



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Área Académica de Materiales y Metalurgia

**Síntesis de Dendrímeros con Sistemas π -Conjugados Ferrocenílicos
y Resorcinarenos como Moléculas Centrales**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA

QUIM. IND. MARÍA ISABEL REYES VALDERRAMA

DIRECTORES DE TESIS

DRA. ROSA ÁNGELES VÁZQUEZ GARCÍA (AAMyM-UAEH)

DR. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA (IQ-UNAM)



Octubre 2007

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio 6 de Química Orgánica de la Universidad Nacional Autónoma de México (IQ-UNAM) y en el Área Académica de Materiales y Metalurgia de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (CIMyM-UAEH), con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, Becario Registro No. 113365) y del Proyecto DGAPA-UNAM (IN-209106).

La asesoría de esta tesis estuvo a cargo del Dr. Marcos Martínez García, Investigador del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (IQ-UNAM) y de la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García, Profesor-Investigador del Área Académica de Materiales y Metalurgia de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (AAMyM-UAEH).

DEDICATORIAS

ADIOS

Por su infinito amor, y bendiciones que he recibido a lo largo de mi vida. Por haberme dado todo lo que me rodea para encontrar la felicidad.

A MIS HIJAS

Isabel e Itzel: Por que desde su llegada a mi vida, han sido mi mayor alegría. Por darme la oportunidad cada día de demostrarles todo mi amor, y por ser el motivo de mis alegrías, esfuerzos y logros en mi vida.

Cada sonrisa suya para mí, es un motivo de lucha, dedicación y compromiso, para mostrarles, lo maravilloso que es este mundo. Gracias por iluminar mi existencia.

A MIS PADRES

Por haber compartido triunfos y fracasos, por haber iluminado mí camino en momentos oscuros, y por haber hecho de mí, lo que un día soñé. Además por brindarme su apoyo, cariño y comprensión en todo momento de mi vida i

A ti Madre: por ser la mujer más admirable y valiosa en mi vida y un ejemplo a seguir por tu fortaleza y amor que me has transmitido en cada instante de mi vida. Gracias por ayudarme con tu ejemplo a ser una mejor madre.

A ti padre: por que eres el hombre más importante en mi vida, por tu confianza y por tus palabras llenas de sabiduría en cada momento, que tú sabías lo necesitaba, gracias, por enseñarme a ser responsable, honesta y por darme un ejemplo de vida.

A MIS HERMANOS

Luis, Julieta e Iván; Por todos los momentos compartidos, por su apoyo, cariño y comprensión, para poder alcanzar ésta meta..

A GRADECIMIENTOS

Al Dr. Marcos Martínez García por su confianza depositada en mí, el apoyo brindado para la realización de este trabajo y los conocimientos adquiridos. Para Ud. mi admiración y respeto.

A la Dra. Rosa Angeles Vázquez García que contribuyo en mi formación profesional personal, gracias por su amistad, por su constante apoyo y por haber creído en mí.

A los miembros de la comisión revisora por sus valiosas aportaciones al presente trabajo: Dr. Juan Coreño Alonso, Dra. Ana María Herrera González., Dr. Jesús García Serrano, Dr. Osear Coreño Alonso, Dr. Isauro Rivera Landero.

A la planta de técnicos académicos del Instituto de Química por su apoyo brindado para la realización de este proyecto: María de las Nieves Zavala, María del Rocío Patino, Hector Ríos, Eréndida García, Simón Hernández, Javier Pérez, Luis Velasco.

Al Dr. Luis Ortiz Frade, FES-Zaragoza-UNAM, por los estudios realizados de volt ametría cíclica y por su contribución para la escritura de un artículo.

A los Drs. José Luis Maldonado Rivera y Gabriel Ramos Ortiz, del CIO-Guanajuato, por los estudios realizados de ONL y su aportación para la escritura de un artículo.

A la DGAPA-UNAM por el apoyo brindado a este proyecto de Investigación con clave IN-209106. A CONACYT por el apoyo financiero, otorgado para la realización de este proyecto.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por las facilidades otorgadas para realizar los estudios de doctorado desde mi ingreso hasta la parte final de este proyecto

Al Posgrado de Ciencia de los Materiales del Área Académica de Materiales y Metalurgia de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, que me brindo su apoyo para la culminación de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	i
Abreviaturas	1
Capítulo I.- ANTECEDENTES 1.1.	1
Ferroceno	1
1.1.1. Historia	5
1.1.2. Síntesis	6
1.1.3. Propiedades químicas	7
1.1.4. Propiedades electroquímicas	8
1.1.5. Propiedades estructurales	9
1.1.6. Quiralidad del ferroceno	11
1.1.7. Reactividad del ferroceno	13
1.1.8. Aplicaciones	15
1.1.8.2. Sales de transferencia de carga: Materiales Conductores y Magnéticos	18
1.1.8.3 Derivados de ferroceno en Medicina	18
1.1.8.3.1 Biosensores	19
1.1.8.3.2 Agentes antitumorales	20
1.1.8.4. Catálisis asimétrica con ligantes ferrocenílicos	22
1.2. Macrociclos	23
1.2.1. Ciclofanos	25
1.2.2. Calixarenos	27
1.2.3. Resorcinarenos	28
1.2.3.1 Síntesis de resorcinarenos	30
1.2.3.2 Propiedades físicas	30
1.2.3.3. Propiedades conformacionales	33
1.2.3.4 Formación de complejos con cationes	33
1.2.3.5 Formación de complejos con moléculas orgánicas polares	34
1.2.3.6 Reactividad de los resorcinarenos	39
1.2.3.7. Aplicaciones	43
1.3. Sistemas π-Conjugados	45
1.3.1. Síntesis de sistemas π-conjugados	51
1.3.2 Aplicaciones	58
1.4. Dendrímeros	60
1.4.1 Síntesis de los dendrímeros	65
1.4.2. Resorcinaren-dendrímeros	72
1.4.3. Dendrímeros con metalocenos	73
1.4.4. Aplicaciones	78
1.4.5. Conceptos básicos sobre voltametría cíclica	84
1.4.6. Conceptos básicos sobre óptica no lineal	87
1.4.6.1. Materiales en óptica no lineal de segundo orden	88
1.4.6.2. Materiales ópticos no lineales de tercer orden	90
OBJETIVOS	90
Objetivo General	

Objetivos Particulares	90
HIPÓTESIS	91
Capítulo II. Desarrollo Experimental	92
II. 1. Equipo utilizado	92
11.2.2. Reactivos y disolventes	93
11.2.3. Síntesis de dendrones lineales	95
11.2.4. Síntesis de dendrones ramificados	103
11.2.5. Síntesis de los resorcinarenos: moléculas centro o núcleo	110
11.2.6. Síntesis de dendrímeros lineales de primera generación	113
11.2.7. Síntesis de dendrímeros lineales de segunda generación	116
11.2.8. Síntesis de dendrímeros ramificados de primera generación	119
11.2.9. Síntesis de dendrímeros ramificados de segunda generación	122
Capítulo III. Discusión de Resultados	125
111.1. Síntesis de dendrones lineales de primera generación	125
111.2. Mecanismo de reacción Wittig	127
111.3. Mecanismo de reacción para el acoplamiento tipo Heck	130
111.4. Síntesis de dendrones lineales de segunda generación	135
111.5. Síntesis de dendrones ramificados de primera generación	144
111.6. Síntesis de dendrones ramificados de segunda generación	153
111.7. Síntesis de los resorcinarenos: moléculas centro o núcleo	160
111.8. Síntesis de dendrímeros lineales primera generación	166
111.9. Síntesis de dendrímeros lineales de segunda generación	174
111.10. Propiedades electroquímicas	182
111.11. Síntesis de dendrímeros ramificados de primera generación	190
111.12. Síntesis de dendrímeros ramificados de segunda generación	198
111.13. Caracterización en óptica no lineal (ONL) de los dendrímeros ramificados de primera generación	201
Conclusiones	213
Referencias	215

ABREVIATURAS

cat. = catalizador

h = hora

g = gramos

mg = miligramos

mmol = milimol

acetona-d₆ = acetona deuterada

CDCl₃ = cloroformo deuterado

MeOH = metanol

DMF = dimetilformamida

THF = tetrahidrofurano

TBABF₄ = tetrafluoroborato de tetra n-butilamonio

TBACl = cloruro de tetra n-butilamonio

Ar = aromático

EM = espectrometría de masas

UV = espectroscopia de ultravioleta

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

RMN = espectroscopia de resonancia magnética nuclear

ppm = partes por millón

δ = desplazamiento en ppm

s = singulete

d = doblete

t = triplete

q = cuadruplete

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

Resumen

A inicios de los años cincuenta, la síntesis y caracterización de una nueva molécula denominada ferroceno (diciclopentadienilhierro) despertó el interés de la comunidad científica en el campo de la química organometálica. El ferroceno posee una estructura formada por dos anillos ciclopentadienilos unidos paralelamente a través de un átomo de hierro como si fuera un *sandwich*. Sin duda alguna, la importancia del ferroceno y sus derivados reside en la gran cantidad de aplicaciones que poseen. Sus propiedades físicas y químicas le otorgan características especiales que hacen factible su uso en diferentes áreas de la química, como por ejemplo su uso en el campo de la medicina, catálisis, síntesis asimétrica, en óptica no lineal, etc.

Otra parte interesante de la química, reside en el diseño y síntesis de macro-moléculas cíclicas de gran tamaño, que requieren de una adecuada manipulación de los parámetros energéticos y estereoquímicos que permitan las interacciones intermoleculares precisas para dar origen a "la arquitectura de la molécula", esto permite construir macromoléculas nuevas con propiedades físico-químicas diferentes e interesantes. En la actualidad, se han sintetizado diferentes macromoléculas cíclicas tales como; éteres corona, calixarenos, cicloveratrilenos, resorcinarenos y ciclofanos. Siendo los resorcinarenos las macromoléculas cíclicas con mayores posibilidades de aplicación práctica. Los resorcinarenos poseen una estructura cíclica tetramérica formada por cuatro unidades fenólicas unidas a través de grupos metinos. Durante su síntesis es posible obtener cinco diferentes conformeros, "silla", "bote", "corona", "silla" de montar" y "diamante". Sin embargo si se emplean aldehidos de alto peso moléculas durante su síntesis, se logra obtener únicamente el conformero "corona" con los ocho grupos hidroxilos hacia arriba, esto permite que no existan impedimentos esféricos cuando se obtienen los derivados respectivos. Los resorcinarenos han tenido un gran impacto debido a que presentan una cavidad de tamaño considerable y tienen una gran versatilidad para la funcionalización de sus anillos aromáticos, los ocho grupos hidrófilos y los sustituyentes en los carbonos puente. Por estos motivos son de gran interés para aplicaciones como plantillas (templates) para la síntesis de macrociclos de mayor tamaño, como detectores de carbohidratos, como derivados de boratos empleados para acomplejar carbohidratos en mecanismos de reconocimiento molecular, como fotoresistores y como materiales

fotoresponsivos, también sirven como bloques de construcción para nanoestructuras, recubrimientos de electrodos y para su empleo en cromatografía entre otras.

Otra área de importancia la constituyen las moléculas conjugadas, desde el descubrimiento de la conductividad del poliacetileno, originándose toda una revolución en la química orgánica, ya que un gran número de investigadores se enfocó en la síntesis de sistemas π -conjugados a partir de un gran número de precursores tales como: pirrol, benceno, anilina, tiofeno, etc. Estos trabajos fueron dirigidos principalmente a: i) el desarrollo de métodos de síntesis para el control exacto de la estructura y propiedades electrónicas, ii) la síntesis de polímeros π -conjugados con propiedades electrónicas originales asociadas a su estructura molecular y iii) el estudio de su estructura, propiedades y posibles aplicaciones.

Así mismo en los últimos años, la síntesis controlada paso a paso, hasta la obtención de nanomoléculas hiperramificadas de alto peso molecular, abrió una nueva área de desarrollo dentro de la química especialmente en la química orgánica y el diseño de nuevos materiales. A estas nuevas moléculas se les denominó dendrímeros. Los dendrímeros constan de una estructura tipo núcleo-capa, la cual posee tres componentes principales un núcleo o punto focal, capas de unidades ramificadas que se repiten y que provienen del núcleo y a las cuales se les llama ramificaciones, y una capa externa de la unidad repetitiva que forma los grupos terminales.

Con base en lo mencionado anteriormente, el presente trabajo de investigación aborda estas cuatro grandes ramas de la química para la obtención de nanomoléculas hiperramificadas con una estructura globular perfectamente controlada de alto peso molecular, en donde se encuentran presentes, moléculas terminales de tipo ferroceno, brazos dendríticos formados por sistemas π -conjugados de tipo oligofenilvinilideno (OPV) y como moléculas centro se tienen macrociclos de tipo resorcinarenos.

La síntesis de los nuevos dendrímeros se realizó empleando diferentes reacciones como: Wittig para la obtención de alquenos terminales, acoplamiento tipo Heck entre alquenos y bromuros aromáticos, reducciones, halogenaciones y O-alkilaciones de tipo Williamson.

La síntesis de dendrones lineales se realizó a partir del ferrocencarboxialdehído, del cual se obtuvo el vinilferroceno, que posteriormente mediante reacciones de activación (reacciones de Wittig) y acoplamiento (reacciones de tipo Heck) con el 4-bromo benzaldehído

nos permitió obtener dendrones lineales de primera y segunda generación. Los dendrones lineales obtenidos presentaron únicamente una isomería *trans* por lo que la altamente estereoselectiva.

También se realizó la síntesis de dendrones ramificados empleando el vinil ferroceno mediante reacciones de activación (reacciones de Wittig) y acoplamiento (reacciones de tipo Heck) con el 3,5-dibromo benzaldehído nos permitió obtener dendrones ramificados de primera y segunda generación. Los dendrones ramificados obtenidos presentaron únicamente una isomería *trans* por lo que la reacción fue altamente estereoselectiva.

Por otra parte, se sintetizaron tres resorcinarenos con diferentes grupos sustituyentes situados en los grupos metino puente del macrociclo, el primero con etilbenceno, el segundo con un grupo pentilo y el tercero con un grupo undecilo. Los tres macrociclos obtenidos presentaron una conformación de "corona" que fue confirmada por estudios de resonancia magnética nuclear de protones.

Una vez obtenidos los dendrones y los resorcinarenos, se procedió a realizar las reacciones de activación de los dendrones mediante una reducción y una halogenación para finalmente realizar el acoplamiento tipo Williamson a los resorcinarenos, obteniendo de esta manera 6 nuevos dendrímeros lineales y 6 nuevos dendrímeros ramificados, constituidos por 1) brazos dendríticos formados por sistemas π -conjugados, 2) moléculas de ferroceno terminales y 3) macrociclos de tipo resorcinareno como moléculas centro.

Los nuevos dendrímeros, tanto lineales como ramificados, presentaron una isomería *trans* y una conformación de corona, lo que nos indica que los dendrones conservan su isomería y el centro conservó su conformación. Esto fue confirmado por estudios de resonancia magnética nuclear de protones.

Los experimentos de voltametría cíclica de un potencial y de dos potenciales de cronoamperometría, realizados a los dendrímeros lineales de primera y segunda generación demostraron que existe una adsorción, con una transferencia de electrones simultánea y además ocurre una difusión controlada de los procesos de oxidación de las unidades de ferroceno, lo que indica que no existe una comunicación entre los centros metálicos de los ferrocenos, sino que cada uno actúa como una unidad independiente.

Las propiedades en óptica no lineal (ONL) de tercer orden de los dendrímeros de primera generación ramificados, se midieron usando la generación del tercer armónico en película y el modelo de Maker-Fringes. Se determinaron los efectos electrónicos

puros de ONL $\chi(3)$, observándose valores de $\chi(3) = 2.26 \cdot 10^{-12}$ esu y $\chi(3) = 2.14 \cdot 10^{-12}$ esu. Este valor comprende la medición de la banda más importante para la aplicación en fotónica. Estos resultados permiten proponer a los nuevos dendrímeros constituidos por ferrocenos, sistemas π -conjugados y resocinarenos como nuevos materiales para su aplicación en sistemas fotónicos.

Capítulo I. Antecedentes

1.1. Ferroceno

Los compuestos organometálicos se definen como aquellos compuestos que contienen un enlace entre un metal y el carbono.¹ La interacción del enlace puede ser iónica, covalente, localizada o deslocalizada entre uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico o molécula con un átomo que puede ser un metal de transición, un lantánido o un actínido.

A inicios de los años cincuenta, la síntesis y caracterización de una nueva molécula denominada ferroceno (diciclopentadienilhierro) despertó el interés de la comunidad científica en el campo de la química organometálica.² En aquellos años se tenía únicamente la idea de la existencia de interacciones metal-ligante en donde solo se incluían el enlace covalente coordinado (M-CO) y el enlace covalente (M-CH₃). Por lo que resultó revolucionario el proponer un enlace de tipo metal-ligante entre el metal y los orbitales π de un compuesto orgánico. El ferroceno fue el primero de este tipo de complejos en ser estudiado dando origen a la química de los metallocenos.

1.1.1. Historia

El ferroceno fue sintetizado por dos grupos de investigación independientes, mientras trabajaban en diferentes campos de la química. El primer grupo (Kealey y Pauson, diciembre de 1951),³ tratando de obtener fulvaleno a partir del bromuro de ciclopentadienilmagnesio y del tricloruro de hierro, aislaron cristales de color naranja cuyo análisis elemental correspondía a la fórmula molecular C₁₀H₁₀Fe (figura 1.1a). El segundo grupo (Miller *et al.* Enero 1952),⁴ trabajando en la síntesis de aminas obtuvieron el mismo compuesto por reacción directa de ciclopentadieno con hierro, en presencia de óxidos de aluminio, potasio o molibdeno a 300 °C (figura 1.1b). Ambos grupos coincidieron en que el producto obtenido era estable al aire, sublimable, con un punto de fusión de 173 °C, soluble en disolventes orgánicos e insolubles en agua.

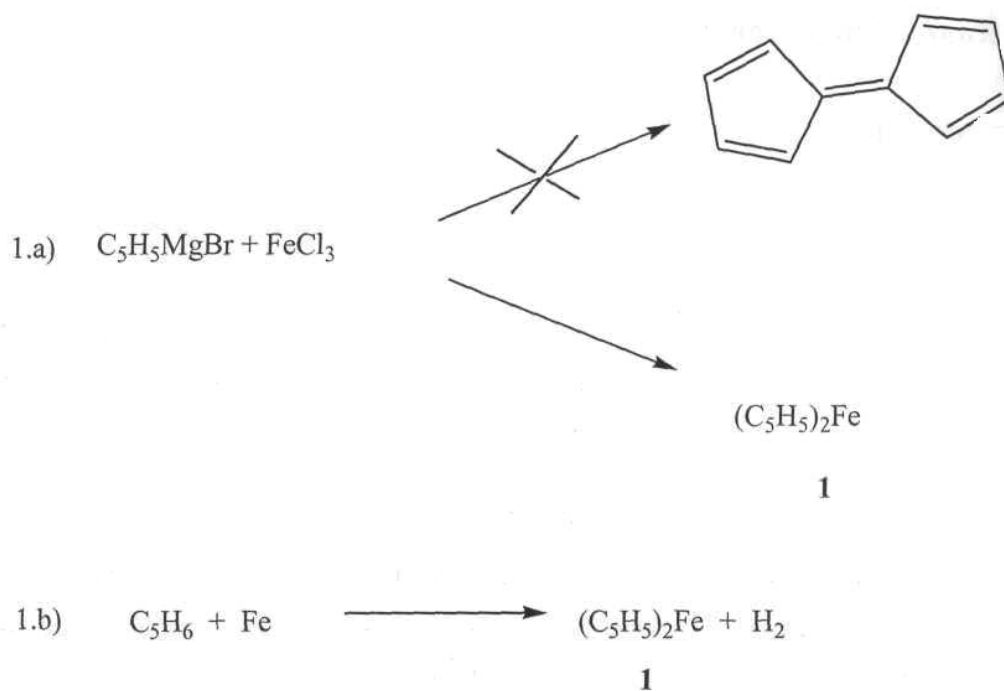


Figura 1.1. Síntesis del Ferroceno por dos diferentes metodologías a) Kealey y Pauson, Miller *et al.*

La primera estructura propuesta para este compuesto consistía en dos anillos de ciclopentadienilo planos unidos a un átomo central de hierro destacando el carácter covalente (figura 1.2). Este tipo de estructura despertó el interés de muchos grupos de investigación. En primer lugar había algunos hechos que no podían ser explicados considerando dos enlaces sigma en el compuesto $C_{10}H_{10}Fe$ la, por ejemplo las propiedades térmicas y químicas. Además el enlace sigma entre el fragmento metálico y el orgánico debería ser relativamente inestable y la volatilidad observada no podía ser consecuencia de una interacción iónica.

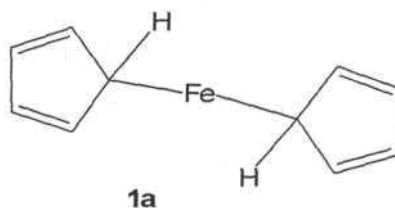


Figura 1.2. Primera estructura propuesta para el ferroceno 1a.

En la Universidad de Harvard, Wilkinson, Woodward *et al.*, utilizaron métodos químicos, físicos y espectroscópicos para determinar la estructura correcta del dicitropentadienilhierro 1.⁵ Wilkinson advirtió que los diez átomos de carbono contribuían del mismo modo al enlace con el hierro y con base en ello formuló una estructura con dos anillos ciclopentadienilos paralelos y el átomo de hierro en el centro de ambos como si fuera un *sandwich*. De este modo, el enlace era muy fuerte debido al solapamiento entre los orbitales *d* del metal, y los electrones π de los orbitales *p* del ciclopentadienilo 1 (figura 1.3)

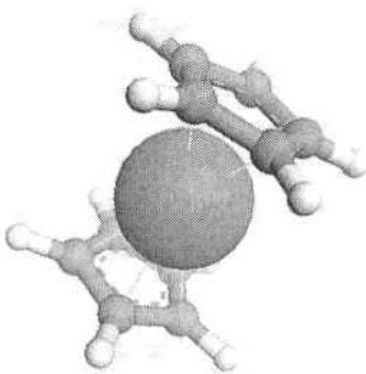


Figura 1.3. Estructura molecular tipo *sandwich* del ferroceno 1.

Para corroborar su hipótesis, realizaron estudios espectroscópicos de infrarrojo, ultravioleta y susceptibilidad magnética realizando mediciones del momento dipolar, llegando a la conclusión de que existía un único tipo de enlace C-H, que el compuesto era diamagnético (sin electrones desapareados), con un momento dipolar efectivo de cero. Esta información indicaba que la estructura tipo *sandwich* debería ser la correcta. Unos meses más tarde Fisher y Pfab comprobaron por medio de la difracción de rayos-X de monocristal⁶ que la estructura tipo *sandwich* propuesta para el ferroceno 1 era correcta.

Hoy en día resulta difícil comprender el impacto que tuvo la elucidación de la estructura del ferroceno.⁷ Pronto se extendió la química de los compuestos tipo *sandwich* a otros metales de transición como el cobalto, níquel etc., poniendo de manifiesto que este tipo de enlace no era único para el hierro. Woodward descubrió que los ciclopentadienilos del ferroceno eran de una naturaleza lo suficientemente aromática como para sufrir reacciones de sustitución tipo Friedel y Crafts. Por esta propiedad y muchas otras similitudes entre este

compuesto y el benceno es que Mark y Whiting *et al.*, decidieron darle el nombre Ferroceno. Esta nomenclatura se aplicó a todos los compuestos con metales que presentaban la misma estructura y los agruparon en una nueva familia denominada metallocenos (Figura 1.4).⁸

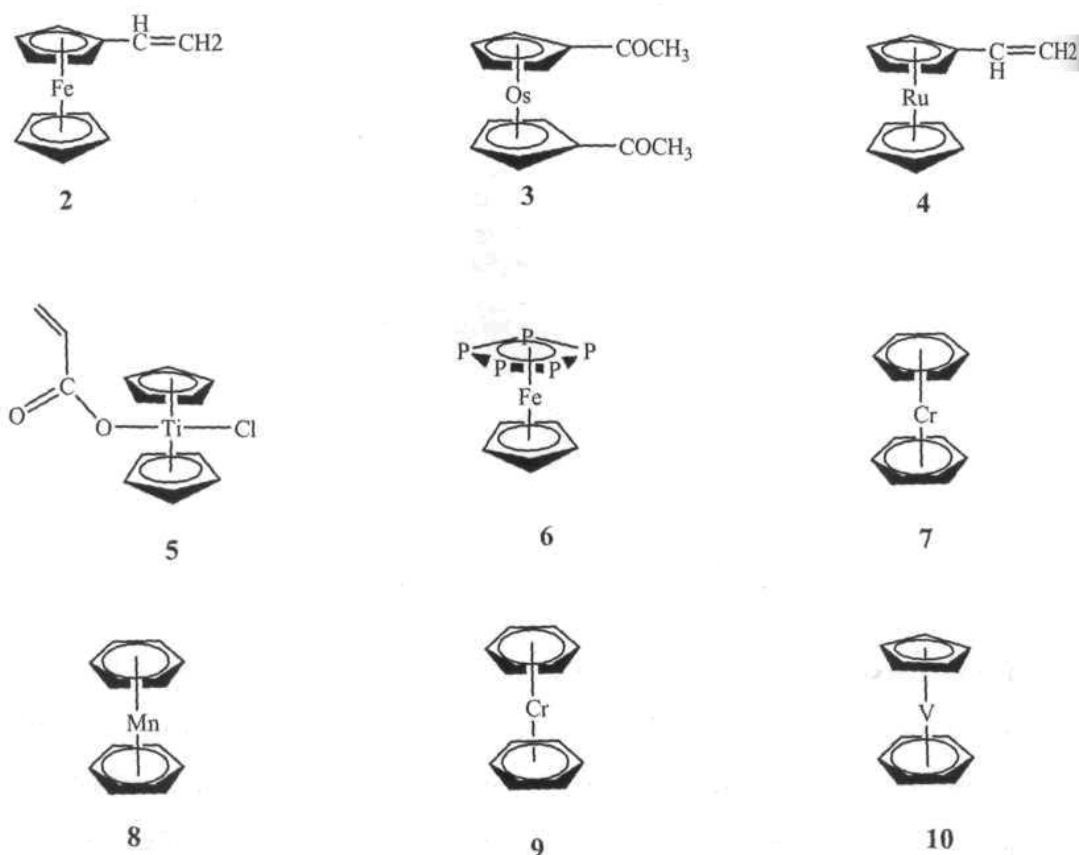
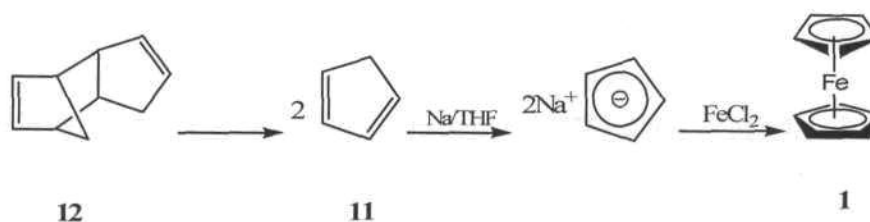


Figura 1.4. Compuestos tipo *sandwich* (metallocenos).



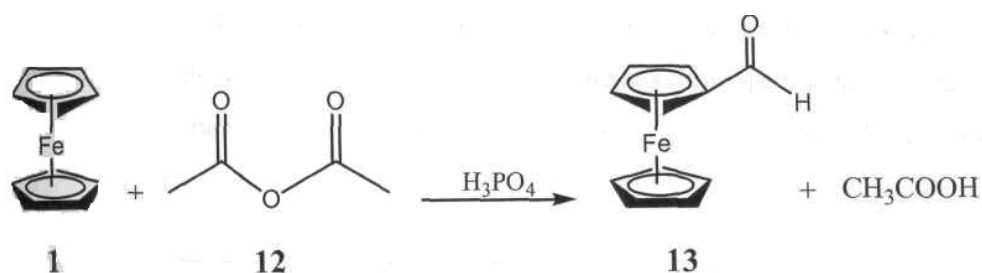
Esquema 3. Síntesis del ferroceno a partir del ciclopentadienilo, realizada por Wilkins⁴

El ion ciclopentadienilo es inestable frente a la hidrólisis, así que es difícil su purificación, una solución a este problema fue implementar el uso de sales hidratada de hierro en medio básico y generar el ion ciclopentadienuro *in situ*.

1.1.3. Propiedades químicas

El ferroceno tiene un punto de fusión de 172-173 °C, es insoluble en agua y soluble en alcohol, éter y benceno.

Los ciclopentadienilos del ferroceno tienen carácter aromático; por lo que es posible comparar su aromaticidad con la de moléculas aromáticas como el benceno y el fenol⁵; el ferroceno es más reactivo que el benceno frente a agentes electrofílicos. Un ejemplo de la mayor reactividad del ferroceno es la reacción de acilación (esquema 4) con el anhídrido acético utilizando ácido fosfórico como catalizador, en este tipo de reacción el ferroceno reacciona mucho más rápido que el benceno. Esto indica que los electrones π de los ciclopentadienilos presentes en el ferroceno se encuentran más disponibles que los electrones π del anillo del benceno; esto fue confirmado cuando se demostró que la velocidad de acilación del ferroceno es 10^6 veces más rápida que la del benceno.



Esquema 4. Acilación del ferroceno con anhídrido acético empleando ácido fosfórico como catalizador.

1.1.4. Propiedades electroquímicas

El ferroceno se puede oxidar fácilmente para dar el ion ferricinio de color verde-azul en disoluciones diluidas o rojo en disoluciones concentradas. En la figura 1.5 se muestra este proceso. La oxidación del ferroceno se puede realizar de diferentes formas: electroquímicamente, fotoquímicamente o por agentes oxidantes como pueden ser HNO_3 , FeCl_3 , Ag^+ y N-Bromosuccinimida. La solubilidad del ion ferricinio depende del contraión utilizado, siendo mucho más insoluble en cualquier caso que el ferroceno.

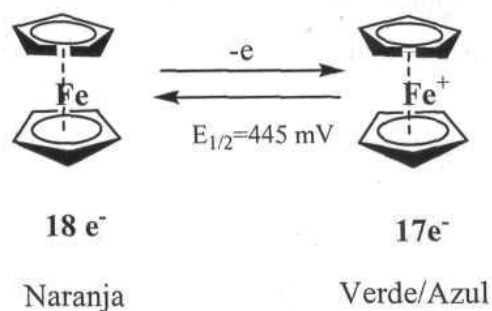


Figura 1.5. Proceso redox en el ferroceno.

La oxidación del ferroceno muestra en el voltamograma una única onda de oxidación en el barrido directo acompañada de la correspondiente onda de reducción en el barrido inverso, como se observa en la figura 1.6. La simetría de la onda obtenida, muestra la independencia de los valores del potencial formal respecto a la velocidad de barrido, así como los valores de la relación i_{pa}/i_{pc} , (i_{pa} = intensidad de corriente del potencial anódico; i_{pc} =

intensidad de corriente del potencial catódico) son cercanos a la unidad, esto confirma la existencia de un proceso redox reversible. Sin embargo, la separación entre los picos ΔE es mayor que el valor ideal de 60 mV característico de un proceso redox mono-electrónico completamente reversible.

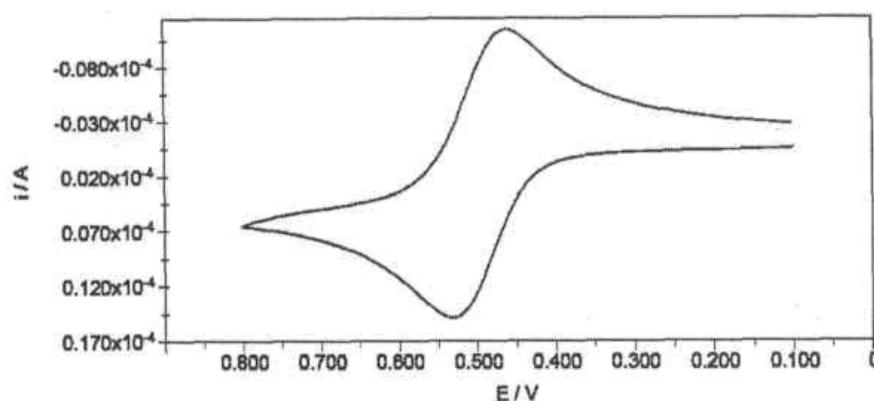


Figura 1.6. Voltamograma de ferroceno en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$.

Las sales de ferricinio son muy utilizadas como agentes oxidantes suaves, el par redox ferroceno/ferricinio se utiliza como estándar secundario en muchos estudios electroquímicos. Esta actividad redox ha permitido la incorporación del ferroceno en muchos sistemas para que actúe como interruptor o receptor molecular. En algunos sistemas los vínculos selectivos pueden afectar el potencial redox del ferroceno ofreciendo así la posibilidad de su aplicación en el campo de los sensores químicos y la electrónica molecular.

1.1.5. Propiedades estructurales

Los primeros estudios cristalográficos del ferroceno mostraron que a temperatura ambiente éste cristaliza como un sistema monoclinico, adoptando una conformación alternada y una simetría molecular D_{5d} .⁶ Estudios posteriores demostraron que la estructura del ferroceno a temperaturas inferiores de 164 K cristaliza como un sistema triclinico, con una conformación pseudo-eclipsada, desviada $\delta = 9^\circ$. En la figura 1.7 se define el ángulo δ y las distancias más características. Por debajo de 110 K la cristalización del ferroceno es ortorrómbica con una conformación totalmente eclipsada y con simetría molecular D_{5h} .⁷ Estudios teóricos demostraron que esta forma eclipsada del ferroceno es ligeramente más estable (2.78 KJ/mol) que la forma alternada. Estos cálculos han sido corroborados de forma;

experimental obteniendo energías para la barrera rotacional de 3.8 KJ/mol, Sin embargo la diferencia de energía es tan pequeña entre ambos isómeros que justifica la existencia de ambos confórmers.

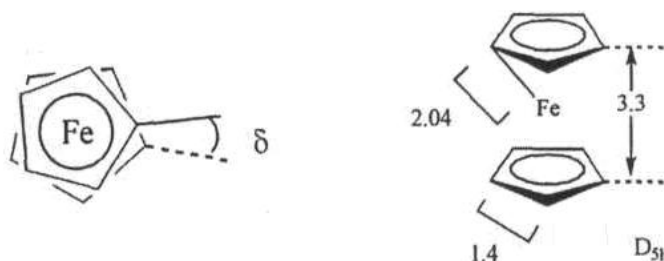


Figura 1.7. Estructura pseudo-eclipsada y eclipsada del ferroceno.

1.1.6. Quiralidad del ferroceno

Estudios sobre la reactividad del ferroceno ponen de manifiesto que presenta un comportamiento, que es en muchos aspectos, similar al de los sistemas aromáticos. Sin embargo, la estereoquímica del ferroceno es muy diferente. En concreto, los derivados del ferroceno con al menos dos sustituyentes diferentes en el mismo anillo no son superponibles con su imagen especular, es decir, son quirales. El primer compuesto que se sintetizó fue el ácido 3,1-dimetilferrocencarboxílico en 1962.¹⁰

Actualmente son dos los métodos más empleados para determinar la nomenclatura de los enantiómeros del ferroceno. En primer lugar el trabajo desarrollado por K. Schlögl sugiere que este tipo de isomería es un ejemplo de quiralidad plana.¹¹ Los índices quirales se pueden asignar del siguiente modo, el observador tiene que colocar la molécula de modo que el anillo del ciclopentadieno sustituido esté más cercano a este, luego los sustituyentes se ordenan siguiendo las reglas de prioridad de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), y finalmente si la rotación se produce en el sentido de las agujas del reloj se dice que el enantiómero es de configuración *R* (*Rectus*) y si la rotación se produce en sentido contrario, entonces la configuración del enantiómero es *S* (*Sinister*), como se ilustra en la figura 1.8.

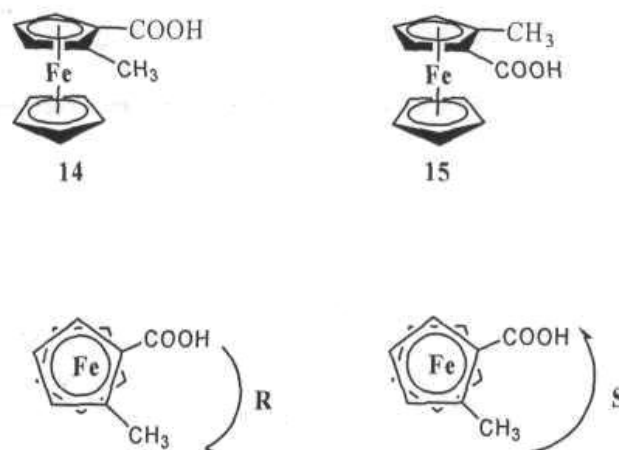


Figura 1.8. Enantiómeros del ácido 2-metilferrocencarboxílico.

Otra forma de nombrar a estos sistemas propuesto por Cahn-Ingold-Prelog en su tratado básico sobre estereoquímica en 1966,¹² es reducir la quiralidad plana (S_p o R_p) ferroceno a una quiralidad central, considerando enlaces simples entre los átomos de carbono del anillo sustituido con el hierro. De este modo puede observarse que cada uno de los carbonos sustituidos de los anillos de ciclopentadieno, forma un tetraedro distorsión carbono que se utiliza para describir la quiralidad es aquel que está enlazado al grupo de mayor prioridad como se muestra en la figura 1.9.

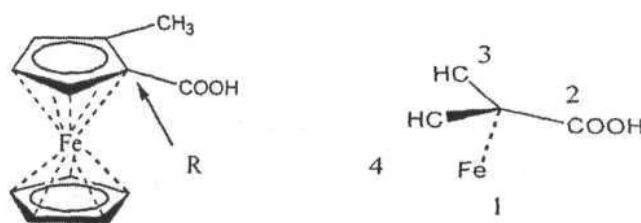


Figura 1.9. Nomenclatura de acuerdo al modelo de CIP considerando una quiralidad central (R) de una molécula de ferroceno sustituido.

1.1.7. Reactividad del ferroceno

Una de las principales características del ferroceno es su comportamiento como un sistema aromático.⁵ De este modo la química orgánica del ferroceno se basa, y es posible predecir, en términos de la aromaticidad de los anillos ciclopentadienílicos. Es importante destacar la estabilidad del ferroceno bajo condiciones de reacción violentas lo que hace muy extensa su utilización. En la figura 1.10, se muestran algunas de las reacciones orgánicas más significativas que se realizan al ferroceno.¹³

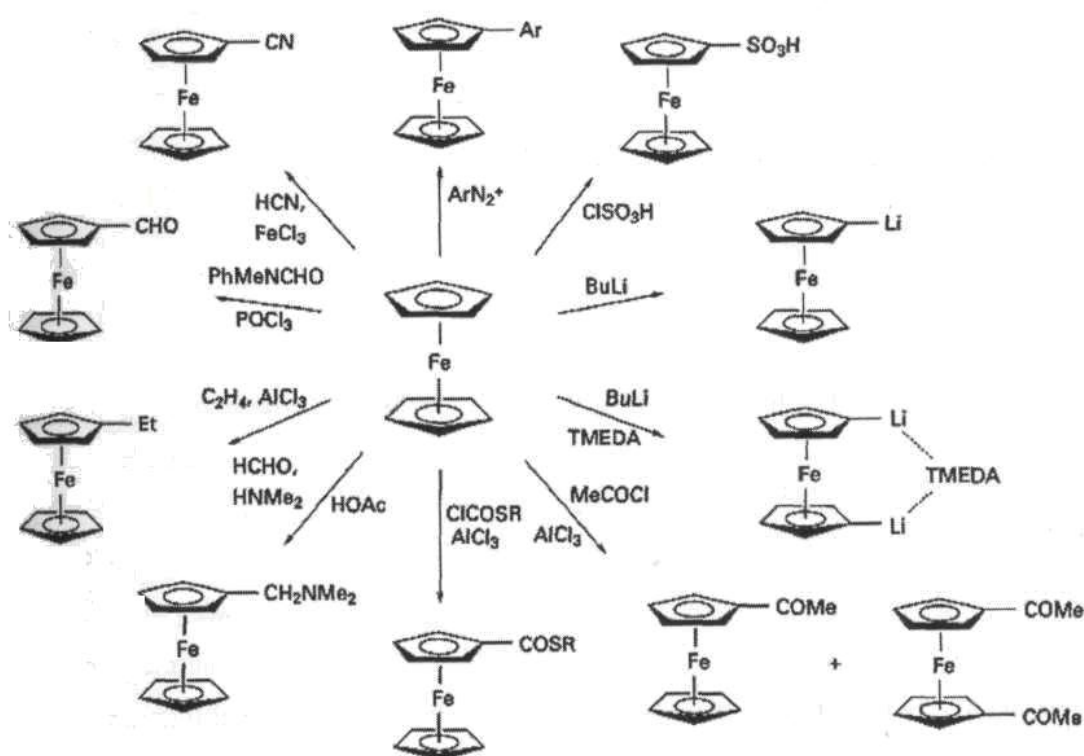


Figura. 1.10. Reacciones orgánicas más representativas del ferroceno.

Este tipo de reacciones son muy importantes en la química del ferroceno porque son los intermediarios para la formación de una gran variedad de derivados. Los metales alcalinos en general son buenos candidatos para producir la metalación del ferroceno, entre ellos hay que destacar los derivados alquílicos de litio. Otros metales también son utilizados como: el sodio, mercurio y boro, como se muestra en la figura 1.11¹⁴

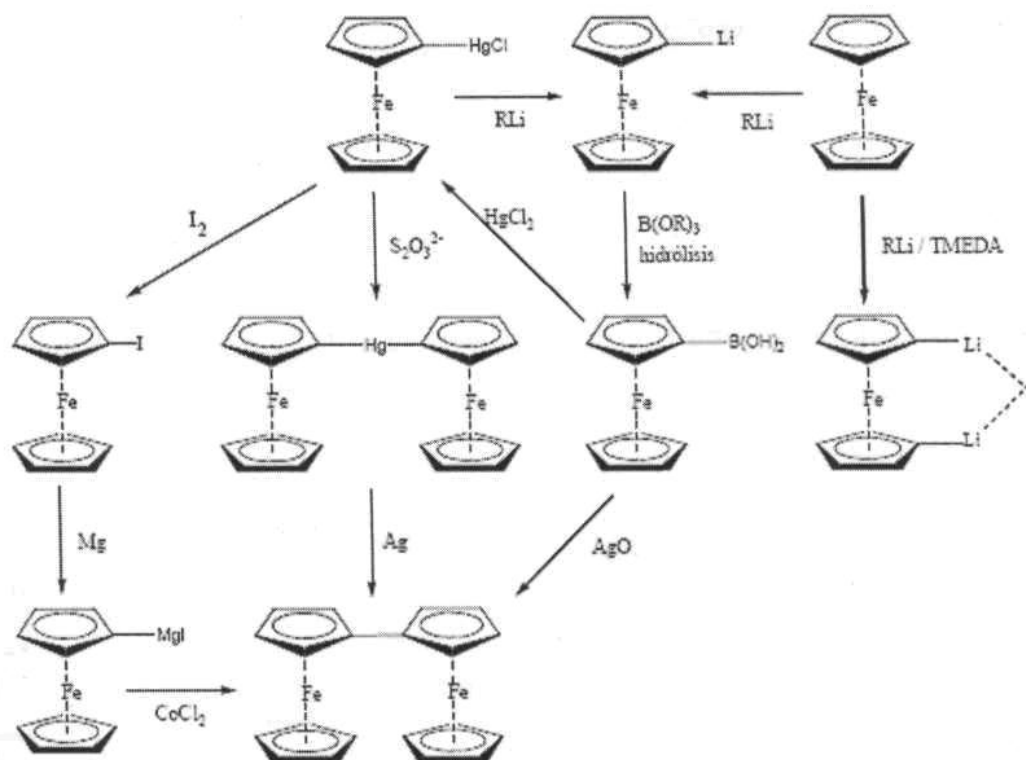


Figura 1.11. Metalación y derivados del ferroceno.

Las monometalaciones utilizando RLi son muy sencillas aunque los protones del anillo ciclopentadienilo del ferroceno son muy ácidos. El principal inconveniente es la formación de productos 1,T disustituídos. Si el producto deseado es 1,1' disustituído exclusivamente, se puede emplear TMEDA (N,N,N',N'-tetrametilendiamina), que forma un complejo con el litio que conduce a la formación de un complejo disustituído.¹⁵

Experimentalmente se ha observado que los sustituyentes alquílicos reduce la acidez resto de protones de los ciclopentadienilos. Por ello, cuando se realiza la metalación de un ferroceno monoalquilado, la sustitución se produce predominantemente en las posiciones homo-3-4 o en el anillo ciclopentadienilo (Cp) que no está sustituido (hetero). Las posiciones adyacentes al sustituyente alquílico son las menos reactivas. Sin embargo si el sustituyente posee un par de electrones no enlazante, la sustitución se produce predominantemente en la posición 2 (orto). En la figura 1.12 se describen las posibles orientaciones en una reacción de metalación. Este hecho se atribuye a una interacción intramolecular entre el átomo de litio

y el par de electrones solitarios, produciendo de este modo lo que se denomina un mecanismo orientativo.¹⁷

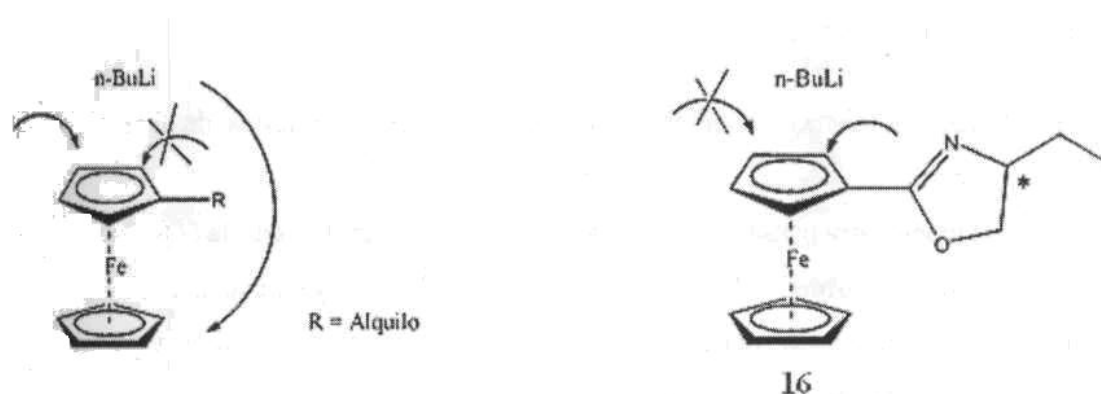


Figura 1.12. Efecto orientativo de los sustituyentes.

1.1.8. Aplicaciones

Sin duda alguna, la importancia del ferroceno y sus derivados reside en la gran cantidad de aplicaciones que poseen. Su estabilidad, sus propiedades físicas y químicas le otorgan características especiales que hacen factible su uso en muchas áreas de la química. A continuación se describen algunas de las aplicaciones más importantes del ferroceno.

1.1.8.1. Sales de transferencia de carga: Materiales Conductores y Magnéticos

El descubrimiento, en la década de los ochenta, de materiales moleculares con propiedades tradicionalmente relacionadas con los metales, tales como la superconductividad¹⁸ y magnetismo,¹⁹ estimuló el interés científico en esta área del conocimiento. Estos materiales moleculares suelen ser, en general, ligeros, solubles, transparentes y poseen propiedades ópticas.²⁰

La base molecular de un compuesto de transferencia de carga (TC) consiste en un donador y un aceptor de densidad electrónica, capaces de formar cationes y aniones, radicales estables. En estado sólido estos compuestos deben presentar el apilamiento adecuado para que pueda producirse la conducción eléctrica. El estudio de este campo se transformó en

1973 con el descubrimiento de la elevada conductividad eléctrica y el comportamiento metálico del compuesto monodimensional de TC formado por el donador tetra (TTF) y el aceptor 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ).²² Los complejos necesitan cumplir ciertos requisitos para presentar un determinado apilamiento sólido, tales como:

- I. Las moléculas tienen que ser planas o estar compuestas de fragmentos que lo sean,
- II. Deben formar radicales estables en disolución en los que la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO sea relativamente pequeña,
- III. Las moléculas deben poseer sistemas conjugados y deben ser capaces de aproximarse unas a otras más cerca que la suma de la distancia de los radios de Van der Waals, aumentando de este modo el solapamiento intermolecular.

El ferroceno es una molécula cilíndrica compacta con dos anillos planos paralelos. Además, el ferroceno se oxida fácilmente para dar sales estables de ferricinio, y su capacidad donadora puede ser modificada con el número y la naturaleza de los sustituyentes. El ferroceno forma complejos de TC débiles, sin embargo el decametilferroceno forma complejos mucho más interesantes. La introducción de los grupos metilo produce que el compuesto sea más fácil de oxidar y que sea más resistente a reacciones de sustitución. En 1979 se descubrió que el compuesto $(\text{Cp}^*\text{Fe}^{\text{III}})^+(\text{TCNQ})^-$ poseía un elevado momento ferromagnético y una estructura lineal.²³

A parte de estas sales de TC son muchos los compuestos derivados de ferroceno que se han estudiado, los que contienen aceptores orgánicos como TCNQ y TCNE, así como los que contienen aceptores inorgánicos $(\text{Pt}\{\text{C}_2\text{S}_2(\text{CN})_2\}_2)$ y $[\text{Au}(\text{dmit})_2]$.²⁴ En la figura 1.13 muestra el empaquetamiento de una de estas sales de transferencia de carga.

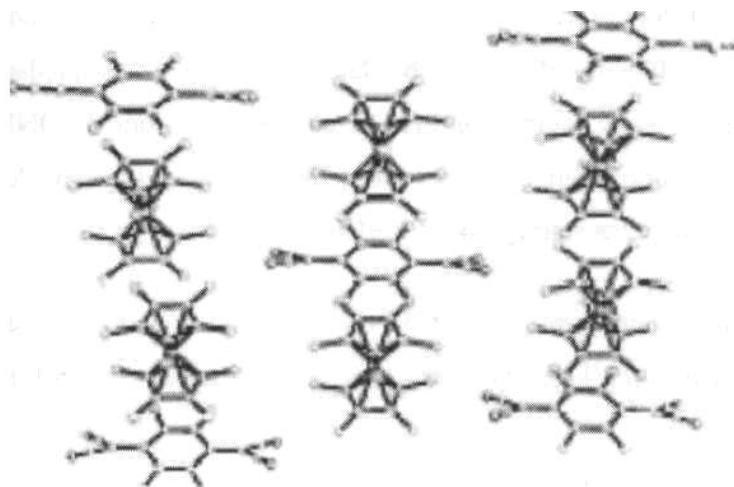


Figura 1.13. Empaquetamiento del compuesto de transferencia de carga, formado por TCNQF₄ con (Cp*Fe^{III})⁺. Se observa un apilamiento dimérico del tipo DAAD.

El ferroceno y sus derivados son buenos candidatos para la formación de sales de TC y ofrecen la posibilidad de nuevas vías en el desarrollo de la química organometálica en estado sólido. El estudio sistemático de las propiedades magnéticas del decametilferroceno por Millar-Epstein conllevó al descubrimiento de materiales moleculares ferromagnéticos y ha generado nuevas perspectivas en los mecanismos de acoplamientos magnéticos. Tales resultados han demostrado que compuestos monodimensionales (como la mayoría de las sales de TC) pueden comportarse como tridimensionales si los componentes moleculares están dispuestos de forma adecuada.

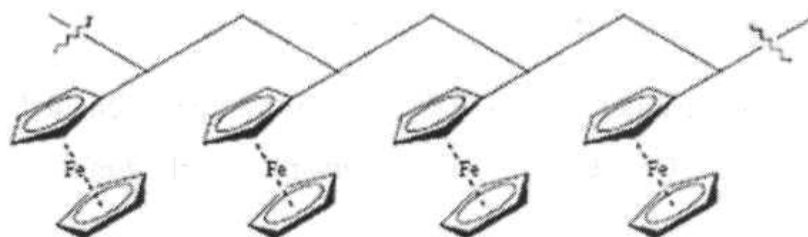
A pesar de esto, el diseño de materiales ferromagnéticos, orgánicos/ organometálicos, con propiedades físicas y estructurales determinadas, continúa siendo un reto en investigación y desarrollo, así como la preparación de materiales organometálicos con propiedades superconductoras.

1.1.8.2. Aplicaciones de polímeros que contienen ferroceno

Dentro del campo de los materiales poliméricos, han adquirido gran importancia los polímeros que contienen metales en su estructura, debido a las propiedades que presentan en comparación con los polímeros orgánicos tradicionales.²⁶ Como muestra de estas propiedades

cabe destacar la conductividad eléctrica (posible superconductividad),²⁷ el comportamiento magnético,²⁸ el aumento de la estabilidad térmica,²⁹ las propiedades ignífugas³⁰ y las características ópticas,³¹ como los efectos en óptica no lineal (ONL).³² En particular, la estabilidad y el comportamiento redox del ferroceno y sus derivados han hecho que sean incorporados en muchas estructuras poliméricas.³³

Los monómeros de vinilferroceno han sido estudiados a detalle para obtener poli(vinilferroceno) (PVFc), cuya estructura se muestra en la figura 1.14³⁴



17

Figura 1.14 Polímero de polivinilferroceno 17.

Este polímero tiene una aplicación muy interesante en la fabricación de biosensores amperométricos de glucosa.³⁵ Los PVFc son empleados como películas que recubren electrodos de oro o platino. Se han reportado dos tipos de electrodos para la inmovilización de la enzima glucosa oxidasa (GOD), los electrodos de platino recubiertos de PVFc y oro. El biosensor basado en electrodos de PVFc- y los Au-GO valor 6.6 veces mayor de corriente máxima, 3.8 veces mayor sensibilidad y 1.6 veces mayor linealidad de trabajo por porción que un biosensor basado en electrodos PVC-GOD

El polivinilferroceno tiene otra aplicación debido a sus propiedades electroquímicas puede ser empleado en electrodos activos como material recargable de baterías.³⁶ Las curvas de carga y descarga de los electrodos de PVFc muestran un excelente potencial eficiencia coulombica en soluciones acuosas y no acuosas. Iwakura y *et.*,³⁷ Reportaron que la dispersión de polvo de grafito en PVFc (figura 1.15) fue muy útil para incrementar velocidad de descarga del PVFc

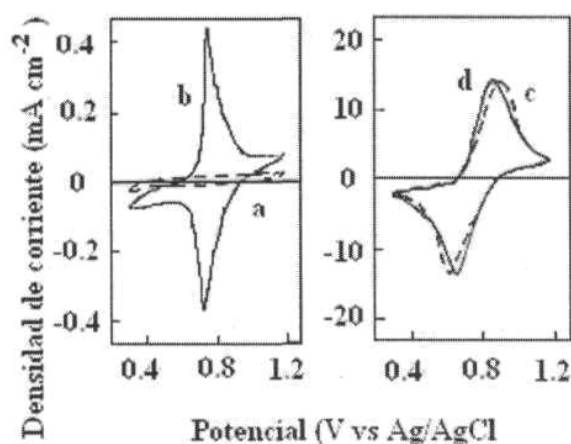
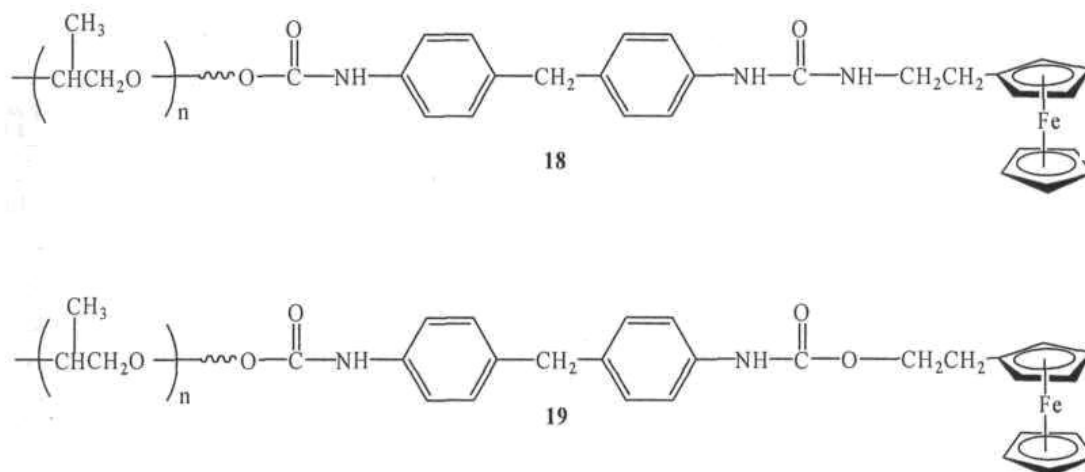


Figura 1.15 Voltamograma cíclico de electrodos con películas de PVFc con y sin polvo de grafito en una solución 1M Li ClO₄/AN (velocidad de barrido=100 mVs⁻¹). a) PVFc 100 mol cm⁻², sin grafito. b) PVFc 1x10⁻⁸ mol cm⁻² sin grafito. c) PVFc= 1x10⁻⁶ mol cm⁻², sin grafito. d) PVFc= 1x10⁻⁶ mol cm⁻², con grafito (50 w/o).

Smith Trent *et. al.*,^{3H} reportaron la aplicación de copolímeros que contienen ferroceno en su estructura en avances tecnológicos, estudiaron poliuretanos (PU) modificados con oligómeros que contiene ferroceno (FcOlig) en la cadena (PU-FcOlig) (esquema 5), observando que las propiedades de disipación electrostática aumentaron y que la resistencia eléctrica disminuyó en comparación con un material de PU sin modificar. La resistencia en la superficie disminuyó cerca de 30 veces y el volumen de resistencia disminuyó 12 veces con un 3.5 % de FcOlig que reaccionó con Rubinato 9272. El mismo material 3.5 % de FcOlig, exhibió un potencial promedio de superficie resultante de una carga depositada de 130 +/- 4 V por debajo de 1600 +/- 65 V para el PU sin modificar. El tiempo de carga de disipación para 1/e (voltaje inicial dividido entre e) también disminuyó a 81 +/- 7 msec para 1.5% del material de PU de un promedio de 934 +/- 62 msec para el PU



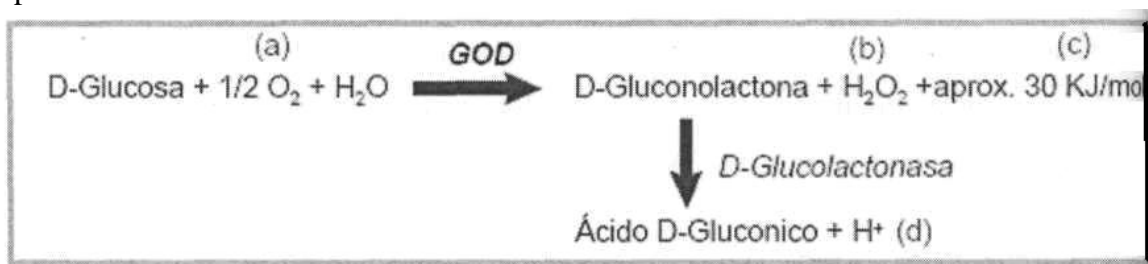
Esquema 5. Poliuretanos que contienen ferroceno en su estructura.

1.1.8.3. Derivados de ferroceno en medicina

1.1.8.3.1. Biosensores

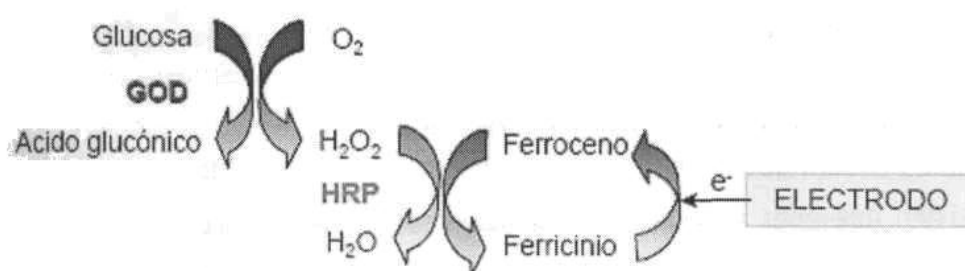
El ferroceno es uno de los biosensores más empleados para medir niveles de glucosa se emplea en procesos biotecnológicos como por ejemplo en el control de procesos de fermentación.³⁹

Las enzimas específicas de la glucosa son la glucosa oxidasa (GOD, la glucosa deshidrogenasa (GDH) y la glucosa-6-fosfatodeshidrogenasa (G-6-PDH). De ellas, la mas extendida para aplicaciones analíticas es la glucosa oxidasa (esquema 6), que oxida la glucosa a ácido glucónico y peróxido de hidrógeno, proporcionando multitud de posibilidades de monitorización.⁴⁰



Esquema 6. Enzima glucosa oxidasa, GOD.

Por lo que respecta a la determinación de glucosa a través de la detección amperométrica del peróxido de hidrógeno generado, ésta se puede llevar a cabo mediante la monitorización directa del H_2O_2 , o bien a través de la monitorización electroquímica de un mediador de la reacción enzimática de la peroxidasa. Esta última alternativa ha sido escogida para desarrollar el biosensor de glucosa que se basa en la inmovilización de glucosa oxidasa, peroxidasa y ferroceno en una matriz compósita de grafito-Teflón. En el esquema 7 se pueden observar las reacciones enzimáticas y electrónicas.



Esquema 7. Utilización del ferroceno como mediador en la determinación de la glucosa.

En 1965 B. Rosenberg *et. al.*,⁴¹ observaron mientras estudiaban la rapidez del crecimiento bacteriano en presencia de campos eléctricos, un aumento en el número de las bacterias pero no por su reproducción o división. Después de investigar las posibles causas de este fenómeno como: la variación del pH, cambios de temperatura y otros, llegaron a la conclusión de que se debía al uso de los electrodos de platino. El platino metálico es poco reactivo, pero eran los productos de oxidación ($PtCl_2(NH_3)_2$ y $PtCl_4(NH_3)_2$) los que producían el comportamiento anormal de las bacterias. Además, observaron que solo los isómeros *cis* del platino son activos en el aumento del número de las bacterias. Esta actividad biológica de los compuestos de platino era totalmente inesperada, debido a que los compuestos impedían la división celular. Entonces estos compuestos de platino se probaron para ver si tenían actividad antitumoral, y el compuesto *cis*-diaminodicloroplatino(II) resultó ser especialmente eficaz. Este compuesto es muy conocido en el tratamiento contra el cáncer y se conoce con el nombre de *cis*-platino, su principal inconveniente es que

presenta algunos efectos colaterales; hoy en día los estudios para tratar el cáncer se centra en la búsqueda de compuestos altamente eficaces y que sean menos tóxicos.

Algunos derivados del ferroceno han mostrado poseer propiedades antitumorales muy buenas,⁴² como por ejemplo el ferricinio. Las sales derivadas de ferricinio solubles en agua son agentes eficaces en el tratamiento del tumor Ehrlich Ascites, llegando a unos niveles de curación de entre el 70 y el 100%. Otros tumores inhibidos por el ferricinio son el melanoma B16, carcinoma colon 38 y el carcinoma del pulmón de Lewis. La principal ventaja en el uso de estos derivados es que son menos tóxicos que los derivados de platino.⁴³

1.1.8.4. Catálisis asimétrica con ligantes ferrocenílicos

Existen una gran variedad de catalizadores derivados de metales de transición que tienen muchas aplicaciones, sobre todo en química orgánica.⁴⁴ Entre ellos es importante si mencionar el uso de ligantes de ferroceno quirales. Estos compuestos han demostrado ser muy; eficaces en reacciones asimétricas como por ejemplo en la síntesis estereoselectiva de péptidos, y en transaminaciones y condensaciones asimétricas.⁴⁵

Los derivados de ferroceno más ampliamente empleados en catálisis, son las ferrocenilfosfinas quirales. Su importancia reside en un conjunto de características que difícilmente pueden encontrarse en otros ligantes de fosfina quirales⁴⁶, como son: i) fácil introducción de grupos funcionales en la posición del ferrocenilmetilo; ii) poseen la quiralidad impuesta por el ferroceno; iii) métodos sintéticos de preparación relativamente sencillos; iv) la coloración naranja del ferroceno permite que la purificación por columna sea muy sencilla

La versatilidad de coordinación de las ferrocenilfosfinas permite controlar la influencia de los factores estéricos y electrónicos del ligante en la estereoselectividad del catalizador. En la figura 1.16 se muestra la estructura más común de los ligantes quirales ferrocenilfosfina y dos modos diferentes de coordinación.

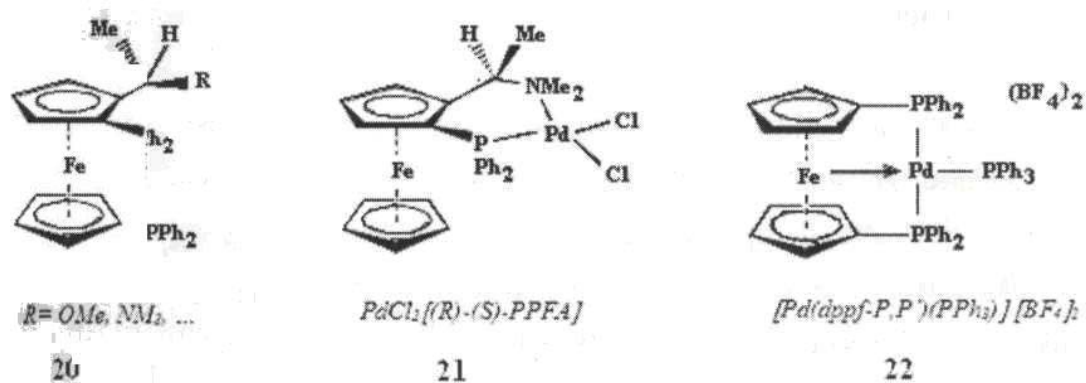


Figura 1.16. Ligantes quirales ferrocenilfosfina y diferentes modos de coordinación.

Existen otras familias de ligantes quirales derivados del ferroceno como: alcoholes, aminoalcoholes y calcogenuros. Estos ligantes conducen a la obtención de catalizadores similares a los de las ferrocenilfosfinas pero su estudio aún no ha sido desarrollado.

1.2. Macrociclos

La síntesis e investigación de las propiedades de compuestos macrociclos, dio origen a la Química Supramolecular. Su mayor exponente, Jean-Marie Lehn la definió como la *química* más allá de la molécula. En este tipo de compuestos, las interacciones intermoleculares más comunes son de tipo Van der Waals, electrostáticas, puentes de hidrógeno, CH- π , π - π , n - π , etc. Cabe destacar que para que estas interacciones se produzcan, deben obedecer a la combinación de todos los recursos de la química molecular, el diseño o "arquitectura" de la molécula y las interacciones no covalentes para formar una supramolécula con características propias.^{47, 48}

Las interacciones intermoleculares son la base de procesos de reconocimiento molecular, reactividad, transporte e inhibición de procesos, todos altamente específicos. Como ejemplos tenemos las reacciones enzimáticas, formación de complejos proteína-sistemas operones, procesos de transducción, transcripción, replicación de ácidos nucleicos y neurotransmisión.

La formación de complejos supramoleculares sin embargo da rendimientos muy bajos y los procesos de purificación suelen ser difíciles ya que el complejo puede romperse, por lo cual es difícil preparar una gran cantidad de estos productos. Estas limitantes no han permitido un gran desarrollo en esta área de la química.

Por otra parte el diseño y síntesis de moléculas anfitrionas requiere de la adecuada manipulación de parámetros energéticos y estereoquímicos que permitan las interacciones intermoleculares adecuadas, lo cual es denominado "la arquitectura de la molécula", esto permite construir macromoléculas nuevas con propiedades fisico-químicas muy diferentes e interesantes.

Bajo estos requisitos se han sintetizado diferentes macromoléculas cíclicas tales como éteres corona,⁴⁹ calixarenos,⁵⁰ cicloveratrilenos,^{51,52} resorcinarenos y ciclofanos.⁵³

1.2.1. Ciclofanos

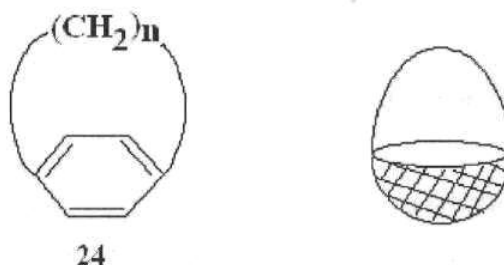
En 1951, Cram y Steinberg, reportaron la síntesis del [2.2] paraciclofano⁴⁹ (figura 2.1), una molécula constituida por 2 anillos aromáticos orientados cara a cara unidos por dos puentes de grupos metilenos. El singular nombre de paraciclofano, dio origen al desarrollo de una nomenclatura para esta nueva clase de compuestos, cuya característica principal es estar constituidos de anillos aromáticos unidos a través de cadenas alifáticas puente.⁴⁹



23

Figura 2.1. [2.2] paraciclofano.

Previo a la síntesis del compuesto [2.2] paraciclofano, ya se conocían varios ciclodptnos que en ese entonces tenían diferentes nombres. Un ejemplo son los compuestos descubiertos por Albert Lüttringhaus, a los que denominó compuestos ansa, que significa *asa* en griego, haciendo analogía el asa de una canasta, con la cadena alifática puente de los compuestos (figura 2.2).



24

Figura 2.2. Analogía de un compuesto ansa con una canasta.

En general pueden denominarse ciclofanos, todas aquellas moléculas que tengan al menos un anillo aromático unido a por lo menos una cadena alifática puente de n átomos de carbono ($n > 0$).

Uno de los parámetros más importantes para el diseño de ciclofanos es el espacio ocupado por los átomos tanto de la estructura principal como la de los grupos funcionales; y la generación de deformaciones causadas por la violación de los radios de Van der Waals. Ahora, gracias a los modelos generados por computadora, se puede diseñar al receptor molecular de manera exitosa y a menor costo que con los métodos experimentales.⁴⁹

Numerosos compuestos con estas características han sido sintetizados,⁵⁰ dentro de esta familia hay un grupo de compuestos en el que los anillos aromáticos no están constituidos en su totalidad por homoelementos (carbono e hidrógeno), los anillos aromáticos también pueden tener uno o más heteroátomos⁵⁵ como: nitrógeno, oxígeno o azufre, como ejemplo podemos mencionar, a los tiofenofanos⁵⁶ (a partir de tiofeno), purinofanos⁵⁷ (a partir de purinas), flavinofanos⁵⁸ (a partir de flavinas) y piridinofanos⁵⁹ (a partir de piridinas), entre otros.

De acuerdo a la ubicación de las cadenas puente con respecto al anillo aromático, los ciclofanos se pueden clasificar en: ortociclofanos (posiciones 1 y 2), metaciclofanos (posiciones 1 y 3) y paraciclofanos (posiciones 1 y 4) (Figura 2.3).

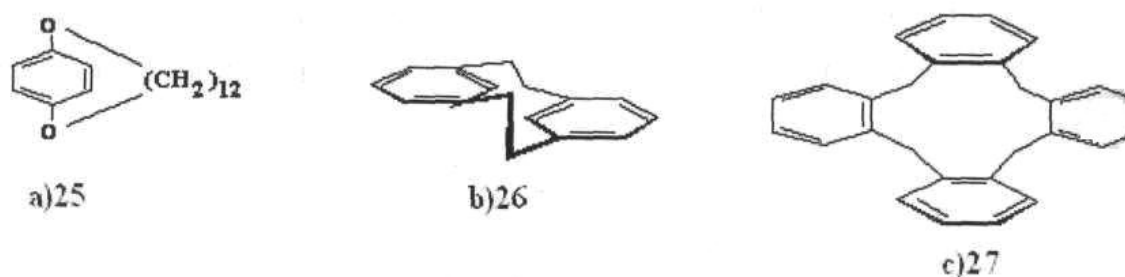


Figura 2.3. Ciclofanos. (a) *para*; (b) *meta*; (c) *orto*.

Debido a la estructura de los ciclofanos, formada por anillos aromáticos unidos por carbonos alifáticos, este tipo de compuestos representan la clase universal de receptores moleculares obtenidos de manera sintética. La rigidez y organización de sus sitios reactivos forman complejos supramoleculares mediante la interacción de sus anillos y cuando presentan grupos funcionales son utilizados en reconocimiento molecular y catálisis.⁴⁹ Algunos ciclofanos pueden adoptar cierta arquitectura especial como una cavidad o espacio interior que es una característica importante de un anfitrión adecuado para hospedar molécula de cierto tamaño. Esta familia de ciclofanos que presenta una cavidad en su estructura es conocida como I_n -metaciclofanos, o calixarenos.

1.2.2. Calixarenos

C. David Gutsche,⁵⁰ denominó calixarenos (del griego kalix=vaso o copa) a todos los oligómeros obtenidos por la condensación del formaldehído con p-alquilfenoles, haciendo énfasis principalmente en el tetrámero, cuya conformación se asemeja a la de una copa. Esta conformación (figura 2.4), permite alojar moléculas de menor tamaño dentro del espacio interior del oligómero.

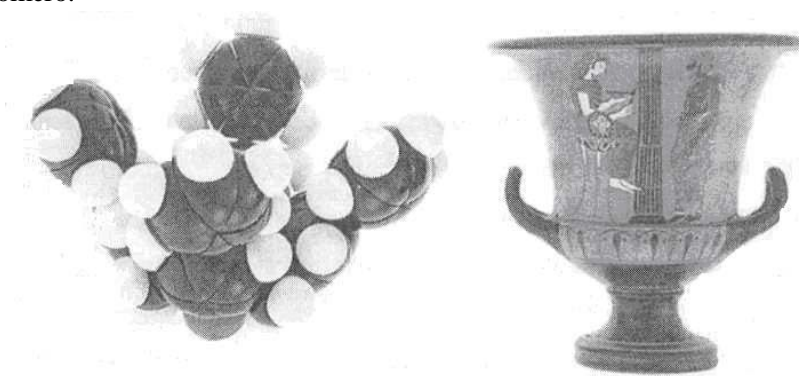


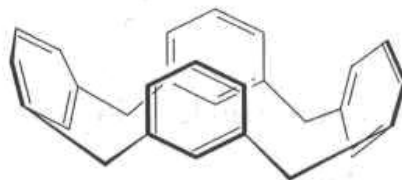
Figura 2.4. Analogía del tetrámero calix[4]areno con una copa griega.

En el nombre también incluye entre corchetes un número que indica el número de unidades monoméricas del oligómero, por lo tanto un cálix[n]areno contiene n unidades.⁶⁰

Los calixarenos se dividen en tres tipos:

Calixarenos tipo I

Los calixarenos tipo I comprenden a los 1_n -metaciclofanos, los cuales no tienen ningún grupo funcional en su estructura (figura 2.5).⁶¹



28

Figura 2.5. calixareno tipo I.

Calixarenos tipo II

Este grupo de compuestos está formado por los derivados del fenol (calixarenos originales) que son los compuestos más estudiados gracias al trabajo extensivo de Gutsche⁵⁰ y Bomer,⁶² quienes determinaron las condiciones óptimas de síntesis. En esta condensación en medio alcalino se obtienen, además del tetrámero (el más conocido), oligómeros más grandes como: el pentámero, el hexámero, el heptámero y el octámero.

La orientación de los grupos hidroxilo de las unidades fenólicas, se encuentra en la parte central de la molécula que, en el caso de los oligómeros más pequeños, permite la formación de puentes de hidrógeno que ayudan a conservar la conformación de copa (i 2.6).

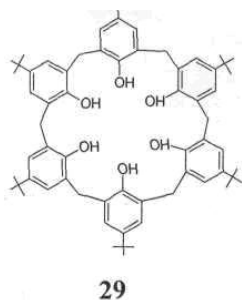


Figura 2.6. Calixareno tipo II.

Finalmente, los últimos miembros de la familia son los calixarenos del tipo III o resorcinarenos.

Calixarenos tipo III

Este tipo de compuestos comprende a los tetrámeros derivados del resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) y reciben el nombre de resorcinarenos. A pesar de que el resorcinol es un derivado del fenol, los tetrámeros derivados podrían no considerarse propiamente como calixarenos, ya que existen diferencias entre este subgrupo y los calixarenos de tipo II. Sin

embargo, gracias a la generalización del término, explicado anteriormente en el tipo I (presentan un esqueleto de I_n -metaciclofano), se consideran calixarenos, por lo que su nombre correcto es calix[4]resorcinarenos o resorcin[4]arenos o simplemente resorcinarenos.⁶³ Dado que los resorcinarenos son de especial interés en el presente trabajo de investigación profundizaremos mas a detalle sobre su química y propiedades en la siguiente sección.

1.2.3. Resorcinarenos

En 1872, Adolf von Baeyer⁶⁴ reportó la síntesis de tintas fenólicas. En sus estudios observó que la adición de ácido sulfúrico concentrado a una mezcla de benzaldehído y resorcinol daba un producto rojo que se tornaba violeta en solución alcalina y, cuando se calentaba se obtenía un producto cristalino. En 1968, Erdtman y colaboradores⁶⁵ estudiaron a detalle esta reacción y reportaron la estructura correcta del compuesto obtenido por difracción de rayos-X de monocristales. El resorcinareno consistía en una estructura cíclica tetramérica 31 como se muestra en la figura 2.7. El nombre de este compuesto de acuerdo con la IUPAC y en general el de todos los resorcinarenos (cuando $K \setminus =$ Alifático y $R_2 = H$) es 2,8,14,20-tetraalquilpentaciclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,16}]octosa-1-(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-dodecaeno-4, 6-10, 12, 16, 18, 22, 24-octol.

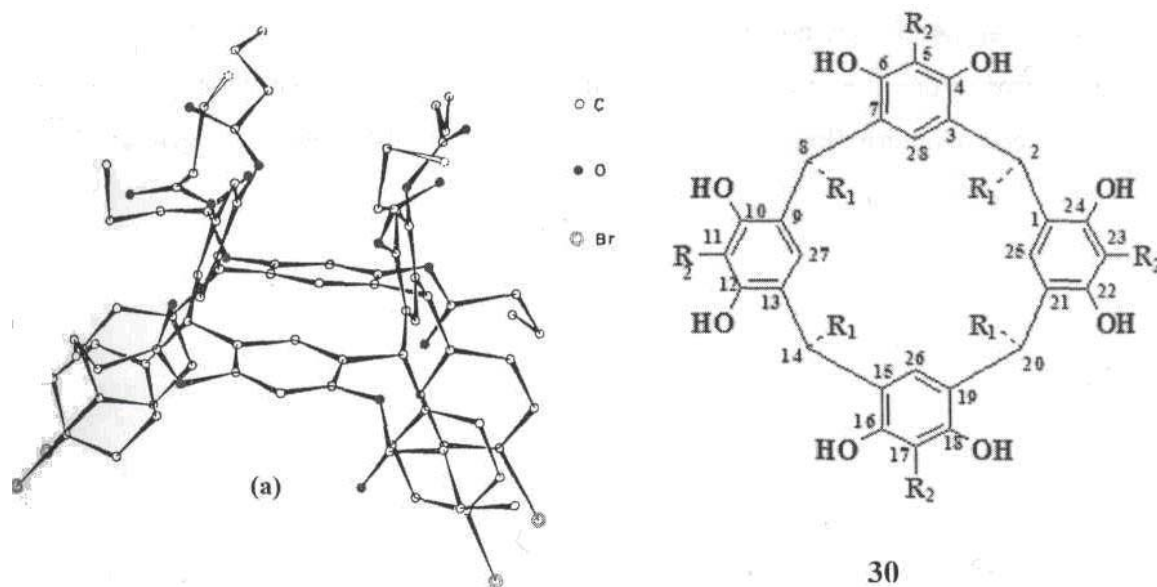
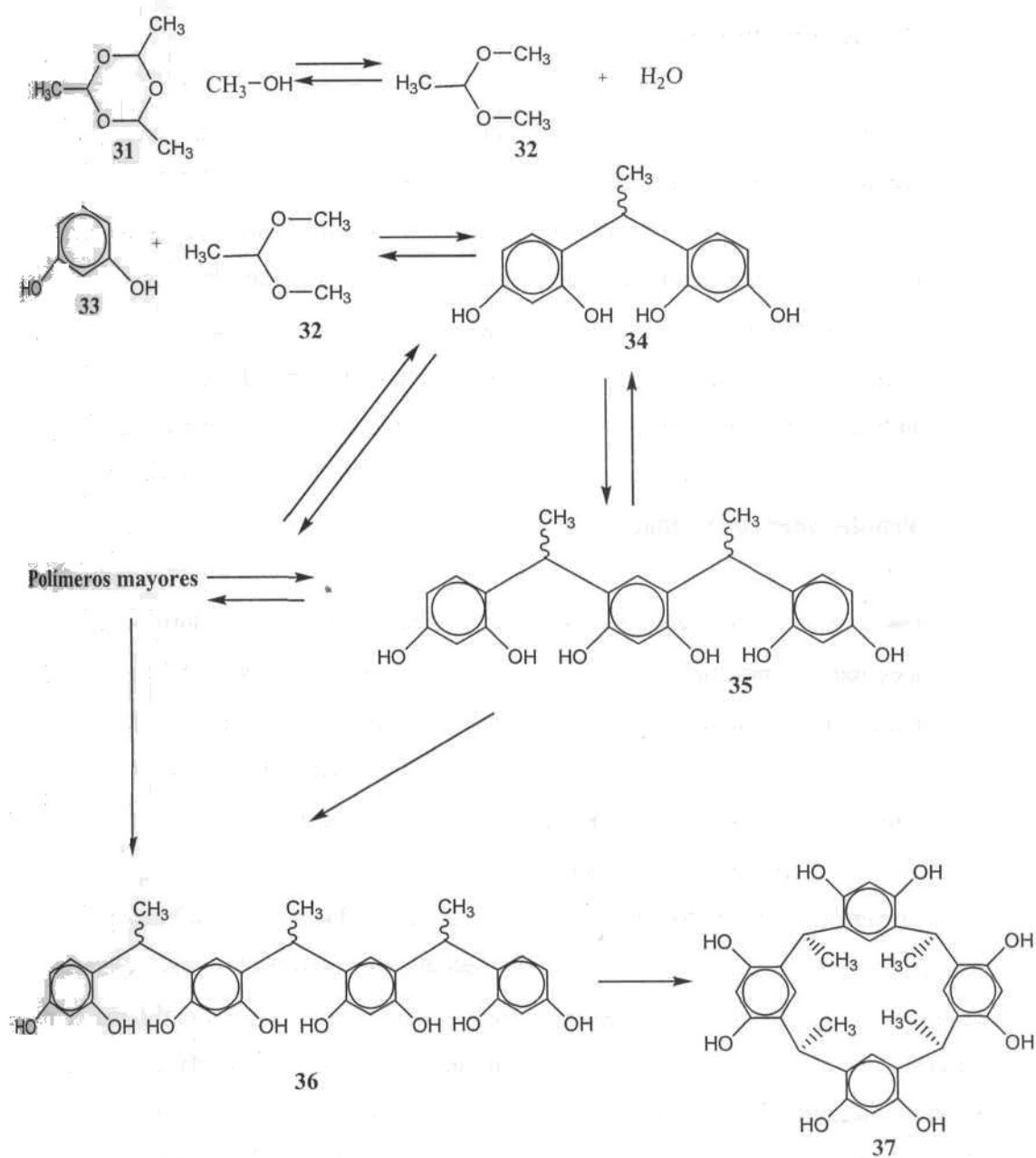


Figura 2.7. (a) Estructura de rayos-X del resorcinareno 30 sintetizado por Erdtman.

1.2.3.1. Síntesis de resorcinarenos

Los resorcinarenos se obtienen a partir de la mezcla equimolar de resorcinol y un aldehído, disuelta generalmente en etanol, y adicionando ácido clorhídrico concentrado en cantidades catalíticas.⁶⁶

El mecanismo de reacción de condensación del resorcinol **33** con acetaldehído **32** en metanol como disolvente, fue estudiado por Weinelt y Schneider⁶⁷ (esquema 2.1), quienes descubrieron que, bajo estas condiciones, el electrófilo proviene del acetal del aldehído **31** con el metanol, y no del aldehído como podría inferirse. Monitoreando cuantitativamente los oligómeros y productos cíclicos formados, mediante RMN ¹H, se estableció que la formación del tetrámero cíclico **37** procede vía secuencial a partir de 2 unidades de resorcinol para formar los intermediarios **34-36** u oligómeros mayores con más de cuatro monómeros. Estos oligómeros con más de cuatro unidades, se encuentran en concentraciones mayores al 45% en tiempos de reacción intermedios, pero desaparecen rápidamente hacia el término de la reacción hasta que la reacción de condensación es reversible bajo las condiciones fijadas. Todos los intermediarios observados mostraron resorcinol y no mostraron metoxietilo, en las posiciones terminales, lo que concuerda con la labilidad de tales especies en condiciones ácidas.⁶⁸ Se han podido aislar a los dímeros **35** y trímeros **36** lineales, pero los tetrámeros ciclizan tan rápido que no se acumulan en cantidades detectables. Una explicación válida de lo anterior es que la estructura del tetrámero se dobla para formar puentes de hidrógeno más fuertes con los hidroxilos de las unidades de resorcinol adyacentes.



Esquema 2.1. Mecanismo de la condensación del resorcinol con acetaldehído.

1.2.3.2. Propiedades físicas

Los resorcinarenos generalmente tienen puntos de fusión mayores a 300°C y en algunos casos su punto de fusión llega a ser mayor a 400°C. Su solubilidad en disolventes estándares es baja, pero ambas propiedades pueden ser modificadas cambiando los grupos i sustituyentes.⁶⁹ La estabilidad térmica de esta familia de compuestos hace difícil su análisis mediante la espectrometría de masas convencional.⁷⁰ Algunas de las técnicas empleadas son la de ionización por electroespray, (ESI-MS) bombardeo rápido de átomos (FAB) y la, desorción láser asistida por matriz (MALDI-TOF) y desorción por ionización química (DCI)

1.2.3.3. Propiedades conformacionales

Las grandes diferencias en los puntos de fusión entre resorcinarenos con el mismo peso molecular y estructura, llevó a los investigadores a proponer conformaciones distintas para un mismo compuesto. El carbono alifático puente entre los dos anillos aromáticos permite a la molécula adoptar diferentes conformaciones teniendo así un esqueleto flexibles en el que, tanto los sustituyentes del carbono alifático puente como la orientación espacial de los anillos aromáticos permiten varios isómeros.

Los resorcin[4]arenos pueden tener, de acuerdo a sus carbonos puente, *cuatro* diastereoisómeros posibles. Tomando una unidad de resorcinol como referencia, que se denomina como *r* se observa la posición de los sustituyentes en los carbonos puente de las unidades vecinas, si están en la misma orientación con respecto al plano horizontal, (figura 2.8) se consideran como *cis*, y se denomina con la letra *c* y si están del lado opuesto son *trans* y se les asigna la letra *t*. Ahora, considerando que existen 3 sustituyentes con 2 posición a posibles, hay 4 isómeros posibles cuya nomenclatura está dada por la abreviatura de la posición de cada sustituyente. Los isómeros son: el *rece* (*cis, cis, cis*) el *rect* (*cis, cis, trans*) el *retí* (*cis, trans, trans*) y el *rtct* (*trans, cis, trans*).

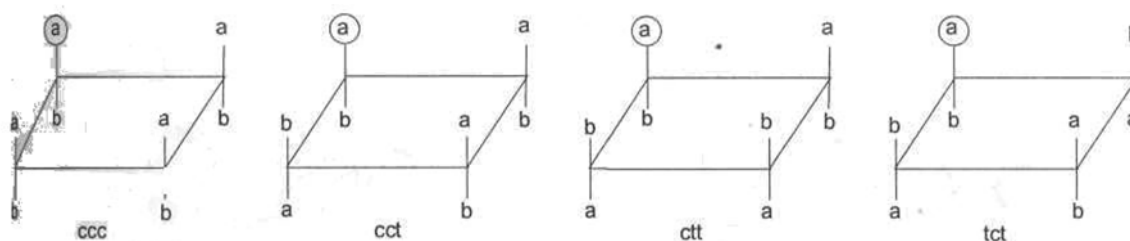


Figura 2.8. Confórmeros posibles de los tetrameros.

La gran flexibilidad de la molécula, también permite tener diferentes isómeros conformacionales. Abis L. *et. al.*,⁷¹ realizaron un estudio del cambio de conformación de los resorcinarenos **38a-c** utilizando RMN-¹H en disolución con acetona *d*₆ y DMSO *d*₆. En ambos disolventes, se encontró que la conformación bote **38a** se interconvierte en la corona **39e**, y no se observa interconversión a otras conformaciones aún a -60°C. De esto se concluyó que la energía de interconversión de **38a** \rightleftharpoons **38e** es baja siendo el confórmero más estable el corona.

Para el confórmero silla **38b** el estudio en acetona *d*⁶ mostró que este confórmero se encuentra en equilibrio con el **38f**, mientras que el confórmero de diamante **38c** está en equilibrio con el confórmero **38g**. Sin embargo estos estudios revelaron que las conformaciones de silla **38b** y de diamante **38c**⁷² son las favorecidas (figura 2.9).

Estos resultados muestran que la preferencia para una cierta conformación en los resorcinarenos se rige principalmente por dos efectos.

1. Las conformaciones con el máximo número de puentes de hidrógeno intermoleculares están favorecidas (aunque no todos los posibles puentes de hidrógeno se forman debido a interacciones con el disolvente).⁷³

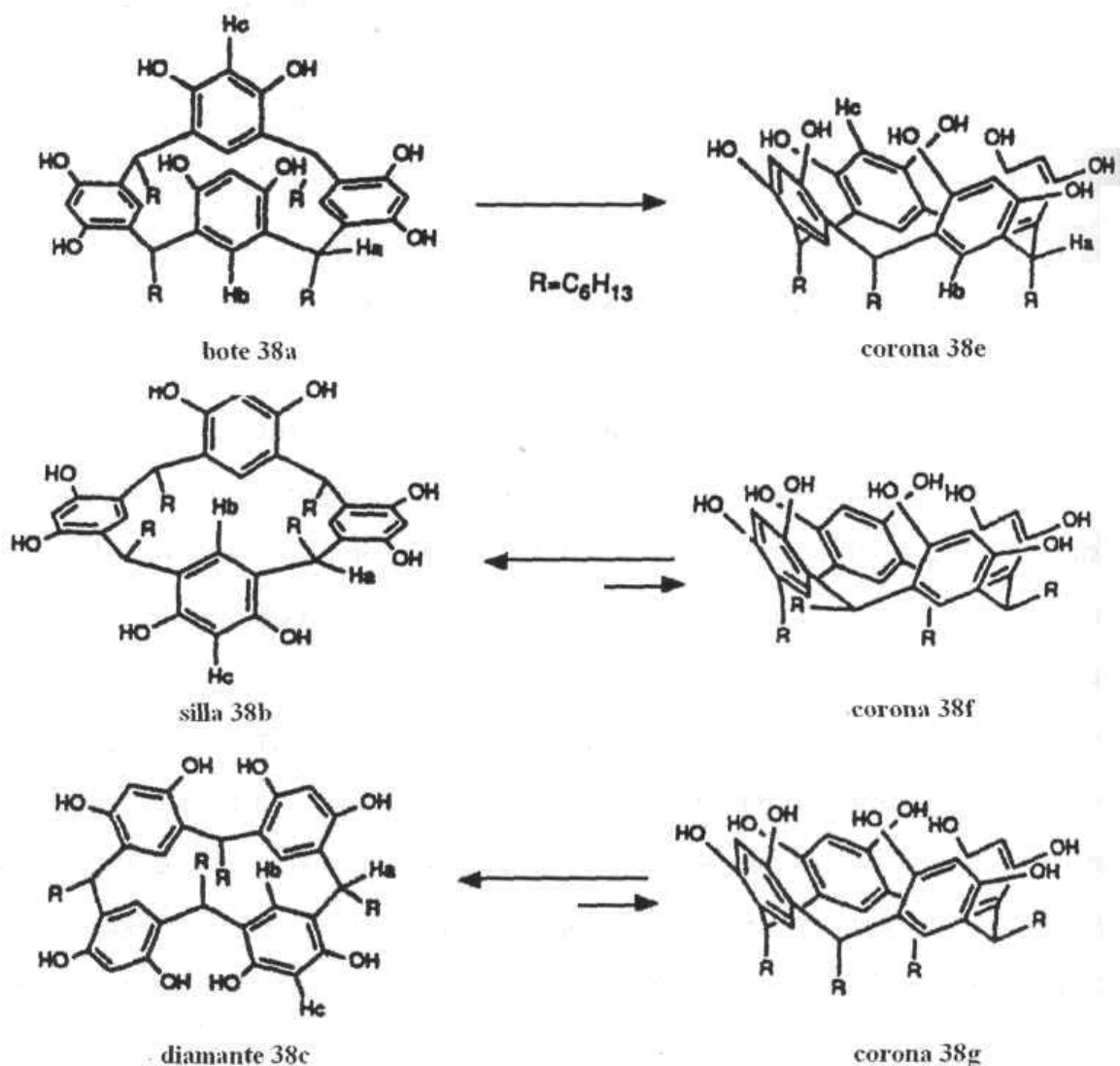


Figura 2.9. Estudio de los isómeros conformacionales del resorcinareno.

2. Las orientaciones axiales de los sustituyentes están fuertemente favorecidas sobre las posiciones ecuatoriales. En disolventes polares particularmente, los grupos sustituyentes axiales interactúan favorablemente unos con otros y la alineación de los cuatro sustituyentes rompe de manera mínima la estructura del disolvente altamente ordenada, pues se reducen al mínimo las interacciones entre los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos.⁷⁴ Además, los sustituyentes ecuatoriales interactúan estéricamente con el par adyacente de los grupos hidroxilo.⁶⁷

En el isómero "bote" **38a**, ambos efectos contribuyen a estabilizar esta conformación

En el isómero **38b** y **38c**, los efectos se oponen, permitiendo la mezcla de conformaciones en las que el isómero corona tiene el máximo número de puentes de hidrógeno a expensas de que uno de dos de los sustituyentes estén en posición ecuatorial.

1.2.3.4. Formación de complejos con cationes

Los resorcinarenos son altamente solubles en disoluciones acuosas alcalinas debido a la desprotonación de sus grupos hidroxilo. Utilizando titulaciones potenciométricas se ha demostrado que el valor de pKa para la primera desprotonación es menor en dos unidades con respecto al resorcinol, mientras que el último de los protones sólo puede ser removido por bases fuertes como etóxido de sodio. La estabilidad del catión tetrafenolato es el resultado de la disposición geométrica ideal del arreglo O-H-O y la posibilidad de deslocalización de las cargas negativas le permite formar complejos muy estables con cationes de tetraalquilamonio (figura 2.10).^{75,76}

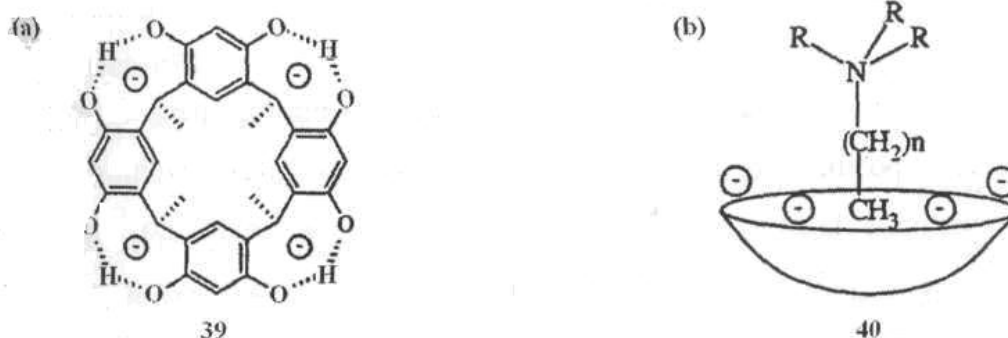


Figura 2.10. a) El tetraanión y b) su complejo con una sal de tetraalquilamonio.

1.2.3.5. Formación de complejos con moléculas orgánicas polares

La presencia de los ocho grupos hidroxilo en los resorcinarenos hace que estas moléculas sean capaces de formar complejos con moléculas orgánicas que contengan sustituyentes polares.

Los resorcinarenos con largas cadenas alquílicas (C₁₁H₂₃) sobre el carbono puente son solubles en disolventes orgánicos no polares (CCl₄ y CHCl₃). Aquellas moléculas insolubles

en CCl_4 (como D-ribosa) pueden ser extraídas de disoluciones acuosas concentradas (5.5M) por una disolución del resorcinol en CCl_4 (Figura 2.11)⁷⁷

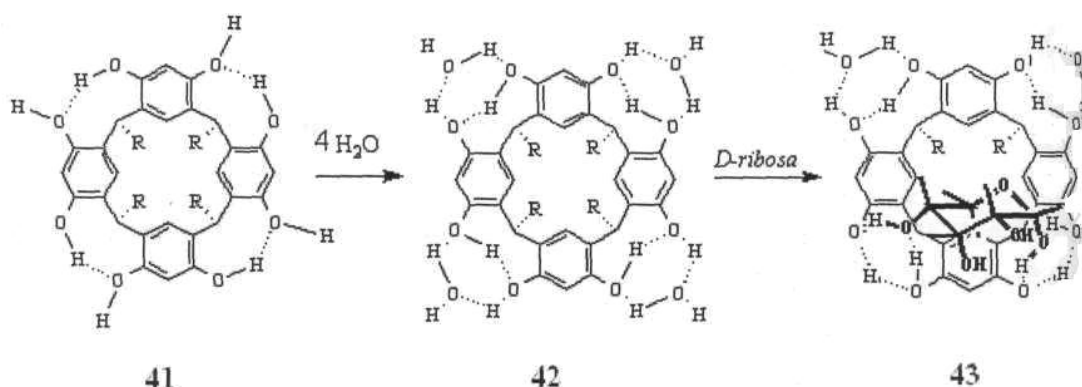
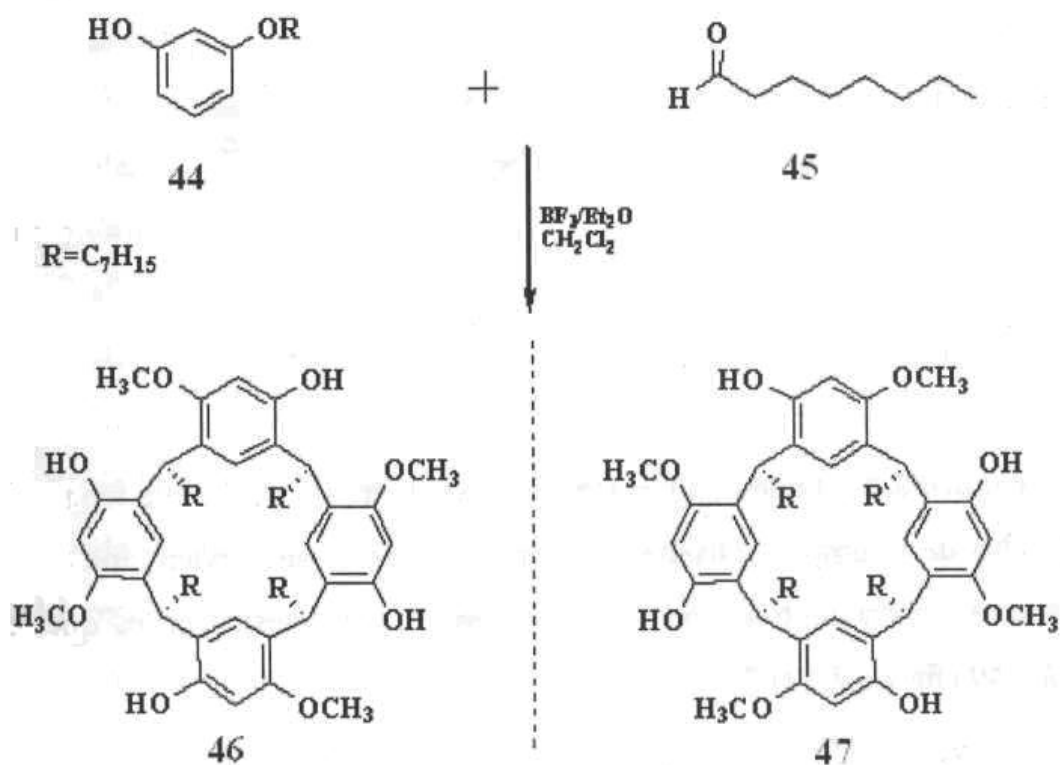


Figura 2.11. Reacción de complejación con D- ribosa.

1.2.3.6. Reactividad de los resorcinarenos

En la actualidad se han encontrado las condiciones óptimas para sintetizar a uno solo de los isómeros posibles, el isómero "Corona" *recc* en altos rendimientos a partir de diferentes aldehidos tales como el acetaldehído y el benzaldehído, sin embargo esta conformación se ve más favorecida, termodinámicamente cuando se emplean aldehidos de alto peso molecular tales como; hexanal, octanal, decanal, undecanal etc. La formación de un solo producto con conformación *recc*, puede ser explicada por que no se puede interconvertir por lo voluminoso de los grupos sustituyentes, esto permite además que la presencia de los grupos OH vecinos de las unidades de resorcinol formen puentes de hidrógeno entre ellos. Un ejemplo de reacciones altamente selectivas es el presentado por McIldowie,⁷⁸ quien, a partir de la reacción de condensación catalizada por un ácido de Lewis del 3-metoxifenol 44 con octanal 45 (esquema 2.2) obtuvo como único producto, el resorcinaren[4]areno con simetría C_{4v} correspondiente al isómero *recc* en un 80% de rendimiento.



Esquema 2.2. Reacción de obtención selectiva de resorcinarenos.

La facilidad de funcionalización de los resorcinarenos es debida a la presencia de ocho grupos hidroxilos electrodonadores, que los hacen altamente reactivos en reacciones de sustitución electrofílica aromática. Existen numerosos ejemplos reportados en la literatura acerca de reacciones de sustitución en las ocho posiciones entre los grupos hidroxilo.

Otro sitio en el que se han realizado un gran número de funcionalizaciones a los resorcinarenos es la posición *orto* del anillo del resorcinareno. Esto se realiza mediante una bromación con N-Bromosuccinamida (NBS) a temperatura ambiente, (figura 2.12) dando el compuesto 48 en un 80 % de rendimiento. Esta reacción toma lugar únicamente en la cuarta posición sin afectar ninguna otra posición aún cuando el NBS se ponga en exceso.⁷⁹

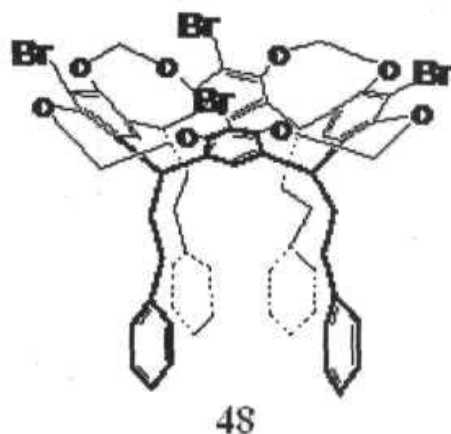


Figura 2.12. Funcionalización del resorcinareno con NBS a temperatura ambiente. Dentro de la amplia variedad de compuestos que se pueden sintetizar a partir de los resorcinarenos, se encuentran una nueva familia de compuestos, a los que se les denominó *Cavitandos* 49 (figura 2.13).⁸⁰

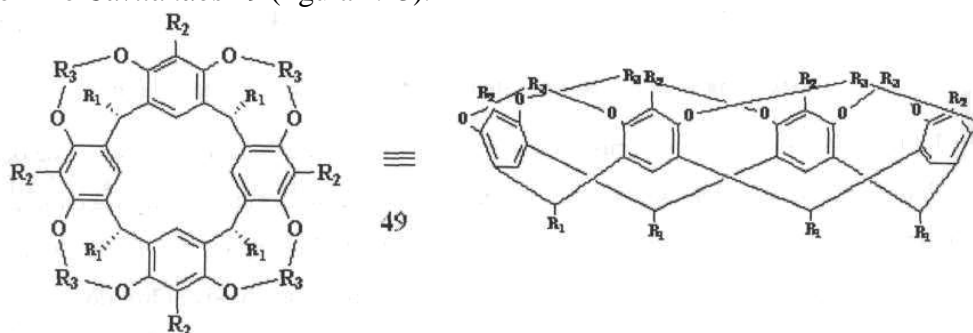


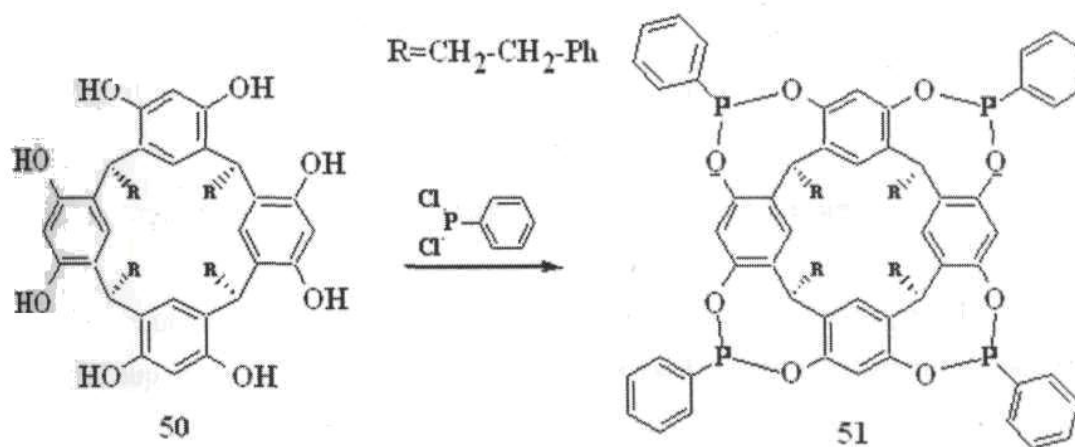
Figura 2.13. Cavitando.

Cram denominó cavitando a todos aquellos compuestos que contenían una cavidad cóncava lo suficientemente grande como para alojar otras moléculas o iones. La superficie cóncava permite el posicionamiento de diferentes grupos funcionales que convergen hacia la unión con el sustrato, el cual generalmente se encuentra dentro de la cavidad.

Este tipo de cavitandos generalmente son sintetizados por la unión covalente de los grupos hidroxilos fenólicos vecinos de los correspondientes octoles.

Este tipo de compuestos resultan muy atractivos porque las moléculas R2 de las orillas pueden ser modificadas, además, los grupos R3 puentes, pueden definir la forma de la cavidad y también manipular la solubilidad del cavitando, o se pueden introducir grupos funcionales que puedan ser potenciales catalizadores.

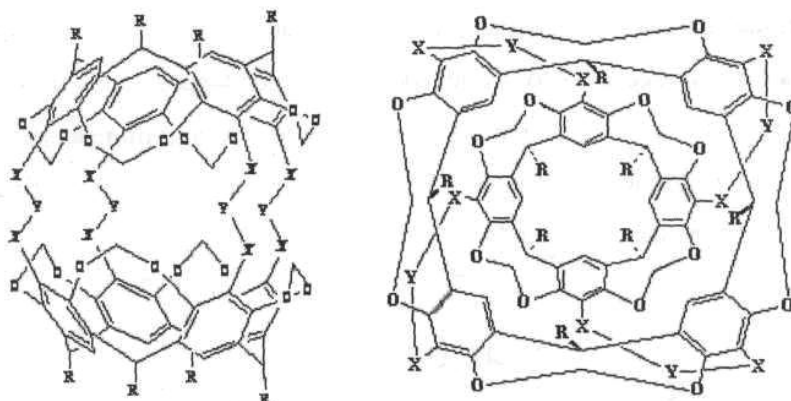
Markovsky⁸¹ *et. al*, reportaron la fosforilación de los resorcinarenos, en sus estudios demostraron que los resorcinarenos pueden ser selectivamente tetrafosforilados, así como también, octafosforilados, variando solamente las condiciones de reacción. Así, se observó una dependencia de la temperatura y el solvente para que hubiera un equilibrio entre la forma abierta y la cerrada del cavitando. Otras nuevas rutas sintéticas se han desarrollado para la obtención de los resorcinarenos fosforil-punteados, obteniéndose, a veces, mezclas por arriba de los seis diferentes isómeros. Un ejemplo interesante de este tipo de reacciones se presenta en el esquema 2.3, en donde el compuesto 50 reacciona con fenildiclorofosfina, empleando piridina como base, para dar el cavitando fosforil puenteado 51.



Esquema 2.3. Cavitando fosforil puenteado.

Cuando dos cavitandos se unen covalentemente por encima de la cavidad, se forman los carcerandos,⁸² tales compuestos tienen la forma de un "balón de football americano" y son lo suficientemente grandes como para alojar a una molécula orgánica pequeña. Durante su síntesis, los carcerandos atrapan moléculas medianas, a las cuales "encarcelan" y no pueden salir a menos que los enlaces se rompan.

El nombre de carcerando se deriva del latín *carcer* que significa "prisión," el primer reporte que se tiene sobre los carcerandos data de 1985⁸³ con la síntesis de la molécula 52 mostrada en la figura 2.13, en donde las dos partes que forman la cavidad se mantienen unidas por cuatro puentes de CH₂SCH₂, sin dejar ninguna "puerta de salida" en esta parte de la molécula; sin embargo, dos pequeñas aberturas se encuentran presentes arriba y debajo de la molécula las cuales permiten la entrada y salida de moléculas pequeñas como agua o acetonitrilo.



52

Figura 2.13. Carcerando con vista de lado (izq.) y vista superior (der.).

Un segundo tipo de carcerandos lo constituyen los hemicarcerandos, que se preparan de manera muy similar que la descrita anteriormente con la excepción de que los compuestos de partida son cavitandos sin uno de sus grupos funcionales en la cavidad.

Debido a que los resorcinarenos (al igual que los calixarenos) presentan una cavidad, se han utilizado para la formación de complejos con moléculas las cuales pueden ser cationes o moléculas orgánicas polares. Sin embargo, existen otras propiedades que los hacen interesantes.

1.2.3.7. Aplicaciones

Debido al impacto que han tenido los resorcinarenos, por presentar una cavidad de tamaño considerable y tener una gran versatilidad en cuanto a la funcionalización de los anillos aromáticos, los grupos hidrófilos y los sustituyentes en los carbonos puente, son de gran interés para aplicaciones como plantillas (templates) para síntesis de macrociclos de mayor tamaño,⁸⁴ detectores de carbohidratos,^{85,86} como derivados con boratos para formar complejos con carbohidratos,⁸⁷ en el reconocimiento molecular,⁸⁸ como fotoresistores y materiales fotoresponsivos,^{89,90} bloques de construcción para nanoestructuras,⁹¹ recubrimientos de electrodos⁹² y para su empleo en cromatografía⁹³ entre otras.

Bruce Gibb⁹⁴ *et. al*, demostraron que los resorcinarenos pueden ser usados como "templates" para producir la eficiente formación de éteres corona de gran tamaño con sustituyentes aromáticos. En la figura 2.14 se muestran 5 diferentes éteres corona sintetizados con resorcinarenos como "templates".

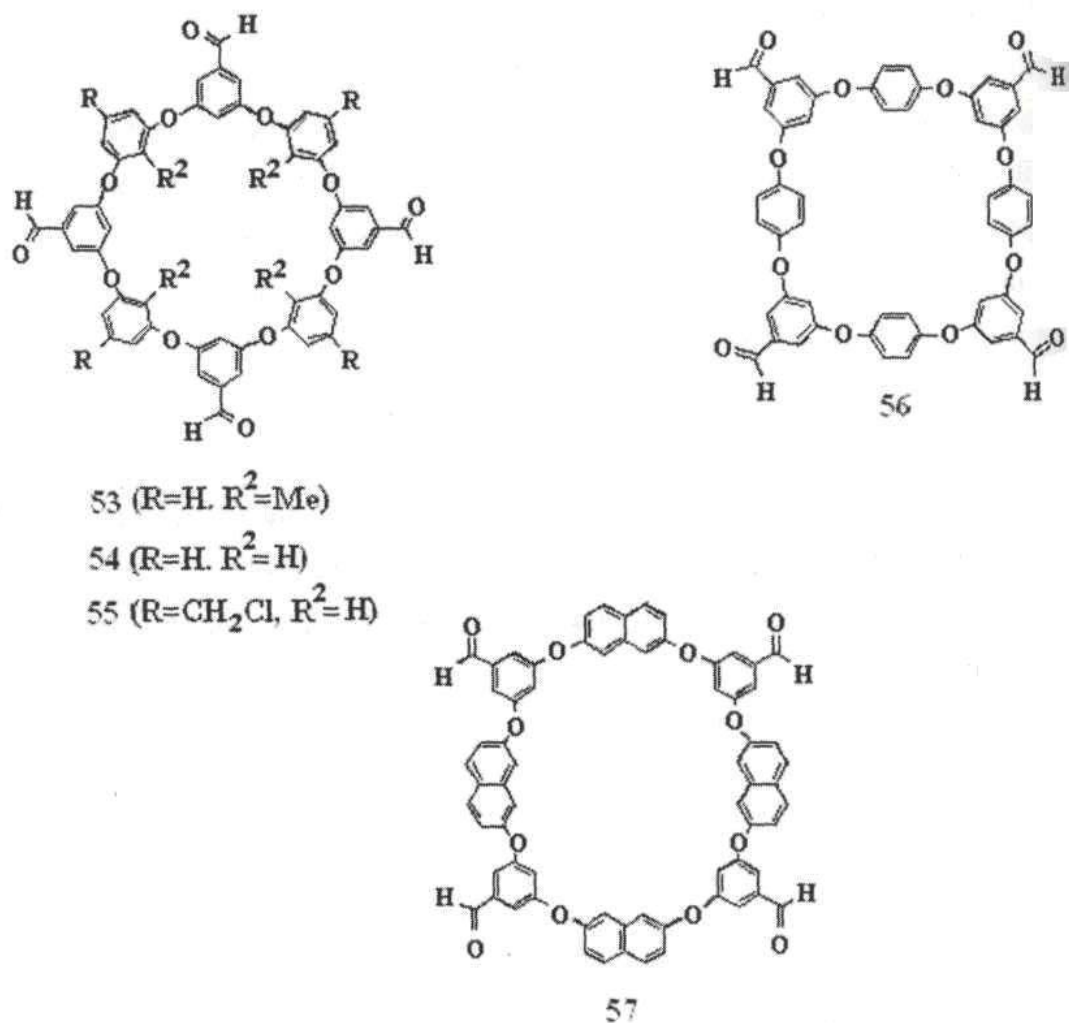


Figura 2.14. Éteres corona de gran tamaño con resorcinarenos como templates.

El proceso se desarrolla en tres etapas: 1) formar unidades de unión para los templates, 2) formar unidades enlazantes y 3) separación del template para que se lleve a cabo la formación de la familia de éteres corona aromáticos.

Por otra parte Garenth Arnott⁹⁵ *et. al.*, presentaron resultados sobre estudios de la reacción del dietil-zinc usando puentes de resorcinarenos como templates catalíticos (figura 2.15) y su uso en la tendencia de la estereoselectividad para desarrollar un modelo mecánico que ofrece una visión del origen de la enantioselectividad, y por lo tanto ideas para un diseño futuro.

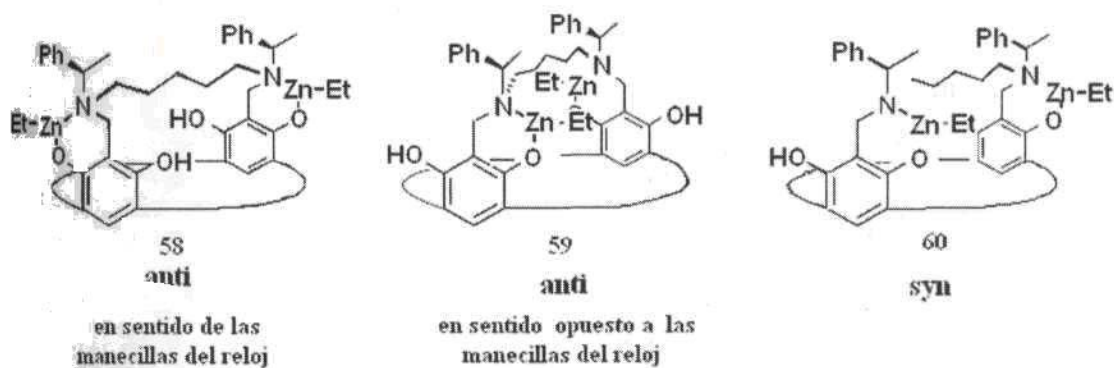


Figura 2.15. Tres posibles arreglos del bis-zincoxazina con resorcinarenos como templates.

Ruderish *et. al.*,⁹⁶ reportaron la caracterización de fases estacionarias basadas en resorcinarenos que contienen grupos polares para su uso como fase inversa en cromatografía de líquidos de alta pureza (HPLC), (figura 2.16). Ellos presentaron un nuevo concepto de fases estacionarias con cabeza polar tipo RP, a partir de partículas de sílica unidas a carbamatos funcionalizados con resorcinarenos. La fase estacionaria exhibe diferentes características de retención comparables con las disponibles comercialmente. Por lo tanto, es una nueva vía para introducir polaridad en una fase estacionaria tipo RP, la presencia de diferentes grupos polares en la superficie de la sílica da como resultado una fase multifuncional.⁹⁷

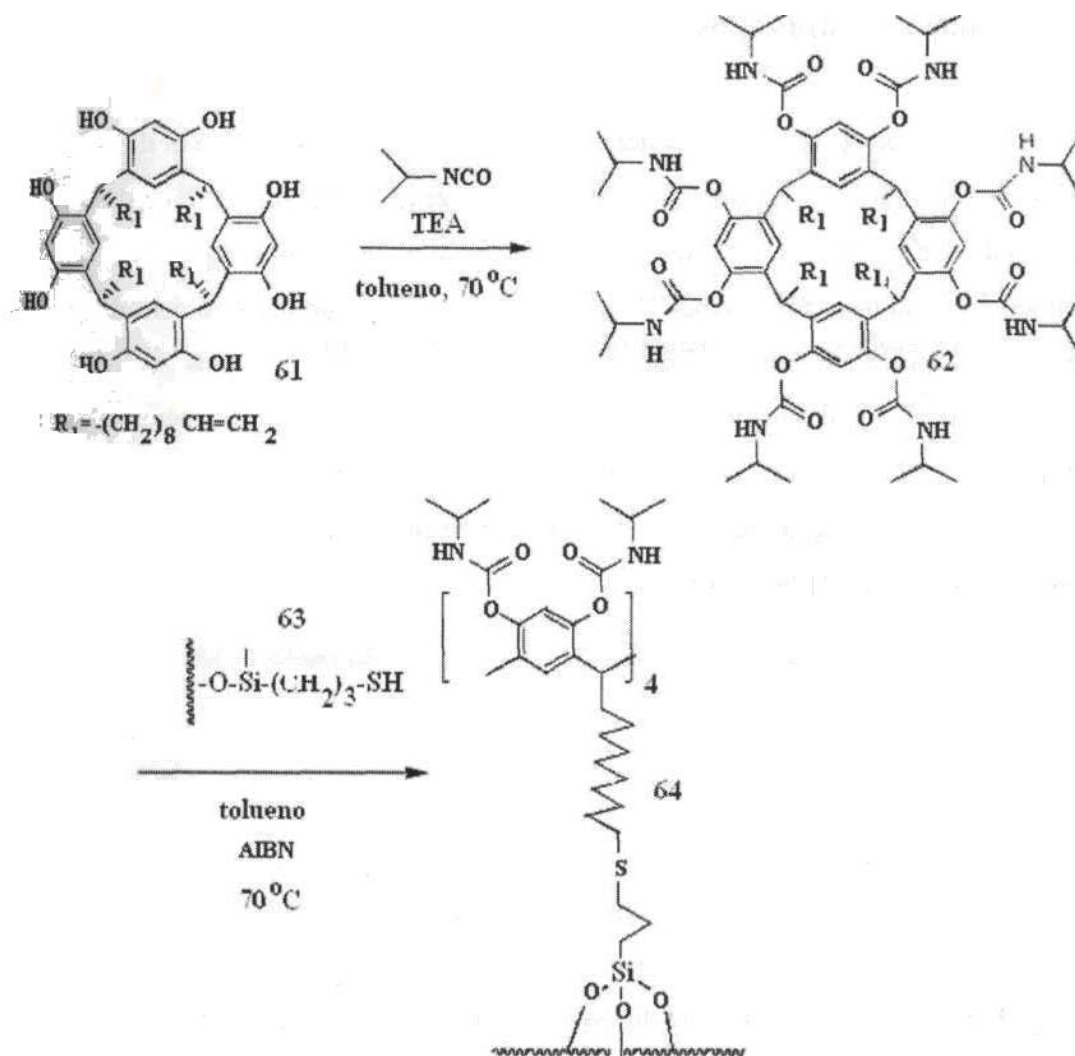


Figura 2.16. Sílica funcionalizada con resorcinarenos tipo RP como fase estacionaria.

1.3. Sistemas π -Conjugados

El interés por la síntesis de sistemas π -conjugados comenzó a finales de 1970, después del descubrimiento de la conductividad del poliacetileno⁹⁸ (figura 3.1). Este descubrimiento originó toda una revolución en la química orgánica, ya que un gran número de investigadores se enfocó en la síntesis de sistemas π -conjugados a partir de un gran número de precursores tales como: pinol, benceno, anilina, tiofeno, etc. Estos trabajos fueron dirigidos principalmente a: i) el desarrollo de métodos de síntesis para el control exacto de la estructura y propiedades electrónicas, ii) la síntesis de polímeros π -conjugados con propiedades electrónicas originales asociadas a su estructura molecular y iii) el estudio de su estructura, propiedades y posibles aplicaciones.

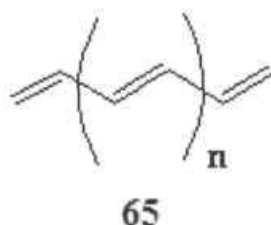


Figura 3.1. Poli(acetileno).

Por otra parte, la estructura de los polímeros π -conjugados no se limita a un solo tipo de unidad olefínica repetitiva, sino que esta puede ser extremadamente variada. Por ejemplo, puede estar formada por carbonos con hibridación de tipo sp poli(inos) o de núcleos de naturaleza aromática como los poli(para-fenilenos) 66 o de heterociclos aromáticos tales como: tiofenos⁶⁷, pirróles¹⁰⁰ 68, furanos¹⁰¹ 69, e incluso formadas mediante la combinación de estos¹⁰² 70-73 (figura 3.2).

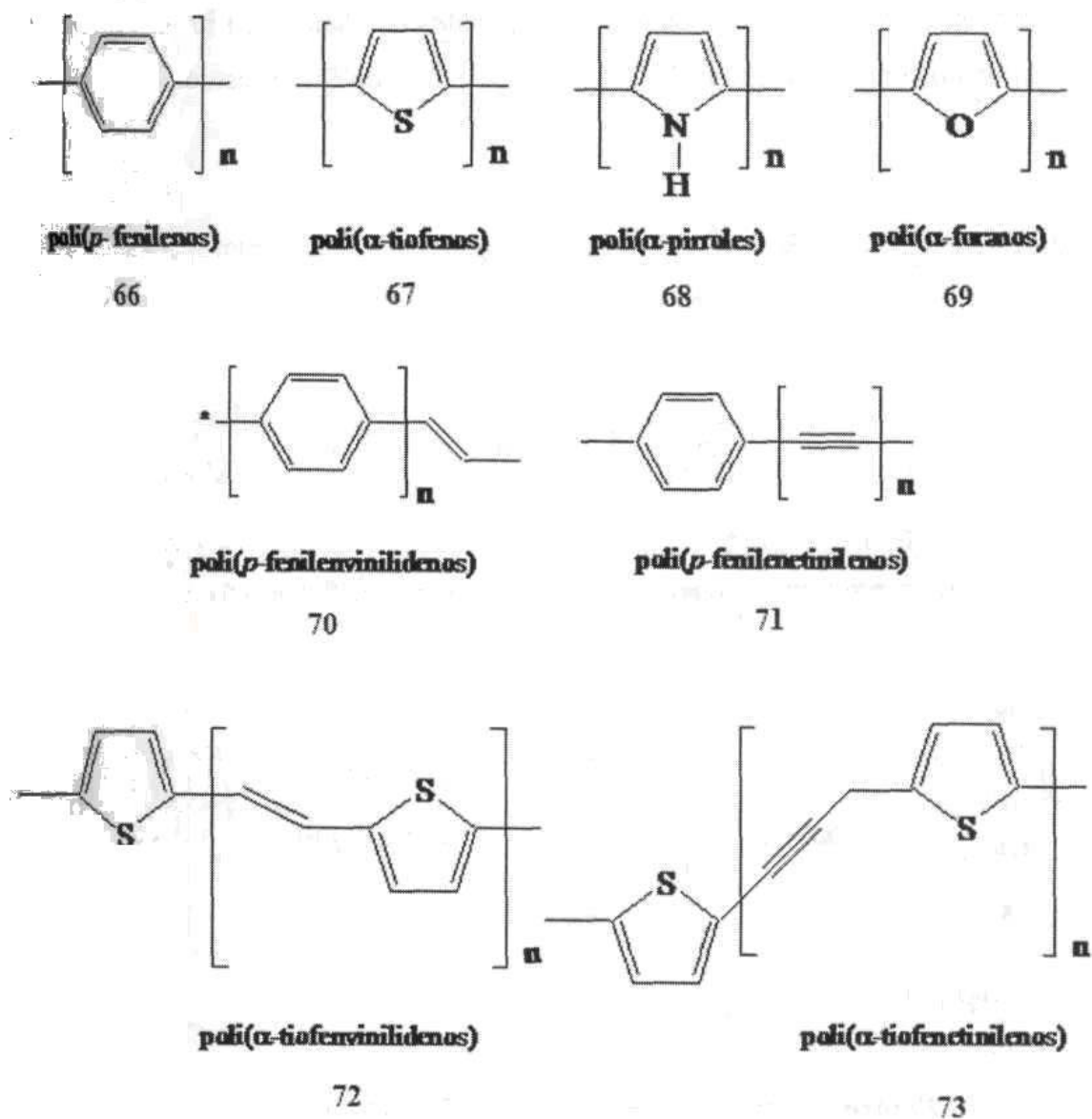


Figura 3.2. Sistemas π -conjugados.

1.3.1. Síntesis de sistemas 71-conjugados

Entre los diversos tipos de sistemas 7r-conjugados que han sido sintetizados, el poli(p-fenilenvinilideno) conocido como PPV 74 (figura 3.3), ha sido el más estudiado.¹⁰³

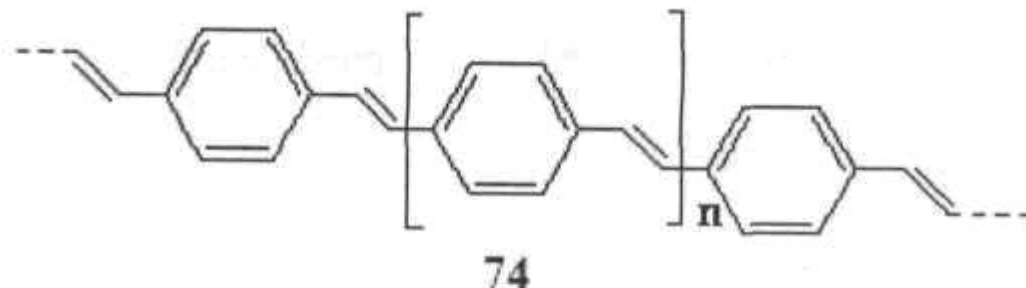


Figura 3.3. Poli(*p*-fenilenvinilideno).

En 1987, Wudl *et. al.*,¹⁰⁴ sintetizaron el primer derivado de PPV, mediante la polimerización de un monómero funcionalizado con cadenas alifáticas (figura 3.4).

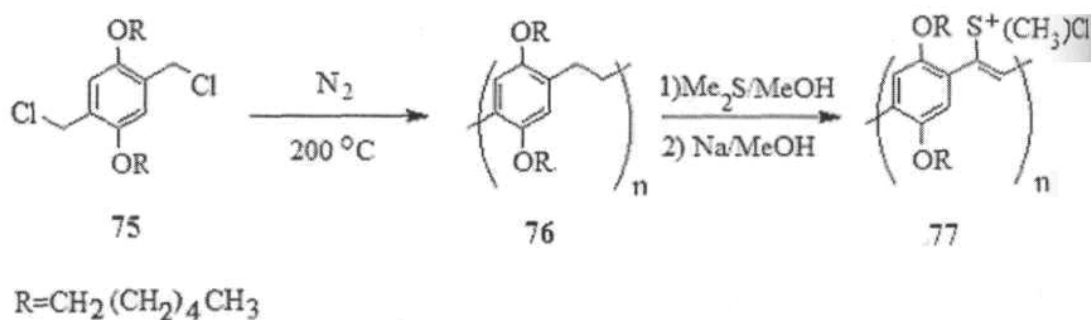
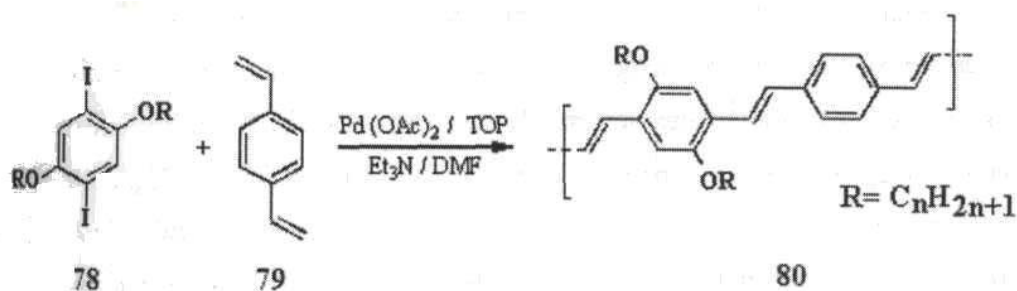


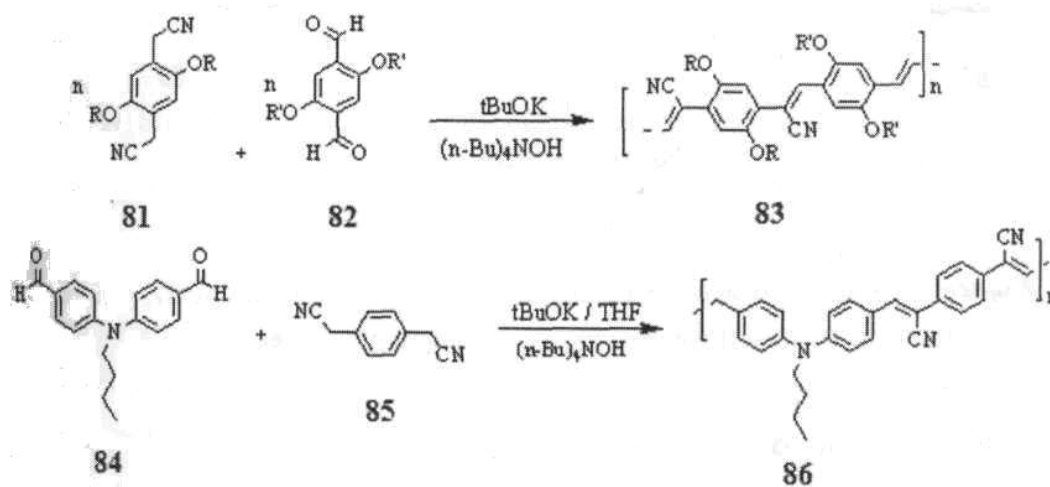
Figura 1.4. Polímero π -conjugado derivado de PPV con [poli(2,5dihexiloxifenilenvinilideno)], preparado a partir de la sal de sulfonio.

La síntesis de sistemas con compuestos orgánicos π -conjugados fue realizada inicialmente mediante una reacción de acoplamiento tipo Heck.¹⁰⁵ Esta reacción fue realizada empleando divinilbenceno y un halogenuro de arilo, en presencia de una base fuerte¹⁰⁶ (esquema 3.1).



Esquema 3.1. Síntesis de sistemas π -conjugados mediante una reacción de acoplamiento tipo Heck.

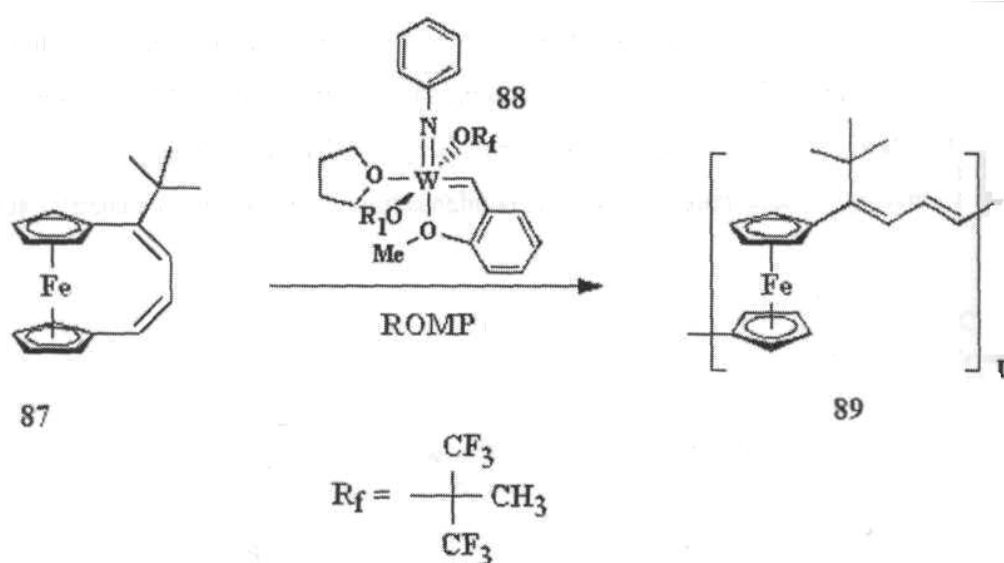
Otra metodología empleada, es mediante la reacción de un dinitrilo y un aldehído aromático en donde se obtienen polímeros π -conjugados derivados de PPV, los cuales poseen una estructura perfectamente homogénea y además presentan propiedades electroluminiscentes, esta reacción es una condensación de tipo Knoevenagel¹⁰⁷ (esquema 32).



Esquema 3.2. Sistemas π -conjugados derivados de PPV, preparados por condensación de tipo Knoevenagel.

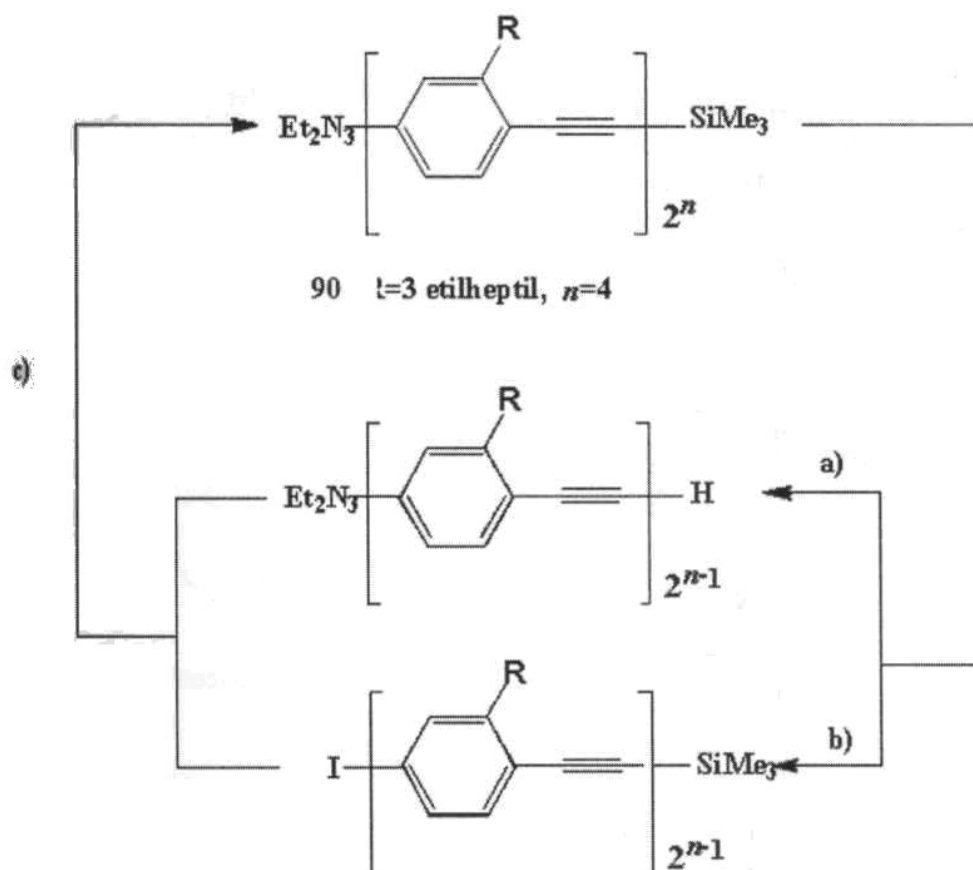
En la actualidad se ha reportado la polimerización por metátesis por la apertura de anillos (ROMP)¹⁰⁸ de ferrocenofanos 88 en donde la metodología de la metátesis está basada en el empleo de un catalizador de tungsteno $\text{W(dNPh)-(dCHPh(2-OMe))(OC(CF}_3)_2(\text{THF}))^{109}$ 89 para generar el polímero conjugado 90 (esquema 3.3.).¹¹⁰ Durante la polimerización, la solución inicial es roja después cambia a una

solución oscura y más viscosa. El polímero estable en atmósfera inerte (puede permanecer sin cambios durante un gran período de tiempo y bajo condiciones ambientales no se observa degradación) y es soluble en solventes orgánicos comunes, como el benceno, CH₂Cl₂ y THF. Los polímeros de peso molécula de 100 000 urnas, son frágiles y amorfos; los que presentan un peso molecular de 300 000 umas son flexibles y se pueden retirar fácilmente del vidrio.¹¹¹ Los análisis termogravimétricos; (TGA) de un compuesto de alto peso molecular (Mw- 240 000) muestran una degradación en 300°C sin pérdida de masa sustancial lo cual sugiere una alta estabilidad térmica de esta nueva clase de materiales."¹¹²



Esquema 3.3. Polimerización por metátesis por apertura de anillos de **87**, generando el poli(tert-butil-ferrocenilendivinilideno) **89**.

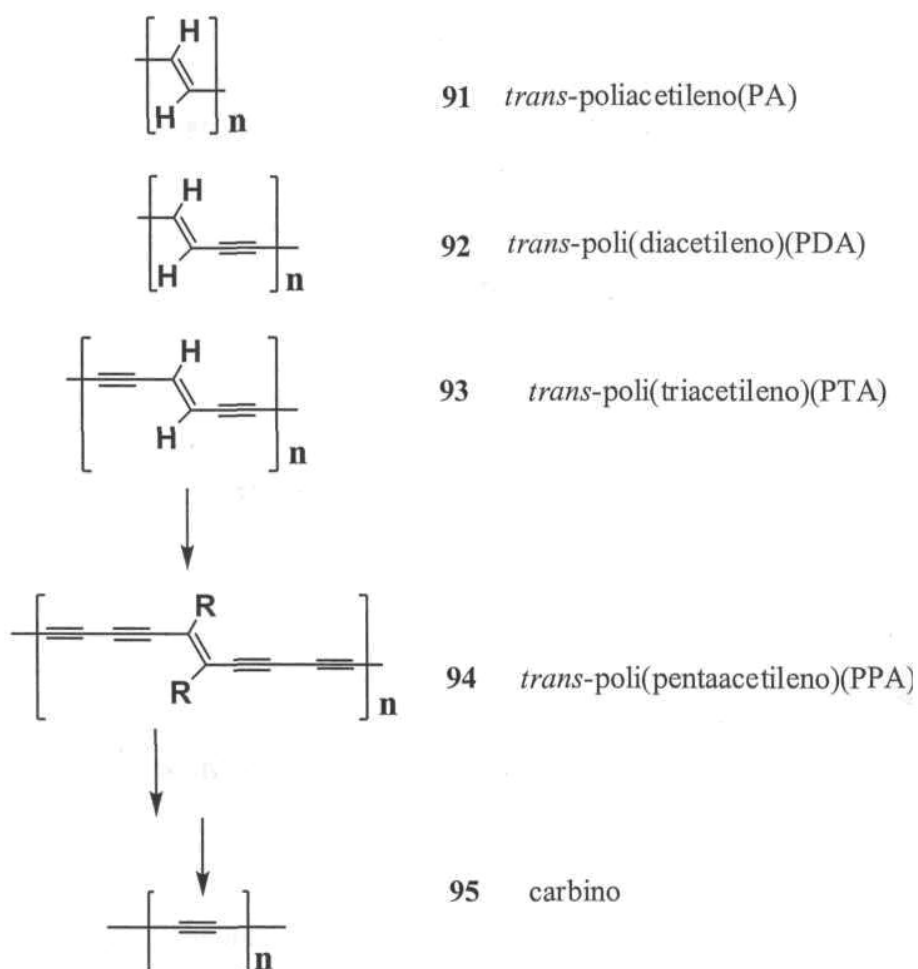
Recientemente han surgido nuevas metodologías para la preparación de oligómeros conjugados bien definidos. La ruta más elegante y eficiente para preparar oligómeros de cadena larga es el uso de una estrategia binomial iterativa que emplea los métodos divergente y convergente a la vez,¹¹³ la cual se ilustra en el esquema 3.4.



Esquema 3.4. Síntesis binomial iterativa del oligo(*p*-fenileno) hexadecamérico (12.8 nm de largo) **91** a) K_2CO_3 , MeOH o nBu_4NF , THF. b) MeI, $120^\circ C$, c) CuI, PPh_3 , $HN(iPr_2)/THF$, (dba=dibencilideneacetona).

En esta metodología se combinan tres características importantes: 1) protección ortogonal de dos grupos ($SiMe_3$ y Et_2N_3) lo que permite la desprotección selectiva del grupo ($OC-SiMe_3 \rightarrow C=C-H$) o bien la activación del grupo ($Ar-Et_2N_3 \rightarrow Ar-I$) con muy altos rendimientos (etapas a y b); 2) la reacción de acoplamiento empleando un catalizador de Pd (etapa c); y 3) el producto obtenido presenta un crecimiento largo de la cadena, lo que le permite ser aislado de los demás productos y de las materias primas, como resultado de una gran diferencia en el peso molecular.

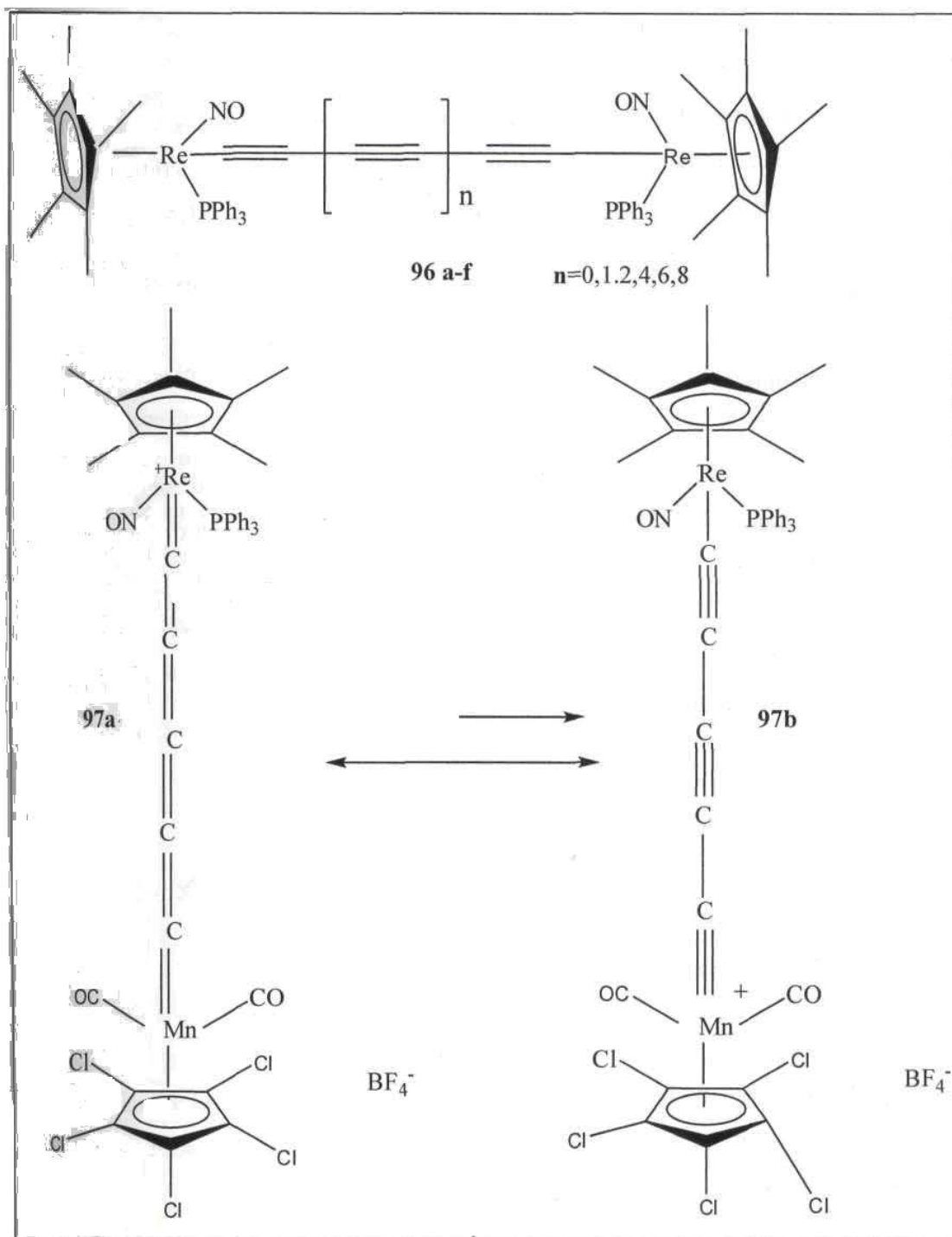
Los oligoenos pueden ser considerados como compuestos modelo estructuralmente bien definidos para el poliacetileno (PA). Los poliacetilenos son los polímeros π -conjugados más simples (esquema 3.5).



Esquema 3.5. Progresión del polímero π -conjugado lineal *trans*-poliacetileno 91 a carbino

El PA ha sido ampliamente estudiado por las propiedades ópticas y eléctricas que este presenta, en particular por su alta conductividad eléctrica (arriba de 10^5 Scm^{-1}) cuando esta dopado.¹¹⁴

Gladisz *et.al.*,¹¹⁵ reportaron el uso de una metodología de crecimiento por etapas de poliacetilenos con la que prepararon inicialmente complejos direnio π -oligoindiol 96 a-f (esquema 3.6) a partir de compuestos homo-acetilénicos, empleando reacciones de acoplamiento.



Esquema 3.6. Oligo(inos) de cadena larga estabilizados por metales de transición como grupos terminales

Los sitios redox-activos de Re^1 de los grupos terminales presentan un estado de oxidación reversible a Re^{11} , con un potencial de separación de dos eventos distintos de oxidación, siendo para **96a** de 0.53V por el espacio entre el oligoino y los centros metálicos. Así, la resistencia se incrementa con los anillos, los dos estados de oxidación iniciales se comportan de manera independiente y se unen para dar uno solo. El oligoino **96f** tiene la cadena más grande y es el compuesto más estable de este tipo que se ha reportado hasta el momento.

1.3.2. Aplicaciones

Entre los diversos tipos de sistemas π -conjugados que se han desarrollado, el poli(*p*-fenilenvinilideno), conocido como PPV (figura 3.5), ha sido el más estudiado y es uno de los más utilizados debido a sus propiedades electrónicas. Las fuertes interacciones π - π que existen en el sistema hacen que sea poco soluble en disolventes orgánicos como: tolueno, diclorometano, cloroformo, hexano, metanol, THF, etc., lo cual ha limitado el estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones.¹¹⁶

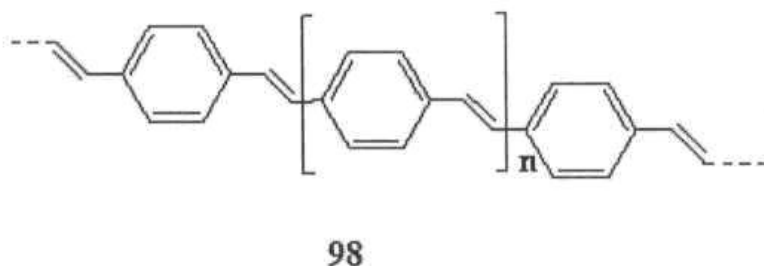


Figura 3.5. Poli(*p*-fenilenvinilideno).

Sin embargo, se ha demostrado que se puede modificar su solubilidad mediante la introducción en su estructura, de cadenas alifáticas de diferente naturaleza (lineal o ramificada)¹¹⁷ (figura 3.6).

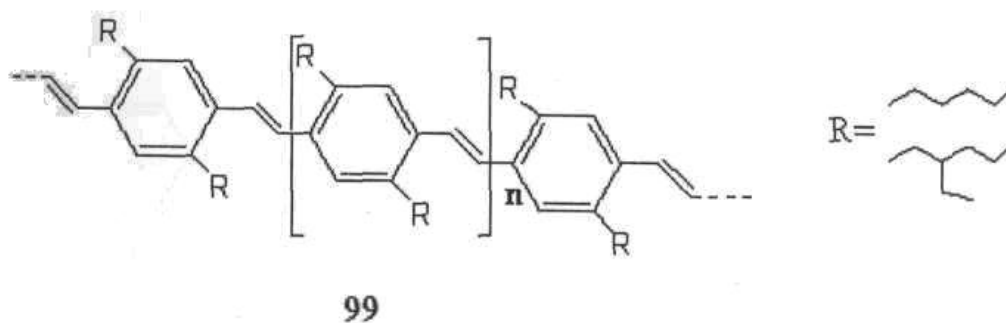
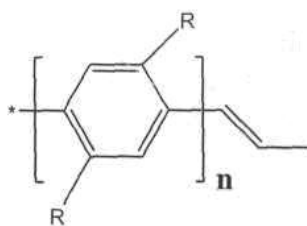
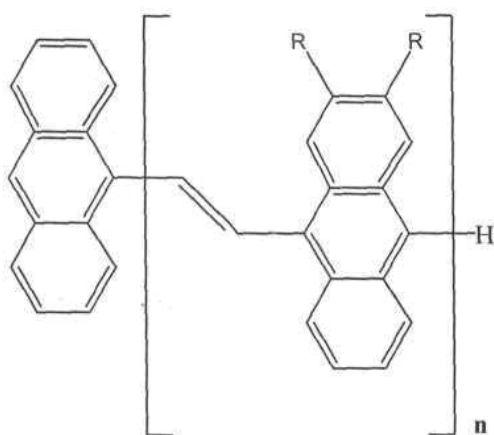
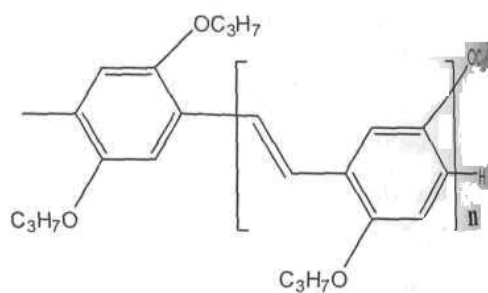


Figura 3.6. Modificación de PPV por introducción de cadenas alifáticas.

Otra aplicación de los sistemas n conjugados la reportaron Friend, Colmes, et.al.¹¹⁸ en 1990. Ellos construyeron un dispositivo emisor de luz con películas de poli(p-fenilenvinilideno) (PPV, esquema 3.7). El área de la química sintética permite el control y manipulación de la energía de la barrera energética (gap) en polímeros, copolímeros y combinaciones de éstos basados en PPV, siendo de gran importancia para la construcción de LEDs (diodos emisores de luz),¹¹⁹ así como de celdas electroquímicas emisoras de luz (LECs).



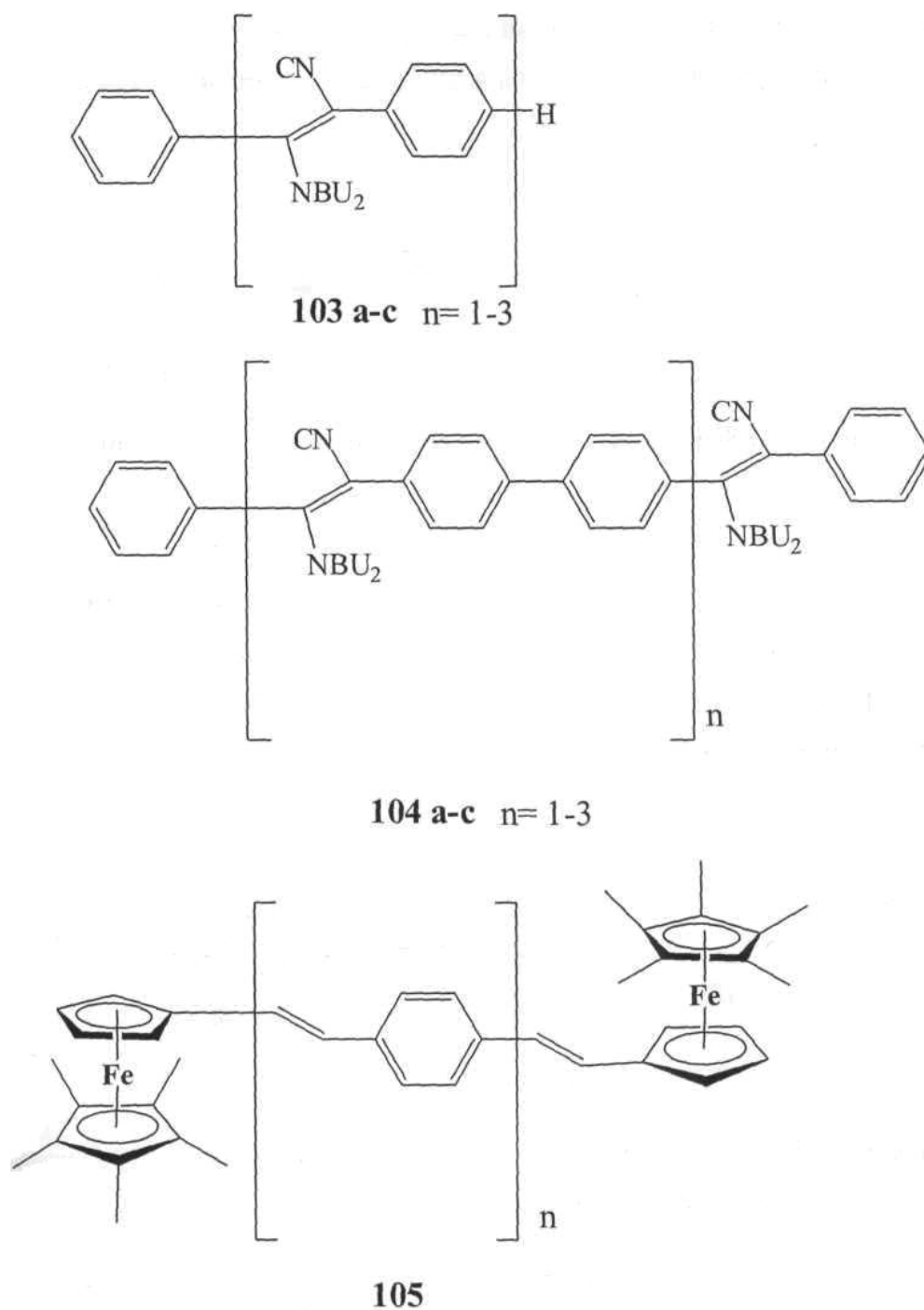
100 R= H, alquil, alcoxi, alquilsilil ...

101 a-f R= H, alquil
n = 1-6

102 a-g n = 1-4,8,11

Esquema 3.7. PPVs y compuestos oligoméricos modelo.

El par donador-aceptor de oligo(p-fenilenvinilidenos) sustituidos 103a-c y los análogos 104a-c (esquema 3.8) con heteroátomos como sustituyentes, fueron preparados por: Mullen *et. al.*,¹²⁰ mediante una elegante secuencia de acoplamiento catión-catión. Estos compuestos fueron aplicados como cromóforos en óptica no lineal (ONL) resaltando las altas hiperpolarizabilidades que resultan de los grandes momentos dipolares laterales.¹²¹ Sin embargo, la existencia del isomerismo conformacional, la repulsión coulombica entre los dipolos individuales de cada vinilideno y el par donador-aceptor previenen su aditividad. Por lo tanto, solamente se incrementa ligeramente el dipolo molecular siendo para 104a de $\mu=6.12$ D y para 104c de $\mu 9.35$ D, con mediciones de la longitud de la cadena.



Esquema 3.8. Oligómeros de poliacetileno funcionalizados.

También se han reportado sistemas π -conjugados que presentan grupos ferrocénicos en su estructura, estos compuestos son estudiados principalmente en la química de coordinación. El compuesto 106 es uno de los más estudiados, las propiedades electroquímicas encontradas se caracterizan por la existencia de dos

procesos redox, uno de ellos asociado al ferroceno y el otro al fragmento metálico coordinado (figura 3.7).¹²²

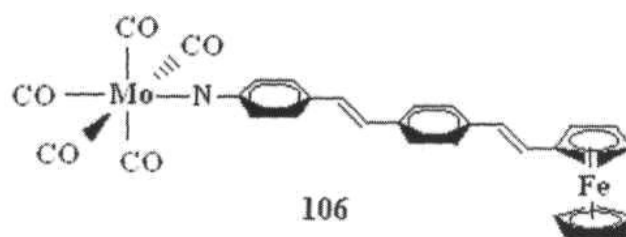
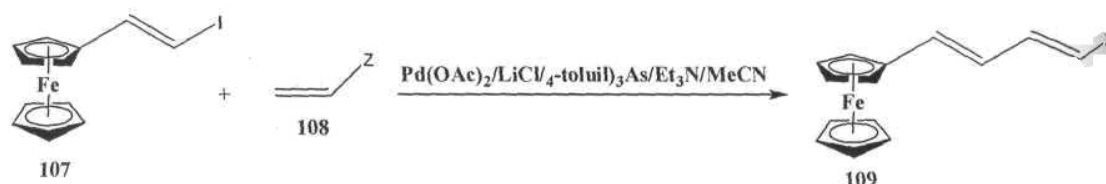


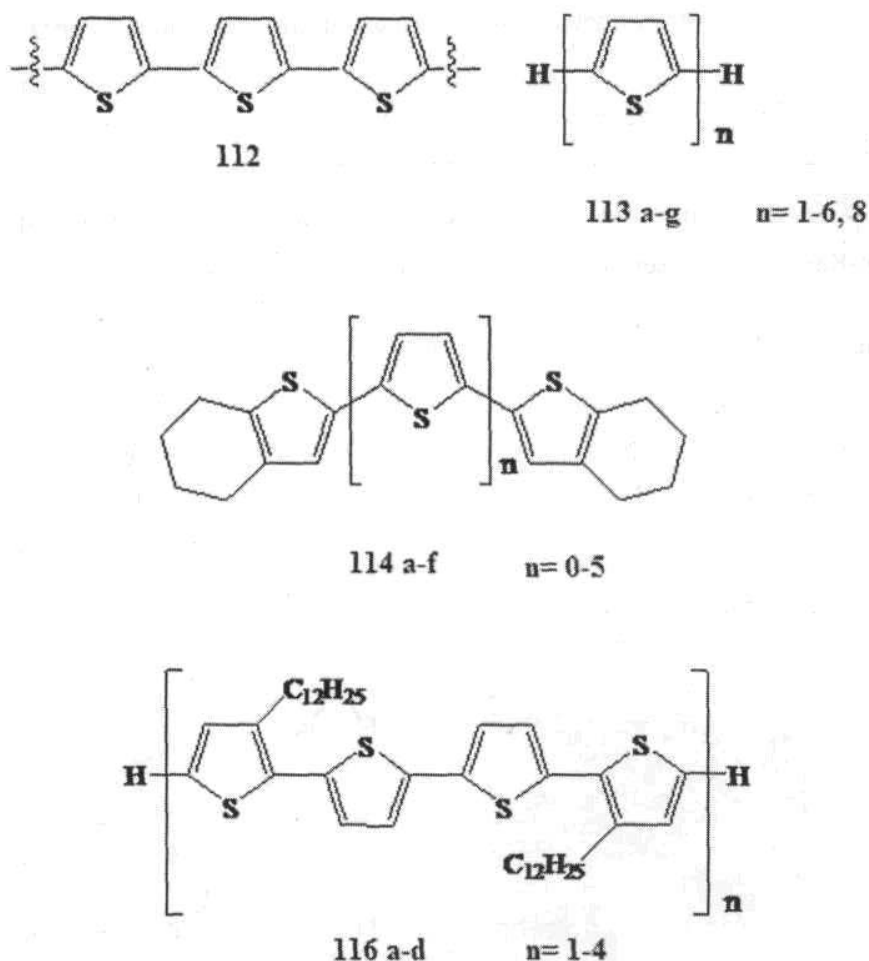
Figura 3.7. Sistemas π -conjugados constituidos por un fragmento ferrocenílico y un fragmento coordinado.

Se ha reportado la importancia de los alquenos y dienos ferrocenílicos como sustratos para la síntesis de copolímeros y homopolímeros, que son utilizados como materiales para recubrir aeronaves espaciales y así incrementar su resistencia a la fotodegradación (esquema 3.9).¹²³



Esquema 3.9. Dienos ferrocenílicos, a partir de β -iodovinilferroceno 107, acoplado con metacrilato, empleado para recubrir aeronaves espaciales.

Otro tipo de compuestos π -conjugados, que han tenido gran atención, son los oligo y poli(α -tiofenos) (PT), ya que presentan estabilidad térmica, solubilidad y son fáciles de manipular (esquema 3.10).

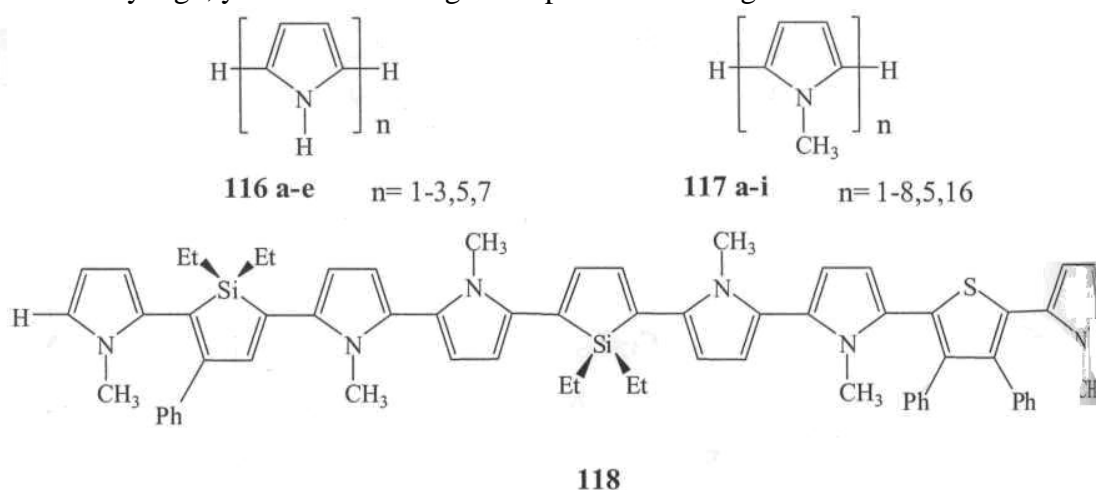


Esquema 3.10. Poli(α -tiofenos) 112 y compuestos oligoméricos modelo.

Los PT al igual que los PA, tienen propiedades interesantes tales como 1) alta estabilidad en el medio ambiente, 2) versatilidad estructural que le permite una modulación electrónica y propiedades de solubilidad, 3) un estado degenerado en la superficie, relacionado a la equivalencia no energética limitada por dos formas mesoméricas (aromática y quinoidal). Los poli(α -tiofenos) dopados^{124, 125} tienen excelentes propiedades

semiconductoras, además los oligómeros exhiben características importantes que han sido observadas en los homólogos superiores (polímeros).^{126,127} Se ha demostrado experimentalmente que los poli(a-tiofenos) pueden ser agregados químicamente sobre superficies de vidrio en forma de películas delgadas,¹²⁸ son materiales apropiados para la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs) de tipo Langmuir-Blodgett,¹²⁹ y funcionalizados apropiadamente, pueden ser materiales con respuesta núcleo-base.¹³⁰

Por otra parte, Meijer *et.al.*,¹³¹ reportaron los primeros oligopirroles funcionaliza (figura 3.12), con grupos donadores terminales de tipo (p-metoxifenil) y con grupos aceptores como el (p-nitrofenil). Sus propiedades en óptica no lineal fueron estudiadas por hiper barrido-Rayleigh, y observaron una gran respuesta en el rango de los 1000 nm.



Esquema 3.11. Oligo(pirroles) 116 a-e y 117 a-j y co-oligómeros (silol- pirrol) 118

Las propiedades ópticas de los poli(pirroles) conjugados planos y de los polipirroles conjugados switteriónicos de banda de barrera energética (gap) pequeña, dependen del pH y del disolvente. Estos compuestos presentan absorción en la región espectral ultravioleta que va del rango del ultravioleta (UV) al del infrarrojo cercano (NIR), esto los hace interesantes y atractivos para su aplicación como sensores.¹³²

1.4. Dendrímeros

En la última década se han sintetizado una nueva clase de macromoléculas altamente ramificadas, que las hacen diferentes a los polímeros convencionales, debido a sus propiedades estructurales ya que poseen una extraordinaria simetría, son altamente ramificadas, presentan monodispersidad y sin duda una de las mejores cualidades de esta nueva clase de macromoléculas es la gran versatilidad para diseñar y modificar los grupos terminales. Estos nuevos materiales han causado un gran impacto por sus aplicaciones en la química de materiales, biotecnología, química nuclear y computación. A estas nuevas macromoléculas se les denominó *dendrímeros*.¹³³

El término dendrímero fue empleado por primera vez por Donald Tomalia y colaboradores en 1980,¹³⁴ para designar las moléculas altamente ramificadas que habían sintetizado.

Este término proviene del griego *dendrón* que significa árbol. Al mismo tiempo, Newkome¹³⁵ reportó la síntesis de una macromolécula similar a la cual llamó *arborol* que proviene del latín y significa árbol. Existen dos tipos de compuestos que presentan unidades de ramificación que se repiten; dendrímeros y polímeros hiperramificados (figura 4.1).

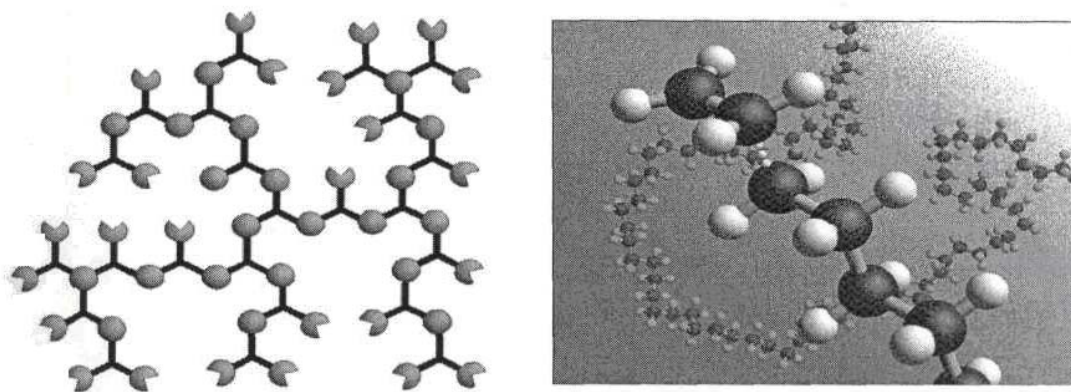


Figura 4.1. Polímero hiperramificado.

Los polímeros hiperramificados son generalmente el producto de un procedimiento de polimerización no interactiva y, por lo tanto, exhiben una arquitectura irregular con algunas terminales sin reaccionar las cuales se pueden presentar a través de toda la estructura, estas estructuras no son monodispersas debido a que se pueden aislar compuestos de diferentes pesos moleculares, solo presentan dos grupos terminales y su crecimiento es lineal y teóricamente puede crecer hasta el infinito.

Los dendrímeros constan de una estructura tipo núcleo-capa, la cual posee tres componentes principales:¹³⁶ un núcleo o punto focal, capas de unidades ramificadas que se repiten y que provienen del núcleo, a las cuales se les llama ramificaciones, y una capa de la unidad repetitiva que forma los grupos terminales. Cada par de unidades monoméricas forman lo que se conoce como generación, como se puede observar en la figura 4.2.

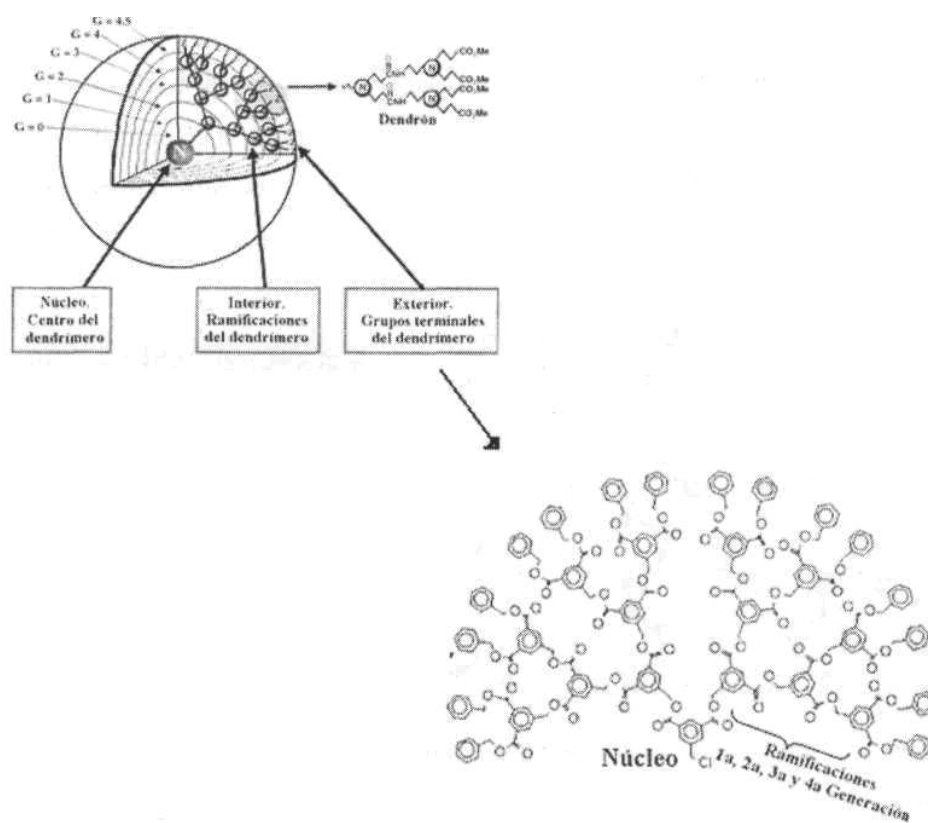


Figura 4.2. Estructura dendrímica (izquierda) y un dendrímero y partes que lo integran.

1.4.1. Síntesis de los dendrímeros

El primer método que se desarrolló para la obtención de los dendrímeros fue el método divergente, esto gracias al trabajo de Tomalia y Newkome,¹³⁷ así como al desarrollo del modelo de ramificación de Vögtle quien fue el primero que reportó la síntesis de diferentes estructuras en cascada de bajo peso molecular.¹³⁸ La síntesis de los dendrímeros involucra básicamente dos pasos, uno es la activación y el otro es el acoplamiento, el uso de estos dos pasos ha permitido la síntesis de macromoléculas de alto peso molecular con un crecimiento controlado. El diseño y construcción de estas nuevas moléculas se puede realizar empleando dos diferentes metodologías denominadas; método divergente y método convergente.

El método divergente de síntesis de dendrímeros, se inicia del centro hacia la periferia del futuro dendrímero. La molécula núcleo se acopla con una unidad monomérica activada la cual contiene un centro reactivo y dos centros inactivos (para así evitar una polimerización no controlada), dando así la primera generación del dendrímero.

Posteriormente, la periferia del dendrímero se activa para poder ser acoplada nuevamente con otra unidad monomérica, este proceso de activación y acoplamiento se repite hasta formar diferentes generaciones del dendrímero (figura 4.3.).

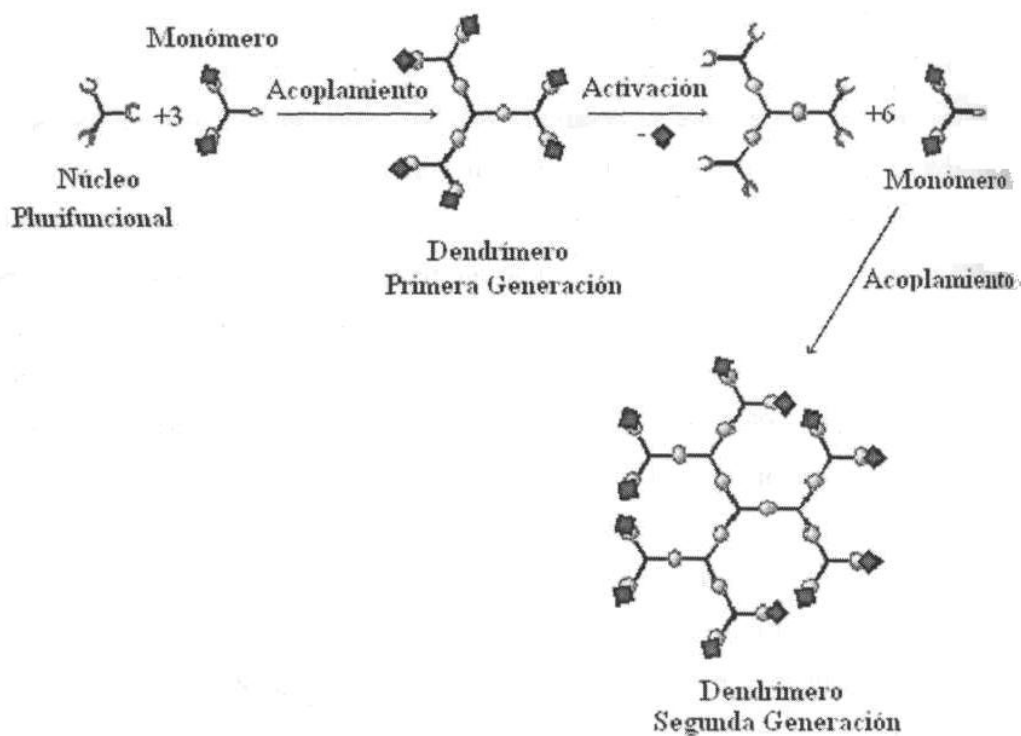


Figura 4.3. Construcción de dendrímeros por el Método Divergente.

La apropiada elección de los pasos de acoplamiento y activación, de los reactivos y de las condiciones de reacción, hacen del método de síntesis divergente una excelente herramienta para la formación de grandes cantidades de dendrímeros, además, la diferencia de pesos moleculares hacen posible la separación de las macromoléculas de la mezcla de reacción por una simple destilación, precipitación o por ultrafiltración. Sin embargo, la principal desventaja que se presenta en este método es que el número de reacciones de acoplamiento se incrementa exponencialmente con cada generación, la probabilidad de que se lleve a cabo una funcionalización incompleta de todos los sitios activados, aumenta también de manera exponencial.¹³⁹ Esto trae como consecuencia que se utilicen grandes cantidades del monómero para asegurar la completa funcionalización de todos los centros reactivos.¹⁴⁰ Otra desventaja que presenta este método es que el monómero activado es capaz de reaccionar consigo mismo iniciando un nuevo crecimiento, por esto se deben tomar medidas rigurosas para asegurar la eliminación completa del monómero activado y así evitar impurezas dendríticas.¹⁴¹

El segundo método de síntesis que se conoce, es el método convergente, este método fue reportado por primera vez en 1989 por Hawker y Fréchet¹⁴² y posteriormente por Miller y Neenam.¹⁴³ En este método de síntesis se comienza con lo que será la periferia del dendrímero, por medio de reacciones de acoplamiento entre un monómero base y el monómero que tendrá los grupos terminales, obteniendo así, lo que se conoce como el *dendrón* de primera generación. La activación del monómero base y las subsecuentes reacciones de acoplamiento y activación, conllevan a la formación de dendrones de mayores generaciones. Una vez terminadas las etapas de acoplamiento y activación queda únicamente unir el punto focal del dendrón con la molécula núcleo, formando así el dendrímero. Este procedimiento se muestra en la figura 4.4.¹³⁹

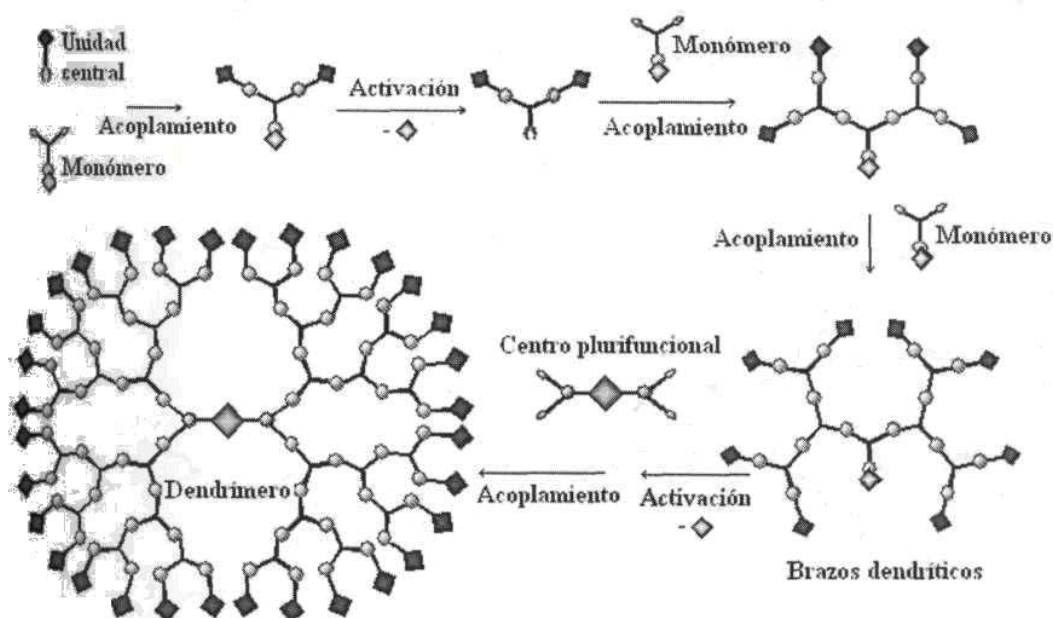
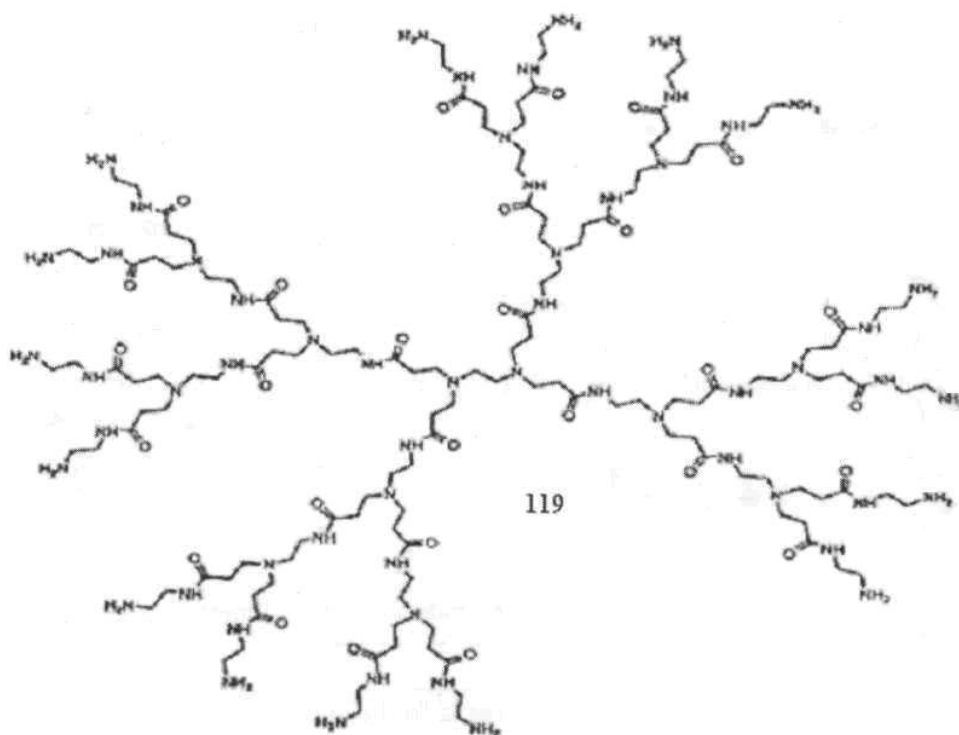
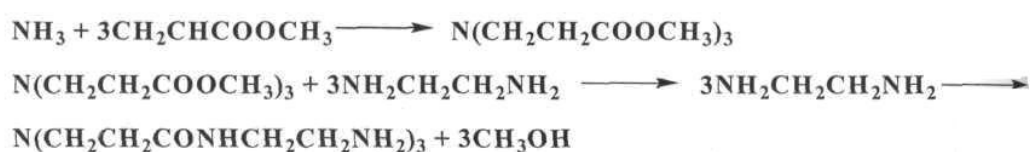


Figura 4.4. Construcción de dendrímeros por el método convergente.

La principal ventaja de este método es la facilidad de purificación de los compuestos obtenidos, además de que permite un menor número de "fallas" en la estructura del dendrímero. Por otro lado, también permite la introducción de una infinidad de diferentes grupos terminales en la periferia de la macromolécula obteniendo de esta forma, compuestos con posibles aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia.

Los primeros reportes que se tienen sobre la síntesis de dendrímeros utilizando el método convergente son los que presentan grupos aminos en su estructura, las poliamidoaminas conocidos como *PAMAM's* o moléculas "starburst". Estos dendrímeros fueron sintetizados por Tomalia¹⁴⁴ y constan de una molécula de amoniaco como molécula núcleo la cual se hace reaccionar, en presencia de metanol, con acrilato de metilo y etilendiamina, al final de cada ramificación hay un grupo amino el cual puede reaccionar con dos dendrones de acrilato de metilo y dos moléculas de etilendiamina.

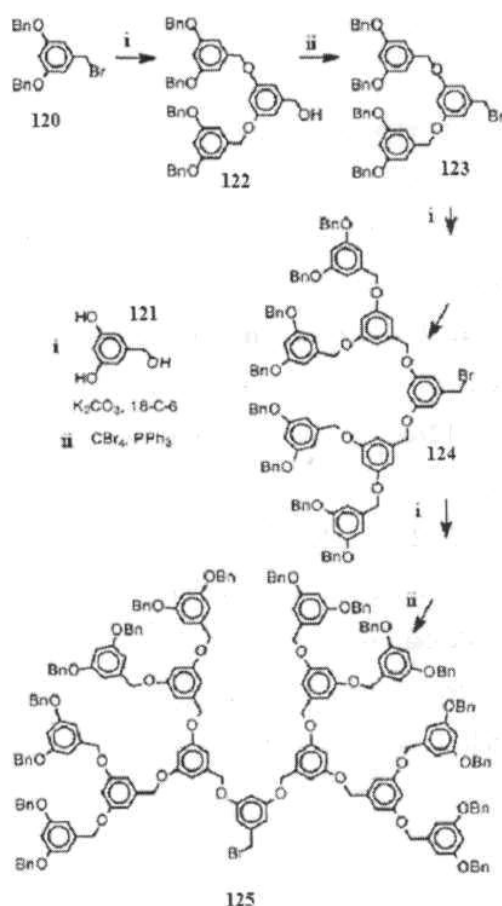
Cada secuencia de reacción completada forma una generación del dendrímero 119 como lo podemos observar en el esquema 4.1.



Esquema 4.1. Dendrímero PAMAM.

Otro reporte sobre el uso del método convergente, es el reportado por Hawker y Fréchet¹⁴⁵ (a estos dendrímeros también se les denomina *dendrímeros Fréchet*.) quienes sintetizaron dendrones de polibencil-éter (esquema 4.2).¹⁴⁶

Dichos dendrones fueron preparados utilizando como monómero base el alcohol-3,5-di-hidroxibencílico, el cual se hizo reaccionar con bromuro de bencilo mediante una reacción clásica de Williamson.¹⁴⁷ El alcohol bencílico resultante de dicha reacción de alquilación fue posteriormente bromado y se hizo reaccionar nuevamente con el monómero base, obteniendo así el dendrón de primera generación. La repetición de esta secuencia de reacciones de bromación y alquilación, permitió obtener diferentes generaciones de dendrones.



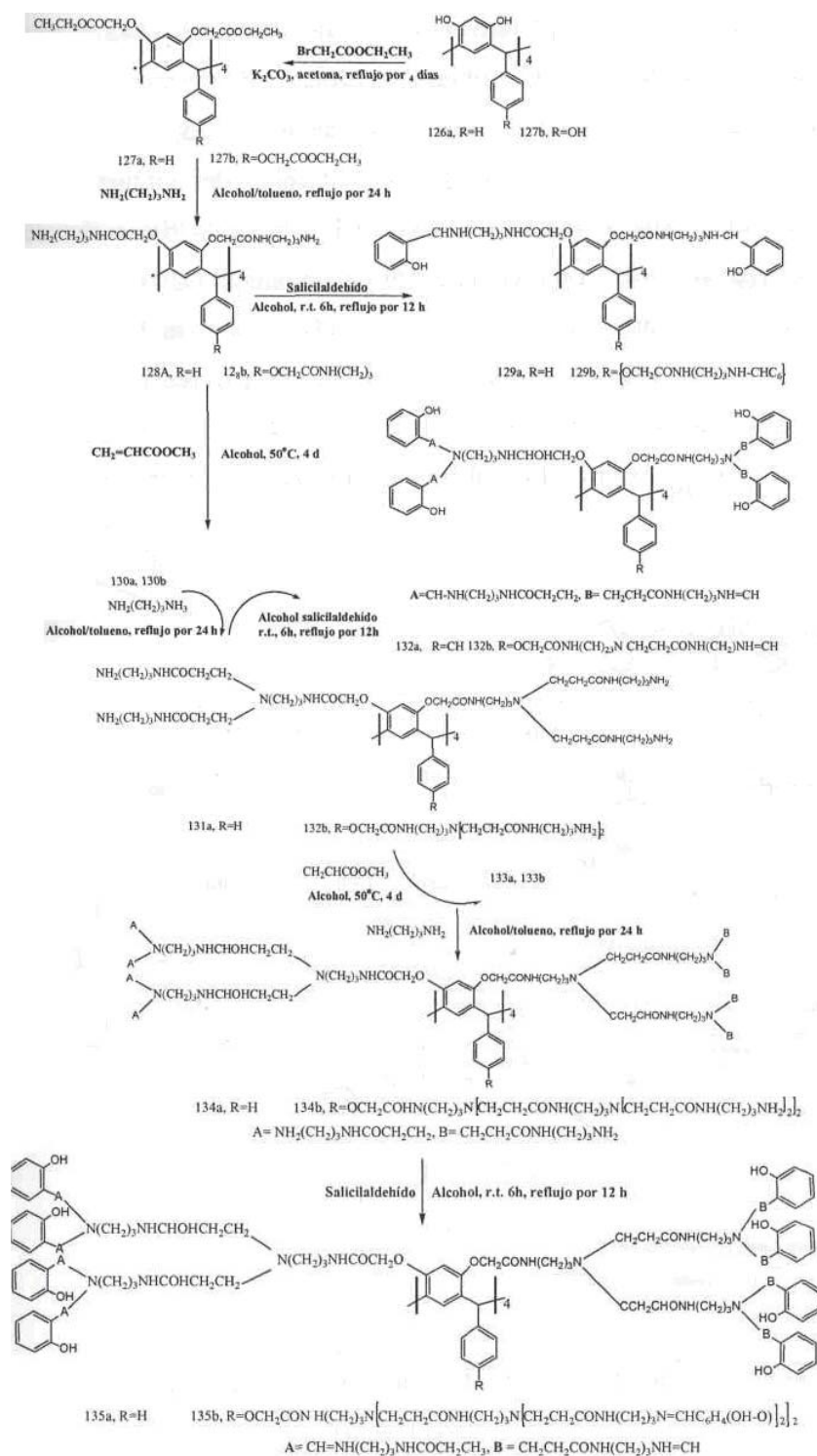
Esquema 4.2. Dendrímero de tipo poli (bencil-éter).

Si bien el diseño y síntesis de estos nuevos materiales, que han encontrado aplicación en diferentes áreas de la ciencia, depende de la presencia de los grupos terminales, los cuales dan ciertas propiedades físico-químicas, éstas pueden ser modificadas si se cambian las ramificaciones ya que están íntimamente relacionadas. Sin embargo, para poder sintetizar dendrímeros de alto peso molecular con una estructura globular perfectamente definida, es necesario usar un centro multifuncional que permita el acoplamiento de los dendrones sin que se presenten impedimentos estéricos. Para lograr este objetivo se han empleado macromoléculas cíclicas que permiten en una sola etapa obtener dendrímeros de alto peso molecular. Dentro de este tipo de macromoléculas empleadas se encuentran los calixarenos veratrilenos y resorcinarenos. Nosotros nos enfocaremos únicamente a los resorcinarenos ya que estos son el objeto de nuestra investigación.

1.4.2. Resorcinaren-dendrímeros

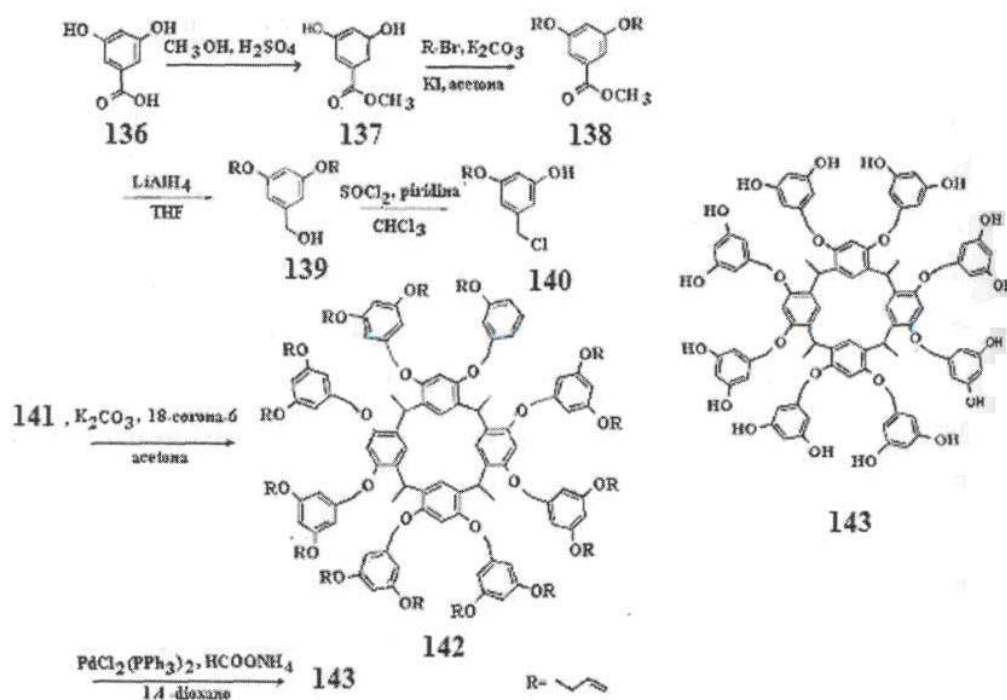
Han Jun *et. al.*,¹⁴⁸ reportaron la síntesis de la primera, segunda y tercera generación de dendrímeros con resorcinarenos como molécula central y los compuestos 129a, 129b, 132a, 132b, 135a, y 135b, los cuales fueron preparados mediante el método divergente en diferentes etapas con los correspondientes tetrafenil y tetra (hidroxifenil) resorcinarenos (compuestos 126a, 126b) como materias iniciales. Las unidades repetidas de poliamidoaminas de estos dendrímeros fueron obtenidas por amonólisis de etil resorcinarenarilacetatos 127a y 127b con 1,3-diaminopropano, derivados de aminas con grupos amino terminales, los cuales reaccionaron con etilacrilato para dar generaciones mayores de derivados de ésteres.

La ruta de síntesis para la preparación de la primera, segunda y tercera generación de poliamidoaminas dendríticas se muestra en el esquema 4.3.



Esquema 4.3. Rutas de síntesis de la primera, segunda y tercera generación de dendrímeros con resorcinarenos como moléculas centrales.

Osamu Haba *et. al.*¹⁴⁹ reportaron la síntesis del dendrímero 143 de acuerdo al esquema 4.4, iniciando a partir del ácido 3,5, dihidroxibenzoico 136 utilizando el método convergente tipo Fréchet.¹⁴⁵ La materia inicial fue convertida a metil ester 137, los grupos hidroxilo fueron protegidos con alilester 138, y realizaron la reducción del grupo éster para obtener el compuesto 3,5,dialiloxibencílico 139. El alcohol 139 fue tratado con cloruro de tionilo para obtener el compuesto 140. La reacción de 140 y C-tetrametil calix[4]resorcinarenos C_{4v} 141,1 la llevaron acabo con carbonato de potasio y éter 18-corona-6 en 2-butanona para obtener el dendrímero protegido 142. La separación del aliléter de 142 fue realizado con dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) y formato de amonio en 1,4-dioxano, para dar el dendrímero con grupos hidroxilo en el exterior 143, obteniendo un rendimiento en todas las etapas del 73-94%.



Esquema 4.4. Ruta de síntesis del dendrímero 143 mediante el método convergente tipo Fréchet.

Por otra parte Yoshitaka Yamaka *et. al.*,¹⁵⁰ realizaron la síntesis rápida de dendrímeros de primera y segunda generación, con moléculas centro altamente funcionalizadas, utilizando el método divergente. La segunda generación de dendrímeros fue sintetizada en tres etapas a partir de los calix[4]resorcinarenos teniendo 16 y 12 grupos fenólicos de **144** y **145** 2,8,14,2°,-tetraquis(3,5,-dihidroxifenil)calix[4]resorcinarenos (figura 4.5), preparados por una reacción deresorcinol con 3,5, dihidroxibenzaldehído y 4 hidroxibenzaldehído respectivamente. En el esquema 4.5 podemos observar la ruta síntesis del dendrímero **149** de segunda generación. El peso molecular que reportaron para este dendrímero es de 9345 g/mol.

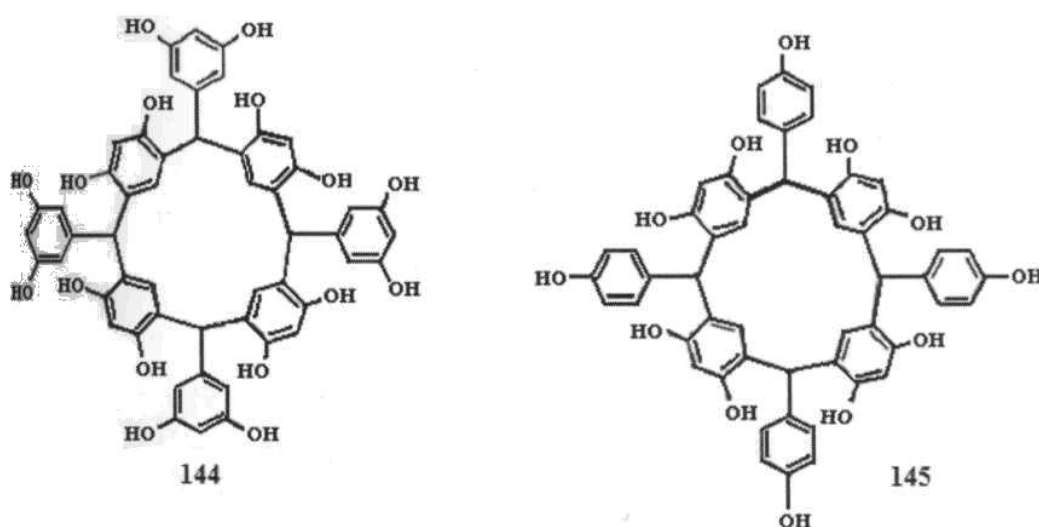
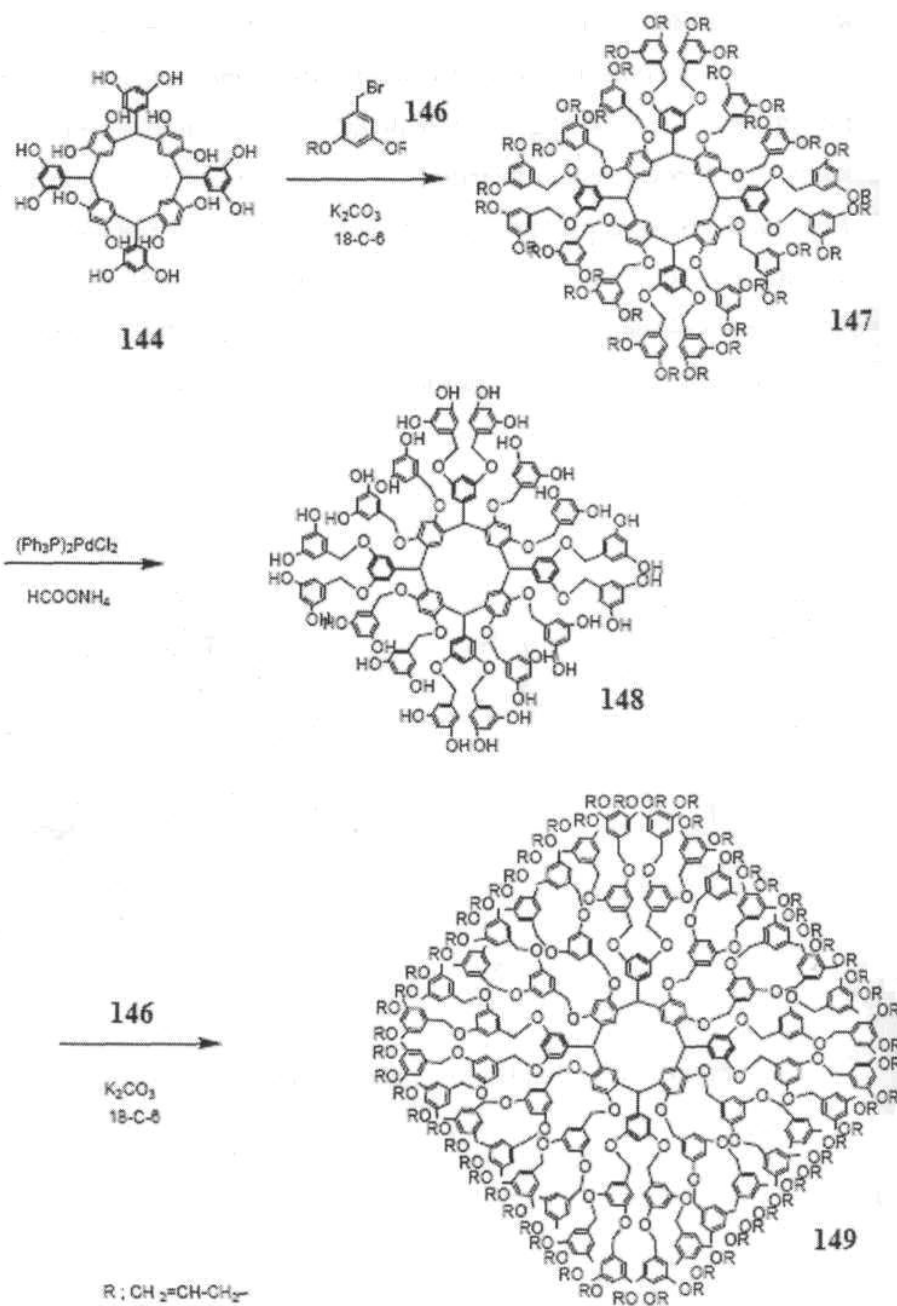
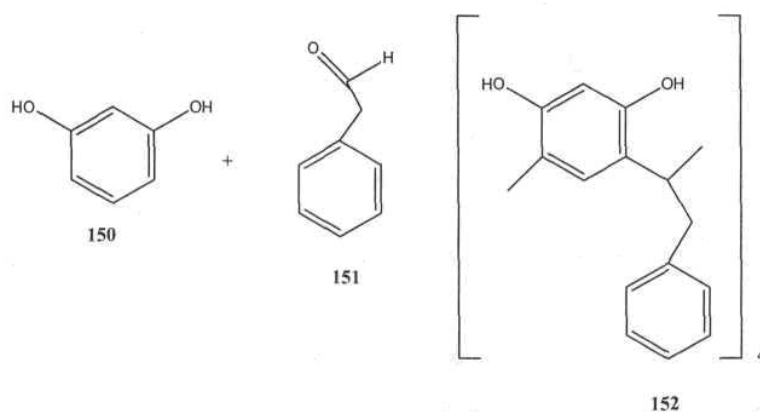


Figura 4.5. calix[4]resorcinarenos altamente funcionalizados.



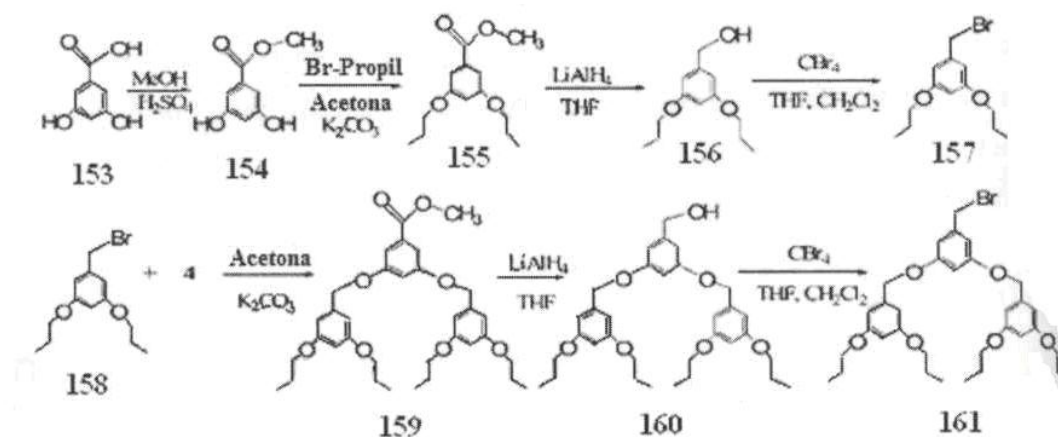
Esquema 4.5. Ruta de síntesis del del dendrímtero 149.

Nuestro grupo de trabajo, en trabajos previos reportó la síntesis de resorcinarendrímeros mediante el método convergente (Fréchet), de poli(arileteres) con cadenas de n-propil en la periferia, acopladas a resorcinarenos como moléculas centro, obteniéndose buenos rendimientos y preservando la conformación *rece* de los resorcinarenos (esquema 4.6).¹⁵¹



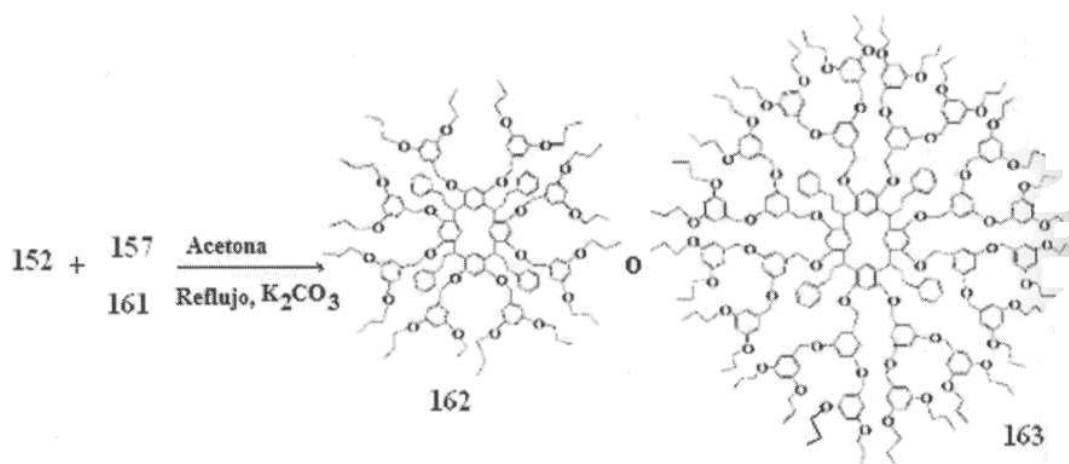
Esquema 4.6. Síntesis del resorcinareno 152.

Para la síntesis de los dendrones se partió del ácido 3,5 dihidroxibenzoico **153**, el cual fue convertido al 3,5-dihidroxibenzoato **154** y a su vez convertido en el metil 3,5-bis(propiloxi)benzoato **155** y reducido con hidruro de aluminio para obtener el alcohol 3,5-bis(aliloxi)bencílico **156**. El dendrón de generación cero fue obtenido por la bromación de 156 con tetrabromuro de carbono. La misma metodología fue usada para obtener el dendrón de primera generación (esquema 4.7)



Esquema 4.7. Síntesis de dendrones de cero y primera generación.

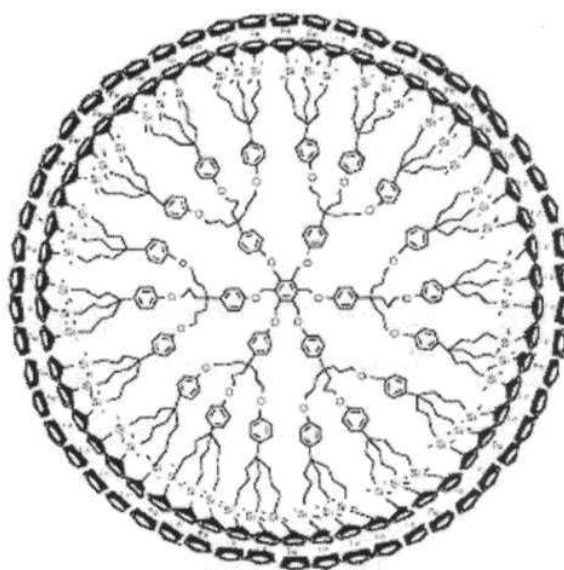
Los dendrímeros 162 y 163 fueron obtenidos a partir de los resorcinarenos 153 y el dendrón 157 y 161 de K_2CO_3 en acetona a reflujo por 3 días, (esquema 4.8)



Esquema 4.8. Síntesis de dendrímeros de primera y segunda generación.

1.4.3. Dendrimeros con metallocenos

Actualmente, en la química de dendrimeros, muchas especies organometálicas se han incorporado a esta nueva clase de estructuras.¹⁵² Una de estas moléculas que ha sido empleada en la síntesis de los dendrimeros es el ferroceno. Este puede formar el centro del sistema dendrítico o encontrarse en las periferias.¹⁵³ Astruc *et. al.*, recientemente reportaron la síntesis de estructuras dendríticas de alto peso molecular,¹⁵⁴ en donde el dendrímero **164** contiene 54 unidades de ferroceno en la periferia el cual puede ser oxidado con DMF o por medios químicos empleando NO^+ , presentando una onda de oxidación reversible, atribuida a los 54 e" del Fe, mostrando que tienen acceso a la actividad redox de moléculas nanoscópicas. Este dendrímero fue utilizado para modificar un electrodo de platino y encontraron que pueden ser usados como sensores o baterías moleculares (figura 4.6).



164

Figura 4.6. Dendrimero con 54 unidades de ferroceno en la periferia.

Otro de los reportes importantes sobre este tipo de dendrimeros es, la síntesis de dendrimeros receptores ferrocenílicos a base de silicio que contienen grupos Si-NH, a los que se les ha dado uso en el área de la electroquímica¹⁵⁵. Cuadrado y *et. al.*, sintetizaron dendrimeros heterogéneos que contienen unidades de ferroceno y cobaltoceno en la superficie de la estructura dendrítica (figura 4.7), mediante reacciones de condensación.

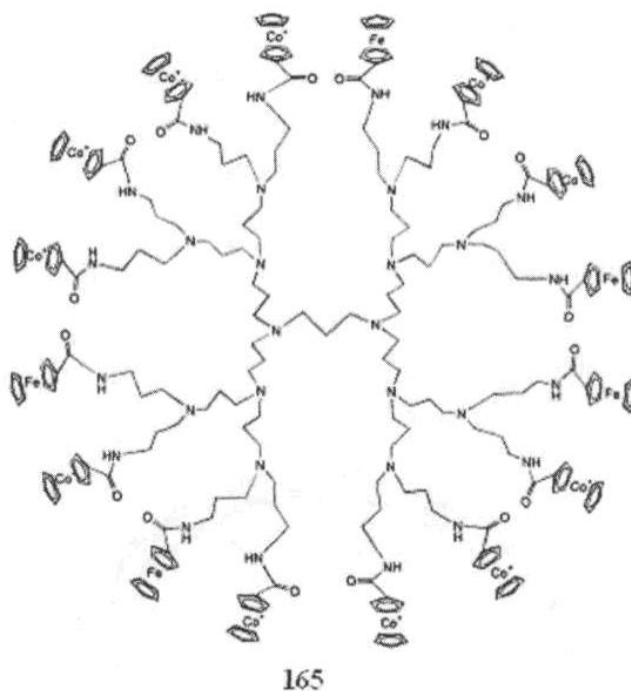


Figura 4.7. Dendrímtero 165 heterogéneo en la superficie, contiene unidades cobaltocenos en la periferia.

1.4.4. Aplicaciones

En la actualidad existe una atención especial en aquellos dendrímteros que presentan propiedades foto-activas, ya que estos dendrímteros están siendo investigados para su posible aplicación en materiales fotovoltaicos con el objetivo de mejorar las propiedades conductoras de éstos. Dentro de estos dendrímteros con propiedades foto-activas, encontramos a los dendrímteros que funcionan como foto-interruptores. Los azobencenos 166 y 167 son un ejemplo de este tipo de compuestos (figura 4.8), ya que pueden cambiar de una conformación E a la conformación Z bajo irradiación de luz o por calentamiento. Este sistema molecular puede ser manipulado rápidamente, bajo condiciones suaves.¹⁵⁶

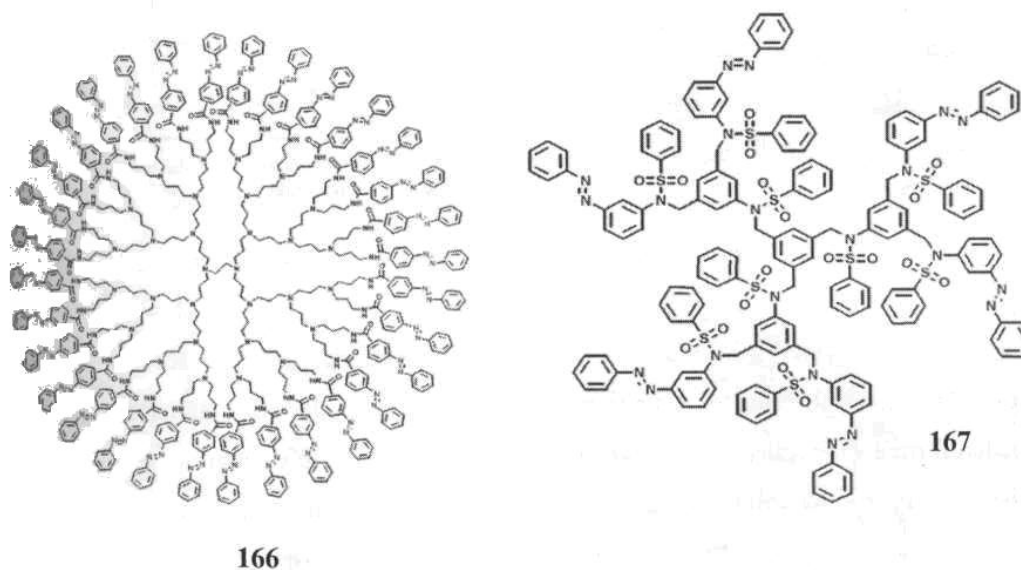


Figura 4.8. Dendrímeros con unidades azobenceno con propiedades de fotointerruptores moleculares.

Otro tipo de dendrímeros que presentan propiedades foto-activas son los *dendrímeros luminiscentes*¹⁵¹

El término *Luminiscencia* sirve como un término genérico para los procesos de emisión de luz como son la fluorescencia, fosforescencia, quimioluminiscencia y electroluminiscencia.¹⁵⁸ Este fenómeno de emisión de luz es debido a los estados excitados de las moléculas. La excitación del material es un requisito indispensable para que ocurra la luminiscencia y, de acuerdo a la fuente de excitación, tenemos a la quimioluminiscencia, cuando la energía de excitación proviene de una reacción química, la electroluminiscencia cuando se utiliza un campo eléctrico,¹⁵⁹ la bioluminiscencia es producida por un organismo vivo¹⁶⁰ y la fotoluminiscencia, cuando se utilizan fotones de baja energía para excitar al material.¹⁶¹

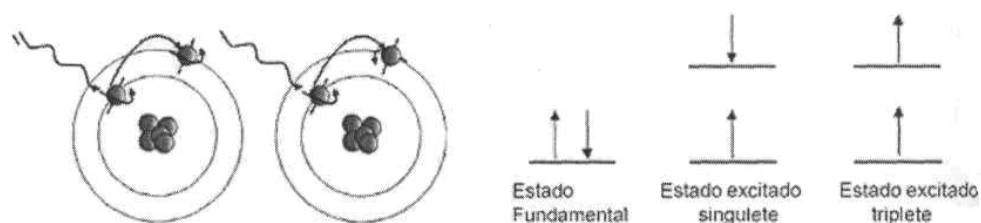


Figura 4.9. Estados excitados de *singulete* y *triplete*.

Cuando una molécula es excitada, los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía y, de acuerdo a las configuraciones posibles, se pueden formar diferentes estados excitados. Si los electrones se encuentran orientados con el mismo spin, se denomina estado excitado *singulete*, mientras que si los electrones se encuentran con spin contrario el estado excitado se denomina *triplete* (figura 4.9). El proceso de "des-exitación" de la molécula o átomo es por medio de la emisión de fotones. La emisión de un fotón desde el estado *singulete* excitado al estado basal es llamada fluorescencia. La probabilidad de una transición es muy alta, y el promedio de la vida media del electrón en el estado excitado es de solamente 10^{-5} a 10^{-8} s, de tal manera que, la fluorescencia decae rápidamente en cuanto la fuente de excitación es removida.

En el caso en que el electrón es llevado al estado *triplete* excitado, la emisión entre el estado de *triplete* excitado y el estado basal se denomina fosforescencia. Debido a que promedio de vida media para la fosforescencia es de 10^{-4} a 10^4 s, la fosforescencia puede continuar por mucho tiempo después a pesar incluso de que la fuente de excitación ha sido retirada.¹⁶²

En los polímeros conjugados el proceso de luminiscencia se debe a la deslocalización de los electrones a través de una molécula con una estructura conjugada. En ellos se tienen orbitales moleculares de menor energía que están completamente ocupados por electrones apareados, los que al recibir una radiación (por ejemplo luz ultravioleta), ésta promueve un electrón del orbital HOMO al orbital LUMO, después de la excitación el electrón vuelve a su estado basal emitiendo luz.¹⁶³

Recientes investigaciones han demostrado que, si se unen los procesos de luminiscencia que existen en las moléculas conjugadas con las propiedades químicas de los dendrímeros, se pueden obtener sistemas capaces de exhibir características absolutamente inusuales e interesantes.¹⁶⁴ Ejemplo de esto es el desarrollo de polímeros

electroluminiscentes denominados LED's. A la fecha, numerosos dendrímeros basados en unidades orgánicas fluorescentes se han sintetizado. Un ejemplo de esto es el dendrímero 168 el cual consiste de un núcleo de hexamina rodeado por ocho unidades de dansilo, 24 unidades de dimetoxibencenos y 22 unidades naftalénicas, como se muestra en la figura 4.10a.¹⁶⁵

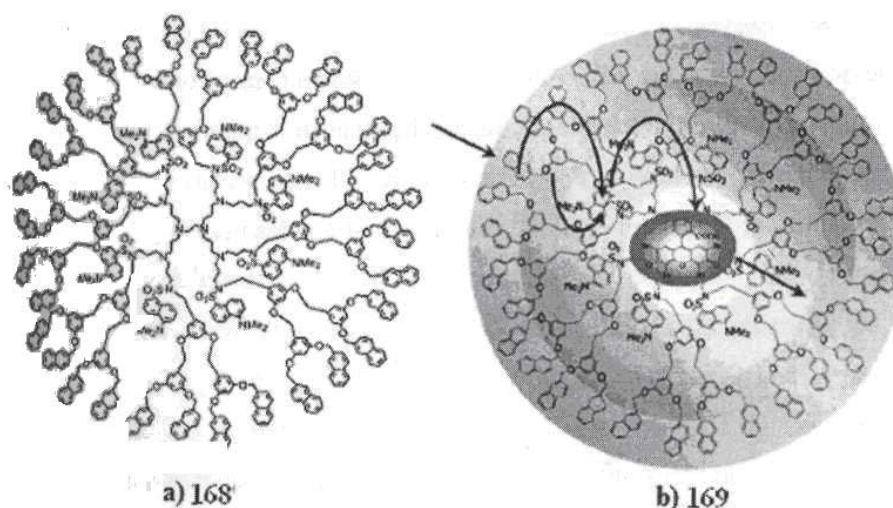


Figura 4.10. Dendrímero basado en unidades orgánicas fluorescentes.

Otra aplicación de este dendrímero es la que reporta Uwe Hahn *et. al.*,¹⁶⁶ en donde una molécula de eosina es encapsulada dentro del dendrímero 168 formando el complejo supramolecular 169 (figura 4.10b) el cual colecta energía electrónica de 64 unidades cromofóricas del dendrímero, tanto en la zona intramolecular (que se encuentra dentro del dendrímero) como en la intermolecular (dendrímtero-huésped-eosina-hospedero) se presentan procesos de transferencia de energía muy eficientes debido al mecanismo tipo Forster, ya que se observa un fuerte traslapamiento en los espectros de emisión y absorción característicos de las unidades donador/aceptor.

En el 2002 Z. Yan *et. al.*,¹⁶⁷ reportaron la síntesis de nuevos compuestos tripodales, 1,1,1,-tris(jV-ethyl-A'-fenilamino-carboximetoximetil)propano, este compuesto ha sido evaluado como un ionóforo en membranas de electrodos de PVC para el análisis de cationes alcalinotérreos y metálicos. La influencia de la naturaleza de los plastificantes como: *o*-

NPOE (orto-nitrofeniloctiléter), DBP(Dibutilftalato) y DOP(Di-octilftalato), que son incorporados a los electrodos también fueron discutidas. Calcularon los coeficientes de selectividad de álcalis, cationes alcalinotérreos contra cationes metálicos. Observaron que los electrodos basados en compuestos tripodales o-NPOE y DBP como plastificantes dieron buen resultado (pendiente, límites de detección) para iones de litio y sodio. Los electrodos plastificados con o-NPOE también exhiben respuesta cercana a la Nertziana para iones divalentes Ca^{+2} , Sr^{+2} , y Ba^{+2} . Los electrodos preparados con 3.9 mg de ionóforo, 185 mg o-NPOE, 92 mg de PVC y 0.46 mg KTpCIPB pueden ser usados como electrodos de Ca^{+2} . Este tipo de electrodos exhiben una mejor estabilidad del potencial y tiempo de vida operacional de más de tres meses. En la figura 4.1 se muestran derivados de trifluoroacetofenoma tripodales reportados por Y.K. Kim *et. al.*, que fueron estudiados como aniones ionóforos.

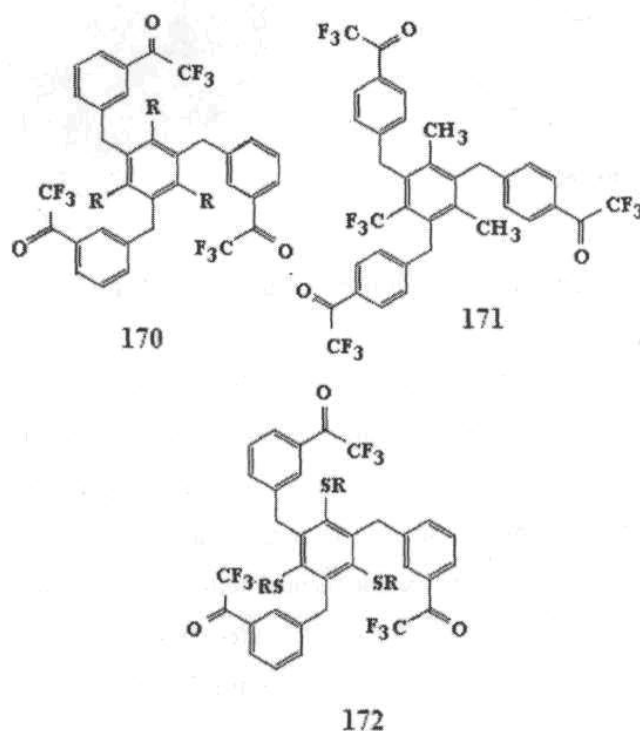


Figura 4.11. Tripodos derivados de la trifluoroacetofenona.

1.4.5. Conceptos básicos sobre voltamperometría cíclica

Una técnica empleada para la determinación de la transferencia de electrones vía impulsos eléctricos es la voltamperometría cíclica, también conocida como voltametría cíclica, la cual es una técnica ampliamente usada para obtener información cualitativa y semicuantitativa acerca de reacciones electroquímicas. Los resultados de la voltamperometría cíclica proporcionan rápidamente información sobre la termodinámica de los procesos redox, la cinética de reacciones heterogéneas de transferencia de electrones y el acoplamiento de reacciones químicas o procesos de adsorción. En particular, ofrece la localización rápida de potenciales redox de las especies electroactivas, y una conveniente evolución del efecto del medio en los procesos redox.¹⁶⁹

Las mediciones de voltamperometría cíclica consisten, en un barrido lineal del potencial de un electrodo de trabajo estacionario, usando un potencial de forma de onda triangular como se muestra en la figura 4.12, donde se observa que el potencial varía con respecto al tiempo de experimentación, yendo de un potencial de inicio a un potencial de inversión y regresando al potencial de inicio. Cada potencial aplicado tendrá como respuesta un valor de corriente asociado con el proceso que se está llevando a cabo a ese potencial.

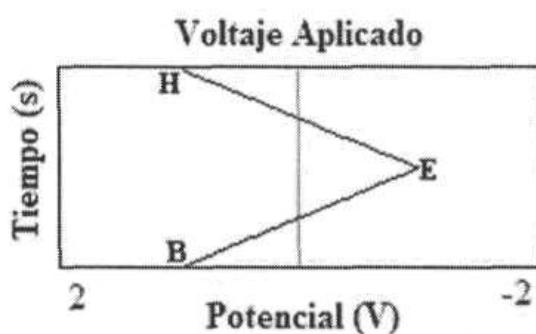


Figura 4.12. Gráfica de un potencial de forma de onda triangular.

La gráfica resultante de corriente vs. Potencial aplicado es llamado voltamperograma cíclico. En él se pueden identificar los potenciales de oxidación o reducción de las especies presentes en el medio o en el electrodo de trabajo.

Como ejemplo, si se consideran las siguientes reacciones:



Donde la letra O indica la forma oxidada de una especie que está presente inicialmente y la letra R para la forma reducida.

En la figura 4.13, se ilustra la respuesta esperada de un acoplamiento redox reversible durante un ciclo de potencial. Inicialmente, se elige un barrido de potencial negativo para el primer medio ciclo en un valor donde no ocurre la reducción. Conforme el potencial se aproxima al potencial característico E° de reducción, la corriente catódica empieza a incrementarse hasta que se forma un pico en dicho potencial; después se invierte el barrido para atravesar la región de potencial en el que el proceso de reducción toma lugar.

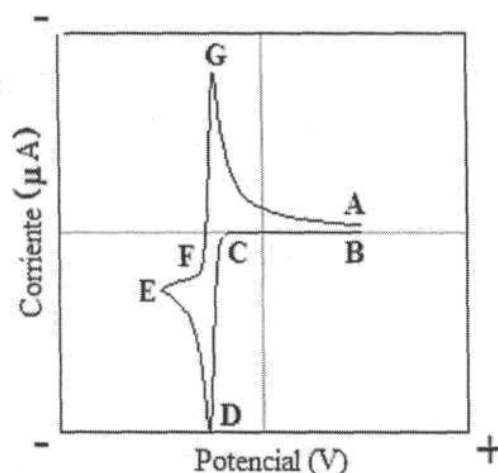


Figura 4.13. Voltamperograma cíclico de la respuesta esperada de un acoplamiento redox reversible durante un ciclo de potencial.

Durante el barrido inverso, las moléculas reducidas (R), generadas a medio ciclo y acumuladas cerca de la superficie, son reoxidadas (ecuación 1) y resulta un pico anódico.

Los picos característicos de un voltamperograma cíclico ó también conocido como voltamograma cíclico, son generados por la formación de la capa de difusión cercana a la superficie del electrodo. Esto puede ser entendido al hacer un análisis cuidadoso de los perfiles de la distancia de su concentración durante el potencial de barrido. Por ejemplo, en

la figura 4.13 se ilustran cuatro gradientes de concentración para los reactivos y los productos a diferentes tiempos: a (B) le corresponde un valor de potencial inicial (D) y (G), para el y potencial formal de acoplamiento durante el barrido inverso respectivamente, y (C) cuando se tiene una concentración cero en la superficie. Note que los cambios continuos en la concentración de la superficie por la acumulación es una expansión del espesor de la capa de difusión. El pico de corriente resultante refleja los cambios continuos del gradiente de concentración con el tiempo. Por lo tanto, el incremento del pico de la corriente corresponde al control logrado en la difusión, mientras que la corriente presenta una dependencia de $t^{1/2}$ (independiente del potencial aplicado). Por esta razón, la corriente inversa tiene la misma forma que el proceso de ida.

El voltamperograma cíclico es caracterizado por diferentes parámetros. Cuatro de estos son: dos corrientes pico y dos potenciales pico, para el análisis de la respuesta voltamperométrica se emplean las bases para el diagnóstico desarrollado por Nicholson y Shain.¹⁷⁰

La corriente pico para un acoplamiento reversible (a 25°C), está dada por la ecuación 2 de Randles-Sevcik:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

En donde n es el número de electrones, A es el área del electrodo (en cm^2), C es la concentración (en mol/cm^3), D es el coeficiente de difusión (en cm^2/s) y v es la velocidad de barrido (en V/s). Recordando que la corriente es directamente proporcional a la concentración y se incrementa con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido¹⁷¹. La razón de las corrientes pico inicial y de inversión, $i_{pi}/j_{p_{inv}}$, es la unidad para un acoplamiento reversible simple. Esta razón de corrientes pico puede ser fuertemente afectada por las reacciones químicas acopladas a los procesos redox. Los picos de corriente son comúnmente medidos por extrapolación precedidos por la corriente de la línea base. La posición de los picos en el eje de potencial (E_p) está relacionada con el potencial formal E° (ecuación 3) del proceso redox. El potencial formal es un acoplamiento reversible centrado entre E_{pa} (potencial formal del proceso anódico) y E_{pc} (potencial formal del proceso catódico):

$$E^{\circ} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad (3)$$

La separación entre los picos de potencial (para el acoplamiento reversible) está dada por la ecuación 4:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59\text{mV}/n \quad (4)$$

Así, la separación del pico puede ser usada para determinar el número de electrones transferidos y como un criterio para un comportamiento Nernstiano. Por consiguiente, un proceso rápido de un electrón se exhibe como un ΔE_p cerca de 59 mV. Ambos picos tanto: pico anódico como el catódico son independientes de la velocidad de barrido.

Para procesos (reversibles) de transferencia multielectrónica, el voltamperograma cíclico consiste de varios picos distintos si el valor de E° , para un proceso de etapas individuales es sucesivamente más alto y bien separado. Un ejemplo de cada mecanismo se presenta en la reducción de seis etapas del fulereno C_{60} y C_{70} para obtener el producto hexa-anión de C_{60}^{6-} y C_{70}^{6-} , donde las seis reducciones sucesivas se pueden observar en los picos.

La situación es muy diferente cuando la reacción redox es lenta o acoplada con una reacción química. Efectivamente, éstos son procesos no ideales que son usualmente de gran interés químico y para lo cual el análisis de voltamperometría cíclica es más útil. Tal información generalmente se obtiene y se compara con voltamperogramas derivados de voltamperogramas teóricos (simulados).

Para procesos irreversibles, los picos individuales son de menor tamaño y separado ampliamente. Sistemas totalmente irreversibles son caracterizados por el desplazamiento del un pico de potencial con velocidad de barrido¹⁷²:

$$E_p = E^{\circ} - (RT/\alpha n_a F)[0.78 - \ln(k^{\circ}/(D)^{1/2}) + \ln(\alpha n_a Fv/RT)^{1/2}] \quad (6)$$

En donde a es el coeficiente de transferencia, n_a es el número de electrones involucrados en la etapa de transferencia de carga k° es la velocidad de reacción y R , T , F , D tienen los significados acostumbrados. Así, E_p ocurre a potenciales más altos que E° , con un sobrepotencial de activación relacionado con k° ¹⁷³

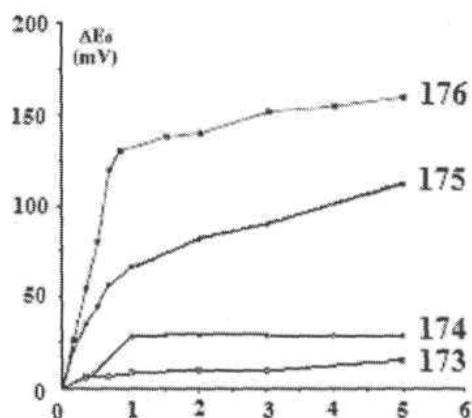
La corriente pico está dada por:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (7)$$

Dicha corriente, es todavía proporcional a alta concentración, pero sería de menor altura (dependiendo de los valores de a). Suponiendo que $a = 0.5$, la proporción de los picos de corriente reversible-irreversible es 1.27 (i.e. la corriente pico para el proceso irreversible esta cerca del 80% de la corriente pico para el proceso reversible). Para sistemas cuasireversibles (con $10^{-3} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s) la corriente es controlada por la transferencia de carga y el transporte de masa. La forma del voltamperograma cíclico esta en función de la proporción de $k^0/(7ivnFD/RT)$. Cuando la proporción aumenta, el proceso se aproxima al caso reversible. Para valores pequeños, el sistema presenta un comportamiento irreversible. Los voltamperogramas de sistemas cuasi-reversibles son más alargados y presentan una gran separación comparando con los picos de potencial para un sistema reversible.

En la bibliografía han sido reportados estudios por voltamperometría cíclica de dendrímeros que funcionan como sensores redox, cuando presentan ramificaciones en la periferia que pueden funcionar como exo-receptores, especialmente si la superficie es cubierta con sensores redox y no hay impedimento estérico. Las unidades de ferroceno han sido empleadas como sensores redox, ya que, el sistema redox Fe(II) y Fe(III) es muy estable para el barrido electroquímico inverso sin pérdidas. Lo principal es que el potencial redox del sistema Fe(II/III), de las unidades de ferroceno, no sea el mismo en presencia o ausencia del sustrato cuyo reconocimiento ha sido buscado. En la figura 4.9, se muestra información de los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica de Fe(II/III).

Después de una titulación, los voltamperogramas cíclicos de dendrímeros con 176 y 177, muestran una única onda a 0.59 V vs ECS (Electrodo de Calomel Saturado) en CH_2Cl_2 que corresponden a la oxidación de 9 centros redox, como se esperaba, los 9 o 18 centros redox son aproximadamente electroquímicamente equivalentes, así como independientes.



Número de equivalentes de $n\text{-Bu}_4\text{N}^+ \text{HSO}_4^-$ por unidad de ferroceno.

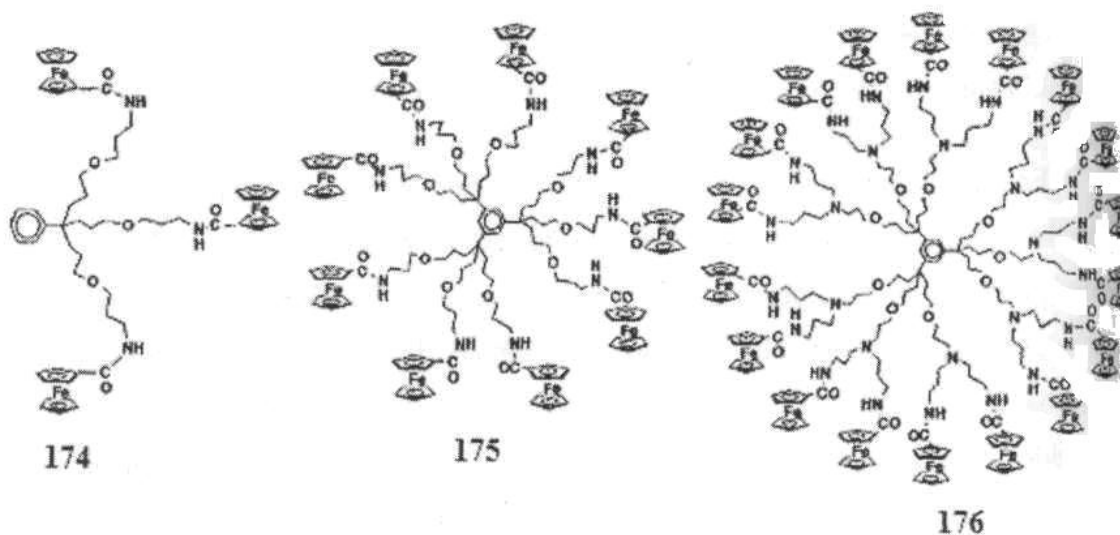


Figura 4.22. Titulación de 174 ($1\text{-Fe}=\text{FeCp}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4[\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OPh}])$), 174, 175 y 176 (10^{-3}M) por $0.1 \text{ M}[\text{nBu}_4\text{N}(\text{BF}_4)]$ a 20°C en CH_2Cl_2 , empleando voltamperometría cíclica (electrodo de referencia: ECS; electrodo de trabajo: Pt, velocidad de barrido: 100 mV/s).

Por otra parte el descubrimiento en la década de los sesenta de fenómenos ópticos no lineales, tales como la generación del segundo armónico o duplicación de la frecuencia de la luz en un material, abrió las puertas a un nuevo campo del conocimiento que actualmente conocemos como óptica no lineal (ONL),¹⁷⁴ La importancia de este descubrimiento radica en el estudio de las desviaciones del comportamiento lineal gobernado por las leyes de la física clásica y en las aplicaciones tecnológicas que se derivan. Entre las aplicaciones, hay que destacar la fabricación de procesadores ópticos de señales, generadores de nuevas frecuencias láser

e interruptores ópticos, La multidisciplinaridad es una característica intrínseca de este nuevo campo de estudio, ya que abarca áreas tan diferentes como la física, telecomunicaciones, informática y química, entre otras.¹⁷⁵ En la actualidad existe una gran variedad de compuestos inorgánicos, orgánicos e incluso poliméricos que presentan actividad óptica no lineal. La existencia de propiedades ópticas no lineales fue observada por primera vez en cristales inorgánicos tales como el cuarzo, LiNbO_3 , KH_2PO_4 , y posteriormente en semiconductores inorgánicos tales como GaAs o InSb.¹⁷⁶ Algunos años más tarde, los compuestos orgánicos se presentaron como una alternativa a lo anteriores por su bajo costo, su respuesta no lineal más rápida y su mayor flexibilidad sintética. Entre los compuestos orgánicos utilizados en ONL de segundo orden hay que destacar aquellos formados por benceno o estilbena, unidos a fragmentos dadores y aceptores de electrones. Por otra parte los sistemas poliméricos conjugados, como el poliacetileno, han sido utilizados con éxito en el estudio de la ONL de tercer orden. Durante los últimos años la utilización de compuestos organometálicos ha ampliado esta área del conocimiento como consecuencia de la versatilidad intrínseca de estos sistemas: diversidad de metales, estados de oxidación accesibles, ligandos, geometrías, solubilidad, etc.

A continuación se describen los fundamentos básicos de la óptica no lineal, el modelo teórico y la interpretación de resultados.

1.4.6. Conceptos básicos sobre óptica no lineal

Al irradiar un material con una radiación electromagnética que posee un campo eléctrico, E , que interacciona con las cargas del material produciendo una fuerza (qE , donde q es la carga).¹⁷⁷ Esta interacción origina un desplazamiento instantáneo, es decir una polarización, p , de la densidad electrónica de la molécula. El desplazamiento de esta densidad electrónica produce una separación de cargas que se traduce en un dipolo instantáneo con momento dipolar inducido μ . Para campos pequeños el momento dipolar inducido es proporcional a la intensidad del campo:

$$\text{Polarización } (p) = \mu = \alpha E \quad (8)$$

En donde la constante de proporcionalidad a se denomina *polarizabilidad lineal* de la molécula. Para un determinado valor del campo externo aplicado, cuanto mayor es la polarizabilidad, mayor es el momento dipolar inducido. Si la respuesta es instantánea, la polarización inducida tendrá la misma frecuencia y fase que el campo externo aplicado.

Los experimentos de *ONL* se realizan sobre materiales macroscópicos,¹⁷⁸ no sobre moléculas aisladas. En estas condiciones definimos la polarización P como el momento dipolar por unidad de volumen, de modo que la ecuación (1) conduce a:

$$P = P_0 + \chi E \quad (9) \quad \text{I}$$

Donde P_0 es la polarización permanente de la muestra y χ es la susceptibilidad **lineal** que representa la polarizabilidad lineal de un conjunto de moléculas por unidad de volumen.

Cuando irradiamos una molécula con un láser ésta posee un campo eléctrico muy intenso, la dependencia del momento dipolar inducido con el campo eléctrico deja de ser lineal. En este caso la polarización molecular no lineal puede expresarse tal y como muestra la ecuación (3).

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (10)$$

Donde el coeficiente β representa la primera hiperpolarizabilidad de segundo orden y la segunda hiperpolarizabilidad molecular (polarizabilidad de tercer orden), y así sucesivamente. Con el aumento de la intensidad del campo aplicado, los efectos no lineales se hacen cada vez más importantes.

La polarización de un material macroscópico con respuesta no lineal se muestra en la ecuación (4), en donde $X^{(m)}$ la susceptibilidad no lineal, de orden n .

$$P = P_0 + X^{(1)} \epsilon_0 E + X^{(2)} E^2 + X^{(3)} E^3 + \dots \quad (11)$$

En materiales sólidos, para que la hiperpolarizabilidad β sea distinta de cero, es necesario que el material cristalice en un grupo espacial no centrosimétrico. Este requisito puede explicarse teniendo en cuenta el hecho de que si aplicamos un campo $+E$ a una muestra de acuerdo con la ecuación (3), el primer término no lineal inducirá una polarización $+\beta E^2$ mientras que si se aplica un campo $-E$ la polarización que se inducirá será también $+\beta E^2$ que esta debería ser $-\beta E^2$.

βE^2 como consecuencia de que el material es centrosimétrico. Esta contradicción sólo puede ser racionalizada si $\beta = 0$ en grupos espaciales centrosimétricos.

Tal como hemos visto, un campo eléctrico oscilante puede inducir una polarización en una distribución electrónica, pero ¿cómo afecta esto a las propiedades observables de la óptica lineal? El desplazamiento de la distribución electrónica de su posición de equilibrio (polarización) inducido por un campo eléctrico oscilante (láser) puede ser visto como un dipolo clásico oscilante que emite radiación a la frecuencia de oscilación de la radiación incidente. Para un material que tiene propiedades ópticas lineales la radiación emitida por el dipolo tiene la misma frecuencia que la radiación incidente, tal como se representa en la siguiente figura.



Figura 4.23. Material que no presenta propiedades *ONL*. El haz emitido por este material tiene la misma frecuencia que la radiación incidente.

Para analizar el efecto que se produce cuando en lugar de un material lineal, utilizamos un material con propiedades ópticas no lineales, consideremos la expresión del campo eléctrico de una radiación en un plano según la ecuación (12).

$$E = E_o \cos(\omega, t) \quad (12)$$

En donde E_o es la amplitud del campo eléctrico, ω la frecuencia de la radiación incidente. Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (11) se obtiene:

$$P = P_o + X^{(1)} E_o \cos(\omega, t) + X^{(2)} E_o^2 \cos^2(\omega, t) + X^{(3)} E_o^3 \cos^3(\omega, t) + \dots \quad (13)$$

La ecuación (6) se simplifica haciendo uso de las propiedades trigonométricas de la función coseno, y los tres primeros términos de la ecuación anterior dan lugar a la ecuación (7):

$$P = \{ P_o (1/2) X^{(2)} E_o^2 \} + X^{(1)} E_o \cos(\omega, t) + (1/2) X^{(2)} E_o^2 \cos^2(2\omega, t) + \dots \quad (14)$$

Esta ecuación es una descomposición de todos los términos que intervienen en la polarización de un material. El primer término se denomina la polarización estática y depende del campo aplicado pero no de la frecuencia de éste. El segundo término posee la misma frecuencia que la radiación incidente al igual que ocurría en el caso de materiales *que* se comportan de forma lineal. La característica más importante de la ecuación (14) se produce en el tercer término, que introduce una nueva frecuencia que se ha generado y que es el doble de la frecuencia de la radiación incidente, como se observa en la figura 4.24.



Figura 4.24. Material con propiedades *ONL* de segundo orden. Se genera un haz de frecuencia el doble que el incidente.

Así, como se esquematiza en la figura anterior, si un haz intenso de luz atraviesa un material con propiedades de óptica no lineal de segundo orden, se obtiene un haz de la misma frecuencia que la de la radiación incidente y otro haz de luz con una frecuencia doble de la radiación original. El primero de estos efectos se conoce como la *rectificación óptica* mientras que el segundo recibe el nombre de *generación del segundo armónico (SHG)*.

En este proceso tenemos una interacción de tres ondas, debido a que dos fotones con frecuencia ω se han combinado para generar un único fotón con frecuencia 2ω . Este mismo desarrollo puede realizarse para tercer orden o incluso términos superiores. Por analogía con este desarrollo el proceso de tercer orden implica la interacción de cuatro ondas y se produce la generación del tercer armónico (THG). Una vez definidas cuales son las características de un compuesto con propiedades de *ONL*, es importante resaltar a estos materiales se les denominaba cromóforos.

1.4.6.1 Materiales en óptica no lineal de segundo orden

La gran cantidad de unidades organometálicas, tales como carbonilos de Fischer metalocenos, ofrece una amplia variedad de perspectivas sintéticas y electrónicas para la obtención de materiales organometálicos de metales de transición. Los derivados con metalocenos, como 177, (figura 4.25) han sido ampliamente estudiados y presentan propiedades de óptica no lineal. Los valores del coeficiente $|3$

son comparables a los de las especies orgánicas del mismo tipo, pero muestran además propiedades electrónicas y redox propias del metalloceno.¹⁷⁹

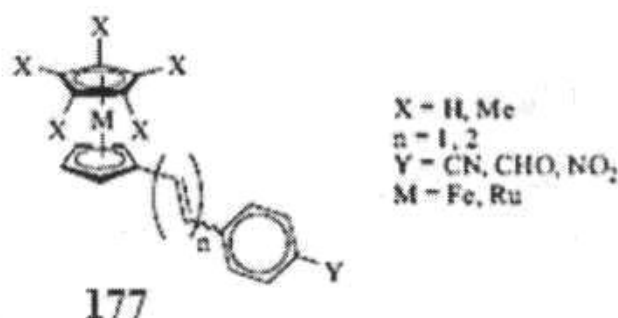


Figura 4.25. Derivados de metallocenos con propiedades en ONL.

Las propiedades de óptica no lineal aumentan cuando se aumenta la longitud de la cadena y además la presencia de grupos metilo en los anillos de ciclopentadieno también aumenta significativamente las propiedades de óptica no lineal. Del mismo modo, los compuestos *trans* tienen mejores propiedades de óptica no lineal que los *cis*. En cuanto al metal, los compuestos de hierro presentan mejores propiedades de óptica no lineal que los que tienen rutenio.

1,4.6.2. Materiales ópticos no lineales de tercer orden

En un principio, el diseño de materiales de tercer orden se centró en sistemas π -conjugados extendidos.¹⁸⁰ Se han estudiado ampliamente oligómeros y polímeros como, por ejemplo, poliacetilenos, polidiacetilenos, poliarilenos y poli(arilvinilidenos).

En la actualidad se está también investigando la extensión del sistema π en dos y tres direcciones, utilizando sistemas tales como ftalocianinas y fullerenos, respectivamente.

Las relaciones entre estructura y propiedades para los efectos de tercer orden son más complejas que las existentes en los efectos de segundo orden. En principio, para generar efectos de tercer orden no es necesaria la existencia de asimetría molecular. Al igual que ocurría con los efectos de segundo orden, la introducción de metallocenos puede ayudar a producir efectos de tercer orden. Se ha estudiado la óptica no lineal de metallocenos tales como ferrocenos, hafnocenos, rutenocenos y zirconocenos. Sin embargo, los ferrocenos son los compuestos que presentan mayor

interés, debido a su estabilidad y a su versatilidad sintética, y los que han dado lugar a más ejemplos (figura 4.23).

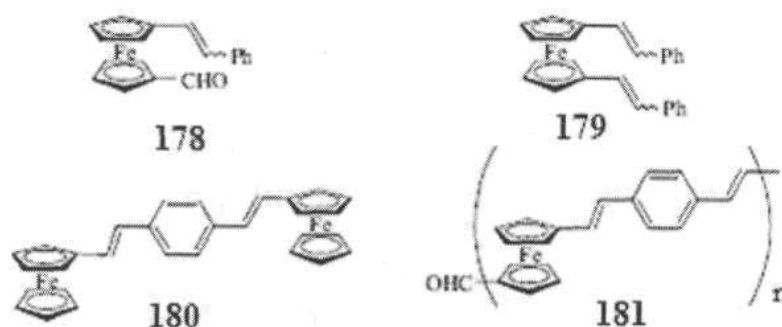


Figura 4.26. Algunos derivados de ferrocenos estudiados para óptica no lineal de tercer orden.

Con base en lo mencionado anteriormente, sobre las propiedades físico-químicas de los ferrocenos, la capacidad de los resorcinarenos con ocho grupos hidroxilos que provienen de la cantidad necesaria de puntos para efectuar reacciones de acoplamiento, en donde los resorcinarenos deben poseer una conformación de corona la cual no debe presentar impedimentos estéticos ni cambios conformacionales, así como las propiedades de los sistemas π -conjugados. Es que en el presente trabajo de investigación nosotros decidimos realizar la síntesis de una nueva clase de compuestos, que unieran tanto al ferroceno, al resorcinareno y los sistemas π -conjugados en una sola molécula altamente conjugada denominada resorcinaren-dendrímico de manera que pudiéramos contribuir en conocimiento en el área de este tipo de compuestos.

OBJETIVOS

Objetivo General

Realizar la síntesis de dendrímeros con un grupo ferrocénico terminal con brazos dendríticos a base de sistemas π -conjugados de tipo oligofenilvinilideno en su estructura y con resorcinarenos como moléculas centro o núcleo.

Objetivos Particulares

Realizar la síntesis de dendrones lineales y ramificados con grupos ferrocénicos terminales y con brazos de sistemas π -conjugados de tipo oligofenilvinilideno en su estructura.

Realizar la síntesis de macrociclos con una conformación de corona a partir del resorcinol y de tres diferentes aldehidos.

Realizar el acoplamiento entre los dendrones y los resorcinarenos para la obtención de los dendrímeros.

Determinar las propiedades de oxido-reducción de los dendrímeros lineales y las propiedades en óptica no lineal de los dendrímeros ramificados.

HIPÓTESIS

La síntesis controlada de tamaño y forma de dendrímeros con grupos ferrocénicos en la periferia y brazos dendríticos formados por sistemas π -conjugados acoplados a resorcinarenos con una conformación de corona fija, nos conducirá a obtener dendrímeros de alto peso molecular, y dependiendo del tamaño del sistema dendrítico, permitirá tener el control de las propiedades fisicoquímicas de los nuevos materiales obtenidos.

Capítulo II. Desarrollo Experimental

11.1. EQUIPO UTILIZADO.

Resonancia Magnética Nuclear

Brucker Advance	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C
Varían Unity	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C
Jeol Eclipse	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C
Referencia:	^1H Tetrametilsilano, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, $\delta = 0.00$ ppm

Espectrofotometría de UV-Vis

Espectrofotómetro Shimadzu UV 160 U

Espectrofotometría de Infrarrojo

Espectrofotómetro FT-IR Magna 700

Brucker Tensor 27

Perkin Elmer 2000 FT-IR

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 Masas Brucker Mod. Squire 6000 ESI (Electro spray)

Análisis Elemental

Laboratorios Galbraith, INC Knoxville

Yoltametría Cíclica

Potenciostato/galvanostato EG&G PAR model 263

Electrodo de trabajo: disco de platino

Electrodo auxiliar: hilo de platino

Electrodo de pseudo-referencia; hilo de plata

II.2.2. REACTIVOS Y DISOLVENTES

Agua	Aldrich
Hexano	Aldrich
Acetona	Aldrich
Diclorometano	Aldrich
Metanol	Aldrich
Celita	Aldrich
Alúmina	Aldrich
Ácido clorhídrico concentrado	Aldrich
Malla molecular de 4	Aldrich
Tetrahidrofurano	Aldrich
4-bromobenzaldehído 98%	Aldrich
3,5- dibromobenzaldehído	Aldrich
Resorcinol	Aldrich
Hidrocinamaldehído	Aldrich
Hexilaldehído	Aldrich
Dodecilaldehído	Aldrich
n-butil litio 2.5 M sol. en hexano	Aldrich
N, yV,-Dímetilformamida 99.8%	Aldrich
Yoduro de potasio (99+ %)	Aldrich
Carbonato de potasio (99.9 %)	Aldrich
Éter 18-corona-6 (99.5%)	Aldrich
Ferrocencarboxaldehído, 98%	Aldrich
Tetrabromuro de carbono (99 %)	Aldrich
Bromuro de trifenil metil fosfma (98 %)	Aldrich
Acetato de paladio (II), 98% Aldrich	Aldrich

1,3,5-tri(p-bromofenil)benceno	Aldrich
Hidruro de litio y aluminio (95 %)	Aldrich
Cloruro de tionilo	Merck
Piridina (99+ %)	Aldrich

Nota:

Los disolventes y reactivos se emplearon como grado reactivo y fueron usados sin purificar.

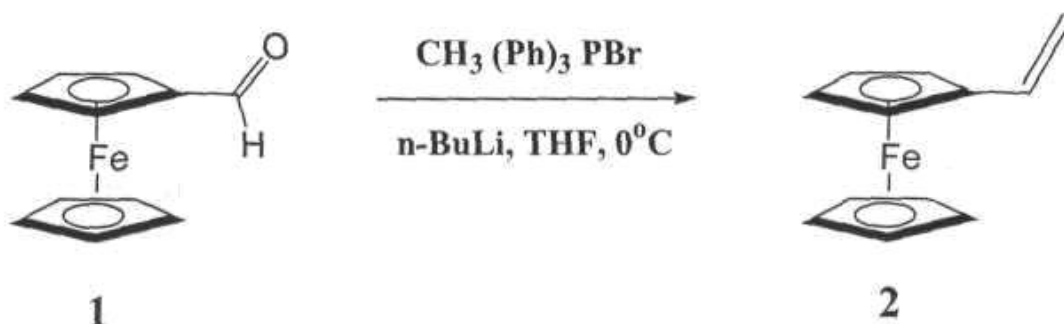
El hexano se calentó a reflujo durante 6 h utilizando como agente secante hidróxido de potasio grado industrial, posteriormente se destiló.

Se utilizó acetona grado técnico para hacer lavados y 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 , una vez destilada se almacenó en atmósfera de nitrógeno.

El tetrahidrofurano se secó utilizando sodio metálico como agente secante y benzofenona como indicador.

II.2.3. SÍNTESIS DE DENDRONES LINEALES

II.2.3.1. Síntesis de vinilferroceno 2



Procedimiento:

En un matraz con 100ml de THF seco, se adicionan 3.1g (8.7mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina y 3.5ml (8.7mmol) de n-butil litio 2.5M sol. en hexano, a 0°C en atmósfera de N_2 , posteriormente se adicionan 2g, (9.3mmol) de ferrocencarboxaldehído 1 disueltos en 10ml de THF seco. La mezcla se agita vigorosamente por 24h. Posteriormente se adicionan 300ml de agua para detener la reacción. Se separan dos fases, la fase orgánica se evapora y purifica por columna cromatográfica (Al_2O_3 , hexano). Obteniéndose 1.8g (91.0%), del compuesto 2, como un sólido color naranja, p.f. $52\text{-}53^\circ\text{C}$.

Caracterización:

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm): 4.08 (s, 5H, C_5H_5), 4.18 (s, 2H, C_5H_4), 4.33 (s, 2H, C_5H_4), 5.00 (d, 1H, $=\text{CH}_2$, $J = 10.8$ Hz), 5.31 (d, 1H, $=\text{CH}_2$, $J = 17.4$ Hz), 6.42 (g, 1H, $=\text{C-H}$).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ_{C} (ppm): 66.6 (C_5H_4) 68.6 (C_5H_4), 69.2 (C_5H_5), 83.5 (C_{ipso}), 110.9 ($=\text{CH}_2$), 134.5 ($\text{HC}=\text{}$).

IR (KBr, pastilla Vcm^{-1}): 3081, 1628, 1408, 1239, 1102, 1047, 1024, 998, 895, 817, 726, 519, 482.

UV CHCl_3 , (nm): 442, 274, 245.

Masas IE.: 212 m/z.

II.2.3.2. Síntesis de (E)-4-vinilferrocenilbenzaldehído 4

*Procedimiento:*

En un matraz bola de dos bocas con una mezcla (4:1) de dimetilformamida y trietilamina, se adicionan 3.5g (18.9mmol) de 4-bromobenzaldehído, 0.33g (1.08mmol) de **tri-*o*-tolil fosfina**, 1g (4.7mmol) de vinilferroceno 2. Posteriormente se adiciona acetato de paladio en cantidades catalíticas. La mezcla reaccionante se calienta a 120°C y se mantiene en agitación constante por 48h bajo atmósfera de N₂. Los disolventes se evaporan al vacío a 80°C y el producto se purifica por columna cromatográfica usando Al₂O₃, y una mezcla de hexano-diclorometano (9:1) como fase móvil. Se obtienen 3.2g (67.4%), del compuesto 4 como un sólido color naranja, p.f. 154-156°C.

Caracterización:

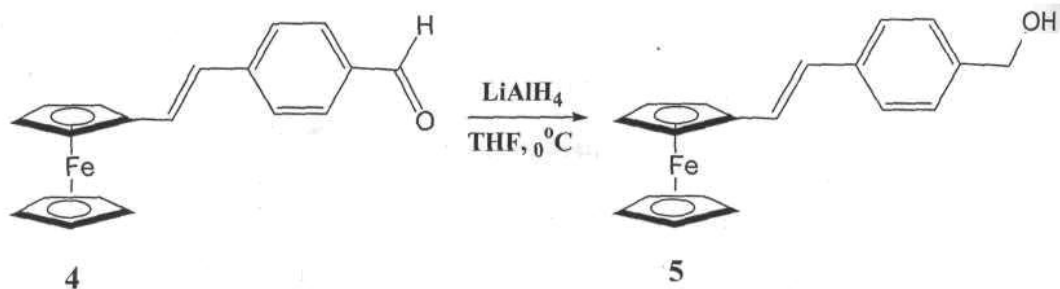
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), 5_H (ppm): 4.26 (*s*, 5H, C₅H₅), 4.50 (*s*, 2H, C₅H₄), 4.67 (*s*, 2H, C₅H₄), 6.62 (*d*, 1H, =CH, *J*= 15.3 Hz), 7.02 (*d*, 1H, =CH, *J*= 15.0 Hz), 7.50 (*d*, 2H, Ar, *J*= 7.5 Hz), 7.82 (*d*, 2H, Ar, *J*= 7.5 Hz), 9.96 (*s*, 1H, OC-H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), 8_C (ppm): 68.1 (C₅H₄), 70.9 (C₅H₅), 85.2 (C_{ipso}), 125.0 (=C), 126.2 (Ar), 130.1 (Ar), 131.3 (=C), 134.7 (C_{ipso}), 143.7 (C_{ipso}), 191.4 (H-C=O).

IR(KBr en pastilla)/ cm⁻¹: 3091, 2824, 2733, 1693, 1594, 1305, 1214, 1165, 960, 810.

UVCHCl₃, (nm): 483, 345, 245. Masas LE.: 316 m/z.

II.2.3.3. Síntesis de ((E)-(4-vinilferrocenil)fenil)metanol 5

*Procedimiento:*

A una solución con 0.71g (18.98mmol) de LiAlH₄ en 100ml de THF seco, se adicionan gota a gota mediante un embudo de adición 3g (9.49mmol) de ((E)-4-vinilferrocenil)benzaldehído 4 en THF seco (20ml). La mezcla resultante se deja reaccionar durante 20h en agitación constante. Al final de la reacción, la mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se adicionaron 2ml de agua gota a gota. La mezcla se pasó por una capa de celita y se lavó con diclorometano. Se obtienen 3g (99%), del compuesto 5 como un producto sólido color naranja p.f. 103-105°C.

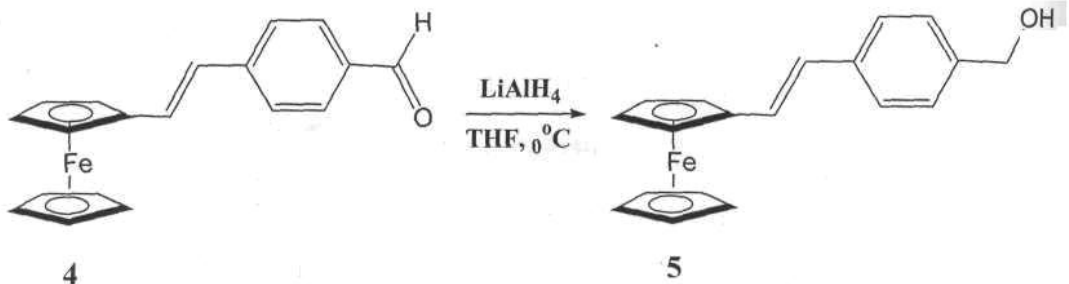
Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm): 4.13 (s, 5H, C₅H₅), 4.29 (t, 2H, C₅H₄, J= 1.8 Hz), 4.46 (t, 2H, C₅H₄, J= 1.8 Hz), 4.67(s, 2H, CH₂-OH), 6.69 (d, 1H =CH, J=16.4Hz), 6.98 (d, 1H =CH, J=16.2Hz), 7.38 (d, 2H Ar, J=8.1 Hz), 7.44 (d, 2H, Ar, J=8.4 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ_C (ppm): 65.2 (C₅H₅), 66.8 (C₅H₄), 69.0 (C₅H₄), 69.1 (C₅H₄), 83.2 (C_{ipso}), 125.5 (Ar), 125.9 (=CH), 127.0 (Ar), 127.4 (=CH), 137.4 (C_{ipso}), 139.3 (C_{ipso}). IR (KBr en pastilla) cm⁻¹: 3303, 2923, 1632, 1511, 1414, 1178, 1002, 816, 711, 583. UV CHCl₃, (nm): 452.5, 312, 267.

Masas LE.: 318 m/z.

II.2.3.4. Síntesis del 1-(clorometil)-((E)-4-vinilferrocenil)benzeno 6

*Procedimiento:*

A una solución de 0.79ml (9.81mmol) de piridina en 100ml de CH₂Cl₂ en atmósfera de N₂, se adicionan 2.6g (8.18mmol) de ((E)-4-vinilferrocenil)fenil)metanol 5, la mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se agita durante 30min., posteriormente se adicionan 0.71ml (9.75mmol) de cloruro de tionilo, la mezcla de reacción se deja en agitación constante por 12h. Al término de la reacción, se adicionan 2ml de H₂O y finalmente se evapora el disolvente. Se obtienen 1.8g (65.5%), del compuesto 6 como un sólido color café p.f. 93-95°C.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ_s (ppm): 4.17 (*s*, 5H, C₅H₅), 4.32 (*t*, 2H, C₅H₄, *J*= 1.8 Hz), 4.46 (*t*, 2H, C₅H₄, *J*= 1.8 Hz), 4.59 (*s*, 2H, CH₂-Cl), 6.7 (*d*, 1H, =CH, *J*= 16.2 Hz), 6.90 (*d*, 1H, =CH, *J*= 16.5 Hz), 7.34 (*d*, 2H, Ar, *J*= 8.1 Hz), 7.44 (*d*, 2H, Ar, *J*=8.4Hz).

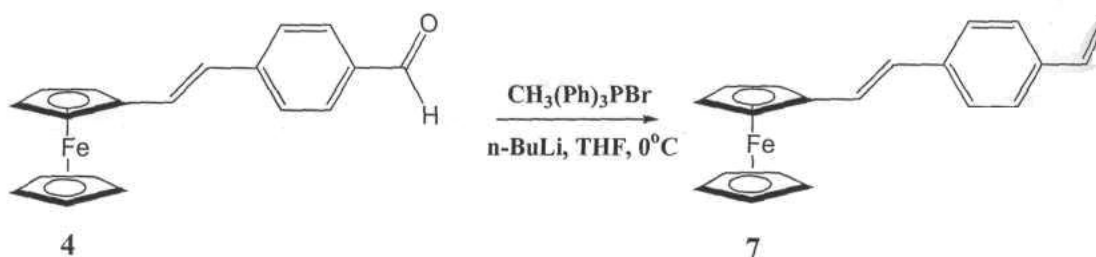
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ_c (ppm): 65.2 (C₅H₅), 66.8 (C₅H₄), 69.1 (C₅H₄), 70.1 (CH₂-Cl), 125.5 (Ar), 125.9 (=CH), 127.0 (Ar), 127.4 (=CH), 137.4 (C_{ipso}), 139.3 (C_{ipso}).

IR(KBr en pastilla)/ cm⁻¹: 3329, 2926, 1592, 1451, 1169, 1136,808,718,690.

UVCHCl₃, (nm): 455, 312, 265, 243.

Masas LE.: 336 m/z.

II.2.3.5. Síntesis de (E)-1-estiril-4-vinilferroceno 7

*Procedimiento:*

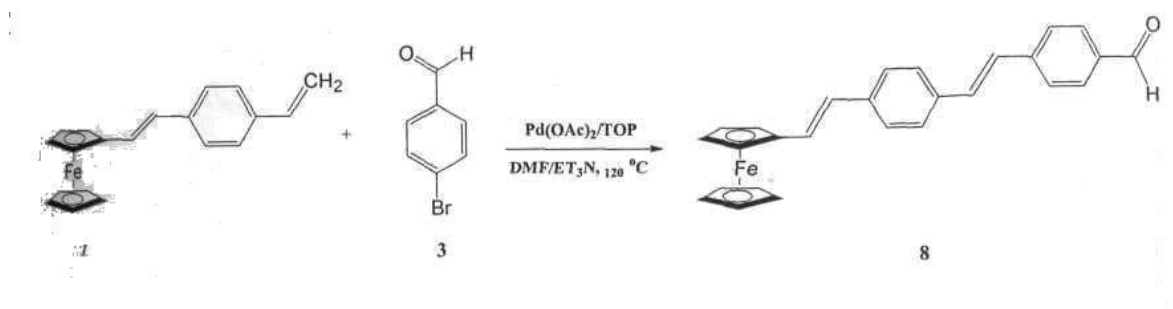
En un matraz con 100ml de THF seco, se adicionan 3.1g (8.7mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina y 3.5ml (8.7mmol) de n-butil litio 2.5M sol en hexano, a 0°C en atmósfera de N_2 , posteriormente se adicionan 2g (6.3mmol) de (E)-4-vinilferrocenilbenzaldehído 4 **disuelto** en 10ml de THF seco. La mezcla se agita vigorosamente por 24h. Posteriormente se adicionan 300ml de agua para detener la reacción. Se forman dos fases, la fase orgánica se evapora y se purifica por columna cromatográfica (Al_2O_3 , hexano). Se obtienen 4.5g (76.3%), del compuesto 7, como un sólido color naranja, p.f. $96\text{-}98^\circ\text{C}$.

Caracterización:

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm): 4.26 (s, 5H, C_5H_5), 4.50 (s, 2H, C_5H_4), 4.67 (s, 2H, C_5H_4), 5.22 (d, 1H, $=\text{CH}_2$, $J = 10.1$ Hz), 5.74 (d, 1H, $=\text{CH}_2$, $J = 17.1$ Hz), 6.74-6.64 (q, 1H, $\text{HC}=\text{}$), 6.67 (d, 1H, $\text{HC}=\text{}$, $J = 16.2$ Hz), 6.87 (d, 1H, $\text{HC}=\text{}$, $J = 16.2$ Hz), 7.48 (an, 2H, Ar), 7.69 (an, 2H, Ar).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ_{C} (ppm): 66.8 (C_5H_4), 69.1 (C_5H_5), 113.1 ($\text{CH}_2=\text{}$), 125.8 (Ar), 126.4 (Ar), 126.9 (Ar), 128.5 (Ar), 131.8 ($=\text{CH}$), 136.2 (C_{ipso}), 136.4 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 137 (C_{ipso}). **IR (KBr en pastilla)/ cm^{-1} :** 3055, 1437, 1187, 1118, 998, 794, 721, 696, 542, 505. **UV CHCl_3 , (nm):** 456, 328, 273, 244.

Masas LE.: 314 m/z.

12.3.6. Síntesis de ((4-(*E*)-vinilferrocen)-4-(*E*)estiril)benzaldehído 8.

Procedimiento:

En un matraz bola de dos bocas con una mezcla (4:1) de dimetilformamida y trietilamina, se adicionan 3.5g (18.9mmol) de 4-bromobenzaldehído, 1g (3.2mmol) (*E*)-4-(ferrocenil)-1-vinilbenzeno 7. Posteriormente se adiciona acetato de paladio en cantidades catalíticas. La mezcla reaccionante se calienta a 120°C y se mantiene en agitación constante por 48h bajo atmósfera de N₂. Los disolventes se evaporan al vacío a 80°C y el producto se purifica por columna cromatográfica usando Al₂O₃, y una mezcla de hexano-diclorometano (8:2) como fase móvil. Se obtienen 2.5g (47.2%) del compuesto 8 como un sólido color rojo, p.f. 268-270°C.

Caracterización:

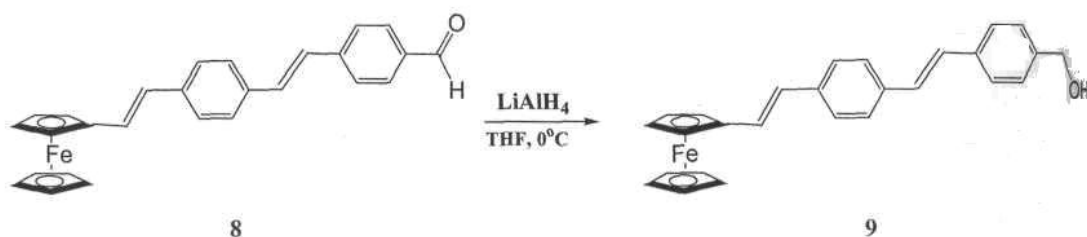
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm): 4.77 (*an*, 5H, C₅H₅), 5.19 (*an*, 2H, C₅H₄), 5.41 (*an*, 2H, C₅H₄), 6.68 (*an*, 1H, =CH), 6.97 (*d*, 2H, =CH, J= 15.9 Hz), 7.12 (*an*, 1H, CH =), 7.30 (*d*, 1H, =CH, J= 16.2 Hz), 7.54-7.50 (*an*, 4H, Ar), 7.60 (*d*, 2H, Ar, J= 7.8 Hz), 7.87 (*d*, 2H, Ar, J= 8.1 Hz), 9.98 (*s*, 1H, O=C-H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ_C (ppm): 65.5 (C₅H₄), 69.1 (C₅H₅), 70.1 (C₅H₄), 80.9 (C_{ipso}), 126.1 (C=), 127.0 (Ar), 127.6 (O), 130.0 (Ar), 130.8 (O), 135.3 (C_{ipso}), 140.9 (C_{ipso}), 143.0 (C_{ipso}), 154.3 (C_{ipso}), 191.4 (O=C-H).

IR(KBr en pastilla)/ cm⁻¹: 3080, 3027, 2923, 2725, 1693, 1589, 1166, 966, 823, 541, 479.

UVCHCl₃,(nm): 373, 245.

Masas LE.: 418 m/z.

II.2.3.7. Síntesis de ((4-(E)-vinilferrocenil)-4-(E)-estiril)fenil)metanol **9***Procedimiento:*

A una solución 0.323g (8.64mmol) de LiAlH_4 en 100ml de THF seco, se adicionan gota a gota mediante un embudo de adición 1.8g (4.3mmol) de (4-(i T)-vmilferrocen)-4- (E)estiril)benzaldehído **8** en THF seco (20ml). La mezcla resultante se deja reaccionar durante 20h en agitación constante. Al final de la reacción la mezcla se coloca en un baño de hielo y se adicionan 2ml de agua gota a gota. La mezcla se pasa a través de una capa de celita y se lava con diclorometano. Se obtienen 1.8g (99.5%), del compuesto **9** como un producto solido color naranja, p.f. 98-100°C.

Caracterización:

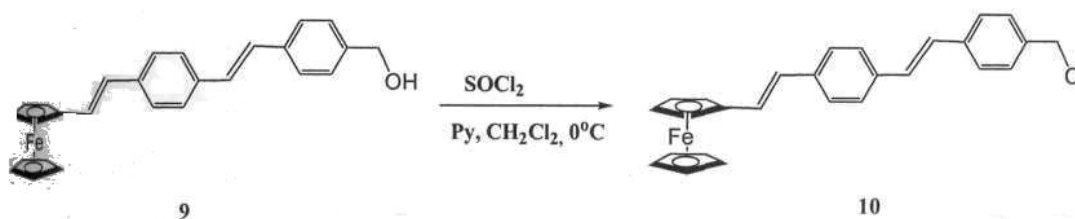
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm): 2.49 (*s*, 1H, -OH), 4.14 (*s*, 5H, C_5H_5), 4.31 (*s*, 2H, C_5H_4), 4.48 (*s*, 2H, C_5H_4), 4.73 (*s*, 2H, C-OH), 6.72 (*d*, 1H, =CH, $J = 16.4$ Hz), 6.95 (*d*, 1 =CH, $J = 15.8$ Hz), 7.15 (*d*, 1=CH, $J = 16.4$), 7.26 (*d*, 1H, =CH, $J = 16.2$ Hz), 7.45 (*d*, 2H, Ar, $J = 8.3$ Hz), 7.51 (*d*, 2H, Ar, $J = 8.4$ Hz), 7.66 (*d*, 2H, Ar, $J = 8.2$ Hz), 7.87 (*d*, 2H, Ar, $J = U$ Hz).

RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3), δ_{C} (ppm): 65.4 (C-OH) 67.0 (C_5H_5), 69.3 (C_5H_4), 69: (C_5H_4), 122.7 (Ar), 125.4 (=CH), 125.9 (Ar), 127.5 (=CH), 132.9 (C_{ipso}), 143.6 (C_{ipso}).

IR (KBr en pastilla)/ cm^{-1} : 3329, 2926, 1592, 1451, 1169, 1136, 808, 718, 690. UV CHCl_3 , (nm): 455, 312, 265, 243.

Masas LE.: 420 m/z.

11.2.3.8. Síntesis de 1-(clorometil)-4-((E)-4-(E)-vinilferrocenilestiril) benceno 10

*Procedimiento:*

A una solución de 0.41ml (5.15mmol) de piridina en 100ml de CH_2Cl_2 en atmósfera de N_2 , se adicionan 1.8g (4.3mmol) de ((4(E)-vinilferrocenil)-4-(E)-estiril)fenil)metanol 9, la mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se agita durante 30min., posteriormente se adicionan 0.41 ml (5.16mmol) de cloruro de tionilo, la mezcla de reacción se deja en agitación constante por 12 horas. Posteriormente se adicionan 2ml de H_2O . Finalmente se evapora el disolvente. Se obtienen 0.8g (42.0%), del producto 10 como un sólido color café, p.f. 93-96°C.

Caracterización:

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm): 4.14 (*s*, 5H, C_5H_5), 4.31 (*s*, 2H, C_5H_4), 4.48 (*s*, 2H, C_5H_4), 4.60 (*s*, 2H, $\text{H}_2\text{C}-\text{Cl}$), 6.70 (*an*, 1H, $=\text{CH}$), 7.00 (*an*, 2H, $=\text{CH}$), 7.15 (*an*, 2H, Ar, $J=8.4\text{Hz}$), 7.41 (*d*, 2H, Ar), 7.89 (*an*, 4H, Ar).

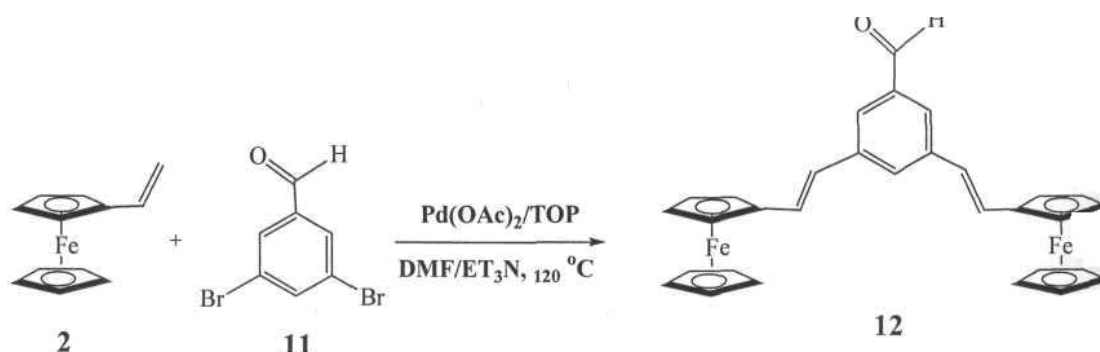
RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ_{C} (ppm): 66.2 (C_5H_4), 68.0 (C_5H_4), 69.2 (C_5H_5), 70.1 (CH_2-Cl_2), 81.3 (C_{ipso}), 125.3 ($\text{C}=\text{C}$), 126.6 (O), 127.3 (Ar), 128.7 ($\text{C}=\text{C}$), 132.0 (Ar), 132.6 (C_{ipso}), 132.9 (Ar), 133.1 (C_{ipso}), 141.4 (C_{ipso}), 143.5 (C_{ipso}).

IR(KBr pastilla)/ cm^{-1} : 3383, 3055, 3018, 2958, 2925, 2855, 1721, 1597, 1513, 1453, 1281, 1139, 1077, 962, 808, 755, 696.

UV CHCl_3 , (nm): 323, 243.

Masas LE.: 438 m/z

II.2.4. SÍNTESIS DE DENDRONES RAMIFICADOS

II.2.4.1. Síntesis de 3,5-di((E, E),vinilferroceni)Obenzaldehido **12***Procedimiento:*

En un matraz bola de dos bocas con una mezcla (4:1) de dimetilformamida y trietilamina, se adicionan 0.5g(1.9mmol) de 3,5-dibromo benzaldehído **11**, 0.33g (1.08mmol) de tri-o-tolil fosfina, 1g (4.7mmol) de vinilferroceno **2**. Posteriormente se adiciona acetato de paladio en cantidades catalíticas. La mezcla resultante se calienta a 120°C y se mantiene en agitación constante por 48h bajo atmósfera de N_2 . Los disolventes se evaporan al vacío a 80°C y el producto se purifica por columna cromatográfica usando Al_2O_3 , y una mezcla de hexano-diclorometano (9:1) como fase móvil. Se obtienen 1.1g (60.5%), del compuesto **12** como un sólido color rojo, p.f. $159\text{-}162^\circ\text{C}$.

Caracterización:

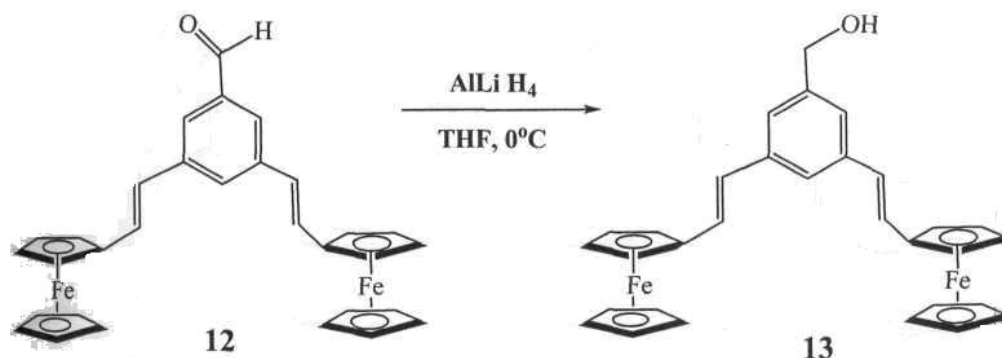
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm) : 4.16 (s, 10H, C_5H_5), 4.32 (s, 4H, C_5H_4), 4.50 (s, 4H, C_5H_4), 6.75 (d, 2H, =CH, $J= 16.2$ Hz), 7.02 (d, 2H, =CH, $J= 15.9$ Hz), 7.65 (s, 2H, Ar), 7.79 (s, 1H, Ar), 10.05 (s, 1H, O=C-H).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ_{C} (ppm): 67.0 (C_5H_4), 69.2 (C_5H_5), 69.3 (C_5H_4), 82.5 (C_{ipso}), 124.3 (Ar), 124.6 (=CH), 128.9 (Ar), 129.1 (=CH), 137.1 (C_{ipso}), 139.1 (C_{ipso}), 192.6 (O=C-H).

IR (KBr en pastilla)/ cm^{-1} : 3085, 2928, 2806, 1693, 1632, 1589, 1303, 1103, 962, 813, 487.

UV CHCl_3 , (nm): 458, 314, 248 nm.

Masas LE.: 526 m/z.

II.2.4.2. Síntesis de (3,5-di(E,E)(vinilferrocenil)fenil)metanol **13***Procedimiento:*

A una solución conteniendo 0.2g (32 mmol) de LiAlH_4 en 100 ml de THF seco, se adicionan gota a gota mediante un embudo de adición 3g (9.49mmol) de 3,5-di((E,E)vinilferrocenil)benzaldehido **12** en THF seco (20 ml). La mezcla resultante se deja reaccionar durante 20h en agitación constante. Al final de la reacción la mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se adicionan 2ml de agua gota a gota. La mezcla se pasa por una capa de celita y se lava con diclorometano. Se obtienen 3.1 g (99%), del compuesto **13** como un producto sólido color naranja p.f. 83-85°C.

Caracterización:

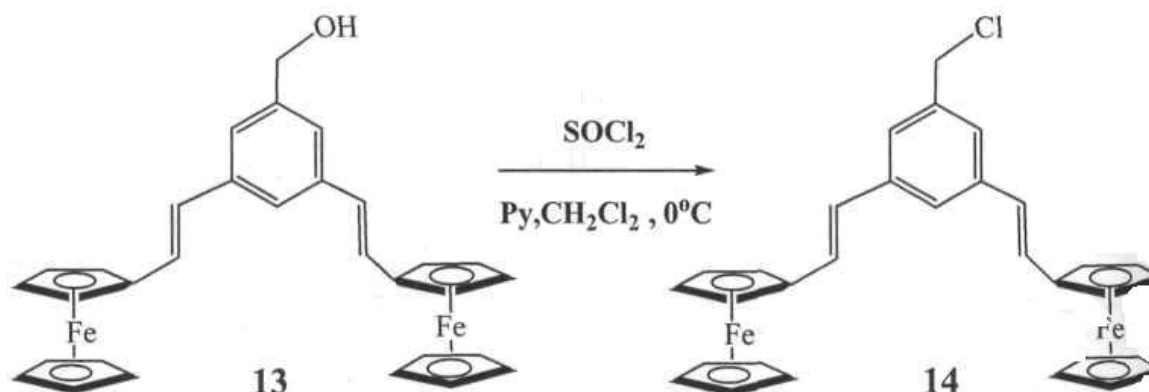
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), 5_{H} (ppm) : 2.49 (*s*, 1H, -OH) 4.17 (*s*, 10H, C_5H_5), 4.32 (*s*, 4H, C_5H_4), 4.51 (*s*, 4H, C_5H_4), 4.73 (*s*, 2H, C-OH), 6.69 (*d*, 2H, =CH, $J = 15.5$ Hz), 6.93 (*d*, 2H, =CH, $J = 15.4$ Hz), 7.33 (*s*, 2H, Ar), 7.42 (*s*, 1H, Ar).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), 8_{C} (ppm): 65.4 (C-OH) 67.0 (C_5H_5), 69.3 (C_5H_4), 69.5 , (C_5H_4), 83.1 (C_{ipso}), 122.7 (Ar), 125.4 (=CH), 125.9 (Ar), 127.5 (=CH), 132.9 (C_{ipso}), 143.6 (C_{ipso}).

IR(KBr en pastilla)/ cm^{-1} : 3329, 2926, 1592, 1451, 1169, 1136, 808, 718, 690.

UVCHCl₃, (nm): 455, 312, 265, 243 nm.

Masas IE.: 528 m/z.

II.2.4.3. Síntesis de 1-clorometil-(3,5-di(*E, E*)(vinilferrocenil)benzílico 14*Procedimiento:*

A una solución de 0.55ml (6.81mmol) de piridina en 100ml de CH_2Cl_2 en atmósfera de N_2 , se adicionan 3g (5.68mmol) de (3,5-di(*E, E*)(vinilferrocenil)ferrocenil)metanol 13, la mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se agita durante 30 min., posteriormente se adicionan 0.5ml (6.82mmol) de cloruro de tionilo, la mezcla de reacción se deja en agitación constante por 12 horas. Posteriormente se adicionan 2ml de H_2O . Finalmente se evapora el solvente. Se obtienen 1.2g (38.69%) del producto 14 como un sólido color café, $T_{\text{des}} 175\text{-}190^\circ\text{C}$.

Caracterización:

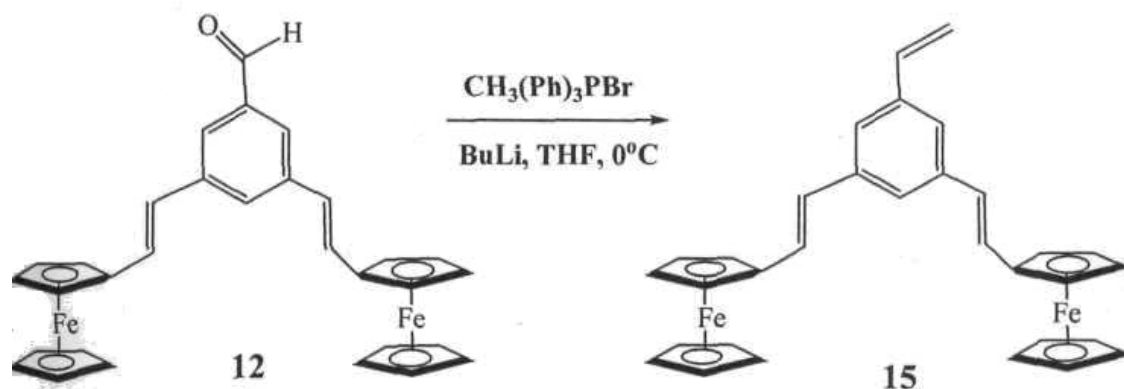
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm): 4.17 (s, 10H, C_5H_5), 4.32 (s, 4H, C_5H_4), 4.59 (s, 4H, C_5H_4), 4.61 (s, 2H, C-Cl), 6.69 (d, 2H, =CH, $J = 15.5$ Hz), 6.93 (d, 2H, =CH, $J = 15.4$ Hz), 7.33 (s, 2H, Ar), 7.42 (s, 1H, Ar).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ_{C} (ppm): 46.28 (C-Cl), 66.87 (C_5H_5), 69.1 (C_5H_4), 69.2 (C_5H_4), 83.1 (C_{ipso}), 122.7 (Ar), 125.27 (=CH), 125.52 (Ar), 127.73 (=CH), 132.87 (C_{ipso}), 143.35 (Q_{ipso}).

IR (KBr pastilla)/ cm^{-1} : 3360, 3059, 3010, 2925.9, 1707.12, 1567.33, 1448.26, 1216.92, 1167.63, 1106.05, 1138.32, 810.39, 757.07.

UV CHCl_3 , (nm): 447, 312, 272, 242 nm.

Masas LE.: 547 m/z

II.2.4.4. Síntesis de 1,3-di((E,E)vinilferrocenil)-5-vinil benceno **15***Procedimiento:*

En un matraz con 100 ml de THF seco, se adicionan 3.1g (8.7mmol) de bromuro de trifenilmetilfosfina y 3.5ml (8.7mmol) de n-butil litio 2.5 M sol. en hexano a 0°C en atmósfera de N₂, posteriormente se adicionan 2g, (9.3mmol) de 3,5-di((E,E)vinilferrocenil)benzaldehido **12** disuelto en 10ml de THF seco. La mezcla se agita vigorosamente por 24 h. Posteriormente se adicionan 300ml de agua para detener la reacción. Se separan dos fases, la fase orgánica se evapora y purifica por columna cromatográfica (Al₂O₃, hexano). Se obtienen 1.8g (91.0%), del compuesto **15**, como un sólido color naranja, p.f. 161-165°C.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm): 4.14 (s, 10H, C₅H₅), 4.28 (s, 4H, C₅H₄), 4.47 (s, 4H, C₅H₄), 5.00 (d, 2H, =CH₂, J= 10.8 Hz), 5.31 (d, 1H, =CH₂, J= 17.4 Hz), 6.68 (d, 1H, =C-H, J= 15.9 Hz), 6.78 (q, 1H, =CH), 6.87 (d, 2H, =CH, J= 12.9 Hz), 7.33 (s, 2H, Ar), 7.37 (s, 1H, Ar).

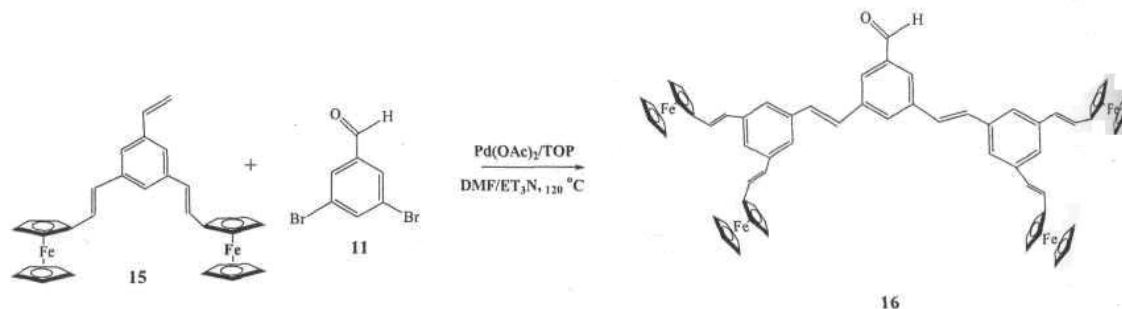
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ_C (ppm): 66.8 (C₅H₄), 69.0 (C₅H₄), 69.2 (C₅H₅), 83.1 (C_{ipso}), 114.2 (=CH₂), 122.1 (Ar), 122.7 (Ar), 125.7 (HC=), 127.3 (HC=), 136.7 (C_{ipso}), 138.1 (C_{ipso}), 138.3 (C_{ipso}).

IR (KBr.pastilla/cm⁻¹): 3090, 3050, 2981, 2923, 2853, 1832, 1771, 1724, 1633, 1589, 1556, 1468, 1434, 1406, 1376, 1304, 1286, 1265, 1247, 1221, 1184, 1160, 1106, 1043, 1027, 990, 954, 914, 863, 817, 755, 697, 666.

UVCHCl₃, (nm): 459, 311, 254.

Masas LE.: 524 m/z

II.2.4.5. Síntesis de 3,5-bis((E,E)-diestiril-((E,E)vinilferrocenil)benzaldehído 16

*Procedimiento:*

En un matraz bola de dos bocas con una mezcla (4:1) de dimetilformamida y trietilamina, se adicionan 0.5g (1.9mmol) de 3,5-dibromobenzaldehído 3, 0.33g (1.08mmol) de tri-*o*-tolilfosfina, 2g (4.7mmol) de síntesis de 1,3-di((*is, is*)vinilferrocenil)-5-vinil benceno **15**. Posteriormente se adiciona acetato de paladio en cantidades catalíticas. La mezcla resultante se calienta a 120°C y se mantiene en agitación constante por 48h bajo atmósfera de N₂. Los disolventes se evaporan al vacío a 80°C y el producto se purifica por columna cromatográfica usando Al₂O₃, y una mezcla de hexano-acetato de etilo (5:5) como fase móvil, Se obtienen 0.2g (7.1%) del compuesto 16 como un sólido color rojo, p.f. 161-163°C.

Caracterización:

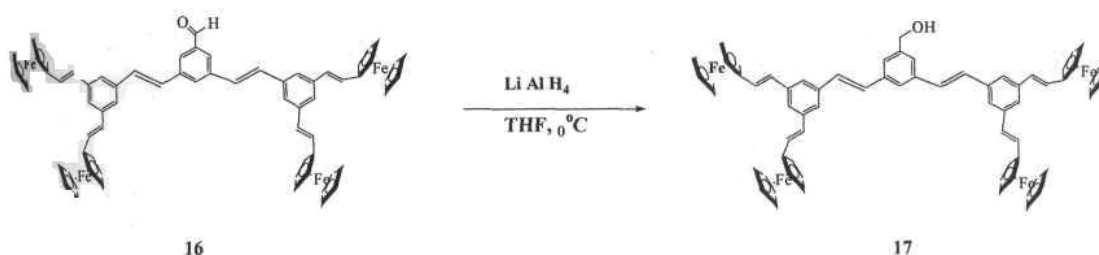
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm): 4.16 (*s*, 20H, C₅H₅), 4.31 (*s*, 8H, C₅H₄), 4.50 (*s*, 8H, C₅H₄), 6.71 (*d*, 4H, =CH, *J*= 15.6 Hz), 6.95 (*d*, 4H, =CH, *J*= 16.2 Hz), 7.06 (*d*, 2H, Ar, *J*= 12.8 Hz), 7.26 (*s*, 2H, =CH), 7.46 (*d*, 1H, Ar, *J*= 8.0 Hz), 7.67 (*d*, 3H, Ar, *J*= 7.2 Hz), 7.97 (*s*, 3H, Ar), 10.1 (*s*, 1H, O=C-H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ_C (ppm): 66.9 (C₅H₄), 69.2 (C₅H₅), 83.1 (C_{ipso}O), 125.2 (Afl 125.5 (Ar), 128.3 (HC=), 128.5 (HC=), 128.6 (HC=), 130.0 (Ar) 132.7(C_{ipso}), 132.9 (C_{ipso}), 133.2(C_{ipso}O) 192.6 (O=C-H).

IR (KBr, pastilla)/cm⁻¹: 3427, 3089, 3054, 3026, 2957, 2926, 2868, 2727, 1770, 1697, 1633, 1588, 1437, 1411, 1380, 1304, 1242, 1181, 1106, 1044, 1026, 1000, 958, 879, 816, 754, 121, 693, 568, 541, 488.

UV CHCl₃, (nm): 459, 311, 254.

Masas LE.: 1150m/z

II.2.4.6. Síntesis de metanol-bis(3,5 (*E, E*) estilil-di(*E,E*)vinilferrocenil))bencilo 17*Procedimiento:*

A una solución 0.323g (8.64mmol) de LiAlH_4 en 100ml de THF seco, se adicionan gota a gota mediante un embudo de adición 1.8g (4.3mmol) síntesis de 3,5-bis((*E,E*)-diestiril-(3,5-di((*E,E*)vinilferrocenil))benzaldehido 16 en THF seco (20ml). La mezcla resultante se deja reaccionar durante 20h en agitación constante. Al final de la reacción la mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se adicionan 2ml de agua gota a gota. La mezcla se pasa por una capa de celita y se lava con diclorometano. Se obtienen 1.8 g (99.5%) del compuesto 17 como un producto sólido color naranja, p.f. 102-105°C.

Caracterización:

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm): 2.49 (*s*, 1H, -OH), 4.43 (*s*, 20H, C_5H_5), 4.64 (*s*, 8H, C_5H_4), 4.84 (*s*, 8H, C_5H_4), 5.17 (*s*, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 7.22 (*d*, 8H, =CH, $J=17.6$ Hz), 7.26 (*s*, 4H, =CH), 7.46 (*d*, 2H, Ar, $J=7.8$ Hz), 8.03 (*d*, 2H, Ar, $J=7.6$ Hz), 8.18 (*d*, 2H, =Ar, $J=8$, Hz), 8.19 (*d*, 1H, Ar, $J=7.0$ Hz), 8.26 (*d*, 1H, Ar, $J=7.0$ Hz), 8.3 (*s*, 1H, Ar).

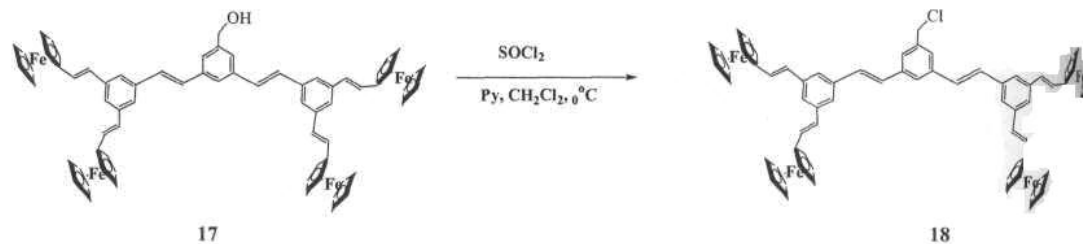
RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ_{C} (ppm): 65.3 (C-OH) 66.9 (C_5H_5), 69.1 (C_5H_4), 69.2 (C_5H_4), 83.2 (C_{ipso}), 122.4. (Ar), 124.9 (Ar), 125.7 (Ar), 128.4 (HC=), 128.5 (HC=), 130.7 (HC=), 132.0, (Ar) 132.5 (C_{ipso}), 132.9 (C_{ipso}), 133.1 (C_{ipso}).

IR (KBr en pastilla)/ cm^{-1} : 3329, 3091, 3055, 3022, 2959, 2928, 2868, 1633, 1588, 1436, 141, 1243, 1217, 1120, 1045, 1026, 1001, 959, 817, 753, 722, 695, 666.

UV CHCl_3 , (nm): 453, 314, 266.

Masas LE.: 1152m/z.

II.2.4.7. Síntesis de 1-clorometil-bis(3,5(E, E)-di((E, E) vinilferrocenil))bencílico 18

*Procedimiento:*

A una solución de 0.41ml (5.15mmol) de piridina en 100 ml de CH_2Cl_2 en atmósfera de N_2 , se adicionan 1.8g (4.3mmol) de metanol-bis(3,5 (E, E) estiril di((E,E)(vinilferrocenil))bencilo 17. La mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se agita durante 30min., posteriormente se adicionan 0.41ml (5.16mmol) de cloruro de tionilo, la mezcla de reacción se deja en agitación constante por 12 horas. Posteriormente se adiciona 2ml de H_2O . Finalmente se evapora el disolvente. Se obtienen 0.8g (42.0%) del producto como un sólido color café, p.f. 185-190°C.

Caracterización:

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ_{H} (ppm): 4.23 (s, 20H, C_5H_5), 4.43 (s, 8H, C_5H_4), 4.62 (s, 8H, C_5H_4), 4.81 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-C1}$), 7.22 (d, 8H, =CH, $J=17.6$ Hz), 7.26 (s, 4H, =CH), 7.7 (d, 2H, Ar, $J=7.8$ Hz), 8.03 (d, 2H, Ar, $J=7.6$ Hz), 8.18 (d, 2H, Ar, $J=8$ Hz), 8.26 (d, 1H, Ar, $J=7.0$ Hz), 8.3 (s, 1H, Ar).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ_{C} (ppm): 65.3 (C-C1), 66.9 (C_5H_5), 69.1 (C_5H_4), 69.2 (Qft), 83.2 (C_{ipso}), 122.4 (Ar), 124.9 (Ar), 125.7 (Ar), 128.4 (HC=), 128.5 (HC=), 130.7 (HC=), 132.1 (Ar), 132.5 (C_{ipso}), 132.9 (C_{ipso}), 133.1 (C_{ipso}).

IR (KBr en pastilla) cm^{-1} : 3416, 3056, 2956, 2924, 2856, 1773, 1705, 1629, 1589, 1473, 1381, 1176, 1118, 1048, 909, 818, 723, 694, 540, 488, 380.

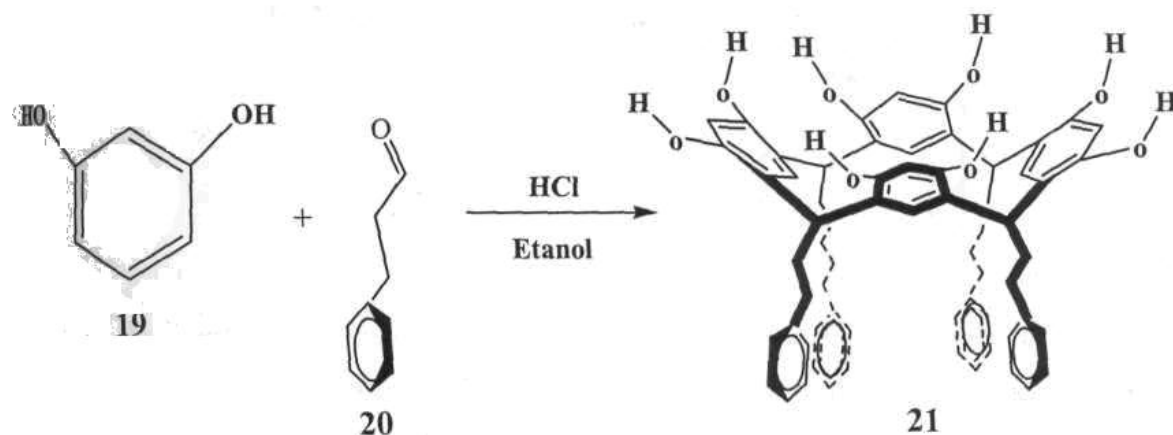
UV CHCl_3 , (nm): 310, 266, 233.

Masas LE.: 1170 m/z.

II 2.5. SÍNTESIS DE LOS RESORCINARENOS: MOLÉCULAS CENTRO O NÚCLEO

12.5.1. Síntesis del macrociclo 21

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



Procedimiento:

Se disuelven 5g (44mmol) de resorcinol 19 en 65ml de etanol con agitación constante, se adicionan 6.5ml (44mmol) de hidrocinnamaldehído 20. Posteriormente se adicionan 5 ml de ácido clorhídrico concentrado gota a gota. La mezcla de reacción se deja a reflujo durante 24 h. Finalmente se agregan 100ml de agua para detener la reacción, observándose la formación de un precipitado, el cual se filtra al vacío, se lava con agua y se seca totalmente. Se obtienen 9.5g (94.78%) del compuesto 21, como un sólido amarillo con p.f. >300°C.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, Acetona-d₆), δ_H (ppm): 2.57 (m, 8H, -CH₂), 2.95 (m, 8H, -CH₂), 4.36(t,4H, -CH. J= 7.2 Hz), 6.26 (s, 4H, Ar), 7.16 (m, 20H, Ar), 7.71(5, 4H, Ar), 8.55 (s, 8H,OH).

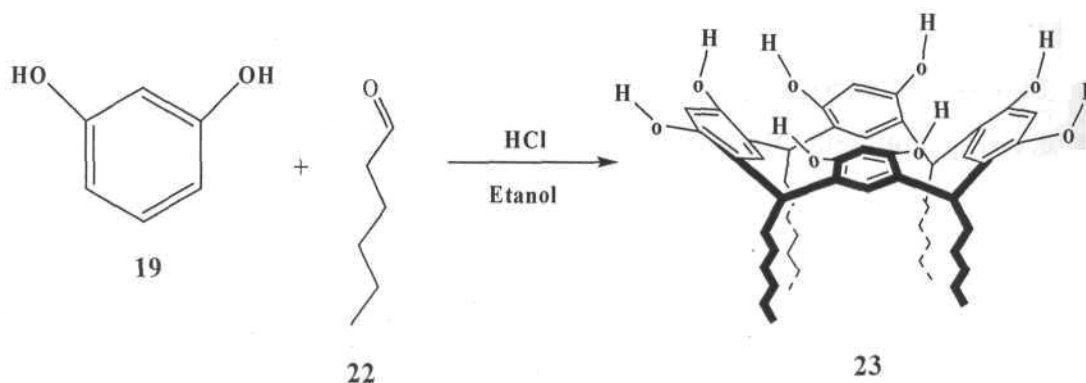
RMN ¹³C (75 MHz Acetona-d₆), δ_C (ppm): 33.5(-CH), 34.64 (-CH₂), 35.5 (-CH₂), 102.9(Ar), 123.71 (Ar), 124.67 (Ar), 126.0 (C_{ipso}), 128.4 (Ar), 128.5 (Ar), 141.6 (C_{ipso}), 150.6 (C_{Ar}-O),150.6(C_{Ar}-O).

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

E.M. FAB+: 904 m/z.

II.2.5.2.Síntesis del macrociclo 23

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

*Procedimiento:*

Se disuelven 5g (44mmol) de resorcinol **19** en 65ml de etanol con agitación constante después se adicionan 5.7ml (44mmol) de hexanal **22**. Posteriormente se adicionan 5ml de ácido clorhídrico concentrado gota a gota. La mezcla de reacción se deja en reflujo durante 48h. Finalmente se agregan 150ml de agua, observándose la formación de un precipitado, se filtra al vacío y se lava con 100ml de agua. Se obtienen 12g (90%) del compuesto **23** como un sólido amarillo, comp.f. >300°C.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, Acetona-d₆) δ_H (ppm): 0.88 (t, 12H, CH₃ J=6.9 Hz), 1.27 (m, 24H, CH₂), 2.15 (m, 8H, -CH₂), 4.2 (t, 4H, -CH, J= 7.8 Hz), 6.29 (s, 4H, Ar), 7.08 (s, 4H, Ar), 7.34 (s, 8H, OH).

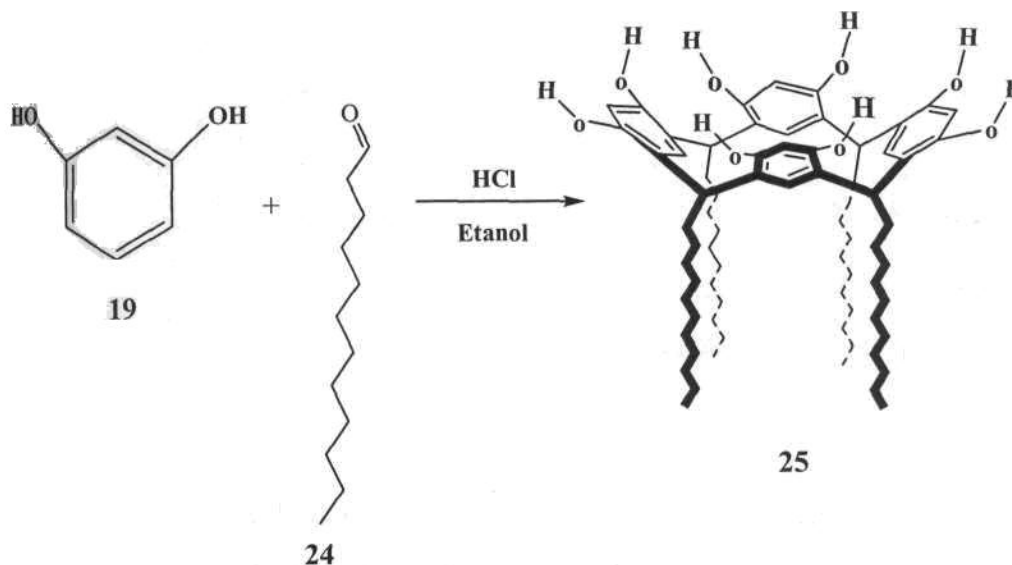
RMN ¹³C (75 MHz Acetona-d₆) δ_C (ppm): 13.9 (-CH₃), 22.5 (-CH₂), 27.5 (CH₂), 33.1(-CH), 102.9 (Ar-H), 123.0 (Ar-H), 124.1 (C_{ip}SO), 151.4 (C_{Ar}-O).

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

E.M. FAB⁺: 768 m/z

II.2.5.3. Síntesis del macrociclo 25

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

*Procedimiento:*

Se disuelven 5g (44mmol) de resorcinol 19 en 65ml de etanol con agitación constante hasta su disolución total, posteriormente se adicionan 9.6ml (44mmol) de n-dodecanal 24 y se adicionan 5ml de ácido clorhídrico concentrado gota a gota. La mezcla de reacción se deja a reflujo durante 20h. Finalmente se adicionan 100ml de agua para detener la reacción, observándose la formación de un precipitado, se filtra al vacío y se lava con agua. Se obtienen 7.8g (79.58%) del compuesto 25 como un sólido color amarillo con un p.f. >300 °C.

Caracterización:

RMN ^1H (300 MHz, Acetona- d_6) δ_{H} (ppm): 0.88 (t, 12H, CH_3 , $J=6.7$ Hz), 1.25(m, 72H, $-\text{CH}_2$), 2.21 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 4.30 (t, 4H, $-\text{CH}$, $J=7.8$ Hz), 6.12 (s, 4H, Ar), 7.21 (s, 4H, Ar), 9.54(s, 8H, OH).

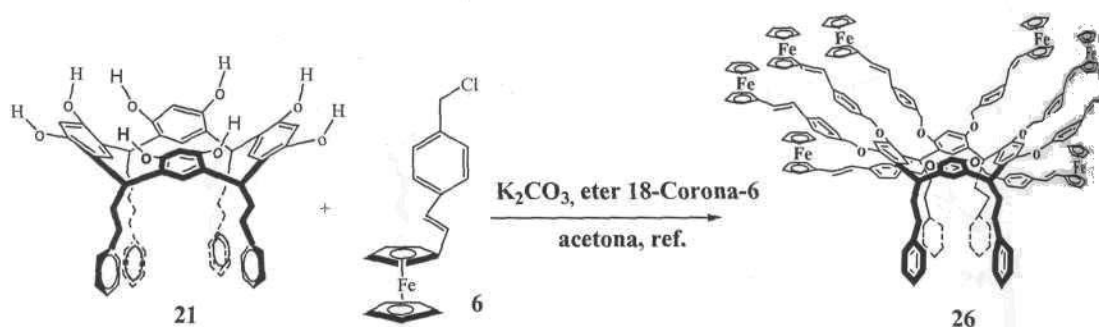
RMN ^{13}C (75 MHz Acetona- d_6), δ_{C} (ppm): 14.0 ($-\text{CH}_3$), 22.6 ($-\text{CH}_2$), 28.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 33.0 (CH_2), 33.2 ($-\text{CH}$), 102.6 (Ar), 123.8 (Ar), 124.8 (C_{ipso}), 150.3 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$), 150.6 (CAT-O).

IR (KBr en pastilla)/ cm^{-1} : 3250, 3025, 2936, 2864, 1615, 1500, 1448, 1293, 1166, 1089, 905, 844, 750, 699.

E.M.FAB $^+$: 1104m/z.

II.2.6. SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS LINEALES DE PRIMERA GENERACIÓN

H.2.6.1. Síntesis del dendrímtero 26



Procedimiento:

Se colocan 0.6g (1.78mmol) de 1-(clorometil)-((ϵ^1)-4-vinilferrocenil)benceno 6 y 0.20g (0.22mmol) del macrociclo 21 en 50ml de acetona, posteriormente se adicionan 2.29g 2.21 (16.6mmol) de K_2CO_3 y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío, el producto obtenido se lava con hexano, se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtiene el compuesto 26. 0.6g (78%), como un sólido color café, p.f. > 300 °C.

Caracterización:

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ_H (ppm): 2.15 (*an*, 8H, CH_2) 2.30 (*an*, 8H, CH_2) 4.11 (*s*, 40H, C_5H_5), 4.35 (*s*, 16H, C_5H_4), 4.44 (*s*, 16H, C_5H_4), 4.60(*s*, 4H, CH), 5.10 (*an*, 16H, O- CH_2), 6.85 (*d*, 16H, =CH), 7.05(*d*, 16H, =CH) 1.25-1.10 (*an*, 60H, Ar).

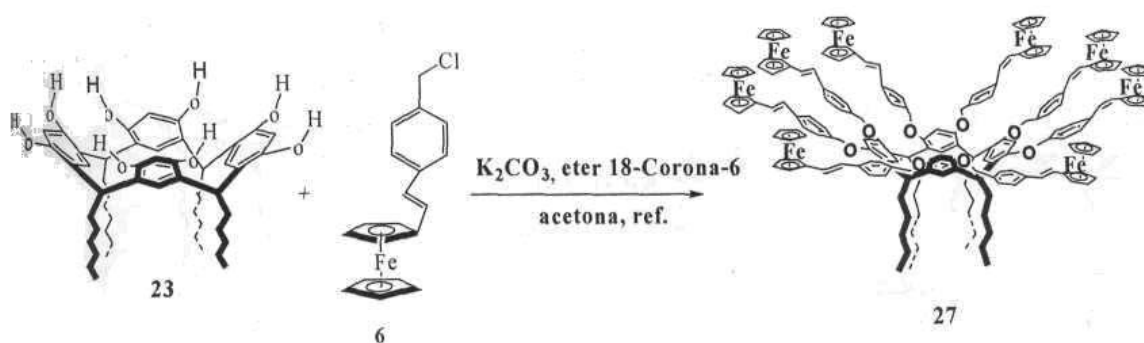
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$), δ_C (ppm): 34.61 (- CH_2), 34.8 (CH), 66.8 (C_5H_4), 69.1 (-O- CH_2), 69.9 (C_5H_4), 83.2 (C_{ipso}), 101.3 (Ar), 125.7 (Ar), 127.5 (CH=), 128.1 (Ar), 136.1 (Ar), 137.0 (C_{ipso}), 142.2 (C_{ipso}), 154.19 (Ar_{ipso}), 160.21 (C_{Ar-O}).

IR (KBr en pastillay cm^{-1}): 3375, 3085, 3059, 3020, 2914, 2827, 1606, 1495, 1455, 1410, 1378, 1352, 1287, 1247, 1217, 1180, 1108, 1028, 961, 908, 836, 754, 700, 664.

UV $CHCl_3$, (nm): 301, 244.

MALDI-TOF: 3304 m/z.

11.2.6.2. Síntesis del dendrímero 27



Procedimiento:

Se colocan 0.6g (1.78mmol) de 1-(clorometil)-((E)-4-vinilferrocenil)benceno 6 y 0.17g (0.22mmol) del macrociclo 23 en 50ml de acetona, posteriormente se adicionan 2.29g (16.6mmol) de K_2CO_3 y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío y el producto obtenido se lava con hexano, se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.74g (92%) del compuesto 27 como un sólido color café, p.f. > 300 °C.

Caracterización:

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ_H (ppm): 0.89 (*t*, 12H, CH_3 , $J=7.0$ Hz) 1.15 (*an*, 24H, CH_2), 1.78 (*an*, 8H, CH_2), 4.13 (*s*, 40H, C_5H_5), 4.29 (*s*, 16H, C_5H_4), 4.45 (*s*, 16H, C_5H_4), 4.70 (*s*, 4H, CH), 5.10(*an*, 16H, O- CH_2), 6.7 (*d*, 8H, =CH, $J=16.2$ Hz), 6.89 (*d*, 8H, CH= $J=15.0$ Hz), 7.0-7.6 (*an*, 40H, Ar).

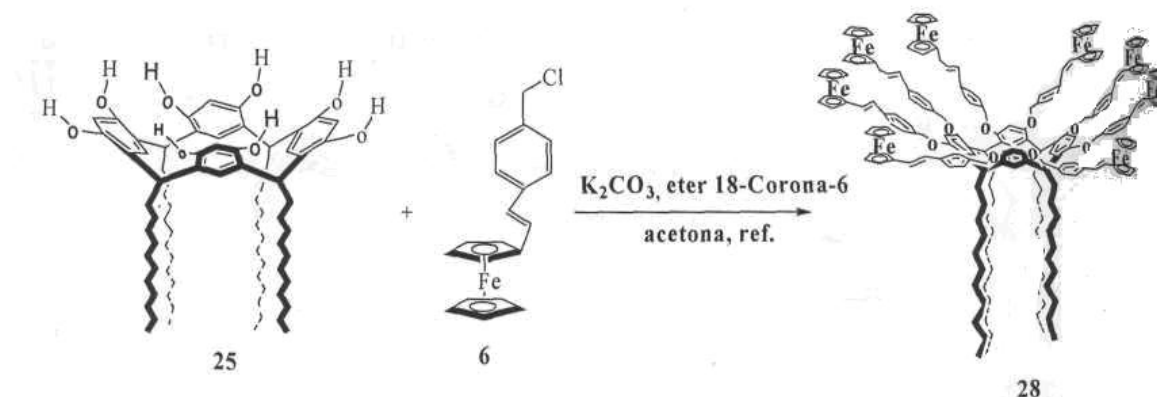
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$), δ_C (ppm): 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.9 ($-CH_2$), 40.5 (CH), 66.83 (C_5H_4), 69.1 (C_5H_5), 70.0 (O- CH_2), 83.2 (C_{ipso}), 101.5 (Ar), 125.0 (Ar), 125.7 (Ar), 127.2 (CH=), 129.2 (Ar), 130.0 (C_{ipw}), 135.8 (C_{ipso}), 140.5 (C_{ipso}), 160.9(C_{Ar-O}).

IR(KBr en pastilla)/ cm^{-1} : 3385, 3093, 3010, 2924, 2853, 1703, 1609, 1499, 1462, 1410, 1376,1352,1292, 1247, 1217, 1180, 1108, 1042, 1025, 1003, 959, 818, 756, 665.

UV $CHCl_3$, (nm): 311, 266, 244.

MALDI-TOF:3168m/z.

II.2.6.3 Síntesis del dendrimero 28

*Procedimiento:*

Se colocan 0.6g (1.78mmol) de 1-(clorometil)-((E)-4-vinilferrocenil) benceno 6 y 0.25g (0.23mmol) del macrociclo 25 en 50ml de acetona, posteriormente se adicionan 0.23g; (16.6mmol) de K_2CO_3 y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío y el producto obtenido se lava hexano, posteriormente se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtiene 0.7g (83%) del compuesto 28 como un sólido color café, p.f. > 300°C.

Caracterización:

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ_H (ppm): 0.88 (*t*, 12H, CH_3 , $J=7.0$ Hz), 1.32 (*an*, 80H, CH_2), 3.95 (*s*, 40H, C_5H_5 , CH_2), 4.10 (*an*, 16H, C_5H_4), 4.25 (*an*, 16H, C_5H_4), 4.45 (*s*, 4H, CH), 4.45 (*am*, 16H, O- CH_2), 6.60 (*d*, 8H, =CH), 6.75 (*d*, 8H, =CH), 6.90-7.30 (*an*, 40H, Ar).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$), δ_C (ppm): 14.0 (CH_3), 22.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.9 (CH_2), 66.8 (C_5H_4), 67.1 (O- CH_2), 69.1 (C_5H_5), 83.2 (Fe_{ipso}), 125.7 (Ar), 128.2 (C=), 130.8 (C_{ipso}), 132.0 (Ar), 132.7 (C_{ipso}), 137.2 (C_{ipso}), 140.4 (C_{ipso}), 160.7 (C_{Ar-O})

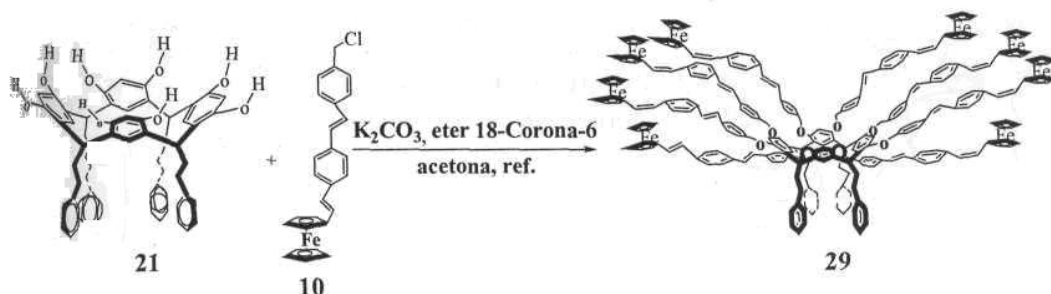
IR (KBr en pastilla) cm^{-1} : 3438, 3094, 2911, 2746, 1609, 1502, 1456, 1434, 1409, 1379, 1351, 1286, 1247, 1182, 1107, 1025, 959, 836, 752, 661.

UV-Vis ($CHCl_3$, nm): 445, 311, 245.

MALDI-TOF: 3504 m/z.

II.2.7. SINTESIS DE DENDRIMEROS LINEALES DE SEGUNDA GENERACION

II.2.7.1. Síntesis del dendrímero 29



Procedimiento:

Se colocan 0.15g (0.34mmol) de 1-(clorometil)-4-((E-4-(E-vinilferrocenilestil)benzyl)benzyl)benzene 10 y 0.036g (0.04mmol) del macrociclo 21 en 50ml de acetona, se adicionan 0.44g (3.16mmol) de K_2CO_3 y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío, el producto obtenido se lava con hexano, posteriormente se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.1g (53%) del compuesto 29, como un sólido color café p.f $>300^\circ C$.

Caracterización:

RMN 1 (300 MHz, $CDCl_3$), δ_H (ppm): 2.10 (an, 8H, CH_2), 2.25(an, 8H, CH_2), 3.55(an, 40H, C_5H_5), 3.7 (an, 16H, C_5H_4), 3.9 (an, 16H, C_5H_4), 4.15(an, 4H, CH), 4.60(an 16H, O- CH_2), 6.95 (d, 16H, = CH_2), 7.15(d, 16H, = CH_2), 7.16-7.96 (an, 92H, Ar).

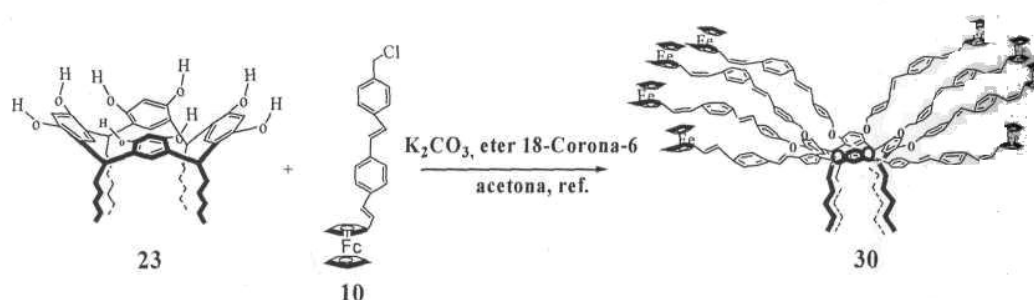
RMN ^{13}C (300 MHz, $CDCl_3$), δ_C (ppm): 13.8 (CH_3), 22.4 (CH_2), 29.4(-CH), 69.0 (C_5H_4), 67.2 (-O- CH_2), 69.9 (C_5H_5), 72.3 ($F_{C_{ipso}}$), 124.2 (Ar), 126.2 (Ar), 128.7 (C=), 129.2 (C), 129.9 (C_{ipso}), 132.02 (Ar), 133.0 (C_{ipso}), 139.8 (C_{ipso}), 140.5 (C_{ipso}), 160.6 (C_{Ar-O}).

IR(KBr en pastilla/ cm^{-1}): 3422, 3084, 3058, 3025, 2914, 2743, 1693, 1646, 1629, 1515, 1497, 1451, 1405, 1373, 1353, 1284, 1250, 1107, 1007, 961, 833, 754, 701, 663, 618, 578, 534, 500

UV $CHCl_3$, (nm): 323, 244.

Masas Electro spray: 4120 m/z.

II.2.7.2. Síntesis del dendrímero 30

*Procedimiento:*

Se colocan 0.15g (0.34mmol) de 1-(clorometil)-4-((E)-4-((E)-vinilferrocenilestil)benzene **10** y 0.031g (0.04mmol) del macrociclo **23** en 50ml de acetona posteriormente se adicionan 0.44g (3.16mmol) de K₂CO₃ y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío, el producto obtenido se lava con hexano, posteriormente se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.15g (82%) del compuesto **30** como un sólido color café claro p.f.> 300 °C.

Caracterización:

RMN¹ H (300 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm): 0.89 (*t*, 12H, CH₃, $J=6.9$ Hz), 1.10 (*an*, 32H, CH₂), 2.2(*an*, 4H, CH), 3.5-4.1 (*an*, 40H, C₅H₅, 16H, O-CH₂ y 32H, C₅H₄), 7.05 (*d*, 16H, =CH), 7.30(*d*, 16H, =CH), 7.50-8.20 (*an*, 72H, Ar).

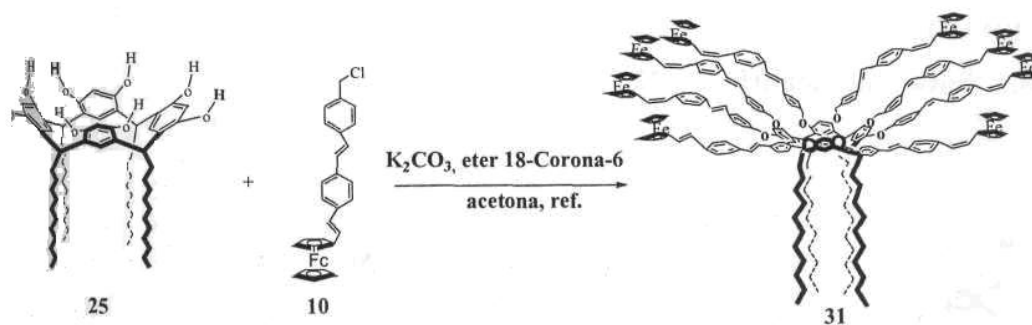
RMN¹³ C (75 MHz, CDCl₃), δ_c (ppm): 13.8 (CH₃), 22.4 (CH₂), 29.4(-CH), 69.0 (C₅H₄), 67.2 (-O-CH₂), 69.9 (C₅H₅), 72.3 (Fc_{ipso}), 124.2 (Ar), 126.2 (Ar), 128.7 (C=), 129.9(C=), 129.2 (Ar), 133.0 (C_{ipso}), 139.8 (C_{ipso}), 140.5 (C_{ipso}), 160.6 (O-Ar).

IR (KBr en pastilla/cm⁻¹): 3610, 3522, 3460, 2893, 2828, 2748, 715, 1975, 1920, 1929, 1471, 1455, 1287, 1250, 1105, 1013, 964, 838, 759, 700, 662, 582, 533,492.

UV CHCl₃ (nm): 322, 245.

Masas Electro espray: 3984 m/z

II.2.7.3. Síntesis del dendrímico 31

*Procedimiento:*

Se colocan 0.15g (0.34mmol) de 1-(clorometil)-4-((E)-4-(E)-vinilferrocenilestiril)benceno **10** y 0.045g (0.04mmol) del macrociclo **25** en 50ml de acetona, posteriormente se adicionan 0.44g (3.16mmol) de K_2CO_3 y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente, el producto obtenido se lava con hexano, se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.15g (76%) del compuesto **31** como un sólido color café p.f. $>300^\circ C$.

Caracterización:

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ_H (ppm): 0.87 (*t*, 12H, CH_3 , $J=7.2$ Hz), 1.10 (*an*, 80H, CH_2), 3.30-4.0 (*an*, 4H, CH, 40H, C_5H_5 , 32H, C_5H_4 y 16H, OCH_2), 7.0 (*d*, 16H, =CH), 7.20 (*d*, 16H=CH), 7.30-7.90 (*an*, 72H, Ar).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$), δ_C (ppm): 13.8 (CH_3), 22.4 (CH_2), 29.4 (-CH), 67.2 (O- CH_2), 69.0 (C_5H_4), 69.9 (C_5H_5), 72.3 (Fc_{ipso}), 124.2 (Ar), 126.2 (Ar), 128.3 (C=), 129.2 (Ar), 129.6 (C=), 132.7 (Q_{ipso}), 140.8 (C_{ipso}), 143.5 (C_{ipso}), 159.6 (O-Ar).

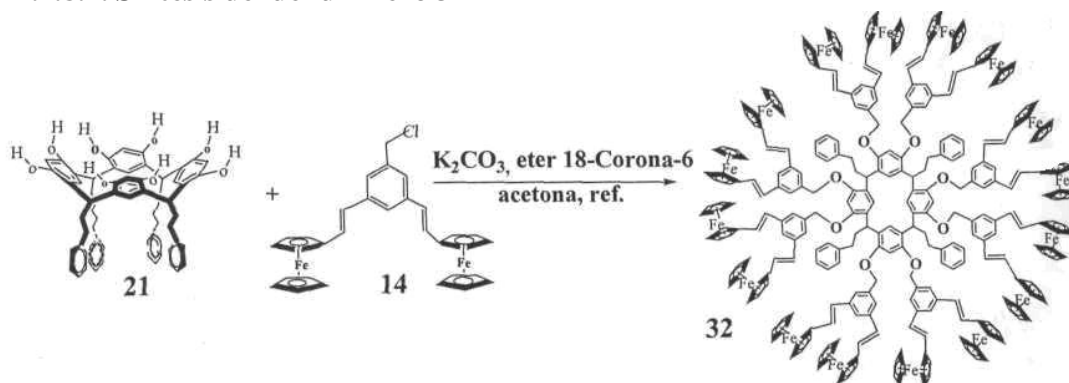
IR(KBr en pastilla)/ cm^{-1} : 3611, 3530, 3464, 3066, 2895, 2830, 2748, 2717, 2626, 1978, 1861, 1651, 1631, 1404, 1373, 1355, 1289, 1253, 1138, 1107, 1009, 966, 836, 761, 704, 664, 584, 535, 492.

UV $CHCl_3$, (nm): 322, 245.

Masas Electro spray: 4104 m/z.

II.2.8. SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS RAMIFICADOS DE PRIMERA GENERACIÓN

II.2.8.1. Síntesis del dendrímico 32



Procedimiento:

Se colocan 0.6g (1.78mmol) de 1-clorometil-(3,5-di(E, E)(vinilferrocenil)bencílico 14 y 0.20g (0.22mmol) del macrociclo **21** en 50ml de acetona, posteriormente se adicionan 2.29g (16.6mmol) de K₂CO₃ y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío, el producto obtenido se lava con hexano, se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.6g (78%) del compuesto **32**, como un sólido color café, p.f. > 300°C.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm): 2.47 (*an*, 8H, CH₂), 2.6 (*an*, 8H, CH₂), 4.14(*s*, 80H, C₅H₅), 4.47 (*s*, 32H, C₅H₄), 4.47 (*an*, 32H, C₅H₄), 4.7 (*an*, 4H, CH), 4.13(*s*, 16H, O-CH₂), 6.56 (*d*, 16H, =CH, *J*= 15.6 Hz), 6.68 (*d*, 16H, =CH, *J*= 15.9 Hz), 7.06 (*an*, 24H, Ar), 7.3 (*an*, 8H, Ar), 7.46 (*an*, 20H, Ar).

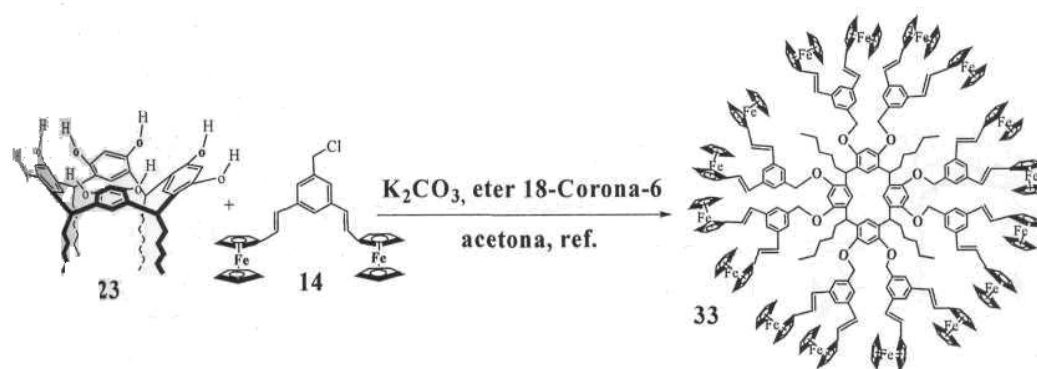
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ_c(ppm): 29.1 (-CH₂), 66.8 (C₅H₄), 69.1 (C₅H₅), 69.9 (O-CH₂); 83.1 (C_{ipso}), 122.5 (Ar), 124.1(Ar), 125.6 (CH=), 127.1 (CH=), 127.3 (Ar), 128.8 (C_{ipso}), 138.: (C_{ipso}), 141.6 (C_{ipso}).

IR (KBr en pastillaycm⁻¹): 3368, 3090, 3025, 2894, 1702, 1631, 1591, 1497, 1452, 1401, 1351, 1284, 1246, 1185, 1107, 1048, 1000, 959, 830, 756, 696, 488.

UV CHCl₃,(nm): 454, 311, 233.

Masas Electro spray: 4984 m/z

II.2.8.2. Síntesis del dendrímero 33

*Procedimiento:*

Se colocan 0.6g (1.78mmol) de 1-clorometil-(3,5-DI(E,E) (vinilferrocenil) bencílico 14 y 0.17g (0.22mmol) del macrociclo 23 en 50ml de acetona, posteriormente se adicionan 2.29g (16.6mmol) de K_2CO_3 y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío y el producto obtenido se lava con hexano, se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.74g (92%) del compuesto **33** como un sólido color café, p.f. > 300°C.

Caracterización:

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ_H (ppm): 0.87 (t, 12H, CH_3 , $J=7.0$ Hz), 1.25 (m, 24H, CH_2), 4.14 (m, 8H, CH_2), 4.17 (s, 80H, C_5H_5), 4.29 (s, 32H, C_5H_4), 4.32 (s, 32H, C_5H_4), 4.73 (an, 4H, CH), 4.8 (s, 16H, O- CH_2), 6.57 (d, 16H, =CH $J=16.5$ Hz), 6.69 (d, 16H, =CH $J=15.9$ Hz), 7.12 (m, 24H, Ar), 7.3 (m, 8H, Ar).

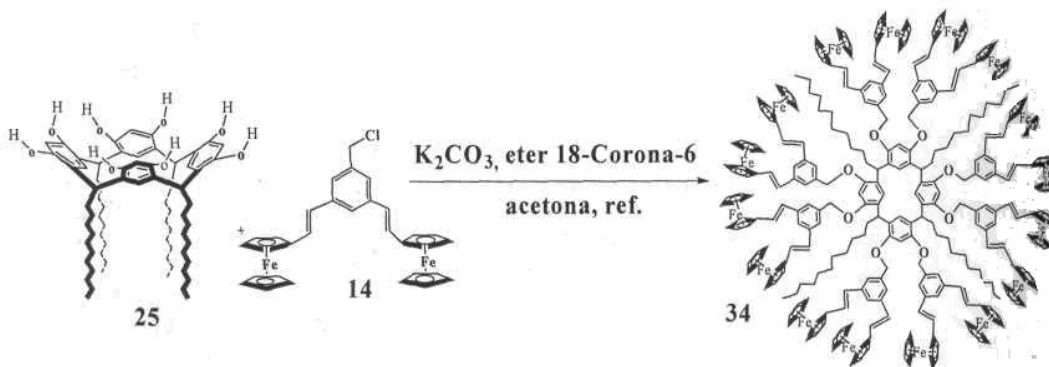
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$), δ_C (ppm): 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 28.0 (CH_2), 32.1 ($-CH_2$), 66.9 (C_5H_4), 69.2 (C_5H_5), 70.0 (O- CH_2), 83.2 (C_{ipso}), 122.5 (Ar), 124.1 (Ar), 125.7 (Ar), 127.4 ($CH=$), 127.2 (Ar), 129.3 ($CH=$), 131.9 (C_{ipso}), 138.5 (C_{ipso}), 140.5 (C_{ipso}).

IR (KBr en pastilla/ cm^{-1}): 3358, 3094, 3010, 2924, 2858, 1707, 1633, 1593, 1499, 1468, 1454, 1410, 1376, 1351, 1285, 1248, 1218, 1173, 1108, 1043, 1026, 1001, 961, 931, 835, 819, 754.

UV $CHCl_3$ (nm): 449, 311, 246.

Masas Electro spray: 4848 m/z.

II.2.8.3. Síntesis del dendrímtero 34

*Procedimiento:*

Se colocan 0.6g (1.78mmol) de 1-clorometil-(3,5-di(E, E)(vinilferrocenil)benzílico 14 y 0.25g (0.23mmol) del macrociclo 25 en 50ml de acetona, posteriormente se adicionan 0.23g (16.6mmol) de K_2CO_3 y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío y el producto obtenido se lava con hexano, posteriormente se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.7g (83%) del compuesto 34 como un sólido color café, p.f. > 300°C.

Caracterización:

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ_H (ppm): 0.85 (*t*, 12H, CH_3 , $J=7.0Hz$), 1.25 (*an*, 80H, CH_2), 4.10 (*s*, 80H, C_5H_5), 4.14 (*s*, 16H, $-O-CH_2$), 4.29 (*an*, 32H, C_5H_4), 4.46 (*s*, 32H, C_5H_4), 4.74 (*an*, 4H, CH), 6.91 (*d*, 16H, $=CH$, $J= 16.2 Hz$), 7.22 (*d*, 16H, $=CH$, $J= 15.9 Hz$), 7.33 (*m*, 24H, Ar), 7.38 (*m*, 8H, Ar).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$), δ_C (ppm): 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 31.9 (CH_2), 66.8 (C_5H_4), 69.2 (C_5H_5), 70.0 ($O-CH_2$), 83.1 (FC_{ipso}), 122.5 (Ar), 122.8 (Ar), 125.6 (An), 127.0 (Ar), 127.4 (O), (Ar), 131.3 (O), 131.9 (C_{ipso}), 138.5 (C_{ipso}), 145.5 (C_{ipso}).

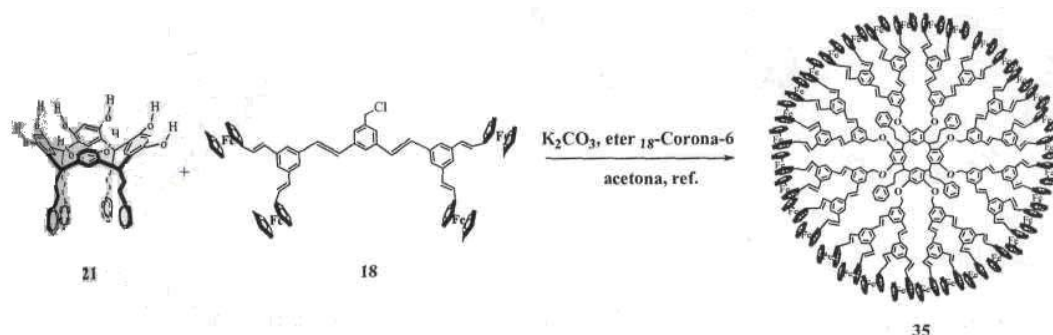
IR (KBr en pastilla) cm^{-1} : 3380, 3090, 3027, 2920, 2855, 1706, 1631, 1591, 1497, 1459, 1410, 1352, 1287, 1246, 1183, 1107, 1047, 1001, 958, 819, 697, 488.

UV $CHCl_3$, (nm): 453, 311, 235.

Masa Electro spray: 5184 m/z

12.9. SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS RAMIFICADOS DE SEGUNDA GENERACIÓN

II.2.9.1. Síntesis del dendrímero 35



Procedimiento:

Se colocan 0.15g (0.34mmol) de 1-clorometil-bis(3,5(E, E)-di((E, E)vinilferrocenil))bencílico 18 y 0.036g (0.04mmol) del macrociclo 21 en 50ml de acetona, se adicionan 0.44g (3.16mmol) de K_2CO_3 y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío, el producto obtenido se lava con hexano, posteriormente se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.1g (53.7%) del compuesto 35 como un sólido color café p.f $>300^\circ C$.

Caracterización:

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ_H (ppm): 1.25 (*an*, 8H, CH_2) 1.66 (*an*, 8H, CH_2) 4.15 (*an*, 16H, -O- CH_2), 4.16 (*s*, 160H, C_5H_5), 4.31 (*s*, 64H, C_5H_4), 4.50 (*s*, 64H, C_5H_4), 4.73 (*an*, 4H, CH), 6.7 (*d*, 32H, =CH, $J= 13.5$ Hz), 6.94 (*d*, 32H, =CH, $J= 16.5$ Hz), 6.96 (*d*, 32H, =CH, $J=16.2$ Hz), 7.12 (*d*, 72H, Ar, $J= 8.1$ Hz), 7.19 (*d*, 20H, Ar,) 7.36-7.63(*an*, 8H, Ar).

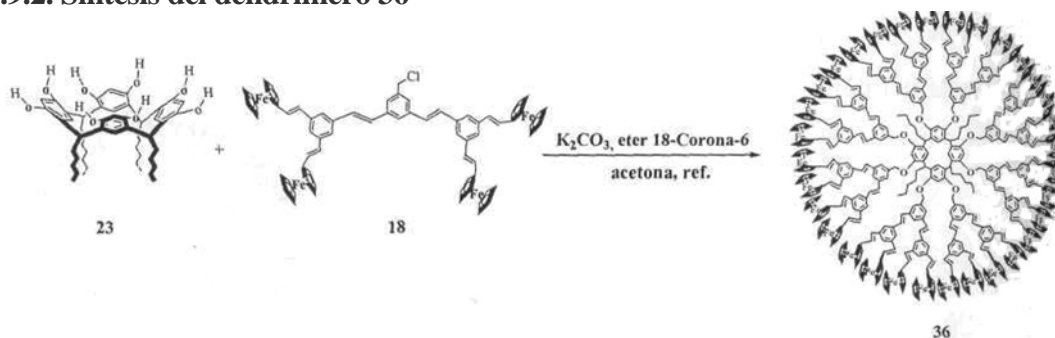
RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$), δ_C (ppm): 29.1 (- CH_2), 66.8 (C_5H_4), 69.1 (C_5H_5) 69.9 (O- CH_2), 83.1 (C_{ipso}), 122.5 (Ar), 124.1(Ar), 125.6 (C=), 127.8 (C=), 127.3 (Ar), 128.8 (C_{ipso}), 138.3 (C_{ipso}), 141.6 (C_{ipso}).

IR (KBr en pastilla)/ cm^{-1} : 3367,3090, 3017, 2922, 1708, 1632,1590, 1442, 1413, 1373, 1355,1284,1243, 1218, 1178, 1107, 1047,1000, 960, 881, 819, 754, 697, 667.

UV $CHCl_3$,(nm):313,231.

Masas Electro espray: 9976 m/z.

II.2.9.2. Síntesis del dendrímero 36

*Procedimiento:*

Se colocan 0.15g (0.34mmol) de 1-clorometil-bis(3,5(E,E)-di((E,E) vínilferrocenil))bencílico 18 y 0.031g (0.04mmol) del macrociclo 23 en 50ml de acetona, posteriormente se adicionan 0.44g (3.16mmol) de K₂CO₃ y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente al vacío, el producto obtenido se lava con hexano, posteriormente se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.15g (55.2%) del compuesto 36 como un sólido color café claro p.f> 300°C.

Caracterización:

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ_H (ppm): 0.87 (*an*, 12H, CH₃), 1.25 (*an*, 32H, CH₂), 4.13 (*an*, 16H, O-CH₂), 4.16 (*an*, 160H, C₅H₅), 4.31 (*an*, 64H, C₅H₄), 4.51 (*an*, 64H, C₅H₄), 4.71 (*an*, 4H, CH), 6.72 (*d*, 32H, =CH, *J*= 16.4 Hz), 6.94 (*d*, 32H, =CH, *J*= 16.2 Hz), 7.20 (*d*, 32H, =CH, *J*= 13.5 Hz), 7.47 (*d*, 48H, Ar, *J*= 8.1 Hz), 7.62 (*d*, 24H, Ar, *J*= 8.1 Hz), 7.66 (*d*, 8H, Ar, *J*=8.1 Hz).

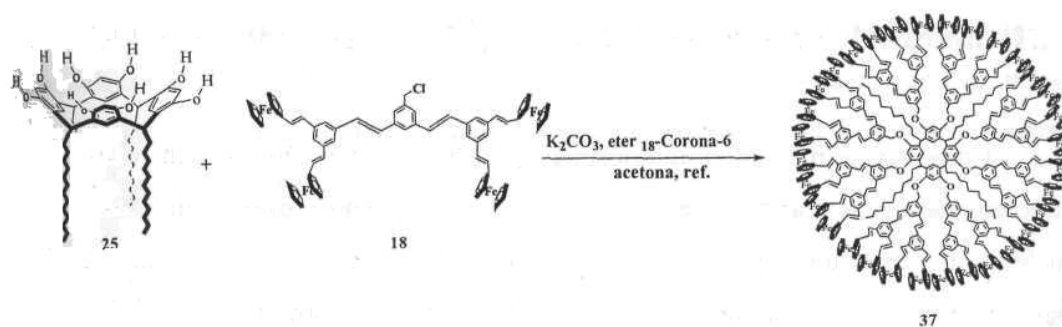
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ_C (ppm): 14.1 (CH₃), 22.4 (CH₂), 28.3 (CH₂), 32.1 (-CH₂), 66.9 (C₅H₄), 69.2 (C₅H₅), 70.0 (O-CH₂), 83.2 (C_{ipso}), 122.5 (Ar), 124.1(Ar), 125.7(C=), 127.2 (Ar), 128.5 (O)131.9 (C_{ipso}), 138.5 (C_{ipso}), 140.5 (C_{ipso}).

IR (KBr en pastilla)cm⁻¹: 3427, 3092, 3026, 2922, 1703, 1629, 1592, 1510, 1440, 1354, 1247, 1174, 1107, 1041, 1001,960,822,697,541,490.

UVCHCl₃,(nm):.314,231.

Masas Electro spray: 9444 m/z

II.2.9.3. Síntesis del dendrímero 37



Procedimiento:

Se colocan 0.15g (0.34mmol) de 1-clorometil-bis(3,5(E, E)-di((E, E) vinilferrocenil))bencilico 18 y 0.045g (0.04mmol) del macrociclo 25 en 50ml de acetona, posteriormente se adicionan 0.44g (3.16mmol) de K_2CO_3 y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se deja a reflujo y agitación constante durante 3 días. Se evapora el disolvente, el producto obtenido se lava con hexano, posteriormente se disuelve en diclorometano y se precipita con hexano. Se obtienen 0.15g (40%) del compuesto 37 como un sólido color café p.f.>300°C.

Caracterización:

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ_H (ppm): 0.87 (*an*, 12H, CH_3), 1.25 (*an*, 80H, CH_2), 4.14(16H, OCH_2), 4.16 (*an*, 160H, C_5H_5), 4.29 (*an*, 128H, C_5H_4), 4.73 (*an*, 4H, CH), 6.70 (*d*, 32H, $J= 16.2$ Hz), 6.94 (*d*, 32H $J= 16.0$ Hz), 7.20 (*d*, 32H, $J= 14.0$ Hz), 7.45 (*d*, 48H, $J= 8.1$ Hz), 7.63(*d*, 24H, $J= 8.1$ Hz), 7.67(*t*, 8H, $J= 8.1$ Hz).

RMN ^{13}C (300 MHz, $CDCl_3$), δ_C (ppm): 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 31.6 (CH_2), 66.8 (C_5H_4), 69.2 (C_5H_5), 70.0 ($O-CH_2$), 83.1 (C_{ipso}), 122.5 (Ar), 122.8 (Ar), 125.62 (Ar), 127.03(Ar), 128.3 (C=), (Ar), 131.3 (C=), 131.9 (C_{ipso}), 138.5 (C_{ipso}), 142.5 (C_{ipso}).

IR(KBr en pastilla)/ cm^{-1} : 3431, 3041, 2900, 2818, 1462, 1438, 1349, 1281, 1242, 1200, 1111, 996, 962, 837, 805, 764, 720, 570, 543, 452.

UV $CHCl_3$ (nm): 232.

Masas Electro espray: 10176 m/z

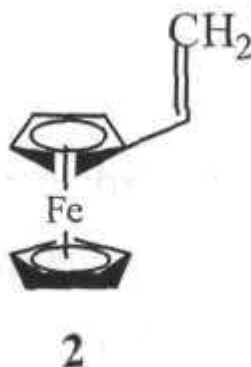
Capítulo III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

III. 1. Síntesis de dendrones lineales de primera generación

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 tanto del tamaño, forma y peso molecular de las nuevas nanoestructuras. Todo esto orientado a tener el control de las propiedades físico-químicas para su posible aplicación en diferentes áreas de la ciencia. Es de esta manera que en el presente proyecto de investigación iniciamos con la síntesis de los brazos dendríticos de los futuros dendrímeros.

La síntesis de los dendrones con sistemas π -conjugados y grupos ferrocénlicos terminales, fueron preparados de acuerdo al método convergente (Fréchet). Inicialmente se realizó la síntesis del vinilferroceno 2 a partir del ferrocencarboxaldehído 1 por medio de una reacción Wittig.

Síntesis de vinilferroceno 2



Inicialmente este compuesto se caracterizó por RMN ^1H , en el espectro se observa a 4.08 ppm un singulete correspondiente al grupo C_5H_5 , a 4.18 y 4.33 ppm se observan dos singuletes correspondientes al grupo C_5H_4 del grupo ferrocénlico. También se observan dos dobletes a 5.31 y 5.00 ppm., correspondientes a los protones vinílicos $=\text{CH}$, con constantes de acoplamiento $J = 17.4$ Hz, y $J = 10.8$ Hz respectivamente, finalmente a 6.42 ppm se observa un cuarteto correspondiente al protón vinílico $=\text{CH}$.

En la figura 1 se muestra el espectro de RMN ^{13}C , en donde se pueden observar dos señales a 66.6 y 68.6 ppm correspondientes a los carbonos del ciclopentadienilo sustituido C_5H_4 del

grupo ferrocénico, de igual manera se observa a 69.2 ppm la señal correspondiente a los carbonos del anillo ciclopentadienilo no sustituido, a 83.5 ppm, se observa una señal correspondiente al carbono C_{ipso} del grupo ferrocénico, a 110.9 ppm se observa una señal correspondiente al carbono vinílico terminal =CH₂, finalmente a 134.5 ppm se observa una señal correspondiente al carbono vinílico CH=.

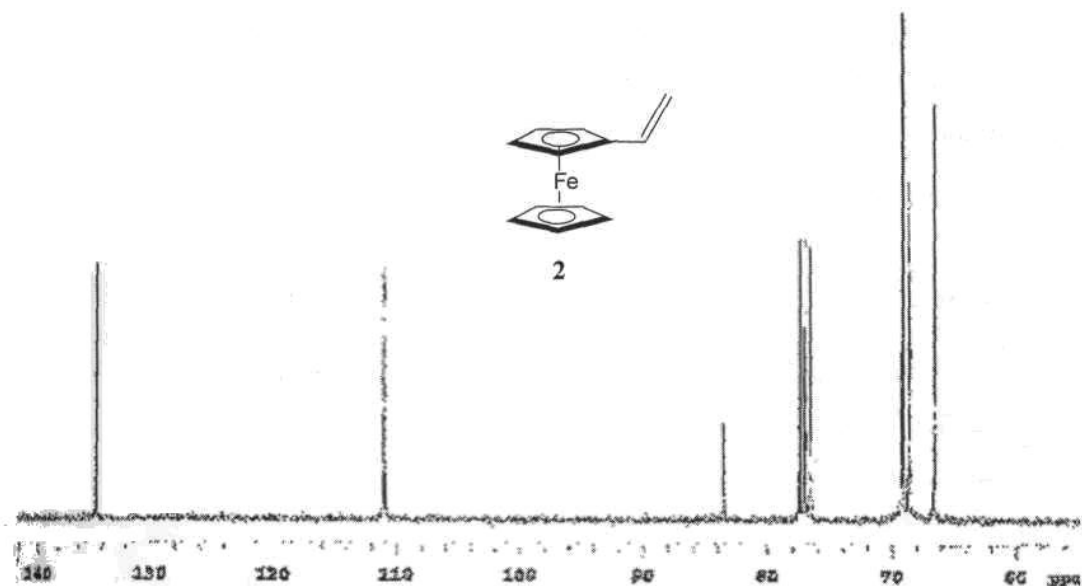
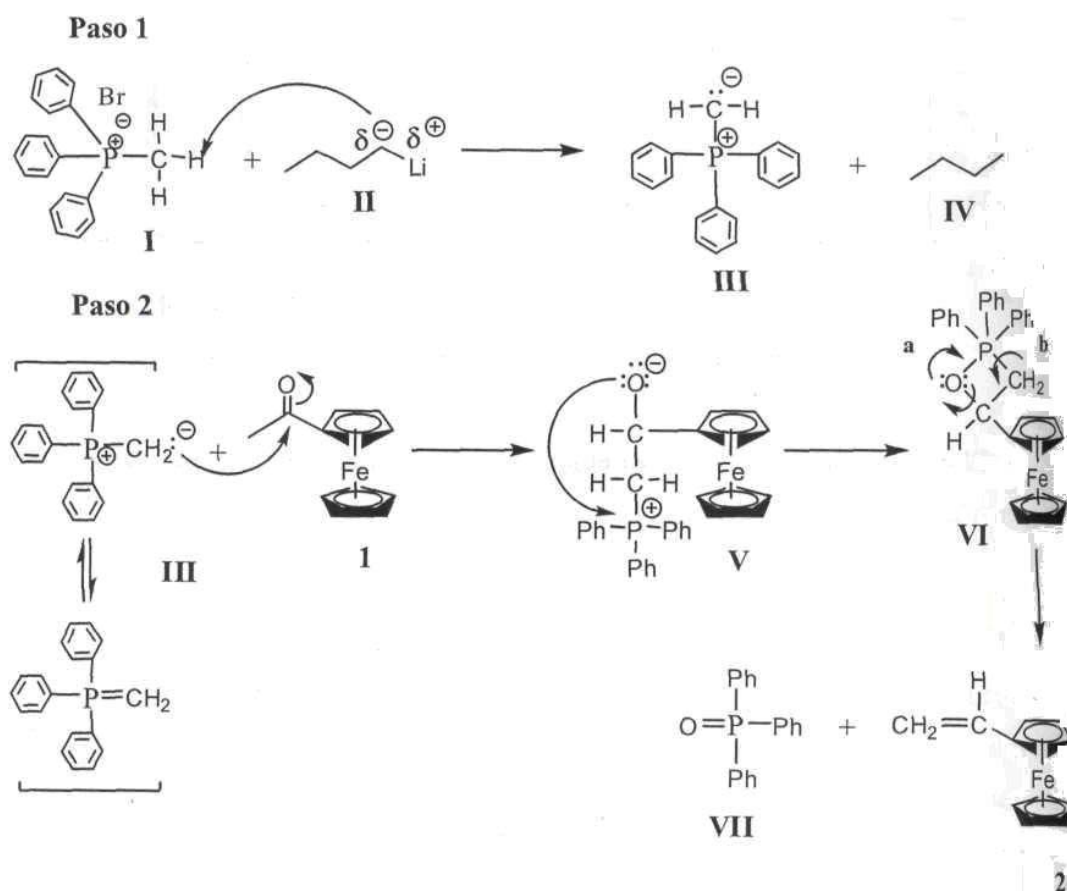


Figura 1. Espectro de ¹³C-RMN del vinilferroceno.

El mecanismo de reacción por el cual se obtiene el alqueno terminal se describe en el esquema 2

III.2. Mecanismo de reacción Wittig

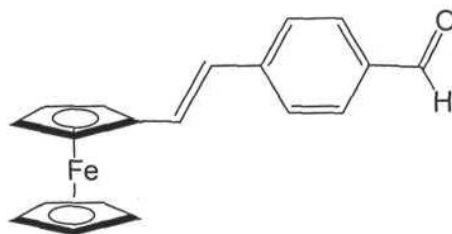
Inicialmente los iluros de fósforo se forman mediante la desprotonación de las salesi fosfonio al reaccionar con el n-butil litio para formar el metilentrifenil fosforano (el iluro) III el cual después ataca al carbono del grupo carbonilo del ferrocencarboxialdehído 1 y se obtiene la betaína V. La betaína V experimenta una unión intramolecular para formar el enlace P-O generando un anillo de cuatro miembros intermediario VI. Posteriormente, ocurre la descomposición espontánea del anillo dando lugar al alqueno terminal 2 y el óxido de la trifenilfosfina VII.



Esquema 2. Mecanismo de reacción Wittig.

Una vez obtenido y caracterizado el vinilferroceno, se procedió a realizar la reacción de acoplamiento tipo Heck con el 4-bromobenzaldehído para obtener el compuesto 4.

Síntesis de (E)-4-vinilferrocenilbenzaldehído 4



4

El compuesto 4 fue caracterizado inicialmente por RMN ^1H , en donde se observa a 4.26 ppm, un singulete que integra para cinco protones correspondientes al grupo C_5H_5 , también se pueden observar dos singuletes a 4.50 y a 4.67 ppm que integran para dos protones cada uno correspondientes al grupo C_5H_4 . Así mismo, se observan a 6.62 y 7.02 ppm dos dobletes que integran para un protón cada uno, correspondientes a los protones vinílicos $=\text{CH}$ con constantes de acoplamiento $J = 15.0$ y 15.3 Hz respectivamente correspondientes a una isomería *trans*. De igual manera se pueden observar dos dobletes a 7.82 y 7.50 ppm correspondientes a los protones aromáticos con una constante de acoplamiento $J = 7.5$ Hz, y finalmente, a 9.96 ppm se observa un singulete que integra para un protón correspondiente al grupo aldehído $\text{O}=\text{C}-\text{H}$.

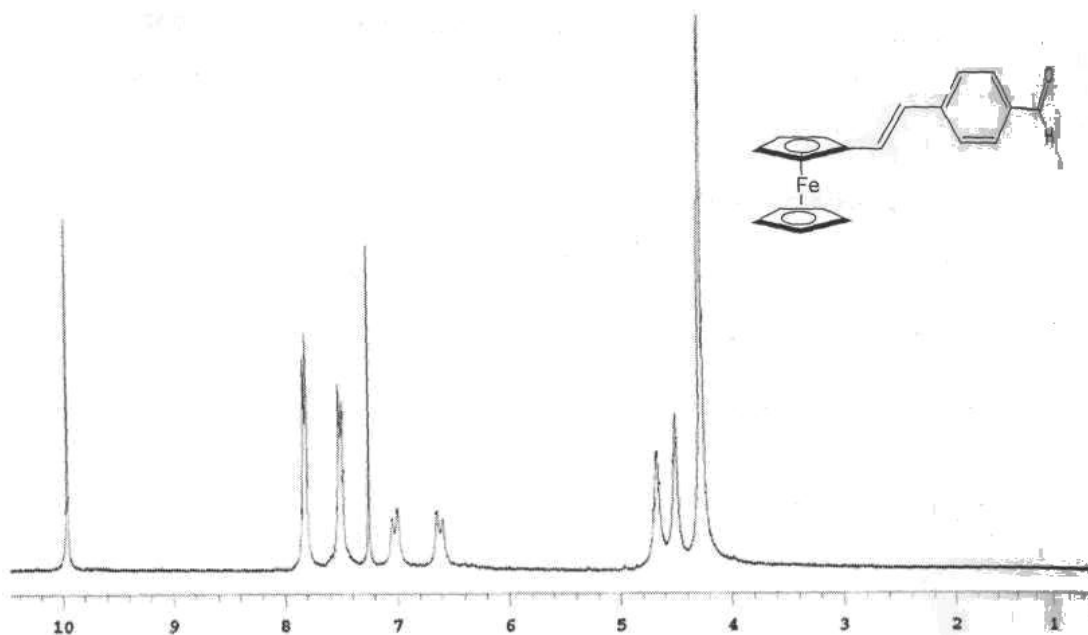


Figura 2. Espectro de ^1H del 4-vinilferrocenil benzaldehído

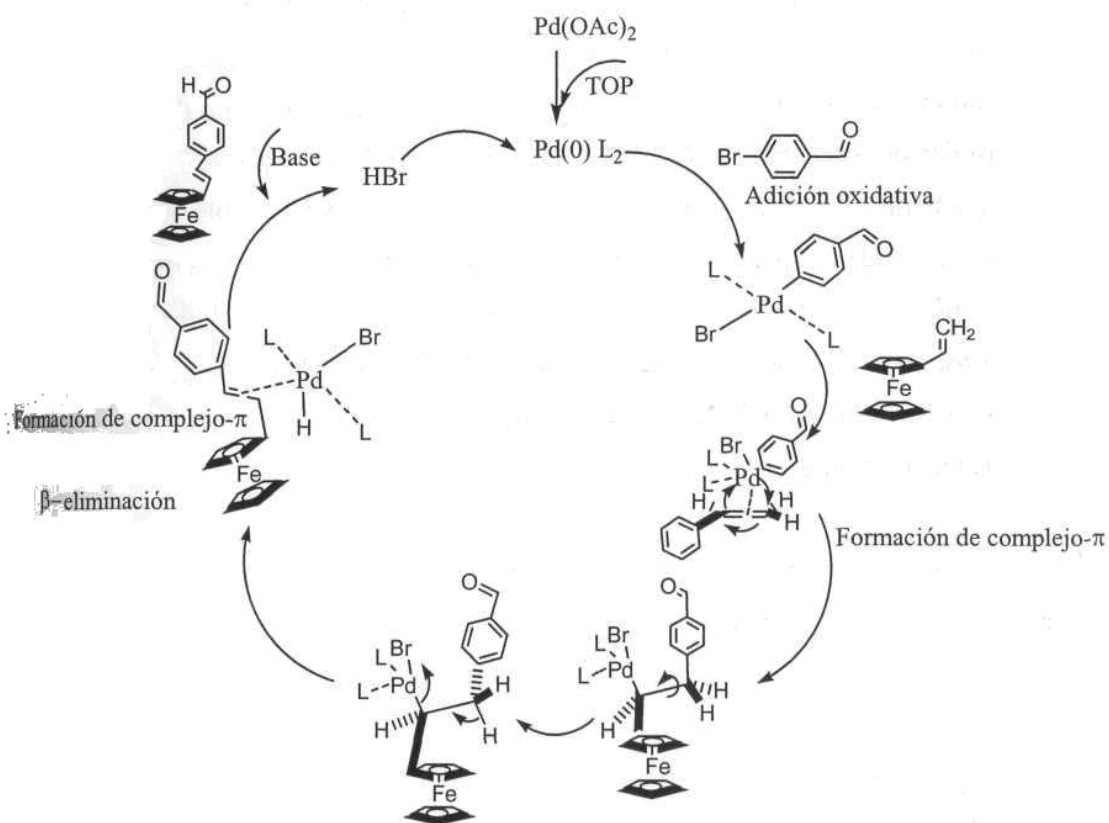
En el espectro de ^{13}C se observan señales a 66.6 y 68.1 ppm correspondiente carbonos del ciclopentadienilo sustituido C_5H_4 del ferroceno, a 70.9 ppm se observa un correspondiente a los carbonos del anillo ciclopentadienilo no sustituido del ferroceno, ppm se observa la señal del C_{jps0} del ferroceno, también se observa una señal a 125 correspondiente al grupo $=\text{CH}$, a 126.2 y a 130.1 ppm se observan las 1 correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos, a 131.3 ppm se observa la carbonato vinílico $=\text{CH}_2$, a 134.7 y 143.7 ppm se observan las señales de los C_{ipso} del aromático, finalmente se observa una señal a 191.4 ppm correspondiente al carbono del aldehído.

El mecanismo propuesto para la reacción de acoplamiento entre un alqueno bromuro de arilo, se describe en el esquema 4.

III.3. Mecanismo de reacción para el acoplamiento tipo Heck

Inicialmente tiene lugar una preactivación del acetato de paladio el cual es empleado como 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 bromoarilo, regresando nuevamente a la especie Pd(II).

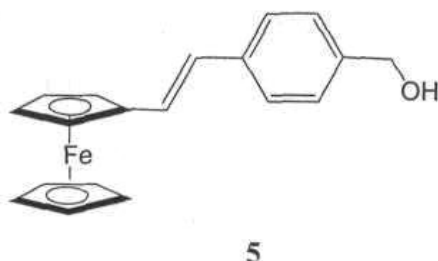
Posteriormente se produce la inserción migratoria de la olefina terminal, generándose una rotación interna que permite la eliminación reductora y la formación del complejo *n*. Después de la formación del complejo *n*, se rompe el enlace entre el hidrógeno y el Pd, y se obtiene el producto del ciclo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



Esquema 4. Mecanismo de reacción Heck.

Una vez caracterizado el compuesto 4, se procedió a efectuar la reducción del grupo aldehído para obtener el alcohol 5,

Síntesis de ((E)-(4-vinilferrocenil)fenil)metanol 5



La reacción se realizó empleando hidruro de aluminio y litio en atmósfera inerte. Inicialmente este compuesto se caracterizó por RMN ¹H, en el espectro se observa a 4.13 ppm un singulete que integra para cinco protones correspondientes al grupo C₅H₅, a 4.29 y 4.461 ppm se observan dos tripletes que integran para dos protones cada uno del grupo C₅H₄, con una constante de acoplamiento $J = 1.8 \text{ Hz}$ respectivamente, a 4.67 ppm se observa un singulete que integra para dos protones asignados al grupo CH₂-OH, a 6.69 y 6.98 ppm se observan dos dobletes que integran para dos protones asignados al grupo vinílico con constantes de acoplamiento $J = 16.4 \text{ Hz}$ y $J = 16.2 \text{ Hz}$ respectivamente, lo cual indica que se tiene una isomería *trans*, de igual manera se observan dos dobletes a 7.38 y 7.44 ppm asignados a los protones del anillo aromático con constantes de acoplamiento $J = 8.1 \text{ Hz}$ y $J = 8.4 \text{ Hz}$ respectivamente (figura 3).

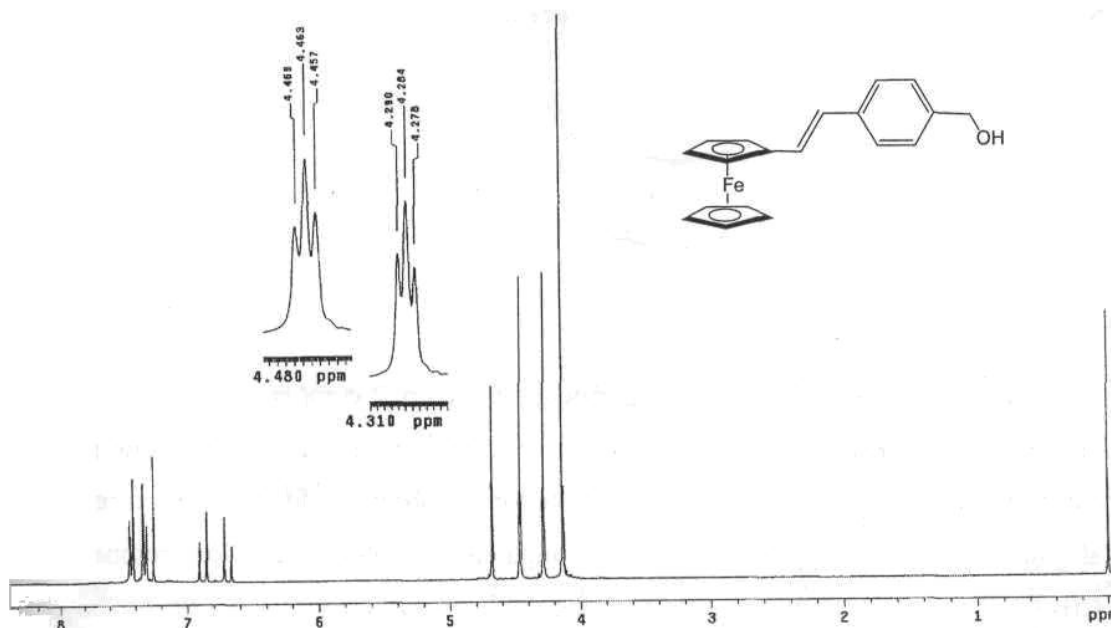
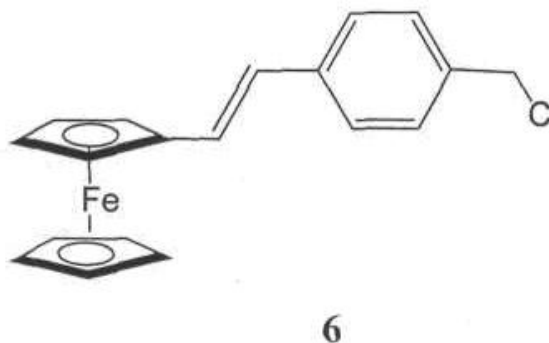


Figura 3. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protón ^1H del compuesto **5**.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C se observa a 65.2 ppm la señal de los carbonos del grupo C_5H_5 , a 66.8 ppm y a 69.0 ppm las señales asignadas a los carbonos del grupo C_5H_4 , a 69.1 ppm la señal asignada al carbono del grupo $\text{CH}_2\text{-OH}$, a 83.2 ppm se observó la señal del carbono C_{ipso} del ferroceno, a 125.5 y a 127.0 las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos, a 125.9 y a 127.4 ppm las señales de los carbonos vinílicos $=\text{CH}_2$ y $=\text{CH}$, a 137.4 y 139.3 ppm los carbonos C_{ipso} de los anillos aromáticos.

Después de haber obtenido el compuesto **5**, se realizó una reacción de cloración la cual ocurre por un mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, en la cual inicialmente reacciona el oxígeno del alcohol y el azufre del cloruro de tionilo desplazando a un cloro y formando un intermediario formado por la unión H-O-S=O . Posteriormente, la piridina sustrae el protón sobre el oxígeno del alcohol dando lugar al cloruro de piridinio. Un ataque intramolecular del cloro restante del cloruro de tionilo al carbono bencílico, desplazando el oxígeno para formar el SO_2 el cual se libera en forma de gas en el medio de la reacción con la formación de HCl .

Síntesis del 1-(clorometil)-((E)-4-vinilferrocenil)benceno 6

El 1-(clorometil)-((E)-4-vinilferrocenil)benceno, compuesto 6, se caracterizó inicialmente por RMN ^1H , en donde se observa un singulete a 4.17 ppm que integra para cinco protones del grupo C_5H_5 , a 4.32 y 4.46 ppm se observan dos tripletes correspondientes al grupo C_5H_4 , a 4.59 ppm se observa un singulete que integra para dos protones del grupo $\text{CH}_2\text{-Cl}$, a 6.7 y 6.90 ppm se observan dos dobletes que integran para un protón cada uno correspondientes al grupo vinílico $=\text{CH}$, con constantes de acoplamiento $J = 16.2 \text{ Hz}$ y $J = 16.5 \text{ Hz}$ respectivamente, lo que indica que el compuesto presenta una isomería *trans*. A 7.34 y 7.44 ppm se observan dos dobletes que integran para cuatro protones del anillo aromático, cada uno con una constante de acoplamiento $J = 8.1 \text{ Hz}$ y $J = 8.4 \text{ Hz}$ respectivamente.

En la figura 4 se presenta el espectro de RMN ^{13}C , en donde podemos observar a 65.2 ppm una señal correspondiente al grupo C_5H_5 , a 66.8 y 69.1 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos del grupo C_5H_4 , a 70.1 ppm se observa la señal correspondiente al carbono del grupo $\text{CH}_2\text{-Cl}$, a 125.5 y 127.0 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, a 125.9 y a 127.4 ppm se encuentran las señales de los carbonos vinílicos y finalmente a 137.4 y 139.3 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos C_{ipso} del anillo aromático.

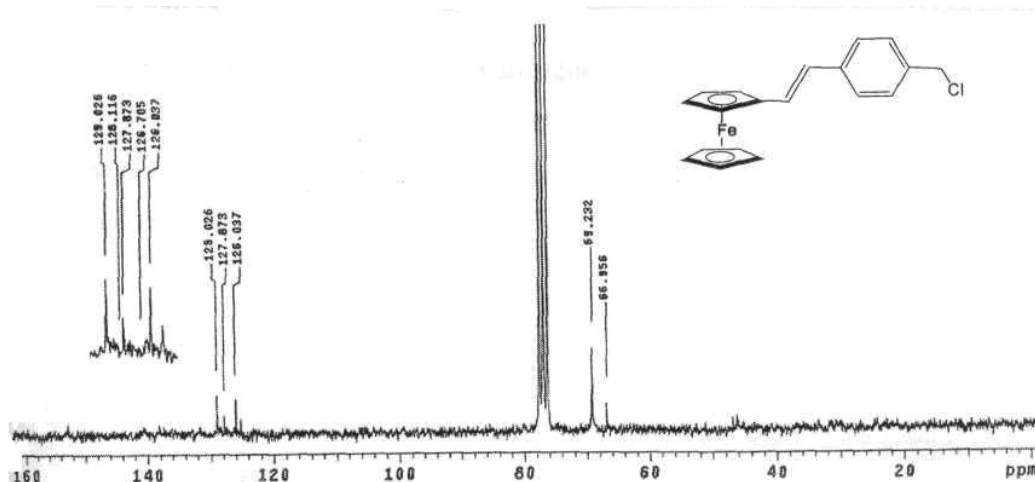


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 6.

Los dendrones de primera generaci3n tambi3n fueron caracterizados por espectroscopia ultravioleta. En la tabla 1 se presentan los m3ximos de las bandas para cada uno de los compuestos 2, 4, 5, 6 y 7, en donde se puede observar que el vinilferroceno 2 presenta tres bandas a 442, 274 y 245 nm, mientras que el aldehido 4 presenta tres bandas a 483, 345 y 245 nm, observ3ndose la contribuci3n del grupo fenilo, sin embargo para el alcohol la banda se desplaza hacia el azul (desplazamiento hipsocr3mico) ya que ahora aparece a 452 nm. Cuando se tiene una especie espectroqu3mica, como lo es el cloro en el compuesto 6, entonces se pueden observar adem3s de las tres bandas a 455, 312 y 265 nm, una nueva banda a 243 nm.

Tabla 1. Datos UV para los compuestos 2, 4, 5 y 6.

Dendrones ferrocenilicos lineales de primera generaci3n	
Compuesto	UV (nm)
2	442, 274, 245.
4	483, 345, 245
5	452, 312, 267.
6	455, 312, 265, 243

Con base en los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear de protones ^1H en donde se observan únicamente dos dobletes con constantes de acoplamiento $J = 16 \text{ Hz}$, se confirma que se obtiene solo el isómero *trans*. Es decir la síntesis del compuesto 4 es una síntesis estereoselectiva y la conformación del isómero se conserva para los compuestos 5 y 6.

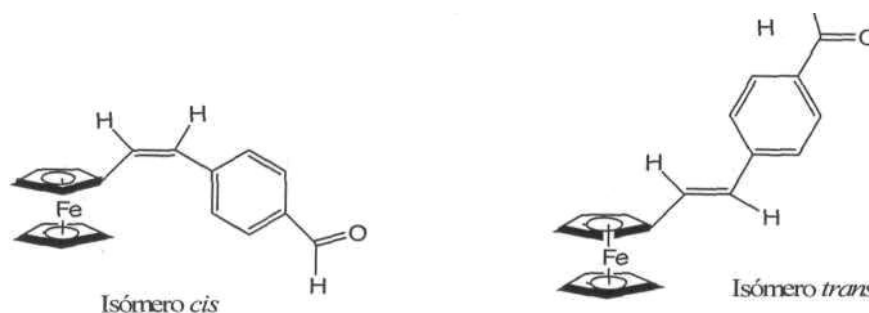


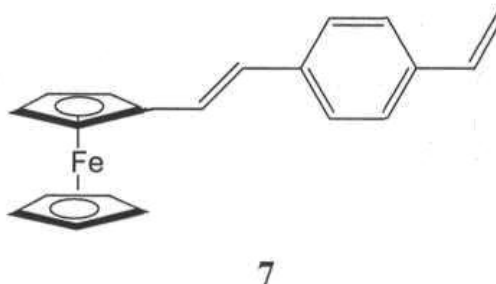
Figura 5. Isómeros del compuesto 4.

La síntesis de dendrímeros implica dos etapas la de activación y la de acoplamiento, estas etapas de activación y acoplamiento se repiten tantas veces como sea posible, esto permite obtener dendrímeros de alto peso molecular. En el método convergente, se inicia con la síntesis de los dendrones, los cuales requieren ser activados para poder ser acoplados al centro del futuro dendrímero. El compuesto 7, es en nuestro caso, el dendrón activado de primera generación el cual en su momento será acoplado al centro. Es por esta razón que este compuesto se tiene que obtener en cantidades considerables.

III.4. Síntesis de dendrones lineales de segunda generación

Una vez obtenido el dendrón de primera generación, se continuó con la síntesis de los dendrones de segunda generación, en donde para poder crecer es necesario, realizar las reacciones de activación y acoplamiento. El compuesto 4 se empleo para este fin. Inicialmente al aldehído 4 se le realizó una reacción de Wittig para obtener nuevamente el alqueno terminal. La reacción de Wittig se realizó empleando las mismas condiciones de reacción utilizadas para la obtención del vinilferroceno 2.

Síntesis de (*E*)-1-estiril-4-vinilferroceno 7



El compuesto 7 fue caracterizado por RMN ¹H, en el espectro se observa a 4.26 ppm un singulete que integra para cinco protones correspondientes al grupo C₅H₅, se observan dos singuletes a 4.50 y a 4.67 ppm que integran para dos protones cada uno correspondientes al grupo C₅H₄. Para el grupo vinilo terminal =CH₂, se observan dos dobletes a 5.22 y 5.74 ppm con constantes de acoplamiento *J* = 17.1 y 10.1 Hz respectivamente. De igual manera se observa un cuadruplete a 6.47 ppm que corresponde al =CH del vinilo terminal. Para los protones vinílicos =CH unidos al grupo ferrocénico se observan dos dobletes a 6.67 y 6.87 ppm con una constante de acoplamiento *J* = 16.2 Hz. Finalmente a 7.69 y 7.48 ppm se observan dos señales anchas correspondientes al anillo aromático.

Este compuesto también fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, figura 15, en el espectro podemos observar una banda a 3055 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones C-H del sistema vinílico terminal, también se pueden observar bandas en 1437 y 696 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de los vinilos sustituidos.

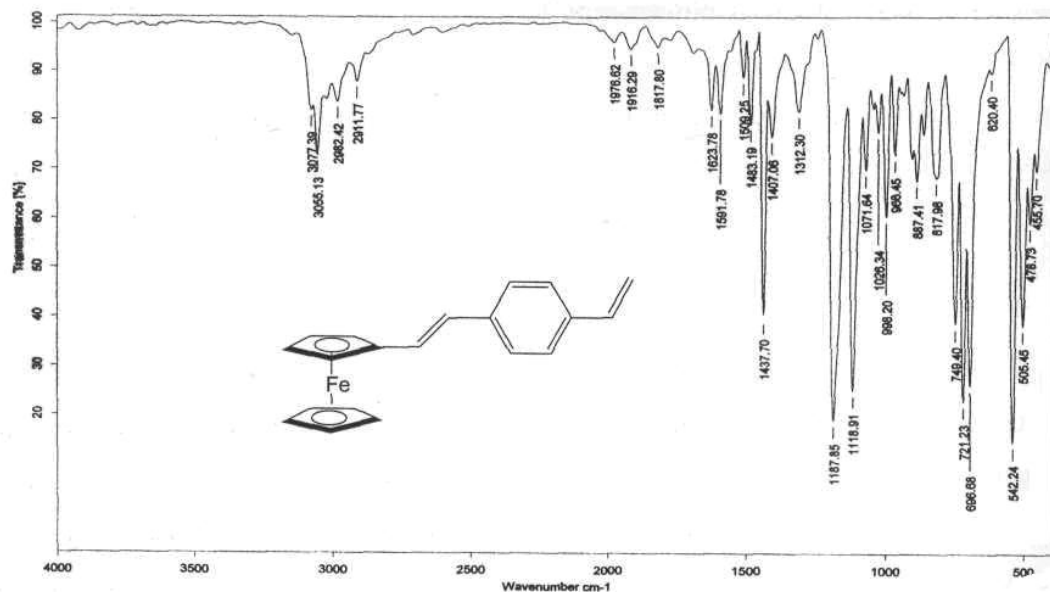
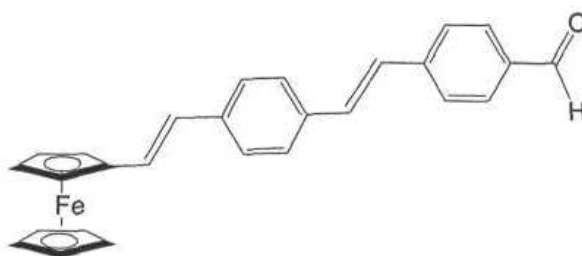


Figura 6. Espectro de infrarrojo del 4-vinilferrocenil estireno 7.

En el espectro de espectrometría de masas de impacto electrónico se observó un pico con una relación carga masa de **314** uma, el cual corresponde a la masa del compuesto número 7.

Una vez que el compuesto 7 fue caracterizado se procedió a realizar la síntesis del aldehído **8**.

Síntesis de ((4-(E)-vinilferrocen)-4-(E)estiril)benzaldehído **8**



8

El compuesto **8** fue caracterizado inicialmente por RMN de ^1H , en el espectro se observa a 4.77 ppm una señal ancha que integra para cinco protones del grupo C_5H_5 , a 5.19 y a 5.41 ppm dos señales anchas asignadas al grupo C_5H_4 , a 6.68 ppm se observa una señal ancha correspondiente al protón vinílico $=\text{CH}$, a 6.97 ppm se observa un doblete correspondiente a los protones vinílicos $=\text{CH}$ unidos a ferroceno con una constante de

acoplamiento $J = 15.9$ Hz, a 7.12 ppm se observa una señal ancha que integra para un protón del grupo $=CH$, a 7.30 ppm se observa un doblete asignado al protón vinílico $=CH$, con una constante de acoplamiento $J = 16.2$ Hz, a 7.54-7.50 ppm se observa una señal ancha que integra para cuatro protones del anillo aromático intermedio, a 7.60 y a 7.87 ppm se observan dos dobletes correspondientes a cuatro protones del anillo aromático del aldehído con constantes de acoplamiento $J = 7.8$ Hz y $J = 8.1$ Hz respectivamente, finalmente se observa a 9.98 ppm un singulete correspondiente al protón del aldehído.

En la figura 6 se presenta el espectro de masas del compuesto 8. En el espectro de masas se puede observar el pico ion molecular a 418 m/z, que corresponde al peso molecular de este compuesto 8, además se observa la pérdida del fragmento 66 m/z dando origen al pico 353 m/z que corresponde a la pérdida de un anillo ciclopentadienilo del ferroceno. Posteriormente se propone la pérdida del grupo aldehído y del átomo de hierro para dar origen al pico que se observa a 269 m/z.

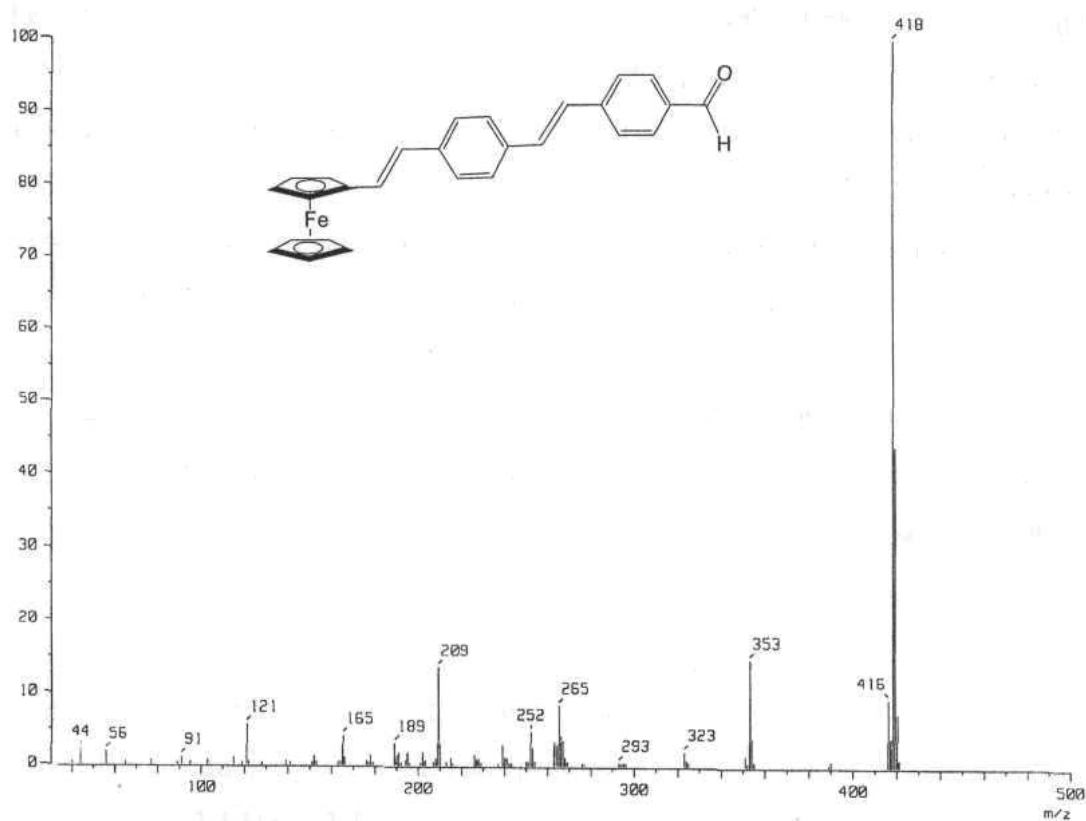
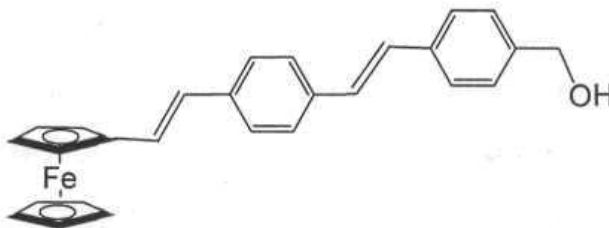


Figura 7. Espectro de Masas del compuesto 8.

Una vez caracterizado el aldehido 8 en su totalidad, por todas las técnica espectroscópicas disponibles, se procedió a efectuar la reducción para obtener el alcohol, la reacción se realizó con hidruro de aluminio y litio en THF seco. La reacción se mantuvo **por 20** horas obteniéndose el compuesto **9**.

Síntesis de ((4-(E)-vinilferrocenil)-4-(E)-estiril)fenil)metanol 9



Para el compuesto 9, en el espectro de RMN ¹H se observa un singulete a 2.49 ppm correspondiente al protón del grupo -OH, a 4.14 ppm se observa un singulete que integra para cinco protones correspondientes al grupo C₅H₅; a 4.31 ya 4.48 ppm se observan dos triplete asignados a los protones del grupo C₅H₄, a 4.73 ppm se observa un singulete que integra para dos protones asignados al grupo H₂C-OH, a 6.72 y a 6.95 ppm se observan dos dobletes asignados a los protones vinílicos unidos al ferroceno, con constantes de acoplamiento, $J = 16.4$ Hz y $J = 15.8$ Hz respectivamente, también se observa un singulete a 7.15 ppm asignado a los protones vinílicos cercanos al alcohol, con constantes de acoplamiento $J = 16.4$ y $J = 16.2$ Hz, a 7.45 y 7.51 ppm se observan dos dobletes que integran para dos protones cada uno que corresponden al anillo aromático intermedio con constantes de acoplamiento de $J = 8.3$ Hz y $J = 8.4$ Hz respectivamente, también observamos 7.66 ppm y en 7.87 ppm otros dos dobletes asignados a los protones de del último anillo aromático del alcohol con constantes de acoplamiento de $J = 8.2$ Hz y $J = 8.2$ Hz.

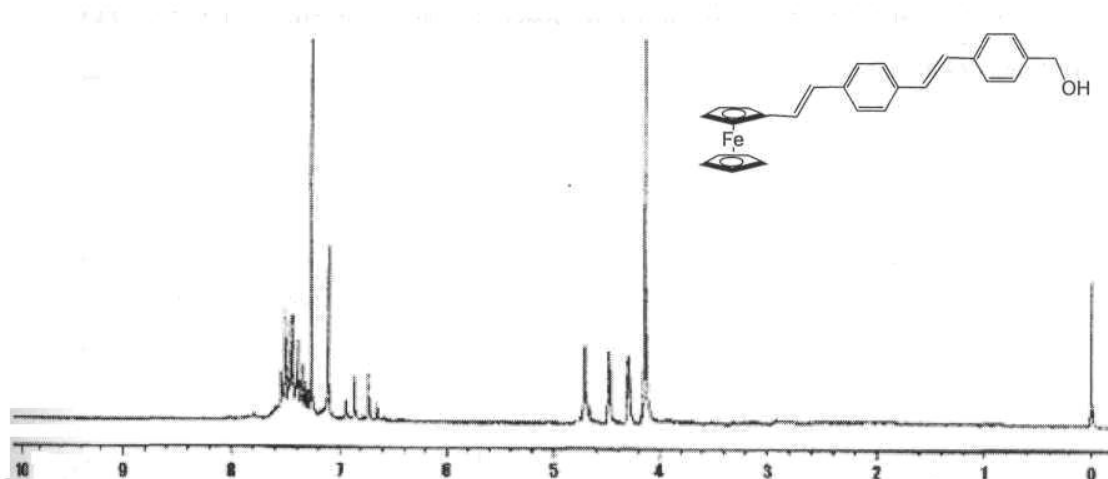
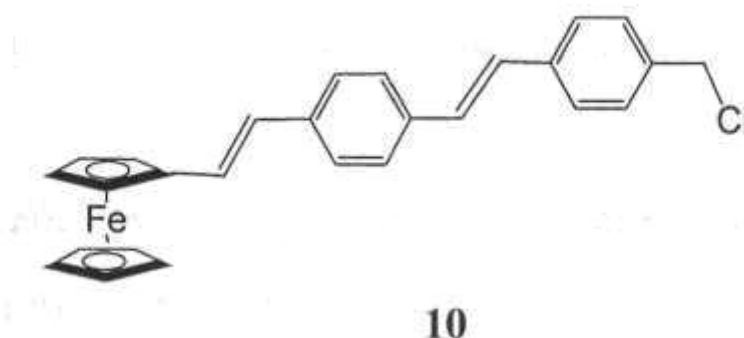


Figura 8. Espectro de RMN ^1H del compuesto 9.

Después de haber obtenido el compuesto 9, se realizó una reacción de cloración empleando la misma metodología reportada anteriormente para obtener el compuesto 10. Síntesis de **1-(clorometil)-4-((E)-4-(E)-vinilferrocenilestiril)benzeno 10**



El compuesto 10 también fue caracterizado por RMN ^1H en donde se observó un singlete a 4.14 ppm que integra para cinco protones correspondientes al grupo C_5H_5 a 4.31 y 4.48 ppm se observan dos singletes que integran cada uno para dos protones asignados al grupo C_5H_4 , a 4.60 ppm se observa un singlete que integra para dos protones del grupo $\text{H}_2\text{C}-\text{Cl}$, a 6.70 ppm se observa una señal ancha correspondiente al protón vinílico $\text{CH}=\text{}$, a 7.00 ppm observamos una señal ancha que integra para dos protones vinílicos, a 7.15 ppm se observa una señal ancha que integra para dos protones del anillo aromático con una constante de acoplamiento $J = 8.4$ Hz, a 7.41 ppm se observa un doblete que integra para dos protones

aromáticos y finalmente a 7.89 ppm se observa una señal ancha que integra para cuatro protones del anillo aromático.

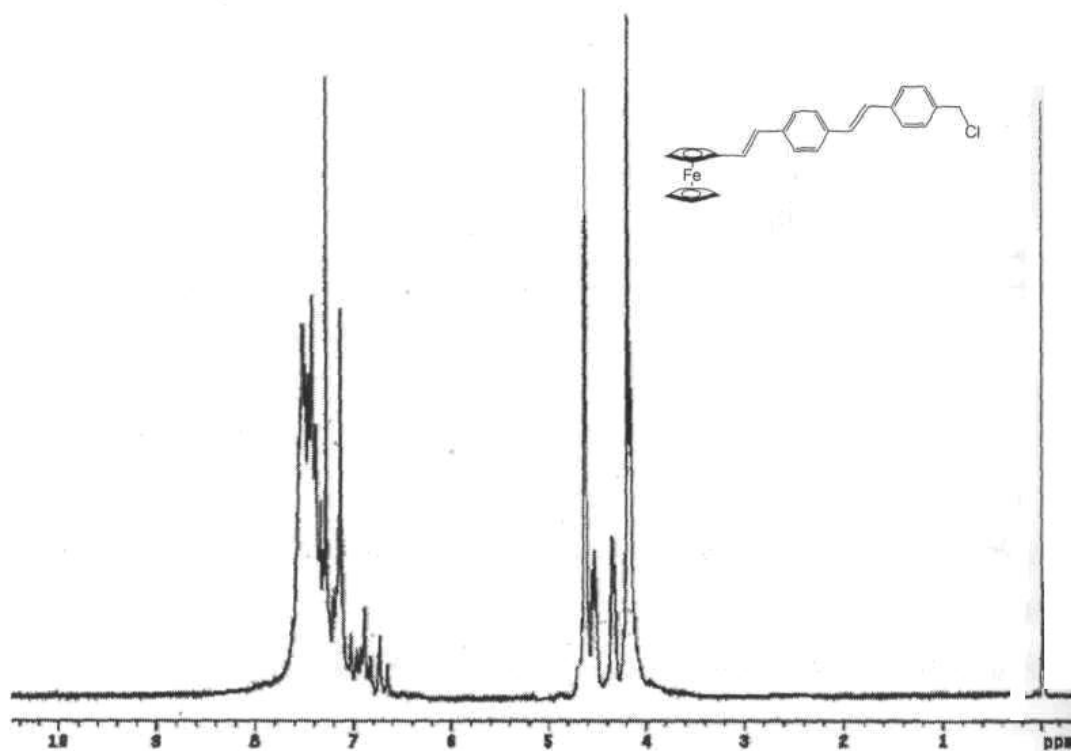


Figura 9. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H del compuesto 10.

En la tabla 1 se presentan los datos de resonancia magnética nuclear de ^{13}C para los compuestos 8, 9 y 10 en donde se pueden observar pequeños desplazamientos para los carbonos del grupo ferrocénico, de igual manera se observan pequeños desplazamientos para los carbonos vinílicos.

Tabla 2. Datos de RMN ¹³C para los dendrones ferrocénicos de segunda generación.

	Dendrones ferrocénicos de segunda generación (δ/ppm)		
	8	9	10
C-OH	-----	65.4	-----
C ₅ H ₄	65.5	67.0	66.2
C ₅ H ₄	69.1,	69.3	68.0
C ₅ H ₅	70.1	69.5	69.2
CH ₂ -Cl ₂	-----	-----	70.1
C _{ipso}	80.9		81.3
C=	126.1, 127.6	125.4, 127.5	125.3, 126.6
Ar	127.0, 130.0	122.7, 125.9	127.3, 128.7, 132.0, 132.9
C _{ipso}	135.3, 140.9, 143.0, 154.3	132.9, 143.6	132.6, 133.1, 141.4, 143.5
O=C-H	191.4		

Los dendrones de segunda generación, también fueron caracterizados por espectroscopia ultravioleta. En la tabla 3 se presentan los máximos de las bandas para cada uno de los compuestos 8, 9 y 10. En donde se puede observar que el aldehído presenta dos bandas a 373 y 245 nm, sin embargo para el alcohol la banda se desplaza hacia el azul (desplazamiento hipsocrómico) ya que ahora aparece a 323 nm. Cuando se tiene una especie espectroquímica, como lo es el cloro en el compuesto 9, entonces se pueden observar las tres bandas esperadas y a 458 nm se observa una banda nueva.

Tabla 3. Datos de UV para los compuestos 8, 9 y 10.

Dendrones ferrocénicos lineales de segunda generación	
Compuesto	UV (nm)
8	373, 245
9	323, 243
10	458, 314, 248

Con base en los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear ^1H , en donde se observan únicamente dos dobletes con constantes de acoplamiento $J = 16$ Hz, se confirma que se obtiene solo el isómero *trans-trans*. Es decir la síntesis del compuesto 8 es una síntesis estereoselectiva, ya que para el caso del dendrón 8 es posible la formación de cuatro diferentes isómeros, el *cis-cis*; el *cis-trans* así como los *trans-trans* y *trans-cis*, como se muestra en la figura 9. Es importante hacer notar que el isómero *trans-trans* es el más estable termodinámicamente ya que el impedimento estérico es el menor, en comparación con los otros tres isómeros. Por otra parte la conformación del isómero *trans-trans* se conserva después de las reacciones para obtener los compuestos 9 y 10.

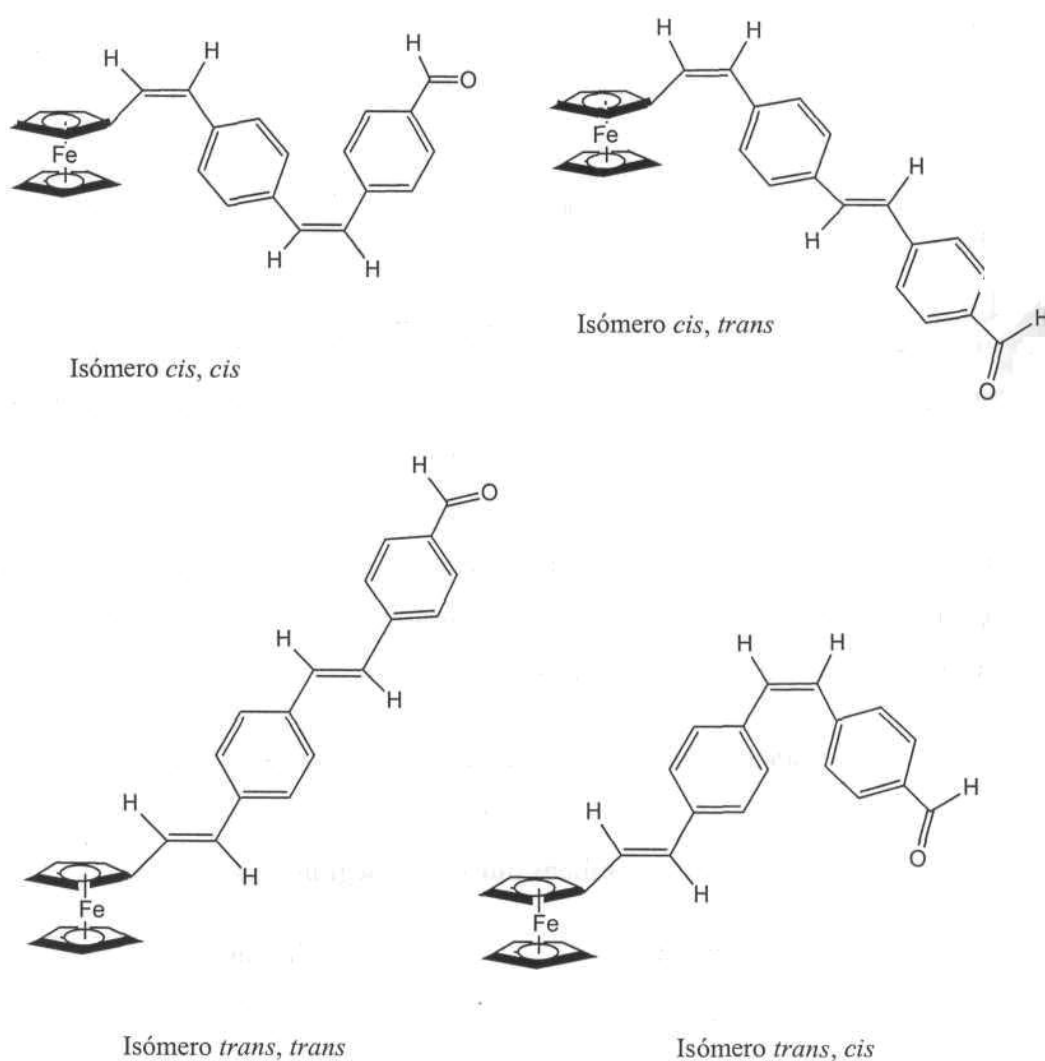


Figura 10. Isómeros del compuestos 8.

El compuesto 10 es, en nuestro caso, el dendrón activado de segunda generación el cual, en su momento será acoplado al centro, es por esta razón que este compuesto se tiene que obtener en cantidades considerables

III.5. SÍNTESIS DE DENDRONES RAMIFICADOS DE PRIMERA GENERACIÓN

Con el objetivo de aumentar el número de grupos ferrocénlicos en la periferia y obtener dendrímeros de alto peso molecular es que realizamos la síntesis de dendrones ramificados. La síntesis de los dendrones ramificados se realizó empleando la misma metodología que utilizamos en la síntesis de los dendrones lineales. Para la síntesis de los dendrones ramificados de primera generación se empleó el vinilferroceno y el 3,5-dibromo benzaldehído de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo anterior.

Síntesis de 3,5-di((E,E)vinilferrocenil)benzaldehído 12

El compuesto 12 fue caracterizado inicialmente por RMN ¹H, figúralo, en donde se observa a 4.16 ppm, un singulete que integra para diez protones correspondientes a los grupos C₅H₅, también se pueden observar dos singuletes a 4.32 y a 4.50 ppm que integran para cuatro protones cada uno, correspondientes a los grupos C₅H₄, a 6.75 y 7.02 ppm se observan dos dobletes que integran para dos protones cada uno, correspondientes a los protones vinílicos =CH con constantes de acoplamiento $J = 16.2$ y 15.9 Hz respectivamente correspondientes a una isomería *trans*, de igual manera se pueden observar dos singuletes a 7.65 y 7.79 ppm correspondientes a los protones aromáticos, finalmente a 10.05 ppm se observa un singulete que integra para un protón correspondiente al grupo aldehído O=C-H.

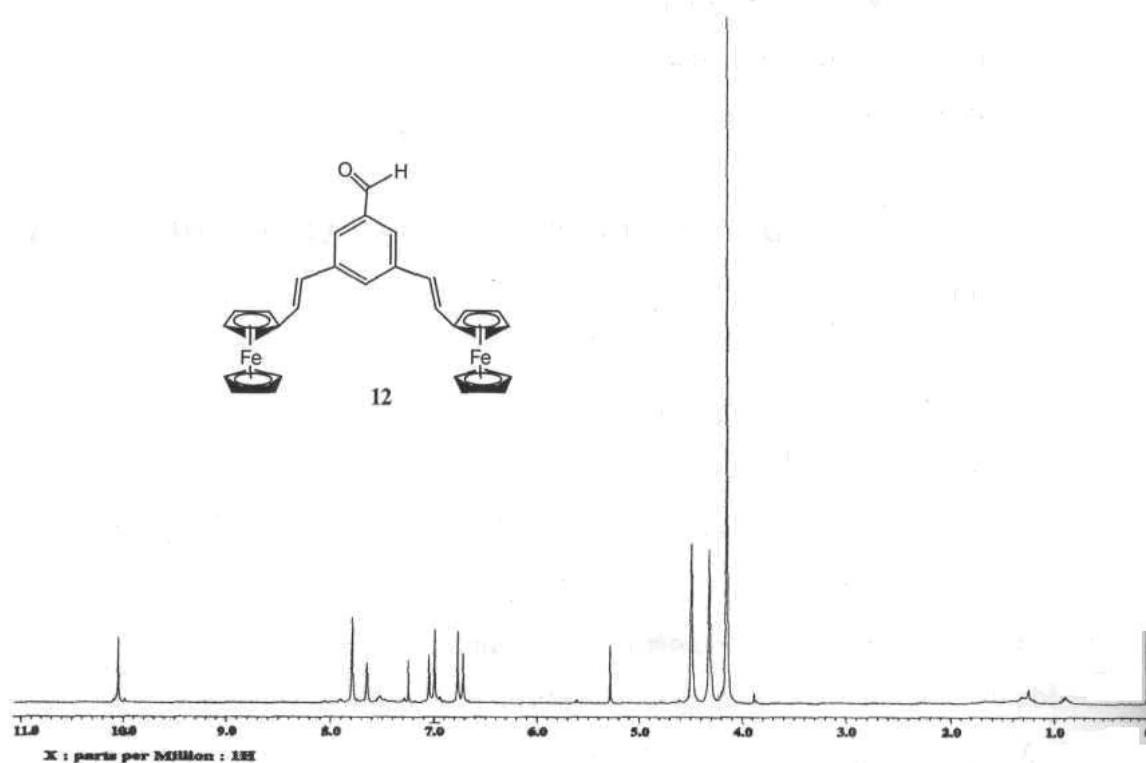


Figura 11. Espectro de resonancia magnética nuclear de ¹H del compuesto 12.

La formación del compuesto 12 fue confirmada por espectrometría de masas en donde se puede observar el pico ion molecular a 526 m/z, posteriormente se tiene la pérdida de un grupo ferrocenílico, observándose el pico del ion restante a 346 m/z.

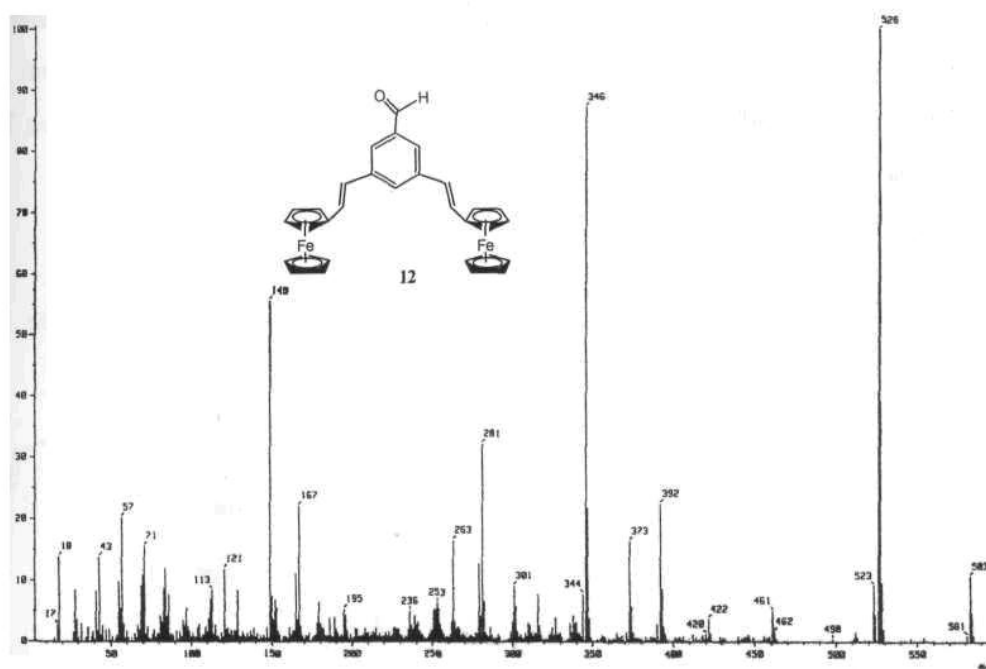
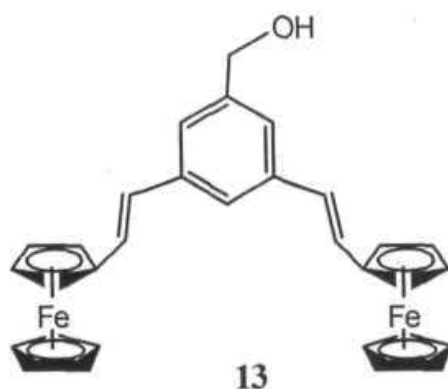


Figura 12. Espectro de masas del compuesto 12.

Una vez caracterizado el aldehído 12 en su totalidad, se procedió a efectuar la reducción para obtener el alcohol 13, la reacción se realizó con hidruro de aluminio y litio en THF seco.

Síntesis de (3,5-di(E,E)(vinilferrocenil)fenil)metanol 13



Inicialmente el compuesto 13 fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de ^{13}C , figura 12. En el espectro se observa a 65.4 ppm la señal de los carbonos del grupo C_5H_5 , a 67.0 y 69.3 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos del grupo C_5H_4 , a 69.5 ppm se observa la señal asignada al carbono del grupo $\text{CH}_2\text{-OH}$, a 83.2 ppm se observa la

señal del carbono C_{ipso} del ferroceno, a 122.7, 125.9, 132.3, 132.9 se observan las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos, a 125.4 y 127.5 ppm se observan las señales de los carbonos vinílicos $=CH_2$ y $=CH$, a 143.6 ppm se observa la señal del carbono C_{ipso} de los anillos aromáticos.

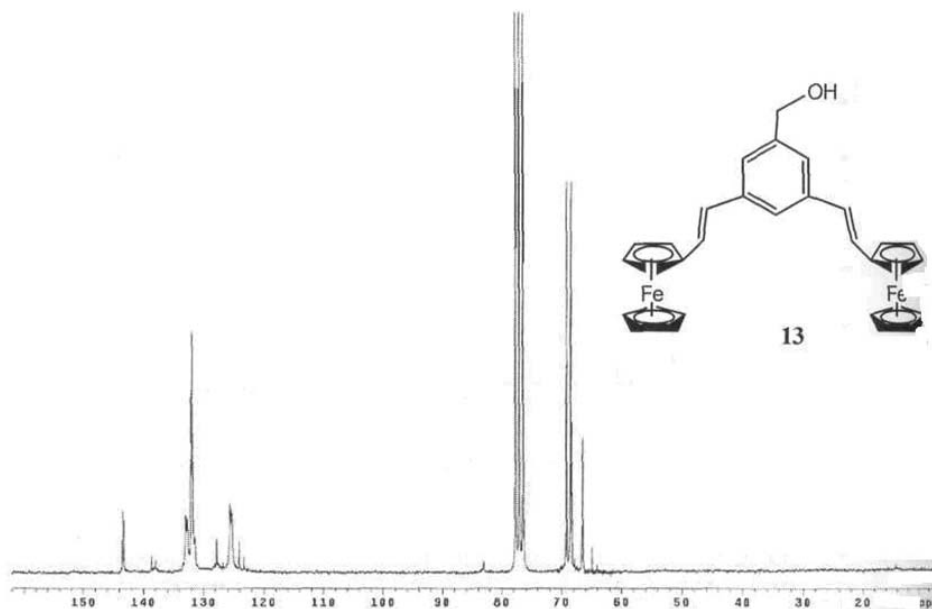


Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 13.

La formación del compuesto 13 se confirmó por espectroscopia de infrarrojo, en donde se puede observar una banda ancha a 3329 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de los grupos hidroxilos.

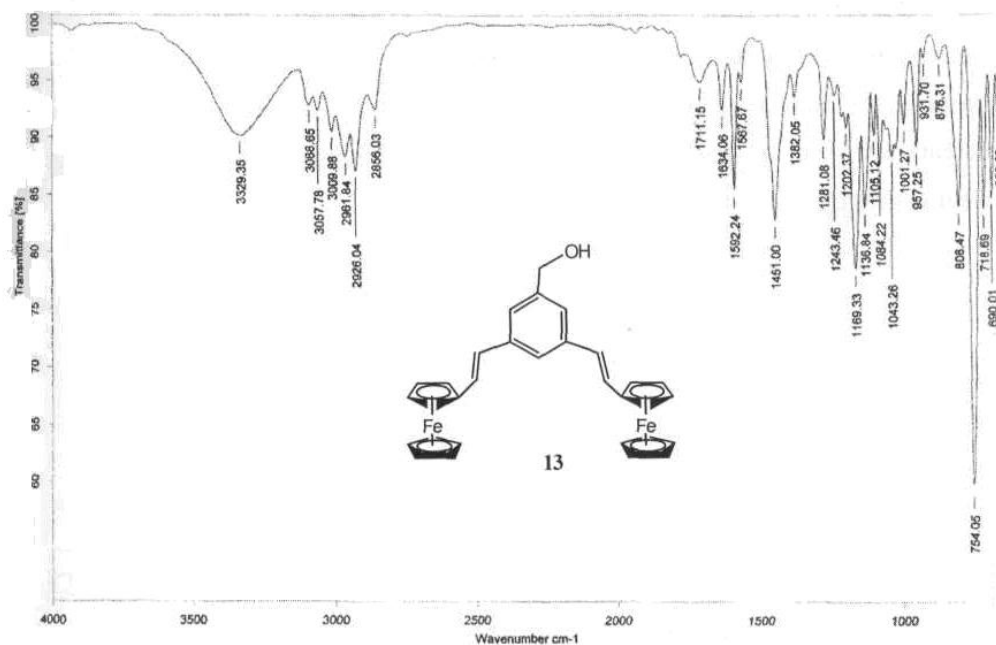
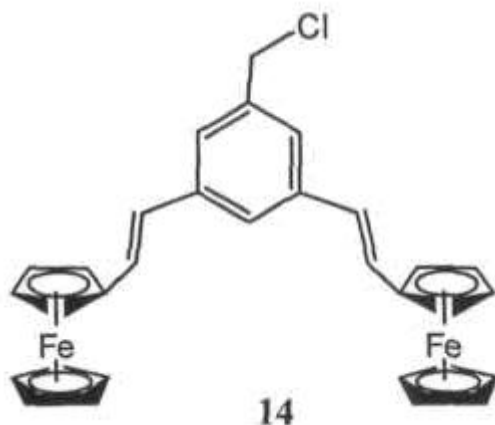


Figura 14. Espectro de infrarrojo del compuesto 13.

Después de haber obtenido el compuesto 13, se realizó una reacción de cloración la cual ocurre por un mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica tipo S_N2 , como se mencionó en el capítulo anterior, para obtener el compuesto 14. Las condiciones de reacción son idénticas a las realizadas para los compuestos clorados lineales de primera y segunda generación.

Síntesis de 1-clorometil-(3,5-di(E, E)(vinilferrocenil)benzílico 14



El compuesto 14, se caracterizó inicialmente por RMN 1H en donde se observa un singulete a 4.17 ppm que integra para diez protones de los grupos C_5H_5 , a 4.32 y 4.59 ppm se observan dos singuletes correspondientes a los grupos C_5H_4 , a 4.61 ppm se observa un

singulete que integra para dos protones del grupo $\text{CH}_2\text{-Cl}$, a 6.69 y 6.93 ppm se observan dos dobletes que integran para dos protones cada uno correspondientes al grupo vinílico $=\text{CH}$, constantes de acoplamiento $J = 15.5 \text{ Hz}$ y $J = 15.4 \text{ Hz}$, lo que indica que el compuesto presenta una isomería *trans*, finalmente a 7.33 y 7.4 ppm se observan dos singuletes que integran para tres protones asignados al anillo bencílico.

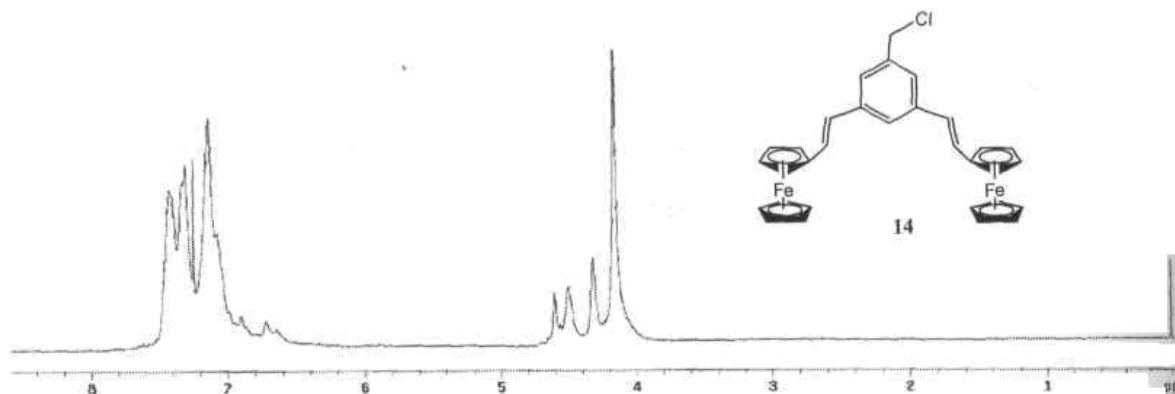


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 14.

La formación del compuesto 14 se confirmó por espectrometría de masas. En el espectro se puede observar el pico ion molecular a 547 m/z, adicionalmente se puede observar un pico a 415 m/z correspondiente a la pérdida de dos grupos ciclopentadienilos. El pico a 304 m/z representa la pérdida de los dos átomos de hierro.

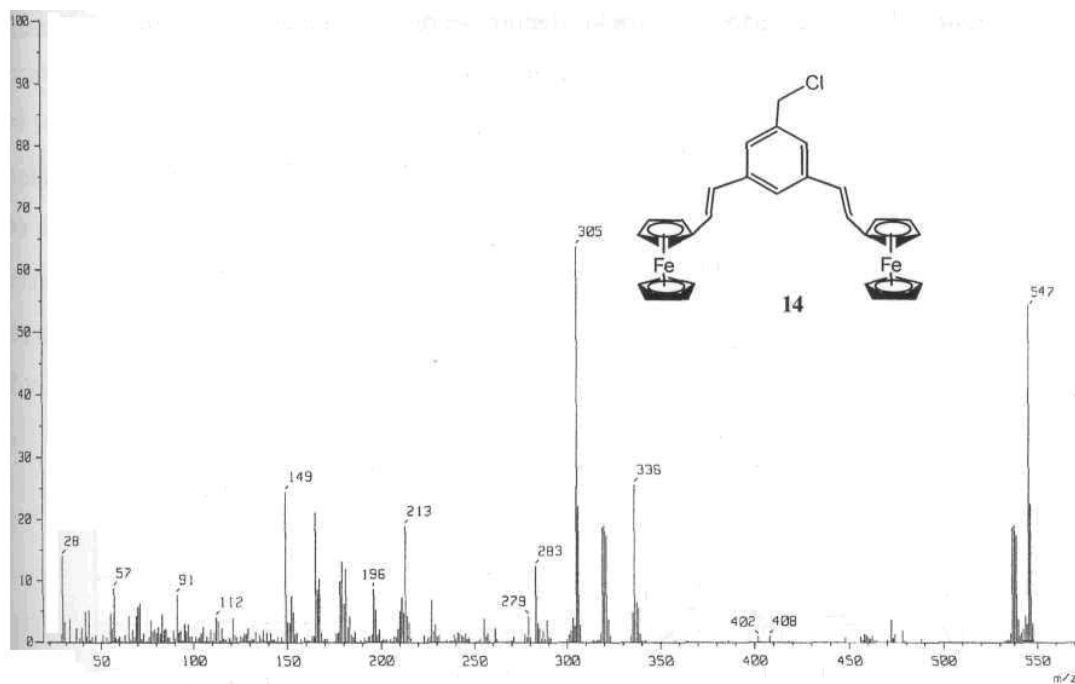


Figura 16. Espectro de masas del compuesto 14.

En la tabla 4 se presentan los datos de resonancia magnética nuclear de ^{13}C . Se pueden observar pequeños desplazamientos de los carbonos característicos del grupo ferrocénico, así como de las señales características de los grupos vinílicos.

Tabla 4. Datos de RMN ^{13}C para los dendrones ferrocénlicos ramificados de primera generación.

RMN ^{13}C	Dendrones ferrocénlicos ramificados de primera generación (δ/ppm)		
	12	13	14
C-OH	-----		-----
C ₅ H ₄	67.0	69.3	69.1
C ₅ H ₄	69.3	69.5	69.2
C ₅ H ₅	69.2	67.0	66.87
CH ₂ -Cl ₂			46.28
C _{ipso}	82.5	83,1	83.1
C=	124.6, 129.1	125.4, 127.5	125.2, 127.7
Ar	124.3, 128.9	122.7, 125.9	122.7, 125.5
C _{ipso}	137.1, 139.1	132.9, 143.6	132.8, 143.3
O=C-H	192.6		

Los dendrones de primera generación ramificados también fueron caracterizados por espectroscopia ultravioleta. En la tabla 5 se presentan los máximos de las bandas para cada uno de los compuestos 12, 13 y 14, en donde se puede observar que el aldehido presenta bandas a 458, 314 y 248 nm, sin embargo para el alcohol y el compuesto clorado aparece una nueva banda a 243 y 242 nm respectivamente, debido probablemente a que ahora los grupos OH y Cl son menos eletroatractores que el grupo aldehido.

Tabla 5. Datos de UV para los compuestos 12, 13 y 14.

Dendrones ferrocénlicos ramificados de primera generación	
Compuesto	UV (nm)
12	458, 314, 248
13	455, 312, 265, 243
14	447, 312, 272, 242

Con base en los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear de protones del compuesto 12 en donde se observan únicamente dos dobletes con constantes de acoplamiento $J = 16$ Hz, se confirma que se obtiene solo 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, son poco probables por el impedimento estérico y por las repulsiones tipo TT-TT de los dos grupos ferrocenílicos. Es decir la síntesis del compuesto 12 es una síntesis estereoselectiva y la conformación del isómero se conserva para los compuestos 13 y 14.

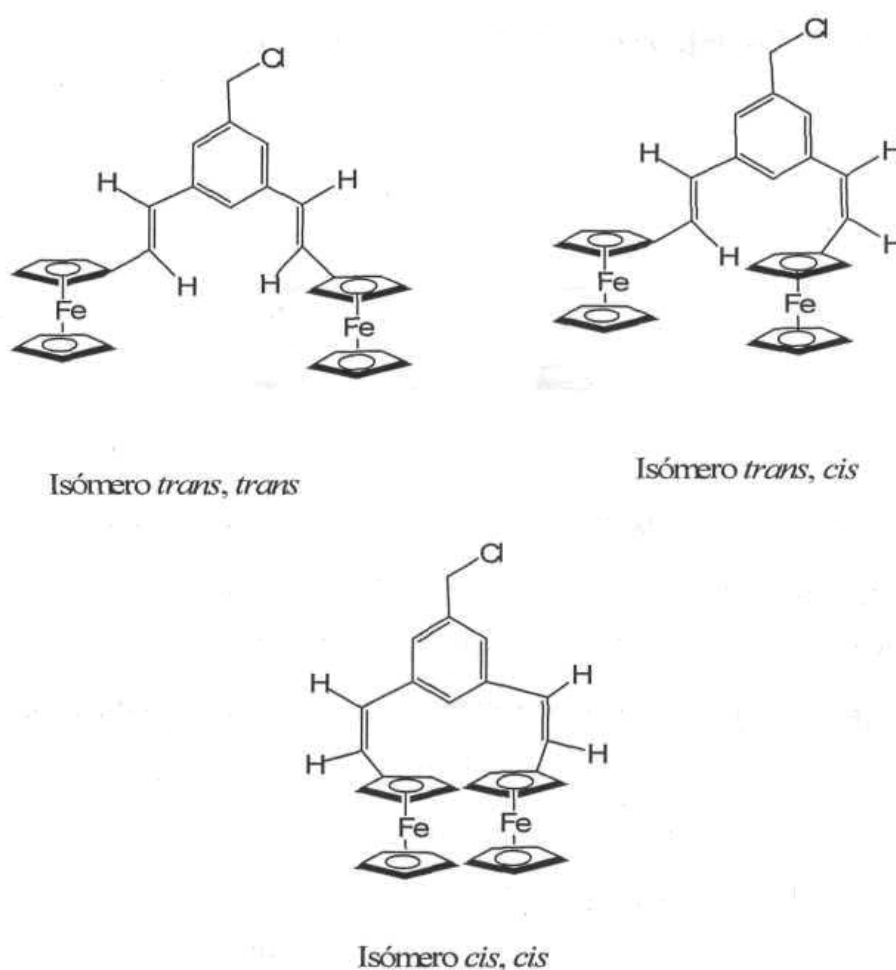


Figura 17. Isómeros del compuesto 14.

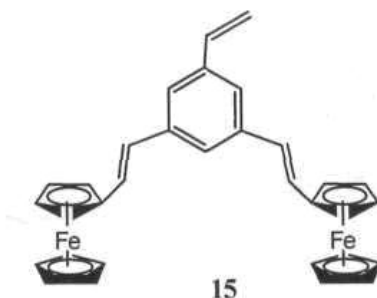
La síntesis de dendrímeros ramificados implica dos etapas la de activación y la de acoplamiento, estas etapas de activación y acoplamiento se repiten tantas veces como se requiera, esto permite obtener dendrímeros de alto peso molecular. Al igual que con los dendrones lineales, para el caso de los dendrones ramificados, el compuesto 14 es el dendrón

activado de primera generación el cual en su momento será acoplado al centro, es por esta razón que este compuesto se tiene que obtener en cantidades considerables.

III.6. SÍNTESIS DE DENDRONES RAMIFICADOS DE SEGUNDA GENERACIÓN

Para poder sintetizar los dendrímeros de segunda generación, se hizo uso del compuesto 12 al cual se le realizó una reacción de Wittig, para obtener el alqueno terminal 15.

Síntesis de 1,3-di((E,E)vinilferrocenil)-5-vinil benceno 15



El compuesto 15 fue caracterizado por RMN ^1H , en el espectro se observa a 4.14 ppm un singlete que integra para diez protones correspondientes a los grupos C_5H_5 , se observan las señales características del grupo ferrocenílico como dos singletes a 4.28 y a 4.47 ppm que integran para cuatro protones cada uno correspondientes a los grupos C_5H_4 . Para el vinilo $=\text{CH}_2$ terminal se observan dos dobletes a 5.00 y 5.31 ppm con constantes de acoplamiento $J = 10.8$ y 17.4 Hz respectivamente. De igual manera, se observa un cuadruplete a 6.78 ppm correspondiente al $=\text{CH}$ del vinilo terminal. Para los protones vinílicos $=\text{CH}$ unidos a los grupos ferrocenílicos se observan dos dobletes a 6.68 y 6.87 ppm con constantes de acoplamiento $J = 15.9$ y 12.9 Hz. Finalmente a 7.33, 7.30 ppm se observan dos singletes correspondientes al anillo aromático.

Este compuesto también fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, figura 18. En el espectro podemos observar una banda a 3050 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del sistema vinílico terminal así como también se pueden observar bandas en 1434 y 697 cm^{-1} correspondientes a los vinilos sustituidos.

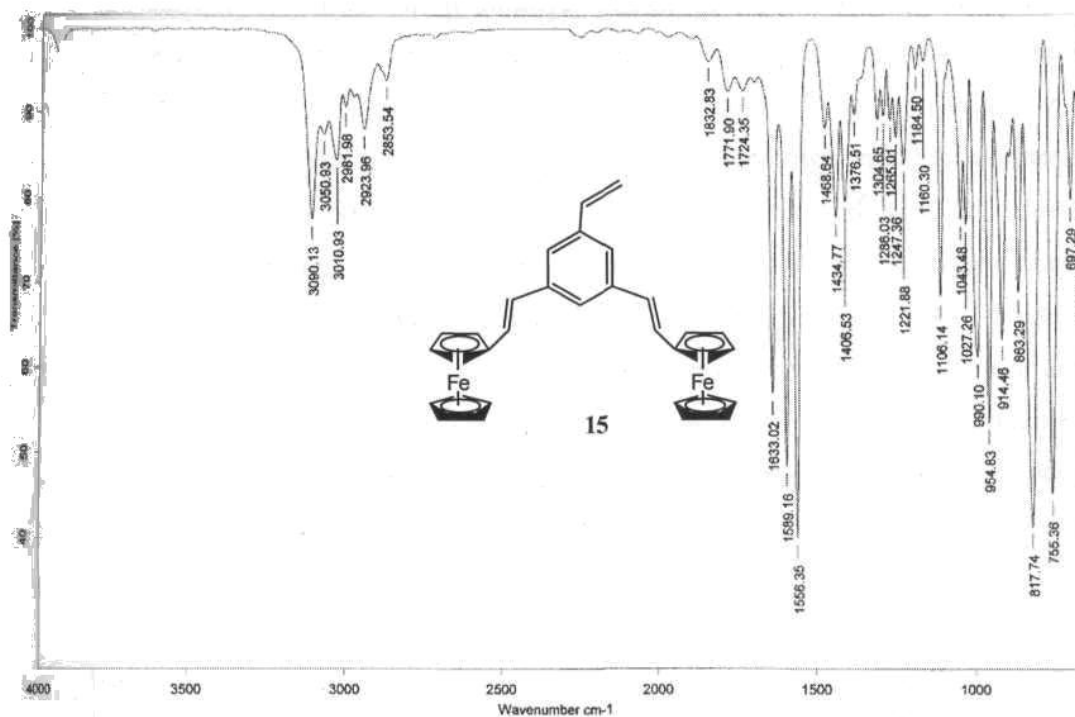
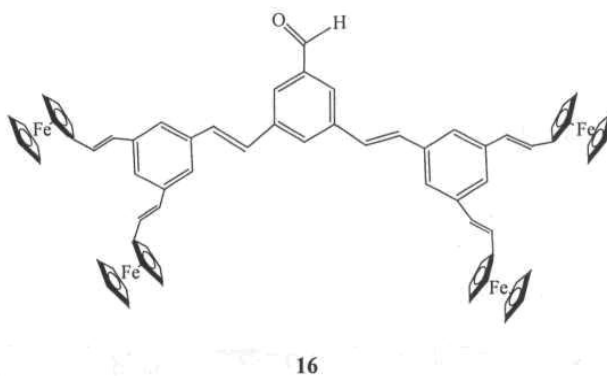


Figura 18. Espectro de infrarrojo del compuesto 15.

Una vez caracterizado el compuesto 15, fue empleado para realizar un acoplamiento de tipo Heck con el 3,5-dibromobenzaldehído, para la obtención del compuesto 16 de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo anterior.

Síntesis de 3,5-bis((E,E)-diestiril-(3,5-di((E,E)-vinilferrocenil))benzaldehído 16



El compuesto 16 fue caracterizado inicialmente por RMN de ^1H (figural8) en donde se observa a 4.16 ppm un singulete que integra para veinte protones de los grupos C_5H_5 , a 4.31 y a 4.50 ppm se observan dos singuletes de los grupos C_5H_4 , a 6.71 y 6.95 ppm se observan dos dobletes correspondientes a los protones vinílicos $=\text{CH}$ unidos al ferroceno con constantes de acoplamiento $J = 15.6$ y $J = 16.2$ Hz, a 7.06 ppm se observa un doblete asignado a los protones vinílicos $=\text{CH}$ unidos a fenilos con una constante de acoplamiento $J = 12.8$ Hz, a 7.46 y 7.67 ppm se observan dos dobletes que integran para seis protones de los anillos aromáticos cada uno, con constantes de acoplamiento $J = 8.0$ Hz y $J = 7.2$ Hz respectivamente, a 7.97 ppm se observa un singulete que integra para 3 protones del anillo aromático del aldehído, finalmente se observa a 10.1 ppm un singulete correspondiente al protón del aldehído.

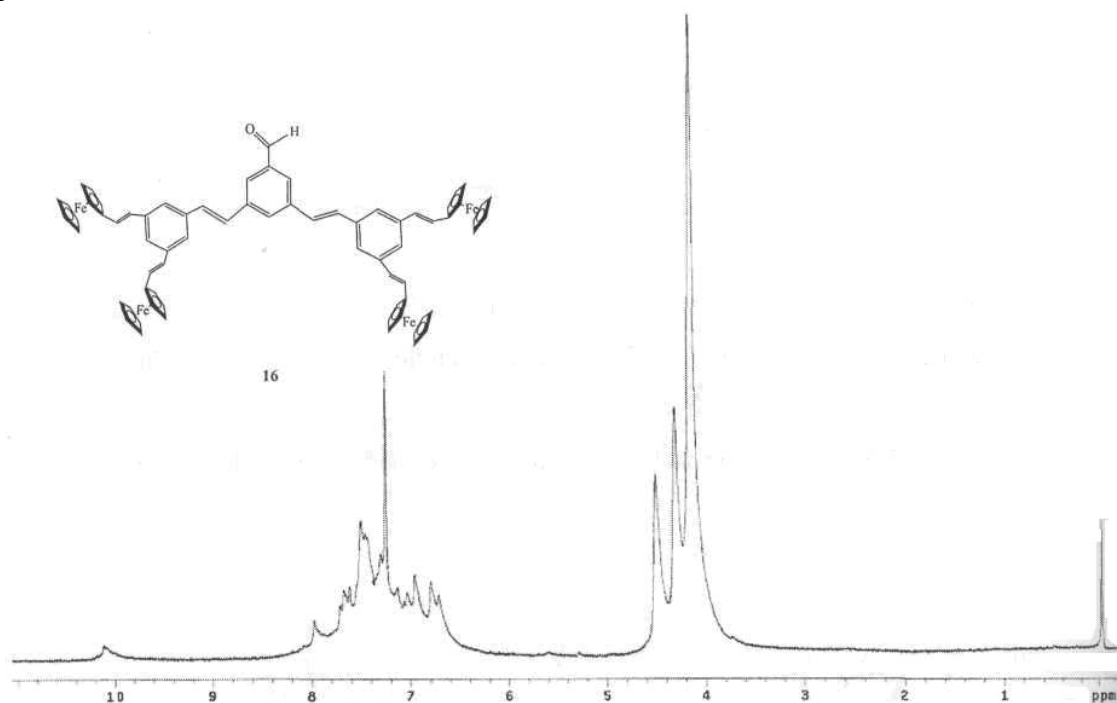
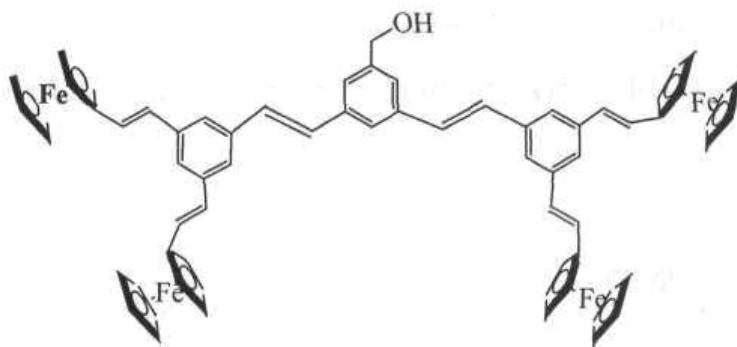


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 16 en CDCl_3

Una vez caracterizado el aldehído 16 en su totalidad, se procedió a efectuar la reducción para obtener el alcohol 17, la reacción se realizó con hidruro de aluminio y litio en THF seco.

Síntesis de metanol-bis(3,5 (*E, E*) estilil-di((*E, E*)vinilferrocenil)bencilo 17



Inicialmente el compuesto 17 fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de carbono trece, figura 19. En el espectro se puede observar a 65.3 ppm la señal del carbono del grupo C-OH, a 66.9 la señal de los carbonos del grupo C₅H₅, a 69.1 y 69.2 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos del grupo C₅H₄, a 83.2 ppm se observa la señal del carbono C_{ipso} del ferroceno, a 122.4, 124.9 y 125.7 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos, a 128.4, 128.5, 130.7 ppm se observan las señales de los carbonos vinílicos =CH₂ y =CH, a 132.0, 132.5, 132.9 y 133.1 ppm se observan las señales de los carbono C_{ipso} de los anillos aromáticos.

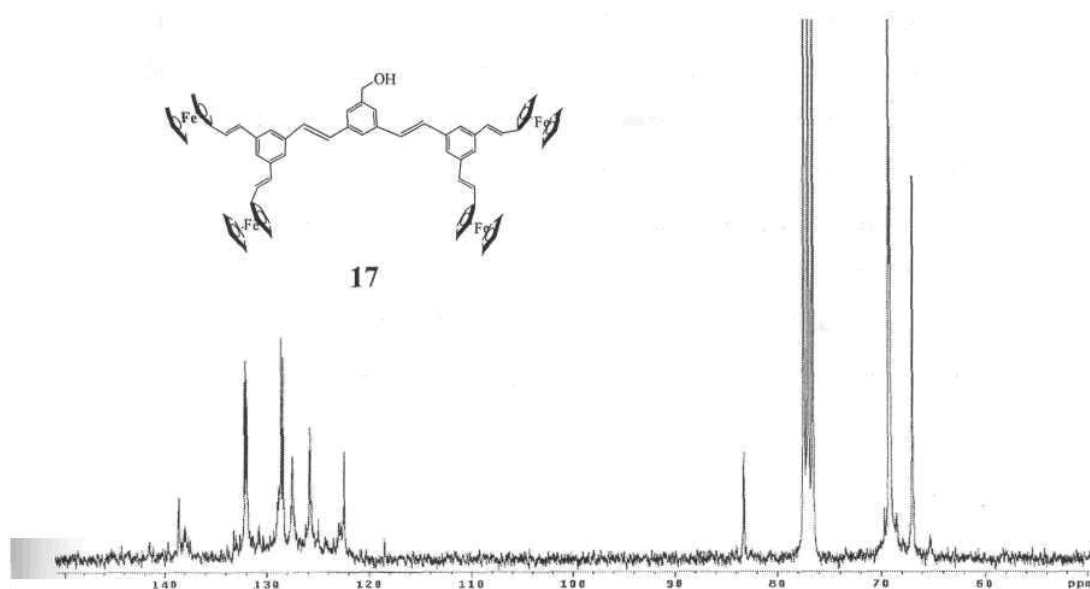
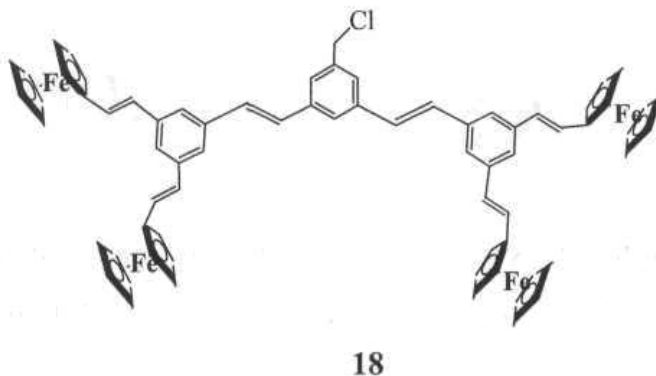


Figura 20. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 17 en CDCl₃.

Después de haber obtenido el compuesto 17, se realizó una reacción de cloración para obtener el compuesto 18, la cual ocurre por un mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica tipo S_N2 , como se mencionó anteriormente.

Síntesis de 1-clorometil-bis(3,5(E, E)-di((E, E) vinilferrocenil))bencílico 18



Las condiciones de reacción son idénticas a las realizadas para los compuestos clorados lineales de primera y segunda generación.

El compuesto 18 se caracterizó inicialmente por RMN 1H (figura 20), en el espectro se observa un singulete a 4.23 ppm que integra para veinte protones de los grupos C_5H_5 , a 4.43 y 4.62 ppm se observan dos singuletes correspondientes a los grupos C_5H_4 , a 4.81 ppm se observa un singulete que integra para dos protones del grupo CH_2-Cl , a 7.22 y a 7.46 ppm se observan dos dobletes que integran para cuatro protones cada uno, correspondientes a los grupos vinílicos $=CH$ unidos a los grupos ferrocenílicos con constantes de acoplamiento $J = 17.6$ Hz y $J = 17.8$ Hz, lo que indica que el compuesto presenta una isomería *trans*, también se observa un singulete a 7.26 ppm asignado a los cuatro protones de los grupos vinílicos unidos a los fenilos, a 7.46, 8.03, 7.33 8.18, 8.19 y 8.26 se observan dobletes asignados a los grupos fenilos con constantes de acoplamiento $J = 7.8$, $J = 7.6$, $J = 8.0$, $J = 7.0$ y $J = 7.0$ Hz. Además se observa un singulete a 8.3 ppm correspondiente al anillo aromático.

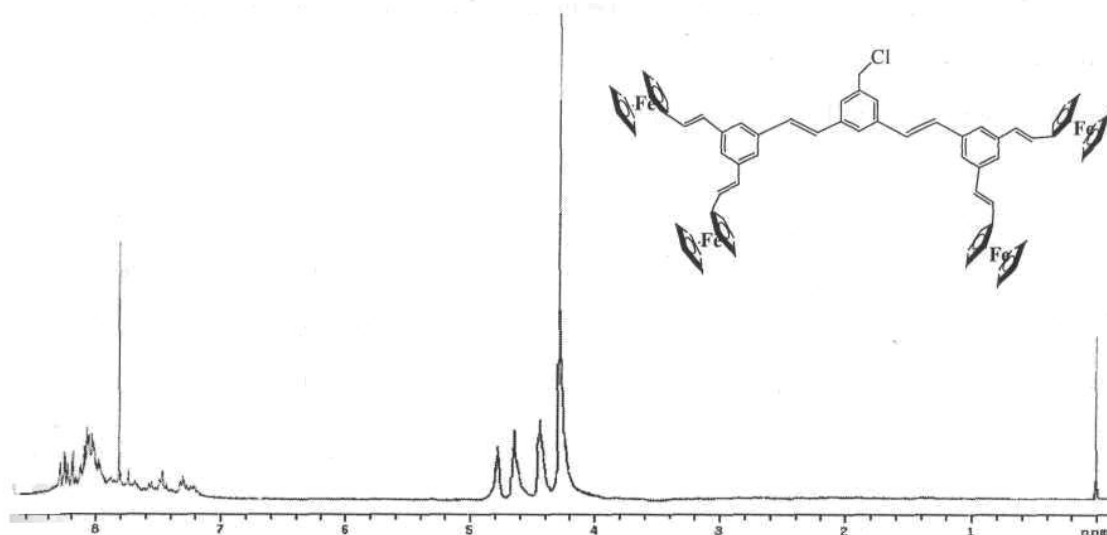


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **18** en CDCl_3 .

En la tabla 6 se presentan los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C de los dendrones ramificados de segunda generación; como se puede observar en la figura 21 la presencia de 8 grupos ferrocenílicos aumenta considerablemente la intensidad de las señales.

Tabla 6. Datos de RMN ^{13}C para los dendrones ferrocenílicos ramificados de segunda generación.

RMN ^{13}C	Dendrones ferrocenílicos ramificados de segunda generación (δ/ppm)	
	16	18
C_5H_4	66.9	69.1, 69.2
C_5H_5	69.2	66.9
$\text{CH}_2\text{-Cl}_2$	65.1	65.3
C_{ipso}	83.1	83.2
C=	128.3, 128.5, 128.6	128.4, 128.5, 130.7
Ar	125.2, 125.5, 130.0	122.4, 124.9, 125.7, 132.0
C_{ipso}	132.7, 132.9, 133.2	132.5, 132.9, 133.1
O=C-H	192.6	

Para el caso de los dendrones de segunda generación, los estudios de espectroscopia de ultravioleta mostraron la presencia de tres máximos de las bandas de adsorción para cada uno de los compuestos 16, 17 y 18. Se puede observar que el aldehido presenta tres bandas a 458. 314 y 248 nm, para el alcohol se repiten prácticamente las dos primeras bandas a 453 y 314 nm, y la banda que antes aparecía a 248 nm muestra un desplazamiento batocrómico hasta 266 nm, mientras que para el compuesto clorado aparecen bandas a 310, 266 y 233 nm, debido probablemente a que los grupos cloro son menos electroattractores que el grupo aldehido y se hace mas pronunciada la presencia de las bandas características de los grupos fenilos.

Tabla 7. Datos de UV para los compuestos 16, 17 y 18

Dendrones ferrocenílicos ramificados de segunda generación	
Compuesto	UV (nm)
16	459, 311, 254
17	453, 314, 266
18	310, 266, 233

Con base en los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear de protones, en donde se observan únicamente dos dobletes con constantes de acoplamiento $J = 16$ Hz para los protones vínilicos, se confirma que se obtiene solo el isómero *trans, trans, trans, trans, trans, trans* aunque también es posible la obtención de quince isómeros más. Sin embargo, todos los demás isómeros son poco probables por el impedimento estérico y por repulsiones tipo π - π de los dos grupos ferrocenílicos y fenílicos. Es decir, la síntesis del compuesto 16 es una síntesis estéreselectiva y la conformación del isómero se conserva para los compuestos 17 y 18

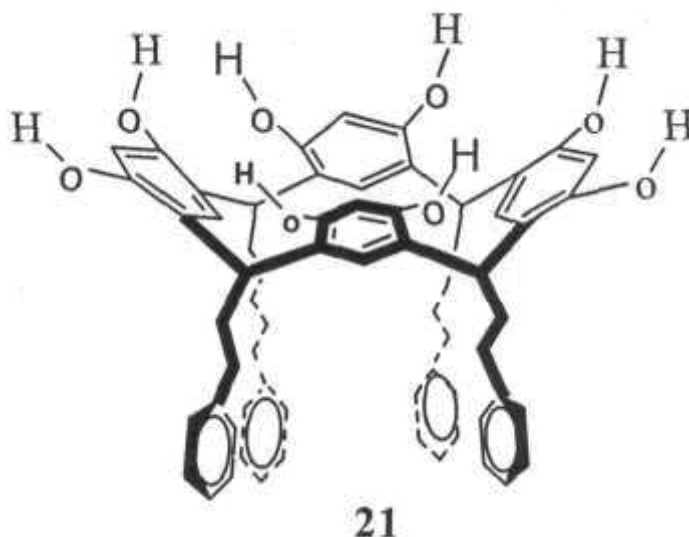
III.7. SÍNTESIS DE LOS RESORCINARENOS: MOLÉCULAS CENTRO 0 NÚCLEO

La síntesis de macrociclos con una conformación definida es y ha sido uno de los problemas a resolver por la química supramolecular ya que de esto depende el tener las cavidades de forma y tamaño necesarios para formar los complejos supramoleculares. En el presente trabajo de investigación desarrollamos la metodología para sintetizar macrociclos formados únicamente por cuatro unidades monoméricas con una conformación fija de "corona" con la cual consideramos que no tendríamos problemas de impedimentos estéricos para la obtención de los dendrímeros.

La síntesis de macrociclos se realizó a partir del resorcinol con aldehidos alifáticos y aromáticos (hexanal, dodecanal e hidrocinaldehído). Se ha reportado la obtención de diferentes conformeros durante la síntesis de los resorcinarenos. La conformación de los macrociclos en la síntesis de los resorcinarenos depende del tamaño o volumen del aldehido y de las condiciones de reacción como son la temperatura, el disolvente empleado, etc. En este trabajo, se utilizaron aldehidos de cadena larga para hacer la reacción estereoselectiva y así obtener solamente un estereoisómero, el *rccc*.

La síntesis del resorcinareno 21 se realizó de acuerdo con la metodología que continuación se describe:

Síntesis del macrociclo 21



Inicialmente se colocó el resorcinol 19 disuelto en etanol, posteriormente se adicionó el aldehido (hidrocinaldehído) 20 y finalmente se adicionó el ácido clorhídrico, la reacción se colocó en agitación constante y se monitoreo por cromatografía en capa

finalmente, una vez que finalizó la reacción se adicionó agua, se filtró y se secó, obteniéndose un producto de color café. Inicialmente el compuesto fue caracterizado por RMN de ^1H (figura 22), donde se observan a 2.57 y 2.95 ppm dos multipletes que integran para ocho protones cada uno correspondientes a los metilenos de las cadenas del metino puente, a 4.36 ppm se observa un triplete correspondiente a los protones del grupo metino puente con una constante de j acoplamiento $J = 7.2$ Hz, a 6.26 ppm se observa un singulete asignado a los protones en posición *orto* a los grupos hidroxilo, a 7.16 ppm se observa un multiplete correspondiente a los protones de los grupos fenilo, a 7.71 ppm se observa un singulete que integra para cuatro protones de las posiciones *meta* a los grupos hidroxilo y finalmente en 8.55 ppm se observa un singulete asignado a los protones de los grupos OH.

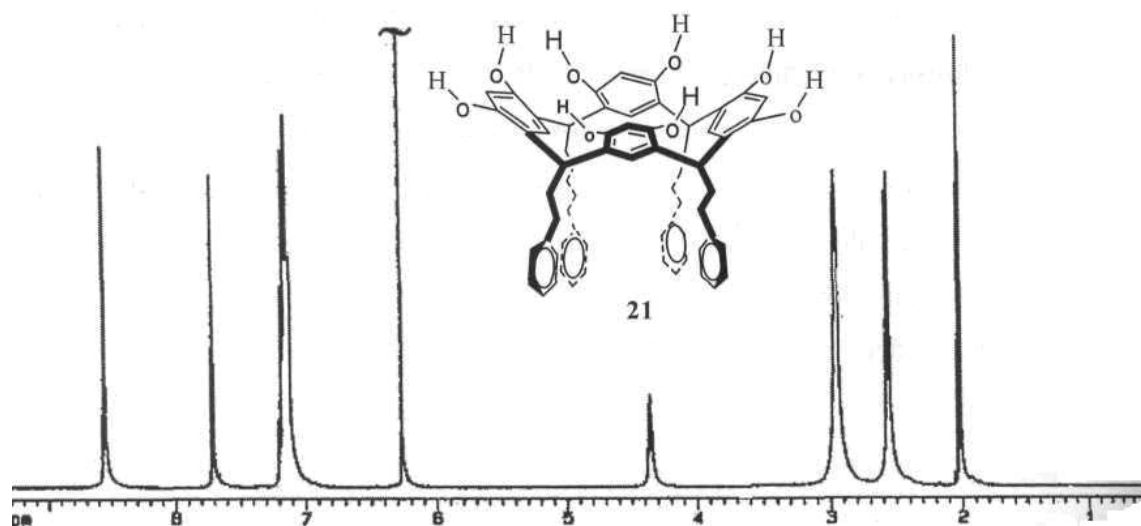


Figura 22. Espectro de RMN ^1H del compuesto 21.

Este compuesto también se caracterizó por espectroscopia de masas FAB⁺, observándose un pico a 904 m/z el cual corresponde a la masa esperada del compuesto 21.

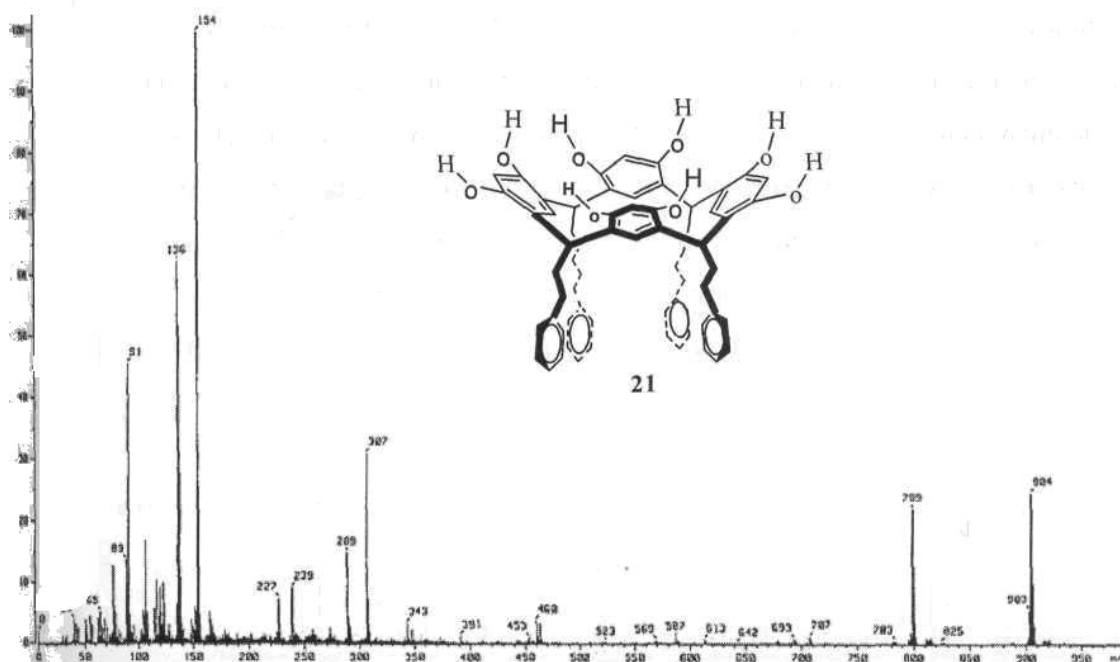
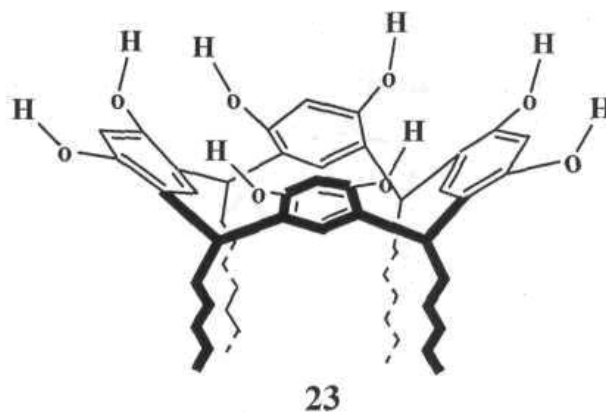


Figura 23. Espectro de masas FAB+ del compuesto 21.

La síntesis del resorcinareno 23 se realizó de acuerdo con la metodología descrita anteriormente, empleando resorcinol y hexilaldehído.

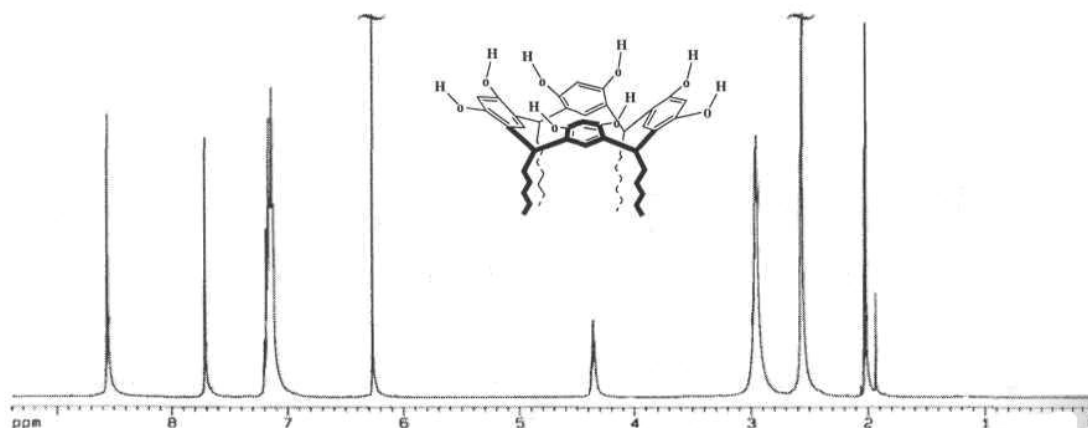
Síntesis del macrociclo 23



El compuesto 23 fue caracterizado por RMN ^1H (figura 23), en el espectro se observa a 0.88 ppm un triplete que integra para doce protones correspondientes a los protones metilo de las cadenas alifáticas con una constante de acoplamiento J - 6.9 Hz, a 1.27 ppm se observa un multiplete que integra para veinticuatro protones correspondientes a los metilenos de las cadenas alifáticas, también se observa un multiplete a 2.15 ppm que intrega para ocho protones correspondientes a los grupos metileno alfa, en 4.2 ppm se observa un triplete

que integra para cuatro protones correspondientes a los grupos metino puente con una constante de acoplamiento $J= 7.8$ Hz; a 6.29 y 7.08 ppm se observan dos singuletes que integran para cuatro protones cada uno asignados a los protones *orto* a los grupos hidroxilo y al protón *orto* a los grupos metino puente del anillo aromático, finalmente a 7.34 ppm se observa un singlete que integra para ocho protones correspondiente a los grupos OH..

Figura 24. Espectro de RMN ^1H del compuesto 23



En el espectro de infrarrojo, la banda más importante se observa a 3250 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de los grupos hidroxilos. En el espectro de masas FAB^+ se observa un pico a 768 m/z correspondiente a la masa del compuesto 23 (figura 25).

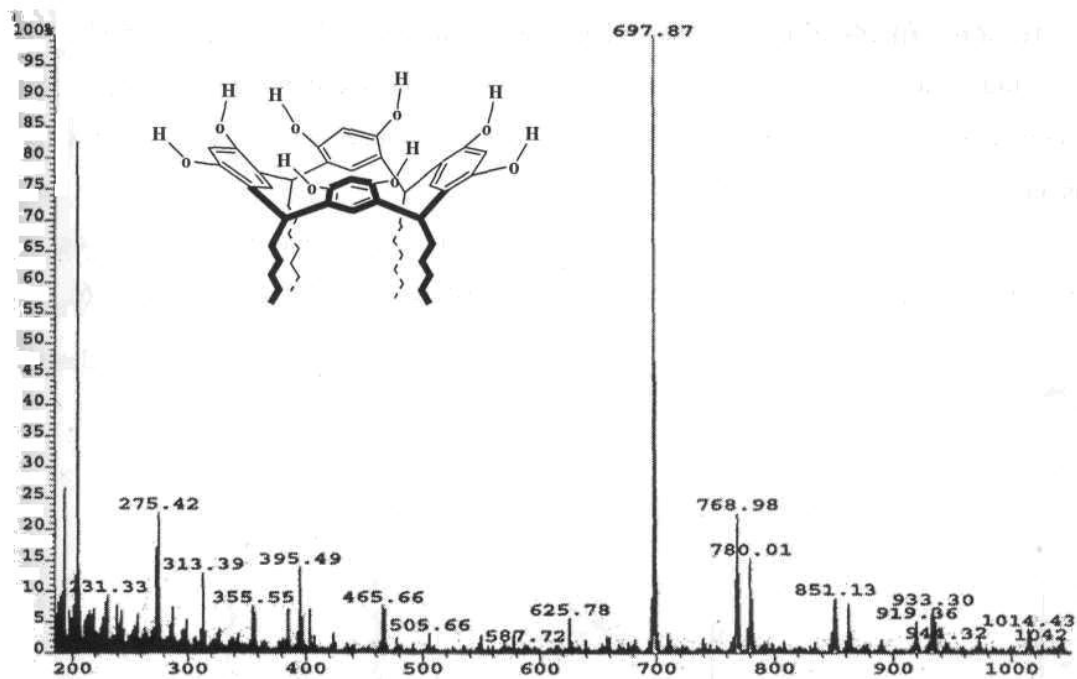
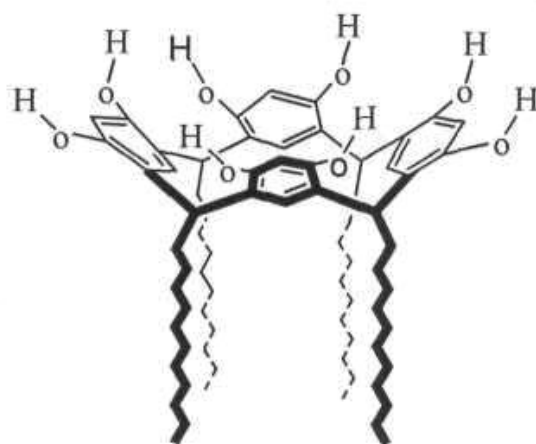


Figura 25. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto 23.

La síntesis del resorcinareno 25 se realizó de acuerdo con la metodología descrita anteriormente, empleando resorcinol y dodecilaldehido como materias primas.

Síntesis del macrociclo 25



25

En el espectro de RMN ¹H del compuesto 25, a 0.88 ppm se observa un triplete que integra para doce protones correspondientes a los protones de los grupos metilo con una constante de acoplamiento *J*- 5.7 Hz, en la región de 2.5 a 2.21 ppm se observa un multiplete correspondiente a los protones de los grupos metilenos de las cadenas alifáticas, a 4.30 ppm se observa un triplete asignado a los grupos metino puente con una constante de acoplamiento

$J = 7.8$ Hz, a 6.12 ppm observamos un singulete asignado a los protones en posición *orto* a los grupos hidroxilo, a 7.21 ppm se observa otro singulete correspondiente a los protones en posición *meta* a los grupos hidroxilo y finalmente se observa a 9.54 ppm un singulete asignado a los protones de los grupos OH.

La formación del macrociclo 25 se comprobó mediante espectrometría de masas FAB⁺, en el espectro se observa la señal del pico ion molecular a 1104 m/z (figura 26).

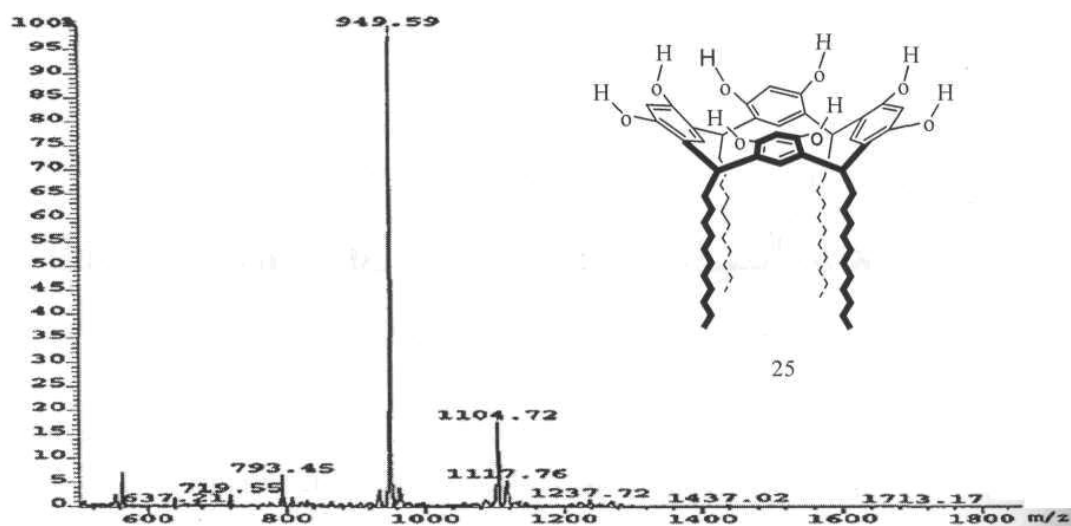


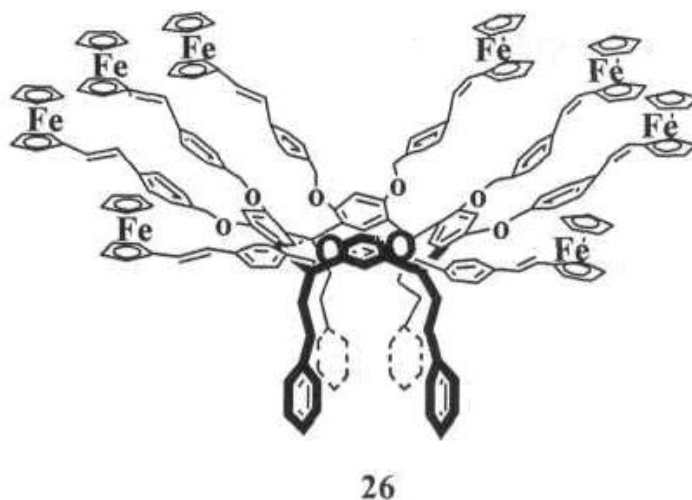
Figura 26. Espectro de masas FAB⁺, del compuesto 25.

Con base en los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear de protones RMH ¹H, en donde se observa un solo triplete a 4.3 ppm asignado a los cuatro grupos metino de unión, así como un solo singulete a 8.5 ppm correspondiente a los ocho grupos hidroxilos del resorcinareno, se confirma la estereoselectividad de la reacción en donde se obtiene un solo isómero el *rccc*.

III.8. SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS LINEALES DE PRIMERA GENERACIÓN

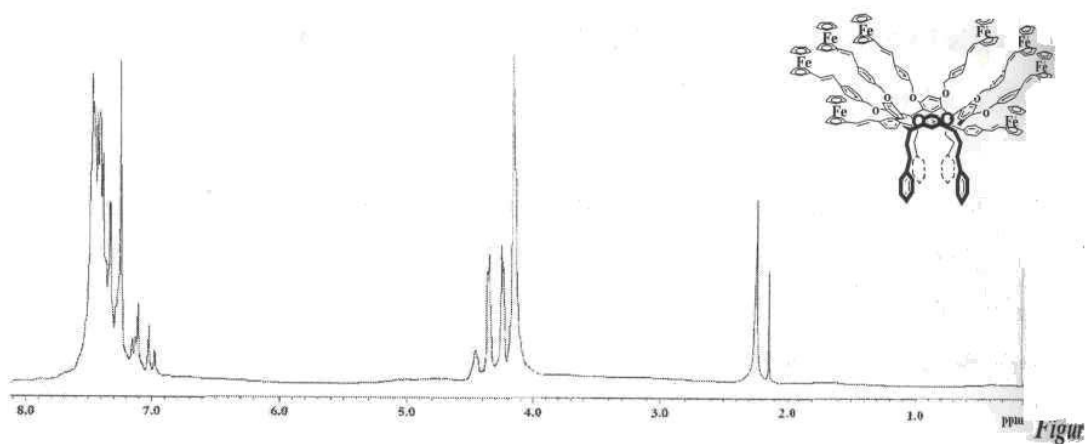
Una vez sintetizados y caracterizados los dendrones lineales de primera generación así como los resorcinarenos, se realizó la síntesis de los resorcinaren-dendrimeros de primera generación mediante la reacción de Williamson.

Síntesis del dendrimer 26



El dendrimer 26 se obtuvo por la reacción del 1-(clorometil)-((E)-4-vinilferrocenil)benceno 6 y el macrociclo 21 de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo anterior.

Inicialmente el dendrimer 26 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (figura 27) se observan a 2.15 y 2.30 ppm dos señales anchas que integran cada una para ocho protones metilenos de la cadena etilfenilo, a 4.11 ppm se observa un singulete que integra para cuarenta protones asignados al grupo C_5H_5 , a 4.35 y 4.44 ppm se observan dos singuletes que integran cada uno para dieciséis protones asignados al grupo C_5H_4 , a 5.10 ppm se observa una señal ancha que integra para dieciséis protones que corresponden al grupo -O-CH_2 y a 4.60 ppm se observa una señal que integra para cuatro protones del grupo CH , a 6.85 y 7.05 ppm se observan dos señales dobles que integran para dieciséis protones vinílicos, así como una señal ancha que va de la región de 7.25 a 7.70 ppm que integra para sesenta hidrógenos asignados a los grupos aromáticos.



a 27. Espectro de RMN ¹H del compuesto 26.

En la figura 28 se muestra el espectro de masas por MALDI-TOF del compuesto 26 en donde se puede observar el ion molecular a 3304 m/z correspondiente a la masa esperada.

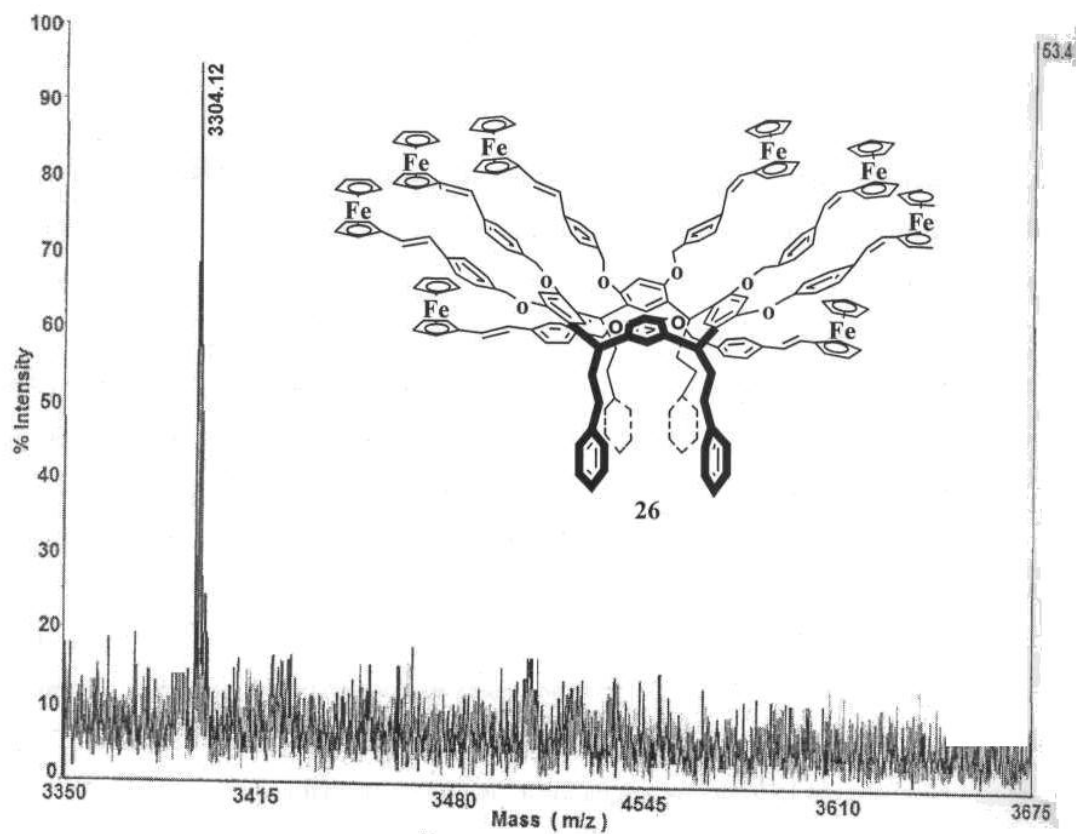
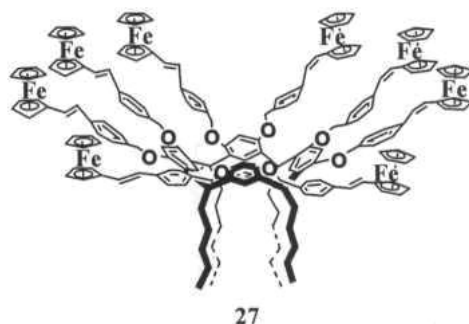


Figura 28. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto 26.

Síntesis del dendrímero 27

El dendrímero 27 se obtuvo por la reacción del 1-(clorometil)-((E)-4-vinilferrocenil)benceno 6 y el macrociclo 23 de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo anterior.



Inicialmente el dendrímero 27 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética de protón (figura 29) se observa a 0.89 ppm un triplete que integra para doce protones correspondientes a los grupos CH_3 de la cadena alifática, a 1.15 ppm se observa una señal ancha que integra para veintiocho protones asignados a las cadenas alifáticas, de igual manera se observa una señal ancha a 1.78 ppm asignada a los grupos metilenos restantes de las cadenas alifáticas, a 4.13 ppm se observa un singulete que integra para cuarenta protones asignados al grupo C_5H_5 , a 4.29 ppm y a 4.45 ppm se observan dos singuletes que integran para dieciséis protones cada uno asignados al grupo C_5H_4 , a 4.70 ppm se observa un singulete que integra para cuatro protones del grupo metino CH , a 5.10 ppm se observa una señal ancha que integra para dieciséis protones correspondientes a los grupos $-\text{O}-\text{CH}_2$, a 6.70 y 6.89 ppm se observan dos dobletes que integran para ocho protones cada uno asignados a los protones vinílicos con constantes de acoplamiento de $J = 16.2$ Hz y $J = 15.0$ Hz, finalmente se observa una señal ancha que va de la región de 7.00 a 7.60 ppm que integra para cuarenta hidrógenos asignados a los grupos aromáticos.

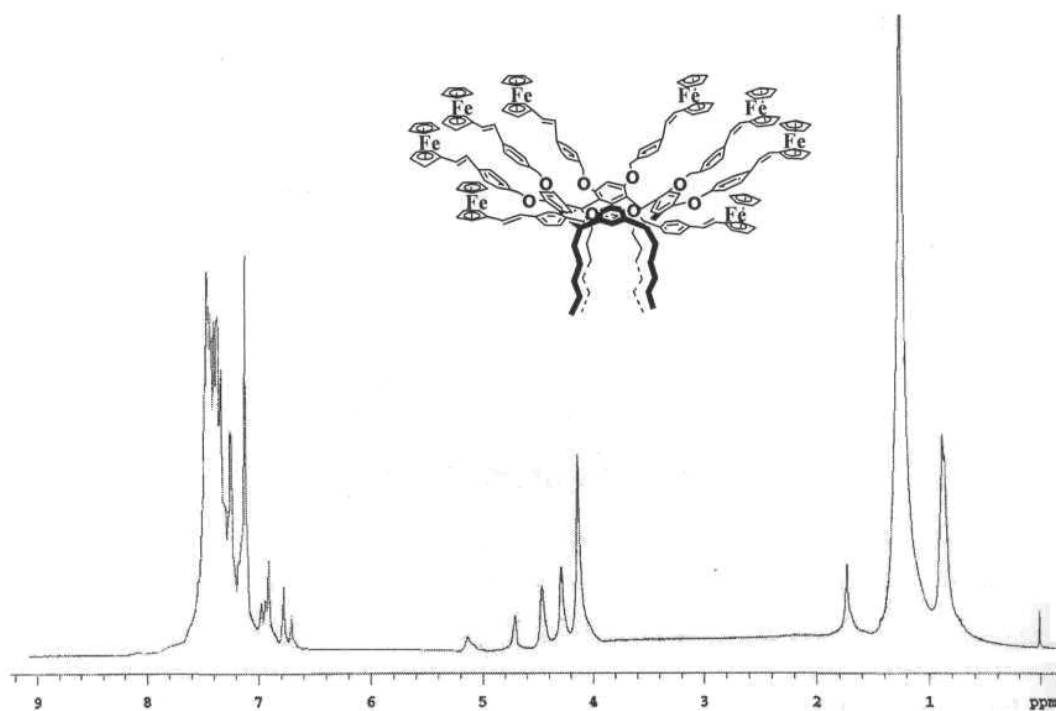


Figura 29. Espectro de RMN ^1H del compuesto 27.

En el espectro de masas (figura 30) realizado por MALDI-TOF se puede observar el ion molecular a 3168 m/z correspondiente a la masa del dendrímero 27.

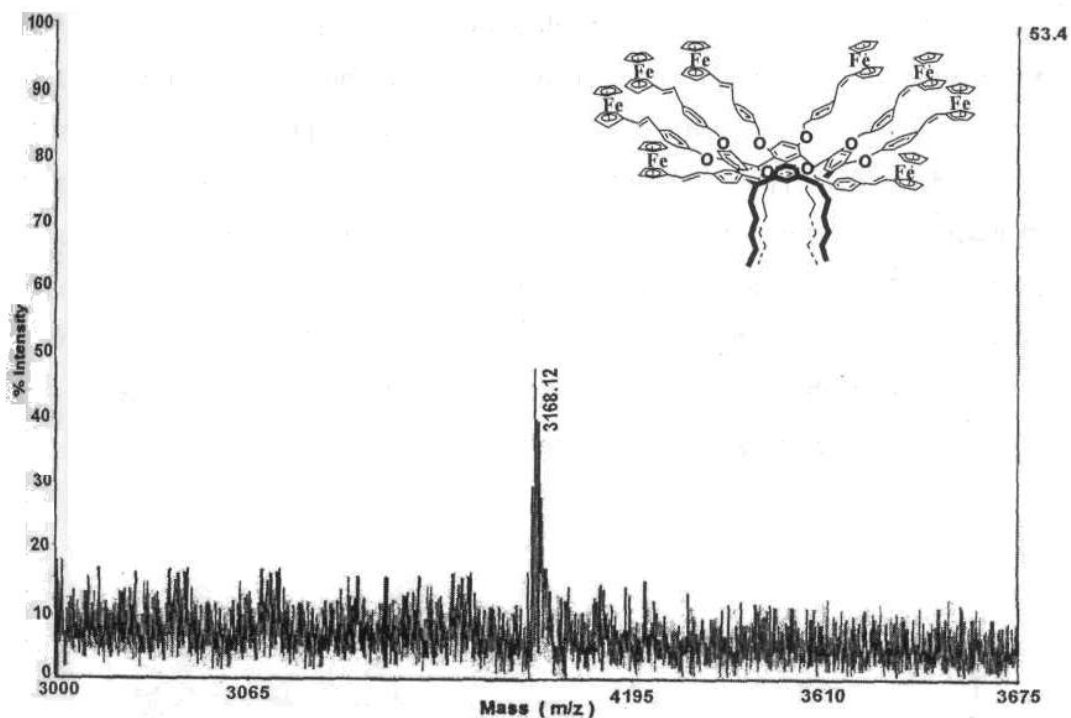
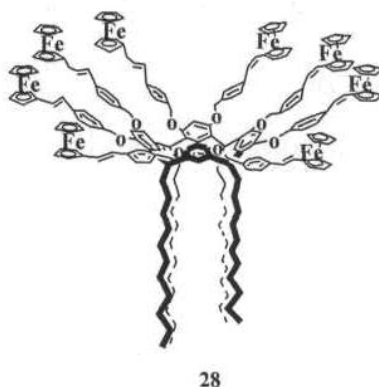


Figura 30. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto 27.

Síntesis del dendrimer 28

La síntesis del dendrimer 28 se efectuó siguiendo la misma metodología reportada para los dendrímeros 26 y 27.



Inicialmente el dendrimer 28 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética de protón (figura 31) se observa a 0.88 ppm un triplete correspondiente a los grupos CH_3 de las cadenas alifáticas, a 1.32 ppm se observa una señal ancha que integra para ochenta protones asignados a los metilenos de las cadenas

alifáticas. a 3.95 ppm se observa un singulete que integra para cuarenta protones asignados al grupo C_5H_5 , a 4.10 y 4.25 ppm se observan dos singuletes que integran para dieciséis protones cada uno asignados al grupo C_5H_4 , a 4.45 ppm se observa un singulete que integra para cuatro protones correspondientes a los grupos metino CH, a 4.75 ppm se observa una señal ancha que integra para dieciséis protones correspondientes a los grupos $-O-CH_2$, a 6.60 y 6.75 ppm se observan dos dobletes que integran cada uno para ocho protones asignados a los protones vinílicos, finalmente se observa una señal ancha en la región que va de 6.90 a 7.30 ppm que integra para cuarenta hidrógenos asignados a los grupos aromáticos.

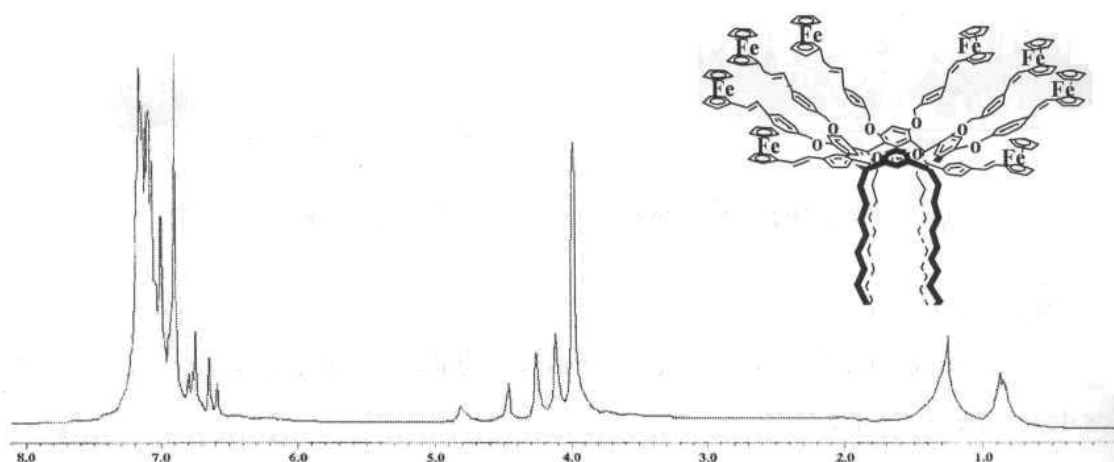


Figura 31. Espectro de RMN 1H del compuesto 28.

En el espectro de masas (figura 32) realizado por MALDI-TOF se puede observar el ion molecular a 3504 m/z correspondiente a la masa del dendrímtero 28.

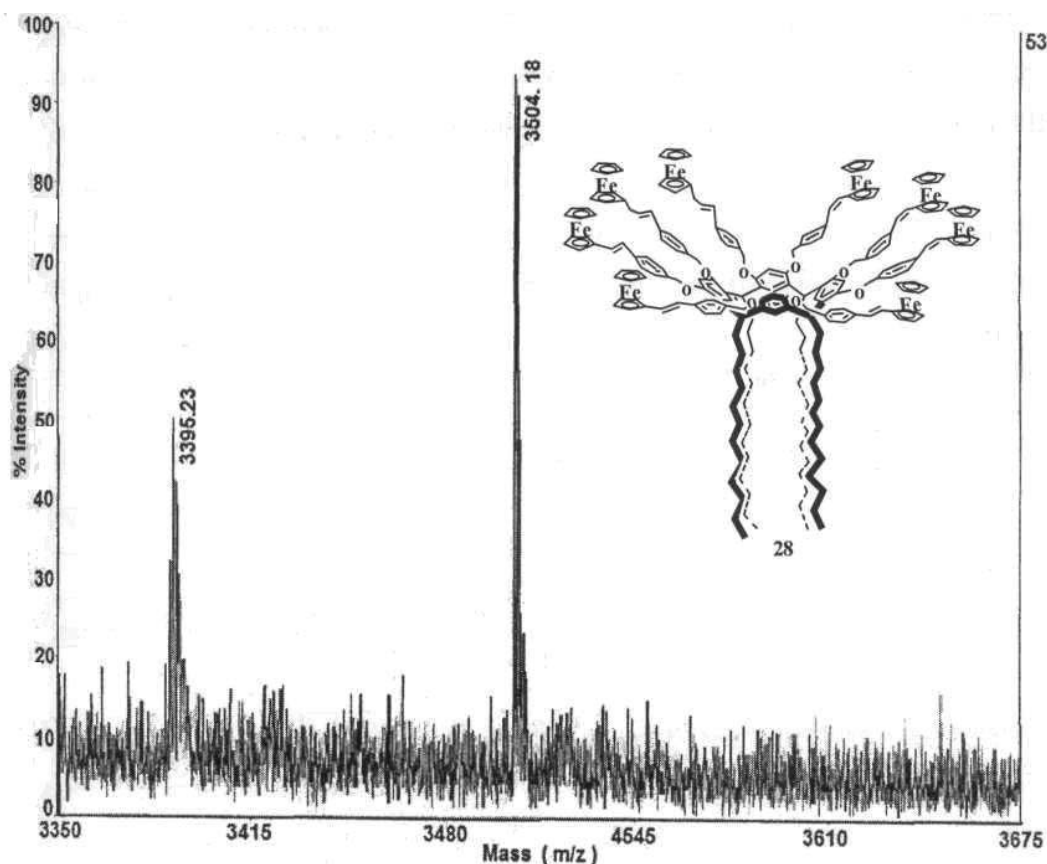


Figura 32. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto 28.

Los desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^{13}C de los dendrímeros de primera generación lineales se muestran en la tabla 8. En donde se pueden observar inicialmente una señal de gran importancia que se encuentra a 40 ppm. Esta señal nos confirma la presencia de un grupo metino del resorcinaren-dendrimero. Las señales características de los grupos ferrocenílicos se encuentran a 66 y 69 ppm y el carbono ipso a 83 ppm. Finalmente otra de las señales características de los sistemas π -conjugados son los sistemas vinílicos que se encuentran en la región que va de 127-128 ppm.

Tabla 8. Datos de RMN ¹³C para los dendrímeros lineales de primera generación.

RMN ¹³ C	Dendrímeros lineales de primera generación (δ/ppm)		
	26	27	28
CH ₃		14.1	14.0
CH ₂	34.6, 34.8	22.6, 29.6, 31.9,	22.5, 29.6, 31.9,
CH	40.5	40.5	40.5
C ₅ H ₄	66.8	66.8	66.8
C ₅ H ₄	69.1		
C ₅ H ₅	69.9	69.1	69.1
O-CH ₂	70.0	70.0	67.1
C _{ipso}	83.2	83.2	83.2
C=	127.5	127.2	128.2
Ar	101.3, 125.7, 128.1, 136.1	101.5, 125.0, 125.7, 129.2	125.7, 132.0
C _{ipso}	137.0, 142.2, 154.1,	130.0, 135.8, 140.5	130.8, 132.7, 137.2, 140.4,
C _{Ar-O}	160.2	160.9	160.7

En el espectro de ultravioleta de los dendrímeros 26-28 (tabla 9), se observa que para el compuesto 26 aparecen dos señales anchas a 301 y 244 nm., mientras que para el dendrímero con cinco carbonos alifáticos en la parte inferior del centro se observan tres bandas a 311, 266 y 244 nm y cuando se aumenta el número de carbonos alifáticos hasta C₁₁ las bandas se ven desplazadas hasta 445, 311 y 245 nm, esto puede estar unido con el número de grupos electrodonadores como lo son los carbonos alifáticos.

Tabla 9. Datos de UV para los compuestos 26, 27 y 28.

Dendrímeros lineales de primera generación	
Compuesto	UV (nm)
26	301, 244
27	311, 266, 244.
28	445, 311, 245

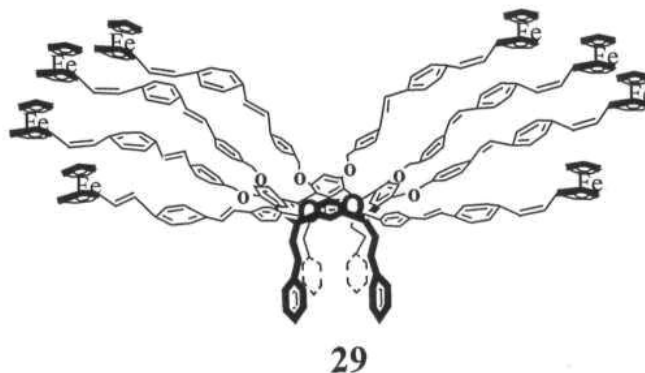
Con base a los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear de protones y carbono trece podemos concluir que los centro de los resorcinaren-dendrimeros conservan su conformación de corona *reca* y que los brazos dendríticos formados por los sistemas π -conjugados de oligofenilenvinileno también conservan su isomería *trans*.

Además también se puede concluir que conforme se aumenta la cadena alifática en los resorcinaren-dendrimeros se observa un desplazamiento batocrómico en los espectros de ultravioleta.

III.9. SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS LINEALES DE SEGUNDA GENERACIÓN

Síntesis del dendrímero 29

La síntesis del dendrímero 29 se efectuó siguiendo la misma metodología reportada para los dendrimeros de primera generación.



Inicialmente el dendrímero 29 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética de protón (figura 33) se observan a 2.10 y 2.25 ppm dos señales anchas que integran cada una para ocho protones metilenos de las cadenas etilfenilo, a 3.55 ppm se observa una señal ancha que integra para cuarenta protones asignados a los grupos C_5H_5 , a 3.7 y 3.9 ppm se observan dos señales anchas que integran cada una para dieciséis protones asignados al grupo C_5H_4 , 4.15 ppm se observa una señal ancha correspondiente a los cuatro protones del grupo metino CH, 4.60 ppm se observa una señal ancha que integra para dieciséis protones del grupo-O- CH_2 , a 6.95 y 7.15 ppm se observan dos señales

dobles que integran cada una para dieciséis protones vinílicos, finalmente se observa una señal ancha de 7.16 a 7.96 ppm que integra para noventa y dos hidrógenos asignados a los grupos aromáticos.

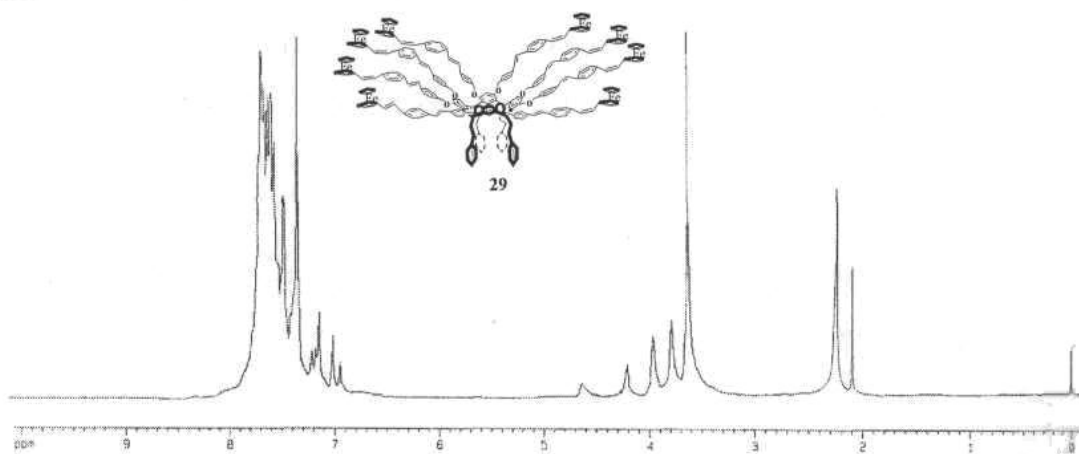


Figura 33. Espectro de RMN ^1H del compuesto 29.

En el espectro de masas (figura 34) realizado por electro espray se puede observar el ion molecular a 4120 m/z correspondiente a la masa del dendrímero 29.

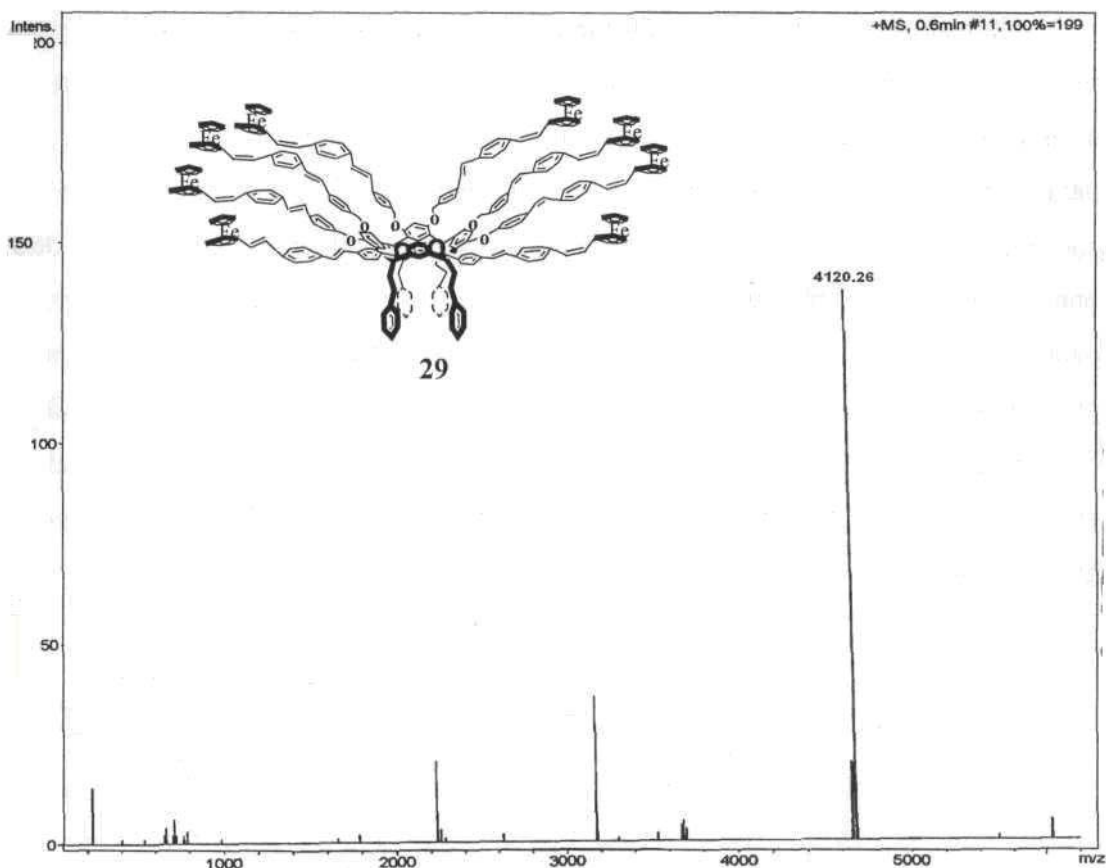
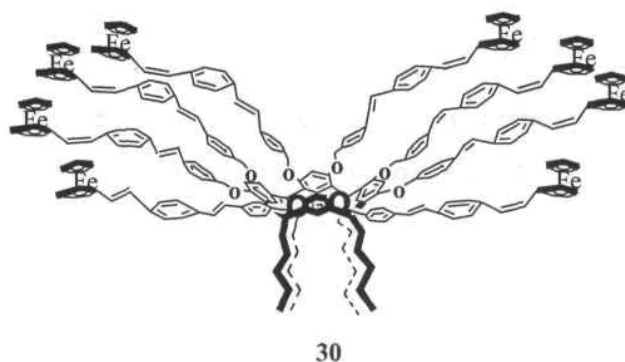


Figura 34. Espectro de masas electro spray del compuesto 29.

Síntesis del dendrímero 30

La síntesis del dendrímero 30 se efectuó siguiendo la misma metodología reportada para los dendrímeros de primera generación.



Inicialmente el dendrímtero 30 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética de protón (figura 35) se observa a 0.89 ppm un triplete correspondiente a los grupos CH_3 de la cadena alifática, a 1.10 ppm se observa una señal ancha que integra para treinta y dos protones asignados a las cadenas alifáticas, A 2.2 ppm se observa una señal ancha que integra para cuatro protones del grupo metino CH, en la región que va de 3.5 a 4.1 ppm se observa una señal ancha que integra para cuarenta protones asignados al grupo C_5H_5 para dieciséis protones correspondientes a los grupos $-\text{O}-\text{CH}_2$ y para treinta y dos protones del grupo C_5H_4 , a 7.05 y 7.30 ppm se observan dos señales dobles que integran cada una para dieciséis protones asignados a los grupos vinílicos, finalmente se observa una señal ancha que va de la región de 7.50 a 8.20 ppm que integra para setenta y dos hidrógenos asignados a los grupos aromáticos.

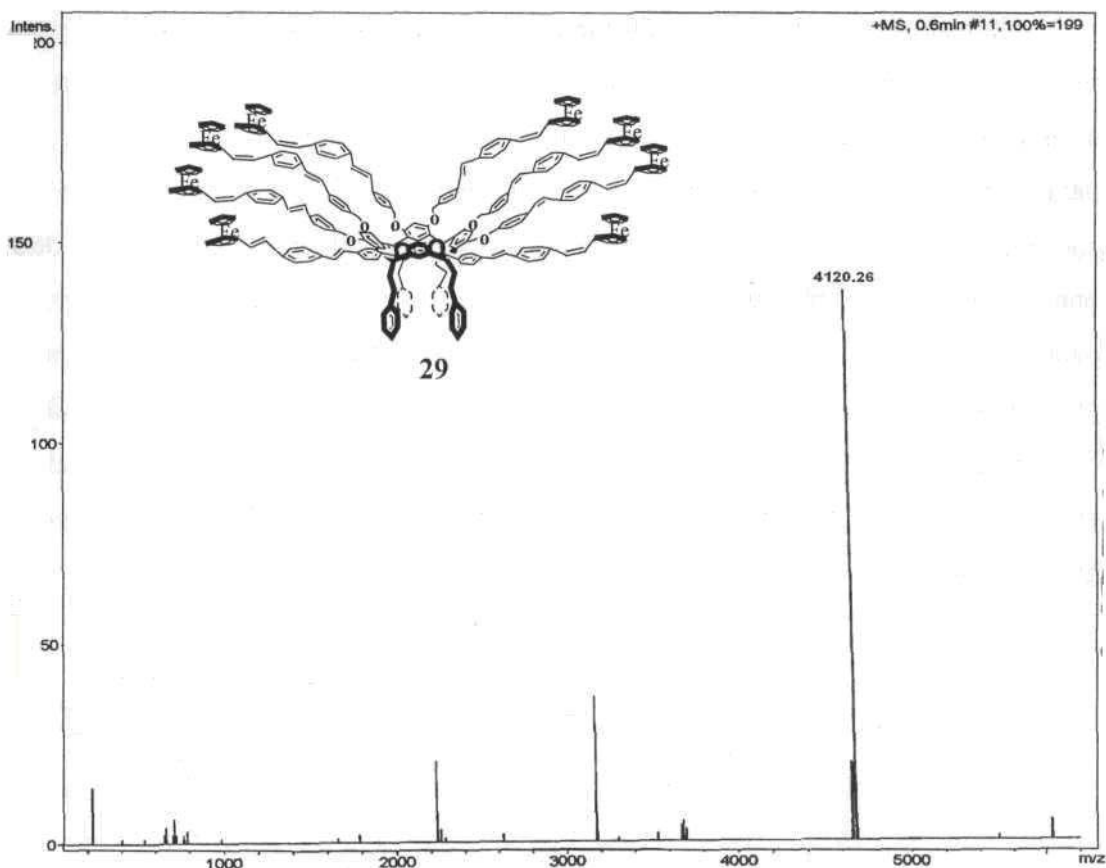


Figura 34. Espectro de masas electro spray del compuesto 29.

En el espectro de masas (figura 36) realizado por electro spray se puede observar el ion molecular a 3884 m/z correspondiente a la masa del dendrímtero 30.

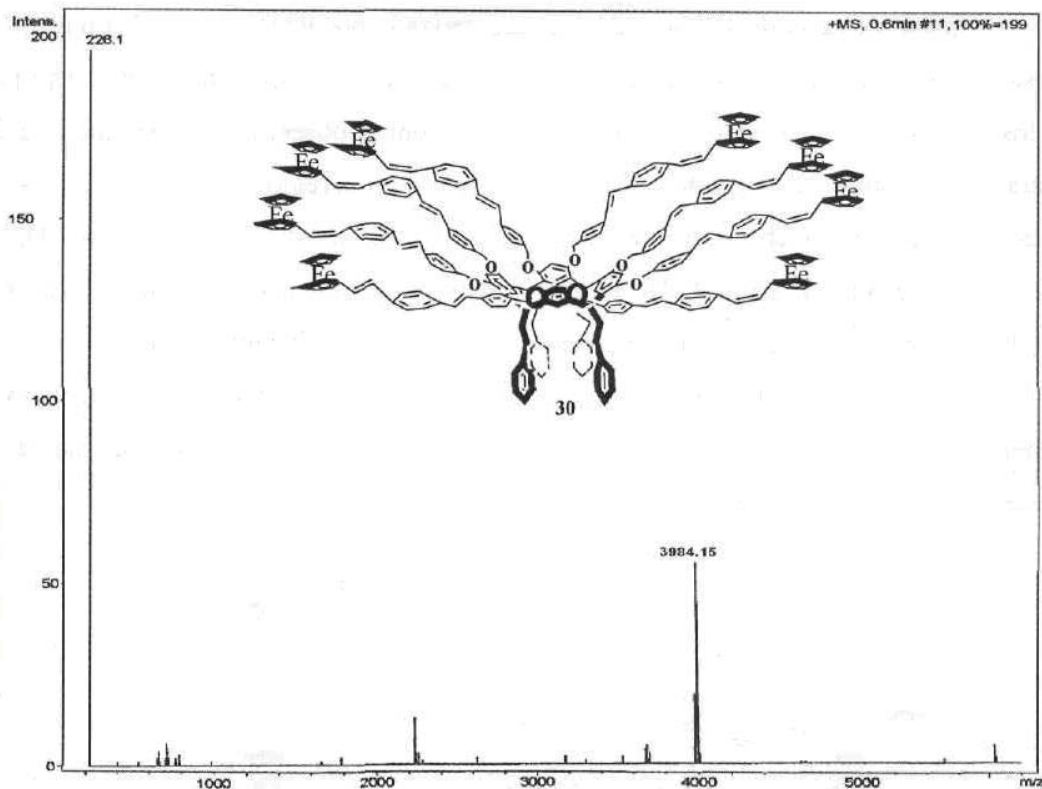
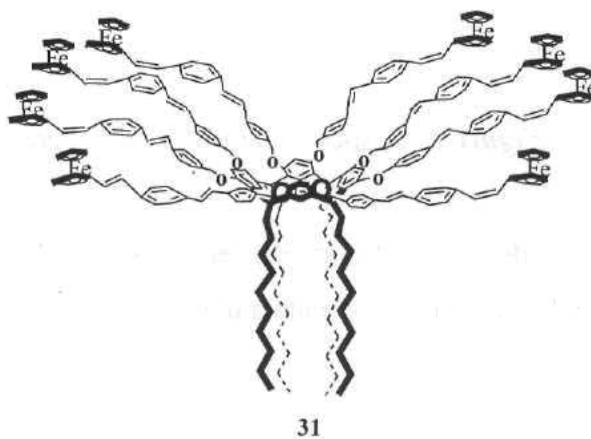


Figura 36. Espectro de masas electro espray del compuesto 30.

Síntesis del dendrímico 31

La síntesis del dendrímico 31 se efectuó siguiendo la misma metodología reportada para los dendrímicos anteriores.



Inicialmente el dendrímico 31 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética de protón (figura 37) se observa a 0.87 ppm un triplete correspondiente a los grupos CH_3 de las cadenas alifáticas, a 1.10 ppm se observa una señal ancha que integra para ochenta protones asignados a la cadena alifática, en la región que va de 3.30 a 4.0 ppm se observa una señal ancha que integra para cuatro protones del grupo metino CH , cuarenta protones asignados al grupo C_5H_5 , treinta y dos protones asignados al grupo C_5H_4 y dieciséis protones correspondientes a los grupos $-\text{O}-\text{CH}_2$, a 7.0 y 7.20 ppm se observan dos señales dobles que integran cada una para dieciséis protones asignados a los grupos vinílicos, finalmente se observa una señal ancha en la región que va de 7.30 a 7.90 ppm que integra para setenta y dos hidrógenos asignados a los grupos aromáticos.

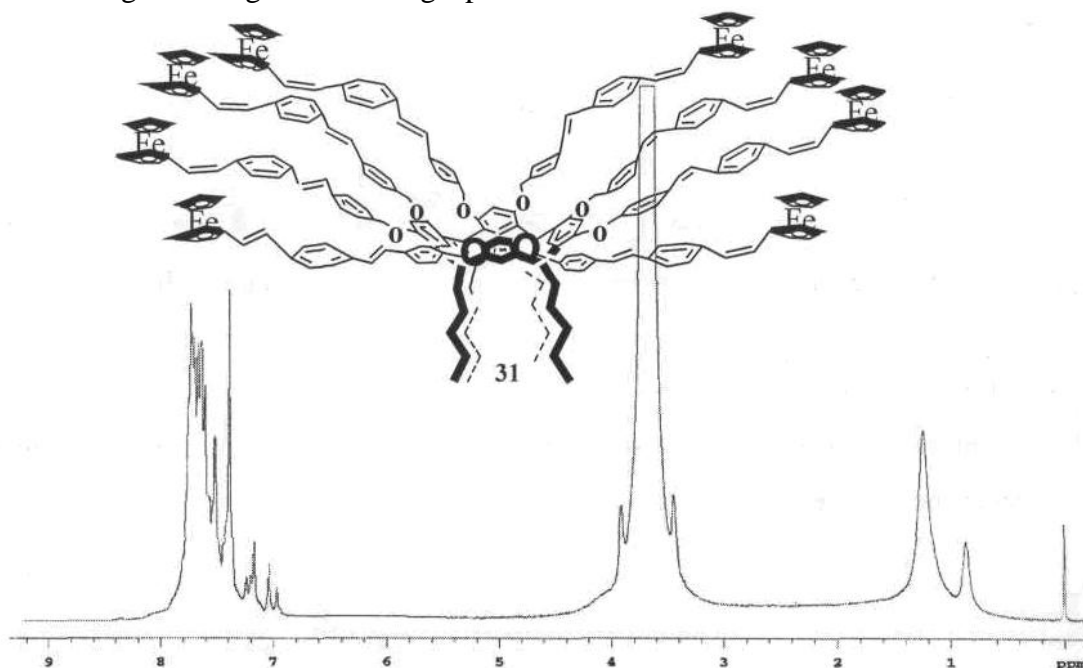


Figura 37. Espectro de RMN ^1H del compuesto 31.

En el espectro de masas (figura 38) realizado por electro spray se puede observar el ion molecular a 4104 m/z correspondiente a la masa del dendrímico 31.

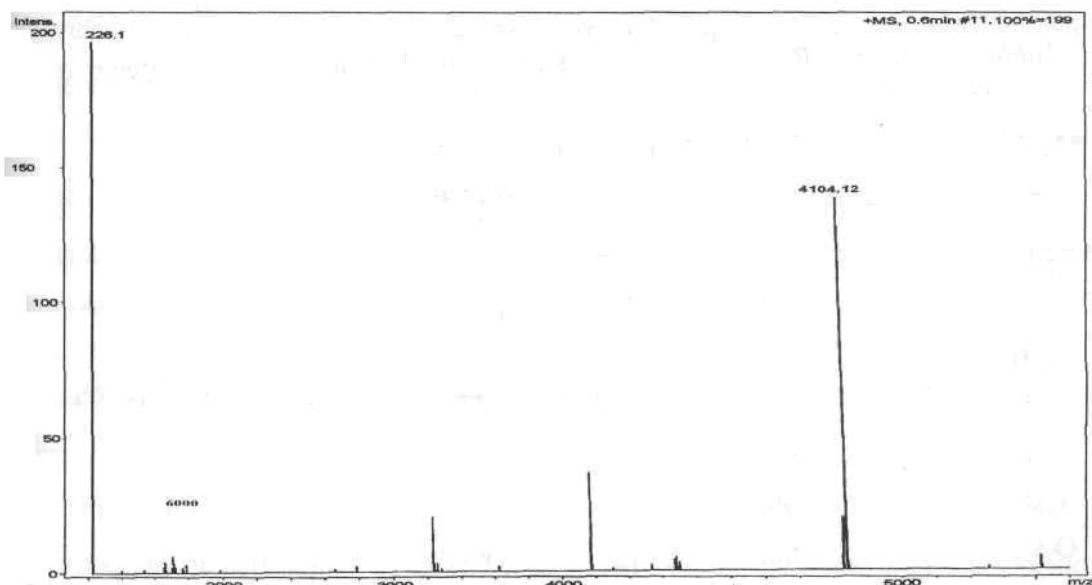


Figura 38. Espectro de masas electro spray del compuesto 31.

Los desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^{13}C de los dendrímeros de segunda generación lineales se muestran en la tabla 10. En donde se puede observar inicialmente una señal de gran importancia que se encuentra ahora desplazada de 29.0 a 33.0 ppm. Esta señal nos confirma la presencia de un grupo metino del resorcinaren-dendrimero. Las señales características de los grupos ferrocénlicos de 65 a 69 ppm y el carbono ípso a 72 ppm. Y finalmente otra de las señales características de los sistemas Ti-conjugados son los sistemas vinílicos los cuales se encuentran a 128-129 ppm.

Tabla 10. Datos de RMN ^{13}C para los dendrímeros lineales de segunda generación.

RMN ^{13}C	Dendrímeros lineales de segunda generación (δ/ppm)		
	29	30	31
CH ₃		13.8	13.8
CH ₂	34.2	22.4, 29.4,	22.4
CH	31.5	33.5	29.4
C ₅ H ₄	65.3	69.0	69.0
C ₅ H ₄	69.0		
C ₅ H ₅	69.8	69.9	69.9
O-CH ₂	69.3	67.2	67.2
C _{ipso}	72.3	72.3	72.3
C=	128.0, 129.6	128.7, 129.9,	128.3, 129.6
Ar	124.2, 132.0	124.2, 126.2, 129.2	124.2, 126.2, 129.2
C _{ipso}	130.0, 133.0, 139.8, 140.5	133.0, 139.8, 140.5	132.7, 140.8, 143.5
C _{Ar-O}	160.7	160.6	159.6

En el espectro de ultravioleta de los dendrímeros 29-31 (tabla 11), se observan dos señales anchas para los tres resorcinaren-dendrímeros a 322 y 245 nm.

Tabla 11. Datos de UV para los compuestos **29**, **30** y **31**.

Dendrímeros ferrocenílicos lineales de segunda generación	
Compuesto	UV (nm)
29	323, 244
30	322, 245
31	322, 245

Con base a los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear de protones y carbono trece podemos concluir que los centros de los resorcinaren-dendrímeros conservan su

conformación de corona *reca* y que los brazos dendríticos formados por los sistemas π -conjugados de tipo oligofenilvinilideno también conservan su isomería *trans*.

Además también se puede concluir que tanto los sistemas alifáticos como los sistemas π -conjugados en los resorcinaren-dendrimeros ya no cambian las propiedades de absorción y prácticamente no se observa ningún desplazamiento en los espectros de ultravioleta.

11.10 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

Por otra parte los sistemas π -conjugados presentan transferencia de electrones y era de gran importancia determinar si existía esta transferencia entre los brazos dendríticos y el centro del dendrimeros pero aun era más importante determinar la contribución en esta intercomunicación de los grupos terminales, es decir de los ferrocenos.

Las propiedades electroquímicas analizaron mediante voltametría cíclica. La voltametría cíclica fue iniciada con un potencial de circuito abierto (E_{ocp}). El potencial de barrido fue realizado en dirección positiva y en dirección negativa. Los experimentos crono amperométricos de una etapa se realizaron con potencial de circuito abierto con un potencial variable E_i , usando un pulso amplio de 3 segundos.

Los estudios de doble etapa crono amperométrica (CA), fueron realizados a partir de una primera etapa de potencial $E_i=0.4 \text{ VFc/Fc}^+$ y una segunda etapa de potencial variable $E_2= (-0.1 \text{ a } 0.36 \text{ VFc/Fc}^+)$. Cada etapa tuvo una duración de 3 segundos.

Todos los potenciales son reportados para el par redox Fc/Fc^+ de acuerdo a la IUPAC. Aunque la respuesta positiva iR fue compensada durante el experimento, se observaron valores altos de la separación pico a pico (debido a la alta resistencia de las soluciones de CHCl_3), Los valores de ΔE_p para el par redox Fc/Fc^+ fueron de 0.140 v (velocidad de barrido= 0.10 Vs^{-1}).

La voltametría cíclica (CV) típica del compuesto 26 se observa en la figura 39, cuando el potencial de barrido se inicia en dirección positiva se observa una señal de oxidación I_a , Después del barrido inverso se detecta una señal de reducción I_c . Un potencial coulométrico es controlado con un potencial mas positivo E_{pa} (0.36 V/Fc-Fc^+) que establece la

oxidación de ocho electrones por molécula, atribuida a cada unidad de ferroceno. Un solo proceso de oxidación sugiere que no hay comunicación electrónica entre los sitios metálicos en la estructura del compuesto 26.

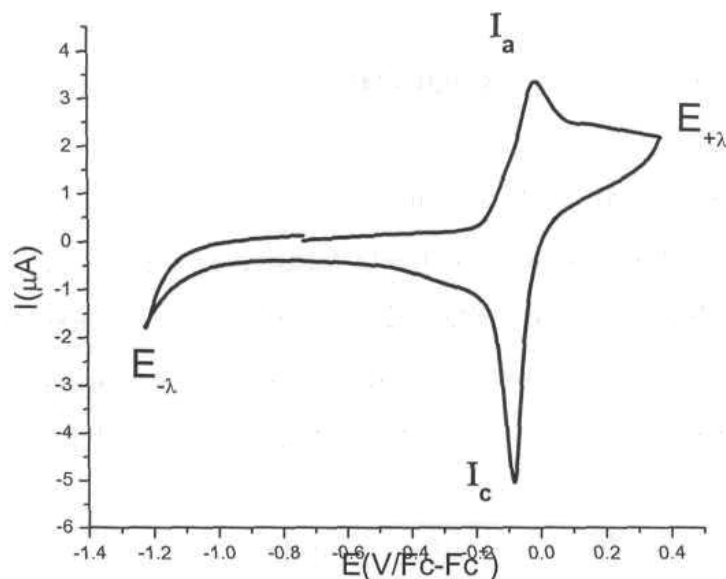


Figura 39. Voltamograma obtenido de 1mM del compuesto 26 en CHCl_3 en presencia de TBABF_4 0.1 M. El potencial de barrido fue iniciado de E_{ocp} en dirección positiva. Con velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} , se usó un electrodo de platino.

En la figura 40 se muestran los experimentos de CV, los cuales se realizaron con velocidades de barrido de 0.025 a 0.125 V s^{-1} , observándose una relación lineal del pico anódico de corriente, con $v^{1/2}$, lo cual indica que el proceso I_a en este rango, es controlado por difusión. La relación del pico anódico-pico catódico es empleada en las velocidades de barrido es igual a la unidad (figura 40) esto indica que no es un simple proceso de transferencia de electrones.

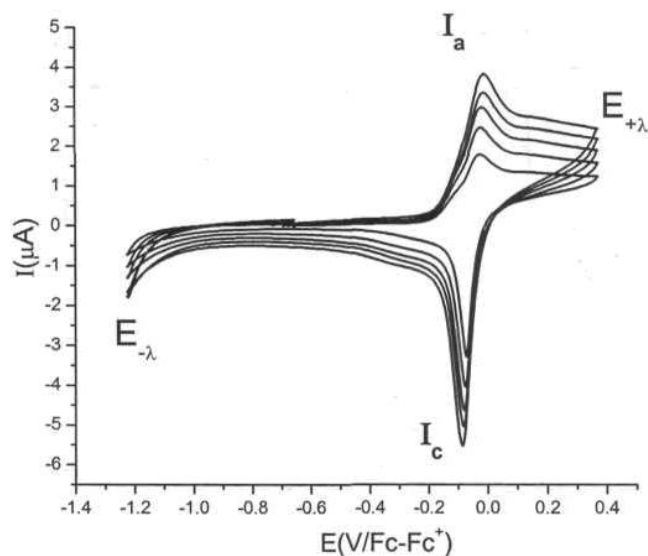


Figura 40. Voltamogramas cíclicos obtenidos de 1mM de **26** en CHCl_3 en presencia de 0.1 M TBABF₄ velocidad de barrido 0.025, 0.050, 0.075, 0.1 y 0.125 Vs⁻¹.

Para obtener el valor del potencial de onda media ($E_{1/2}$) y para comprender este proceso, se realizaron los experimentos de una y doble etapa de potencial cronoamperométrico. En la figura 41 se muestra una gráfica típica de corriente Vs. Potencial $I(t)$ -E, la gráfica fue construida de cronoamperograma a diferentes etapas de potencial E_j , con amplios pulsos de 3 segundos. Con tiempos de corriente por muestra de 0.3 s, observándose dos mesetas (A y B), la primera corresponde al proceso I,

Cuando se incrementa el tiempo de la corriente sobre la muestra, la corriente de la segunda meseta disminuye, este proceso se puede atribuir a una adsorción. El potencial de onda media ($E_{1/2}$), del proceso I fue evaluado a partir de la intercepción de la gráfica de E vs $\text{Log}[I_d(t) - I(t)/I(t)]$. El valor obtenido fue de -0.063 V/ Fc-Fc⁺.

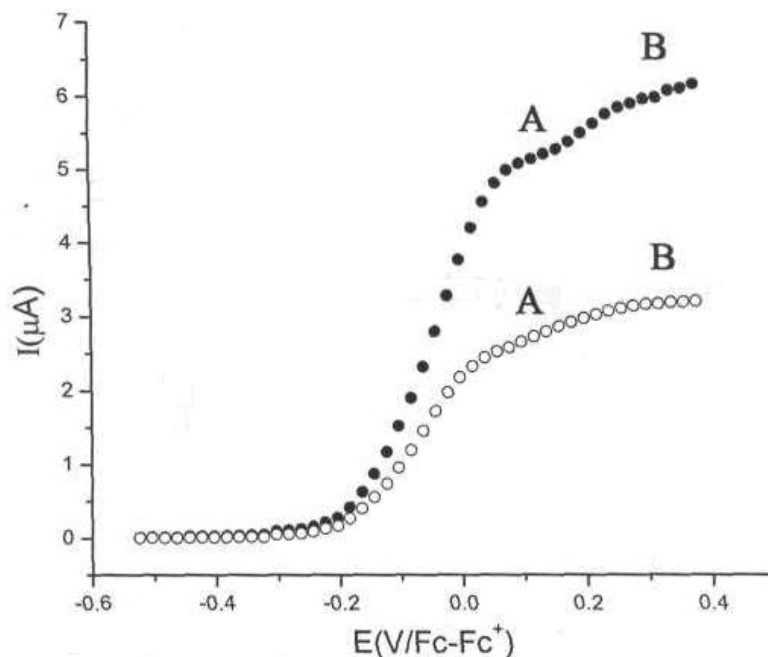


Figura 41. Curvas de corriente-potencial I-E, construida de los cronoamperogramas a diferentes potenciales, E_j correspondientes a la oxidación del compuesto 26. La gráfica de corriente I-E fue construida para tiempos de corriente de la muestra de 1.1 s (o) y 0.3 s (•).

La información de los procesos acoplamiento simultáneos con electrones de transferencia se obtienen a partir de la construcción de gráficas de corriente de la muestra vs. Potencial en la etapa inversa. En la figura 42 se muestra una gráfica típica de $I(t)$ -E para el proceso inverso de pulsos. Para la muestra de un tiempo de 3 s se observa una meseta (D) y una señal (C) con un máximo de corriente a -0.240 V/Fc-Fc⁺. Cuando se incrementa el tiempo en la muestra a 1.1 s, es detectada la meseta D y no se observa la señal de C. La forma de la señal C y la relación de pico de corriente ánodo-cátodo en la velocidad de barrido empleado sugieren una adsorción débil, producto de la oxidación en el electrodo a tiempos cortos en la muestra.

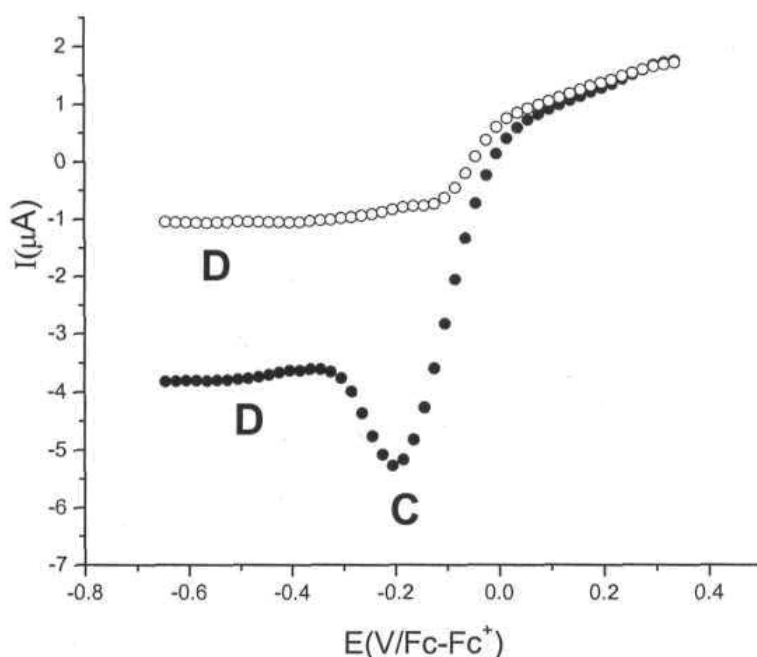


Figura 42. Curvas de corriente- potencial I-E, construidas de los cronoamperogramas a diferentes potenciales inversos E_2 para el compuesto 26. El potencial E_i fue realizado por 3 segundos con un valor de $0.49\text{V}/\text{Fc}-\text{Fc}^+$. La gráfica de corriente I-E fue construida para corriente de muestra inversa con tiempos de 1.1 s (o) y 0.3 s (•)

En la figura 43 se muestra un voltamograma típico obtenido del compuesto 28, en un electrodo de platino, en donde el potencial de barrido se inició en dirección positiva, observándose dos señales de oxidación (I_a y II_a), cuando el potencial de barrido se realizó en forma inversa se detectaron tres señales de reducción (I_c , II_c y I). Los valores de los picos de potencial anódico y catódico para las señales I_a , II_a , I_c , II_c y I son de 0.003, 0.201, 0.057, -0.078 y -0.461 V/Fc-Fc⁺ respectivamente. La dependencia de la señal I_a con II_a) y la señal I_c con II_c fue establecida por cambios de potencial $E_{+,\lambda}$, ver figura 44. Los valores de ΔE_p para el proceso I con una velocidad de barrido de 0.10Vs^{-1} fue de 0.007 V, el cual es menor que el obtenido para el par Fc/Fc⁺ (80.140V) con la misma velocidad de barrido. Este hecho sugiere que el proceso I, puede ser atribuido a una posible adsorción con la oxidación simultánea de las unidades de ferroceno.

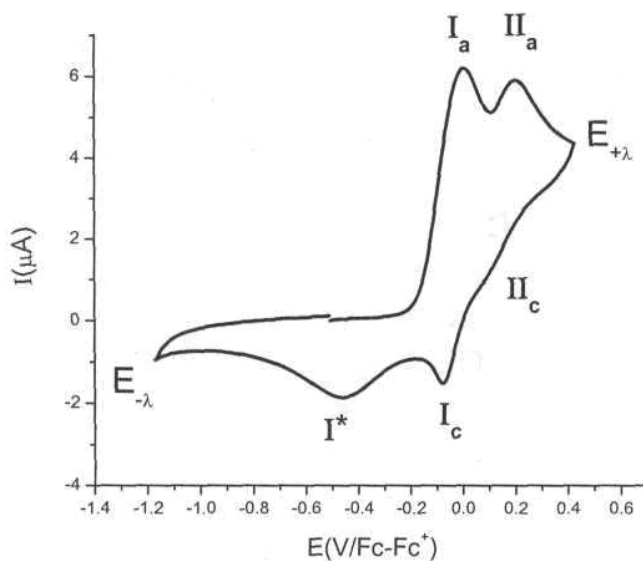


Figura 43. Voltamogramas cíclicos obtenidos de 1mM de 28, en CHCl_3 en presencia de TBABF_4 . El potencial de barrido fue iniciado de E_{ocp} en dirección positiva. Velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} . Se usó un electrodo de platino.

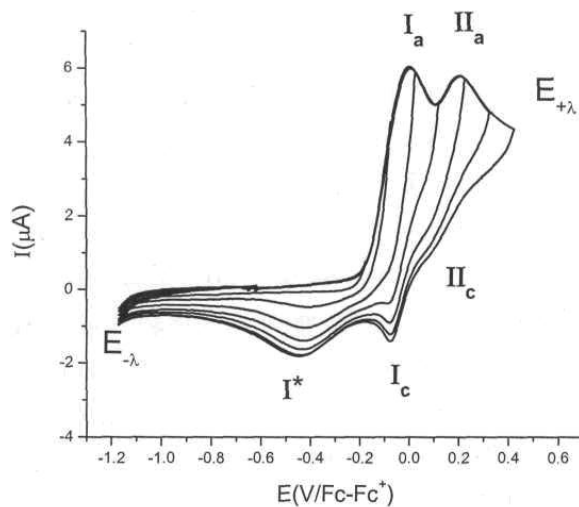


Figura 44. Voltamogramas cíclicos obtenidos de 1mM de 28, en CHCl_3 en presencia de TBABF_4 . El potencial de barrido fue iniciado de E_{ocp} a diferentes potenciales inversos (E-a). Velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1}

La comunicación electrónica entre los centros metálicos vecinos puede ser despreciable. Un incremento en el número de átomos de carbono saturados, en unidades puente impares (28 vs 26) no es un factor importante en la comunicación electrónica. La adsorción de los diferentes dendrímeros ferrocénlicos en los experimentos de electroquímica ha sido reportada en la literatura.

Una gráfica típica de corriente vs. potencial, para el dendrímero 28, fue construida con experimentos crono amperométricos de una etapa con un tiempo de corriente de la muestra de 1.1 como se muestra en la figura 45. En donde podemos observar una pre-onda, una región de difusión controlada, y una meseta (zonas I, II, y A respectivamente). El comportamiento es característico de procesos simultáneos de adsorción y oxidación seguidos por difusión controlada en un proceso de oxidación polarográfico de. La oxidación de las unidades de ferroceno en I, las moléculas son adsorbidas y en II no son adsorbidas. El potencial de onda media $E_{1/2}$ para los procesos I y II fueron evaluados de las gráficas de corriente de la muestra vs. potencial, $E_{1/2}(I) = -0.150 \text{ V/Fc-Fc}^+$ y $E_{1/2}(II) = 0.149 \text{ V/Fc-Fc}^+$, figura 45.

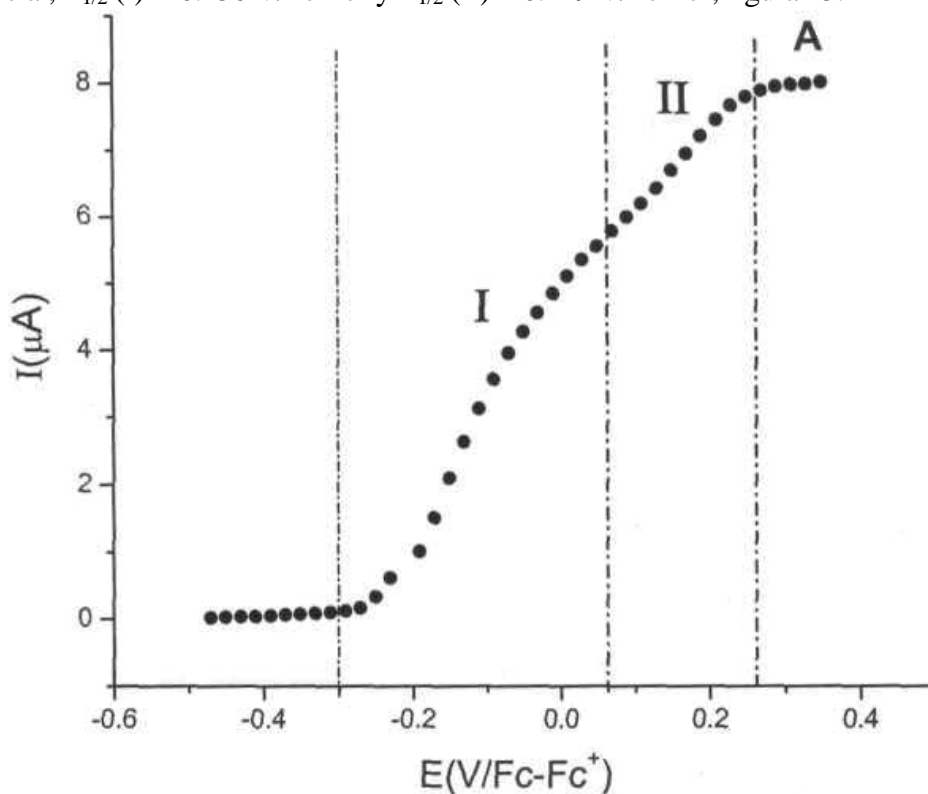


Figura 45. Las curvas de corriente potencial I-E fueron construidas de crono amperogramas a diferentes potenciales E_1 correspondientes a la oxidación del compuesto 28. La gráfica de corriente I-E fue construida para corriente de muestra con un tiempo de 1.1 s.

El comportamiento electroquímico de los compuestos 29-31 es muy similar al que se observa para el compuesto 28. El potencial de onda medio ($E_{1/2}$) fue evaluado para los procesos electroquímicos I y II en todos los compuestos (Tabla 12). Los valores de la tabla 12, indican que el proceso de adsorción (I), es acompañado de un cambio en la transferencia de electrones, el cual ocurre en potencial similar $E_{1/2}(I)$. Los valores de potencial $E_{1/2}$ (II) son asociados con difusión lineal de procesos de oxidación II son muy similares para los compuestos 28 y 29-31. Este hecho sugiere que no hay influencia de la energía subsistente para remover los electrones de las unidades de ferroceno. La $E_{1/2}$ (II) de los compuestos 26 y 27 son muy parecidos y no pueden ser comparados con los valores de $E_{1/2}$ (II) de 28 y 29-31, debido a los procesos de adsorción en el proceso I.

Tabla 12. Potenciales electroquímicos $E_{1/2}$ (I), $E_{1/2}$ (II), para los compuestos 26-28 y 29-31.

Compuesto	$E_{1/2}$ (I) ^a	$E_{1/2}$ (II) ^b
26	no	-0.063
27	no	- 0.04
28	-0.150	0.149
29	-0.121	0.178
30	-0.119	0.153
31	-0.075	0.144

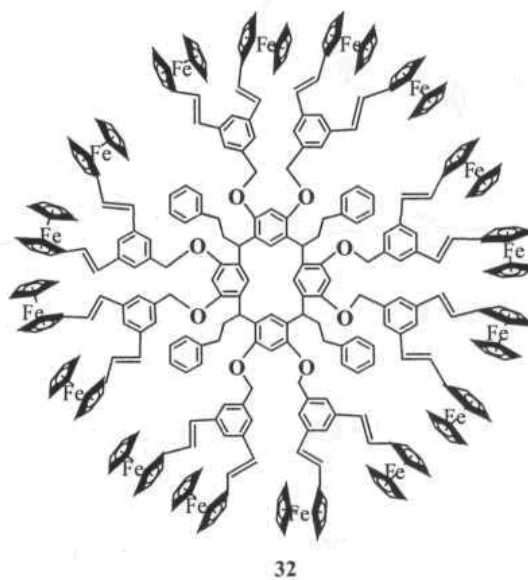
^a adsorción con procesos redox simultáneos. ^b procesos redox con difusión controlada. Reportada vs. ferroceno en 0.1 M TBABF₄-CHCl₃, ^{no} No observada.

Los experimentos de voltametría cíclica de un potencial y de dos potenciales a de la cronoamperometría, sugiere que la adsorción de los compuestos ocurre con una transferencia de electrones simultanea (I) y además ocurre con una difusión controlada de los procesos de oxidación de las unidades de ferroceno (II). De estos resultados se deduce que no existe una comunicación entre los centros metálicos de los ferrocenos.

III.II. SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS RAMIFICADOS DE PRIMERA GENERACIÓN

Síntesis del dendrímero 32

Una vez sintetizados y caracterizados los dendrones ramificados de primera generación así como los resorcinarenos, se realizó la síntesis de los resorcinaren-dendrimeros de primera generación ramificados mediante la reacción de Williamson.



El dendrímero ramificado 32 se obtuvo por reacción del 1-clorometil-(3,5-di(vinilferrocenil)benzílico 14 y el macrociclo 21 de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo anterior.

Inicialmente el dendrímero 32 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono trece (figura 46) se observa a 29.1 ppm una señal correspondiente a los carbonos de los grupos $-\text{CH}_2$ de la cadena unida al grupo metino, a 66.8, 69.1 y 83.1 ppm se observan tres señales correspondientes a los carbonos de los grupos ferrocenílicos C_5H_5 y C_5H_4 así como los carbonos ipso al ferroceno. A 69.9 ppm se observa una señal correspondiente a los grupos $\text{O}-\text{CH}_2$ de los benziloxi, a 122.5, 124.1 y 127.3 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos de los grupos aromáticos. Las señales correspondientes a los carbonos de los grupo vinílicos $\text{CH}=\text{}$ se observan a 125.6 y 127.1 ppm, los carbonos ipso de los anillos aromáticos se observan a 128.8, 138.3 y 141.6 ppm.

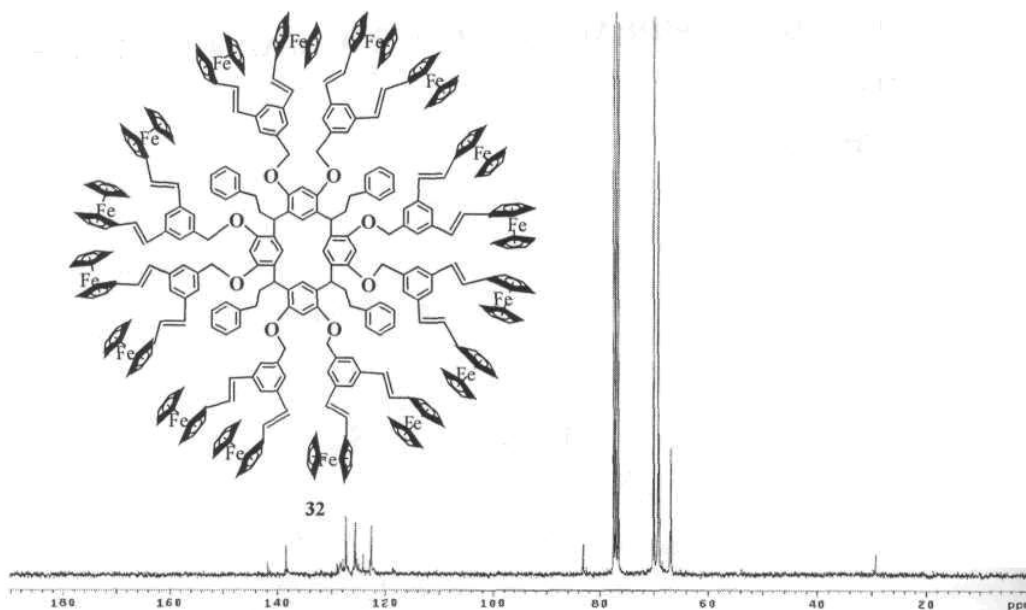


Figura 46. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del compuesto 32.

Debido al alto peso molecular, así como a la baja volatilidad de los dendrímeros ramificados fue necesario emplear la técnica de electro spray para determinar la masa del dendrímtero 32 y en la figura 47 se presenta el espectro de masas, en donde se puede observar un ion molecular a 4984 m/z correspondiente al dendrímtero 32.

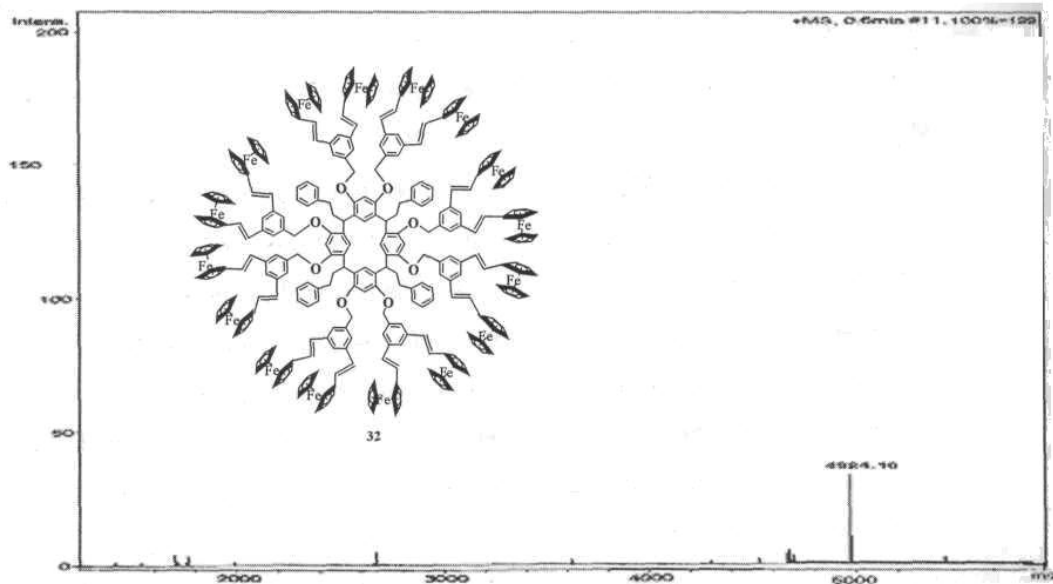
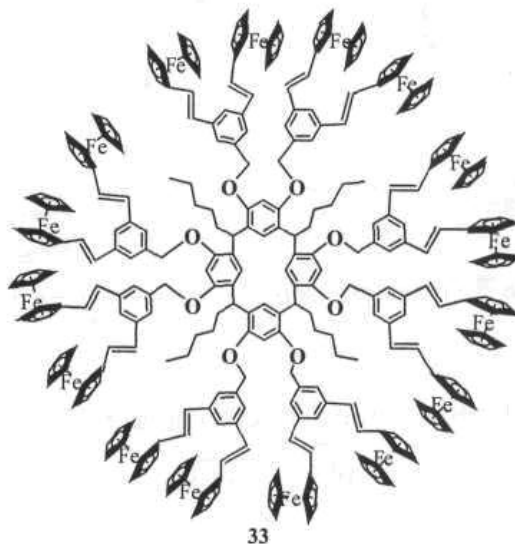


Figura 47. Espectro de masas electro spray del compuesto 32.

Síntesis del dendrimero 33

El dendrimero ramificado 33 se obtuvo por reacción del 1-clorometil-(3,5-di(vinilferrocenil)bencílico 14 y el macrociclo 23, siguiendo la misma metodología reportada para el dendrimero anterior.



Inicialmente el dendrimero 33 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono trece (figura 48) se observa a 14.1 ppm una señal correspondiente a los carbonos de los grupos $-\text{CH}_3$ de las cadenas alifáticas, a 22.6, 28.0 y 32.1 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos CH_2 - de las cadenas alifáticas, a 66.9, 69.2 y 83.2 ppm se observan las tres señales características de los carbonos de los grupos ferrocenílicos C_5H_5 y C_5H_4 así como los carbonos ipso al ferroceno. A 70.0 ppm se observa una señal correspondiente a los carbonos de los grupos $\text{O}-\text{CH}_2$ de los benciloxi. a 122.5, 124.1, 125.7 y 127.2 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos de los grupos aromáticos. Las señales correspondientes a los carbonos de los grupo vinílicos $\text{CH}=\text{}$ se observan a 127.4 y 129.3 ppm. Los carbonos ipso de los anillos aromáticos se observan a 131.9, 138.5 y 140.5 ppm.

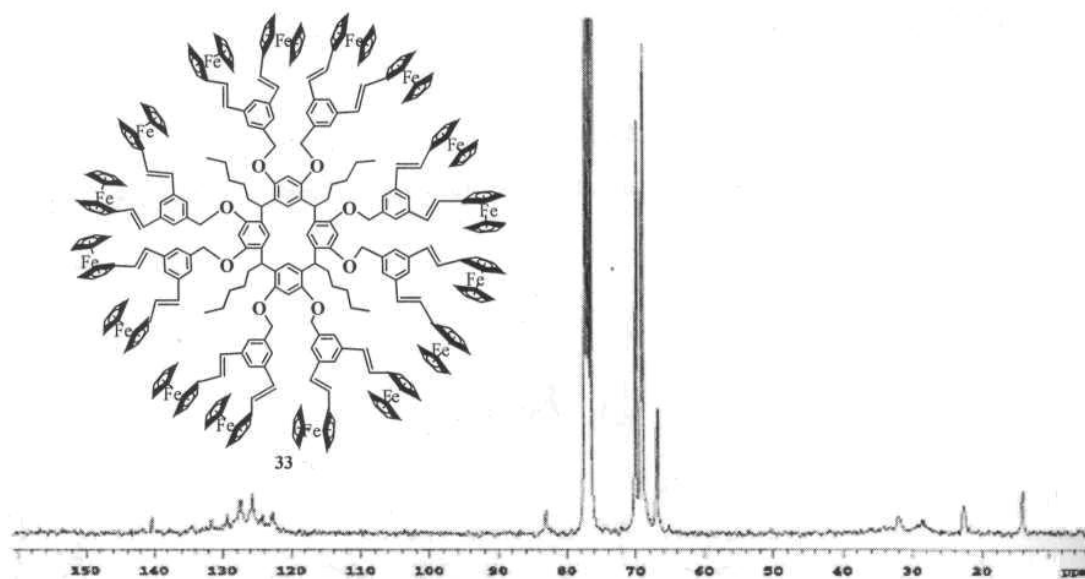


Figura 48. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del compuesto 33.

El dendrímtero 33 también fue caracterizado por espectrometría de masas Electro spray y en el espectro (figura 49) se observa el ion molecular a 4848 m/z correspondiente a la masa del dendrímtero 33.

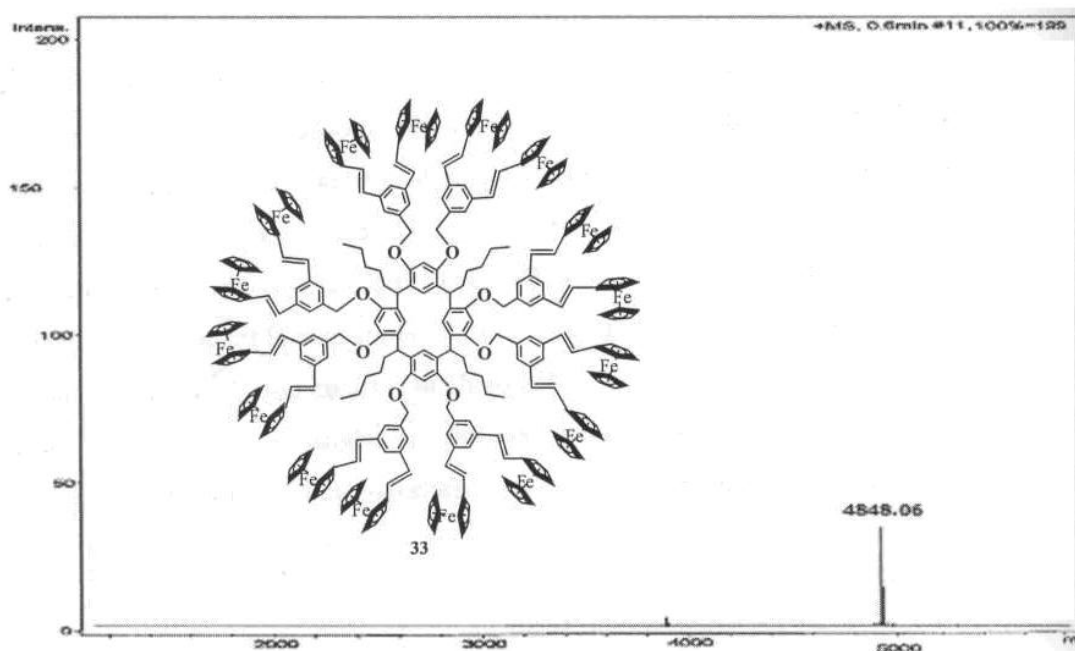
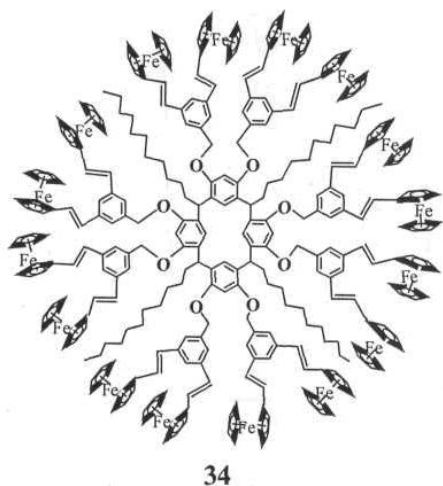


Figura 49. Espectro de masas electro spray del compuesto 33.

Sintesis del dendrimero 34

El dendrimero ramificado 34 se obtuvo por reacción del 1-clorometil-(3,5-di(vinilferrocenil)bencílico 14 y el macrociclo 25, siguiendo la misma metodología reportada para el dendrimero anterior.



Inicialmente el dendrimero 34 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono trece (figura 50) se observa a 14.1 ppm una señal correspondiente a los carbonos de los grupos $-\text{CH}_3$ de la cadena alifática, a 22.6, 29.7 y 31.9 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos CH_2 - de las cadenas alifáticas, a 66.8, 69.2 y 83.1 ppm se observan las tres señales características de los carbonos de los grupos ferrocénicos C_5H_5 y C_5H_4 así como los carbonos ipso al ferroceno. A 70.0 ppm se observa una señal correspondiente a los carbonos de los grupos $\text{O}-\text{CH}_2$ de los benciloxi, a 122.5, 122.8, 125.6 y 127.0 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos de los grupos aromáticos. Las señales correspondientes a los grupo vinílicos $\text{CH}=\text{}$ se observan a 127.4 y 131.3 ppm. Los carbonos ipso de los anillos aromáticos se observan a 131.9, 138.5 y 145.5 ppm.

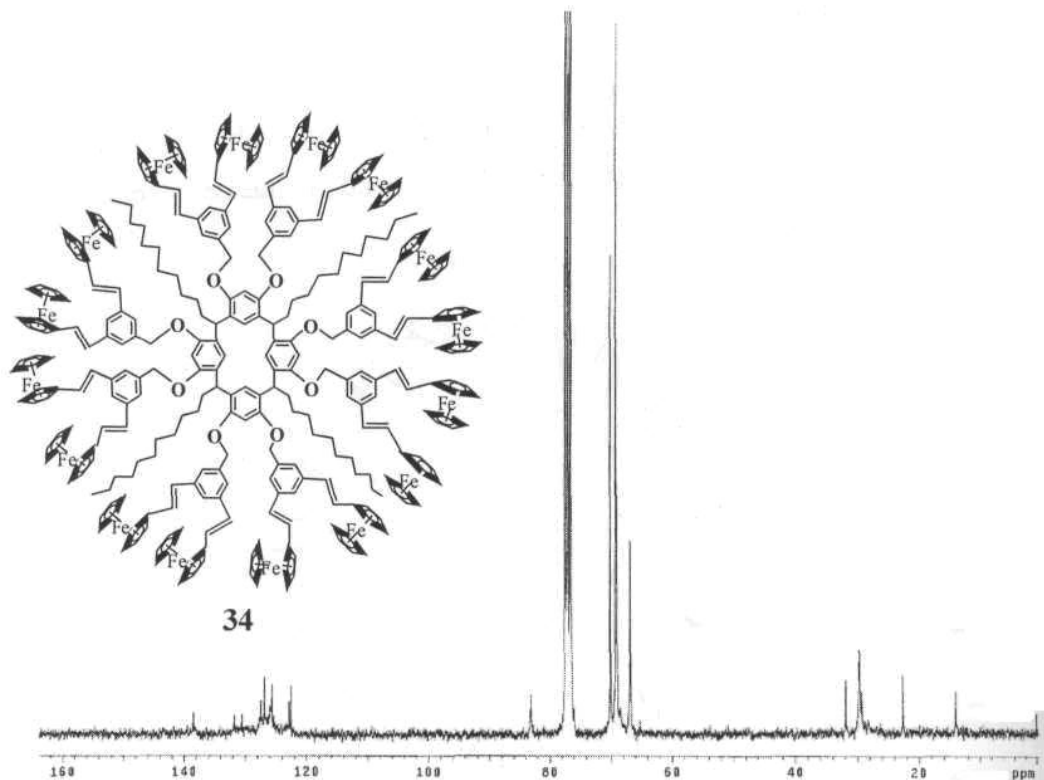


Figura 50. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del compuesto 34.

El dendrímero 34 también fue caracterizado por espectrometría de masas Electro spray y en el espectro (figura 51) se observa el ion molecular a 5184 m/z correspondiente a la masa del dendrímero 34.

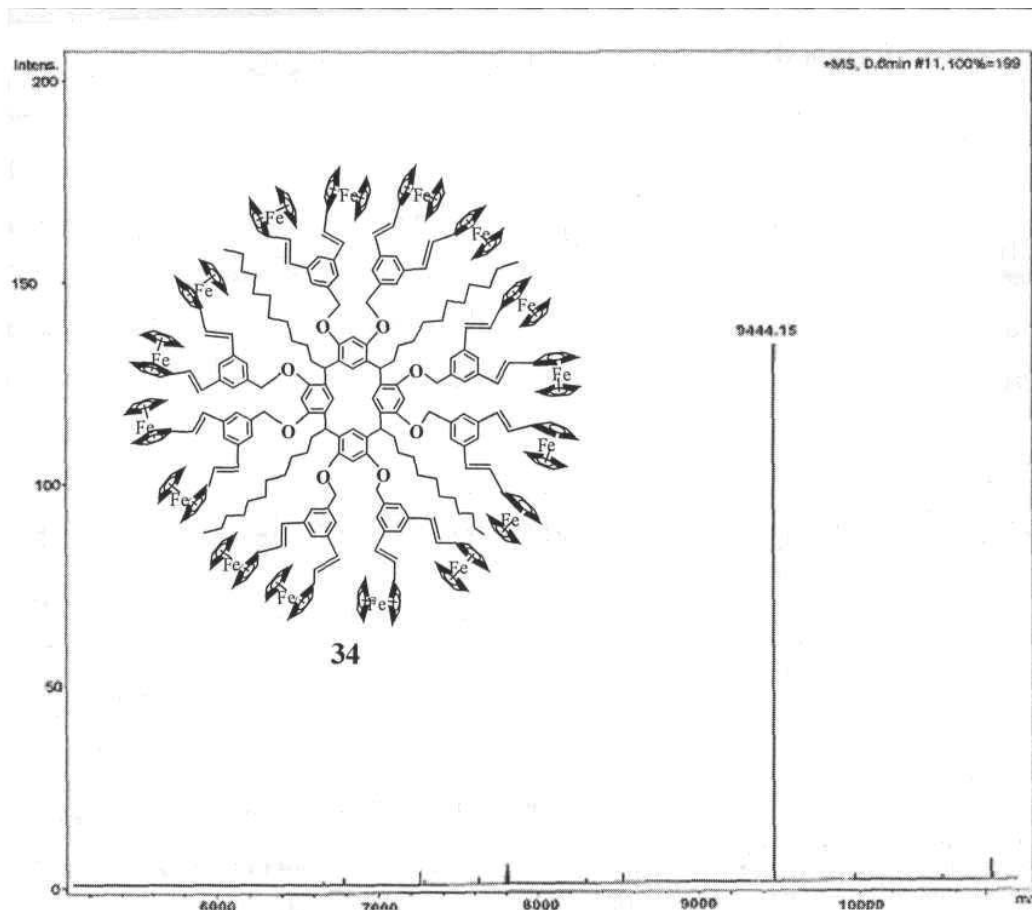


Figura 51. Espectro de masas electro espray del compuesto 34.

Los desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^1H de los dendrímeros de primera generación ramificados se muestran en la tabla 13. En donde se pueden observar inicialmente las señales características de los grupos ferrocenílicos a 4.47 y 4.14 ppm para los tres dendrímeros. En esta misma región de 4.13-4.14 ppm se observan las señales de los protones de los grupos $\text{CH}_2\text{-O}$. Para el caso del protón del metino de unión este se observa en la región de 4.74-4.70 ppm. Otra de las señales características de los sistemas $7t$ -conjugados son los sistemas vinílicos los cuales se encuentran en la región de 6.91-7.38 ppm. Finalmente se observa una señal multiplete en la región de 7.46-7.00 ppm correspondiente a los protones de los anillos aromáticos

Tabla 13. Datos de RMN ¹H para los dendrímeros ramificados de primera generación

RMN ¹ H	Dendrímeros ramificados de primera generación (δ/ppm)		
	32	33	34
CH ₃	---	0.87, <i>t</i>	0.85, <i>t</i>
CH ₂	2.47, <i>an</i> , 2.6, <i>an</i>	1.25, <i>m</i> , 4.14, <i>m</i>	1.25, <i>an</i>
CH	4.7, <i>an</i>	4.73, <i>an</i>	4.74, <i>an</i> ,
CH ₂ -O	4.13, <i>an</i> ,	4.13	4.14
C ₅ H ₅	4.14, <i>s</i> ,	4.17	4.10
C ₅ H ₄	4.47 <i>s</i> ,	4.29, <i>an</i> ,	4.29
C ₅ H ₄	4.47	4.52	4.46
=CH	6.56, <i>d</i> , <i>J</i> = 15.6 H z, 6.68, <i>d</i> , <i>J</i> = 15.9 Hz,	6.57, <i>d</i> , <i>J</i> = 16.5 Hz, 6.69, <i>d</i> , <i>J</i> = 15.9 Hz,	6.91, <i>d</i> , <i>J</i> = 15.9 Hz, 7.22 <i>d</i> , <i>J</i> = 15.9 Hz
Ar	7.06, <i>d</i> , <i>J</i> = 7.0 Hz, 7.3, <i>d</i> , <i>J</i> = 8.1 Hz, 7.46, <i>an</i>	7.05, <i>m</i> 7.12, <i>m</i>	7.33 <i>m</i> 7.38 <i>m</i>

En el espectro de ultravioleta de los dendrímeros **32-34** se observan tres señales anchas para los tres resorcinaren-dendrímeros desde 454 a 233 nm. Para el caso de los dendrímeros con cadenas alifáticas C₅ y C₁₁ se observa un desplazamiento batocrómico en la señal que aparece a 449 nm la cual se desplaza a 453 nm debido probablemente a la presencia de los grupos donadores de las cadenas alifáticas.

Tabla 14. Datos de UV para los dendrímeros ramificados de primera generación. compuestos **32, 33 y 34**

Dendrímeros ramificados de primera generación	
Compuesto	UV (nm)
32	454, 311, 233
33	449, 311, 246
34	453, 311, 235

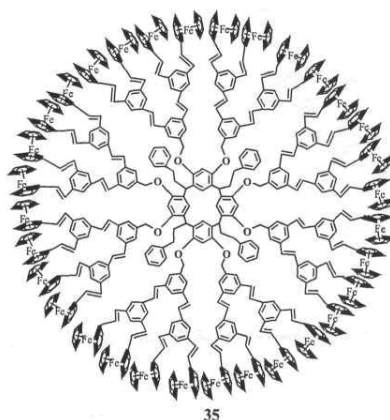
Con base a los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear de protones y carbono trece podemos concluir que los centros de los resorcinaren-dendrimeros conservan su conformación de corona *reca* y que los brazos dendríticos formados por los sistemas π -conjugados de oligofenilvinilideno también conservan su isomería *trans*.

Además también se puede concluir que tanto los sistemas alifáticos como los sistemas u-conjugados en los resorcinaren-dendrimeros ya no cambian las propiedades de adsorción y prácticamente no se observa ningún desplazamiento en los espectros de ultravioleta.

111.12. SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS RAMIFICADOS DE SEGUNDA GENERACIÓN

Síntesis del dendrimer 35

Una vez sintetizados y caracterizados los dendrones ramificados de segunda generación así como los resorcinarenos, se realizó la síntesis de los resorcinaren-dendrimeros de segunda generación ramificados mediante la reacción de Williamson.



El dendrímero 35 se obtuvo a partir del 1-clorometil-bis(3,5(E,E)-di((E,E)vinilferrocenil)) bencílico 18 y del macrociclo 21 a través de la metodología reportada en el capítulo anterior.

Inicialmente el dendrímero 35 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono trece (figura 52) se observa una señal a 29.1 ppm correspondiente a los carbonos de los grupos $-\text{CH}_2$ de la cadena unida al grupo metino, a 66.8, 69.1 y 83.1 ppm se observan tres señales correspondientes a los carbonos de los grupos ferrocenílicos C_5H_5 y C_5H_4 así como los carbonos ipso al ferroceno. A 69.9 ppm se observa una señal correspondiente a los carbonos de los grupos $\text{O}-\text{CH}_2$ de los benciloxi, a 122.5, 124.1, 127.3 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos de los grupos aromáticos. Las señales correspondientes a los grupos vinílicos $\text{CH}=\text{}$ se observan a 125.6 y 127.8 ppm, los carbonos ipso de los anillos aromáticos se observan a 128.8, 138.3 y 141.6 ppm.

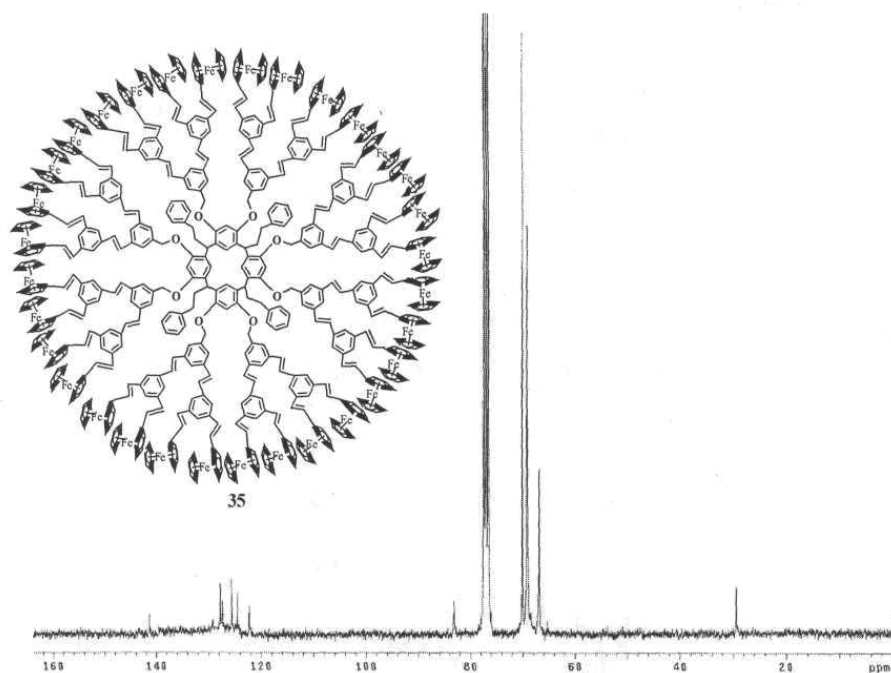


Figura 52. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del compuesto 35.

El dendrímero 35 también fue caracterizado por espectrometría de masas Electro spray y en el espectro (figura 53) se observa el ion molecular a 9976 m/z correspondiente a la masa del dendrímero 35.

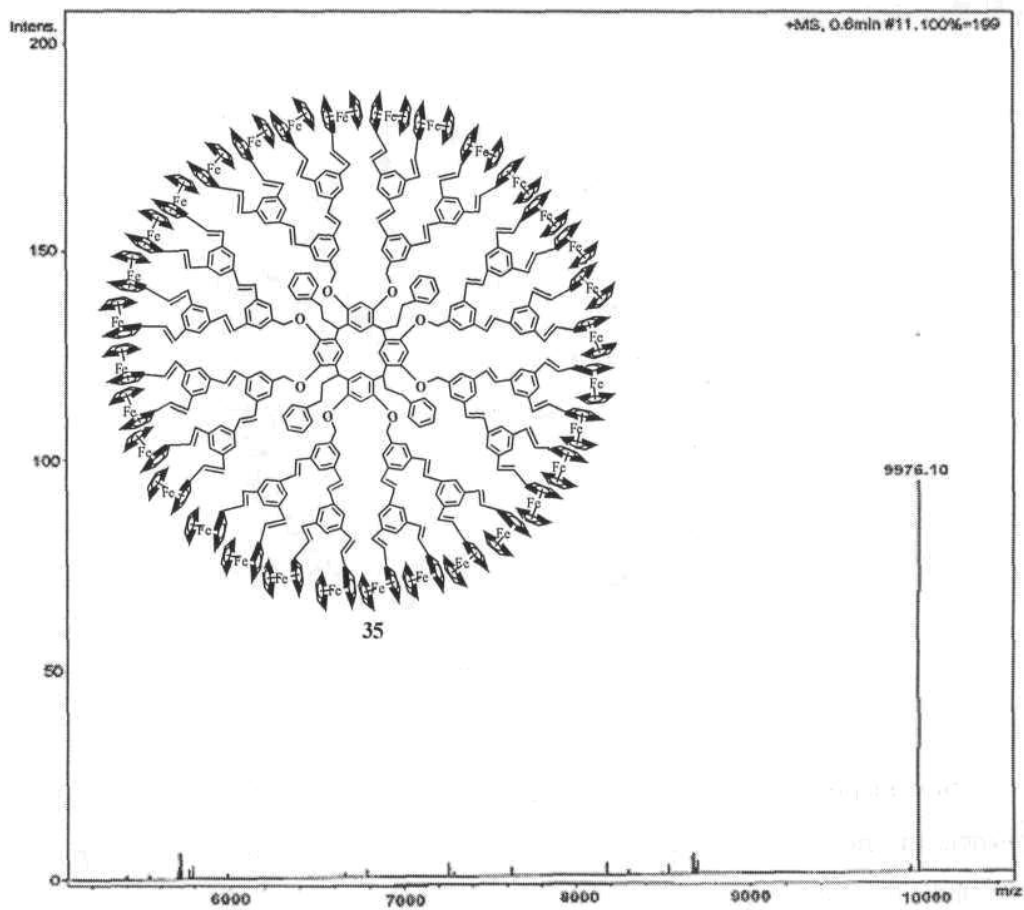


Figura 53. Espectro de masas electro spray del compuesto 35.

Síntesis del dendrímero 36.

El dendrímero 36 se obtuvo a partir del 1-clorometil-bis (3,5(E,E)-di((E,E)vinilferrocenil)) bencílico 18 y del macrociclo 23 siguiendo la misma metodología reportada para el dendrímero anterior

Inicialmente el dendrímero 36 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono trece (figura 54) se observa a **14.1** ppm una señal correspondiente a los grupos $-\text{CH}_3$ de la cadena alifática, a 22.4, 28.3 y 32.1 ppm las señales correspondientes a los carbonos CH_2 - de las cadenas alifáticas, a 66.9, 69.2 y 83.2 ppm se observan las tres señales características de los carbonos de los grupos ferrocénicos C_5H_5 y C_5H_4 así como los carbonos ipso al ferroceno. A 70.0 ppm se observa una señal correspondiente a los carbonos de los grupos $\text{O}-\text{CH}_2$ de los benciloxi, a 122.5, 124.1 y 127.2 ppm se observan las señales asignadas a los grupos aromáticos. Las señales correspondientes a los grupos vinílicos $\text{CH}=\text{}$ se observan a 125.7 y 128.5 ppm, los carbonos ipso de los anillos aromáticos se observan a 131.9, 138.5 y 140.5 ppm.

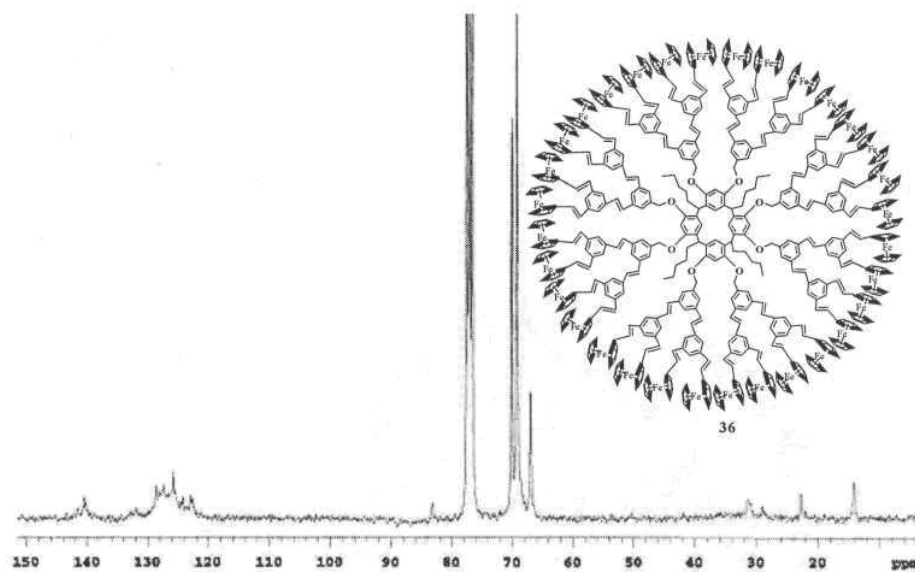


Figura 54. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del compuesto 36.

El dendrímero 36 también fue caracterizado por espectrometría de masas Electro spray y en el espectro (figura 55) se observa el ion molecular a 9444 m/z correspondiente a la masa del dendrímero 36.

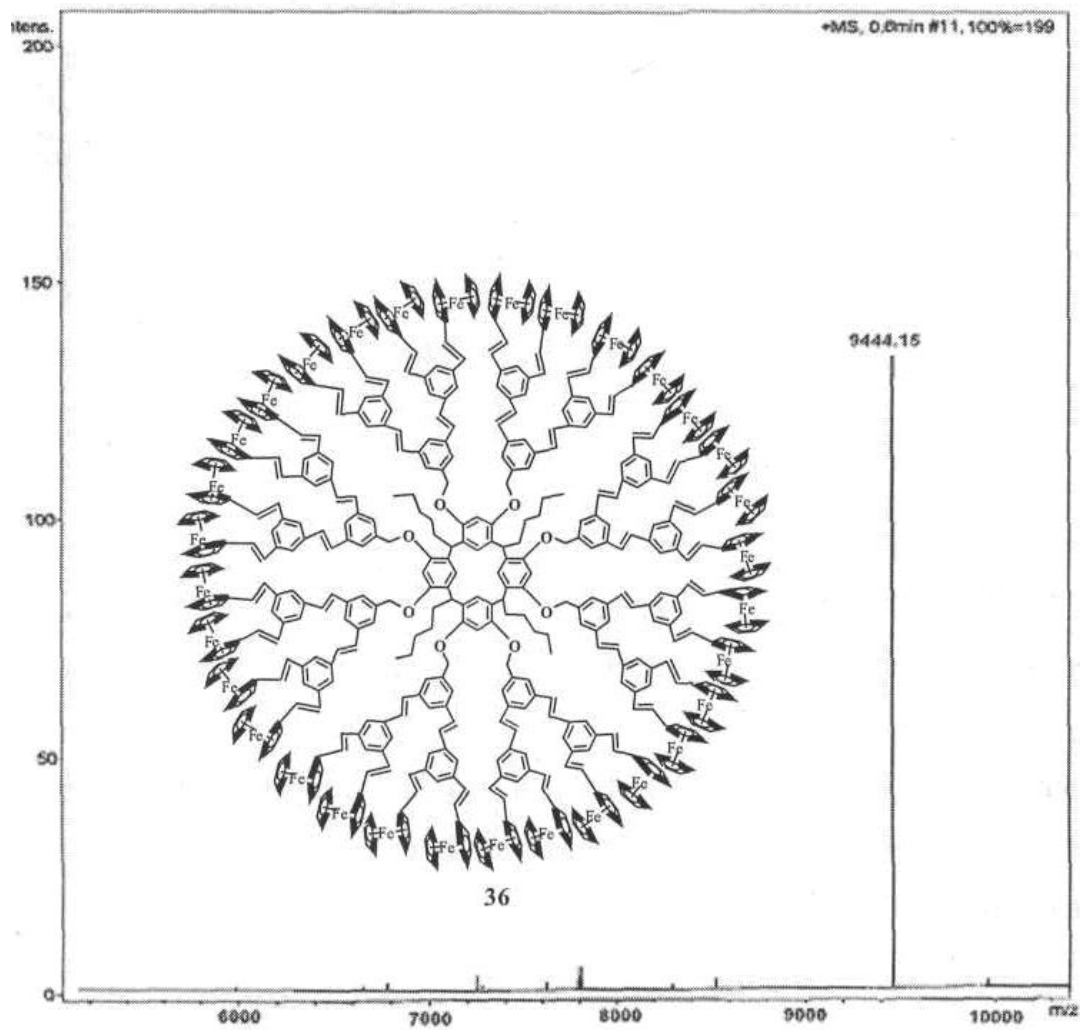
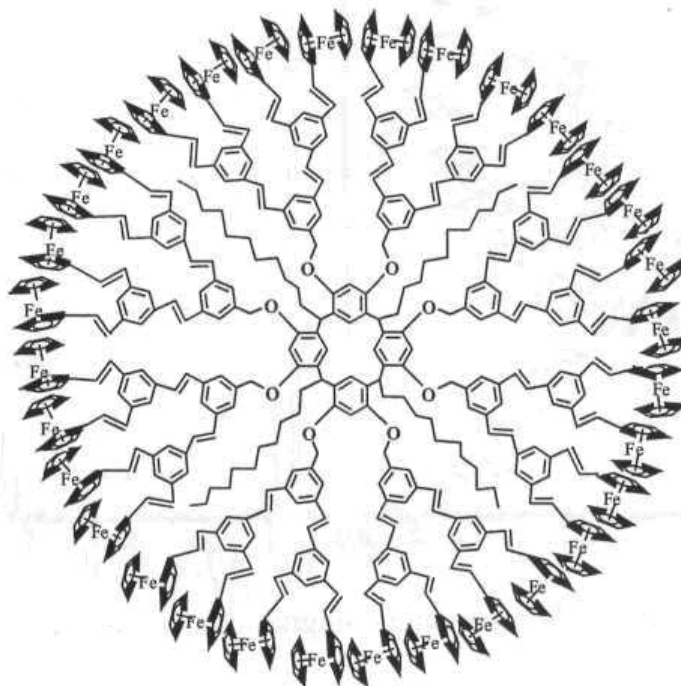


Figura 55. Espectro de masas electro espray del compuesto 36

Síntesis del dendrímero 37.

El dendrímero 37 se obtuvo a partir del 1-clorometil-bis(3,5(E,E)-di((E,E)vinilfenocetil)) bencílico 18 y del macrociclo 25 siguiendo la misma metodología reportada para el dendrímero anterior.



37

Inicialmente el dendrímero 37 fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono trece (figura 56) se observa a 14.1 ppm una señal correspondiente a los carbonos de los grupos $-\text{CH}_3$ de las cadenas alifáticas, a 22.6, 29.5 y 31.6 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos CH_2 - de las cadenas alifáticas, a 66.8, 69.2 y 83.1 ppm se observan las tres señales características de los carbonos de los grupos ferrocénlicos C_5H_5 y C_5H_4 así como los carbonos ipso al ferroceno. A 70.0 ppm se observa una señal correspondiente a los carbonos de los grupos $\text{O}-\text{CH}_2$ de los benciloxi, a 122.5, 122.8, 125.2 y 127.3 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos de los grupos aromáticos. Las señales correspondientes a los carbonos de los grupos vinílicos $\text{CH}=\text{}$ se observan a 128.3 y 131.3 ppm, los carbonos ipso de los anillos aromáticos se observan a 131.9, 138.5 y 142.5 ppm.

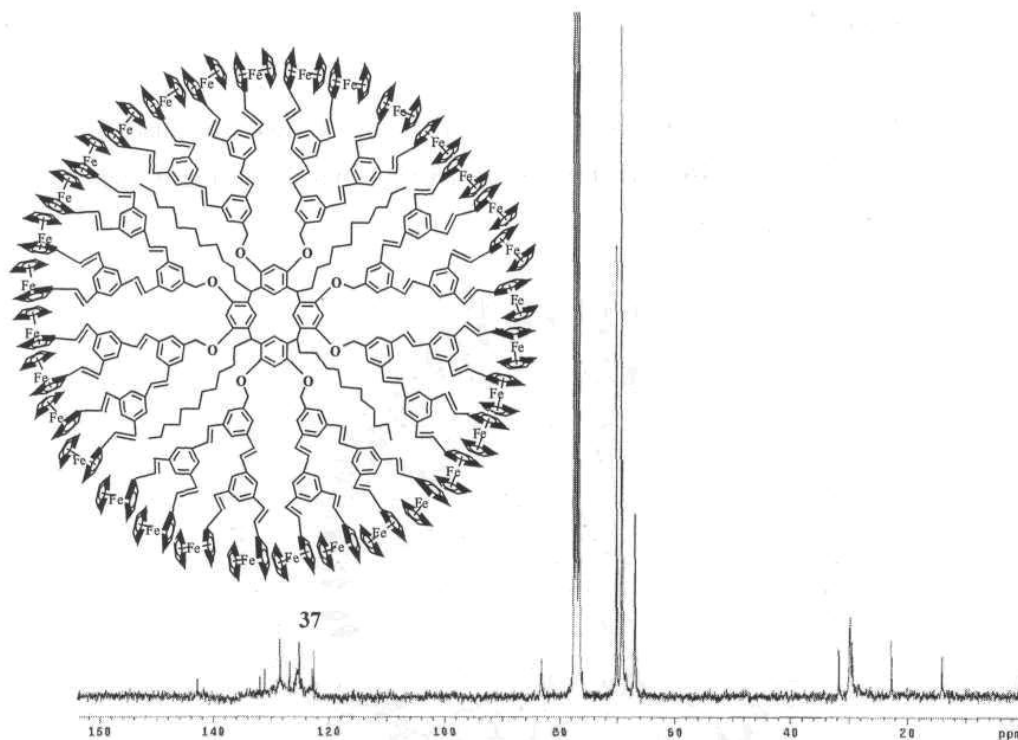


Figura 56. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del compuesto 37.

El dendrímtero 37 también fue caracterizado por espectrometría de masas Electro spray y en el espectro (figura 57) se observa el ion molecular a 10176 m/z correspondiente a la masa del dendrímtero 37.

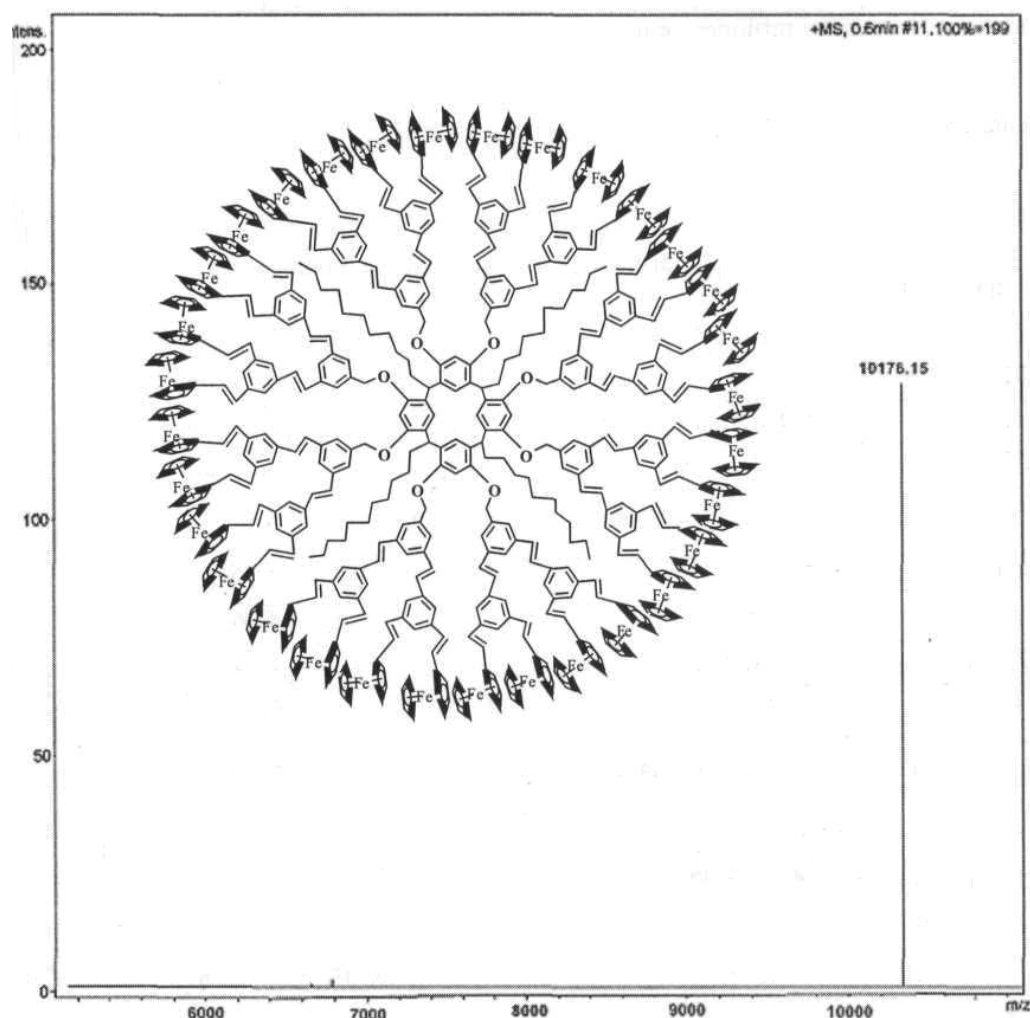


Figura 57. Espectro de masas electro spray del compuesto 37.

Los desplazamientos químicos en el espectro de RMN de ^1H de los dendrímeros de segunda generación ramificados se muestran en la tabla 15. En donde se pueden observar inicialmente las señales características de los protones de los grupos ferrocénlicos a 4.16 y 4.51 ppm para los tres dendrímeros. En esta misma región de 4.15-4.13 ppm se obs señal de los protones de los grupos $\text{CH}_2\text{-O}$. Para el caso del protón del metino de unión observa la señal en la región de 4.73-4.71 ppm. Otra de las señales características de los sistemas π -conjugados son los protones de los sistemas vinílicos los cuales se encuentran en la region de

6.96-6.70 ppm. Finalmente se observa una señal ancha en la región de 7.75-7.12 ppm correspondiente a los protones de los anillos aromáticos.

Tabla 15. Datos de RMN ¹H para los dendrímeros ramificados de segunda generación.

RMN ¹ H	Dendrímeros ramificados de segunda generación (δ /ppm)		
	35	36	37
CH ₃	---	0.87, <i>an</i>	0.87, <i>an</i> ,
CH ₂	1.25, <i>an</i> , 1.66, <i>an</i>	1.25, <i>an</i> ,	1.25, <i>an</i> ,
CH	4.73, <i>an</i> ,	4.71, <i>an</i> ,	4.73, <i>an</i>
C ₅ H ₅	4.16, <i>an</i>	4.16, <i>an</i>	4.16, <i>an</i>
C ₅ H ₄	4.31, <i>an</i>	4.31, <i>an</i> ,	4.29, <i>an</i>
C ₅ H ₄	4.50, <i>an</i>	4.51, <i>an</i> ,	4.50, <i>an</i>
CH ₂ -O	4.15, <i>an</i> ,	4.13, <i>an</i>	4.14, <i>an</i> ,
= CH	6.70, <i>d</i> , <i>J</i> = 13.5 Hz , 6.94, <i>d</i> , <i>J</i> = 16.5 Hz , 6.96, <i>d</i> , <i>J</i> = 16.2 Hz)	6.72, <i>d</i> , <i>J</i> = 16.4 Hz, 6.94, <i>d</i> , <i>J</i> = 16.2 Hz, 7.20, <i>d</i> , <i>J</i> = 13.5Hz	6.70, <i>d</i> , <i>J</i> = 16.2 Hz 6.94, <i>d</i> , <i>J</i> = 16.0 Hz, 7.20, <i>d</i> , <i>J</i> = 14.0 Hz
Ar	7.12, <i>d</i> , <i>J</i> = 8.1 Hz, 7.19, <i>an</i> , 7.36-7.75, <i>an</i>	7.47, <i>d</i> , <i>J</i> = 8.1 Hz, 7.62, <i>d</i> , <i>J</i> = 8.1 Hz, 7.66, <i>d</i> , <i>J</i> = 8.1 Hz	7.45, <i>d</i> , <i>J</i> = 8.1 Hz, 7.63, <i>d</i> , <i>J</i> = 8.1 Hz, 7.67, <i>d</i> , <i>J</i> = 8.1 Hz

En el espectro de ultravioleta de los dendrímeros 35 y 36 se observan dos señales anchas para los dos resorcinaren-dendrímeros desde 313 a 231 nm. Para el caso del dendrímero 37 con cadena alifática de Cu se observa únicamente una señal a 232 nm debido probablemente a la presencia de los grupos alifáticos.

Tabla 16. Datos de UV para los compuestos 35, 36 y 37.

Dendrones ferrocenílicos ramificados de segunda generación	
Compuesto	UV (nm)
35	313, 231
36	314, 231
37	232

Con base a los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear de protones y carbono trece podemos concluir que los centros de los resorcinaren-dendrimeros de segunda generación conservan su conformación de corona *reca* y que los brazos dendríticos formados por los sistemas π -conjugados de oligofenilvinilideno también conservan su isomería *trans*.

Además también se puede concluir que tanto los sistemas alifáticos como los sistemas π -conjugados en los resorcinaren-dendrimeros ya no cambian las propiedades de adsorción y prácticamente no se observa ningún desplazamiento en los espectros de ultravioleta. A excepción del resorcinareno con la cadena de undecilo el cual presenta una señal muy ancha a 232 nm.

III.13. CARACTERIZACIÓN EN ÓPTICA NO LINEAL (ONL) DE LOS DENDRÍMEROS RAMIFICADOS DE PRIMERA GENERACIÓN

Recientemente han sido reportadas las propiedades en óptica no lineal (ONL) de tercer orden de algunos derivados ferrocenílicos, estos compuestos organometálicos son de gran interés porque presentan grandes propiedades electrodonadoras debidas al grupo ferrocenílico, si a esto, le adicionamos la presencia de electrones π deslocalizados en el sistema, entonces esto debe de aumentar la respuesta en óptica no lineal (ONL) resultando un material con un gran potencial para ser aplicado en fotónica. En esta sección nosotros presentamos la caracterización cúbica de ONL de los dendrímeros ferrocenílicos de primera generación ramificados (compuestos **32-34**) dispersos en películas de un polímero usando longitudes de onda de infrarrojo que comprende bandas de telecomunicaciones. La no linealidad fue caracterizada usando la generación del tercer armónico en película y el modelo de huellas de Maker. La selección de haber usado el modelo de THG huellas de Maker con la medición de $X^{(3)}$ se debió a que esta comprende la medición de los efectos electrónicos puros de ONL (la banda mas importante para la aplicación en fotónica) la figura 58 muestra el modelo denominado THG huellas de Maker para una película de poliestireno dopado con el compuesto **32**.

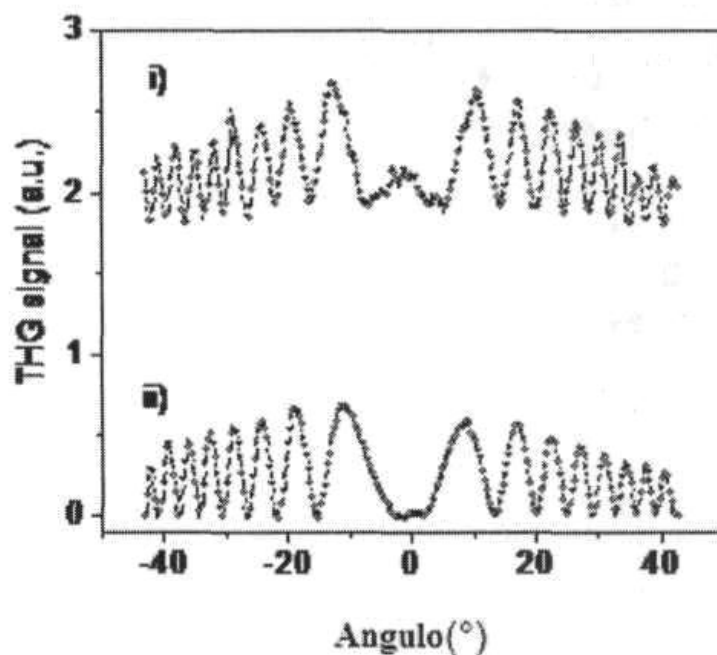


Figura 58. Modelo THG i) para una película de polímero dopado con el 30 % en peso del compuesto 32 a 515 nm, ii) para 1 mm de la película del sustrato sin la película depositada sobre el. La longitud de onda fundamental fue de 1200 nm.

Estos datos fueron obtenidos a la longitud de onda fundamental a 1200 nm. Como referencia la figura también incluye el par THG medido a partir del sustrato absorbido solo en sílica. A partir de estos datos resulta que la susceptibilidad de la no linealidad de tercer orden de la película es $\chi^{(3)} = 2.26 \cdot 10^{-12}$ esu. La dependencia de la longitud de onda de la susceptibilidad de no linealidad de tercer orden para el compuesto 33 también fue realizada. No fue posible obtener la dependencia de la longitud de onda de $\chi^{(3)}$ para las películas preparadas a partir del compuesto 33 por que la calidad óptica fue menor que para el compuesto 32. La dependencia de la longitud de onda $\chi^{(3)}$ para el compuesto 32 se muestra en la figura 59 en donde se puede observar una mejoría en la no linealidad a través de las resonancias de tres-fotones alrededor del pico de absorción de 518 nm. Esto hace mas clara esta resonancia. En la misma figura 59 esta incluido el espectro de absorción no lineal de la película. En este espectro de absorción la banda con el desplazamiento a 518 nm es atribuida la transferencia de carga entre el metal-ligando.

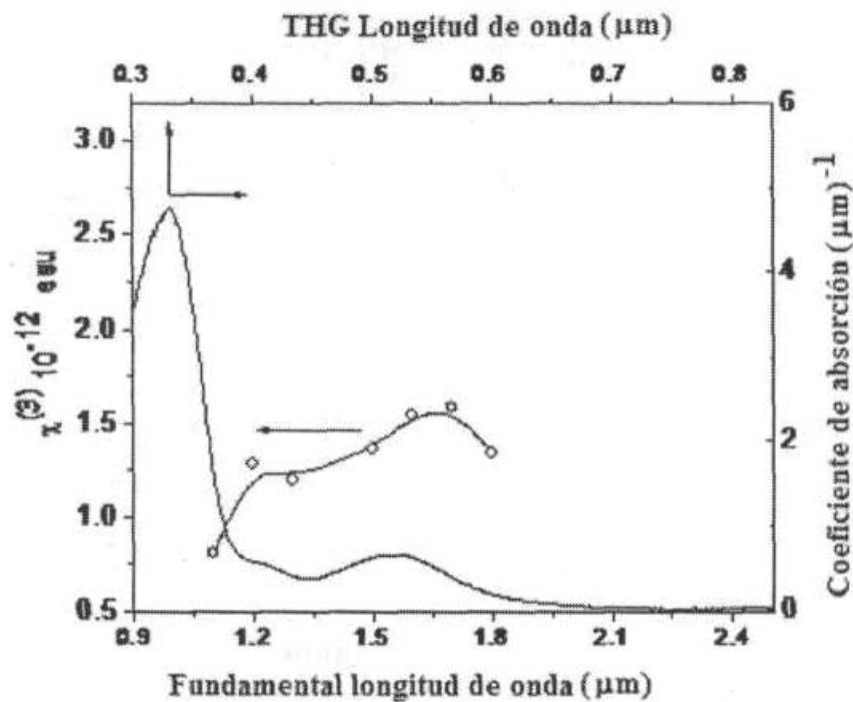


Figure 59. Dependencia de la longitud de onda de la susceptibilidad de la no linealidad de tercer orden para una película de polímetro dopado con el 30 % en peso del compuesto 32.

Como referencia es incluido el espectro de absorción.

Para el dendrímero 35 se presenta el espectro de absorción de la película delgada al 30 % en peso del dendrímero en el 70 % de polímero.

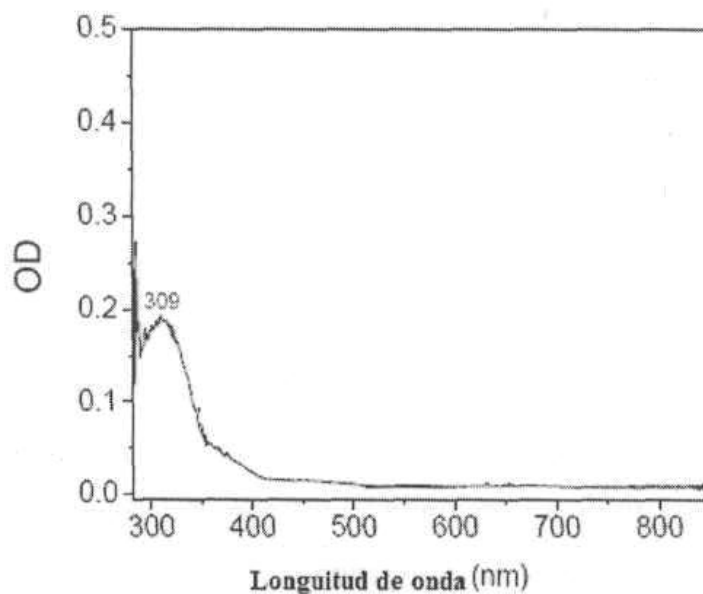


Figure 60. Espectro de absorción de UV del dendrímero 35.

Para el dendrímero 34 también fue determinada la no linealidad y fue caracteriza usando la generación del tercer armónico en película y el modelo huellas de Maker. La selección de haber usado el modelo de THG huellas de Maker con la medición de $\chi^{(3)}$ se debió a que esta comprende la medición de los efectos electrónicos puros de ONL (la banda mas importante para la aplicación en fotónica) la figura 61 muestra el modelo denominado THG huellas de Maker para una película de poliestireno dopado con el compuesto 34.

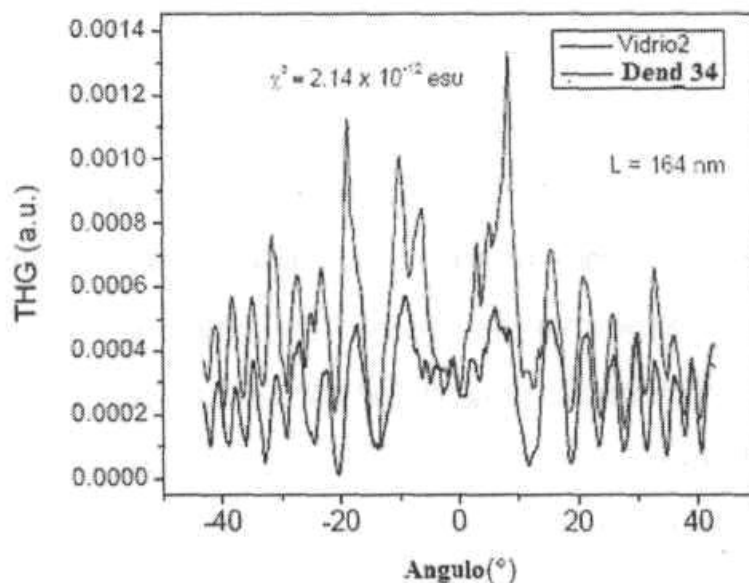


Figura 61. Modelo THG i) para una película de polímero dopado con el 30 % en peso del compuesto 34 a 515 nm, ii) para 1 mm de la película del sustrato sin la película depositada sobre el. La longitud de onda fundamental fue de 1200 nm.

Estos datos fueron obtenidos a la longitud de onda fundamental a 1200 nm. Como referencia la figura también incluye el par THG medido a partir del sustrato absorbido solo en silica. A partir de estos datos resulta que la susceptibilidad de la no linealidad de tercer orden de la película es $\chi^{(3)} = 2.14 \cdot 10^{12}$ esu.

Debido a las dificultades experimentales para medir las longitudes de onda del THG en el UV, el efecto de la resonancia para las interacciones fuertes de la transición ligando-ligando π - π correspondientes a la banda de absorción a 331 nm no se pudieron observar. Sin embargo los valores de $\chi^{(3)}$ medidos son el resultado de un efecto puramente electrónico de la no linealidad.

Conclusiones

La síntesis de dendrones lineales de primera y segunda generación con grupos ferrocénlicos terminales y sistemas oligofenilenvinilidenos, obtenidos por medio de una reacción de Wittig fue una reacción estéroselectiva, ya que se obtuvo únicamente un isómero con una isomería *trans*. Esto fue confirmado por resonancia magnética nuclear de protones, en donde se observaron únicamente dos dobletes con constantes de acoplamiento de $J = 16$ Hz, además la isomería se conserva aun cuando se realizan reacciones sucesivas a altas temperaturas (120-150 °C).

La síntesis de los dendrones ramificados de primera y segunda generación en donde se encuentran presentes dos grupos ferrocénlicos unidos a un bencilo también fue una reacción estéroselectiva ya que se obtuvo únicamente un isómero con una isomería *trans, trans*. Esto fue confirmado por resonancia magnética nuclear de protones, en donde se observaron únicamente dos dobletes con constantes de acoplamiento de $J = 16$ Hz, y también se observó que la isomería se conserva aun cuando se realizan reacciones sucesivas a altas temperaturas (120-150 °C).

La síntesis de los resorcinarenos empleando aldehidos de alto peso molecular permitió obtener los tetrámeros cíclicos con una conformación de "corona", esto se confirmó por resonancia magnética nuclear de protones, en donde se observó un solo triplete a 4.3 ppm asignado a los cuatro grupos metino de unión, así como un solo singulete a 8.5 ppm correspondiente a los ocho grupos hidroxilos del resorcinareno. La presencia de estas dos señales nos confirma la estéroselectividad de la reacción en donde se obtiene un solo isómero el *reca*.

El acoplamiento de los dendrones a los resorcinarenos para la obtención de los dendrímeros lineales de primera y segunda generación por medio de una reacción de Williamson, nos permitió obtener por primera vez dendrímeros no reportados en la bibliografía constituidos por grupos ferrocénlicos terminales, sistemas π -conjugados y resorcinarenos como moléculas centro. De los resultados obtenidos a partir de resonancia magnética nuclear de protones y carbono trece podemos concluir que el centro de los resorcinaren-dendrímeros conservan su conformación de corona *reca* y que los brazos

dendríticos formados por los sistemas π -conjugados de oligofenilvinilidenos también conservan su isomería *trans*.

Además también se puede concluir que conforme se aumenta la cadena alifática en los resorcinaren-dendrímeros se observa un desplazamiento batocrómico en los espectros de absorción en el ultravioleta.

Los experimentos de voltametría cíclica de un potencial y de dos potenciales a de la cronoamperometría, demostraron que existe una adsorción con una transferencia de electrones simultánea y además ocurre una difusión controlada de los procesos de oxidación de las unidades de ferroceno. Lo que indica que no existe una comunicación entre los centros metálicos de los ferrocenos, sino que cada uno actúa como una unidad independiente.

Además también se puede concluir que tanto los sistemas alifáticos como los sistemas π -conjugados en los resorcinaren-dendrímeros ya no cambian las propiedades de adsorción y prácticamente no se observa ningún desplazamiento en los espectros de ultravioleta.

La presencia de los 16 grupos ferrocenílicos en una estructura dendrítica permite su posible aplicación como nuevos materiales opto-electrónicos, esto fue confirmado por estudios en óptica no-lineal de generación de tercer armónico a partir de los datos obtenidos a la longitud de onda fundamental a 1200 nm. En donde se observaron valores de $\chi(3) = 2.14 \cdot 10^{-12}$ esu. Como un efecto puramente electrónico de la no linealidad.

Referencias

- 1.- Wilkison, G.; *J. Organometal. Chem.*, 1975, 100, 273.
- 2.- Churchill, R., Wormald; *J. Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1970.
- 3.- Kealy, T. J., Pauson, P. L.; *Nature*, 1951, 168, 1039.
- 4.- Miller, S., Tebboth, J., Tremaine, J.; *J. Chem. Soc.*, 1952, 632.
- 5.- Wilkinson, G., Roseblum, M., Whiting, M., Woodward R.; *J. Amer. Chem. Soc.*, NM1952, 74, 2125.
- 6.- Fisher, E. O., Pfab, W. *Zeitschrift Fur Naturforsch Settion B-*; *J. Chem. Sel*, 1952,7,377.
- 7.- Dunitz, J. D.; In *Organic Chemistry: Its language and its state of the art*, 1993, 9-23.
- 8.- Salzer, A.; *Puré Appl. Chem.*, 1999, 8, 1557-1585.
- 9.- Wilkinson G.; *Org. Synthesis.*, 1956, 36, 31.
- 10.- Westman, L., Rinehart, K. L.; *Acta Chem. Sean.*, 1962,16,1199.
- 11.- Egger, H. Schlogl, K.; *J. Organometal. Chem.*, 1964, 2, 398.
- 12.- Cahn, R. S., Ingold, C, Prelog, V.; *Angew. Chem. ínter. Ed.*, 1966, 5, 385.
- 13.- Togni, A.; Hayashi; T. (Eds.), *Ferrocene Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis and Materials Science*, VCH, New York, 1995, 173-214.
- 14.- Benkeser, R. A., Goggin D., Scholl G.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 4025-4026.
- 15.- Slocum, D. W., Engelman T.R., Ernst, C, Jones, W., Koonsvitsky, B., Lewis, J., Shenkin, P.; *J. Chem. Educ.*, 1969, 46, 144-150.
- 16.- Marquarding, D., Klusacek, H., Gokel, G., Hoffmann, P., Ugi, I.; *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 5389-5393.
- 17.- Togni, A., Pastor, S.; *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 1640-1654.
- 18.- Williams, J. M., Ferrato, J. R., Carson, K. D., Geiser, U., Wang, H., Kini, a. M., Whanbo, M. H.; *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992
- 19.- Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J. S., Palacio, F.; *Magnetic molecular materials*, Kluwer Dordecht, 1991,198.
- 20.- Marks J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 857.4
- 21.- Ferraris, J., Cowan, D. O., Walatka, V., Perl, stein J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 948-950.

- 22.- Aumüller, A., Erk, P., Klebe, G., Hünig, S., von Shütz, U., Werner, H.-P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 740-741.
- 23.- Miller, J. S., Epstein, A. J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385-416.
- 24.- Togni, A.; Hayashi, T.; (Eds.), *Ferrocene Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis and Materials Science*, VCH, New York, **1995**, 449-454.
- 25.- Dixon, D.A. Calabrese, J.C., Miller, J. S.; *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 2284.
- 26.-Marks, T. J.; *Science*, **1985**, 227,881.
- 27.- Le-Poul, N., Green, S. J., Atfield. P.; *Chem. Commun.*, **2003**, 638, 639
- 28.- Nguyen, P., Gómez-Elipe, I. Manners; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515.
- 29.-Abd-El-Aziz, A. S., Metal-Containing Polymers, in*Enciclopedia of Polymer and Science and Tecnology*, 3rd ed., Kroschwitz, J. I., ed., Wiley, New York, in Press.
- 30.- Debroy, P., Roy, S.; *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251, 203-221.
- 31.- Landsber, G. S.; *Optics*, ed. Moscú, **1984**, 1 y 2, 512.
- 32.- a) Hecht, Jefft; *Láser "Pioner"*, **1992**, 163. b) Levine, B.F., Betea, C. C; *J. Chem. Phys.*, 1977,66,1070.
- 33.- Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, *Verlag Chemie*, New York, **1995**.
- 34.- Arimoto, F. S., Haven, C, Jr., J.; *Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 6295-6297.
- 35.- Sulak, M., T., Gokdogan, Ó., Gülce, A., Gülce H., *Biosensor and Bioelectronics*, **2006**, 21, 1719-1726.
- 36.- Maxfield, M., Mu., W. L. MacDiarmid; *This Journal*, **1985**, 132, 2351.
- 37.- Iwakura C, -Kawai, T., Nojima M., Yoneyama, H., *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, **1987**, 791-795.
- 38.- Gonsalves, K. E., Rausch, M. D.; *J. Polym. Sel, Part A: Polym. Chem.*,1986, 24, 1599-1607.
- 39.- Updike, S.J., Hicks G. P, *Nature*, **1967**, 214, 986-988.
- 40.- Turner, A.P. F., *Biosens, Bioelectron.*, **2005**, 20, 2387.
- 41.- Rosenberg, B., van Camp L., Krigas, *Nature*, **1965**, 205,698.
- 42.-Dyson, P.J., Sava G.; *Dalton Trans*, **2006**, 1929-1933.
- 43.- Kópf-Maier, P., Kópf, H.; *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1137-1152.
- 44.- Brunner, H.; *Synthesis*, **1988**, 645-654

- 45.- a) Urban, R.; *Tetrahedron*, **1979**, 35, 1841-1843. b) Cushman, M., Chen, J.; *Org. Chem.*, **1987**, 52, 1517-1521..
- 46.- Hayasi, T., Yamamoto, K., Kumada, M.; *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 4405-4408
- 47.- Lindoy, L. F.; *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complex*, Cambridge University Press. **1989**, 1-12.
- 48.- Lehn, J. M.; *Angew. Chem. Int. Eng.*, 1988, 27, 89-112.
- 49.- Cram. D. J.; *Angew. Chem. Int. Eng.*, 1009-1112.
- 50.- Diederich, F.; *Cyclophanes, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **1991**.
- 51.- Gutsche, D. S., *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **1991**.
- 52.- Timmerman, P., Verboom, W., Reinhoudt, D. N.; *Tetrahedron*, **1996**, 52, 2663-2704.
- 53.- Kroto, H. P.; *Appl. Chem.*, **1990**, 62,407-415 .
- 54.- Luttringhaus A., Grralheer; *Liebings Ann Chem.*, **1942**, 550,67
- 55.-Hama F., Sakata, Y., Misumi, S., Aida, M., Nagata, C; *Tett. Lett.* **1982**, 23, 3061.
- 56.-. Jazwinski, J., Lehn, J. M., Lilienbaum, D., Ziessel, R., Guilhem, J., Pascard,C; *J. Chem, Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1691.
- 57.- Yoshihiko, I., Satoru M., Masashi N., Tadeo S.; *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 1043.
- 58.- Akori K., Hama F., Sakata S., Misumi S.; *Tetrahedron Lett*, **1984**, 25,2379.
- 59.-a) Zipplies M.F., Krieger C, Staab H. A.; *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 1925. b) Zipplies, M. F., Staab, H. A.; *Tett. Lett.* **1984**, 25,1035.
- 60.- Akahori, K., Hama, F., Sakata, Y., Misumi, S.; *Tett. Lett.* **1984**, 25, 2379
- 61.- Mandolina L., Húngaro R., *Calixarenes in Action*, Imperial Collage Press. London, 2000, 25.
- 62.- Böhmer, V.; *Angew. Chem. Int. Engl*, **1995**, 34, 713-745.
- 63.- Schneider, U., Schneider, H.; *. Chem. Ber*, **1994**, 127, 2455.
- 64.- Baeyer, A.; *Ber. Dtsch, Chem. Ges.* **1872**, 5,25.
- 65.- Erdmant, H., Hogberg, S., Abrahamosson, S., Nilsson, B.; *Tetrahedron Lett.* , **1968**, 1679.
- 66.- Thoden van Velzen, E. U., Engbersen, J. F. J., Reinhoudt, D. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1994,116,3597.

- 67.- Weinelt, F., Schneider, H. J.; *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5527.
- 68.- Klimova, T., Klimova, E., Vázquez, R. A., Gutiérrez, N. M., Martínez, G.M.; *Full Sci. Tech.*, **2003**, 11,3,269-281.
- 69.- Gibb, C. L., Gibb, B. C; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 126, 37, 11408-11409.
- 70.- Vicenti, M., Meo, A.; *Int. Mass Spect.*, **2002**, 214, 23-26.
- 71.- Abis, L., Dalcanale, E., Du vosel, A., Spera, S.; *J. Org. Chem.*, 1958, 53, 5475.
- 72.- Abis, L., Dalcanale, E., Du vosel, A., Spera, S. ; *J. Chem. Soc. Perkin Tran.*, **1990**, **II**, 2075-2080.
- 73.- Tunstad, L. M., Tucker, J. A., Dalcanale, E., Weiser, J., Bryant, J. A., Sherman, J. C, Helgeson, R.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 54,1305.
- 74.- Schneider, H. J., Güttes, D., Schneider, U.; *Angew. Chem.*, **1986**, 98,635.
- 75.- Schneider, H. J., Güttes, D., Schneider, U.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6449.
- 76.- Aoyama, Y., Tanaka, Y., Toi, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 634.
- 77.- McIlldowie, M. J., Mocerino, M., Skelton, B. W., White, A. H.; *Org. Lett.*, **2000**, 24, 3869.
- 78.- Cram, D. J., Karbach, S., Knobler, C. B., Maverick, E. F., Ericson, J. L., Helgeson, R. C; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2229.
- 79.- Moran, J. R., Karbach, S., Cram, D. J. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5826
- 80.- Markovsky, L. N., Kafchenko, V. I., Rudkevich, D. M., Shivanyuk, A. N.; *Mendeleev Commun.*, **1992**, 106.
- 81.- Cram, D. J., Cram, J. M.; *Container Molecules and their Guest, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Stoddart, J. F., Ed., Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1994**, 4.
- 82.- Cram, D. J., Karbach, S., Klim, Y. H., Baczynkyj, L., Kalleymeyn, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2575.
- 83.-Lí, X. Upton, T. G., Gibb, B. C; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 125, 3, 650-651.
- 84.- Tbeur, N., Rhlalou, T., Hlaibi, M., Langevin, D., Metayer, M., Verchère, J., *Carb. Res.*, **2000**, 4-44.
- 85.- He, M., Jhonson, R. J., Escobedo J. O., Beck, P. A., Kim, K. K., St. Luce. N. N., Davis, C. J., Lewis, P. T., Fronczek, F. R., Melancon, B. J., Mrse, A. A., Treleaven, W. D. Strongin, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 18, 5000-5009

- 86.- Demirel, N., Merdivan, M., Pirinccioglu, N., Hamamci, C; *Anal. Chim. Acta.* **2003**,485, 213-219.
- 87.- Demura, M., Yoshida, T., Hirokawa, T., Kumaki, Y., Aizawa, T., Nitta, Bitter, I.; *Bioorg. AnMed. Chem. Lett.*, **2005**, 15, 1367-1370.
- 88.- Yamakawa, Y., Ueda, M., Nagahata, R., Takeuchi, K., Asai, M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1998,4135-4139.
- 89.-Haba, O., Haga, K., Ueda, M., Morikawa, o., Konishi, H. A., *Chem. Mater.*,1999,11, 427-432.
- 90.- Husaru, L., Gruner, M., Wolf, T., Habicher, W. D., Salzer, R.; *Tett. Lett*, **2005**, 46. in Press.
- 91.- Wei, A. Kim, B., Puztay, S. V., Tripp, S. L., Balasubramanian, R.; *J. Incl. Phen. And Macrocyclic Chem.*, **2001**, 41, 83-86.
- 92.- Collyer, S. D., Davis, F., Lucke, A. Stirling, C. J. M., Higson, S. P. J.; *J. Electroanal. Chem.* ,**2003**, **549**,119-127.
- 93.- Gibbs B. C; *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5180-5187.
- 94.- Arnott, G., Hunter, R.; *Tetrahedron*, 2006, 62, 992-1000.
- 95.- Ruderisch, A., Pfeiffer, J., Schuring, V.; *Tett. Asym.*, **2001**, 12, 2025-2030.
- 96.- Ruderish, A., Iwanek, W., Pfeiffer, J., Fischer, G., Albert, K., Schurig, V.; *Journal of Chromatography A*, **2005**, 1095, 40-49.
- 97.- Chiang, C, Park, Y. W., Heegern A. J., Shirakawa, H., Louis E. J., MacDiarmid A. G.; *Phys. Rev. Lett.*,1911, 39, 1098.
- 98.- Roncali, J.; *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711-738.
- 99.-Zotti, G., Martina, S., Wegner, Schlüter, A. D.; *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 798-801.
- 100.- Armour, :, Davies, A. G., Uphadhyay, J., Wasserman, A. J.; *J. Polym. Sci.*, **1967**, A1, 1527.
- 101.- Martin, R, E., Diederich, F.; *Angew, Chem. Int. Ed*, **1999**, 38, 1350.
- 102.- Zheng, M., Bai, F., Zhu, D., *Polym. Adv. Technol*, **1998**,**10**, 476-478
- 103.- Moon, Y.B., Rughooputh, S.D.D.V., Heeger, A.J., Patil A.O., Wudl F.; *Synth. Met.* **1989**, 29, E79.
- 104.- Heck. Palladium Reagents in Organique Syntheses; Academic press: New York, **1985**, 179-321

- 105.- 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
- 106.- Kim, D.J., Kim, S.-H., Zyung, T., Kim, J.-J., Cho, I., Choi, S. K.; *Macromolecules*, 1996, 29, 3657-3660
- 107.- Grubbs, R. H., Turnas, W.; *Science*, **1989**, 243, 907.
- 108.- Johnson, L. K., Virgil, S. C, Grubbs, R. H., Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5384.
- 109.- Bazan, G. C, Miao, Y. J., Renak, M. L., Sun, B. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2618.
- 110.- Heo, R. W., Somoza, F. B., Lee, T. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1621.
- 111.- Stanton, C. E., Lee, T. R., Grubbs, R. H., Lewis, N. S., Pudelski, J. K., Callstrom, M. R., Erickson, M. S., McLaughlin, M. L.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 8713.
- 112.- Igner, E., Paynter, O. I., Simmons, D. J., Whitting; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2447-2454.
- 113.- *Handbook of Conducting Polymers*, Eds., Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, I. R., Dekker, New York, **1998**.
- 114.- Bartik, T., Bartik, B., Brady, M., Dembinski, R., Weng, Gladysz, J. A.; *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 467-469.
- 115.- Peng, Z., Charavi, A. R., Yu, L; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 119, 4622.
- 116.- Greenham, C, Moratti, S., Bradley D. D. C, Friend R. H., Holmes, A. B.; *Nature*, **1993**, 365, 628.
- 117.- Burroughes, J. H., Bradley D. D. C, Brown, A. R., Marks. R. N., Mackay, Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A. B.; *Nature*, **1990**, 347, 539-541.
- 118.- Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A., Bradley D. D. C, Brown, A. R., Friend, R., Gymer, R. W.; *Nature*, **1992**, 356, 47-49.
- 119.- Zerbi, G., Galbiati, E., Gallazzi, M. C, Castiglioni, C, Del Zoppo, M., Schenk, R., Mullen, K.; *J. Chem. Phys.*, **1996**, 106, 2509-2516.
- 120.- Klärner, C, Förster, C, Yan, X., Richert R., Mullen, K.; *Adv. Mater.*, 1996, 8, 932-935.
- 121.- Yasuda H., Noda, I., Miyanaga, S., Nakamura, A.; *Macromolecules*, **1984**, 17, 2453
- 122.- Naskar, D., Das, S. K., Giribabu, L. Maiya, B. G., Roy, S.; *Organometallics*, **2000**, 19, 1464-1469.

- 123.- Loiacono, M. J., Granstrom, E. L., Frisbie, C.D.; *J. Phys, Chem.* **5,1998**, 102, 1679- 1688.
- 124.- *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, ed., Nalwa, H., Wiley, S Chichester, **1997**.
- 125.- Tour, J. M, Wu, R. ; *Macromolecules*, **1992**, 25, 1901-1907.
- 126.- Casado, J. Hernández, V., Hotta, S., López Navarrete, J.T.; *Adv. Mater.*, **1998**, 10,1' 1461.
- 127.- Ng, S. C, Yu, W. L., Huan, A. C. H.; *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 887-891.
- 128.- Bolognesi, A., Bajo, G., Paloheimo, J., Óstergård, Stubb, H.; *Adv. Mater.*, **1997**, 9,1 124.
- 129.- Baulerle, P., Emge, A.; *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 324-330.
- 130.- Groenendaal, L., Bruining, M. J., Hendrickx E.H. J., Persoons, A., Vekemans, J. A. J. M., Havinga, E. E., Meijer, E. W.; *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 226-234.
- 131.-Brockman, T. W., Tour, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4437-4447.
- 132.- Klanjert, B., Bryszewska, M.; *Acta Biochim. Pol.* **2001**. 48, 199-208.
- 133.- Tomalia, D. A., Baker H., Dewald, J. R. , Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J. Ryder, J., Smith. P.; *Polym. J.*, 1985,17, 117-132.
- 134.- Newkome, G. R., Yao, Z. Q., Baker, G. R., Gupta, V. K.; *J. Org. Chem.*, **1985**. 50, 2003-2006.
- 135.- Holister, P., Vas, C. R., Harper. T.; *Dendrimers, Technology White Papers nr. 6*. Científica LTD. **2003**.
- 136.- a) Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P.; *Polym. I*, 1985.17, 117-132. b) Newkome, G. R., Yao, Z. -Q., Baker, R., Gupta, V. K.; *J. Org. Chem.*, **1985**. 50, 2003.
- 137.- Buhleier, E., Wehner, W., Vógtle. F.; *Synthesis*, **1978**, 155.
- 138.- Tomalia, D. A., Fréchet, J. M. J.; *Dendrimers and other dendritic polymers*. John Wiley & Sons LTD, Series in Polymer Science, Londres, **2001**.
- 139.- Klanjert, B., Bryszewska, M.; *Acta Biochim. Pol.*, **2001**, 48, 199.
- 140.- Grayson, S. M., Frétche J. M. J.; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3819-3867.
- 141.- Hawker, C, Fréchet, J. M. J. ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1010-1013.
- 142.- Miller, T. M., Neenan T. X.; *Chem. Mat.*, **1990**, 2, 346

- 143.- Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J. R., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., *Macromolecules*, **1986**, 19, 2466-2468.
- 144.- Hawker, C, Fréchet, J. M. J.; *J. Am. Chem.Soc*, **1990**, 112, 7638.
- 145.-a) Jayaraman, M., Fréchet, J. M. J.; *J. Am. Chem. Soc*, **1998,120**, 12996-12997; b) Grayson, S. M., Jayaraman, M., Fréchet, J. M. J.; *Chem. Commun.*, 1999,1329-1330.
- 146.- Moore, J. S.; *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 402-413
- 147.- Jun, H., Yun, G., Chao-guo, Y.; *Chem. Res. Chínese U.*; **2006**, 22, (4), 537-542.
- 148.- Haba, H., Haga, K., Ueda, M., Morikawa, O., Konishi, H.; *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 427-432.
- 149.- Yamakawa, Y., Ueda, M., Nagahata, R., Takeuchi, K., Asai, M.; *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 7*,1998,4135-4139.
- 150.- García Márquez, Gutiérrez Nava, Domínguez, C. J. G., Klimova, T., Klimova, E., Martínez García, M., J; *Fullerenes, Nanotubes, and Carbón Nanostructures*, **2006**, 14, 1-7.
- 151.- a) Newkome, G.R., He, E., Moorefield, C.N.; *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1689; b) Venturi, M., Credi, A., Balzani, V.; *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 233, 185
- 152.- a) Cardona, C.M., McCarley, T.D., Kaifer, A.E.; *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1857; b) Cardona, C.M., Kaifer, A.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4023.
- 153.- Nlate, S., Ruiz, J. Blais, J.-C, Astruc, D.; *Chem. Commun.*, **2000**, 417-418.
- 154.- Hudson, R. D. A.: *J. Organometal. Chem.*, **2001**, 637-639, 47-69.
- 155.- Casado, C. M., González, I. Cuadrado, Alonso, b., Moran, M., Losada, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2135.
- 156.- a) Agolini, F., Gay F. P., *Macromolecule*,1970, 3, 349. b) Mekelburger, H.- B., Rissanen, K., Vógtle. F.; *ChemBer*. **1993**. 126, 1161-1169. c) Vógtle. F.; *Prog. Polym. ScL*, 2000,25,987-1041.
- 157.- Saudan, C, Balzani, V., Gorka, M., Lee, S. K., Maestri, M., Vívinnelli, V., *J. Am. Chem. Soc*, **2003**, 125, 4424-4425.
- 158.- Adronov, A., Fréchet. J. M. J.; *Chem. Commun.*, **2000**, 1701. b) Hecht, S., Fréchet. J. M. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**. 40, 74. 169. b) Campagna, S., Serroni, S., Puntoriero, F., Di Pietro, C, Ricevuto, V.; *Antennas. Electron transfer in chemistry vol. 5*. Edited by Balzani V Weinheim: Wiley-VCH. **2001**.

- 159.- Balzani, V., Ceroni, P., Maestri, M., Saudan, C, Vicinelli V.; *Top. Curr. Chem.*, 2003, 228, 159.
- 160.- Balzani, V., Ceroni, P., Maestri, M., *Luminescent Dendrimers. Encyclopedia of Chemical Technology*. Edited by Kirk-Othmer. Wiley. New York. **2003**.
- 161.- V. Balzani, P. Ceroni, M. Maestri, V. Vicinelli.; *Curr Opin Chem Biol*, **2003**. 7, 657.
- 162.- Vogtle; *Prog. Polym. Sci*, **2000**, 25, 987.
- 163.- Ceroni, P.; *Prog. Polym. Sci*, **2005**, 30, 453-473
- 164.- Bergamini, G., Ceroni, P., Balzani, V., Vogtle, F., Lee, S. K.; *Chem. Phys. Chem.*, 2004, 5, 315.
- 165.- Hahn, U., Gorka, M., Vogtle, F., Vicinelli, V., Ceroni, P., Maestri, M.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**. 41, 3595.
- 166.- Reza Ganjali, M., Norouzi, P. Rezapour, M., Faridbod, F., Reza Pourjavid M.; *Sensor*, **2006**, 6, 1018, 1086.
- 167.- Yan, Z., Fan, Y., Gao, Q., Lu, H., Hou, H., *Talanta*, **2002**, 57, 81-88.
- 168.- Kim, Y. K., Ha, J., Cha, G. S., Ahn, K. FL; *Bull. Korean, Chem.Soc*, **2002**, 23, 1420 - 1424.
- 169.- Wang, J., *Analytical Electrochemistry*, Chapter 2, John Wiley & Sons **2000**.
- 170.- Nicholson, R.S.; Shain, I.; *Anal. Chem.*, 36, 706 **1964**.
- 171.- Bard, A.J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods, fundamentáis and Applications*, 2a. Ed., John Wiley & Sons **2001**.
- 172.- Tanaka, N., *treatise on Analytical Chemistry*, Part I, 4, Eds., Wiley-Interscience, New York, **1963**.
- 173.- Leiva, E., *Electrochim. Acta. Engr.*, 41, **1996**, 2185.
- 174.- Kolb, D. M., *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, 11, **1978**, 125
- 175.- *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materiales*; Williams, D.J.; Ed.; ACS Symp. Ser.: **1983**.
- 176.- *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*; Marder, S. R., Sohn, J.E.; Stucky, G. D., Eds.; *ACS Symp. DRt*; **1991**.
- 177.- Chen, C, Liu, G. *Rev. Mater. Sci*, **1986**, 16, 2003.
- 178.- Oudar, J.L., Chemla, D.S., *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664

179.- Moylan, C. R., Twieg, R.J. Lee, V. Y., Swanson, S. A., Betterton, K.M., Miller, R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993,115,12599.

180.- Green, M. L. H., Marder, S. R., Thompson, M. E., Bandy, J. A., Bloor, D., Kolinsky, P.V., Jones, R. J.; *Lett. Nature*, **1987**, **26**, 360