (Ar), 127.08 (CH= , Ar), 141.24 (Ar_{ipso}), 143.33 (C_{60}), 153.88 (Ar-O).

5.8. Síntesis de los derivados del fulereno

bis(4-metoxifenil)metilen hidrazina (**44**)

La mezcla de 2 g (8.26 mmol) de bis(4-metoxifenil)metanona (**42**) y 1 mL (17 mmol) de hidrazina (**43**) en etanol (30 mL) fue calentada a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 72 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, mezcla fue enfriada y el precipitado fue filtrado. El filtrado fue evaporado y secado bajo presión reducida y lavado varias veces con hexano. Después el producto se secó bajo presión reducida, obteniéndose un polvo de color blanco 1.9 g (90% de rendimiento).



Datos espectroscopicos del compuesto **44**:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 277.

IR (KBr, cm⁻¹): 3371, 3281, 3212, 3060, 3014, 2964, 2913, 2838, 2541, 2484, 2035, 1899, 1607, 1510, 1460, 1336, 1298, 1245, 1174, 1026, 957, 839, 679, 600, 462.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 3.80 (s, 3H, O-CH₃), 3.87 (s, 3H, O-CH₃), 5.25 (an, 2H, NH₂), 6.83 (d, 2H, Ar, *J*=8 Hz), 7.04 (d, 2H, Ar, *J*=8 Hz), 7.24 (d, 2H, Ar, *J*=8 Hz), 7.42 (d, 2H, Ar, *J*=10 Hz).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 55.2 (-CH₃), 113.4 (Ar), 114.6 (Ar), 124.7 (Ar), 128.0 (Ar), 130.2 (Ar), 131.4 (Ar), 150.1 (C=N), 159.8 (Ar-O).

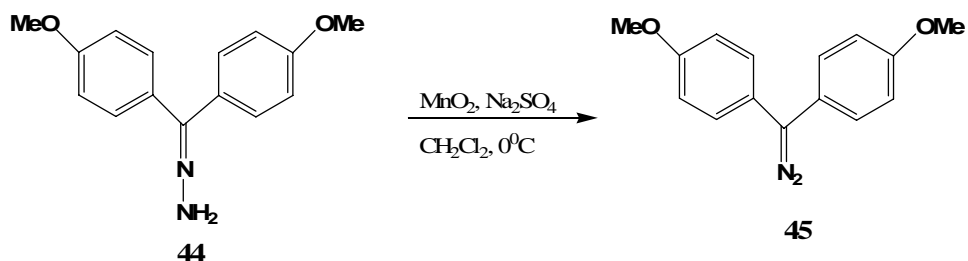
IC-Ms (m/z): 256

Análisis elemental teórico para C₁₅H₁₆O₂N₂: C 70.26, H 6.29 %.

4,4'(diazometilen)bis(metoxibenceno) (**45**)

Se colocaron 1.1 g (4.4 mmol) de bis(4-metoxifenil)metilen hidrazina (**44**), 0.62 g (4.4 mmol) de Na₂SO₄ y 0.75 g (8.8 mmol) de MnO₂ en 12 mL de CH₂Cl₂ a 0 °C, en agitación constante durante 1 h a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la

ausencia del compuesto (44), se filtró. El filtrado fue evaporado y secado a presión reducida y lavado varias veces con diclorometano. Después el producto se secó, obteniéndose un polvo de color morado 1 g (90% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 45:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 230, 260, 297.

IR (KBr, cm⁻¹): 3147, 3062, 3013, 2953, 2934, 2905, 2834, 2028, 1895, 1647, 1605, 1509, 1443, 1247, 1178, 1113, 1027, 936, 828, 779, 610, 543.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 3.82 (s, 6H, O-CH₃), 6.94 (d, 4H, Ar, *J*=10.0 Hz), 7.17 (d, 4H, Ar, *J*=10.0 Hz).

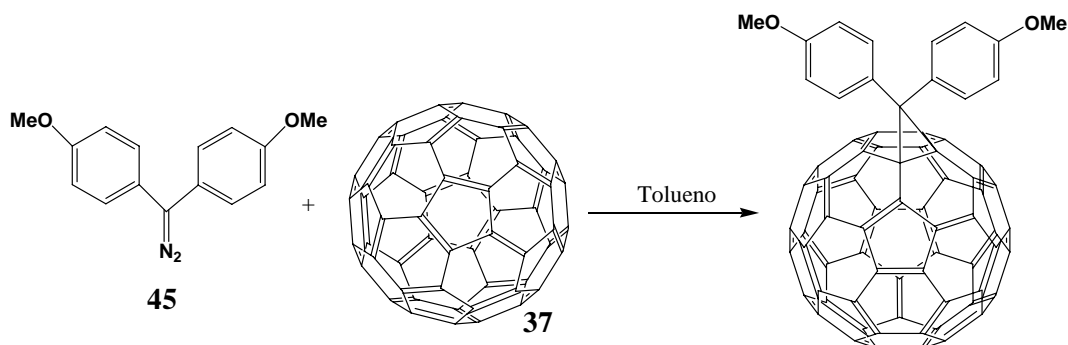
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 55.0 (-CH₃), 55.3 (-CH₃), 100.1 (C-N₂), 113.0(Ar), 113.4 (Ar), 114.7 (Ar), 121.5 (Ar), 126.5 (Ar), 132.2 (Ar), 132.5 (Ar), 136.8 (Ar), 157.7 (O-CH₃).

IC-Ms (*m/z*): 254

Análisis elemental teórico para C₁₅H₁₄O₂ N₂: C 70.85, H 5.55 %.

Funcionalización del Fullereno C₆₀ con el compuesto (45) para obtener el compuesto (46)

Se disolvieron 0.366 g (0.5 mmol) de fullereno C₆₀ (37) en 50 mL de tolueno, la disolución se colocó a reflujo y agitación constante durante 1 h. Después la disolución se enfrió hasta temperatura ambiente y posteriormente se adicionaron 0.129 g (0.5 mmol) de 4,4'-(diazometilen)bis(metoxibenceno) (45). La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes se paro la reacción. Se evaporó el disolvente y el sólido resultante fue purificado en columna cromatográfica (alumina Merck 70-230), usando como eluyente benceno-hexano 10:90, obteniéndose un polvo de color café 0.29 g (60 % de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 46:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 262, 330.

IR (KBr, cm⁻¹): 3435, 3032, 2995, 2902, 2832, 1605, 1507, 1457, 1298, 1247, 1176, 1033, 904, 820, 729, 646, 580, 524.

¹**H-RMN** (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 3.88 (s, 6H, O-CH₃), 6.95 (d, 2H, Ar, *J*=2.1Hz), 6.97 (d, 2H, Ar, *J*=2.1Hz), 7.77 (d, 2H, Ar, *J*=2.1Hz), 7.78 (d, 2H, Ar, *J*=2.1Hz).

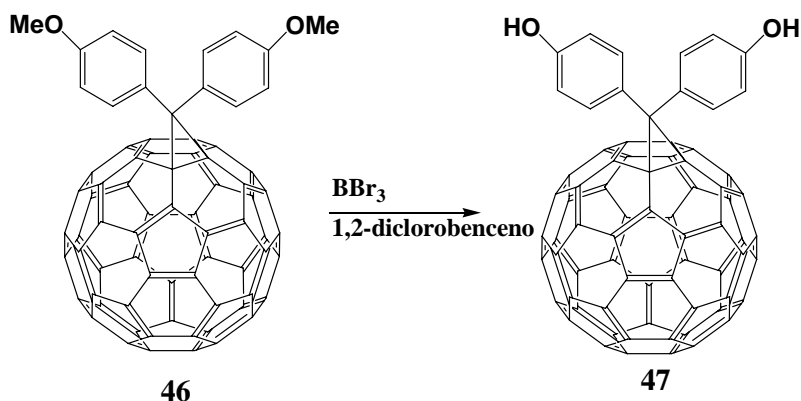
¹³**C-RMN** (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 45.2 (C), 55.0 (CH₃), 55.2 (CH₃), 65.3 (C₆₀), 65.7 (C₆₀), 113.0 (Ar), 113.4 (Ar), 114.7 (Ar), 121.5 (Ar), 126.5 (Ar), 132.2 (Ar), 132.5 (Ar), 134.5 (C₆₀), 136.8 (Ar), 137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5 (C₆₀), 158.2 (Ar, O-CH₃), 159.1 (Ar, O-CH₃).

FAB+ (m/z): 946.

Análisis elemental teórico para C₇₅H₁₄O₂: C 95.13, H 1.49 %.

Obtención del compuesto (47) (reacción de demetilación)

Se disolvió 0.25 g (0.264 mmol) del compuesto (46) en 100 mL de 1,2 diclorobenceno y se añadió 1 mL (0.264 mmol) de BBr₃, la mezcla se colocó en agitación constante durante 1 h a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia del compuesto (46), se evaporó el disolvente. La mezcla fue disuelta en diclorometano y reprecitada con hexano. La mezcla se filtró, obteniéndose un polvo de color café 0.23 g (95% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 47:

UV-Vis CH₂Cl₂ (nm): 250.

IR (KBr, cm⁻¹): 3408, 3219, 3032, 2922, 2850, 1607, 1508, 1429, 1300, 1249, 1175, 1106, 1036, 823, 739, 577, 553, 525, 483.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 4.94 (an, 2H, -OH), 6.93 (d, 2H, Ar, *J*=2.1Hz), 6.97 (d, 2H, Ar, *J*=2.1Hz), 7.77 (d, 2H, Ar, *J*=2.1Hz), 7.78 (d, 2H, Ar, *J*=2.1Hz).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 45.2 (-C), 65.3 (C₆₀), 65.7 (C₆₀), 113.0 (Ar), 113.4 (Ar), 114.7 (Ar), 121.5 (Ar), 126.5 (Ar), 132.2 (Ar), 132.5 (Ar), 134.5 (C₆₀), 136.8 (Ar), 137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5 (C₆₀), 160.2 (Ar, -OH), 161.1 (Ar, -OH).

FAB+ (m/z): 918.

Análisis elemental teórico para C₇₃H₁₀O₂: C 95.42, H 1.10%.

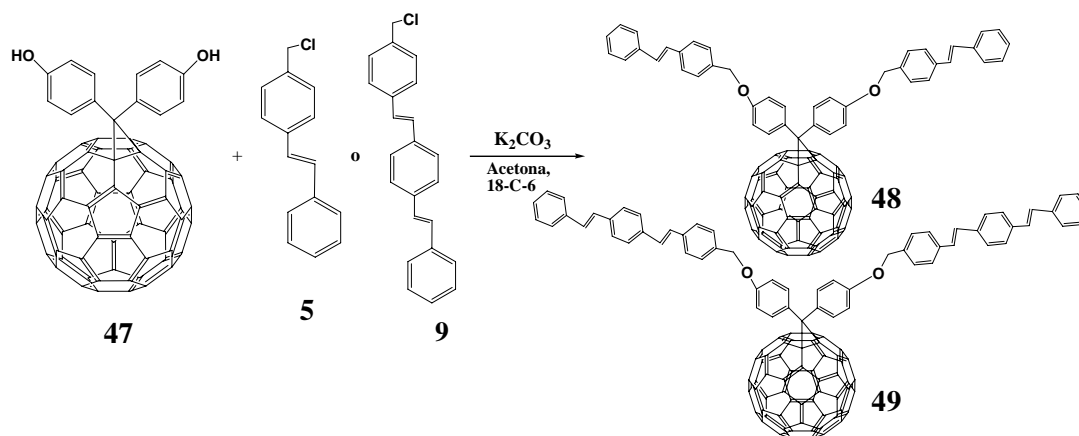
5.9. Síntesis de los fuleren-dendrimeros

Metodología general

Se colocaron 0.05 g (0.054 mmol) del compuesto **47**, carbonato de potasio 0.1 g (0.72 mmol) y 18-corona-6 0.11 g (0.42 mmol) en acetona seca (20 mL), la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante en atmósfera de nitrógeno durante 20 min. Posteriormente se adicionaron (0.108 mmol) del dendrón activado **5** ó **9**; **13** ó **17**, disuelto en acetona seca (40 mL) la adición se realizó gota a gota. La mezcla reaccionante se dejó por 7 días bajo las mismas condiciones y fue monitoreada constantemente. Finalmente, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente formándose un precipitado el cual fue filtrado. El filtrado fue evaporado y

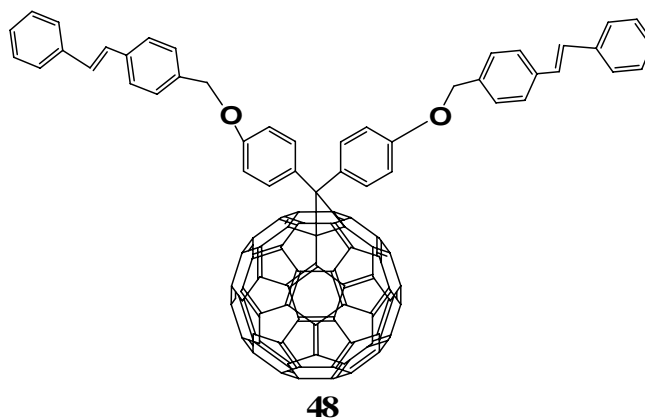
secado bajo presión reducida. El residuo fue disuelto en dietiléter y lavado 3 veces con una solución acuosa de Na_2CO_3 al 5 %. La capa orgánica fue evaporada a sequedad y reprecipitada con una mezcla de diclorometano-hexano.

5.9.1. Síntesis de fuleren-dendrimeros con cadenas tipo estrella



Fuleren-dendrímtero (48)

Polvo de color café, 0.053 g (72% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 48

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz, δ ppm): 3.59 (an, 4H, CH_2), 7.12 (an, 4H, $\text{CH}=\text{}$), 7.27-7.33 (an, 10H, Ar), 7.43-7.51 (an, 8H, Ar), 7.54-7.67 (an, 8H, Ar).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ ppm): 45.3 (-C), 65.3 (C_{60}), 65.7 (C_{60}), 69.0 (O- CH_2), 113.0 (Ar), 113.4 (Ar), 114.7 (Ar), 121.5 (Ar), 126.5 (Ar), 126.5 (Ar), 126.8 (Ar), 127.8 ($\text{CH}=\text{}$), 128.0 (Ar), 128.7 (Ar), 129.5 (Ar), 130.1 (Ar), 132.2, 132.5, 134.5, 136.8,

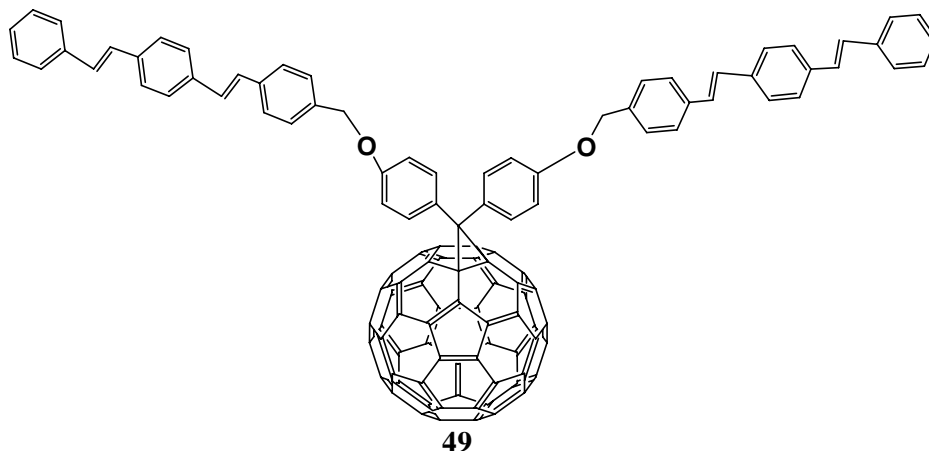
137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5 (C₆₀), 155.4 (Ar-O), 155.7 (Ar-O).

FAB+ (m/z): 1303.

Análisis elemental teórico para C₁₀₃H₃₄O₂: C 94.92, H 2.63%.

Fuleren-dendrímico (49)

Polvo de color café, 0.064 g (77% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 49

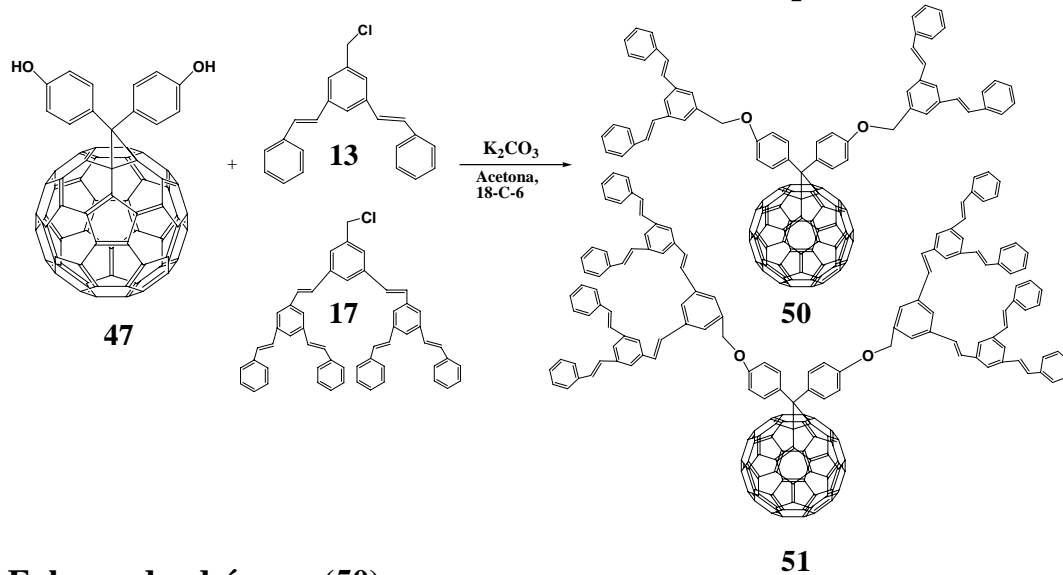
¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 3.62 (an, 4H, CH₂), 7.14 (an, 8H, CH=), 7.25-7.34 (an; 10H, Ar), 7.45-7.59 (an, 16H, Ar), 7.65-7.73 (an, 8H, Ar).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 45.4 (-C), 65.3 (C₆₀), 65.7 (C₆₀), 69.5 (O-CH₂), 113.0 (Ar), 113.4 (Ar), 114.7 (Ar), 121.5 (Ar), 126.5 (Ar), 127.8 (CH=), 128.6 (Ar), 128.9 (Ar), 136.8 (Ar), 137.0 (Ar), 132.2, 132.5, 134.5, 136.8, 137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5 (C₆₀), 155.4 (Ar-O), 155.7 (Ar-O).

FAB+ (m/z): 1507.

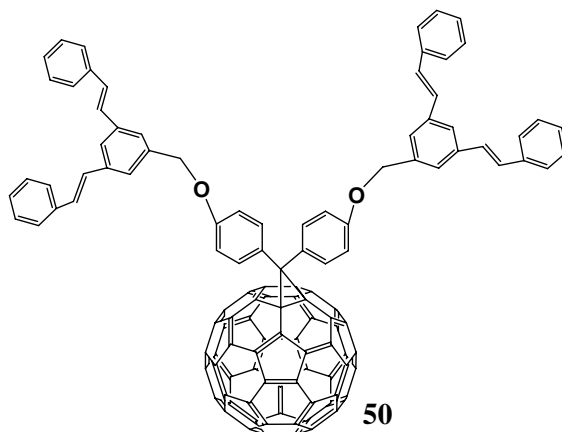
Análisis elemental teórico para C₁₁₉H₄₆O₂: C 94.80, H 3.08%.

5.9.2. Síntesis de fuleren-dendrimeros con cadenas tipo cascada



Fuleren-dendrimero (**50**)

Polvo de color café, 0.06 g (75% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto **50**

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 3.95 (an, 4H, CH₂), 7.16 (an, 8H, CH=), 7.23-7.52 (an; 20H, Ar), 7.55-7.59 (an, 6H, Ar), 7.61-7.64 (an, 8H, Ar).

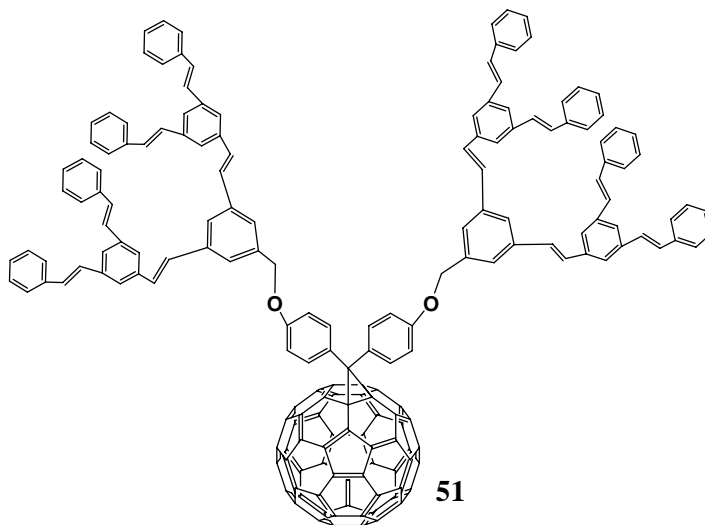
¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz, δ ppm): 45.4 (-C), 65.3 (C₆₀), 65.7 (C₆₀), 71.3 (O-CH₂), 113.0 (Ar), 113.4 (Ar), 114.7 (Ar), 121.5 (Ar), 126.5 (Ar), 127.8 (CH=), 129.6 (Ar), 136.9 (Ar), 137.1 (Ar), 137.4 (Ar), 132.2, 132.5, 134.5, 136.8, 137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5 (C₆₀), 151.4 (Ar-O), 152.6 (Ar-O).

FAB+ (m/z): 1507.

Análisis elemental teórico para C₁₁₉H₄₆O₂: C 94.80, H 3.08%.

Fuleren-dendrímero (51)

Polvo de color café 0.1 g (80% de rendimiento).



Datos espectroscópicos del compuesto 51

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz, δ ppm): 3.93 (an, 4H, CH_2), 7.19 (an, 24H, CH=), 7.31-7.48 (an, 40H, Ar), 7.55-7.59 (an, 18H, Ar), 7.63-7.66 (an, 8H, Ar).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ ppm): 45.4 (-C), 65.3 (C_{60}), 65.7 (C_{60}), 70.4 (O- CH_2), 113.0 (Ar), 113.4 (Ar), 114.7 (Ar), 121.5 (Ar), 123.9 (Ar), 124.3 (Ar), 124.8 (Ar), 125.9 (Ar), 127.2 (Ar), 127.8 (Ar), 128.2 (Ar), 128.4 (Ar), 128.7 (Ar), 129.4 (Ar), 137.1 (Ar), 137.7 (Ar), 138.1 (Ar), 138.3(Ar), 138.5 (Ar), 141.3 (Ar), 145.6 (Ar), 132.2, 132.5, 134.5, 136.8, 137.1, 137.6, 138.0, 138.1, 138.3, 138.9, 140.1, 140.5, 140.6, 140.8, 141.2, 141.8, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 143.1, 143.5, 143.8, 142.9, 144.2, 144.6, 145.1, 145.4, 147.4, 148.5 (C_{60}), 155.4 (Ar-O).

Electrospray (m/z): 2324.

Análisis elemental teórico para $\text{C}_{183}\text{H}_{94}\text{O}_2$: C 94.55, H 4.08%.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFIA

1. Kraft A., Grimsdale A. C., Holmes A. B., *Angew. Chem.*, **1998**, 37, 402.
2. 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.
3. McMurry J., *Organic Chemistry, 6th.*, Thomson Editores, S. A., **2004**, 465.
4. 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.
5. Zotti G., Martina S., Wegner, Schlüter, A. D., *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 798.
6. Roncali J., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711.
7. Armour M., Davies A. G., Uphadhyay J., Wasserman A. J., *J. Polym. Sci.*, **1967**, A1, 1527.
8. a) Chua L.-L., Zaumseil J., Chang J.-F., Ou E. C.-W, Ho P. K.-H., Siringhaus H. and Friend R. H., *Nature*, **2005**, 434, 194; 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. y 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**, pp.174-219.
9. Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R., Dekker, *Handbook of Conducting Polymers*, Eds., New York, **1998**.
10. Zheng M., Bai F., Zhu D., *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 10, 476.
11. 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, 539.
12. a) Siegrist A. E., *Helvetica Chimica Acta*, **1967**, 50, 3, 906; b) Siegrist A. E., Liechti P., Meyer H. R., Weber K., *Helvetica Chimica Acta*, **1969**, 52, 8, 2521; b) Siegrist A. E., *Helvetica Chimica Acta*, **1981**, 64, 3, 662.
13. McDonald R., Cambell T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4669.
14. Hay M., Klavetter F. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7112.
15. Kim D. J., Kim S.-H., Zyung T., Kim J.-J., Cho I., Choi S. K., *Macromolecules*, **1996**, 29, 3657.
16. Heck R. F., *Palladium Reagents in Organic Synthesis*; Academic press: New York, **1985**.

17. 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.
18. Wessling R. A., *Polym. Chem., Polymer Symp.*, **1985**, *72*, 55.
19. Lahti P. M., Modarelli D. A., Denton F. R., Lenz R. W., Karasz F. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7258.
20. Morgado J., Cacialli F., Friend R. H., Chuah B. S., Moratti S. C., Holmes A. B., *Synthetic Metals*, **2000**, *111-112*, 449.
21. Aguiar M., Karasz F. E., Akcelruds L., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4598.
22. Cheng S. J., Lee D. W., Oh D. K., Lee C. E., Jin J. I., *Acta polymerica*, **1999**, *50*, 8, 298.
23. Pope M., Kallmann H., Magnante P., *J. Chem. Phys.*, 1963, *38*, 2042.
24. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 579.
25. The Royal Swedish Academy of Sciences, *Advanced Information*, “The Nobel Prize in Chemistry 2000: Conductive Polymers”.
26. 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**, Ch 13.
27. Hudson A. J., Weaver M. S., *Organic Electroluminescence*, In: “Functional Organic and Polymeric Materials”, Edit. por T. H. Richardson, John Wiley & Sons, **2000**, pp. 365-398.
28. 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**, pp. 411-461.
29. Greiner A., *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, *9*, 371.
30. 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.
31. Mitschke U., Bäuerle P., *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1471.
32. Rees I. D., Robinson K. L., Holmes A. B., Towns C. R., O’Dell R., *MRS Bulletin*, **2002**, 451-455.
33. Tippens P. E., *Física: Conceptos y aplicaciones*, 2da Ed., McGraw-Hill, México, **1989**.

34. 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**, pp. 174-219.
35. Nalwa H. S., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, Cap. 1, Edit. por Nalwa H. S., John Wiley & Sons, Londres, **1997**.
36. 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**, pp. 7-30; b) Tesis de doctorado de Hector Barrientos "Nuevos Oligómeros y Polímeros 2,5 bis(alcoxi) arilenetilenas para aplicaciones en optoelectronica", **2005**
37. Haskal E. I., Büchel M., Duineveld P. C., Sempel A., Van De Weijer P., *MRS Bulletin*, **2002**, 27, 864.
38. 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.
39. a) Stalmach U., Kolshorn H., Brehm I., Meier H., *Liebigs Ann.*, **1996**, 1449; b) Yu G., *Synth. Met.*, **1996**, 80, 143.
40. Salbeck J., Bunsenges B. *Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1666.
41. a) Greenham N. C., Friend R. H., Bradley D. D. C., *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 491; b) Greenham N. C., Moratti S. C., Bradley D. D. C., Friend R. H., Holmes A. B., *Nature* **1993**, 365, 628.
42. Baigent D. R., Greenham N. C., Grüner J., Marks R. N., Friend R. H., Moratti S. C., Holmes A. B., *Synth. Met.*, **1994**, 67, 3.
43. Chen F., Mehta P. G., Takiff L., McCullough R. D., *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1763.
44. Carter J. C., Grizzi I., Heeks S. K., Lacey D. J., Latham S. G., May P. G., Panaos O. R., Pichler K., Towns C. R., H. F., *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 34.
45. Hwang D.H., Kim S. T., Shim H.K., Holmes A. B., Moratti S. C., Friend R. H., *Chem. Commun.*, **1996**, 2241.
46. Andersson M. R., Yu G., Heeger A. J., *Synth. Met.*, **1997**, 85, 1275.
47. Pei Q., Yang Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7416.
48. Tasch S., Niko A., Leising G., Scherf U., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 1090.
49. Remmers M., Neher D., Grüner J., Friend R. H., Gelinck G. H., Warman J. M., Quattrocchi C., dos Santos D. A., Bredas J.-L., *Macromolecules*, **1996**, 29, 7432.
50. Rao C. N. R., Cheetham A. K., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2887.
51. Whitesides G. M., "Nanotechnology: Art of the Possible," *Technology Review*. Cambridge, MA, **1998**.

52. Seigel R. W., Hu E., Roco M. C., "Nanostructure Science and Technology," *National Science and Technology Council Report. Kluwer Academic, Boston, 1999.*
53. Rocco M. C., Williams R. S., Alivisatos A. P., "Nanotechnology Research Directions," *National Science and Technology Council Report, Kluwer Academic, Boston, 2000.*
54. Tomalia D. A., Baker H., Dewald J. R., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P., *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117.
55. Bosman A.W., Janssen H. M., Meijer E. W., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1665.
56. Grayson S. M., Fréchet J. M. J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3820.
57. Astruc D., *C. R. Chimie*, **2003**, *6*, 709.
58. Buhleier E., Wehner W., Vögtle F., *Synthesis*, **1978**, 155.
59. Tomalia D. A., Dewald J., Hall M., Martin S., Smith P., "Prepr. 1st SPSJ Int. Polym. Conf.", *Soc. Polym. Sci. Jpn. (Kyoto)*, **1984**, 65.
60. Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P., *Macromolecules*, **1986**, *19*, 9, 2466.
61. Newkome G. R., Yao Z., Baker G. R., Gupta V. K., *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2003.
62. De Brabander –van Den Berg E. M. M., Meijer E. W., *Angewandte Chemie*, **1993**, *32*, 9, 1308.
63. Tomalia D. A., Fréchet J. M. J., *Dendrimers and other dendritic polymers*. John Wiley, Series in Polymer Science, Londres, **2001**.
64. Hawker C., Fréchet J. M. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1010.
65. Zhang W., Simanek E. E., *Organic Letters*, **2000**, *2*, 6, 843.
66. Wiesler U. M., Berreshem A. J., Morgenroth F., Lieser G., Müllen K., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 187.
67. Hawker C. J. Fréchet J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7638.
68. McMurry J., *Organic Chemistry 5-th*, Thomson Learning, **2000**, 712.
69. Moore J. S., *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 402.
70. Miller T. M., Neenan T. X., *Chem. Mat.*, **1990**, *2*, 346.
71. Morgenroth F., Kubel C., Müllen K., *J. Mater. Chem. Angew.*, **1997**, *7*, 1207.
72. Morgenroth F., Reuther E., Müllen K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 631.
73. Müller M., Mauermann-Düll H., Wagner M., Enkelmann V., Müllen K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1583.
74. Meier H., Lehmann M., Kolb M. U., *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 13, 2462.
75. Schening A. P. H. J., Peeters P. E., Meier H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4489.

76. Lehmann M., Schartel B., Hennecke M., Meier H., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 13377.
77. Meier H., Lehmann M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 643.
78. Palsson L. O., Beavington R., Frampton M. J., Lupton J. M., Magennis S. W., Markham J. P. J., Pillow J. N. G., Burn P. L., Samuel I. D. W., *Macromolecules*, **2002**, 35, 7891.
79. Halim M., Pillow J. N. G., Samuel I. D. W., Burn P. L., *Synthetic Metals*, **1999**, 102, 922.
80. Halim M., Samuel I. D. W., Pillow J. N. G., Burn P. L., *Synthetic Metals*, **1999**, 102, 1113.
81. Halim M., Samuel I. D. W., Pillow J. N. G., Monkman A. P., Burn P. L., *Synthetic Metals*, **1999**, 102, 1571.
82. Lehn J. M., *Angew. Chem. Int. Eng.*, **1988**, 27, 89-112.
83. Cram D. J., *Angew. Chem. Int. Eng.*, **1988**, 1009-1112.
84. Lindoy L. F., *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complex*, Cambridge University Press, **1989**, 269.
85. Gutsche D.S., *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **1991**, 222.
86. Diederich F., *Cyclophanes, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **1991**, 313.
87. Vögtle F., Neumann P., *Tetrahedron*, **1970**, 26, 5847.
88. a) Erdtman H., Högberg S., Abrahamsson S., Nilsson B., *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 1679; b) Nielsson B., *Acta Chem. Scand.*, **1968**, 22, 732.
89. Mandolina L., Hungaro R., *Calixarenes in Action*, Imperial Collage Press, London, **2000**, 25.
90. Böhmer V., *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1995**, 34, 713.
91. Sliwa W., Zujewska T., Bachowska B., *Pol. J. Chem.*, **2003**, 77, 1079.
92. Thoden van Velzen E. U., Engbersen J. F. J., Reinhoudt D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3597.
93. Tunstad L. M., Tucker J. A., Dalacanalé E., Weiser J., Bryant J. A., Sherman J. C., Helgeson R. C., Knobler C. B., Cram D. J., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 1305.
94. Weinelt F., Schneider H.-J., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5527.
95. a) Botta B., Iacomacci P., Di Giovanni C., Delle Monache G., Gacs-Baitz E., Botta M., Tafi A., Corelli F., Misiti D. *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 3259; b) Botta B., Di

- Giovanni C., Delle Monache G., De La Rosa M. C., Botta M., Corelli F., Tafi A., Santini A. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1532.
- 96.** Konishi H., Nakamura T., Ohata K., Kobayashi K., Morikawa O., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 7383.
- 97.** Klimova T., Klimova E., Vázquez R. A., Nava M. G., Martínez M. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **2003**, *11*, 269.
- 98.** Timmerman P., Verboom W., Reinhoudt D. N., *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 2663.
- 99.** Botta B., Cassani M., D'Acquarica I., Misiti D., Subissati D., Delle Monache G., *Curr. Org. Chem.*, **2005**, *9*, 337.
- 100.** Matsuzawa Y., *Colloids Surf. A*, **2004**, *247*, 47.
- 101.** Abis L, Dalcanale E., Duvosel A., Spera S., *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 5475.
- 102.** Maslennikova. V. I., Serkova O. S., Gruner M., Goutal S., Bauer I., Habicher W. D., Lyssenko K. A., Antipin M. Y., Nifantsev E. E., *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, *23*, 4884.
- 103.** Thondorf I., Brenn J., Böhmer V., *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 12823.
- 104.** Garcia M. A., Hernandez O. S., Klimova E., Klimova T., Perez P. B., Romero A. M., Martinez G. M, *Fuller. Nanotub. Carb. Nanostruct.*, **2005**, *13*, 171.
- 105.** Yamakawa Y., Ueda M., Nagahata R., Takeuchi K., Asai M., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1998**, 4135.
- 106.** Kleppinger R., Reynaers H., Desmedt K., Forier B., Dehaen W., Koch M., Verhaert P., *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19*, 111.
- 107.** a) Nakayama T., Nomura M., Haga K., Ueda M., *Bull. Chem. Jpn.*, **1998**, *71*, 2979; b) Haba O., Haga K., Ueda M. A., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 427; c) Kudo H., Mitani, K. Nishikubo T., Mitsuishi M., Miyashita T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 819.
- 108.** a) MacGillivray L. R., Atwood J. L., *J. Solid State Chem.*, **2000**, *152*, 199; b). MacGillivray L. R., Diamente P. R., Reid J. L., Ripmeester J. A., *Chem. Commun.*, **2000**, 359; c) Harrison R. G., Dalley N. K., Nazarenko A. Y, *Chem. Commun.*, **2000**, 1387.
- 109.** a) Martinez G. M., Teran C. R., Tlapanco O. A., Toscano A., Cruz-Almanza R., *Fullerene Sci. Technol.*, **2000**, *8*, 475; b) Tucci F. C., Renslo A. R., Rudkevich D. M., Rebek J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1076.
- 110.** Yonetake K., Nakayama T., Ueda M., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 761.

- 111.** a) Ito H., Nakayama T., Ueda M., *US Pat.*, US 6093517, **2000**; b) Haba O., Haga K., Ueda M., Morikawa O., Konishi H., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 427; c) Nakayama T., Takhashi D., Takeshi K., Ueda M., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **1999**, 12, 347.
- 112.** a) Tbeur N., Rhlalou T., Hlaibi M., Langevin D., Metayer M., Verchere J.-F., *Carbohydr. Res.*, **2000**, 329, 409; b) Pietraszkiewicz O., Kozbial M., Pietraszkiewicz M., *Pol. J. Chem.*, **1998**, 72, 886.
- 113.** Ichimura K., Kurita E., Ueda M., *Eur. Pat.*, EP 671220, **1995**.
- 114.** Pietraszkiewicz O., Pietraszkiewicz M., *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **1999**, 35, 261.
- 115.** Yoshino N., Satake A., Kobuke Y., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 457.
- 116.** a) Gaunert E., Barnier H., Nicod L., Favre-Reguillon A., Foos J., Guy A., Bardot C., Lemaire M., *Sep. Sci. Technol.*, **1997**, 32, 2309; b) Mustafina A. R., Ziganshina A. Y., Kazakova E. K., *J. Inclusion. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2001**, 65.
- 117.** Kuznetsova L. S., Mustafina A. R., Ziganshina A., Kazakova E. K., Kononov A. I., *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2001**, 39, 65.
- 118.** Chapman R.G., Sherman J.C., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1962.
- 119.** Cram J. D., Cram J. M., *Container Molecules and their Guests, Monographs in Supramolecular Chemistry; Stoddart J. F., Ed. Royal Society of Chemistry: Cambridge*, **1994**: vol. 4.
- 120.** Ma Bao-Qing, Vieira Ferreira Luis F., Coppens Philip. *Org. Lett.*, **2004**, V. 6, No. 7.
- 121.** Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., *Nature (London)*, **1985**, 318, 162.
- 122.** Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R., *Nature (London)*, **1990**, 347, 354.
- 123.** a) Morton J. R., Preston K. F., Krusic P. J., Hill S. A., Wasserman E., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3576; b) Morton J. R., Preston K. F., Krusic P. J., Hill S. A., Wasserman E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5454; c) Morton J. R., Preston K. F., Krusic P. J., Knight L. B., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, 481.
- 124.** a) Hirsch A., Soi A., Karfunkel H. R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31,766; b) Hirsch A., Grösser T., Skiebe A., Soi A., *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1061.
- 125.** a) Bingel C., *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1957; b) Nicoud J.-F., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 7737;

126. a) Diederich F., Isaacs L., Philp D., *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 243; b) Yamaguchi H., Murata Sh., Akasaka T., Suzuki T., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3529.
127. Osterdot J., Nieger M., Windscheif P.-M., Vogtle F., *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 2331.
128. a) Li Z., Bouhadir K. H., Shevlin Ph. B., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4651, b) Hall M. H., Lu H., Shevlin Ph. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1349.
129. Hall M. H., Lu H., Shevlin Ph. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1349.
130. Wang G.-W., Li Y.-J., Peng R.-F., Liang Z.-H., Liu Y.-C., *Tetrahedron*, **2004**, 60, 3921.
131. Ohno T., Martin N., Knight B., Wudl F., Suzuki T., Yu H., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 1306.
132. Osterdot J., Zett A., Vogtle F., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 4949.
133. Meijer M. D., Rump M., Gossage R. A., Jasterzebski J. H. T. B., van Koten G., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 6773.
134. Wooley K. L., Hawker C. J., Fréchet J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9836.
135. a) Brettreich M., Hirsch A., *Tetrahedron*, **1998**, 39, 2731; b) Nakamura E., Tokuyama H., Yamago S., Shiraki T., Sugiura Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 2143.
136. Zhang S., Rio Y., Cardinali F., Bourgogne C., Gallani J.-L., Nierengarten J.-F., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9787.
137. Accorsi G., Armaroli N., Eckert J.-F., Nierengarten J.-F., *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 65.
138. Katsuhiko A., Kunitake T., *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Application*, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**, 214.
139. Boyd P. D. W., Hodgson M. C., Rickard C. E. F., Oliver A. G., Chaker L., Brothers P. J., Bolskar R. D., Tham F. S., Reed C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10487.
140. Sun D., Tham F. S., Reed C. A., Chaker L., Burgess M., Boyd P. D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10704.
141. Leininger S., Olenyuk B., Stang P. J., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 853.
142. Haino T., Araki H., Yamanaka Y., Fukazawa Y., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3203.
143. Eckert J.-F., Byrne D., Nicoud J.-F., Oswald L., Nierengarten J.-F., Numata M., Ikeda A., Shinkai S., Armatore N., *New J. Chem.*, **2000**, 24, 749.

144. Márquez G. A., Nava Gutiérrez M., Domínguez C. J. G., Klimova E., Klimova T., Martínez García M., *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **2006**, 14, 1.

Highly Fluorescent Dendrimers Containing Stilbene, and 4-Styrylstilbene with Resorcinarene Cores: Synthesis and Optical Properties

Irina Victorovna Lijanov¹, Ivana Moggio², Eduardo Arias², Rosa Vazquez-García², and Marcos Martínez-García^{1,*}

¹Instituto de Química, UNAM, Cd. Universitaria, Circuito exterior, Coyoacán, C.P. 04510, México D. F.

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna 140, C.P. 5253, Saltillo, México

Dendron conjugated branches of stilbene and 4-styrylstilbene groups have been attached to resorcinarene cores. A noticeable effect in solution for all dendrimers was observed in the fluorescence quantum yield. The optical properties do not change with concentration in solution. The optical properties of thin films are identical to those of the solutions indicating the absence of intermolecular interactions. The dendrimers were characterized by ¹H, ¹³C NMR, FTIR, UV-Vis, fluorescence spectroscopy, MALDI-TOF or FAB+ mass spectrometry, and elemental analysis.

Keywords: Stilbenes, π -Conjugated Systems, Resorcinarene, Dendrimers.

1. INTRODUCTION

The interest in conjugated organic materials has started since the discovery that conjugated polymers could be used as the light emitting layer in organic light-emitting diodes (OLEDs).¹ Both small¹ and macromolecules² have been studied extensively for use in OLEDs. Recently, several research groups have investigated three dimensional dendrimers as an alternative class of electroluminescent (EL) materials.³ The difference with polymers are that in monodisperse dendrimers their size and architecture can be specifically controlled in their synthesis.⁴ The dendritic architecture also can be used to improve the solubility of luminescent chromophores in order to form a uniform film with the spin-coating technique, thus overcoming the high cost of the vacuum deposition process. The use of different cores in the dendritic structures offers the opportunity to vary the physical and electronic properties independently,^{5–8} because as it is well known in high dendrimer generations it is only the surface groups which are in contact with the environment.

In the present work we report on the development of new luminescent dendrimers which have conjugated moieties in the dendrons, providing good charge mobility, and allowing to use them as light-emitting layer in OLEDs. We chose the dendrons containing stilbene and 4-styrylstilbene units and resorcinarene cores to control

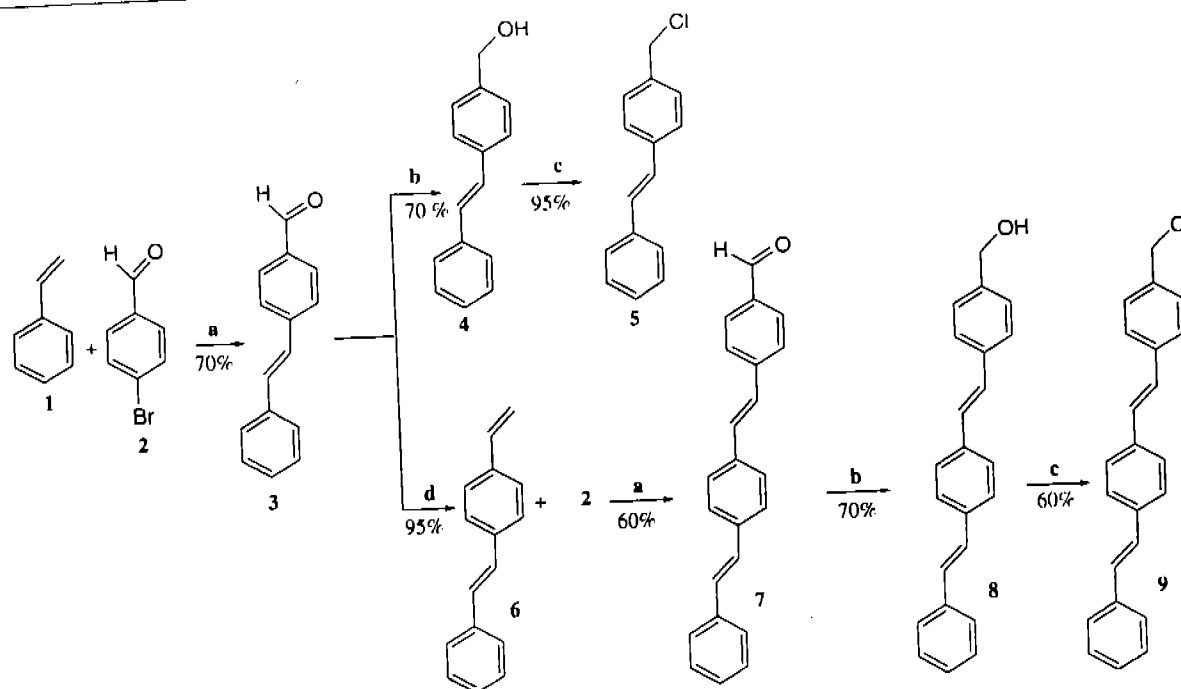
the physical and chemical properties. A two-step iterative procedure using Wittig and Heck reactions was used for the formation of stilbene-based dendrons. These dendrons were attached to eight functionalized resorcinarenes via Williamson reaction to obtain high molecular weight dendrimers. The photophysical properties of the synthesized luminescent dendrimers have also been characterized.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Synthesis and Chemical Characterization

The synthesis of the two stilbene and 4-styrylstilbene dendrimer series was carried out applying a convergent pathway that consists in three steps, the first one being the synthesis of the two conjugated dendrons, then the selective resorcinarene formation bearing three different solubilizing groups and finally the alkylation of the dendrons to the resorcinarenes. Under this order, dendrons containing phenylene vinylidene groups were prepared according to the convergent Fréchet approach¹⁰ and starting from a Heck reaction coupling of the commercially available 4-bromo-benzaldehyde **2** with styrene **1** in dimethylformamide and triethylamine (1:0.5) using palladium acetate as catalyst. The **3** was obtained in 70% yield. The compound **3** has the *E*-configuration as it was evidenced by the high value (*ca.* 16 Hz) of the coupling constant for the AB system of the vinylic protons. The aldehyde **3** was reduced with LiAlH₄ in THF at 0 °C to give the alcohol **4** in 70% yield, which was converted into a chloride

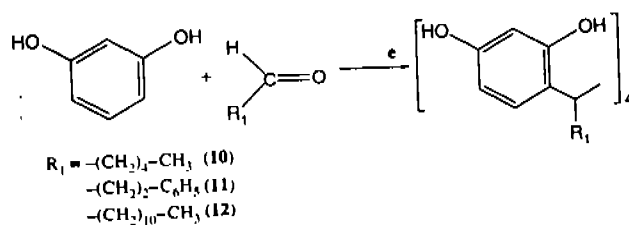
*Author to whom correspondence should be addressed.



Scheme 1. Synthesis of lineal dendrons of the first and second generation; (a) Pd(OAc)₂/TOP, DMF/ET₃N, 120 °C, 24 h; (b) THF, LiAlH₄, 0 °C, 4 h; (c) Py, CH₂Cl₂, SOCl₂, -10 °C, 7 h; (d) CH₃(Ph)₃PBr, n-BuLi, THF, -10 °C, 12 h.

5 upon treatment with thionyl chloride and pyridine in dichloromethane at 0 °C. The 5 is regarded as the first generation dendron of the stilbene family (Scheme 1).

The second generation of dendrimers was obtained using the same set of reactions. A Wittig reaction on 3 was used first to obtain the 1-styryl-4-vinylbenzene 6, which later undergoes a Heck cross-coupling reaction with 4-bromo-benzaldehyde 2 under above mentioned conditions resulting in aldehyde 7 with 60% yield. The coupling constants of 7 were 14.7 and 16.5 Hz confirming the *E* stereochemistry of the vinylic protons. The subsequent reduction of the compound 7 gives alcohol 8 with 70% yield at 0 °C. Finally, chlorination of the alcohol 8 with SOCl₂ in CH₂Cl₂ afforded dendron 9 with 95% yield. The ¹H NMR spectra of the dendrons 5 and 9 showed signals at δ_H 4.60 corresponding to the methylene protons Ar-CH₂-Cl, while the vinylic protons were observed as a singlet at δ_H 7.10. The signals for the aromatic protons appear at δ_H 7.26–7.52. All the π-conjugated systems showed *trans*-configuration according to the coupling constant of ca. J = 16.8 Hz. Resorcinarenes were obtained

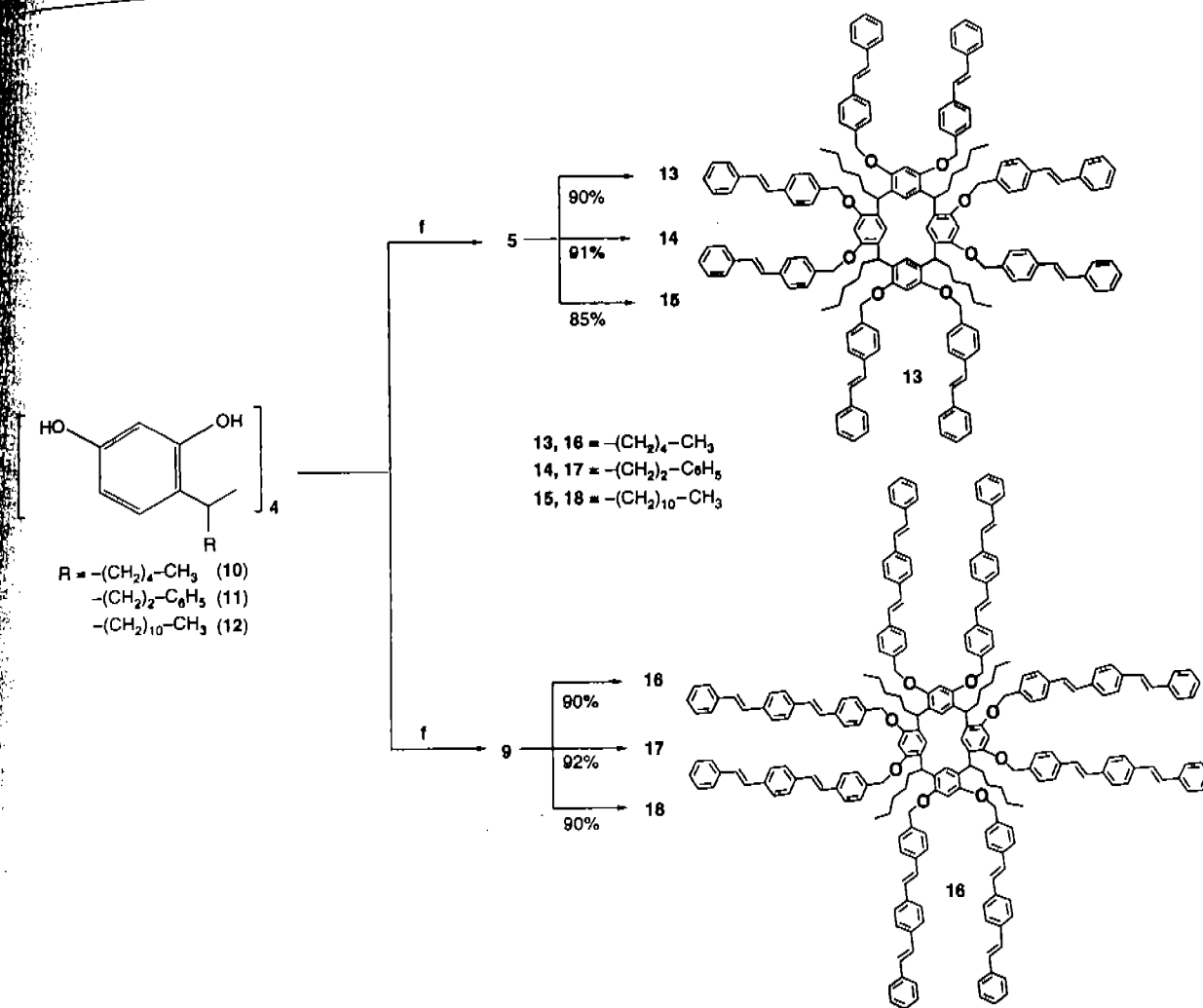


Scheme 2. Synthesis of resorcinarenes; (e) CH₃OH, HCl, reflux.

from the condensation reaction of resorcinol with three different aldehydes: hydrocinnamaldehyde 10, hexanal 11 and dodecanal 12 (Scheme 2). Their chemical structures were confirmed by ¹H, ¹³C NMR and FAB+ mass spectrometry. The resorcinarenes showed a well resolved triplet at δ_H 4.36, which is attributed to the *recc* conformation.¹¹

The iterative convergent strategy used for the synthesis of stilbene and 4-styrylstilbene-functionalized dendrimers synthesis is depicted in Scheme 3. As it is shown, the synthesis of the dendrimers involves only one step, namely, a Williamson alkylation between the dendrons 5 and 9 and resorcinarenes 10–12. The reaction was carried out in acetone and K₂CO₃ at reflux for 3 days and the dendrimers were obtained in good yields.

The stilbene dendrimers of the first generation 13–15 are readily soluble in many organic solvents such as CHCl₃, CH₂Cl₂, toluene, THF, acetone, etc., while those of the second 4-styrylstilbene generation 16–18 present rather poor solubility in chloroform and dichloromethane, but they are very soluble in THF. The ¹H NMR spectrum of the dendrimer 15 showed one broad signal at δ_H 0.85 corresponding to the CH₃ and two other broad signals at δ_H 1.22 and 1.60 assigned to the CH₂ groups of the aliphatic chain. The singlet at δ_H 3.66 was assigned to the methine proton at the resorcinarene bridges, while that ascribed to the -CH₂-O protons appears as a broad band at δ_H 5.13 ppm. The vinylic protons give a multiplet centered at δ_H 7.01–7.15 ppm. Finally a broad peak is also observed at δ_H 7.26–7.48 and assigned to the aromatic protons. The singlet at δ_H 3.66 confirms that the resorcinarene-dendrimers have a *recc* conformation.



Scheme 3. Synthesis of lineal dendrimers of first and second generation; (f) K_2CO_3 , 18-crown-6, acetone, reflux.

2.2. Optical Properties in Solution

Figure 1 shows the UV-Vis spectra of first and second generation dendrimers in THF. The absorption spectra in solution are practically identical to those of the corresponding monomers. Thus, two main peaks at 301 and 314 nm are observed for the first generation dendrimers and a signal at 359 nm for the second generation ones. These peaks are attributed to the oligophenylenevinylene (OPV) moieties. The red shift is observed when passing from the first to the second generation that is in agreement with the higher conjugation degree in the styrylstilbene dendrimers than in the corresponding stilbene analogs. In addition the peaks became sharper and better defined for the second generation samples suggesting a higher molecular order in solution for the larger molecules. The fact that the optical absorption properties of the resorcinarene-dendrimers are not affected by the nature of the substituents in the methine bridges and coincide with those of the corresponding conjugated model molecules suggests that each OPV

dendron in the resorcinarene-dendrimers acts as an isolated molecule. The spectra of the corresponding OPV dendrons 5 and 9 are also shown in Figure 1 for comparison purposes.

Figure 2 shows fluorescence spectra of the synthesized resorcinarene-dendrimers in THF solution. It can be observed that all of them emit in the high energy UV-blue region. The first generation of dendrimers shows, a broad band at around 360 nm, while the second generation gives two peaks at 391 and 413 nm (Fig. 2). In agreement with the absorption properties, the difference in the emission spectra of the dendrimers could be ascribed to a higher molecular order for the second generation where the two peaks could be related to the formation of an exciton with its vibronic replica. However, another explanation is possible. It is known that resorcinarenes have the complex structure, where different conformations can interconvert one to another. This could also induce the existence of different excited states. The bathochromic shift observed for the styrylstilbene substituted dendrimers

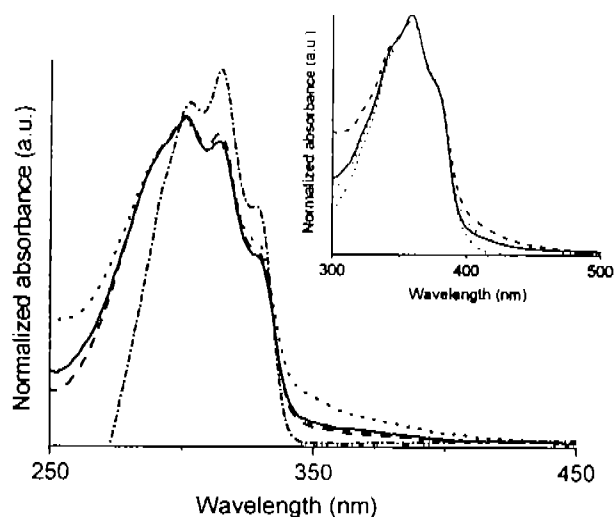


Fig. 1. UV-Vis spectra in THF of the first and second (inserted figure) generation of the resorcinarene-dendrimers and their corresponding OPV dendrons. Solid line: dendrimer 13; dash line: dendrimer 14; dot line: dendrimer 15; dash-dot line: OPV dendron 5. Inserted figure: Solid line: dendrimer 16; dash line: dendrimer 17; dot line: dendrimer 18; dash-dot line: OPV dendron 9.

in comparison with the stilbene ones points out again the increasing conjugation of the OPV dendrons. As it can be observed in the UV-Vis spectra, for both first and second generation of resorcinarene-dendrimers studied the fluorescence spectra of the dendrimers coincide exactly with those of the molecules 5 and 9. This result suggests that the resorcinarene core gives rise to a complex architecture with no intramolecular interactions between adjacent chromophores. Nevertheless, as it can be deduced from the values of quantum yields (Φ) reported in Table I, the presence

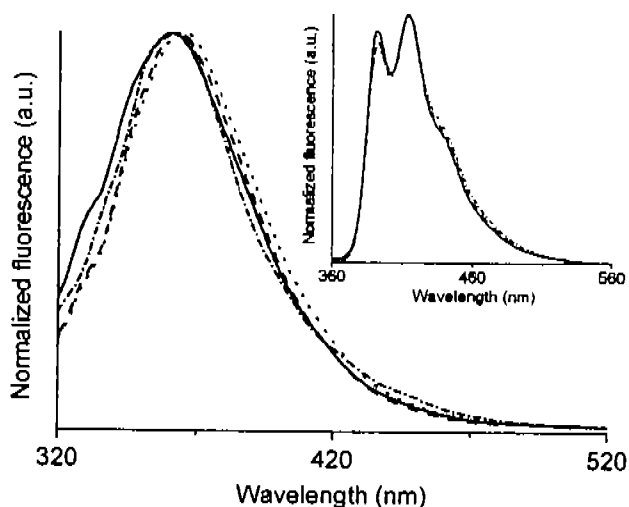


Fig. 2. Fluorescence spectra in THF of the first and second (inserted figure) family of the resorcinarene-dendrimers and of their corresponding OPV dendrons. Solid line: dendrimer 13; dash line: dendrimer 14; dot line: dendrimer 15; dash-dot line: OPV dendron 5. Inserted figure: Solid line: dendrimer 16; dash line: dendrimer 17; dot line: dendrimer 18; dash-dot line: OPV dendron 9.

Table I. Optical properties of the resorcinarene-dendrimers in THF.

Molecule	$\lambda_{max,abs}$ (nm)	ϵ ($gL^{-1}cm^{-1}$)	$\lambda_{max,emis}$ (nm)	Φ (%)
13	301, 314	36.4	361	0.026
14	301, 314	68.6	361	0.32
15	301, 314	34.8	363	0.016
16	359, 379 sh	54.3	391, 413	0.19
17	359, 379 sh	14.1	391, 413	0.40
18	359, 379 sh	63.7	391, 413	0.09

sh: shoulder.

of different substituents in the methine bridges affects the intensity of the emission peak. In effect, the dendrimers 13, 15, 16 and 18 exhibit a very low Φ because of the quenching effect of the aliphatic chains. The ethylphenyl substituted dendrimers 14 and 17, on the contrary, present a good value for the quantum yield, which indicates that the aromatic ring in these methine substituents favors the emission of the OPV units. The emission spectra of the corresponding OPV model compounds are also included in Figure 2 for comparison.

The optical properties of above mentioned resorcinarene-dendrimers in solution were also studied in function of time. Marked changes were observed. As an example, the behavior of the UV-Vis spectrum of 13 in THF with time is reported in Figure 3. After keeping the dendrimer solution for one day at room temperature the absorbance intensity of the band about 300 nm increased dramatically (the spectrum corresponding to the dash line in Fig. 3). The peaks at 301 and 314 nm observed for the fresh dendrimer solution disappear and a new signal appears at around 270 nm. A band at 323 nm, difficult to note in the fresh solution becomes clearly observed with a shoulder at 390 nm after one week of keeping the sample dissolved. If the "old" solutions are dried and then solvent is added again, the new fresh solution gives a spectrum

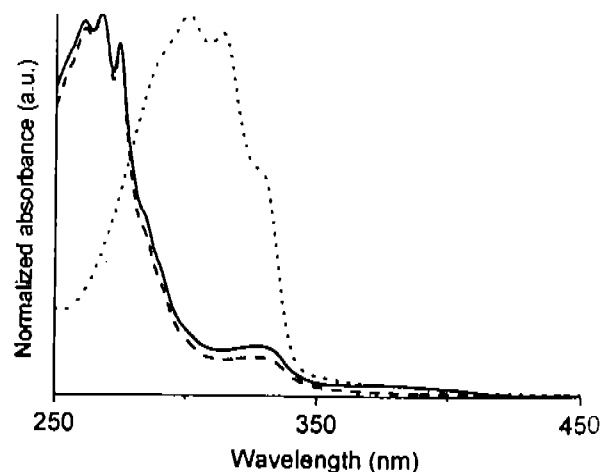


Fig. 3. Evolution of the UV-Vis spectrum of 13 in THF in function of time. Dot line: freshly prepared solution. Dash line: after one day. Solid line: after one week.

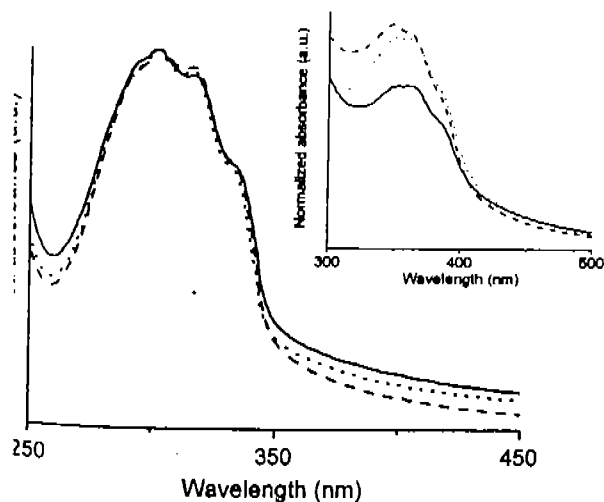
identical to that of the dot line, i.e., the original absorption bands are recovered revealing that the process is reversible.

As the optical absorption properties of the solutions do not change with concentrations, this phenomenon cannot be assigned to intramolecular aggregation. Instead, we suggest that the resorcinarene core permits the formation of two different conformations. These conformations correspond to the upright and flattened portions of the crown conformation of the resorcinarene-dendrimers, which affects the optical properties of the OPV moieties.

3. Optical Properties in Thin Films

Thin films have been prepared by spin coating. In Figure 4 their UV-Vis spectra are reported. For the first generation, two main peaks at 301 and 315 nm are found as in the corresponding solutions. No red shift due to solid state effect is observed. This could indicate that for these dendrimers, no intermolecular interactions occur in solid state as well as in solutions, the molecules are self-assembled forming supramolecular structures. This latter hypothesis could also explain why UV-Vis spectra changes with generation. In the case of the second generation, the peak at 319 nm in the THF solutions splits in two bands at 350 and 364 nm. The blurring of the absorption bands could be ascribed to the interchromophore interactions according to what reported by other authors.^{9, 12, 13} The optical properties thus suggest a difference in the supramolecular arrangement of the two families of molecules in the solid state.

The morphological analysis realized by AFM reveals that the topography is granular type for all the dendrimers. Nevertheless, for the first family the grains are bigger, elongated and with a distribution in size while for the second family they are smaller, more spherical and with a higher homogeneous size distribution. This is in agreement



4. UV-Vis spectra of spun films of the first and second (inserted) generation dendrimers. Solid line: 13; dash line: 14; dot line: 15. red figure: Solid line: 16; dash line: 17; dot line: 18.

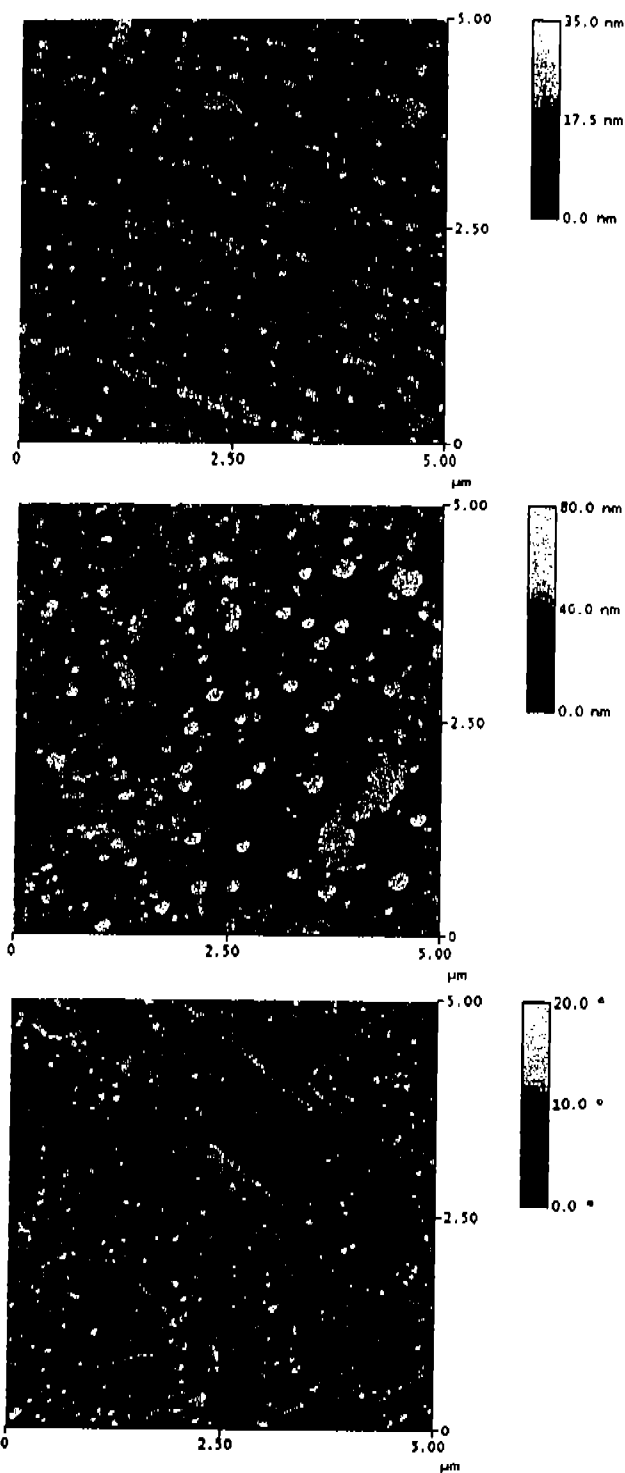


Fig. 5. 5 × 5 μm² AFM bidimensional image of spun films on glass slides of 14 (top), 16 (middle) and 17 (bottom).

with the supposition made in the discussion of the optical properties of the first generation of dendrimers, where it was observed that the molecules form supramolecular assemblies in solutions and thin films, and the formation of the grains could be associated with this phenomenon. It is worth to be mentioned that the formation of supramolecular

assemblies is very presumable considering the complex architecture of the resorcinarene dendrimers. For the second generation, the optical properties in thin films are slightly different from those of the solutions indicating as mentioned before, a certain degree of interchromophore interactions that, as a consequence, suggests a different supramolecular arrangement in the solutions and in the solid state. Intramolecular aggregation in solution has been discarded also for this family. In solid state it can not be completely excluded even though the grains are smaller than those of the first family (where no aggregation occurs) and with a homogeneous size distribution that could indicate that for these dendrimers also supramolecular assemblies are formed at least in solid state. In Figure 5, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ bidimensional images for 14, 16 and 17 are present.

It is interesting to observe that for the films of 14 and 17 the grains appear to be deposited along a preferential direction. Optical dichroism was not obtained by polarized UV-Vis spectroscopy. This is not surprising considering that according to the chemical structure of the dendrimers, the OPV moieties, responsible for the optical properties, present a certain angle one to the other and moreover the molecules are forming supramolecular assemblies, both facts excluding the possibility of planar unidirectional alignment. Nevertheless as it is evident from the tridimensional AFM image of Figure 6 (top) for 14, the grains also seem to present orientation in the vertical direction. The height of the grains is almost

6 nm (Fig. 6, bottom) that is coincident with the double of the molecule length in the minimal energy conformation according to molecular modeling suggesting that the molecules are assembled in bilayers. The fact that this orientation tendency is observed only for the ethylphenyl functionalized dendrimers could be attributed to the presence of the phenyl ring in the methine substituents that favor the stacking of the molecules in bilayers, due to π - π interactions between peripheral phenyl rings. However, Scanning Tunneling Microscopy should be used to determine exactly the supramolecular arrangement of the molecules in thin films.

On the basis of the good fluorescence quantum yields and the interesting morphological properties at the solid state films, dendrimers 14 and 17 are the most promising materials for application in light emitting diodes. Since, all the dendrimers have a complex supramolecular architecture which gives rise to optical properties changing with time, they can be exploited also in other devices such as host-guest materials or sensors. Work focused on further characterization of the molecular and supramolecular organization of these novel resorcinarene-dendrimers in films prepared by other techniques such as self-assembly and more detail studies of their morphological properties by Scanning Tunneling Microscopy and nanoconductive AFM is now in progress to understand where the conjugated moieties are located with respect to the methine substituents in the resorcinarene-dendrimers.

3. CONCLUSIONS

Two generations of resorcinarene-dendrimers were synthesized by convergent building method with good yields. Their chemical structure and purity have been confirmed by ^1H and ^{13}C NMR, MALDI-TOF, FAB+ mass spectra and elemental analysis. The spectroscopic characterization in solution by UV-Vis and fluorescence reveals that the optical properties of the resorcinarene-dendrimers are due to the OPV moieties and, inside each family, the wavelength maxima are the same regardless of the nature of the methine substituents. This result suggests that OPV chromophores in all molecules studied are not interacting. However, a strong influence of the chemical structure of the dendrimers on the quantum yield is observed. Despite that all the dendrimers emit in solution UV-blue light, in a high energy region, the quantum yields for the completely aliphatic substituted resorcinarenes are very low. Only the ethylphenyl dendrimers present a good fluorescence quantum yield suggesting that the aromatic ring in the methine substituents favors the emission of the OPV chromophore. The optical properties change with time but not with concentration indicating that no intramolecular aggregation occurs but probably conformational changes induced by the resorcinarene core. Tapping AFM reveals granular type morphology for spin coating films of all the dendrimers. The optical characterization in solution and

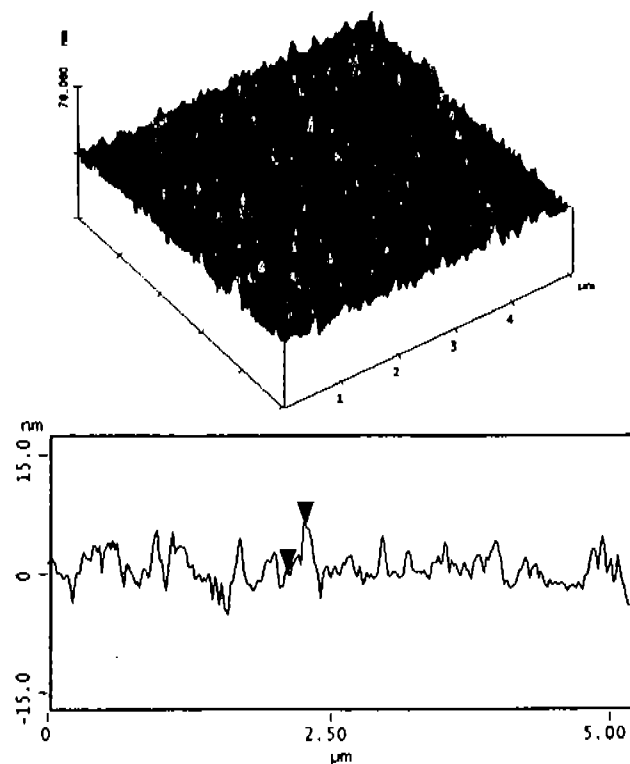


Fig. 6. Tridimensional image (top) and section analysis (bottom) of a spun film on glass of 14.

in thin films point out that, the grains are probably due to the formation of supramolecular assemblies. The grains seem to be deposited along one preferential direction in the substrate surface and vertically aligned for the films of the ethylphenyl substituted resorcinarenes. For this peculiar property and the good quantum yield in solution, these resorcinarene-dendrimers are the most promising materials for application in light emitting diodes.

4. EXPERIMENTAL DETAILS

4.1. Materials and Equipments

Solvents and reagents were purchased as reagent grade and used without further purification. Acetone was distilled over calcium chloride. Tetrahydrofuran was distilled from sodium and benzophenone. Column chromatography was performed on Merck silica gel 60 Å (70–230 mesh). ^1H and ^{13}C NMR were recorded on a Varian-Unity-300 MHz with tetra-methylsilane (TMS) as an internal reference. Infrared (IR) spectra were measured on a Nicolet FT-SSX spectrophotometer. Elemental analysis was determined by Galbraith Laboratories, INC Knoxville. FAB+ mass spectra were taken on a JEOL JMS AX505 HA instrument. Matrix-assisted laser desorption/ionization were taken with a ToFSpec spectrometer. The UV-Vis absorption spectra were obtained with a Shimadzu 2401 PC spectrophotometer while a Perkin-Elmer LS-50 spectrofluorimeter was used for the fluorescence spectra, exciting at 10 nm under the absorption lower energy peak. Quantum yields were calculated according to the formula reported in Ref. [9]. Quinine sulfate in H_2SO_4 1 N solutions were used as standard. Thin films have been prepared from concentrated (5–20 mg/L) solutions by spin coating with Clay-Adams equipment at around 3000 rpm. The morphological characterization by AFM was realized with a Digital Instruments Atomic Dimension 3100 in tapping mode and at a scanning rate of 0.4 Hz.

4.2. Synthesis of Dendrimers

A mixture of 1 mmol of the respective monochloride generation of dendron 5 or 9, potassium carbonate (21.2 mmol) and 18-crown-6 0.56 g (2.12 mmol) in dry acetone (80 ml) was heated to reflux and stirred vigorously under nitrogen after 20 min. The compounds 0–12 (0.0125 mmol) dissolved in dry acetone (40 ml) were added dropwise and the reaction was continued for 3 days. The mixture was allowed to cool and the precipitate was filtered. The filtrate was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue dissolved in diethyl ether was washed with an aqueous solution of 5% Na_2CO_3 (3 times). The organic layer was dried and evaporated to dryness and reprecipitated with dichloromethane-ethanol.

Dendrimer G1 13. Resorcinarene 10; 5; brown powder 29 g (90%), UV CHCl_3 (nm): 242, 302, 315. IR (KBr,

cm^{-1}): 3416, 3054, 2926, 2858, 1606, 1494, 1290, 1117, 962. ^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 0.83 (br, 12H, CH_3), 1.27 (br, 24H, CH_2), 2.17 (br, 8H, CH_2), 3.60 (br, 4H, CH), 4.82 (br, 16H, $\text{CH}_2\text{—O}$), 6.42 (br, 4H, Ar), 7.12 (br, 16H, CH=), 7.25 (br, 76H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 14.1 (CH_3), 22.7 (CH_2), 27.7 (CH_2), 32.2 (CH), 70.0 ($\text{CH}_2\text{—O}$), 101.0 (Ar), 126.4 (Ar), 127.5 (CH=), 128.6 (Ar), 131.0 (Ar ipso), 134.0 (Ar_{ipso}), 136.4 (Ar), 137.2 (Ar), 139.3 (Ar_{ipso}), 154.3 (Ar—O). MALDI TOF: 2305 m/z.

Dendrimer G1 14. Resorcinarene 11; 5; brown-red powder 0.21 g (91%), UV CHCl_3 (nm): 242, 301, 315. IR (KBr, cm^{-1}): 3427, 3025, 2918, 1607, 1495, 1291, 1107. ^1H RMN (CDCl_3), δ (ppm): 2.31 (br, 8H, CH_2), 2.78 (br, 8H, CH_2) 3.62 (s, 16H, $\text{CH}_2\text{—O}$), 4.82–4.91 (t, 4H, CH, $J = 1.5$ Hz), 6.45 (s, 4H, Ar), 7.01 (br, 16H, CH=), 7.06–7.43 (m, 96H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 34.6 (CH_2), 34.9 (CH), 70.0 ($\text{CH}_2\text{—O}$), 126.5 (CH=), 127.5 (Ar), 128.3 (Ar), 128.6 (Ar), 136.5 (Ar), 137.1 (Ar). ^{13}C CP-MAS NMR δ (ppm): 35.62 (CH), 69.37 ($\text{CH}_2\text{—O}$), 102.50 (Ar), 127.83 (CH= , Ar), 136.72 (Ar), 142.31 (Ar), 155.98 (Ar—O). MALDI TOF: 2441 m/z.

Dendrimer G1 15. Resorcinarene 12; 5; brown powder 0.20 g (85%), UV CHCl_3 (nm): 242, 301, 315. IR (KBr, cm^{-1}): 3419, 2924, 2852, 1497, 1108, 961. ^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 0.85 (br, 12H, CH_3), 1.22 (br, 72H, CH_2), 1.60 (br, 8H, CH_2), 3.66 (s, 4H, CH), 5.13 (br, 16H, $\text{CH}_2\text{—O}$), 7.01–7.15 (m, 16H, CH=), 7.26–7.48 (br, 80H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.7 (CH_2), 31.9 (CH), 70.2 ($\text{CH}_2\text{—O}$), 126.4 (CH=), 127.5 (Ar), 128.6 (Ar), 137.1 (Ar). MALDI TOF: 2641 m/z.

Dendrimer G2 16. Resorcinarene 10; 9; brown powder 0.38 g (90%), UV CHCl_3 (nm): 243, 296, 359. IR (KBr, cm^{-1}): 3422, 2925, 1613, 1461, 1107, 962. ^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 0.89 (br, 12H, CH_3), 1.25 (br, 24H, CH_2), 2.19 (br, 8H, CH_2), 3.59 (br, 16H, $\text{CH}_2\text{—O}$), 4.33 (t, 4H, CH, $J = 1.5$ Hz), 6.13 (br, 4H, Ar), 7.12 (br, 32H, CH=), 7.26–7.38 (m, 76H, Ar), 7.52 (br, 32H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 13.5 (CH_3), 22.2 (CH_2), 27.6 (CH_2), 28.7 (CH_2), 31.6 (CH), 69.4 ($\text{CH}_2\text{—O}$), 125.9 (CH=), 126.3 (Ar), 126.7 (Ar), 127.1 (Ar), 127.6 (Ar), 128.2 (Ar), 136.0 (Ar).

Dendrimer G2 17. Resorcinarene 11; 9; brown-red powder 0.31 g (92%), UV CHCl_3 (nm): 243, 297, 359. IR (KBr, cm^{-1}): 3386, 2923, 1654, 1400, 1106, 961. ^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 2.63 (br, 16H, CH_2), 3.51 (br, 16H, $\text{CH}_2\text{—O}$), 4.56 (br, 4H, CH), 6.32 (br, 4H, Ar), 6.92 (br, 32H, CH=), 7.12–7.54 (m, 128H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 34.2 (CH_2), 31.6 (CH), 69.9 ($\text{CH}_2\text{—O}$), 122.0 (Ar), 125.6 (Ar), 126.5 (Ar), 126.8 (Ar), 128.3 (CH=), 130.8 (Ar), 136.6 (Ar), 137.3 (Ar), 142.9 (Ar), 152.6 (Ar).

Dendrimer G2 18. Resorcinarene 12; 9; brown powder 0.30 g (90%), UV CHCl_3 (nm): 243, 359. IR (KBr,

cm⁻¹): 3396, 2924, 2853, 1623, 1458, 1253, 1108, 963. ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 0.85 (br, 12H, CH₃), 1.25 (br, 72H, CH₂), 2.11 (br, 8H, CH₂), 3.60 (br, 16H, CH₂-O), 4.33 (m, 4H, CH), 6.13 (br, 4H, Ar), 7.12 (br, 32H, CH=), 7.26–7.52 (m, 108H, Ar). ¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 13.5 (CH₃), 22.1 (CH₂), 29.5 (CH₂), 69.4 (CH₂-O), 125.9 (Ar), 126.3 (Ar), 128.2 (Ar), 135.6 (Ar), 136.8 (Ar).

Acknowledgments: This work was supported by the DGAPA (IN209106). We would also like to thank Nieves Z. S. M., Rios O. H., Velasco L., Pérez P. J., Patiño M. M. R., and Cedillo V. G., for technical assistance.

References and Notes

1. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature* 347, 539 (1990).
2. (a) C. H. Chen and C. W. Tang, *Macromol. Symp.* 125, 1 (1997); (b) C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987).
3. A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37, 402 (1998).
4. P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, A. B. Holmes, R. W. Jackson, and A. Kraft, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, 3225 (1992).
5. (a) D. A. Tomalia, *Adv. Mater.* 6, 529 (1994); (b) O. A. Mathew, A. N. Shipway, and J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* 23, 1 (1998).
6. (a) P. W. Wang, Y. J. Lui, C. Devadoss, P. Bharathi, and J. S. Moore, *Adv. Mater.* 8, 237 (1996); (b) J. Bettenhausen and P. Strohring, *Adv. Mater.* 8, 507 (1996); (c) P. J. Dandliker, F. Diederich, J. P. Gisselbrecht, A. Louati, and M. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 2725 (1996); (d) W. Devonport, M. R. Bryce, G. J. Marshall, A. J. Moore, and L. M. Goldenberg, *J. Mater. Chem.* 8, 1361 (1998); (e) R. G. Duan, L. L. Miller, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 10783 (1995); (f) C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2448 (1998); (g) K. W. Pollak, E. M. Sanford, and J. M. J. Fréchet, *J. Mater. Chem.* 8, 519 (1998); (h) J. N. G. Pillow, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, and M. Halim, *Synth. Met.* 102, 1468 (1999); (i) I. Jestin, E. Levillain, and J. Roncali, *Chem. Commun.* 2655 (1998).
7. M. Hallm, J. N. G. Pillow, I. D. W. Samuel, and P. L. Burn, *Adv. Mater.* 11, 371 (1999).
8. D. L. Jiang and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 10895 (1998).
9. (a) A. T. R. Williams, S. A. Winfield, and J. N. Miller, *Analyst* 108, 1067 (1983); (b) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature* 347, 539 (1990).
10. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 7638 (1990).
11. M. A. García, E. Klimova, T. Klimova, P. B. Flores, A. M. Romero, O. S. Hernandez, and G. M. Martinez, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* 13, 171 (2005).
12. H. Matsumoto and S. Shinkai, *Chem. Lett.* 2431 (1994).
13. H. Matsumoto and S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* 37, 77 (1996).

Received: 8 April 2007. Revised/Accepted: 1 June 2007.

Resorcinarene-Dendrimers

Martínez García Marcos, Lijanová Irina, Domínguez Chávez Jorge G.

*Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad
Universitaria. Circuito Exterior, C.P 04510, México D.F.,*

Klimova Tatiana, Klimova Elena

*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad
Universitaria. Circuito Interior, C.P. 04510, México D.F.,*

CONTENTS

- 1. Introduction**
 - 2. Resorcinarenes**
 - 3. Resorcinarene Conformations**
 - 4. Dendrimers**
 - 5. Resorcinarene Derivatives**
 - 6. Resorcinarene Dendrimers**
 - 7. Supramolecular Complexes**
- Glossary**
- References**



Search Mail

Search the Web

Show search options
Create a filter

Compose Mail

Inbox

Starred ☆

Chats

Sent Mail

Drafts (2)

All Mail

Spam (335)

Trash

Contacts

Quick Contacts

Search, add, or invite

● Marcos Martínez

Set status here ▾

● Tatiana Klimova

backinowsky leon

mark

rrerob

Dr. H. S. Nalwa

Eduardo Arias Ma...

Inmobiliaria ARSA...

Ivana

Jose Luis Maldon...

margar@servidor....

Labels

Edit labels

Invite a friend [Show all](#)

Give Gmail to:

Send Invite 100 left

preview invite

Nanotechnology Course - www.nstc.in - Join Distance Learning Program Designed for Stu

« Back to Inbox

Archive

Report Spam

Delete

More actions...

« Newer 3 of 119 Older »

CHAPTER ACCEPTED - Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology

[Inbox](#)

☆ "Dr. H. S. Nalwa" show details Jul 8 ↩ Reply

Dear Professor Martínez:

Thank you very much for submitting your review chapter. Your chapter looks very impressive. You all did an excellent job in writing this outstanding review chapter for the encyclopedia. I am happy to inform you that your review chapter has been accepted for publication in the *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*.

Kindly SEND these FOUR items by courier at the following address.

- (1) One Hardcopy
- (2) CD-MS Word format
- (3) All Copyright Permissions

OR

Author's Warranty Form if all figures are original/unpublished and no permissions are required.

[New window](#)

[Print all](#)

Would you like to...

[Map this](#)

26650 The Old Road
Valencia, California

Sponsored Link

Synthesis of OligoPhenyleneVinylene Dendrimers with Resorcinarene Core and their Supramolecular Complexes with Fullerene C₆₀

I. V. LIJANOVA^a, T. K. BERESTNEVA^b and M. M. GARCÍA^{a,*}

^aInstituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, C.P. 04510 México D.F., Mexico;

^bFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Circuito Interior, Coyoacán C.P. 04510 México D.F., México

(Received 7 February 2007; Accepted 16 April 2007)

Dendritic branches of Oligophenylvinylene chains have been attached to a resorcinarene core. The supramolecular complexes with fullerene C₆₀ were studied with two dendrimers of first and second generation. All the compounds were characterized by ¹H, ¹³C NMR, FTIR, UV-vis spectroscopy, MALDI-TOF, FAB + mass spectra and elemental analysis.

Keywords: OPV; π -Conjugated system; Resorcinarene; Dendrimers; Supramolecular complexes; Fullerene C₆₀

INTRODUCTION

Since the advent of dendrimers, a great variety of these well-defined structures have been synthesized [1] and now they represent the center of an important interdisciplinary field of research with possible technical applications in material science, catalysis, biotechnology, and medicine [2–4]. In recent years, there has been a considerable interest in incorporating π -conjugated systems into dendrimers aimed at an access to electroluminescent compounds [5,6]. Dendrimers with π -conjugated systems representing cores [7,8] or peripheral subunits [9] and included into each branching unit [10] have been documented. The core in the dendritic structures offers a unique opportunity to vary the physical and electronic properties independently, and the high molecular weight dendrimers possess a regulated nanospace. These well defined nanospaces can provide cavities for inclusion of big molecules. We are interested in resorcinarenes because of their ease of synthesis and the possibility to be obtained only in their *rccc*

conformation, making them less affected by steric constraints [11]. In this paper we report the synthesis of dendrimers with π -conjugated systems oligophenylenevinylene (OPV) using resorcinarenes with an *rccc* conformation as core molecules and their supramolecular complexes with fullerene C₆₀.

RESULTS AND DISCUSSION

Dendrons containing phenyl vinyl groups were prepared according to the convergent Fréchet approach [12]. Styrene was obtained from Aldrich reagents and used in the Heck reaction coupling of the 4-bromo-benzaldehyde 2 in dimethyl formamide and triethylamine using palladium acetate as catalyst to afford 3. The aldehyde 3 was reduced with LiAlH₄ in THF at 0°C to give alcohol 4, which was converted into the chloride 5 upon treatment with thionyl chloride and pyridine in dichloromethane at 0°C. This chloride was used as the reagent for the synthesis of the first generation of stilbene containing dendrimers (Scheme 1).

After synthesizing the first generation, the higher generation can be formed by applying the same set of reactions; Wittig of 3 to obtain the (E)-1-styryl-4-vinylbenzene 6, which reacted by Heck reaction with 4-bromo-benzaldehyde under the same conditions to afford aldehyde 7, followed by the reduction of the aldehyde group to benzylic alcohol 8 and chlorination of the benzylic alcohol to obtain the dendron 9. Dendrons 5 and 9 were characterized by ¹H- and ¹³C-NMR, IR, FAB + mass spectrometry. The ¹H

*Corresponding author. E-mail: margar@servidor.unam.mx



Supramolecular Complexes between C-undecylresorcinarene- Oligo(phenylenevinylene)- Dendrimers and Fullerene C₆₀

I. V. Lijanova,^{1*} T. Klímová,² E. Klímová,² and M. Martínez G.¹

¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico

²Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México
D.F., México

Abstract: Dendritic branches of oligo(phenylenevinylene) were attached to a C-undecylresorcinarene core. Two new supramolecular complexes were obtained between the dendrimers of first and second generation with the fullerene C₆₀. The formation of the complexes 1:1 was confirmed by solid state ¹³C NMR spectroscopy. Strong π - π , CH- π , and n- π interactions between the dendrimers and the fullerene C₆₀ were detected in the supramolecular complexes by FTIR and ¹³C CP-MAS NMR.

Keywords: Supramolecular complexes, C-undecylresorcinarene, OPV, Fullerene

INTRODUCTION

In the past several years, several examples have been reported that illustrate the diverse ways in which dendrimers can be used to create supramolecular systems. The early focus was on host-guest chemistry where molecular recognition may occur in the three topologically distinct regions (core, branching shell and surface) of dendrimers. In the interior, binding may be directed by a specific group at the dendrimer core, the central core of the dendrimer can be a macrocyclic compound with well defined complexation ability (1). The dendritic core is, at least to some extent, shielded from its medium (2), implying a typical microenvironment

Address correspondence to I. V. Lijanova, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F. Mexico. E-mail: irinalijanova@yahoo.com.mx



Synthesis and cubic nonlinear optical behavior of phenyl and ferrocenyl-ended resorcinarene-based dendrimers

Irina Victorovna-Lijanova^a, Maria I. Reyes-Valderrama^a, José-Luis Maldonado^b, Gabriel Ramos-Ortiz^b, Klimova Tatiana^c, Marcos Martínez-García^{a,*}

^a Instituto de Química, UNAM, Cd. Universitaria, Circuito exterior, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., Mexico

^b Centro de Investigaciones en Óptica, A.P. 1-948, 37000 León, Gto., Mexico

^c Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, Circuito interior, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., Mexico

Received 1 February 2008; received in revised form 12 February 2008; accepted 14 February 2008

Available online 20 February 2008

Abstract

Dendrimers were synthesized with phenyl and ferrocenyl-ended groups joined by vinyl moieties. All the dendrons used for dendrimers synthesis had showed trans configuration. This configuration as well as the 'cone' conformation of the resorcinarenes was preserved in the dendrimers, as it was shown by ¹H NMR spectroscopy. The chemical structure and purity of the synthesized dendrimers were confirmed by ¹H and ¹³C NMR, FAB+, MALDI-TOF, electrospray mass spectra, and elemental analysis. Cubic nonlinear optical behavior of this first generation of resorcinarene dendrimers was studied. The $\chi^{(3)}$ values estimated from the THG Maker-fringe technique for the phenyl and ferrocenyl-ended resorcinarene dendrimers dispersed in thin solid films are of the order of 10^{-13} and 10^{-12} esu, respectively.
© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Phenyl; Ferrocenyl; π -Conjugated systems; Resorcinarene; Dendrimers; Nonlinear optics

1. Introduction

Luminescent and redox-active multichromophoric dendrimers with a specific architecture are at the center of a large interest for many reasons. They can be used to study photoinduced charge-separation processes and energy migration patterns within the arrays, with the final aim of designing efficient supramolecular systems for energy conversion purposes and/or light information devices.¹ Among various luminescent and redox-active macromolecules, π -conjugated dendrimers and those containing organometallic fragments are particularly attractive^{2–5} for the applications above because (i) their size and architecture can be specifically controlled during the synthesis,⁴ (ii) they have numerous peripheral end chains surrounding a single core, (iii) the globular shape of dendrimers provides a large surface area that can be decorated with chromophores or organometallic species, thus resulting in a large

absorption cross section and enabling efficient capture of photons.⁶ Furthermore, both the peripheral chromophores and the core are capable of contributing to the light absorption properties of the entire macromolecule. Dendrimers provide new opportunities for precisely placing some charge-carrier transporting units in a three-dimensional nanoscale construction. Furthermore, recently the nonlinear optical (NLO) properties of several dendrimers have been reported.^{7–16} The use of novel nanostructured dendrimer–metal composites for electronic and optical applications is a very important issue for the creation of new devices.^{7,8,10,12,15} These compounds belong to the family of organometallic materials, which could possess strong π -electron conjugation, i.e., extended electron delocalization throughout the molecule. Since this is a crucial factor in attaining high optical nonlinearities, it is of great interest to identify and understand the structure–property relation of these compounds. This knowledge will contribute to a rational design of new third-order NLO^{9–12,16} materials based on low molecular weight molecules, macromolecules, and polymers.

* Corresponding author.

E-mail address: margar@servidor.unam.mx (M. Martínez-García).



Resorcinarene-dendrimers with stilbene moieties for optoelectronics

Irina V. Lijanov^a, Ivana Moggio^b, Eduardo Arias^b, Tatiana Klimova^c, Marcos Martínez-García^{a,*}

^a Instituto de Química, UNAM, Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México

^b Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Boulevard Enrique Reyna 140, C.P. 25253, Saltillo, México

^c Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, Circuito Interior, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 July 2008

Accepted 1 August 2008

Available online xxx

Keywords:

OPV

Resorcinarene

Dendrimers

Cyclic voltammetry

Electrochromism

ABSTRACT

Dendrimers with resorcinarene core and π -conjugated dendron branches with 16 and 32 stilbene groups have been synthesized and characterized by ¹H and ¹³C NMR, FTIR, UV-vis, fluorescence spectroscopy, MALDI-TOF, electrospray or FAB⁺ mass spectrometry, and elemental analysis. Homogeneous thin films of resorcinarene-dendrimers deposited on quartz, glass or ITO substrates were prepared by spin-coating. All the materials showed absorption in the UV region in both chloroform solutions and thin films. The band gap energies (E_g) determined from both UV-vis spectroscopy and voltammetry were in the semi-conducting range. A slight decrease in the E_g values was observed when passing from the first generation of dendrimers to the second one, which can be attributed to an increase in the π -conjugated system. The fluorescence quantum yield of the molecules in solution was low and practically null in the solid state. Nevertheless, a very interesting behavior was observed in the reductive voltammetric cycle, where electrochromism from transparent to blue forms occurred in the film by n-doping process; property that makes these materials suitable for the development of electrochromic devices such as smart windows.

© 2008 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

In the development of novel conjugated systems for optoelectronics, poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) and its oligomers have attracted much attention since 1990s because of their excellent electroluminescent and electroconductive properties^{1,2} and the possibility to develop light emitting diodes, electrochemical cells, solar cells, etc. Recently, a new technology called 'Smart Windows' has emerged as an alternative to optimize the solar energy by controlling the amount of daylight and heat gain through the windows of buildings, airplanes, and vehicles.³ A smart window is a glass (or switchable glass) that can change its light transmission property from transparent to opaque or colored when an electrical potential is applied. The active material in smart windows has electrochromic properties such as those exhibited by some liquid crystals or dyes, and also by some π -conjugated polymers that can pass through different redox forms.⁴ Since that all π -conjugated macromolecules are potentially electrochromic due to the injection of charge carriers that change their electronic structure resulting in a shift of their optical absorption, π -conjugated dendrimers are ideal model materials to ascertain a proper structure–property relationship because of their monodispersity, their well-defined size, shape, and the possibility to be modified with functional end

groups⁵ to give rise to nanoarchitectures that can be built-up through self-assembly.^{5–8} At this respect, an exciting number of functional assemblies that exploit unique dendritic properties have been reported.^{10–15} Recently, we have reported that dendrimers containing an oligo(phenylenevinylene) or resorcinarene core decorated with linear and branching π -conjugated dendrons containing phenyl groups present interesting optical properties.¹⁶ Here, we report the synthesis and the optical and electrochemical properties of the first and second generation of dendrimers with π -conjugated branches and resorcinarene core.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis and chemical characterization of dendrons and dendrimers

Dendrons of first and second generation containing styryl groups were prepared using the Heck reaction. Styrene 1 or 1,3-di(*E*)-styryl-5-vinylbenzene 6 was coupled with 3,5-dibromobenzaldehyde 2 in dimethyl formamide–triethylamine (5:1) using palladium acetate as catalyst (Scheme 1). Both compounds 3 and 7 were obtained in 60% and 70% yields, respectively. They have *E*-configuration as it was evidenced by the high value (ca. 16 Hz) of the coupling constant for the AB system of the vinylic protons. Aldehydes 3 and 7 were reduced with LiAlH₄ in THF to give alcohols 4 and 8 in 90% yield, which were converted into chlorides 5 and 9 upon treatment with thionyl chloride and pyridine in dichloromethane. Dendrons 5¹⁴ and 9 are

* Corresponding author.

E-mail address: margar@servidor.unam.mx (M. Martínez-García).