

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DENDRÍMEROS  
FUNCIONALIZADOS CON BROMO, CIANO Y FLUORENO  
EN LA PERIFERIA**

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A:

**DULCE ABADESA GARCÍA TRUJANO**

ORIENTADOR: **DR. NORBERTO FARFÁN GARCÍA**



**MÉXICO D.F.**

**2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A DIOS**

Por darme la gracia de vivir, por estar presente en mi corazón y por cuidarme siempre en mí camino.

### **A MIS PADRES**

Por haberme enseñado a ser una mujer independiente, responsable y por brindarme siempre su apoyo y su cariño, los amo.

### **A MIS HERMANOS, ÁNGEL Y ALBERTO**

Por todo el amor, la paciencia y el apoyo que me dan. Gracias por hacerme sonreír.

### **A MI ABUELA, AGUSTINA Y A MIS TÍAS, ENEDINA Y CRISTINA**

Por brindarme siempre su cariño, su amor, su paciencia, su confianza y sobre todo gracias por su apoyo durante todos estos años. Las quiero mucho.

### **A LA DRA. ROSA LUISA SANTILLAN Y AL DR. JOSÉ NORBERTO FARFÁN**

Por dejarme formar parte de su excelente grupo de investigación y por el tiempo dedicado a este trabajo.

### **AL Q.I. JESÚS RAMÍREZ Y A LA IQI. REBECA YEPEZ**

Por sus consejos, su orientación teórica y experimental, por su paciencia y sus atenciones hacia mi persona para poder llevar a cabo este trabajo.

### **A LOS MIEMBROS DEL JURADO**

Gracias por haber dedicado tiempo para revisar esta tesis.

## **RECONOCIMIENTOS**

### **AL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Por ser mi Alma Mater y darme la oportunidad de superarme.

### **A LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

Por haberme brindado una excelente educación y formarme como  
Ingeniero Químico Industrial.

### **AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Por permitirme realizar éste trabajo en sus instalaciones y por darme la  
oportunidad de conocer el campo de la investigación.

## ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>Capítulo 1. ANTECEDENTES</b> .....	3
1.1. Dendrímeros.....	4
1.1.1. Metodologías de síntesis.....	5
1.2. Espectroscopia ultravioleta.....	12
1.3. Luminiscencia.....	16
1.4. Dendrímeros luminiscentes.....	19
1.5. Objetivos.....	22
1.5.1. Objetivo General.....	22
1.5.2. Objetivos Particulares.....	22
<b>Capítulo 2. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	23
2.1. Instrumentación y equipo.....	24
2.2. 2-bromo-9,9-dioctilfluoreno ( <b>1</b> ).....	25
2.3. 2-trimetilsililetinil-9,9-dioctilfluoreno ( <b>2</b> ).....	26
2.4. 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno ( <b>3</b> ).....	27
2.5. Alcohol (3,5-bis(4-cianobencil)oxi) bencílico ( <b>4</b> ).....	28
2.6. Alcohol (3,5-bis (4-bromobencil)oxi)bencílico ( <b>5</b> ).....	29
2.7. Alcohol(3,5-bis (4-(2-(9,9-dioctil)fluorenil)etinilbencil)oxi)bencílico ( <b>6</b> ).....	30
2.8. Cloruro(3,5-bis(4-cianobencil)oxi)bencílico ( <b>7</b> ).....	32
2.9. Cloruro(3,5-bis(4-bromobencil)oxi)bencílico ( <b>8</b> ).....	33
2.10. Cloruro (3,5-bis (4-(2-(9,9-dioctil) fluorenil)etinilbencil)oxi)bencílico( <b>9</b> ).	34
2.11. 1,3,5-tri(4-(3,5-bis(4-cianobencil)oxi)benciloxi)fenilbenceno ( <b>10</b> ).....	35
2.12. 1,3,5-tri(4-(3,5-bis(4-bromobenciloxi)benciloxi)fenilbenceno( <b>11</b> ).....	37

2.13. 1,3,5-tri(4-(3,5-bis(4-(2-(9,9-dioctil)2-fluorenil)etnilbencil)oxi)fenil) benceno (12).....	38
<b>Capítulo 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>40</b>
3.1. Síntesis y caracterización de 2-etnil-9,9-dioctilfluoreno.....	41
3.2. Síntesis y caracterización de dendronas funcionalizadas con grupos ciano, bromo y etnilfluoreno.....	43
3.3. Síntesis y caracterización del núcleo multifuncional 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno .....	57
3.4. Síntesis y caracterización de dendrímeros funcionalizados con grupos ciano, bromo y etnilfluoreno.....	59
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>71</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>73</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>76</b>

## RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis de nuevos compuestos de naturaleza polimérica pero de estructura globular tridimensional y ordenada, mediante una metodología de síntesis convergente. A diferencia de los polímeros convencionales, que con frecuencia tienen estructuras poco definidas, los dendrímeros son sintetizados paso a paso por procesos controlados dando como resultado estructuras perfectamente definidas. Actualmente, estas macromoléculas han alcanzado un diverso campo de aplicación gracias al control de los grupos funcionales a lo largo de su estructura y sobre todo en la superficie. Con base en esto, se decidió llevar a cabo la síntesis de dendrímeros con sistemas  $\pi$  deslocalizados y funcionalizarlos con grupos bromo, ciano y 9,9-dioctil-2-etinilfluoreno en la periferia.

El primer capítulo presenta de forma general lo que es un dendrímero, como se lleva a cabo su síntesis y sus aplicaciones. Además se describe el fenómeno de luminescencia, así como la aplicación de dendrímeros luminiscentes.

El segundo capítulo describe el desarrollo experimental que se realizó para sintetizar las macromoléculas funcionalizadas con bromo, ciano y fluoreno en la periferia; así como su caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de una y dos dimensiones ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HETCOR, HMBC); espectrometría de masas (EM), infrarojo (IR) y para los sólidos se obtuvieron también los puntos de ablandamiento.

En el tercer capítulo se muestra la secuencia de las reacciones que se realizaron para la síntesis de los dendrímeros y se describe la forma en que se llevo a cabo la caracterización de los mismos.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis of new compounds of a polymeric nature but of structure globular three-dimensional and orderly, using a methodology of convergent synthesis. Unlike conventional polymers, which often have structures little defined, the dendrimers are synthesized step-by-step by processes controlled which given resulting in structures perfectly defined. Currently, these macromolecules have been used in different application fields to control the functional groups in its structure and especially in the surface. For that, it was decided to carry out the synthesis of Dendrimers with delocalized  $\pi$  systems and functionalized with bromine, ciano and 9,9-dioctyl-2-etinilfluoreno in the periphery.

The first chapter presents in a general way what is a dendrimer, how it carries out synthesis and its applications. Further disclosed the phenomenon of luminescencia, and the application of luminescent dendrimers.

The second chapter describes the experimental development that was performed for synthesise macromolecules functionalized with bromine, ciano and Fluorene on the periphery; as well as its characterization by Nuclear magnetic resonance of one dimension ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) and two dimensions (COSY, HETCOR, HMBC); mass spectrometry (MS), infrared (IR) and for solids were obtained also the melting points.

The third chapter shows the sequence of reactions that were made for the synthesis of the Dendrimers and describes the way that the characterization of the compounds was carried out.

---

## INTRODUCCIÓN

Una de las áreas más importantes de la química orgánica es la síntesis de moléculas. Entre ellas la síntesis de dendrímeros; que son moléculas de naturaleza polimérica pero de estructura globular tridimensional y ordenada, que ha venido cobrando gran importancia ya que comparados con polímeros convencionales poseen propiedades más definidas y modulables, por ejemplo peso molecular bien definido lo cual es atribuido a que son sintetizados de forma iterativa pero de manera controlada.

Los dendrímeros están constituidos por un núcleo, puntos de ramificación internos también llamados *generaciones* y por grupos funcionales externos ó *periféricos*. A diferencia de los polímeros que teóricamente pueden crecer infinitamente, el crecimiento de los dendrímeros está limitado matemáticamente, ya que el número de unidades monoméricas se incrementa exponencialmente con la generación en tanto que el volumen disponible crece proporcionalmente al cubo de su radio. Su construcción puede llevarse a cabo mediante dos estrategias principales: 1) la síntesis divergente; en la cual el crecimiento de la molécula se realiza desde el núcleo hacia la periferia o 2) la síntesis convergente; donde la obtención de la molécula se realiza a partir de la periferia hacia un foco central multifuncional.

El control de los grupos funcionales a lo largo de su estructura y sobre todo en la superficie, permite que los dendrímeros tengan una versatilidad en cuanto a sus propiedades físicas y químicas, permitiendo su aplicación en campos tan diversos como: biomedicina<sup>1,2</sup> (en la encapsulación y solubilización de fármacos, en terapia génica, en quimioterapia), en catálisis,<sup>3, 4</sup> antenas moleculares,<sup>5</sup> como soportes de nano partículas,<sup>6, 7</sup> entre otras.<sup>8</sup>

---

---

Actualmente es posible diseñar y sintetizar dendrímeros que contengan una variedad de grupos cromóforos, con el interés principal de ser empleados en: antenas recolectoras de luz,<sup>9</sup> diodos orgánicos de emisión de luz,<sup>10</sup> en celdas solares,<sup>10</sup> entre muchas otras.<sup>11</sup>

Considerando lo anterior, el presente trabajo describe la síntesis de moléculas híper-ramificadas mediante una metodología convergente, sintetizando dendronas funcionalizadas con grupos bromo, ciano y 9,9-dioctil-2-etinilfluoreno en la periferia, para ensamblarlas a un núcleo multifuncional (1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno) y obtener dendrímeros con la funcionalidad correspondiente.

Adicionalmente se estudiaron propiedades fotofísicas como absorción y fluorescencia. Se llevó a cabo el análisis de la longitud de onda de absorción y emisión además de las intensidades respectivas de las bandas. Finalmente se realizó una comparación entre los dendrímeros.

Los compuestos que se sintetizaron fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de una (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) y dos dimensiones (COSY, HETCOR, HMBC); espectrometría de masas (EM), infrarojo (IR), ultravioleta (UV) y para los sólidos se obtuvieron también los puntos de fusión (P.F.).

---

# Capítulo 1.

# ANTECEDENTES

---

## 1. ANTECEDENTES

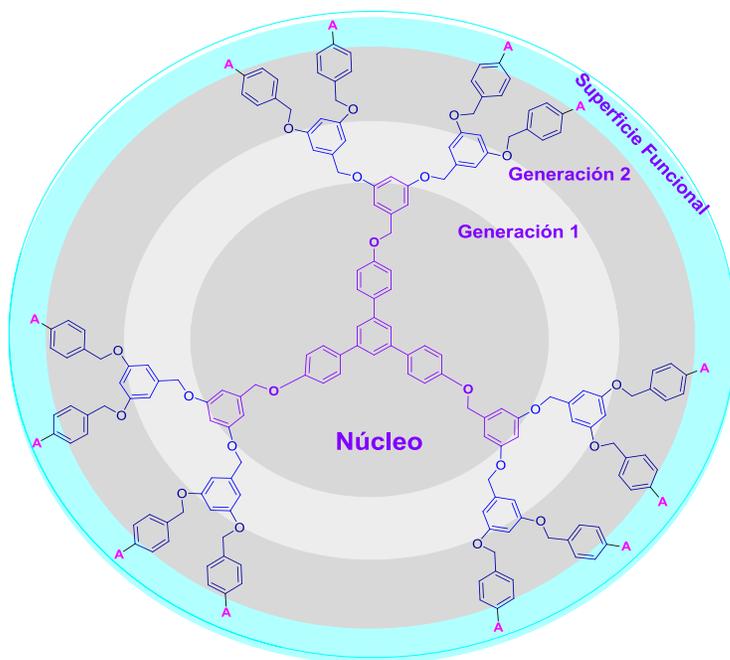
### 1.1. Dendrímeros

En 1984 Donald Tomalia<sup>12</sup> usó por primera vez el término dendrímero, de etimología griega “dendron” que significa árbol y “meros” forma o parte.

Un dendrímero es una macromolécula de estructura globular tridimensional bien definida y altamente ramificada; lo que le confieren un alto grado de funcionalidad en la superficie.<sup>12, 14</sup>

Este, se constituye por tres regiones distintas (Figura 1):

1. Un núcleo que puede ser un átomo o una molécula.
2. Ramificaciones o generaciones; que son capas situadas ordenadamente, donde se repite el monómero elegido.
3. La periferia o cubierta exterior que confiere muchas de las propiedades del dendrímero, por su interacción química con el medio.



**Figura 1** Partes que constituyen un dendrímero <sup>12</sup>

### 1.1.1. Métodos generales de síntesis

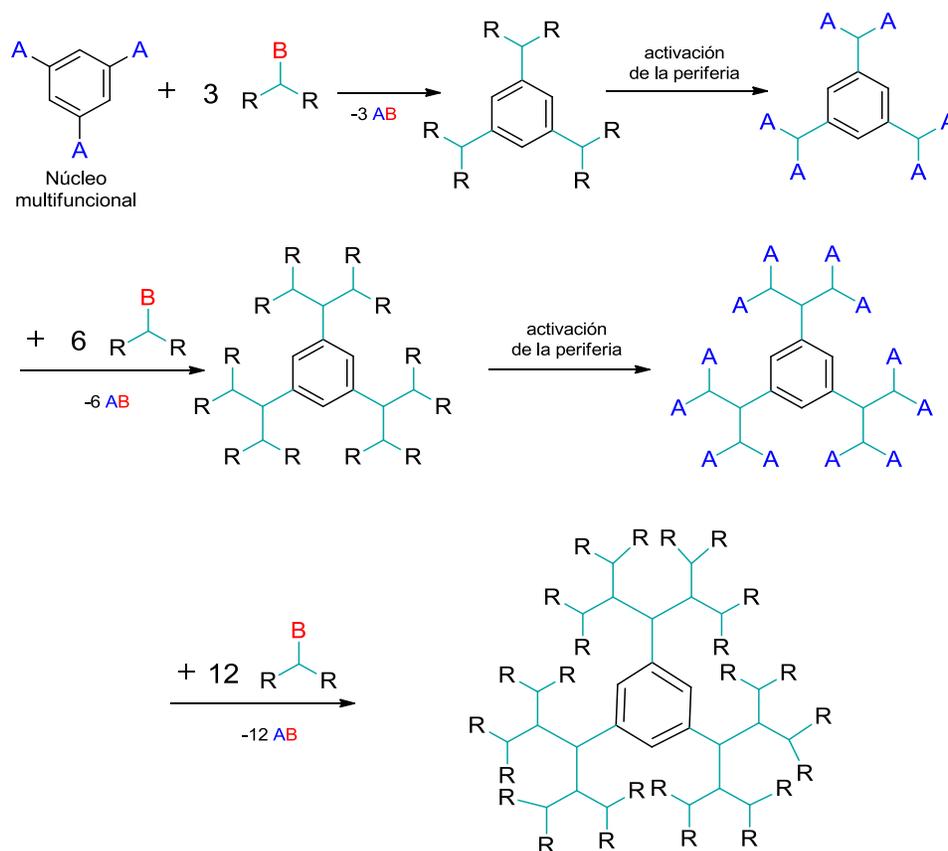
Existen dos metodologías por medio de las cuales se puede realizar la síntesis de dendrímeros:

- 1) Metodología divergente
- 2) Metodología convergente

#### 1) Metodología divergente

En este método el dendrímero es sintetizado mediante la adición secuencial de unidades de ramificación (monómeros) a una molécula central; es decir, la síntesis se lleva a cabo mediante el enlace de unidades monoméricas con un punto focal activado, a un núcleo multifuncional (lo que lleva a la primera generación del dendrímero). <sup>12</sup>

Posteriormente se reactiva la periferia para unir nuevamente los monómeros (segunda generación dendrímica) y así la secuencia de activación y unión se repite hasta obtener el dendrímero de generación  $n$  deseado, como se muestra en la figura 2.



**Figura 2** Desarrollo esquemático de la síntesis divergente.<sup>12</sup>

A pesar de que en esta metodología se pueden obtener grandes cantidades de dendrímeros altamente ramificados; su síntesis se ve restringida a cierto número de generaciones debido a que el aumento del peso molecular incrementa la funcionalidad en la periferia y por lo tanto se tienen imperfecciones en la estructura; debido a impedimentos estéricos y al gran número de reacciones que se tendrán que llevar a cabo.<sup>12</sup>

---

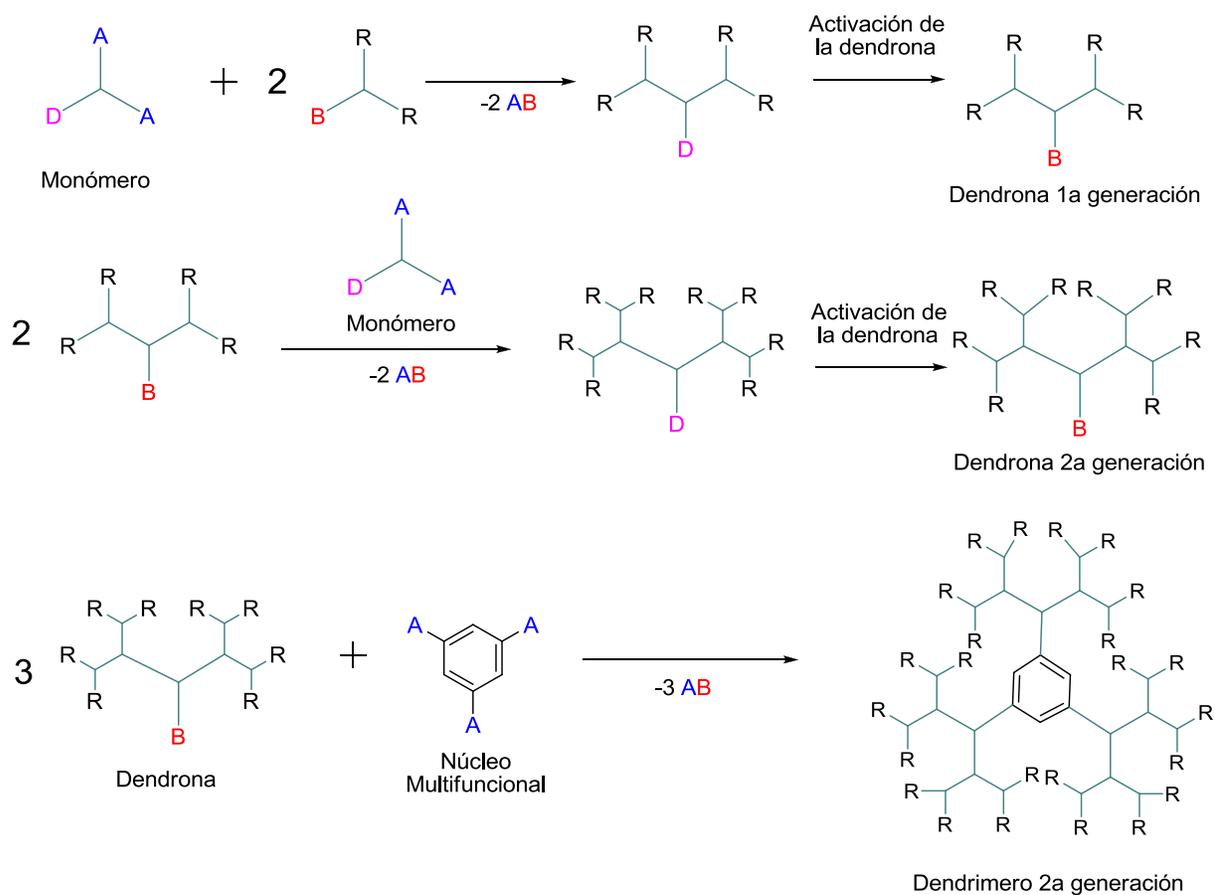
La desventaja fundamental son las reacciones secundarias e incompletas que estropean la estructura globular, el problema se puede solucionar colocando un exceso de reactivo; sin embargo esto dificulta la purificación del producto final.

## 2) Metodología convergente

La síntesis de dendrímeros por metodología convergente, se lleva a cabo uniendo a un monómero los grupos funcionales que el dendrímero tendrá en la periferia formando así un dendrón que presenta un punto focal, el cual se activará para ser enlazado con un monómero; que al unirse a otro monómero resultará en una dendrona de mayor generación. Los procesos de activación y enlace se repiten de acuerdo al número de generaciones que se requiera tener. Por último la unidad dendrímica de generación  $n$  deseada se enlaza a un núcleo polifuncional para formar un dendrímero globular multifuncional, tal y como lo describe la figura 3.<sup>12, 16</sup>

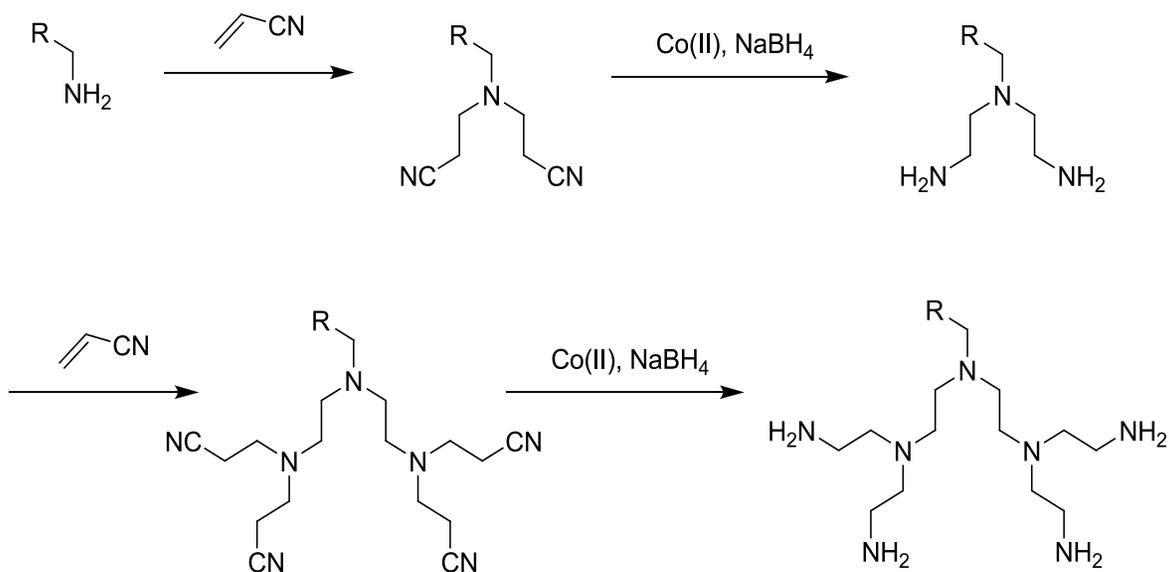
La síntesis convergente permite el control sobre la funcionalidad en sitios específicos de la macromolécula, y proporciona acceso a numerosas arquitecturas novedosas a través de la unión de dendrones a otras moléculas, permitiendo la obtención de dendrímeros innovadores formados por diferentes bloques y con superficies químicas variadas.<sup>16</sup>

Además, este método facilita la purificación del producto y no presenta defectos en la estructura molecular dendrímica; ya que el número de reacciones en cada paso se mantiene constante, a diferencia del método divergente, cuyo número de reacciones aumenta de manera exponencial.<sup>16</sup>



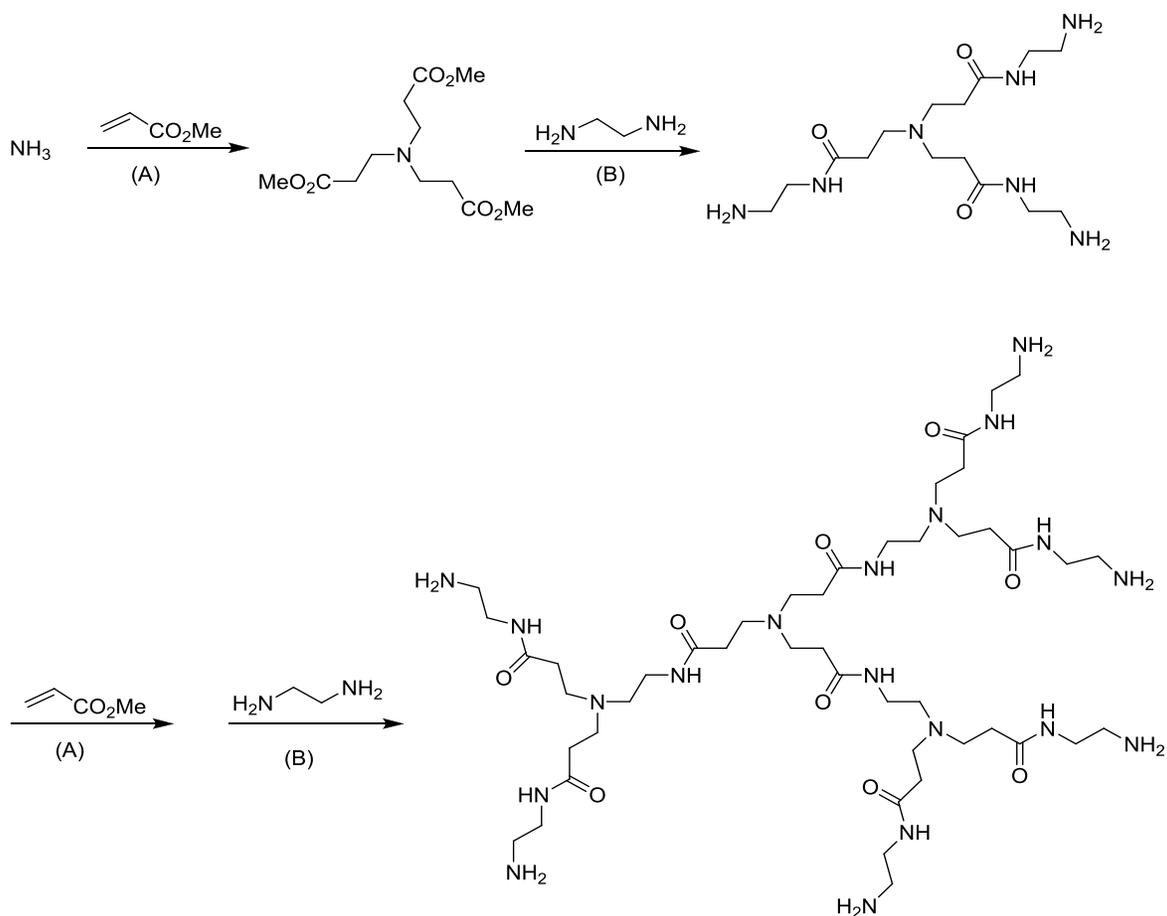
**Figura 3** Desarrollo esquemático de la síntesis convergente. <sup>12, 16</sup>

El primero que estudió la posibilidad de sintetizar polímeros altamente ramificados fue Flory<sup>13</sup> en 1949; sin embargo la primera síntesis controlada de moléculas ramificadas fue publicada por Fritz Vögtle<sup>14</sup> en 1978, quien sintetizó moléculas en “cascada”, como se muestra en el ejemplo de esquema 1.

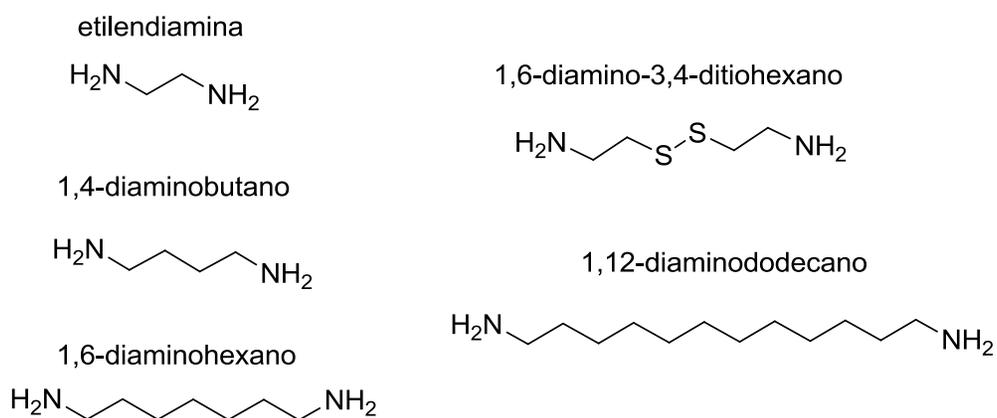


**Esquema 1** Primera síntesis de moléculas en cascada (Vögtle).<sup>14</sup>

Así mismo el trabajo realizado por Vögtle sirvió de base para que en 1985, Donald Tomalia,<sup>12</sup> reportará la síntesis de dendrímeros de poliamidoamina, mediante la alquilación por adición de Michael de una amina primaria con acrilato de metilo y aminación del éster resultante con un exceso de etilendiamina para dar las funciones terminales de amina primaria, como se describe en el esquema 2. La metodología original para la elaboración de los dendrímeros PAMAM fue tan exitosa por sus rendimientos elevados, que hoy en día este compuesto se produce hasta la décima generación, con los 5 tipos de núcleos que se describen en la figura 4, y 10 diferentes grupos funcionales en la superficie.<sup>15</sup>



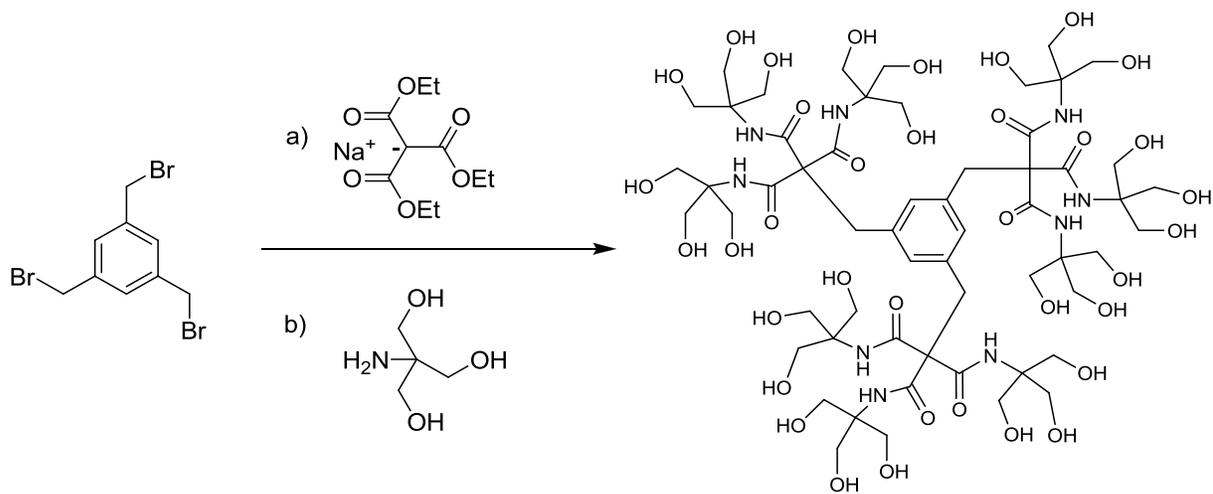
**Esquema 2** Síntesis del dendrimero poli (amidoamina) PAMAM.<sup>12</sup>



**Figura 4** Tipos de núcleos que se emplean para elaborar dendrímeros PAMAM.<sup>15</sup>

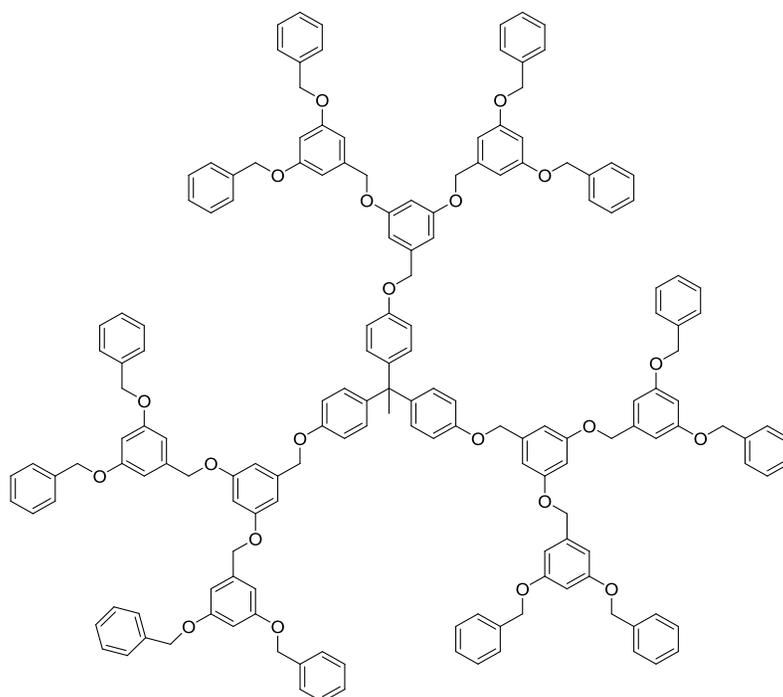
---

También en ese mismo año, Newkome<sup>14</sup> sintetizó mediante una ruta divergente macromoléculas con una estructura de forma arborescente con grupos hidroxilo terminales, como se puede apreciar en el esquema 3.



**Esquema 3** Compuesto sintetizado por Newkome.<sup>14</sup>

Entre 1989 y 1990, Hawker y Fréchet<sup>14,16</sup> sintetizaron un dendrimero del tipo poliarilbencileter mediante una metodología convergente, llevando a cabo la formación de dendronas con la unión de grupos fenólicos del alcohol 3,5-dihidroxi bencílico con el bromuro bencílico para unir las posteriormente a un núcleo. Su estructura básica se describe en el esquema 4.



**Esquema 4** Dendrímero poliarilbencileter sintetizado por Fréchet. <sup>16</sup>

## 1.2. Espectroscopia ultravioleta

Los espectros electrónicos de las moléculas se encuentran en el intervalo de longitudes de onda que se extiende de 200 a 800 nanómetros en el espectro electromagnético. <sup>17</sup>

El espectro de absorción se obtiene analizando espectroscópicamente la luz transmitida por un medio absorbente colocado entre la fuente de luz y el espectrofotómetro. La mayor parte de las medidas para obtener los espectros ultravioleta se llevan a cabo en solución. <sup>17</sup>

En el espectro de absorción, el área obtenida bajo la banda, es la medida real de la intensidad de absorción que presenta la molécula, en donde la longitud de onda corresponde al máximo de absorción,  $\lambda_{max}$ , y que se debe a la presencia en la molécula de grupos o enlaces no saturados llamados cromóforos, que varía según el tipo de cromóforo. En la tabla 1, se muestran los valores más significativos para este tipo de grupos. <sup>17</sup>

---

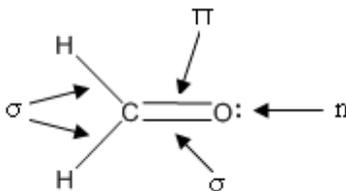
---

**Tabla 1** Ejemplos de cromóforos con su respectiva longitud máxima de absorción.

Compuesto	$\lambda_{\max}$ , (nm)
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	180
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	277
CH <sub>3</sub> N=NCH <sub>3</sub>	347
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=S	400
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=O	665

Cuando una molécula absorbe radiación presenta un cambio electrónico, vibratorio o rotatorio en su energía, las transiciones vibratoria y rotatoria se dan en frecuencias de menor energía desde 400 a 800 nm (infrarrojo), mientras que a frecuencias más altas, como la luz ultravioleta (200 a 400 nm), se llevan a cabo las tres transiciones.<sup>17, 18</sup>

La intensidad de absorción de una transición electrónica, a cualquier longitud de onda, está determinada por la probabilidad de que ocurra la transición y el tamaño de la molécula absorbente. Dentro de los electrones de valencia que puede contener una molécula tenemos: los electrones que forman enlace sencillo denominados electrones  $\sigma$ , los electrones que forman enlace doble que se llaman electrones  $\pi$  y por último los electrones no compartidos o no enlazantes que reciben el nombre de electrones  $n$ , representados en la figura 5.<sup>17</sup>

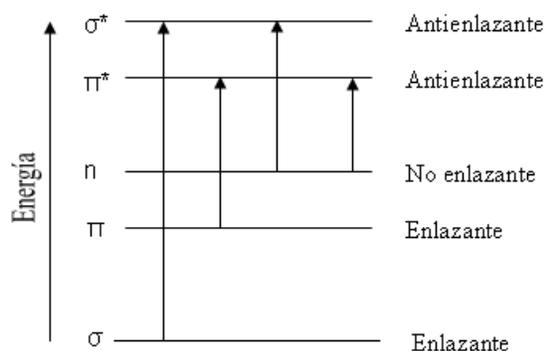


**Figura 5** Representación de los electrones de valencia.

---

Hablar de los diferentes tipos de electrones de valencia requiere mencionar las transiciones que se llevan a cabo y que son responsables de los espectros electrónicos, tal y como se describe en la figura 6: en primer lugar se encuentra la transición de un electrón enlazante de estado fundamental a un orbital de mayor energía denominado antienlazante ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$  en el ultravioleta de vacío y  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el ultravioleta lejano), existiendo una o varias transiciones de este tipo por molécula.<sup>18</sup>

El segundo tipo de transición resulta de la excitación de un electrón de no enlace del átomo hasta un orbital antienlazante ( $n \rightarrow \sigma^*$ , en el ultravioleta lejano y  $n \rightarrow \pi^*$  en el ultravioleta cercano o visible), que son menos energéticas que las transiciones anteriores. Por último están las transiciones electrónicas que ocurren cuando un electrón en estado fundamental es excitado hasta un estado de energía en que la corteza electrónica molecular se parece a un ión atómico y estas las encontramos en el ultravioleta a vacío.<sup>17, 18</sup>



**Figura 6** Niveles electrónicos de energía en la molécula. <sup>18</sup>

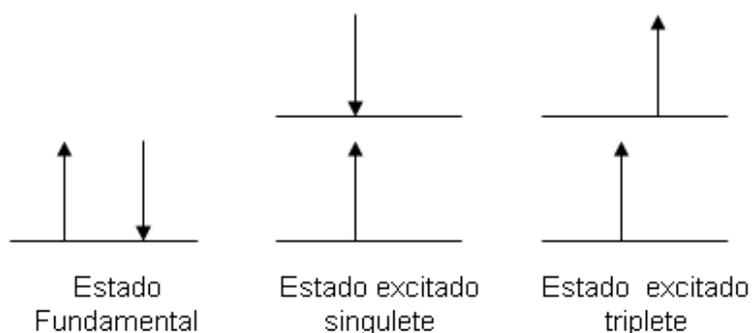
La sustitución o los cambios estructurales en los compuestos orgánicos producen cambios en la intensidad y en la longitud de onda de las bandas de absorción.

---

El efecto solvatocromico es el cambio de la posición de una banda de absorción o emisión electrónica, se produce al cambiar la polaridad de un disolvente.

El estado electrónico molecular en donde los espines de los electrones están apareados se llama estado *singulete* fundamental ( $S_0$ ) y no presenta desdoblamiento de nivel de energía cuando la molécula se expone a un campo magnético.<sup>19</sup>

Cuando una molécula absorbe energía luminosa puede presentar dos estados excitados: 1) un estado *singulete* excitado ( $S_1$ ), donde el espín del electrón se transfiere a un nivel energético mayor sin cambiar su dirección y un estado triplete excitado ( $T_1$ ), donde el espín del electrón se mueve a un estado energético mayor invirtiendo la dirección del espín, como se muestra en la figura 7.<sup>18, 19</sup>



**Figura 7** Representación con flechas de la orientación de los espines de los electrones.

---

### 1.3. Luminiscencia

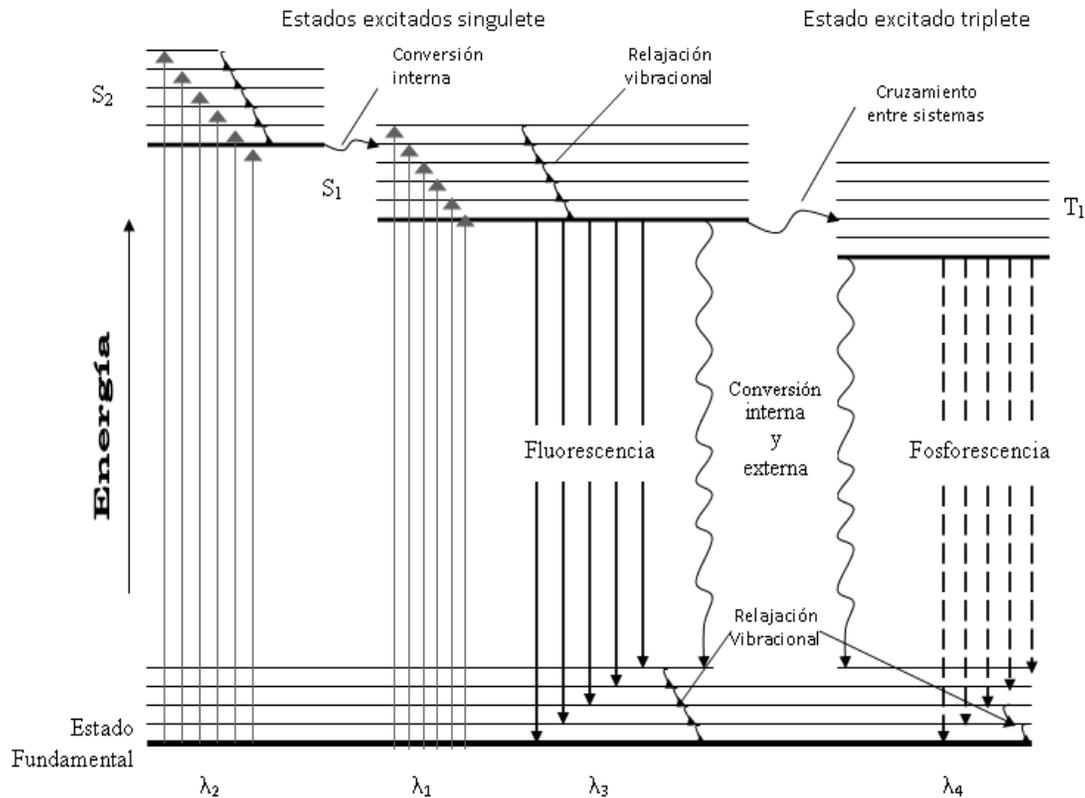
La luminiscencia es una propiedad, resultado de fenómenos electro-ópticos, que se da por la de-excitación o desactivación de un átomo o molécula, por emisión de fotones; para la cual es necesaria una pre-excitación del material luminiscente.<sup>20</sup> De acuerdo al origen de la excitación se puede tener:

- Fotoluminiscencia.- la excitación se debe a la absorción de fotones de baja energía.
- Electroluminiscencia.- cuando se utiliza un campo eléctrico para excitarlo.
- Quimioluminiscencia.- cuando la energía se deriva de una reacción química.
- Bioluminiscencia.- si la reacción química se realiza en un ser vivo.

#### 1.3.1 Fotoluminiscencia

La fluorescencia y la fosforescencia son dos manifestaciones diferentes del fenómeno fotoluminiscente; que ocurre cuando una especie química es excitada por medio de radiación electromagnética y como consecuencia la especie pierde la energía adquirida reemitiendo esta en forma parcial o total.<sup>18, 19</sup>

La figura 8 representa un diagrama de niveles de energía para una molécula fotoluminiscente; también conocido como diagrama de Jablonsky. En el cual el estado fundamental de la molécula ( $S_0$ ) es normalmente un estado singulete; las líneas horizontales de la parte de arriba representan los estados vibracionales de los tres estados electrónicos excitados: 1) primer estado electrónico singulete ( $S_1$ ), 2) segundo estado electrónico singulete ( $S_2$ ) y 3) el primer estado electrónico triplete ( $T_1$ ).<sup>18, 19</sup>



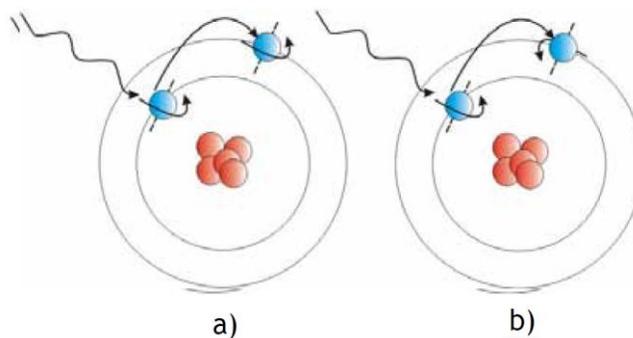
**Figura 8** Diagrama de energía para un sistema fotoluminiscente.<sup>18,19</sup>

Como se muestra en la figura anterior existen diversas formas en las cuales un átomo o una molécula excitada liberan su exceso de energía y se relajan a su estado fundamental. El cambio más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado, por lo tanto si la transición sin radiación representa una velocidad favorable para regresar a ese estado fundamental, habrá ausencia de fotoluminiscencia y viceversa.<sup>19</sup>

La fluorescencia es la transición de luz que acompaña a la transición espontánea de un electrón, desde el primer estado electrónico excitado a uno de los niveles vibracionales de menor energía del estado basal.<sup>19</sup>

---

Las transiciones electrónicas que se realizan en la fluorescencia no cambian el espín del electrón, por lo que presentan una vida muy corta ( $<10^{-8}$  s); en cambio en la fosforescencia estas transiciones si provocan un cambio en el espín del electrón, como se observa en la figura 9, ocasionando que la vida de los estados excitados sean más largos y en ocasiones hasta de minutos.<sup>18, 20</sup>



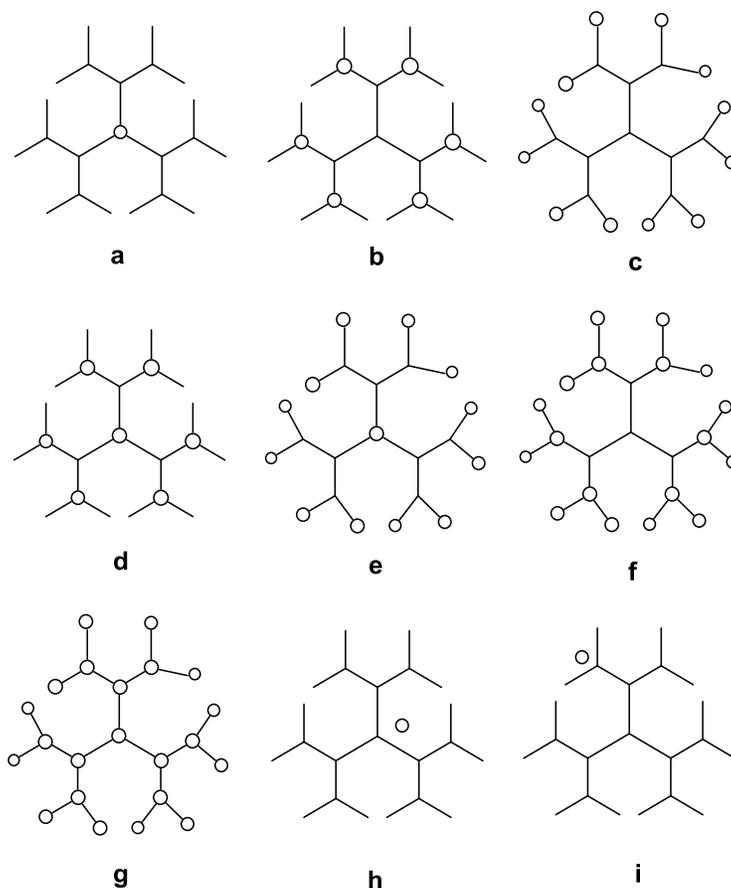
**Figura 9** Representación de los estados: a) singulete excitado y b) triplete excitado.<sup>20</sup>

La fluorescencia es fuertemente afectada por elementos químicos y por cambios físicos en los alrededores, los cuales producen una disminución de la intensidad, duración de la emisión o ensanchamiento de las bandas, este fenómeno es llamado inhibición (quenching) de la fluorescencia, dada por conversiones internas, por concentración, etc. Cuando se lleva a cabo una conversión interna se inhibe la fluorescencia debido a que se realizan transiciones electrónicas no radiantes dentro de la molécula. También existe una inhibición debida a la concentración originada por la formación de agregados no fluorescentes.<sup>17,18</sup>

---

## 1.4. Dendrímeros luminiscentes.

Como se ha presentado los dendrímeros son estructuras bien definidas, con un alto grado de orden y con la propiedad de contener unidades químicas específicas en su estructura.<sup>20</sup>



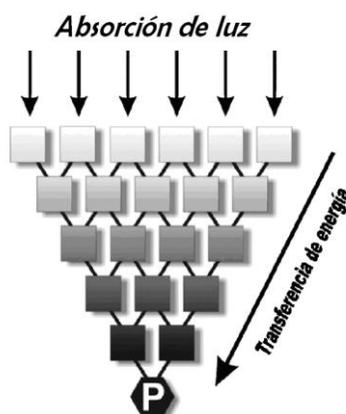
**Figura 10** Ilustración esquemática de la posible localización de unidades foto activas, representadas por círculos, ligados de manera covalente (tipos a-g) o asociados al dendrímero (tipos h-i).<sup>20</sup>

El control que se tiene para su estructura ha permitido diseñar y sintetizar dendrímeros con una gran variedad de grupos cromóforos; que pueden estar incorporados: en diferentes regiones de la estructura dendrímica, en las cavidades del dendrímero o asociados en la superficie como se muestra en la figura 10.<sup>21</sup>

---

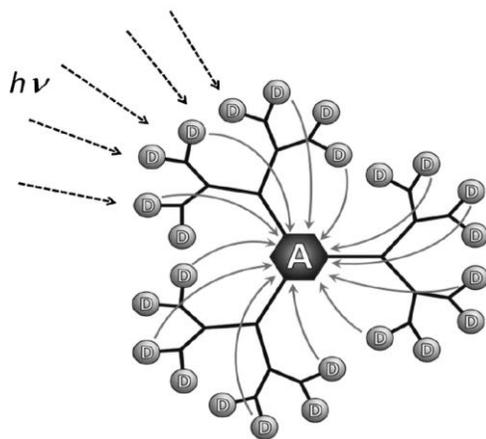
Se han sintetizado dendrímeros con propiedades luminiscentes utilizando unidades foto activas como: complejos metálicos, cromóforos orgánicos fluorescentes, porfirinas y fullerenos, localizados en los sitios que se muestran en la figura anterior.<sup>21</sup>

La síntesis y el estudio de dendrímeros con propiedades luminiscentes ampliaron e hicieron más interesante el campo de aplicación de estas nuevas moléculas híper-ramificadas para ser utilizadas como antenas dendriméricas recolectoras de luz,<sup>9</sup> como la que se observa en la figura 11; para captar luz de manera más eficiente que las convencionales y así mismo crear dispositivos útiles para la conversión de energía solar, entre otras.



**Figura 11** Esquema de una antena recolectora de luz, donde los cuadros superiores representan a los cromóforos y el punto P simboliza el núcleo del dendrímero.<sup>9</sup>

Estas moléculas híper-ramificadas pueden llevar a cabo una recolección de energía tipo antena, como el ejemplo de la figura 12, absorbiendo la energía a través de los grupos funcionales periféricos (donantes D) que la transfieren posteriormente al núcleo del dendrímero (aceptor A).<sup>9</sup>



**Figura 12** Representación esquemática de un proceso de recolección de luz en un dendrímero con grupos cromóforos periféricos.<sup>9</sup>

En los dendrímeros, los procesos energéticos pueden suceder entre los componentes moleculares incorporados en la estructura del dendrímero; para lo cual la migración de energía y la transferencia de energía requieren la interacción electrónica, la cual disminuye al aumentar la distancia,  $r$ , donde  $r$  es el radio del dendrímero.<sup>9</sup>

En este trabajo se sintetizaron tres dendrímeros de segunda generación con un núcleo que presenta fluorescencia (1, 3, 5-triarilbenceno) entre los cuales tenemos uno que se funcionalizó con un cromóforo (etnilfluoreno) en la periferia.

Para este estudio se seleccionó el etnilfluoreno como cromóforo para funcionalizar la periferia del dendrímero debido a que los materiales con fluoreno, tales como terfluorenos,<sup>22</sup> oligofluorenos<sup>23</sup> y polifluorenos,<sup>24</sup> han emergido como prometedores candidatos para OLEDs,<sup>10</sup> en superconductores moleculares,<sup>25,26</sup> y como sensores iónicos y moleculares,<sup>27</sup> debido a que presentan características como: alta fotoluminiscencia y efectiva electroluminiscencia, buena estabilidad térmica y color en todo el intervalo del visible.<sup>28,29</sup>

---

## 1.5. Objetivos

### 1.5.1. Objetivo General

Llevar a cabo la síntesis y caracterización de dendrímeros funcionalizados con grupos nitrilo, bromo y 9,9-dioctil-2-etinilfluoreno en la periferia.

### 1.5.2. Objetivos Particulares

- Sintetizar dendrímeros con sistemas  $\pi$  deslocalizados.
- Caracterizar los compuestos mediante métodos espectroscópicos convencionales, como resonancia magnética nuclear (**RMN**) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masas (**EM**) y con técnicas bidimensionales como **Hetcor**, (correlación heteronuclear C-H) y **Cosy** (correlación homonuclear H-H), y **HMBC** (correlación bidimensional  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  a larga distancia).
- Determinar las propiedades fotofísicas de los dendrímeros como absorción y emisión, con los equipos de Ultravioleta y Fluorescencia que están disponibles en el laboratorio.

---

# Capítulo 2.

## PARTE EXPERIMENTAL

---

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Instrumentación y equipo

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de una ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) y dos dimensiones (COSY, HETCOR, HMBC) fueron obtenidos en un espectrómetro JEOL ECA 500 empleando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se describen en Hertz (Hz). Para la asignación de las señales se utilizan las siguientes abreviaturas; s= simple, d= doble, t=triple, m= múltiple y dd=doble de dobles.

Los análisis de espectroscopia de Masas (EM) se determinaron en un espectrómetro Agilent Technologies MS TOF usando la técnica ESI(+), los datos se expresan como relación masa carga ( $m/z$ ), de los fragmentos correspondientes con respecto al pico base. El ión molecular se designó como  $[\text{M}^+]$ .

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer 16F-PC FT-IR los datos se muestran en números de onda  $\nu(\text{cm}^{-1})$  para los máximos de absorción.

Mientras que los puntos de fusión se determinaron utilizando un equipo Electrothermal 9200.

Los reactivos (alcohol 4-hidroxibencilico, alcohol 3,5-dihidroxibencilico, bromuro de 4-bromobencilo, etiniltrimetilsilano, 1-bromo octano, 2-bromo fluoreno, cloruro de tionilo, acetato de paladio, yoduro de cobre, trifenilfosfina) y los disolventes (diisopropilamina, cloruro de metileno, acetonitrilo, hexano, acetato de etilo, metanol) se compraron en la casa comercial Aldrich.

---

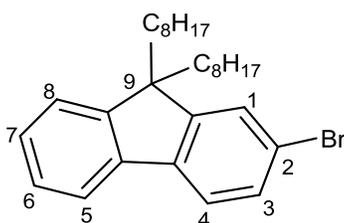
El disolvente THF para la reacción de reducción de esteres, se secó a reflujo con sodio/benzofenona y destilado a presión reducida en atmósfera de nitrógeno para garantizar las condiciones anhidras necesarias.<sup>30</sup>

El cloruro de metileno se secó con  $\text{CaH}_2$  a reflujo y se destiló a presión reducida en atmósfera de nitrógeno. La diisopropilamina (DIPA) para las reacciones de acoplamiento de Sonogashira se secó con  $\text{CaCO}_3$  a reflujo y se destiló a presión reducida en atmósfera de nitrógeno.

El seguimiento de las reacciones se llevo a cabo por medio de cromatografía en placa fina (CCF), utilizando cromatoplasacas (2.5 cm x 5 cm) de gel de sílice de 0.2 mm de espesor soportado en placas de aluminio usando como fase móvil hexano/ $\text{AcOEt}$  (distintas proporciones).

La separación de los productos se efectuó usando columnas de diferentes tamaños empacadas con gel de sílice grado 60(70-230 mallas), utilizando mezclas de disolventes como eluyente.

## 2.2. 2-bromo-9,9-dioctilfluoreno (1)

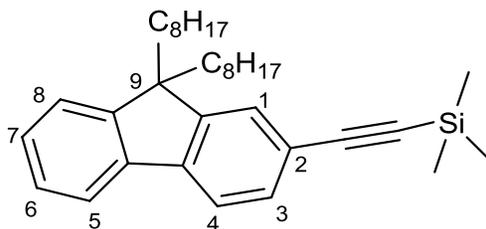


En un matraz balón provisto de agitación magnética se colocó una solución de 8.66 g (44.9 mmol) de 1-bromooctano en 5ml de DMSO, 5.00 g (20.40 mmol) de 2-bromofluoreno y 11.45 g (204 mmol) de KOH, en 35 ml de DMSO.

---

La reacción se mantuvo por 15 horas a 60 °C. El control se llevó a cabo mediante TLC. Al término de la reacción la fase orgánica fue extraída con acetato de etilo y salmuera. La solución orgánica se filtró sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y el disolvente fue eliminado con vacío. El residuo se redisolvió con hexano e impregnó en gel de sílice para purificación del compuesto **1**, mediante columna cromatográfica eluyendo con hexano para obtener un aceite amarillo (2.60 g) 83% de rendimiento. RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.69-7.67 (m, 1H), 7.56 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H), 7.49 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H), 7.46 (dd, <sup>3</sup>J = 8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H), 7.35-7.32 (m, 3H), 1.99-1.94 (m, 4H), 1.26-1.06 (m, 20H), 0.85 (t, J=10 Hz, 6H), 0.67-0.6 (m, 4H). RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 153.1, 150.4, 140.2, 140.1, 130.0, 127.5, 127.0, 126.2, 122.9, 121.13, 121.11, 119.8, 55.4, 40.4, 31.9, 30.1, 29.34, 29.32, 23.8, 22.7, 14.2. IR ν<sub>max</sub>(cm<sup>-1</sup>) 2923-2852 (C-H<sub>alif</sub>), 1465 (C-H<sub>de</sub> formación), 736 (C-Br). HRMS peso molecular calculado para C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>Br [M+H]<sup>+</sup> 469.2464, encontrado 469.2466 [M+H]<sup>+</sup> (error 0.3426 ppm).

### 2.3. 2-trimetilsililetinil-9,9-dioctilfluoreno (**2**)



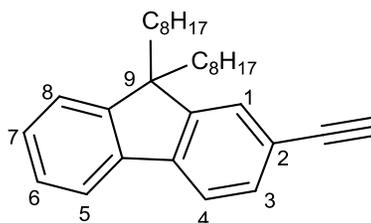
En un matraz balón provisto de agitación magnética se colocaron 3.02 g (6.43 mmol) del compuesto **1**, 86 mg (0.0038 mmol) de Pd(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 86 mg (0.45 mmol) de yoduro de cobre y 0.17 g (0.64 mmol) de trifenilfosfina; en 50 ml de DIPA.

---

La reacción se enfrió a 0 °C y se le adicionaron 4.58 g (46.63 mmol) de etiniltrimetilsilano. La reacción se mantuvo por 2 horas a temperatura ambiente y posteriormente se dejó a 85 °C por una noche. Al término de la reacción la DIPA se evaporó en un rotavapor con vacío. El residuo se extrajo con dietil éter y agua. La fase orgánica se filtro sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se concentró al vacío, el residuo se redisolvió en acetato de etilo y se impregnó en gel de sílice para purificación del compuesto **2** mediante columna cromatográfica empleando como fase móvil hexano para obtener un aceite viscoso de color amarillo (2.60 g) 83% de rendimiento.

RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.68-7.66(m, 1H), 7.61(d, <sup>3</sup>J=7.9 Hz, 1H), 7.45(dd, <sup>3</sup>J=7.9 Hz <sup>4</sup>J=1.3 Hz, 1H), 7.43(s, 1H), 7.33-7.31(m, 3H), 1.94(t, J=8.6, 4H), 1.23-1.02(m, 20H), 0.82(t, J=10, 6H), 0.62-0.51(m, 4H), 0.29(s, 9H).  
RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 151.1, 150.6, 141.7, 140.4, 131.2, 127.6, 126.9, 126.3, 122.9, 121.2, 120.1, 119.5, 106.3, 93.8, 55.2, 40.5, 31.8, 30.1, 29.3, 23.7, 22.6, 14.1, 0.3.

#### 2.4. 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno (**3**)



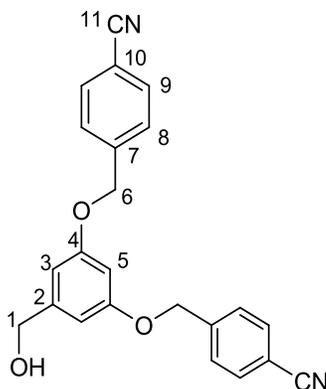
En un matraz balón provisto de agitación magnética se colocó una solución de 3.91 gr (8.03 mmol) del compuesto **2**, con 30 ml de metanol y 30 ml de éter, con 1.11 gr (8.03 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se tapó el matraz y se dejó en agitación durante una noche.

---

---

El seguimiento de la reacción se llevo a cabo por cromatografía en placa fina, el producto de reacción se filtró sobre papel filtro para retirar los sólidos suspendidos, por último la solución se concentró a vacío y el residuo se impregnó en gel de sílice para purificación del compuesto **3**, que se obtuvo como un líquido viscoso con un rendimiento del 90% (3 gr, 7.23 mmol). RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.69-7.67(m, 1H), 7.64(d,  $J=10$  Hz, 1H), 7.48-7.46(m, 2H), 7.35-7.3(m, 3H), 3.13(s, 1H), 1.94(t,  $J=10$  Hz, 4H), 1.25-1.02(m, 20H), 0.82(t,  $J=10$  Hz, 6H), 0.63-0.52(m, 4H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 151.1, 150.7, 142, 140.3, 131.1, 127.7, 126.9, 126.6, 122.9, 120.19, 120.15, 119.6, 84.8, 76.9, 55.2, 40.3, 31.8, 30, 29.3, 23.7, 22.6, 14.1. IR  $\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3309 (C-H<sub>alquino</sub>), 2924 (C-H<sub>extensión</sub>), 2360 (C-C<sub>alquino</sub>), 2105 (C-C<sub>triple enlace</sub>), 1450 (C-H<sub>de formación</sub>). HRMS peso molecular calculado para  $\text{C}_{31}\text{H}_{43}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  415.3359, encontrado 415.3359  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (error 0.0677 ppm).

## 2.5. Alcohol (3,5-bis(4-cianobencil)oxi) bencílico (4)

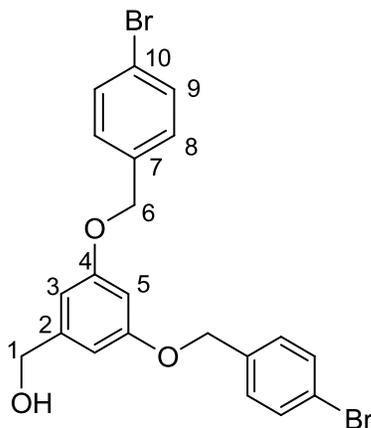


En un matraz balón provisto de agitación magnética se colocaron 1.00 g de alcohol 3,5-dihidroxi bencílico (7.14 mmol), 2.79 g (14.28 mmol) de bromuro de 4-cianobencilo, 1.97 g (14.20 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y 0.04 g (0.15 mmol) de 18-corona-6, en 50 ml de acetonitrilo.

---

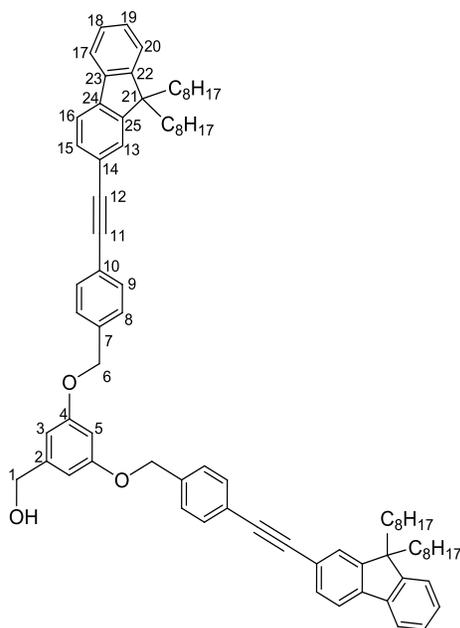
La reacción se mantuvo bajo reflujo durante una noche a 78 °C. Al término de la reacción la solución se filtró para remover los materiales insolubles, el líquido se concentró al vacío y se impregnó en gel de sílice para purificación del compuesto **4** por cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con polaridad de hexano:acetato de etilo (8:2) para obtener un sólido blanco (2.64 g) 73 % de rendimiento. P.F.108-110°C. RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.65(d, 4H, H-9, J=8.4 Hz), 7.52(d, 4H, H-8, J=8.4 Hz), 6.62(d, 2H, H-3, J=2.3 Hz), 6.48(t, 1H, H-5, J=2.3 Hz), 5.09(s, 4H, H-6), 4.63(s, 2H, H-1). RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 159.7(C-4), 144.1(C-2), 142.3(C-7), 132.5(C-9), 127.6(C-8), 118.8(C-11), 111.8(C-10), 105.9(C-3), 101.4(C-5), 69.0(C-6), 65.0(C-1). IR ν<sub>max</sub>(cm<sup>-1</sup>) 3502 (O-H), 2225 (C≡N), 1597 (aromático), 1153 (C-O). HRMS peso molecular calculado para C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 371.1390 encontrado 371.1370 [M+H]<sup>+</sup> (error 5.4403 ppm). HRMS peso molecular calculado para C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> 353.1284 encontrado 353.1287 [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (error 0.6955 ppm).

## 2.6. Alcohol (3,5-bis (4-bromobencil)oxi)bencílico (5)



En un matraz balón provisto de agitación magnética se colocaron 2.00 g (14.27 mmol) del alcohol 3,5-dihidroxibencilico, con 7.13 g (28.54 mmol) de bromuro de 4-bromobencilo y 5.91 g (42.81mmol) de  $K_2CO_3$ , en 100 ml de acetonitrilo, dejando el sistema bajo reflujo durante una noche a 78°C. El crudo de la reacción se filtró sobre papel filtro para retirar los sólidos suspendidos, se concentró al vacío y se impregnó en gel de sílice para purificación del compuesto **5** por cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con polaridad de hexano:acetato de etilo (80:20) para obtener un sólido blanco (4.91 gr ,10.27 mmol) 72% de rendimiento. P.F. 77 °C. <sup>31</sup> RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.49 (d, 4H, H-9, J=8.5 Hz); 7.27 (d, 4H, H-8 J= 8.5 Hz), 6.59 (d, 2H, H-3, J=2.3 Hz), 6.47 (t, 1H, H-5, J=2.3 Hz), 4.97 (s, 2H, H-6), 4.62 (s, 2H, H-1). RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 159.9 (C-4), 143.6 (C-2), 135.8 (C-7), 131.8 (C-9), 129.2 (C-8), 122.0 (C-10), 105.8 (C-3), 101.3 (C-5), 69.3 (C-6), 65.2 (C-1). IR  $\nu_{max}(cm^{-1})$  3275 (O-H), 2861(C-H<sub>alif</sub>), 1594 (aromático), 1161 (C-O). HRMS Peso molecular calculado para C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 476.9695 encontrado 476.9697[M+H]<sup>+</sup> (error 0.3285 ppm).

## 2.7. Alcohol(3,5-bis (4-(2-(9,9-dioctil)fluorenil)etnilbencil)oxi)bencilico (6)



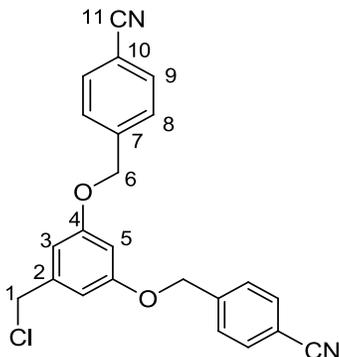
---

En un matraz balón provisto de agitación magnética se colocaron 0.50 g (1.05 mmol) del alcohol (3,5-bis(4-bromobencil)oxi) bencílico (**5**), con 0.014 g (0.06 mmol) de acetato de paladio, con 0.013 g (0.07 mmol) de CuI y 0.03 g (0.10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 11.8 ml de DIPA y bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. La reacción se colocó en baño de hielo seco por 20 min. Por último se añadió una solución de 0.91 g (2.196 mmol) del 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno (**3**) en 5 ml de DIPA. La reacción se mantuvo a 72 °C durante una noche. Al término de la reacción el crudo se concentró al vacío, se filtró sobre celita lavando con acetato de etilo, posteriormente la fase orgánica se extrajo con salmuera, se concentró al vacío y el residuo se impregnó en gel de sílice para purificación del compuesto **6** por columna cromatográfica eluyendo con hexano acetato de etilo (9.5:0.5).

Finalmente el compuesto **6** se purificó mediante lavados con una mezcla de cloruro de metileno y metanol. Para obtener un líquido viscoso de color café 0.83 g (69 % de rendimiento). RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 7.70-7.66(m, 4H, H-16, H-17), 7.59(d, 4H, H-9), 7.53(dd, 2H, H-15, <sup>4</sup>J=1.5 Hz, <sup>3</sup>J=6.3 Hz), 7.52(s, 2H, H-13) 7.43(d, 4H, H-8), 7.36-7.31(m, 6H, H-18, H-19, H-20), 6.65(d, 2H, H-3, J= 2.2 Hz), 6.57(t, 1H, H-5, J=2.2 Hz), 5.07(s, 4H, H-6), 4.65(s, 2H, H-1), 1.98(t, 8H), 1.26-1.04(m, 40H), 0.82(t, 12H), 0.67-0.54(m, 8H). RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 160.1(C-4), 151.1(C-25), 150.9(C-22), 143.6(C-2), 141.6(C-23), 140.5(C-24), 136.9(C-7), 131.9(C-9), 130.8(C-15), 127.6, 127.5(C-8), 126.9, 126.1(C-13), 123.2(C-10), 122.9, 121.4(C-14), 120.1(C-17), 119.8(C-16), 105.9(C-3), 101.4(C-5), 90.9(C-12), 89.2(C-11), 69.8(C-6), 65.4(C-1), 55.2(C-21), 40.5, 31.9, 30.1, 29.3, 23.8, 22.7, 14.2. IR ν<sub>max</sub>(cm<sup>-1</sup>) 3405 (O-H), 2924 y 2852 (C-H<sub>alif</sub>), 1595 (aromático), 1154 (C-O).

---

## 2.8. Cloruro(3,5-bis(4-cianobencil)oxi)bencílico (7)



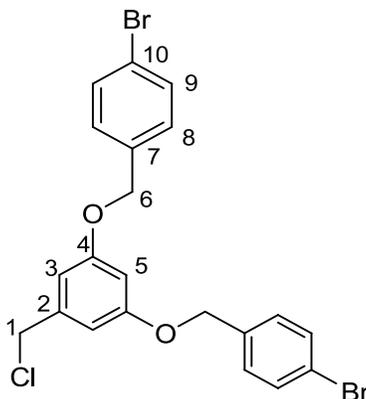
En un matraz balón provisto de agitación magnética se colocaron 1.50 g (4.05 mmol) de alcohol (3,5-bis(4-cianobencil)oxi) bencílico (**4**), 0.47 g (4.60 mmol) de trietilamina y 0.56 g (4.60 mmol) de cloruro de tionilo, en 50 ml de diclorometano seco. El control de la reacción se realizó por cromatografía de placa fina, el tiempo de reacción fue de una noche.

Al término de la reacción la solución se extrajo con acetato de etilo y solución salina, la fase orgánica se filtró sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se concentró la solución a vacío. El residuo se disolvió en acetato de etilo y el compuesto **7** se precipitó con hexano para obtener un sólido blanco (1.20 g) 80 % de rendimiento. P.F. 162-164 °C. RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.67(d, 4H, H-9, J=8.4 Hz), 7.53(d, 4H, H-8, J=8.4 Hz), 6.63(d, 2H, H-3, J=2.3 Hz), 6.51(t, 1H, H-5, J=2.3 Hz), 5.10(s, 4H, H-6), 4.51(s, 2H, H-1). <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 159.6(C-4), 142.0(C-7), 140.1(C-2), 132.5(C-9), 127.7(C-8), 118.7(C-11), 111.9(C-10), 107.9(C-3), 102.2(C-5), 69.1(C-6), 46.1(C-1). IR ν<sub>max</sub>(cm<sup>-1</sup>) 2919(C-H<sub>alif</sub>), 2225, 1597(aromático), 1170 (C-O), 815, 706 (C-Cl). HRMS peso molecular calculado para C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl [M+H]<sup>+</sup> 389.1051 encontrado 389.1054 [M+H]<sup>+</sup> (error 0.6883 ppm).

---

---

## 2.9. Cloruro(3,5-bis(4-bromobencil)oxi)bencílico (8)



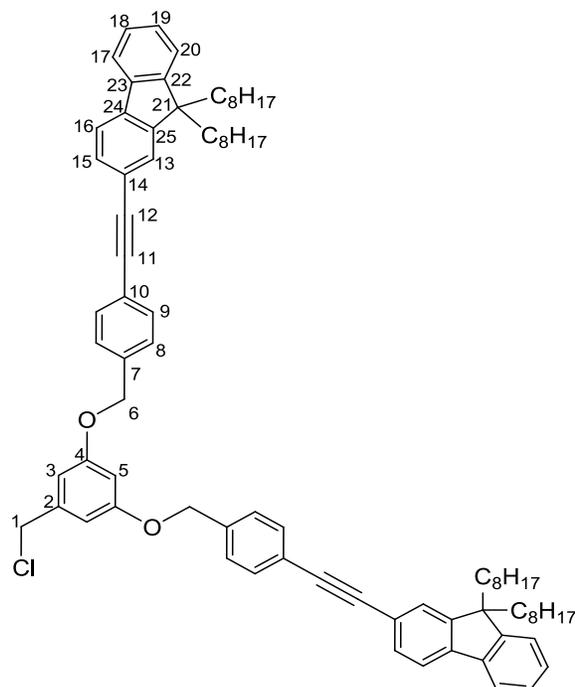
En un matraz balón provisto de agitación magnética se colocaron 1.00 g (2.09 mmol) del alcohol (3,5-bis (4-bromobencil)oxi)bencílico (**5**), 0.23 g (2.28 mmol) de trietilamina y 0.27 g (2.28 mmol) de cloruro de tionilo, en 50 ml de cloruro de metileno anhidro. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación magnética durante la noche. Al término de la reacción la fase orgánica se extrajo con acetato de etilo y salmuera, se concentró al vacío y se impregnó en gel de sílice para purificación del compuesto **8** mediante columna cromatográfica, eluyendo con polaridad de hexano-acetato de etilo (9:1) para obtener un sólido blanco 0.76 g (73% de rendimiento). P.F. 84-85 °C.

RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 7.50 (d, 4H, H-9,  $J= 8.5$  Hz); 7.28 (d, 4H, H-8,  $J= 8.5$  Hz), 6.61 (d, 2H, H-3,  $J=2.2$  Hz), 6.50 (t, 1H, H-5,  $J=2.2$  Hz), 4.97 (s, 4H, H-6), 4.50 (s, 2H, H-1). RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 159.9 (C-4), 139.8 (C-2), 135.6 (C-7), 131.8 (C-9), 129.2 (C-8), 122.1 (C-10), 107.8 (C-3), 102.1 (C-5), 69.4 (C-6), 46.3 (C-1). IR  $\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2864 (C-H<sub>alif</sub>), 1597 (aromático), 1167 (C-O), 704 (C-Cl). HRMS Peso molecular calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{ClO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  494.9356 encontrado 494.9350  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (error 1.3261 ppm).

---

---

## 2.10. Cloruro (3,5-bis (4-(2-(9,9-dioctil) fluorenil) etinilbencil)oxi)bencílico (9)



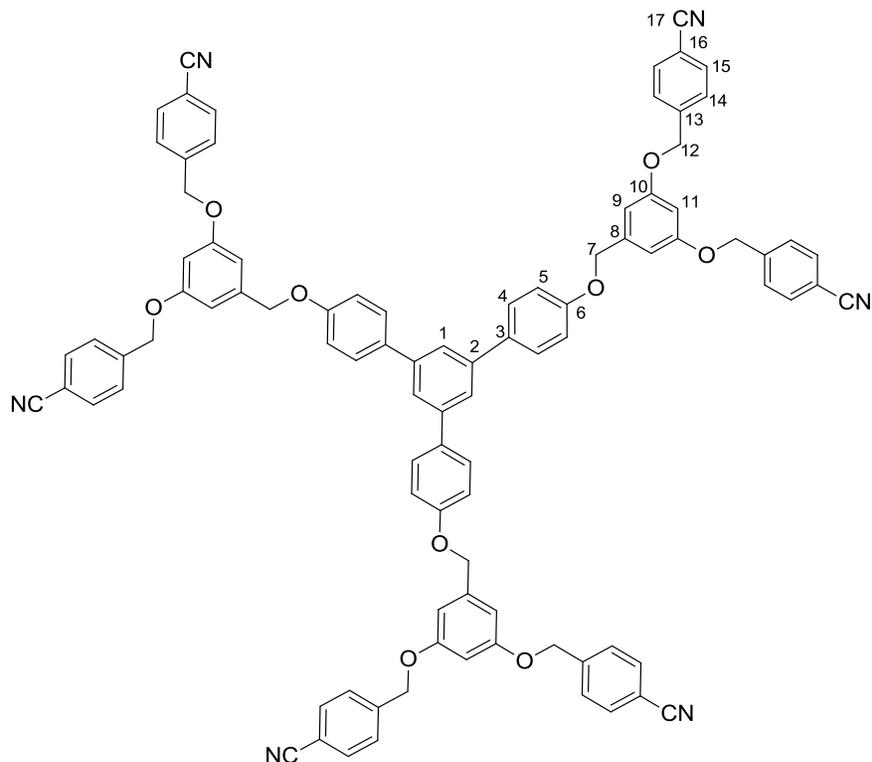
En un matraz balón provisto de agitación se colocaron 0.23 g (0.20 mmol) del compuesto **6**, con 22.00 mg (0.22 mmol) de trietilamina y 26.00 mg (0.22 mmol) de cloruro de tionilo, en 10 ml de cloruro de metileno anhidro; la reacción se dejó en agitación y bajo atmosfera de N<sub>2</sub> durante 24 horas. El producto de la reacción se extrajo con acetato de etilo y salmuera, se hizo pasar por sulfato de sodio para eliminar los restos de agua.

Posteriormente se le hizo una percolación con hexano para quitar la mayor parte de impurezas. Finalmente el compuesto **9** se purificó mediante columna cromatográfica eluyendo con hexano, obteniendo como líquido viscoso de coloración verde claro 0.16 g (68 % rendimiento).

---

RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 7.72-7.68(m, 4H, H-16, H-17), 7.62(d, 4H, H-9), 7.55-7.53 (m, 4H, H-13, H-15), 7.44 (d, 4H, H-8), 6.68(d, 2H, H-3,  $J=2.2$  Hz), 6.60 (t, 1H, H-5,  $J=2.2$  Hz), 5.08 (s, 4H, H-6), 4.54 (s, 2H, H-1), 2.00(t, 8H), 1.28-1.06(m, 40H), 0.84(t, 12H), 0.70-0.59(m, 8H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 160.1(C-4), 151.2(C-25), 150.9(C-22), 141.7(C-23), 140.5(C-24), 139.8(C-2), 136.7(C-7), 131.9(C-9), 130.8(C-13), 127.7, 127.5(C-8), 127.0, 126.1(C-15), 123.3(C-10), 123.0, 121.4(C-14), 120.1(C-17), 119.8(C-16), 107.9(C-3), 102.2(C-5), 91.1(C-12), 89.2(C-11), 69.9(C-6), 55.3(C-21), 46.4(C-1), 40.5, 31.9, 30.2, 29.4, 23.9, 22.7, 14.2. IR  $\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2923 y 2852 (C-H<sub>alif</sub>), 1596 (aromático), 1157 (C-O), 738 (C-Cl).

## 2.11. 1,3,5-tri(4-(3,5-bis(4-cianobencil)oxi)benciloxi)fenilbenceno (10)



---

En un matraz balón con agitación magnética se colocaron 1.10 g (0.12 mmol) del compuesto **7**, 0.304 g (0.858 mmol) de 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno, 0.892 g (6.4 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.019 g, (0.12 mmol) de KI y 0.04 g (0.15 mmol) de 18-corona-6, en 40 mmol de acetonitrilo. La reacción se mantuvo a 78 °C por una noche.

Al término de la reacción la solución se filtró para remover los sólidos suspendidos y se concentró a vacío. El residuo se redisolvió con diclorometano y se impregnó en gel de sílice para purificación del compuesto **10** en columna cromatografica eluyendo con hexano acetato de etilo (70:30) para obtener un sólido blanco 36 % de rendimiento (400 mg). P.F.= 91-93 °C.

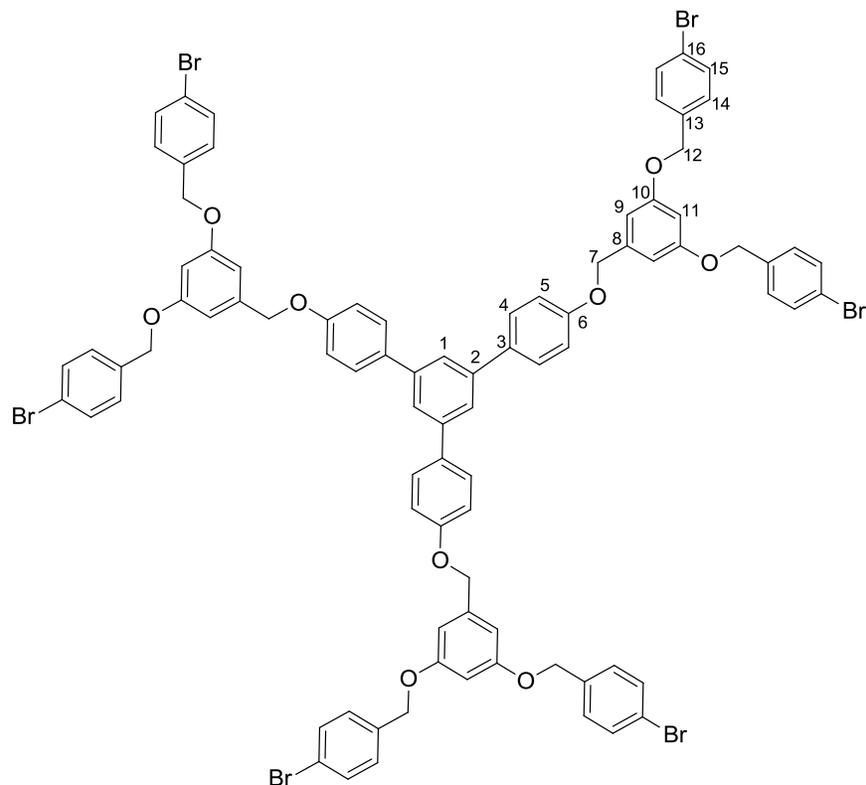
RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 7.67-7.65(m, 15H, H-1, H-15), 7.61(d, 6H, H-4), 7.53(d, 12H, H-14), 7.03(m, 6H, H-5), 6.70(d, 6H, H-9, J=2.1 Hz), 6.53(t, 3H, H-11, J=2.1 Hz), 5.11(s, 12H, H-12), 5.06(s, 6H, H-7).

RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) 159.8(C-10), 158.4(C-6), 142.2(C-13), 141.8(C-2), 140.0(C-8), 134.3(C-3), 132.5(C-15), 128.5(C-4), 127.7(C-14), 123.9(C-1), 118.7(C-17), 115.3(C-5), 111.9(C-16), 106.6(C-9), 101.8(C-11), 69.9(C-7), 69.1(C-12) ppm.

IR ν<sub>max</sub>(cm<sup>-1</sup>) 2891, 1597, 1351, 1100, 962, 838. ). HRMS Peso molecular calculado para C<sub>93</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup> 1433.4783 encontrado 1433.4784 [M+Na]<sup>+</sup> (error 0.0351 ppm).

---

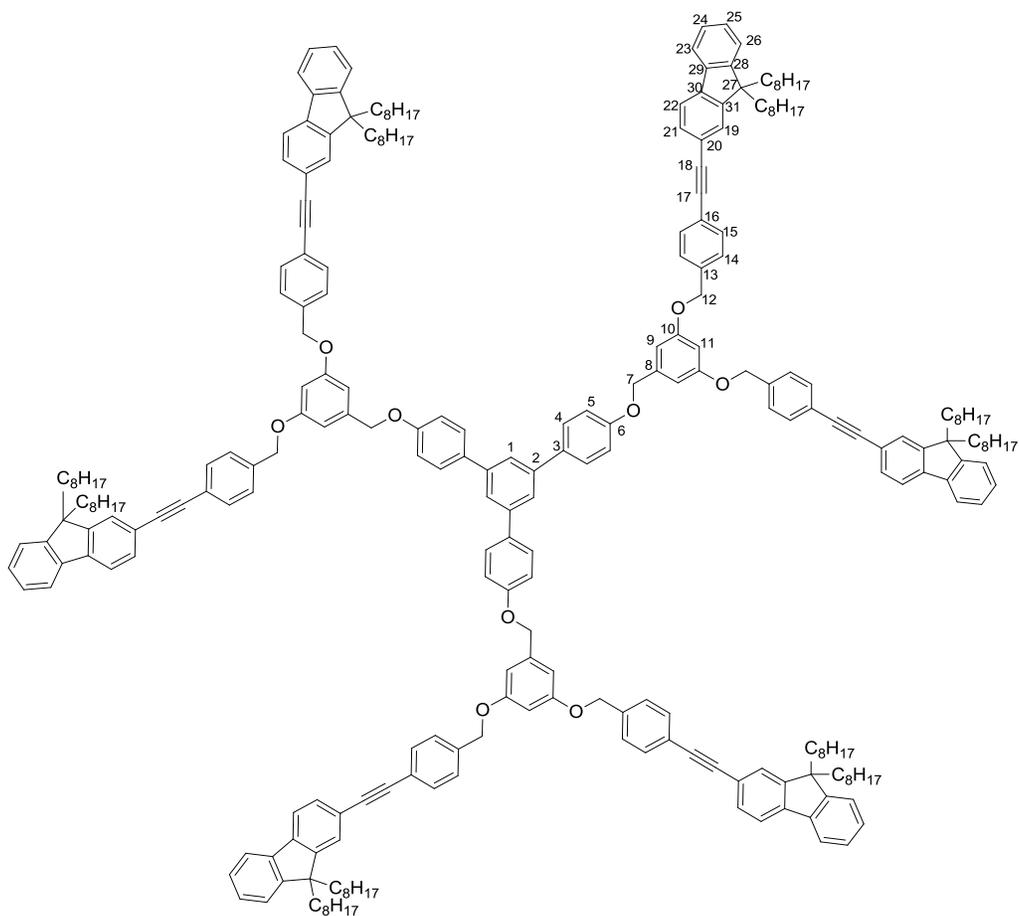
## 2.12. 1,3,5-tri(4-(3,5-bis(4-bromobenciloxi)benciloxi)fenil)benceno(11)



En un matraz balón con agitación magnética se colocaron 500 mg (1.00 mmol) del compuesto **8**, 115 mg (0.32 mmol) de 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno, 834 mg (6 mmol) de  $K_2CO_3$ , 148 mg (0.2 mmol) de KI y 40 mg (0.2 mmol) de 18-corona-6, en 20 ml de acetonitrilo. La reacción se mantuvo en reflujo a 78 °C durante 24 horas. Al finalizar la reacción la solución se filtró para retirar los sólidos suspendidos y se concentró a vacío. El residuo se redisolvió en diclorometano impregnó en gel de sílice para purificación del compuesto **11** mediante columna cromatográfica empleando como fase móvil hexano-acetato de etilo (80:20) para obtener un sólido blanco 615 mg (38 % de rendimiento). P.F. 81-83° C.

RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 7.66(s, 3H, H-1), 7.61(d, 6H, H-4), 7.50(d, 12H, H-15), 7.28(d, 12H, H-14), 7.04(d, 6H, H-5), 6.69(d, 6H, H-9,  $J=2.2$  Hz), 6.52(t, 3H, H-11,  $J=2.2$  Hz), 5.04(s, 6H, H-7), 4.98(s, 12H, H-12). RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 160.0(C-10), 158.4(C-6), 141.8(C-2), 139.7(C-8), 135.8(C-13), 134.2(C-3), 131.8(C-15), 129.2(C-14), 128.4(C-4), 123.9(C-1), 122.1(C-16), 115.3(C-5), 106.5(C-9), 101.7(C-11), 69.9(C-7), 69.4 (C-12). IR  $\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2891, 1597, 1351, 1100, 962, 838.

**2.13. 1,3,5-tri(4-(3,5-bis(4-(2-(9,9-dioctil)2-fluorenil)etynil)benzil)oxy)fenil)benzeno (12)**



---

En un matraz balón provisto de agitación se colocaron una solución de 0.07 g (0.06mmol) del compuesto **9** en 8 ml de acetona, 0.007 g (0.02 mmol) del 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno y 0.016 g (0.12 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 8 ml de acetonitrilo, manteniendo el sistema a reflujo durante 18 hr a una temperatura de 78 °C. El producto de la reacción se filtró, se concentró al vacío y se lavó con acetona.

El compuesto **12** se purificó por columna cromatográfica eluyendo con hexano:acetato de etilo (9.4:0.6), obteniéndose 10 mg (13% rendimiento) como un líquido viscoso incoloro.

RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70-7.64(m, 21H, H-1, H-4, H-22, H-23 ), 7.59(12H, H-15), 7.52(dd, 6H, H-21, <sup>3</sup>J=6 Hz, <sup>4</sup>J=1.3 Hz), 7.51(s, 6H, H-19) 7.44(12H, H-14), 7.35-7.30(m, 18H, H-24, H-25, H-26) 6.75(d, 6H, H-9, J=2.1 Hz), 6.60(t, 3H, H-11, J=2.1 Hz), 5.09(s, 12H, H-12), 5.08 (s, 6H, H-7), 1.97(t, 24H).

RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160.2 (C-10), 158.5 (C-6), 151.1, 150.9 (C-28, C-31), 141.9, 139.6 (C-2, C-8), 141.6, 140.5 (C-29, C-30), 136.9 (C-13) 134.3 (C-3), 131.9 (C-15), 130.8 (C-21), 128.5 (C-4), 127.5 (C-4), 127.5 (C-14), 126.1 (C-19), 123.3 (C-16), 121.3 (C-20), 120.1 (C-23) 119.7 (C-22), 115.3 (C-5), 106.6 (C-9), 101.7 (C-11), 90.9 (C-18), 89.2 (C-17), 70.1 (C-7), 69.9 (C-12), 55.2 (C-27), 40.5, 31.9, 30.1, 29.3, 23.8, 22.7, 14.2. IR (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>) 2924, 2852, 1596, 1157.

---

# Capítulo 3.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

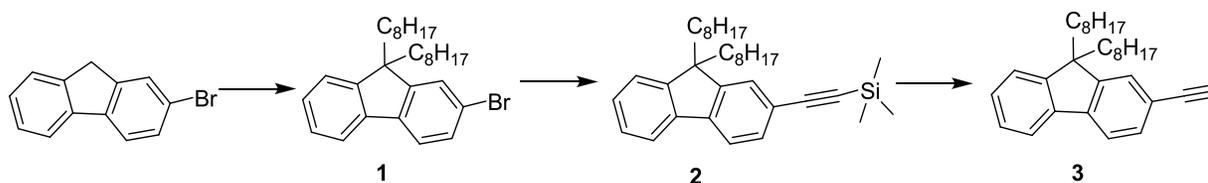
---

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este trabajo se sintetizaron tres dendrímeros de tipo Fréchet enlazando dendronas funcionalizadas con grupos nitrilo, bromo y 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno utilizando como núcleo al 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno. Los compuestos 1 a 6 fueron sintetizados empleando las metodologías publicadas.<sup>32</sup>

#### 3.1. Síntesis y caracterización de 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno

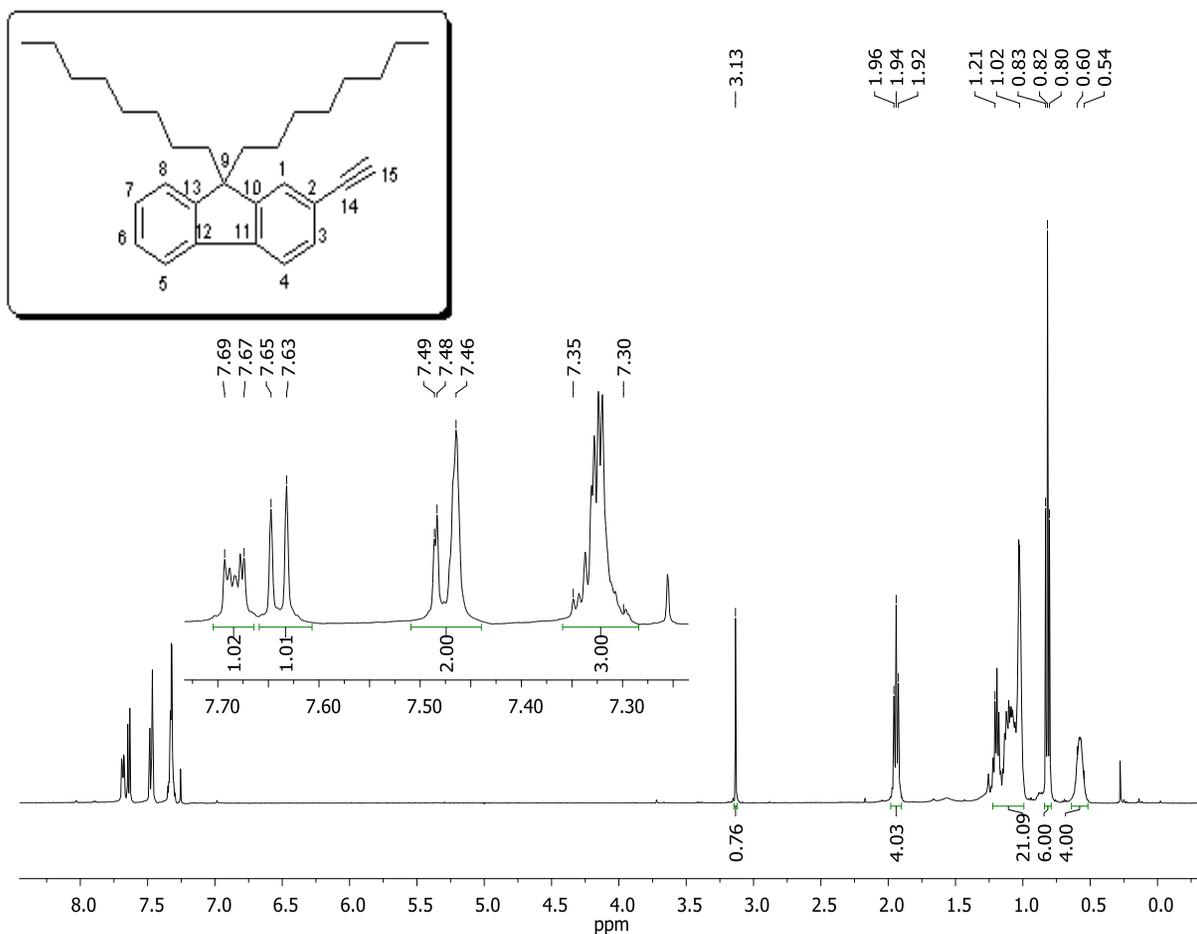
El primer paso para la síntesis del 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno (**3**), fue obtener el 2-bromo-9,9-dioctilfluoreno (**1**) por reacción del 1-bromooctano con el 2-bromofluoreno, en presencia de KOH en DMSO. Después se llevo a cabo un acoplamiento Sonogashira de **1** y etiniltrimetilsilano, en presencia de Pd(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuI y PPh<sub>3</sub>, en diisopropilamina para obtener el compuesto **2**. Por último se llevo a cabo una desprotección del alquino con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en metanol:éter (1:1) para obtener el compuesto **3**, tal y como se describe en el esquema 5.



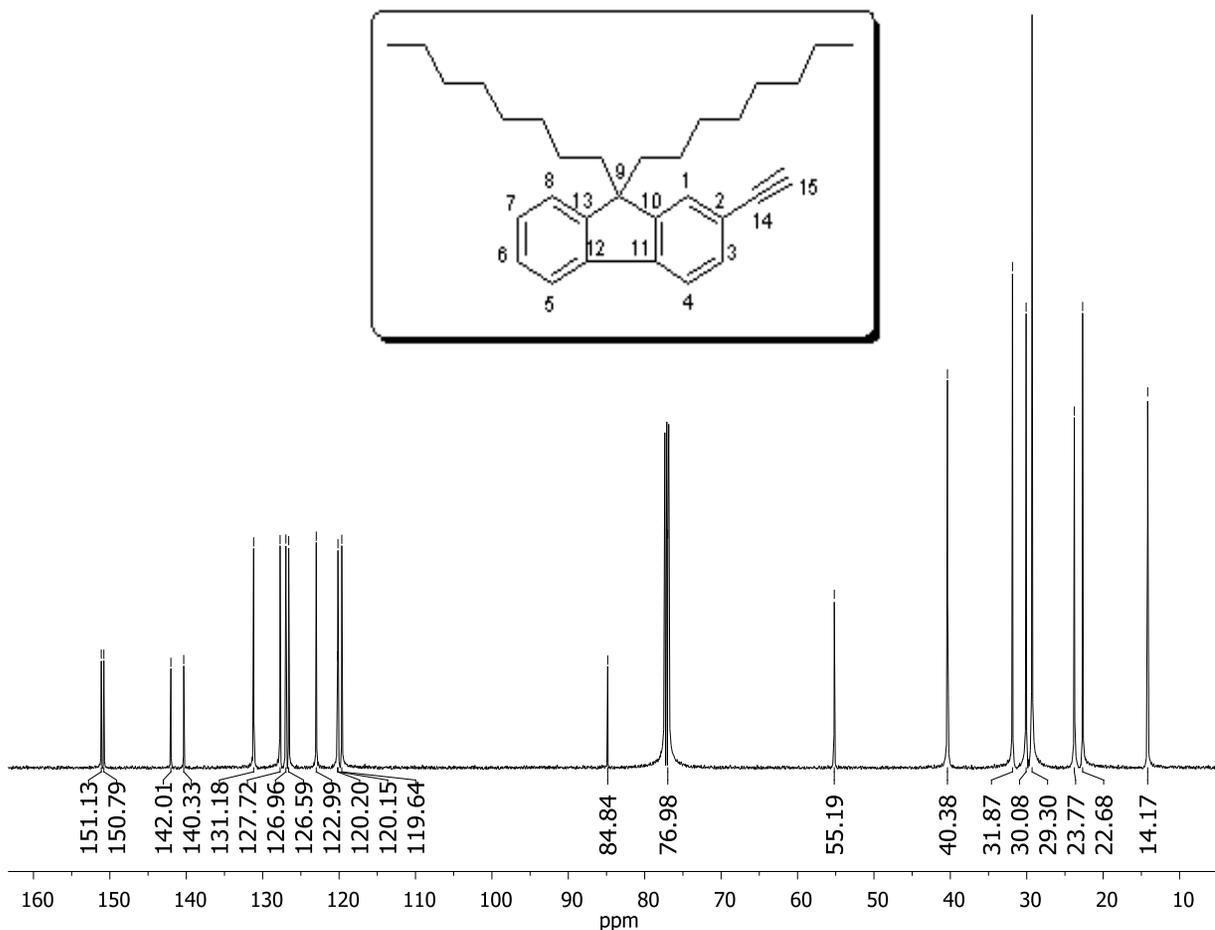
**Esquema 5** Esquema de reacción para obtener el 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno(**3**)

Para el compuesto **3**, el espectro de RMN de <sup>1</sup>H que se muestra en la figura 13 mostró señales múltiples y dobles correspondientes a los hidrógenos de los anillos aromáticos con un desplazamiento químico de 7.69 a 7.30 ppm y de los hidrógenos de los octilos con un desplazamiento químico de 1.94, 1.25 a 1.02, 0.82 y de 0.63 a 0.52 ppm.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  que se muestra en la figura 14 mostró los carbonos de los anillos aromáticos con un desplazamiento químico de 151.1, 150.7, 142, 140.3, 131.1, 127.7, 126.9, 126.6, 122.9, 120.19, 120.15, 119.6, 84.8, 76.9 ppm y de los carbonos de los octilos en 55.2, 40.3, 31.8, 30, 29.3, 23.7, 22.6 y 14.1 ppm.



**Figura 13** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto **3**

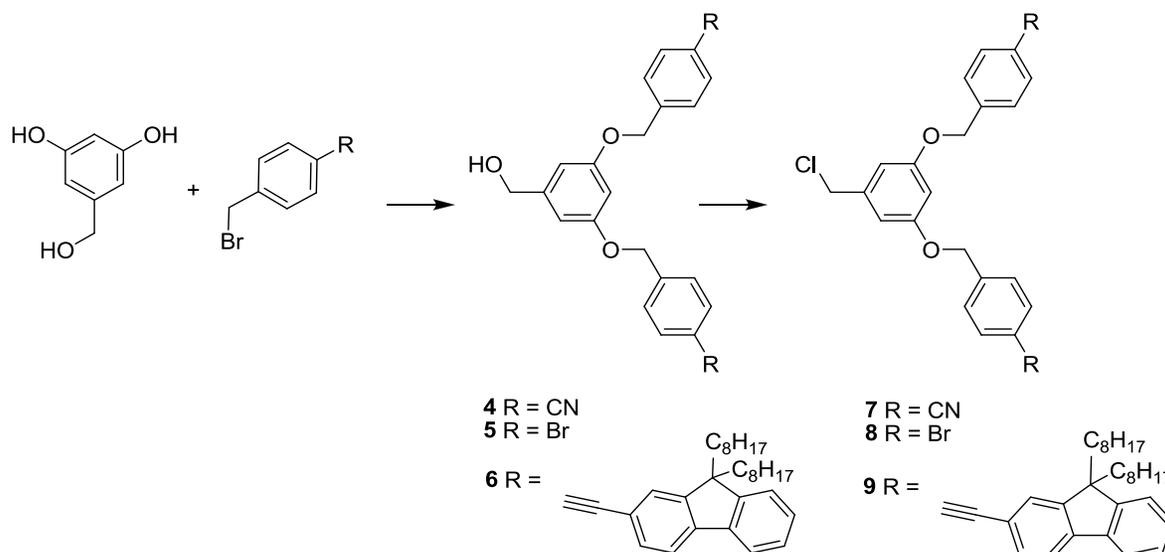


**Figura 14** Espectro de RMN <sup>13</sup>C para el compuesto **3**

### 3.2. Síntesis de dendronas funcionalizadas con grupos ciano, bromo y 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno.

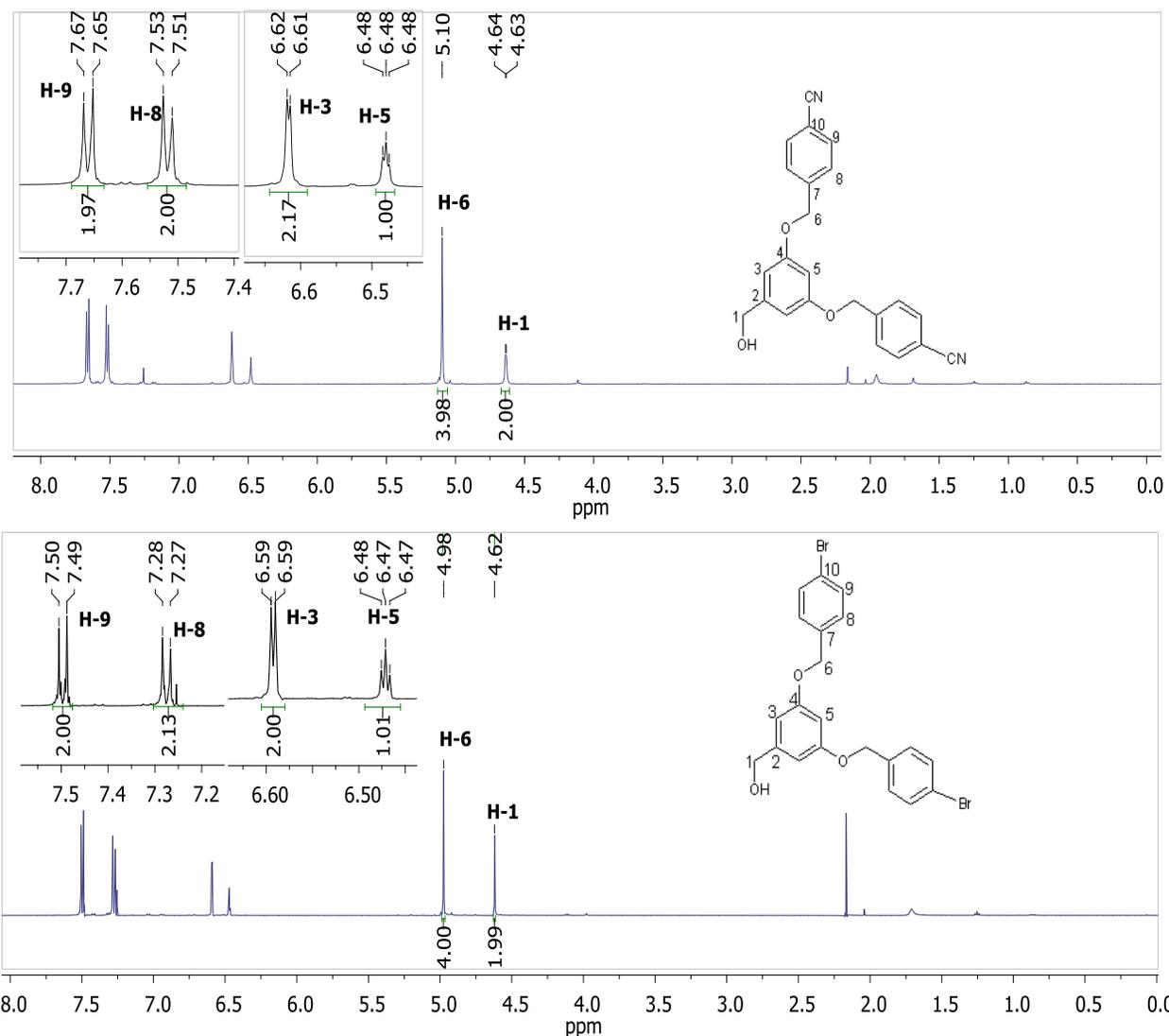
Posteriormente fueron sintetizadas dendronas de tipo Fréchet mediante la síntesis de éteres de Williamson para obtener **4** y **5** por reacción del alcohol-3,5-dihidroxibencílico con el bromuro de 4-cianobencilo y bromuro de 4-bromobencilo, con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en acetonitrilo y manteniendo el sistema a reflujo por 24 horas.

La síntesis de la dendrona funcionalizada con 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno en la periferia (**6**) se realizó por reacción de 1 equivalente de alcohol-(3,5-bis(4-bromobencil)oxi) bencílico (**5**), con trifenilfosfina, acetato de paladio y yoduro de cobre en diisopropilamina (DIPA) con una solución que contenía 2.1 equivalentes de 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno (**3**) en 5 ml de DIPA, tal y como se describe en el esquema 6.



**Esquema 6** Resumen de metodologías empleadas para la síntesis de compuestos funcionalizados con nitrilo, bromo y 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno

La caracterización de los nuevos compuestos se llevó a cabo empleando diversos métodos espectroscópicos; de esta manera, para el compuesto **4** el peso molecular calculado para  $C_{23}H_{17}N_2O_2$  fue de 353.1284, mientras que el espectro de masas mostró un peso de 353.1287 con un error de 0.6955 ppm.

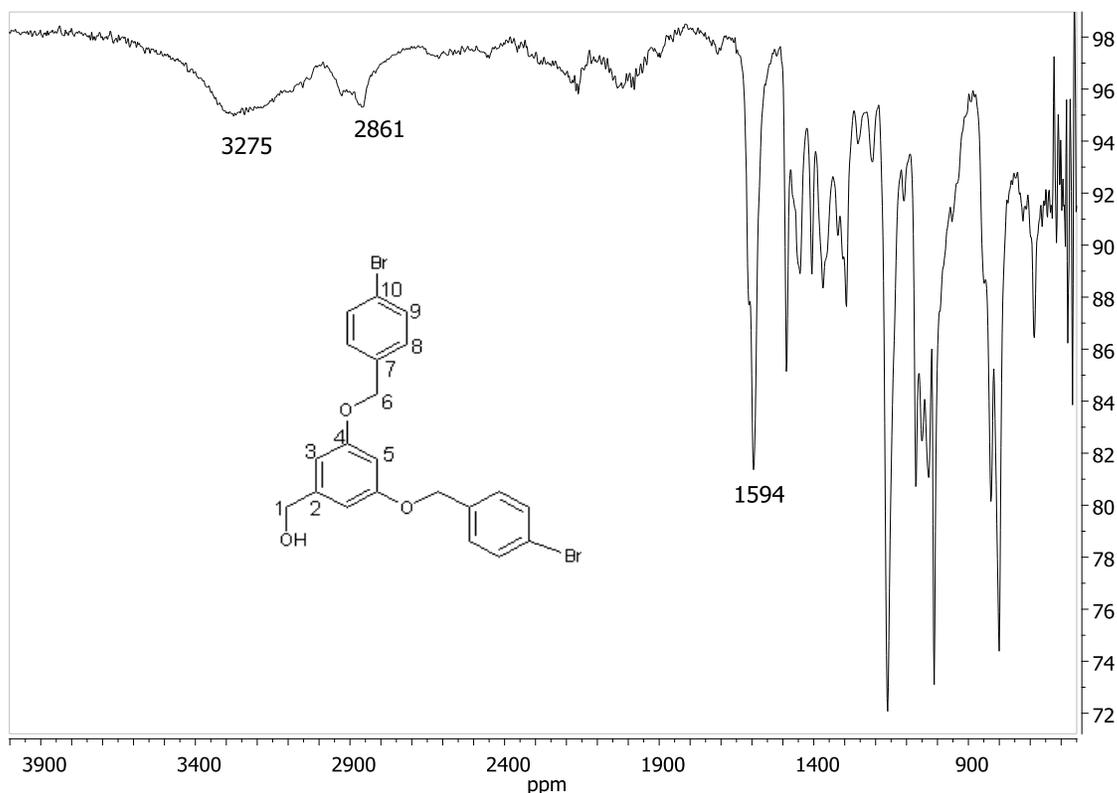


**Figura 15** Espectros de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> para los compuestos **4** y **5**.

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H que se muestra en la figura 15 se observan señales dobles correspondientes al H-8 con un desplazamiento químico de 7.66 ppm y al H-9 con un desplazamiento químico de 7.49 ppm, también se observaron señales simples con un desplazamiento químico de 4.63 ppm que corresponde al H-1 y otra señal en 5.09 ppm correspondiente al H-6.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto **4** mostró la señal del carbono 4 con un desplazamiento químico de 159.7 ppm, característica de la unión carbono y oxígeno; así como la señal del carbono 10 con un desplazamiento químico de 111.8 ppm, correspondiente al enlace carbono y nitrógeno, tal y como se muestra en la figura 22.

Para el compuesto **5** el espectro de infrarrojo que se observa en la figura 16, mostró bandas de absorción de OH en  $3275\text{ cm}^{-1}$ , C-Halif en  $2861\text{ cm}^{-1}$ , anillos de fenilo en  $1594\text{ cm}^{-1}$  y para el carbono enlazado con oxígeno en  $1161\text{ cm}^{-1}$ . El peso molecular calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{O}_3$  fue de 476.9695, mientras que en el espectro de masas fue de 476.9697, con un error de 0.3285 ppm.



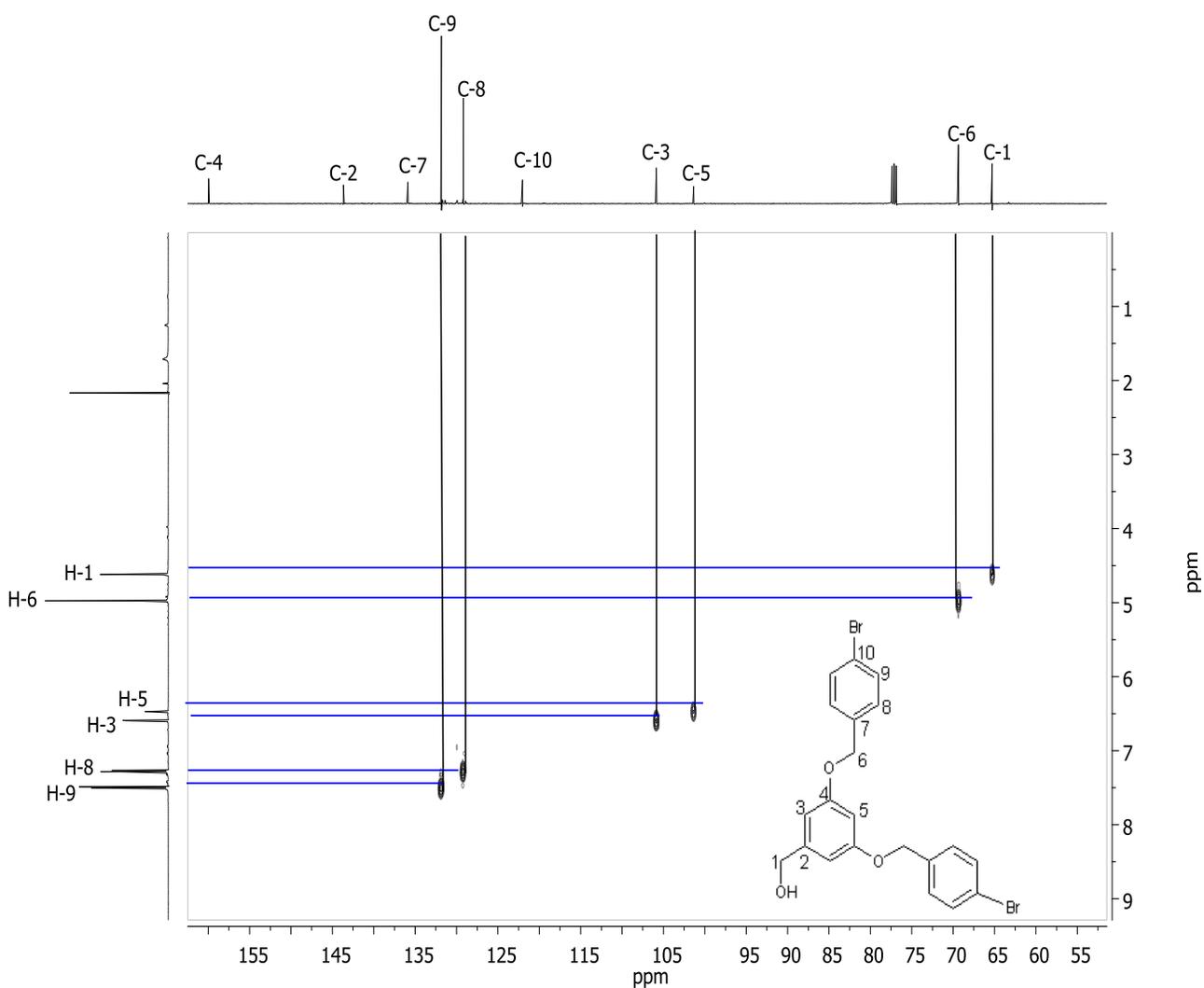
**Figura 16** Espectro IR para el compuesto **5**

---

En la figura 15 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto **5** en donde se observaron las señales correspondientes al hidrógeno 8 con un desplazamiento químico de 7.50 ppm y al hidrógeno 9 con un desplazamiento químico de 7.27 ppm, así como señales simples del H-1 en 4.61 ppm y H-6 en 4.97 ppm.

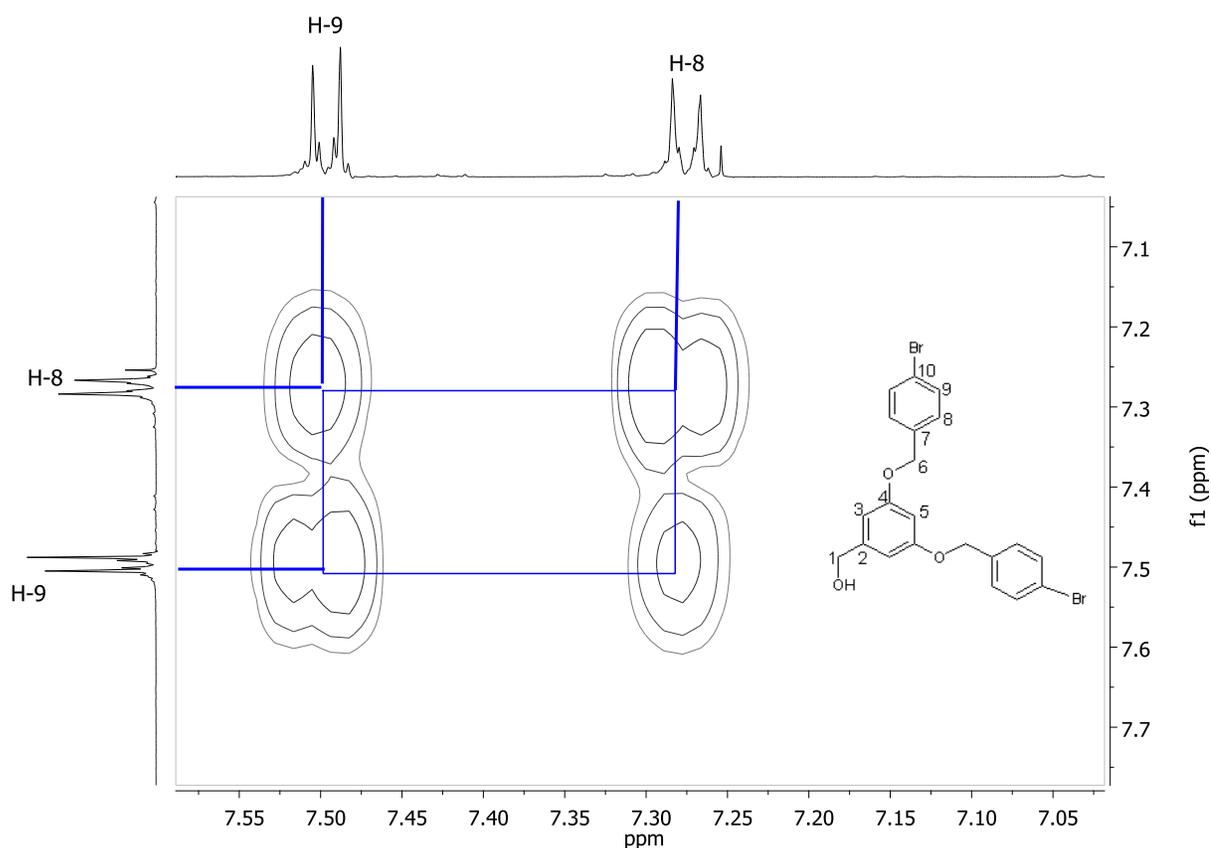
Para el compuesto **5** la RMN de  $^{13}\text{C}$  que se ilustra en la figura 23, muestra la señal del carbono 4 característico para carbono unido con oxígeno, con un desplazamiento químico de 159.9 ppm; así como el carbono 10 con un desplazamiento químico de 122.0 ppm, corresponde al carbono enlazado con bromo.

El experimento HETCOR para el compuesto **5** que se presenta en la figura 17, permitió realizar la asignación de algunos carbonos por correlación, una vez asignado del espectro de hidrógeno; el carbono 3 con desplazamiento químico en 105.9 ppm se asignó por su correlación con la señal doble en 6.59 ppm; también, se asignó el carbono 5 en 101.5 ppm por su correlación con la señal triple en 6.47 ppm; otros carbonos como el C-6 en 69.4 ppm y el C-1 en 65.2 ppm también fueron asignados con base en su correlación con las señales de hidrógeno en 4.98 y 4.62 ppm, respectivamente.



**Figura 17** Espectro HETCOR del compuesto **5** en  $\text{CDCl}_3$

En la figura 18 se describe mediante el experimento COSY la asignación inequívoca de hidrógenos acoplados, por ejemplo, el H-9 en 7.5 ppm mostró acoplamiento con el hidrógeno vecinal de la posición 8 en 7.28 ppm.



**Figura 18** Espectro COSY para el compuesto **5**.

La asignación de los carbonos cuaternarios se realizó en base al experimento HMBC, como se muestra en la figura 19. El espectro mostró la correlación del C-4 con un desplazamiento químico de 159.9 ppm con el H-3 en 6.59 ppm, el H-5 en 6.47 ppm y el H-6 en 4.98 ppm; la correlación del C-7 con desplazamiento químico de 135.9 ppm con el H-9 en 7.49 ppm y con el H-6; la correlación del C-2 con un desplazamiento químico de 146.6 ppm con el H-1 en 4.62 ppm; la correlación del C-10 con desplazamiento químico de 122.0 ppm con el H-9 y con el H-8 en 7.28 ppm.

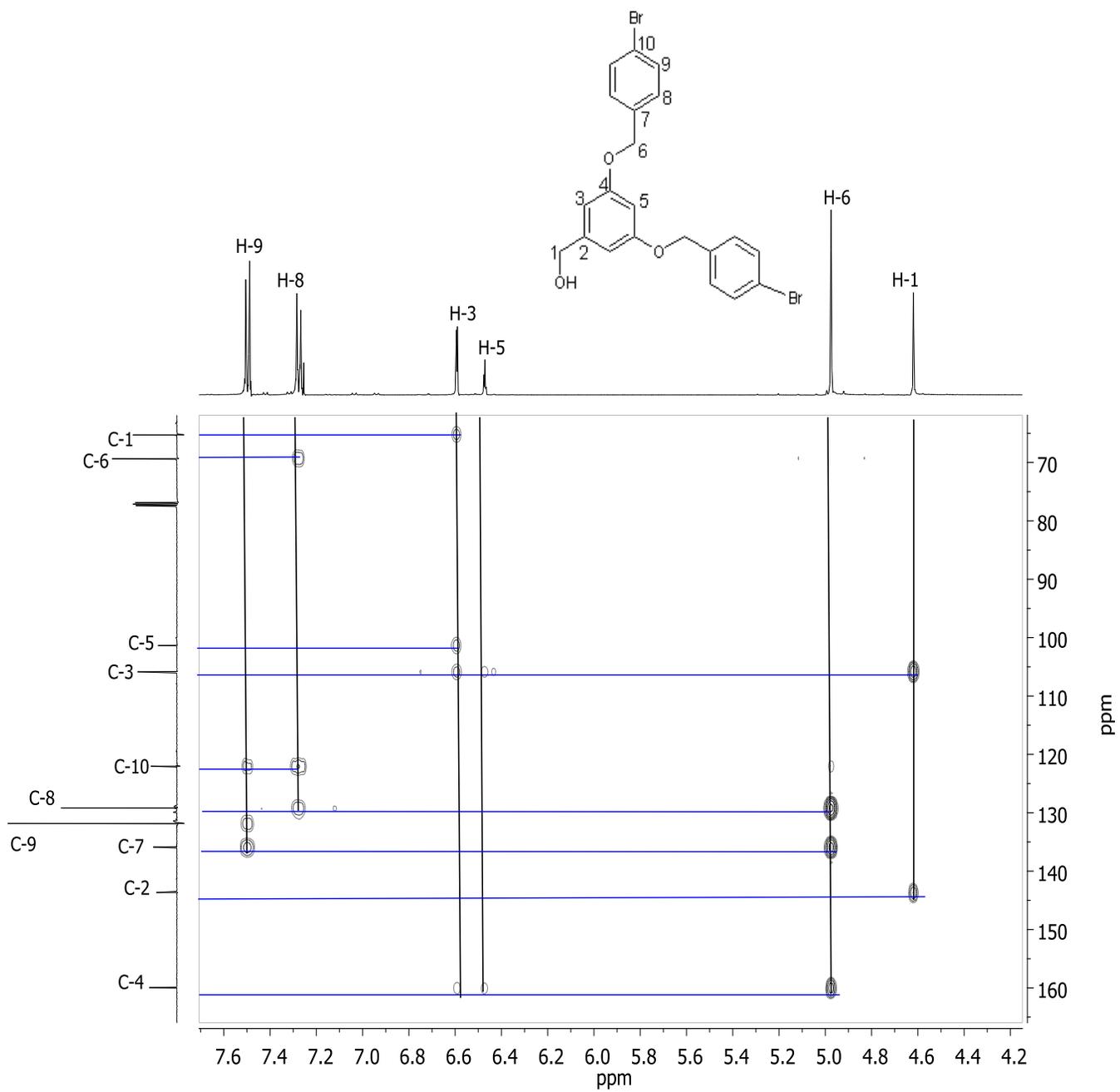
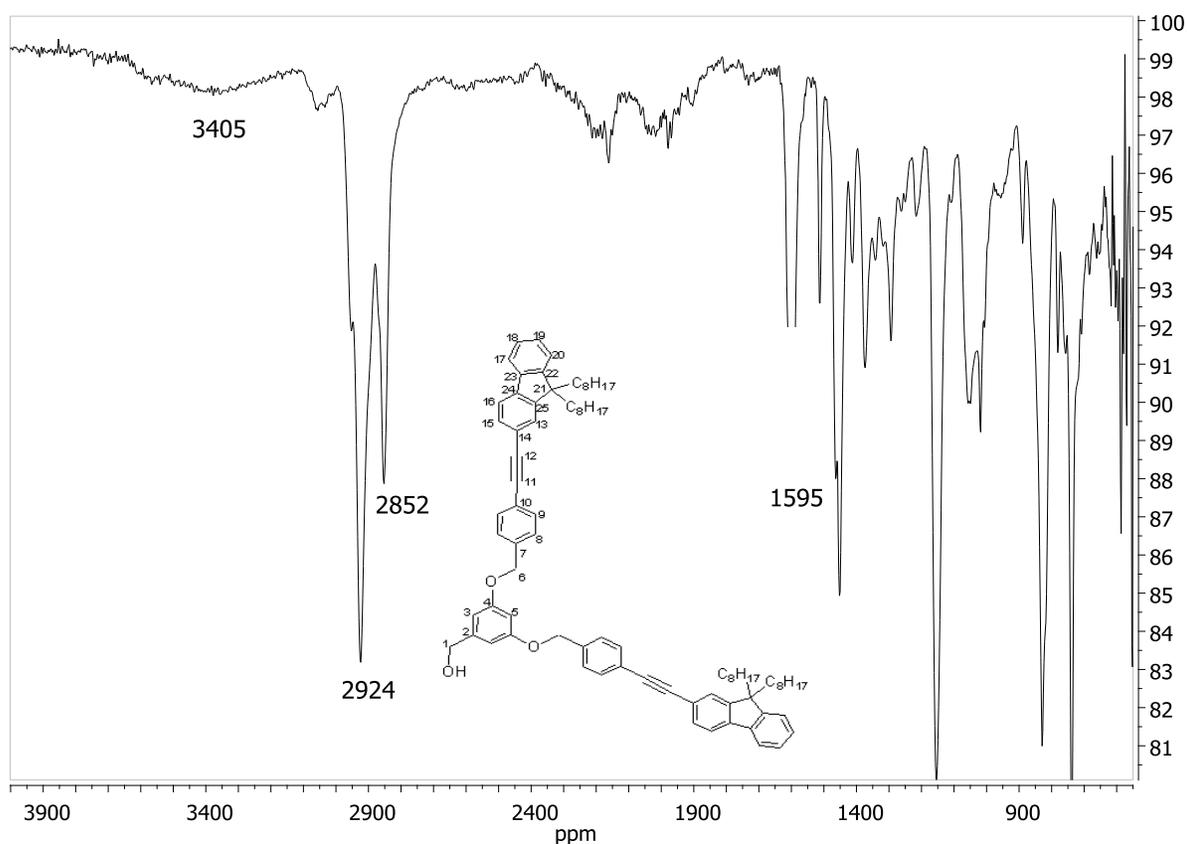


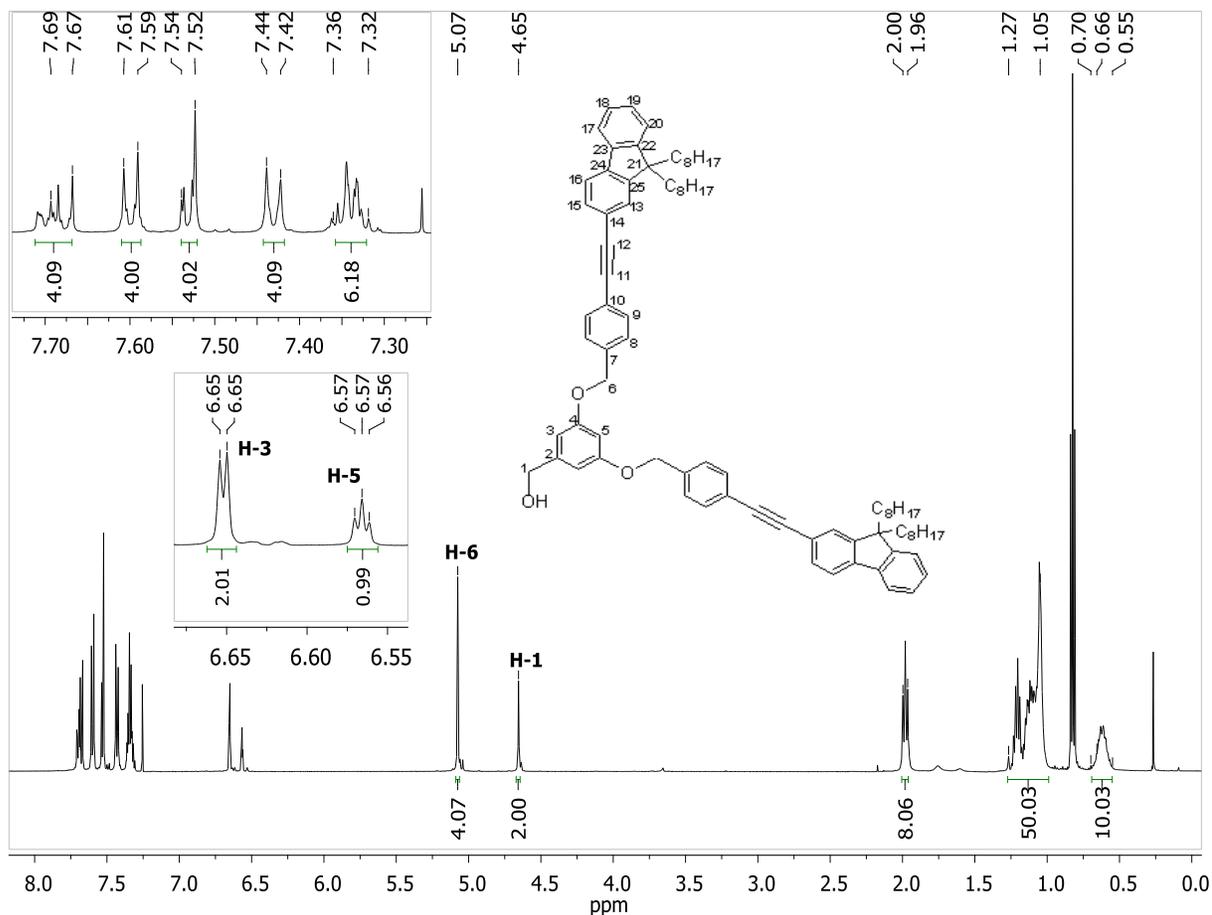
Figura 19 Espectro HMBC para el compuesto 5

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto **6** que se muestra en la figura 21 se observan las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos se observaron con un desplazamiento químico en un intervalo de 7.68-7.32 ppm, se observaron señales simples correspondientes al H-6 con un desplazamiento químico de 5.07 ppm y al H-1 en 4.65 ppm, así como los hidrógenos de las cadenas alifáticas del fluoreno se observan de 2.00 a 0.55 ppm. La RMN de  $^{13}\text{C}$  muestra señales correspondientes al alquino entre 90.9 y 89.1 ppm; así como la señal del carbono enlazado al oxígeno en 160.1 ppm.

Para el compuesto **6** el espectro de infrarrojo, que se ilustra en la figura 20 muestra bandas de absorción O-H en  $3405\text{ cm}^{-1}$ , C-H<sub>alquilo</sub> en  $2924\text{ cm}^{-1}$  y en  $2852\text{ cm}^{-1}$ , anillos de fenilo en  $1595\text{ cm}^{-1}$ , C-O en  $1154\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 20** Espectro de IR para el compuesto **6**.



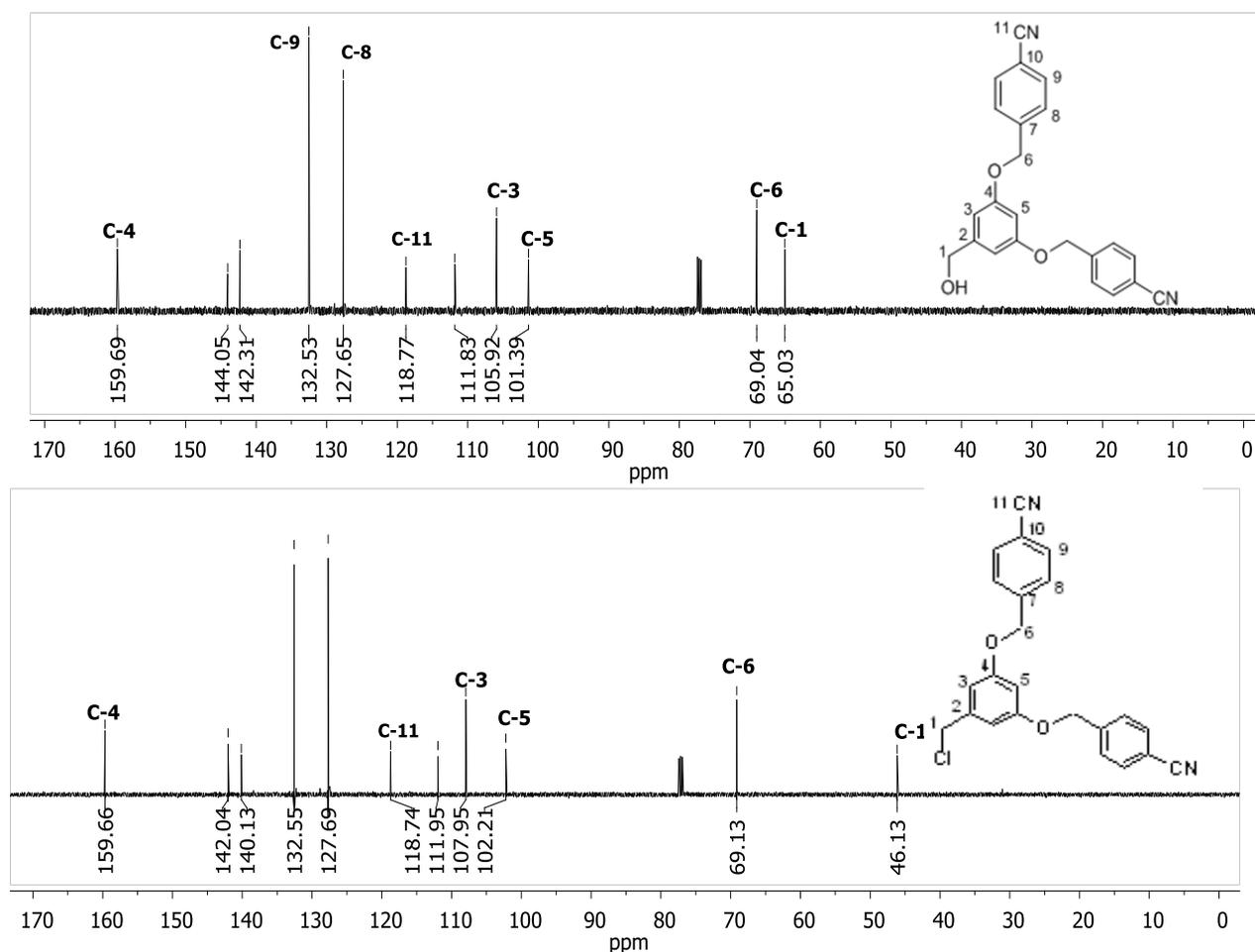
**Figura 21** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto **6**

Las dendronas **7**, **8** y **9** se obtuvieron mediante una reacción de cloración de los compuestos **4**, **5** y **6**, como se describe en el esquema 6. La formación de estas dendronas se confirmó mediante las técnicas espectroscópicas antes mencionadas. Los espectros de infrarrojo para cada una de las dendronas halogenadas muestran la banda de absorción del carbono enlazado al cloro en  $700\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  y no muestran bandas de absorción OH en el intervalo  $3500\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$ .

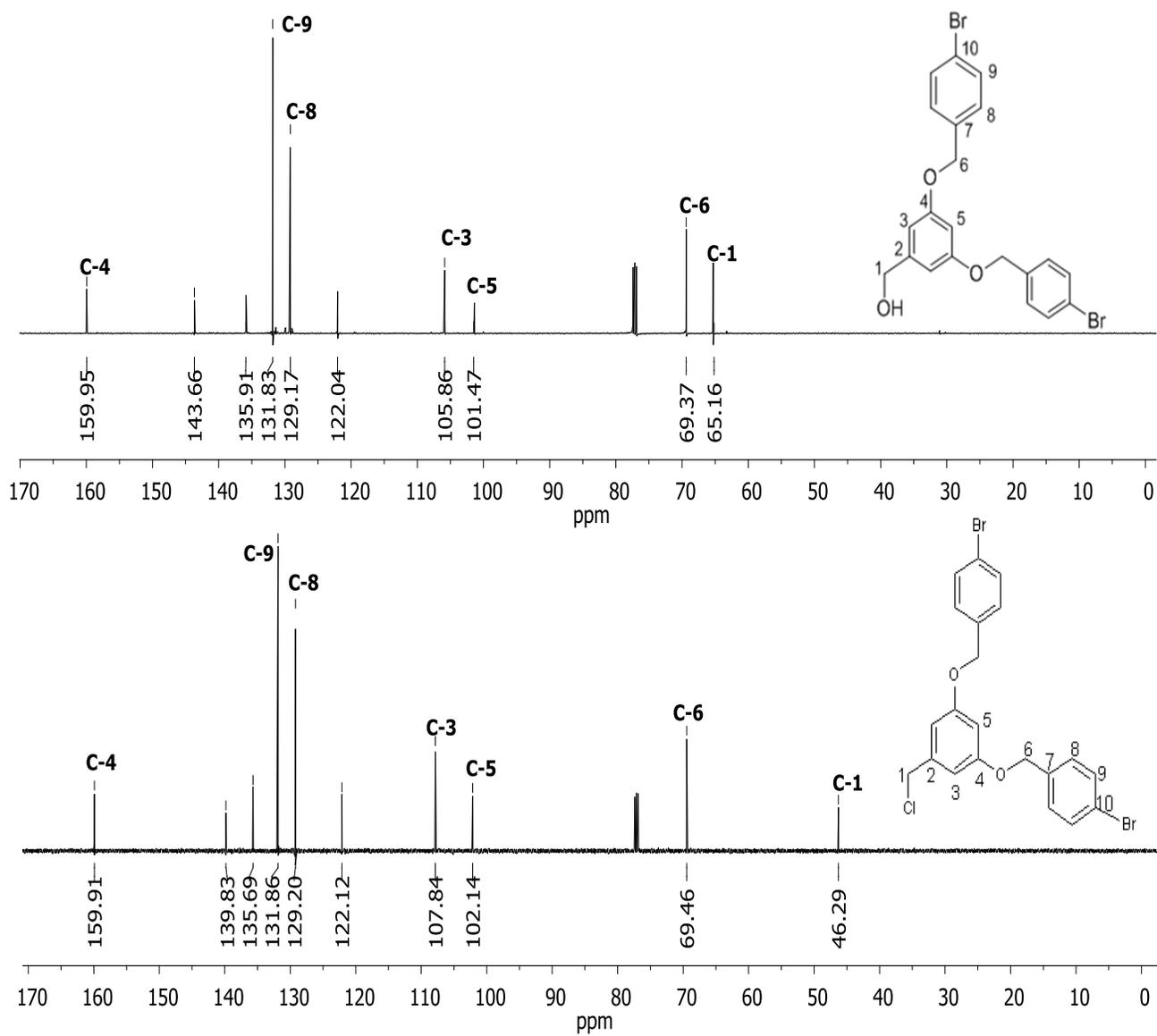
En la figura 22 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para las dendronas **4** y **7**, en los que se observó el C-11 correspondiente al grupo ciano con un desplazamiento de 118.7 y el C-1 con un cambio en el desplazamiento químico de 65.03 ppm a 46.13 ppm.

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los compuestos **5** y **8** que se ilustran en la figura 23, mostraron al C-1 con un cambio de 65.16 ppm a 46.3 ppm. Mientras que en la figura 24 los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para las dendronas **6** y **9**, presentaron también al C-1 con un cambio de 65.37 ppm a 46.36 ppm, debidos a la sustitución del oxígeno por cloro.

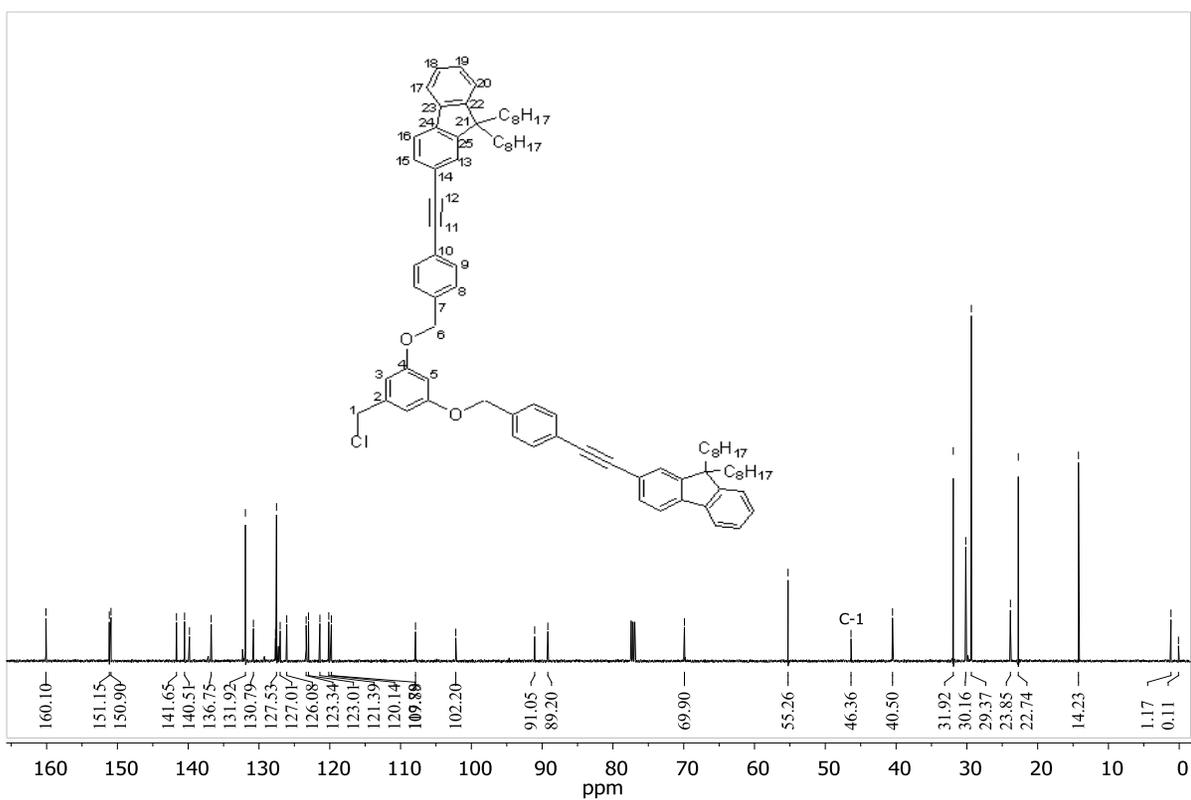
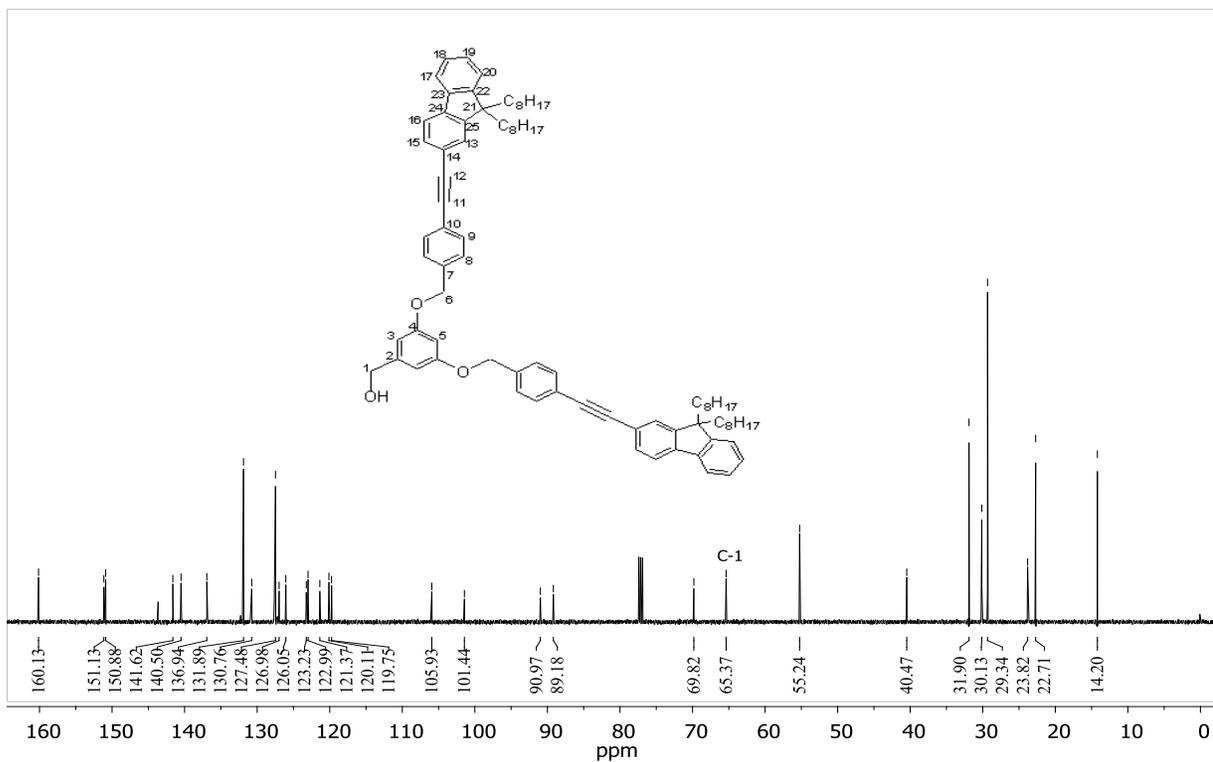
Los compuestos del **4** al **9** mostraron señales idénticas en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , como el C-4 con un desplazamiento químico de 159-160 ppm, el C-6 en 69-70 ppm, los carbonos 9 y 8 en un intervalo de 127 a 132 ppm y los carbonos 3 y 5 en un intervalo de 102 a 108 ppm. También los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para las dendronas **8** y **9** mostraron las señales de carbono de los sustituyentes octilos por debajo de 41 ppm.



**Figura 22** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de las dendronas **4** y **7**

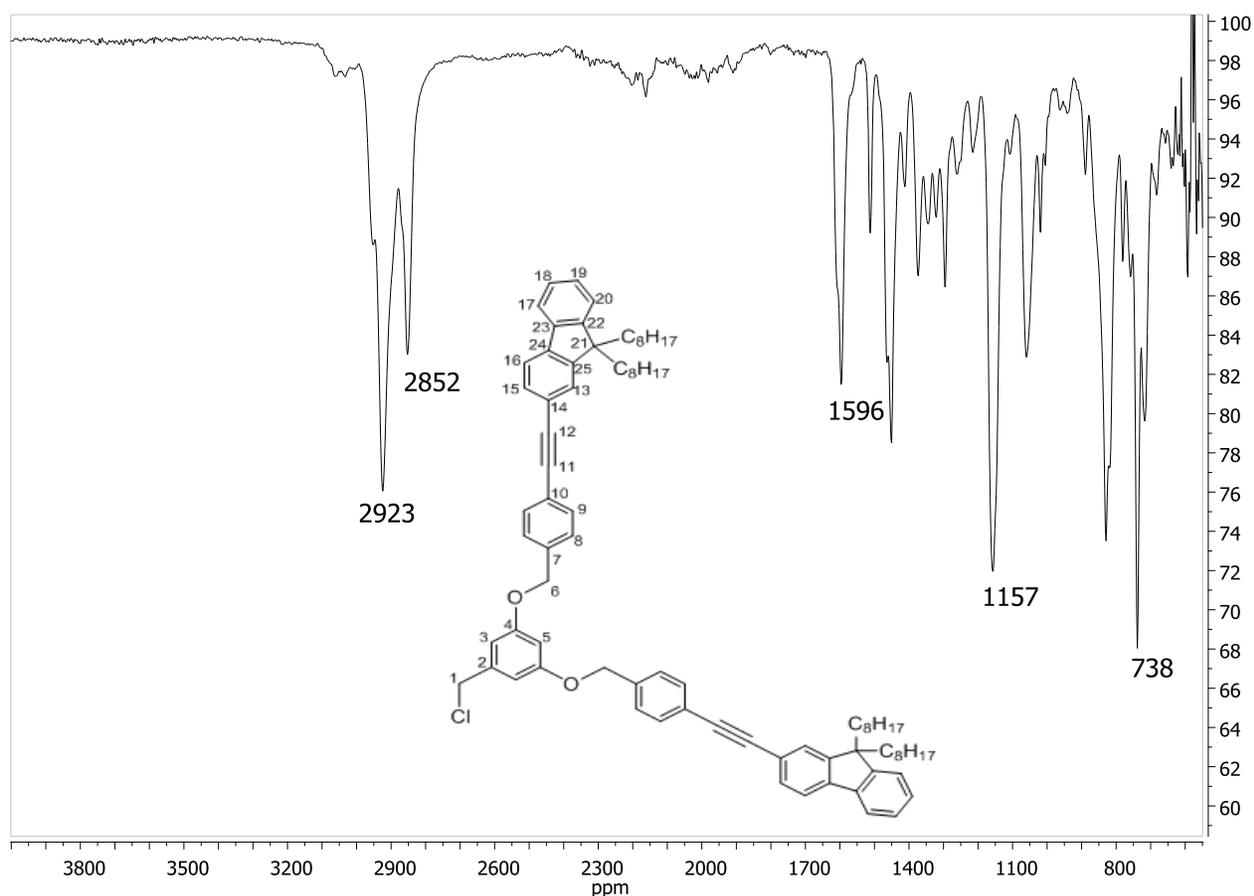


**Figura 23** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  para dendronas **5** y **8**



**Figura 24** Espectros de RMN de <sup>13</sup>C en CDCl<sub>3</sub> de las dendronas **6** y **9**

Para la dendrona **9** el espectro de infrarrojo confirmó la banda de absorción de carbono enlazado a cloro en  $738\text{ cm}^{-1}$  y la desaparición de la banda de absorción del O-H, manteniendo las bandas de absorción de  $\text{C-H}_{\text{alquilo}}$  en  $2923$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$ , de aromáticos en  $1596\text{ cm}^{-1}$  y C-O en  $1157\text{ cm}^{-1}$ , como se muestra en la figura 25.

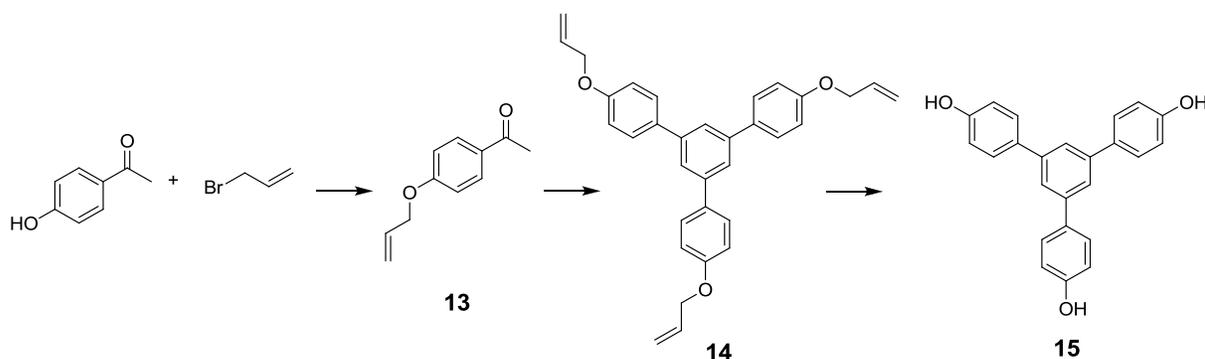


**Figura 25** Espectro de IR para el compuesto **9**

### 3.3. Síntesis del núcleo multifuncional 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno **15**

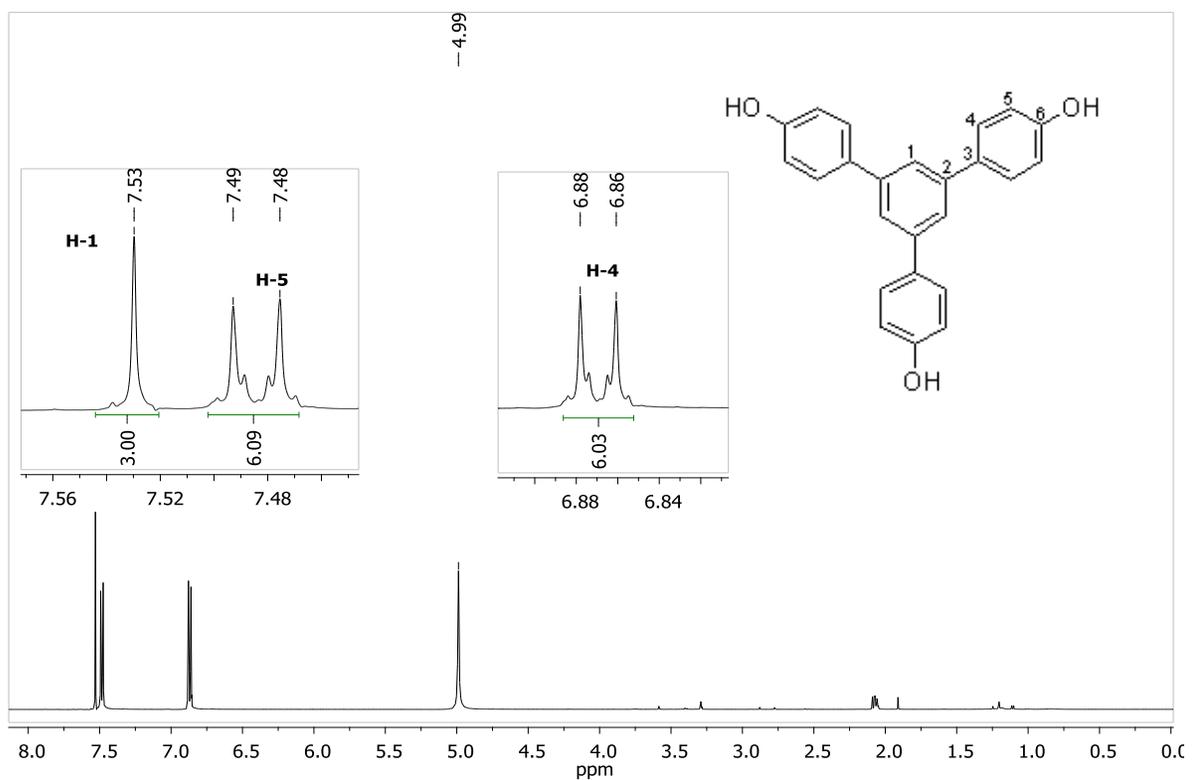
La obtención del núcleo multifuncional 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno **15**, se realizó llevando a cabo primero la obtención del compuesto **13** mediante una reacción de O-alkilación de la 4-hidroxiacetofenona con bromuro de alilo y carbonato de potasio en acetona, dejando el sistema a reflujo durante 24 horas, tal y como se describe en el esquema 7.

Posteriormente se realizó una reacción de condensación de **13** usando tetraclorosilano en etanol para la obtención del compuesto **14**. Por último los grupos alilo de **14** se eliminaron con acetato de paladio, en presencia de PPh<sub>3</sub> para obtener el 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno **15**.

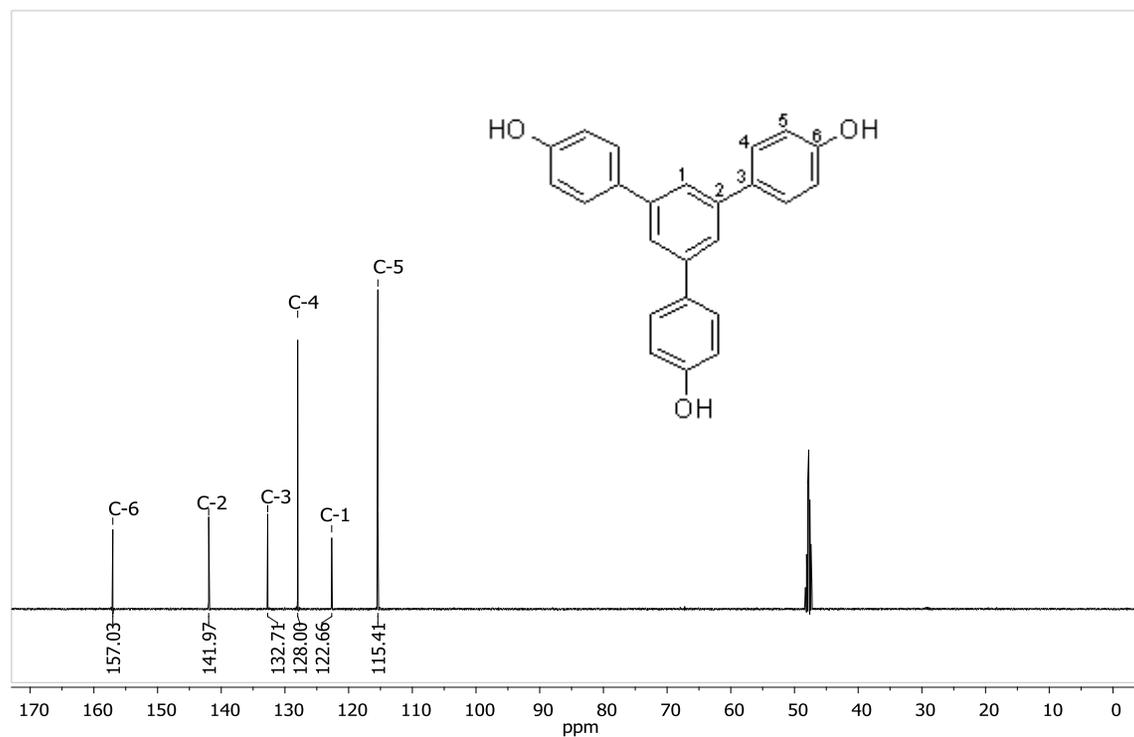


**Esquema 7** Esquema de reacción para la obtención del 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno (**15**)

Para el compuesto **15** el espectro de RMN de <sup>1</sup>H que se muestra en la figura 26, mostró señales dobles correspondientes a los hidrógenos 4 y 5 con un desplazamiento químico de 7.48 y 6.87 ppm y al H-1 con un desplazamiento químico de 7.53 ppm. La Figura 27 presenta el espectro de RMN de <sup>13</sup>C muestra la señal de C-6 con un desplazamiento químico de 157.0 ppm, el cual es característico para carbonos enlazados con oxígeno.



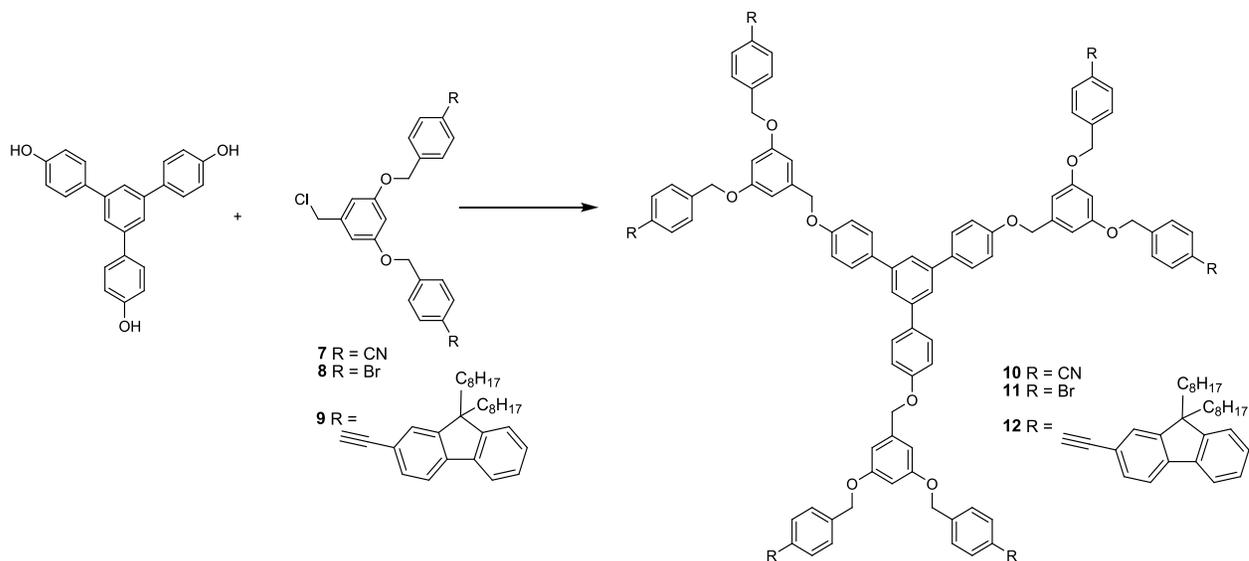
**Figura 26** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 15



**Figura 27** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto 15

### 3.4. Síntesis de dendrímeros funcionalizados con grupos ciano, bromo y 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno

Finalmente los dendrímeros funcionalizados con nitrilo, bromo y 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno en la periferia se sintetizaron ensamblando las dendronas **7**, **8** y **9** al núcleo 1,3,5-triarilbenceno **15**, tal y como se describe en el esquema 8, empleando como base carbonato de potasio y manteniendo la reacción a reflujo durante 24 horas, Al término de la reacción se procedió a filtrar la solución para retirar los sólidos suspendidos y se concentró al vacío. Los compuestos **10** y **11** se purificaron en columna cromatográfica empleando como fase móvil hexano-acetato de etio, obteniéndolos como un sólido blanco, con un rendimiento de 36% y 38%, respectivamente.



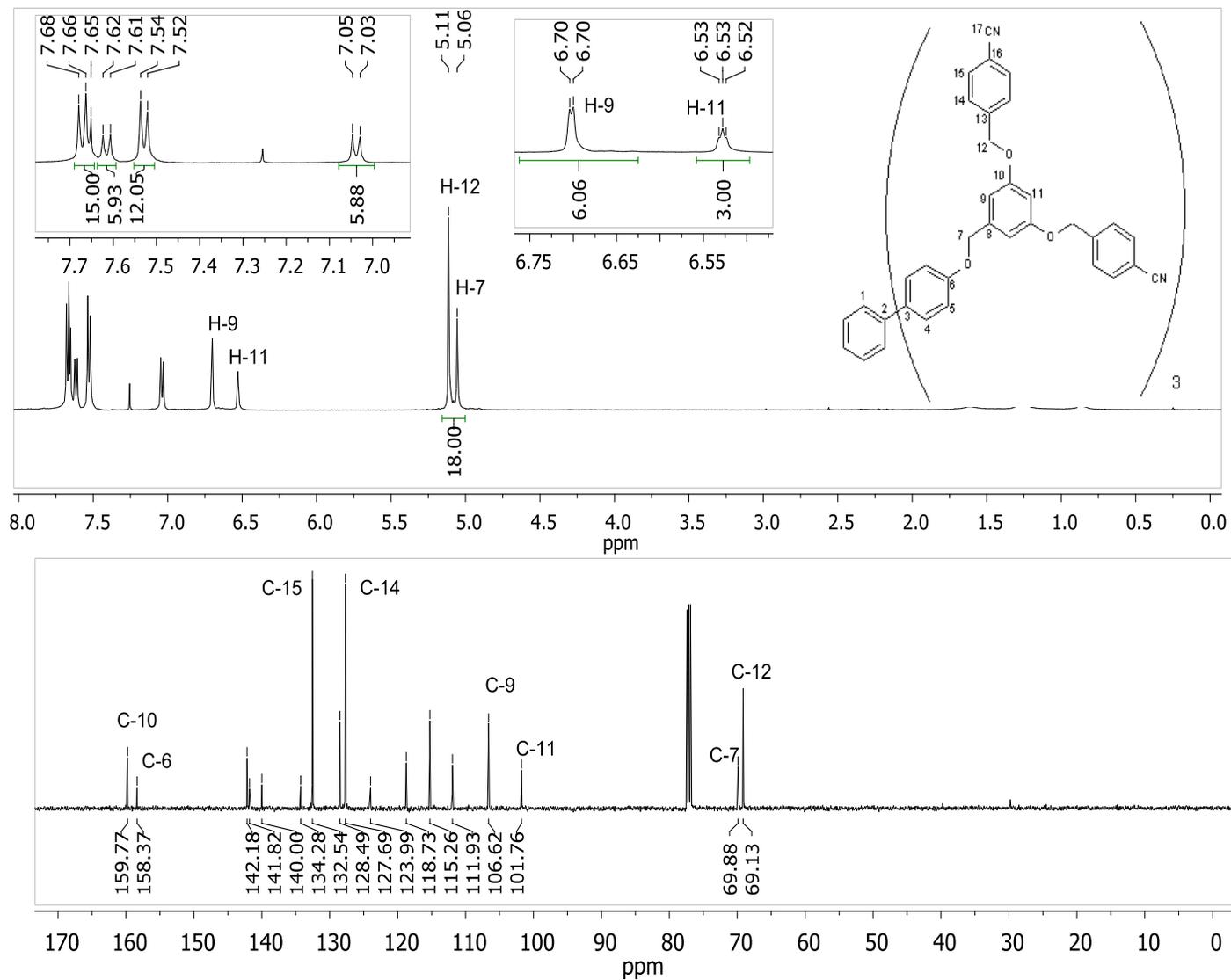
**Esquema 8** Resumen de metodologías empleadas para la síntesis de los dendrímeros funcionalizados con nitrilo, bromo y 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno

---

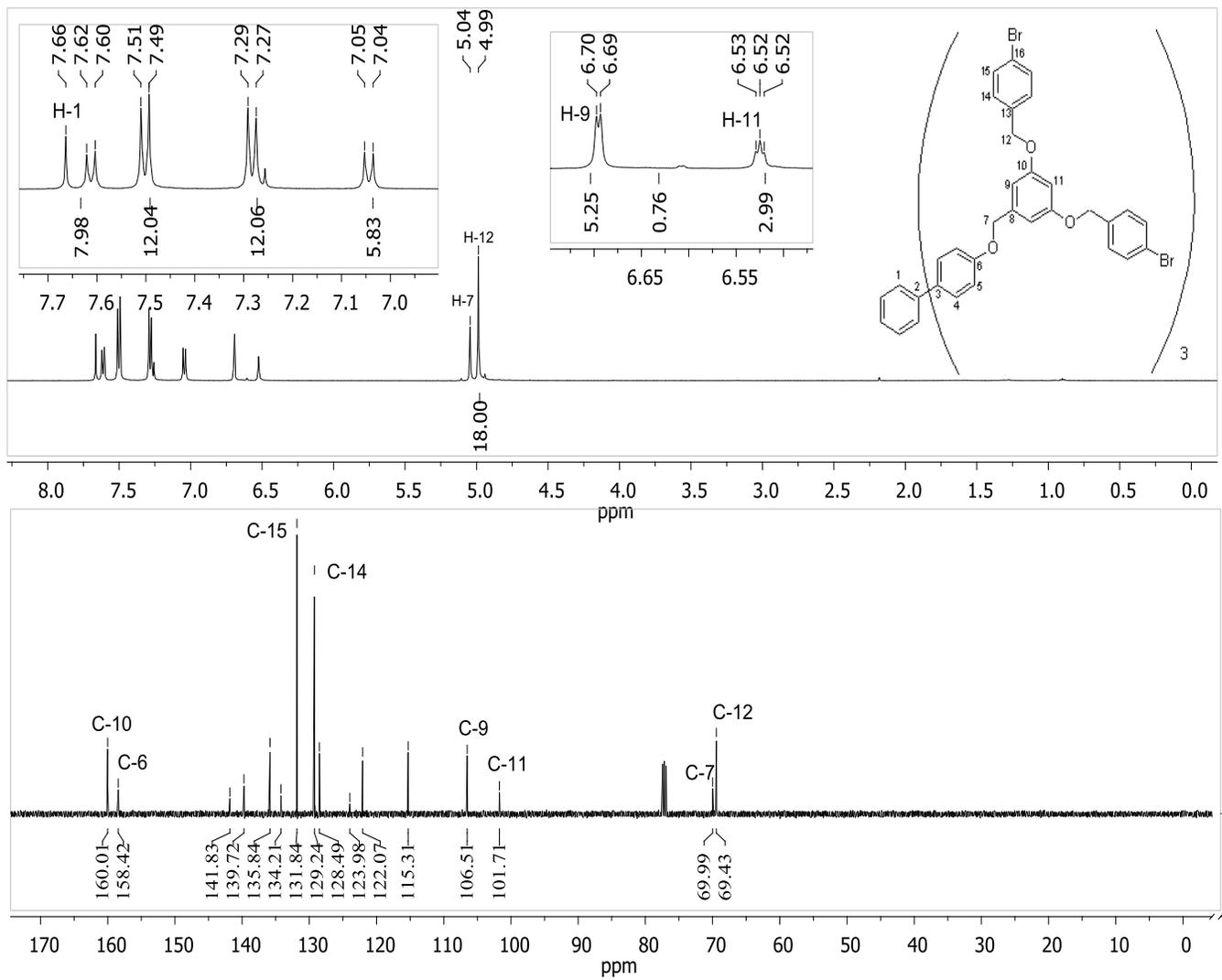
Mientras que para el compuesto **12** se lavó el residuo del concentrado con acetona para retirar algunas impurezas, posteriormente se impregnó en gel de sílice y se purificó por columna cromatográfica eluyendo con hexano-acetato de etilo. El dendrímero funcionalizado con 2-etinil-9,9-dioctilfluoreno se obtuvo como un líquido viscoso incoloro con un 13 % de rendimiento.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para los compuestos **10** y **11**; que se muestran en la figura 28 y en la figura 29, respectivamente, se observaron señales simples características de los hidrógenos alifáticos que son el H-7 y el H-12 con un desplazamiento químico en un rango de 4.5 a 5.5 ppm, además de una señal doble correspondiente al H-9 y una señal triple del H-11, también señales dobles y múltiples características de hidrógenos aromáticos con un desplazamiento químico de 7.00 a 7.68 ppm.

Para los dendrímeros **10** y **11** los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  que se muestran en las figuras 28 y 29 mostraron el C-10 y el C-6 en un rango de 159 a 162 ppm que son señales características del carbono enlazado a oxígeno, el C-9 y el C-11 se observaron con un desplazamiento químico de 107.0 a 101.0 ppm, el C-7 en 69.9 ppm y el C-12 en 69.1 ppm.

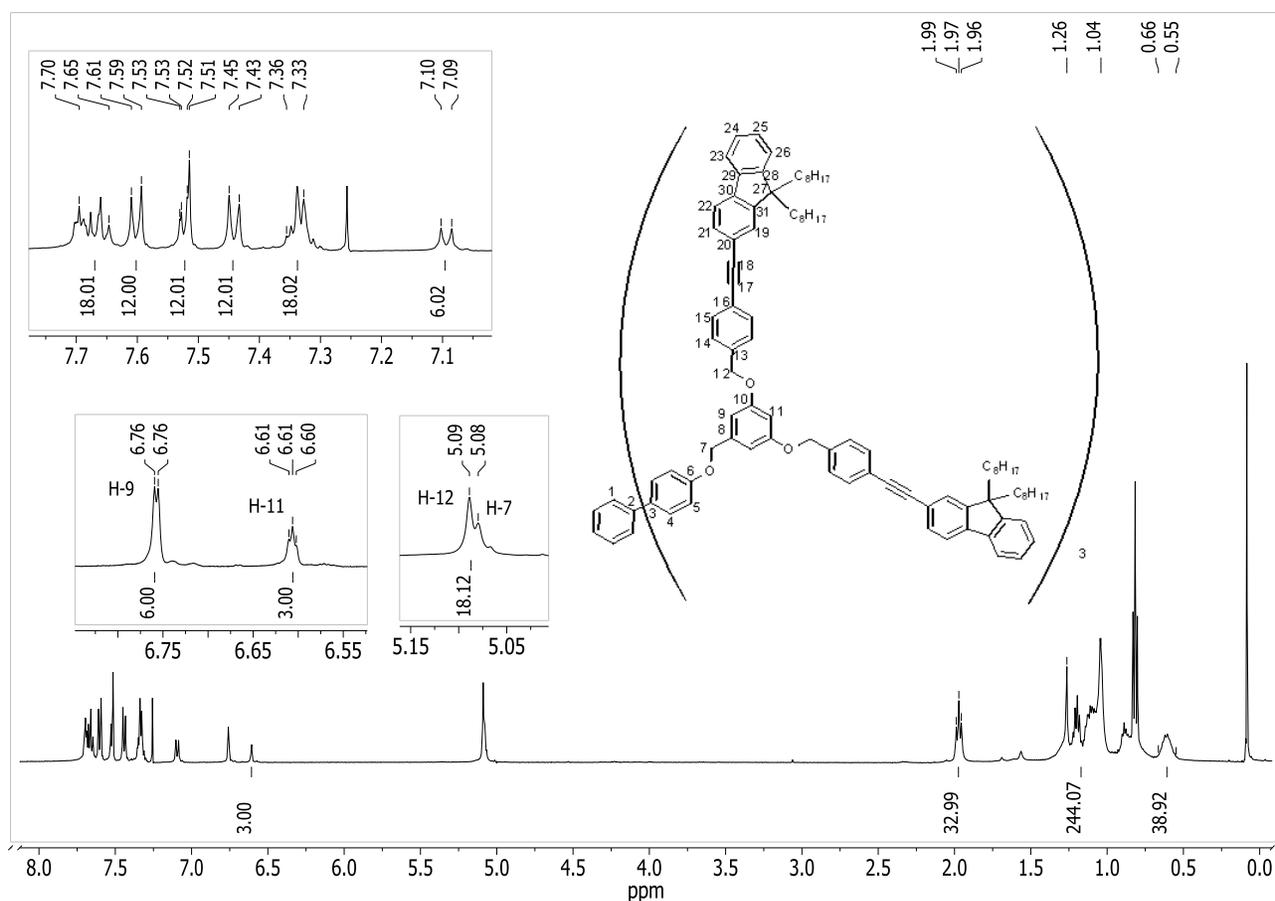


**Figura 28** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  del dendrímoro funcionalizado con ciano (**10**)



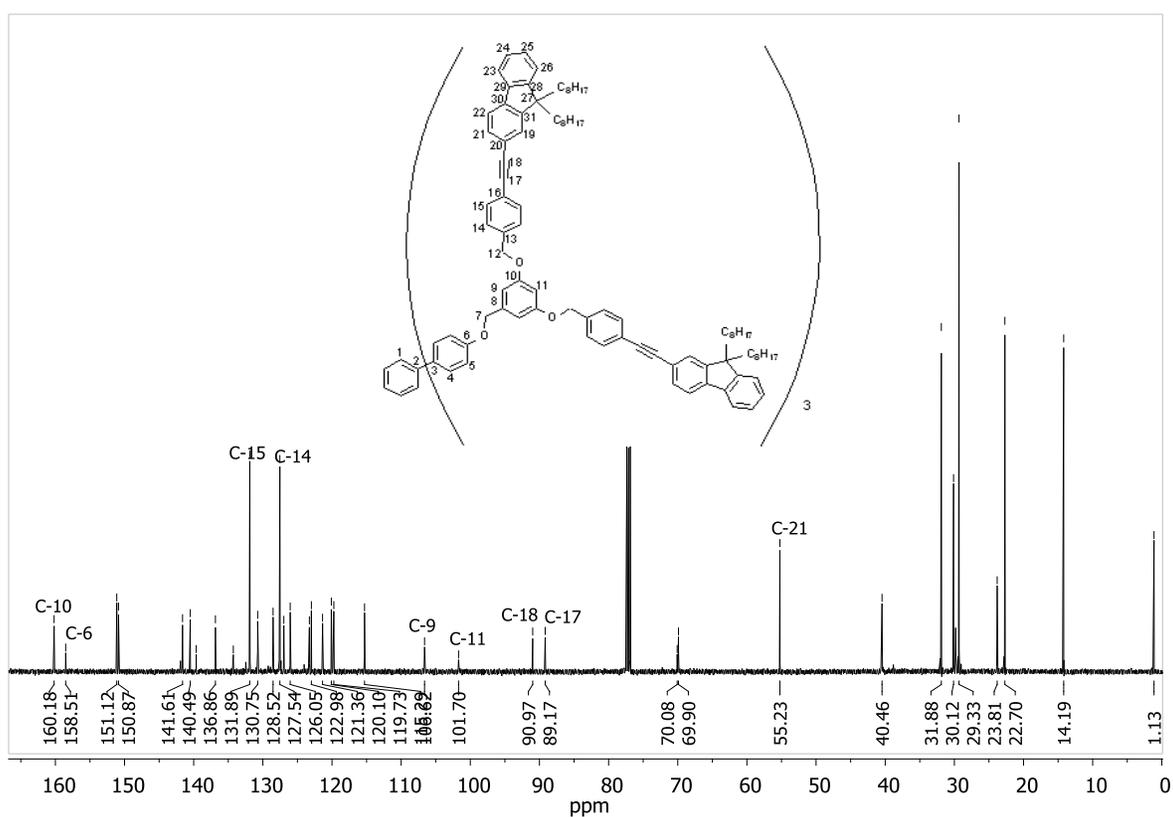
**Figura 29** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  del dendrímero funcionalizado con bromo (**11**)

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto **12** que se muestra en la figura 30, se observaron señales correspondientes a los hidrógenos de los aromáticos y del núcleo del fluoreno en un rango de 7.70 a 7.09 ppm, también se observan la señal doble del H-9 en 6.76 ppm y un triplete correspondiente al H-11 en 6.61 ppm; se tienen señales simples para el H-12 en 5.09 ppm y para el H-7 en 5.08 ppm; por último se observan los hidrógenos de los octilos en un rango de 2.0 a 0.55 ppm.



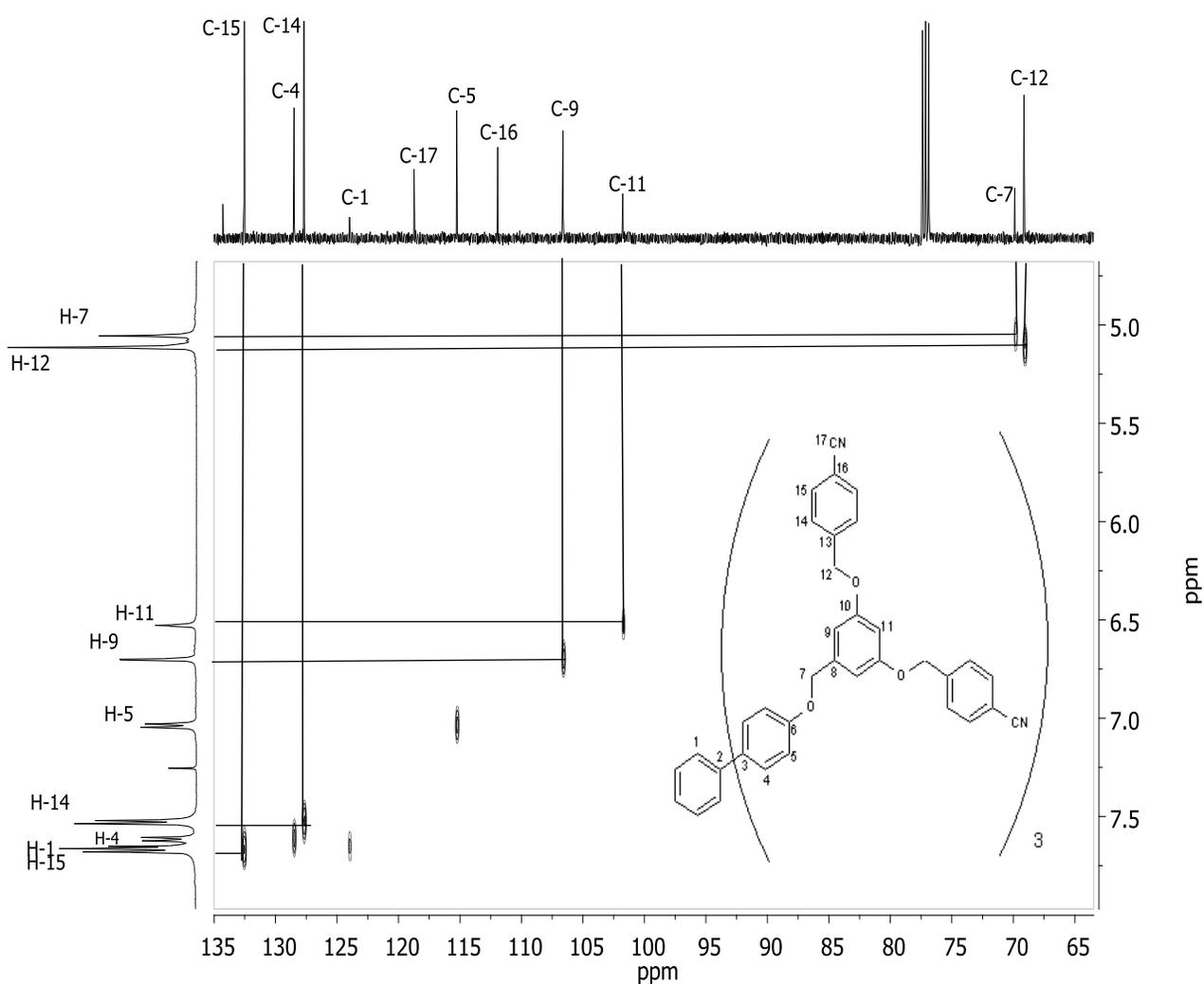
**Figura 30** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del dendrímtero funcionalizado con fluoreno (**12**)

La figura 31 muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto **12**, en el cual se observaron señales características al carbono enlazado con oxígeno, como son el C-10 en 160.2 ppm y el C-6 en 158.5 ppm. También el espectro mostró señales del alquino en 90.9 y 89.2 ppm que corresponden a los C-18 y C-17 respectivamente. Además se observaron señales simples para los C-12 y C-7 en 70.1 y 69.9 ppm, respectivamente. Por último se observan las señales correspondientes a los carbonos de los octilos en un rango de 40.50 a 14.15 ppm.



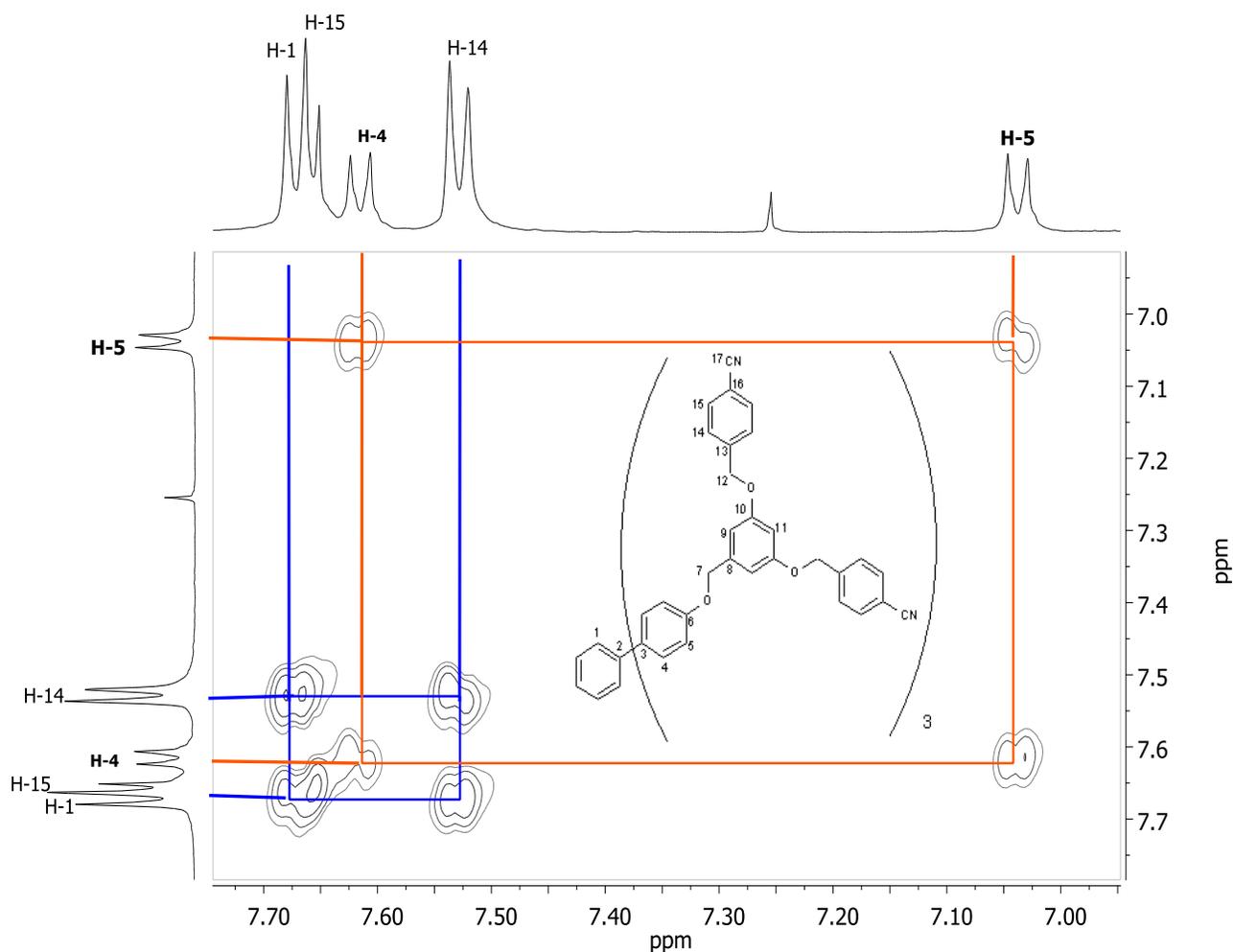
**Figura 31** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  del dendrímero funcionalizado con fluoreno (**12**)

En la figura 32 se muestra el experimento HETCOR para el compuesto **10**, el cual permitió realizar de manera inequívoca la asignación de algunos carbonos por correlación, una vez asignado el espectro de hidrógeno; el C-9 en 106.6 ppm se asignó por su correlación con la señal doble en 6.70 ppm, también se asignó el C-11 en 101.8 ppm por su correlación con la señal triple de sus hidrógenos en 6.53 ppm, otros carbonos como el C-7 en 69.88 ppm y el C-12 en 69.13 ppm también fueron asignados con base en su correlación con las señales de hidrógeno en 5.06 y 5.11 ppm, respectivamente.



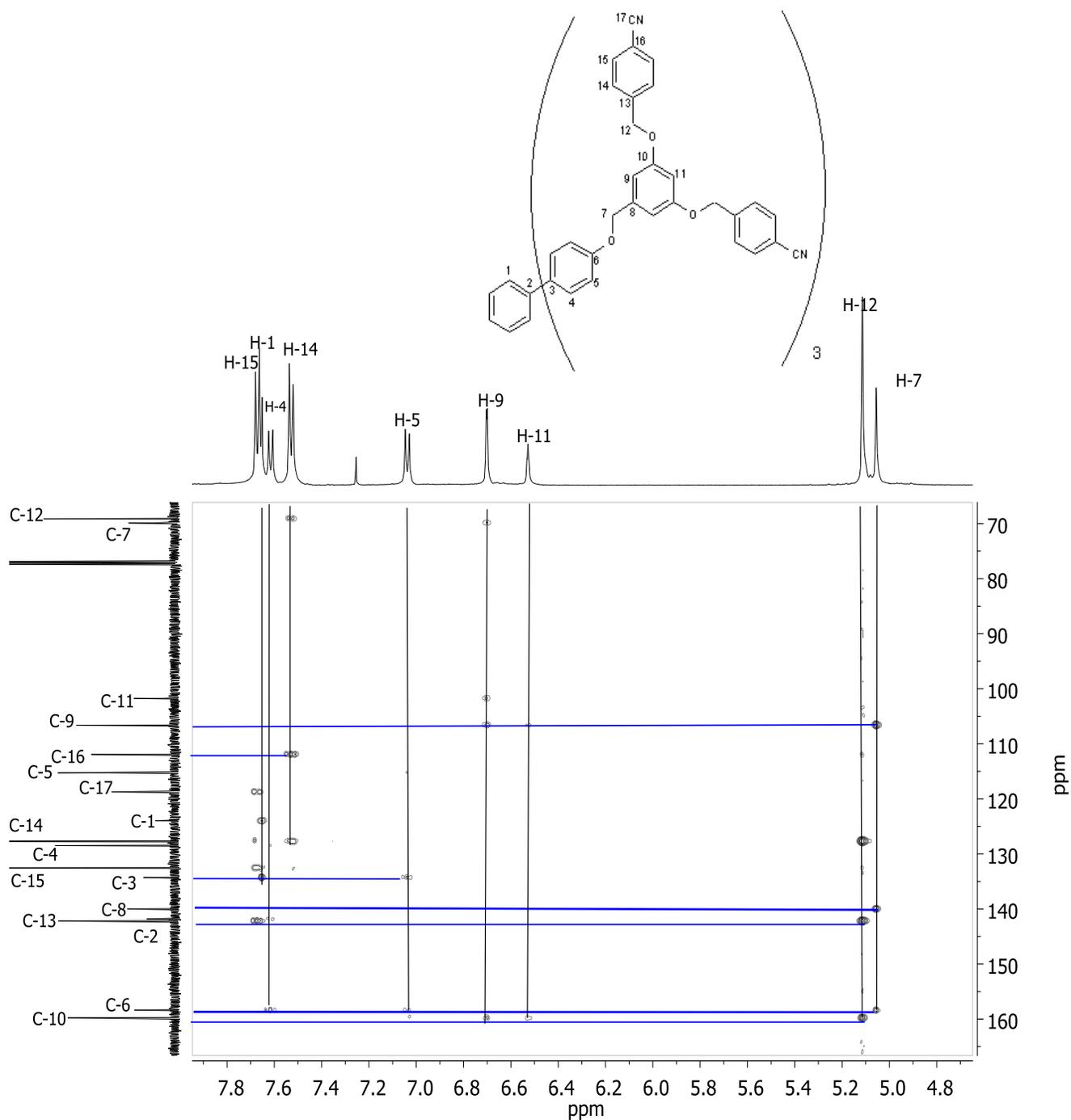
**Figura 32** Espectro HETCOR del compuesto **10**

Mediante el experimento COSY se realizó la asignación inequívoca de hidrógenos acoplados, por ejemplo, el H-4 en 7.61 ppm mostró acoplamiento con el hidrógeno vecinal de la posición 5 en 7.03 ppm, mientras que el H-9 en 6.7 ppm mostró acoplamiento con el hidrógeno vecinal de la posición 11 en 6.53 ppm y el H-14 en 7.53 ppm mostró acoplamiento con el hidrógeno vecinal de la posición 15 en 7.67-7.65 ppm, como se muestra en la figura 33.



**Figura 33** Espectro COSY para el compuesto 10

Para el compuesto **10** la asignación de los carbonos cuaternarios se realizó en base al experimento HMBC, que se describe en la figura 34.



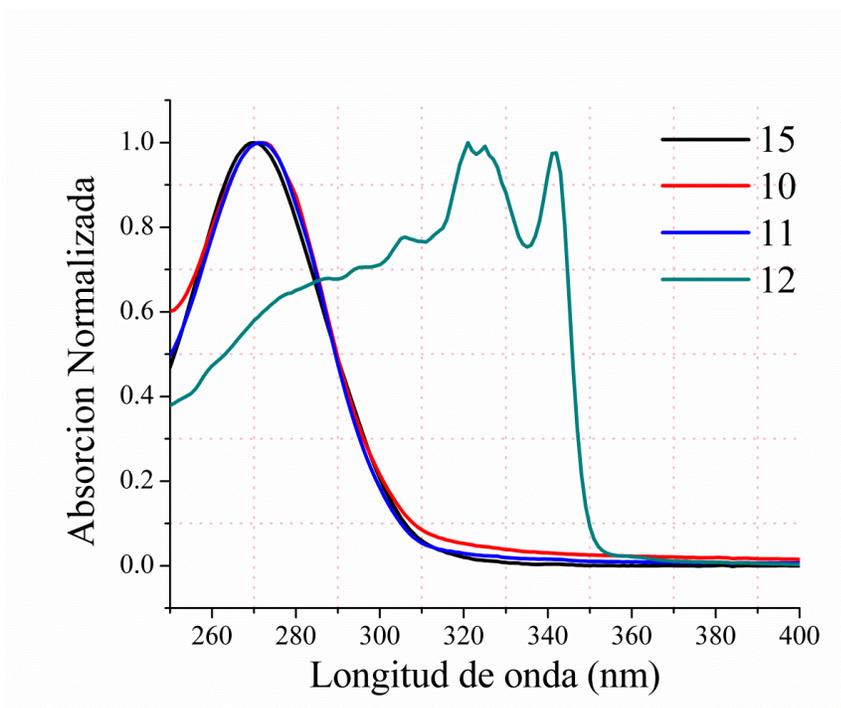
**Figura 34** Espectro HMBC para el compuesto **10**

---

Como se muestra en la figura anterior, el espectro mostró la correlación del C-10 con un desplazamiento químico de 159.8 ppm con el H-9 en 6.70 ppm, el H-11 en 6.53 ppm y el H-12 en 5.11 ppm; la correlación del C-6 con desplazamiento químico de 158.4 ppm con el H-5 en 7.03 ppm, el H-7 en 5.06 ppm y con el H-4 en 7.61 ppm; la correlación del C-13 con un desplazamiento químico de 142.2 ppm con el H-12 y el H-15 en 7.67-7.65 ppm; la correlación del C-2 con desplazamiento químico de 141.8 ppm con el H-4; la correlación del C-8 con desplazamiento químico de 140.0 ppm con el H-7; la correlación del C-3 con desplazamiento químico de 134.3 ppm con el H-1 en 7.67-7.65 ppm y con el H-5; la correlación del C-16 con desplazamiento químico de 119.9 ppm con el H-14 en 7.53 ppm.

También se llevo a cabo la caracterización por espectroscopia ultravioleta y fluorescencia del los dendrímeros obtenidos y del núcleo. En los espectros que se muestran en la figura 35 se observó que los compuestos **15**, **10** y **11** mostraron absorción y bandas estructuradas con máximos de absorción localizados en 270, 272, 271 nm, respectivamente.

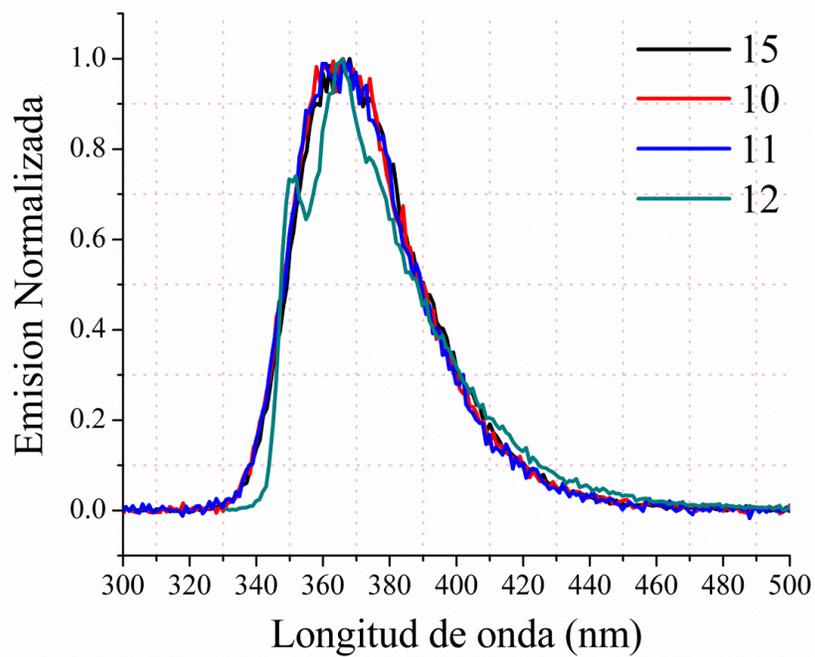
Algunos autores sugieren que la banda de absorción observada corresponde a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del sistema aromático del 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno, sin embargo se conoce que las ramificaciones en posición meta interrumpen la conjugación  $\pi$  entre todos las uniones del sistema de anillos aromáticos.<sup>33</sup> Analizando y comparando el reported data para el bifenilo<sup>34</sup> y el and phenylene dendrimers<sup>35</sup> indicant que la banda de absorción observada corresponde solamente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la unidad del bifenilo.



**Figura 35** Espectro Ultravioleta de los compuestos **10**, **11**, **12** y **15**

Para el compuesto **12**, el máximo de absorción fue observado a 321 nm, en donde la unidad fenilo del etinil fluoreno es la responsable de la banda de absorción, el cual por su estructura rígida permite que se lleve a cabo de manera más sencilla la transición electrónica, por lo que se observó un desplazamiento de la banda a una longitud de onda mayor debido a que se necesita de menor energía para realizar la excitación de los electrones.

Mientras que el espectro de fluorescencia que se ilustra en la figura 36 mostró emisión en el azul que es característica de sistemas aromáticos. Además se observó que todos los compuestos mostraron bandas de emisión en el rango de 362 a 369 nm, los cuales corresponden al núcleo 15 y al dendrimero 12, respectivamente. Este comportamiento se puede atribuir a una mayor rigidez estructural del compuesto funcionalizado con etinilfluoreno.



**Figura 36** Espectro de fluorescencia de los compuestos **10**, **11**, **12** y **15**

---

## CONCLUSIONES

En este trabajo se logró sintetizar dendrímeros tipo Fréchet, funcionalizados con grupos bromo, ciano y etinilfluoreno en la periferia usando como núcleo al 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno, mediante una metodología convergente.

La caracterización y comprobación de la obtención para los compuestos presentados en esta tesis se obtuvo mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de una dimensión ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y de dos dimensiones (HETCOR, COSY y HMBC), también se empleó espectroscopia de masas EM, Espectroscopia infrarroja IR, Espectroscopia ultravioleta y fluorescencia.

Los compuestos **1**, **2** y **3** se obtuvieron por la metodología descrita en otros trabajos.<sup>36,37,38</sup> Los compuestos **4** y **5** se obtuvieron empleando la metodología reportada por Fréchet,<sup>31</sup> el compuesto **6** por acoplamiento de Sonogashira del compuesto **3** con **5** empleando como catalizador  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  en presencia de  $\text{CuI}$ ,  $\text{PPh}_3$  y diisopropilamina (DIPA), y los compuestos **13**, **14** y **15** se sintetizaron empleando la metodología reportada por el grupo de investigación del Dr. N. Farfán.<sup>32</sup>

Se sintetizaron los dendrímeros **10**, **11** y **12** por una reacción de sustitución nucleofílica entre el núcleo **15** y los compuestos **7**, **8** y **9** que se obtuvieron por cloración de las dendronas **4**, **5** y **6**.

Todos los compuestos mostraron en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  señales con desplazamiento químico entre 7.65 y 7.27 ppm atribuidas a los protones de los anillos aromáticos con sustituyentes en posición para, mientras que los protones de anillos aromáticos tri-sustituidos se observaron entre 6.65 y 6.47 ppm. Los metilos fueron asignados entre 5.09 y 4.62 ppm; en donde el carbono 1 de las dendronas **7**, **8** y **9**, presentaron diferencia en el desplazamiento químico por el cambio de sustituyente hidroxilo por cloro.

---

Para el compuesto **12** el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  presentó también la resonancia característica del fluoreno, en un rango de 6.7 a 6.5 ppm y de los hidrógenos de los octilos entre 2.0 a 0.5 ppm.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostró en la región de carbonos aromáticos señales con un desplazamiento químico entre 160 a 100 ppm para todos los compuestos. Además, los compuestos **6**, **9** y **12** presentaron resonancia debida a los átomos de carbono del alquino, que se observó entre 90.9 y 89.1 ppm. Las señales asignadas a los átomos de carbono de los grupos metilo fueron observadas en el rango de 70.1 y 65 ppm, mientras que entre 46.4 y 46.1 ppm se asignó el enlace del  $\text{CH}_2$  con el átomo de cloro para las dendronas **7**, **8** y **9**.

Las propiedades fotofísicas que se determinaron, permitieron observar la influencia que tiene la funcionalidad exterior del dendrímero en el cromóforo colocado en el núcleo. Se determinó que la transición electrónica que se llevo a cabo fue de  $\pi \rightarrow \pi^*$  del sistema aromático del bifenilo.

La funcionalidad del compuesto **12** es la responsable que la banda de absorción sea observada a mayor longitud de onda, debido a que la rigidez que tiene la estructura del fluoreno, permite que se lleve a cabo de manera más sencilla la transición electrónica.

Los compuestos presentados en esta tesis presentan características luminiscentes y pueden ser evaluados para determinar su aplicación en antenas captadoras de energía, como prometedores candidatos para OLEDs,<sup>10</sup> en superconductores moleculares,<sup>39,40</sup> y como sensores iónicos y moleculares.<sup>41</sup>

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- <sup>1</sup> Y. Cheng, X. Xu, M. Lima, T. Xu; *J. Pharm. Sci.*, 97, **2008**, 123-143.
- <sup>2</sup> H. Yang, W.J. Kao, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, Vol. 17, **2006**, 3–19.
- <sup>3</sup> L. J. Twyman, A. S.H. King; *J. Chem. Research (S)*, **2002**, 43-59.
- <sup>4</sup> Knapen, J.W.J., van der Made, A.W., de Wilde, J.C., van Leeuwen, P.W.N.M., Wijkens, P., Grove, D.M., van Koten, G; *Nature*, 372, **1994**, 659-663.
- <sup>5</sup> Boas, U., Heegaard, M. H.P, *Chem. Soc. Rev.*, 33, **2004**, 43-63.
- <sup>6</sup> H. Lang, R. A. May, B. L. Iversen, B. D. Chandler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 14832-14836.
- <sup>7</sup> R. W. J. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 692-704.
- <sup>8</sup> D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas, *Chem. Rev.*, 110, **2010**, 1857–1959.
- <sup>9</sup> V. Balzani, G. Bergamini, P. Ceroni, E. Marchi, *New J. Chem.*, 35, **2011**, 1944–1954.
- <sup>10</sup> D. Konkolewicz, M. J. Monteiro, S. Perrier, *Macromolecules*, 44, **2011**, 7069-7070.
- <sup>11</sup> M. R. Shortreed, S. F. Swallen, Z. Shi, W. Tan, Z. Xu, C. Devadoss, J. S. Moore, R. Kopelman, *J. Phys. Chem. B* 101, **1997**, 6318-6322; Kopelman, R.; Tan, W. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **1994**, 29-39; Tan, W.; Kopelman, R. In *Fluorescence Imaging Spectroscopy and Microscopy*; Wang, X. F., Herman, B., Eds.; Wiley: New York, **1996**, 407-475.
- <sup>12</sup> D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*; 29, **1990**, 138-175.
- <sup>13</sup> P. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, **1941**, 3083.
- <sup>14</sup> F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendrimer Chemistry 2009* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32066-0 (1,2)

- 
- 15 PAMAM Dendrimers <http://www.sigmaaldrich.com>
- 16 S. M. Grayson, J. M. Freché, *Chem. Rev.*, **2001**, 3819-3867.
- 17 C.N.R.RAO, *Espectroscopia Ultravioleta y visible*, **1970**, Capítulos 1, 2, 3 y 10.
- 18 D. A. Skoog, J. J. Leary, *Análisis Instrumental*, **1994**, Capítulo 9
- 19 S. J. Weininger, F. R. Stermitz, *Química Orgánica*, **1988**, Capítulo 26, 1065-1067
- 20 Gabrielaes Gomez, *Ingenierías*, vol. VII, No.23, **2004**, 12-16.
- 21 V. Balzani, P. Ceroni, M. Maestri, C. Saudan, V. Vicinelli; *Top Curr. Chem.*, **2003**, 159-191.
- 22 (a) K.-T. Wong, Y.-Y. Chien, R.-T. Chen, C.-F. Wang, Y.-T. Lin, H.-H. Chiang, P.-Y. Hsieh, C.-C. Wu, C. H. Chou, Y. O. Su, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, **2002**, 11576. (b) F.-I Wu, R. Dodda, D. S. Reddy, C.-F. Shu, *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 2893.
- 23 (a) S. H. Lee, T. Tsutsui, *Thin Solid Films*, **363**, **2000**, 76. (b) Y. Geng, D. Katsis, S. W. Culligan, J. J. Ou, S. H. Chen, L. Rothberg, *J. Chem. Mater.*, **14**, **2002**, 463.
- 24 (a) S.-C. Chang, Y. Li, Y. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **104**, **2000**, 11650. (b) J. M. Lupton, M. R. Craig, E. W. Meijer, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, **2002**, 4489.
- 25 S-I Na, S-H Oh, S-S Kim, D-Y Kim, *Org. Electron.*, **10**, **2009**, 496.
- 26 H. Lang, R. A. May, B. L. Iversen, B. D. Chandler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **125**, **2003**, 14832-14836.
- 27 L Zhu, M Yang, C Zhong, C Yang, J. King, *Polymer*, **50**, **2009**, 5422.
- 28 I V Kurdyukova, A A Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.*, **81**, **2012**, (3) 258 -290.
- 29 K. M. Omer, S.-Yu Ku, K.-T. Wong, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, **2009**, 10733-10741.
-

---

<sup>30</sup> Lerouge F., Viñas C., Teixidor F., Núñez R., Abreu A., Xochitiotzi E., Santillan R., Farfán N., **2007**, High boron content carboranyl-functionalized aryl ether derivatives displaying photoluminescent properties, *Dalton Trans.*, **1898–1903**.

<sup>31</sup> Karen L. Wooley, Craig J., Hawker y Jean M. J. Fréchet. *J.Chem. Soc., Perkin Trans*, **1991**, 1059-1076.

<sup>32</sup> E.J. Juarez-Perez, C. Viñas, F. Teixidor, R. Santillan, N. Farfán, A. Abreu, R. Yépez, R. Núñez, *Macromolecules*, 43, **2010**, 150-159.

<sup>33</sup> a) Shortreed, M. R., Swallen, S. F., Shi, Z., Tan, W., Xu, Z., Devadoss, C., Moore, J. S., Kopelman, R. J. *Phys. Chem. B*, 101, **1997**, 6318-6322. b) He, Q., Huang, H., Yang, J., Lin, H., Bai, F. *J. Mater. Chem.*, 13, **2003**, 1085-1089.

<sup>34</sup> Freedman, L. J. *Am. Chem. Soc.*, 77, **1955**, 6223-6224.

<sup>35</sup> a) Khotina, I. A., Izumrudov, V. A., Tchebotareva, N. V., Rusanov, A. L. *Macromol. Chem. Phys.*, 202, **2001**, 2360-2366. b) Khotina, I. A., Lepnev, L. S., Burenkova, N. S., Valetsky, P. M., Vitukhnovsky, A. G. *J. Lumin.*, 110, **2004**, 232-238.

<sup>36</sup> SJ Liu, Q Zhao, RF Chen, Y Deng, QL Fan, FY Li, *Chem Eur J*, 12, **2006**, 4351-361.

<sup>37</sup> L Liu, WY Wong, YW Lam, WY Tam, *Inorg Chim Acta*, 360, **2007**, 109-21.

<sup>38</sup> MS Khan, MRA Al-Mandhary, MK Al-Suti, B Ahrens, MF Mahon, L Male, *Dalton Trans*, **2003**, 74-84.

<sup>39</sup> S-I Na, S-H Oh, S-S Kim, D-Y Kim, *Org. Electron.*, 10, **2009**, 496.

<sup>40</sup> H. Lang, R. A. May, B. L. Iversen, B. D. Chandler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 14832-14836.

<sup>41</sup> L Zhu, M Yang, C Zhong, C Yang, J. King, *Polymer*, 50, **2009**, 5422.

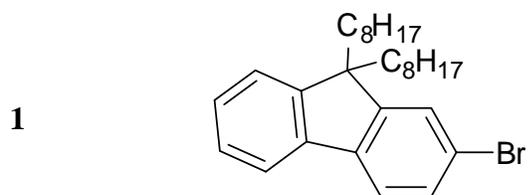
---

# ANEXOS

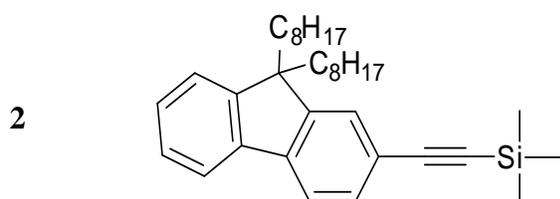
---

---

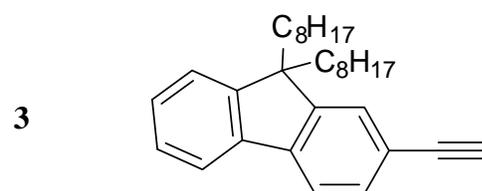
## COMPUESTOS SINTETIZADOS



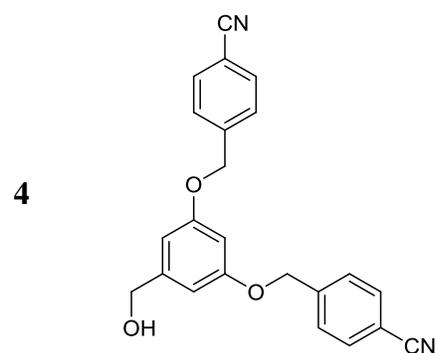
**2-bromo-9,9-dioctilfluoreno**



**2-trimetilsililetinil-9,9-dioctilfluoreno**

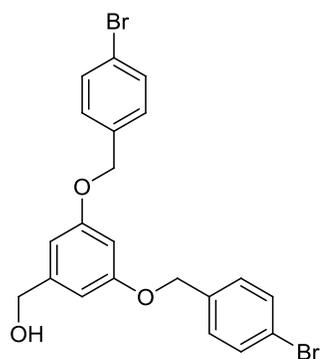


**2-etinil-9,9-dioctilfluoreno**



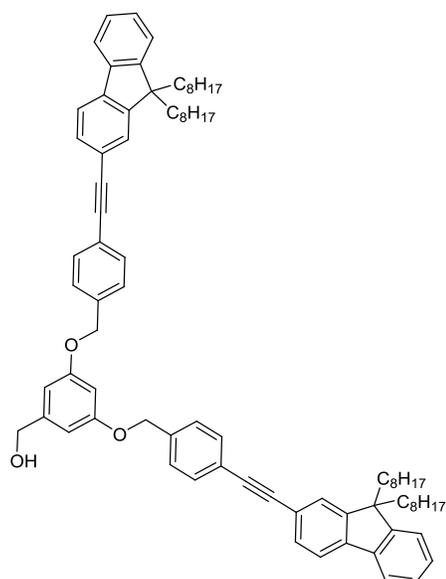
**Alcohol (3,5-bis (4.cianobencil)oxi)bencílico**

5



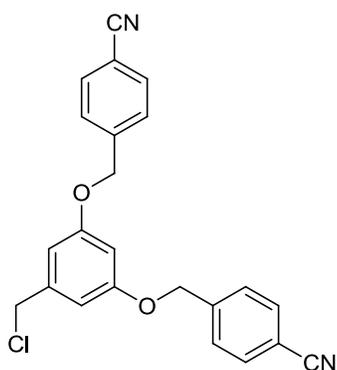
Alcohol (3,5-bis (4-bromobencil)oxi)bencílico

6



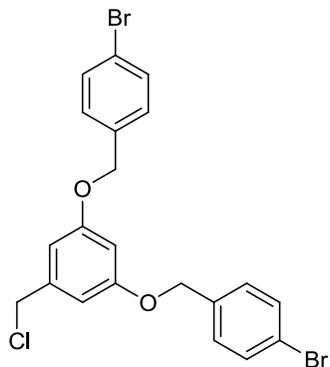
Alcohol (3,5-bis (4- (2- (9,9-dioctil) fluorenil) etinilbencil)oxi)bencílico

7



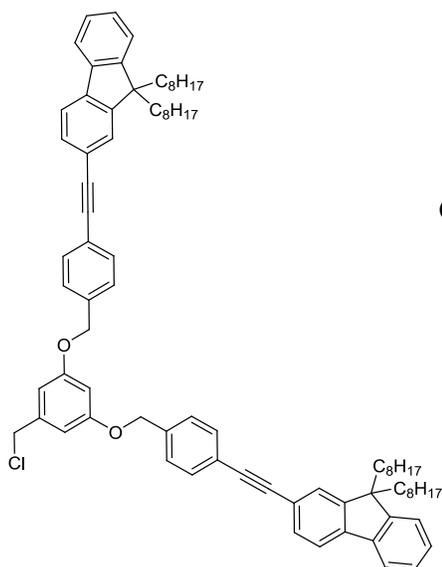
Cloruro (3,5-bis (4.cianobencil)oxi)bencílico

8



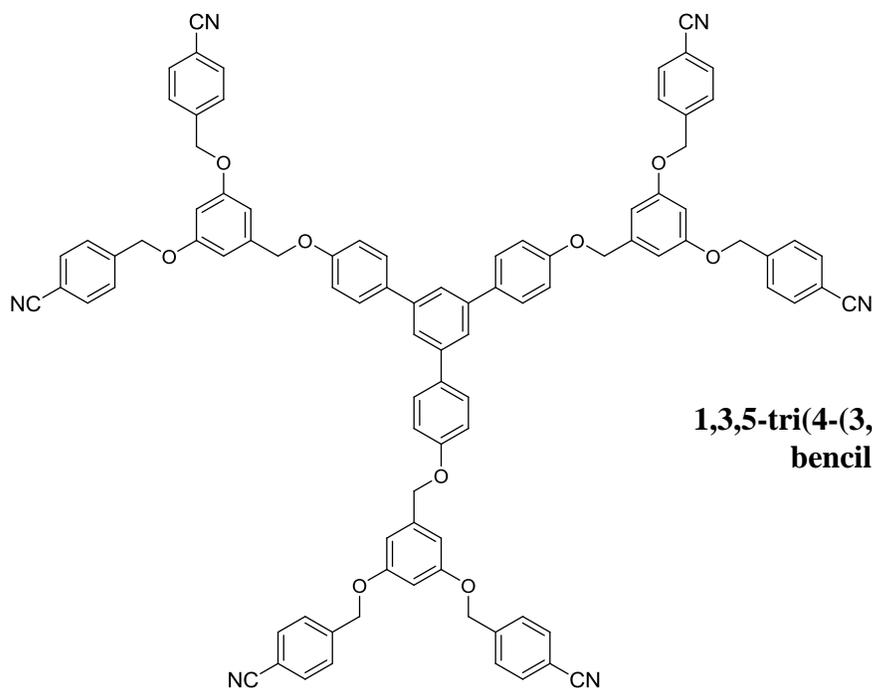
**Cloruro (3,5-bis (4-bromobencil)oxi)bencilico**

9



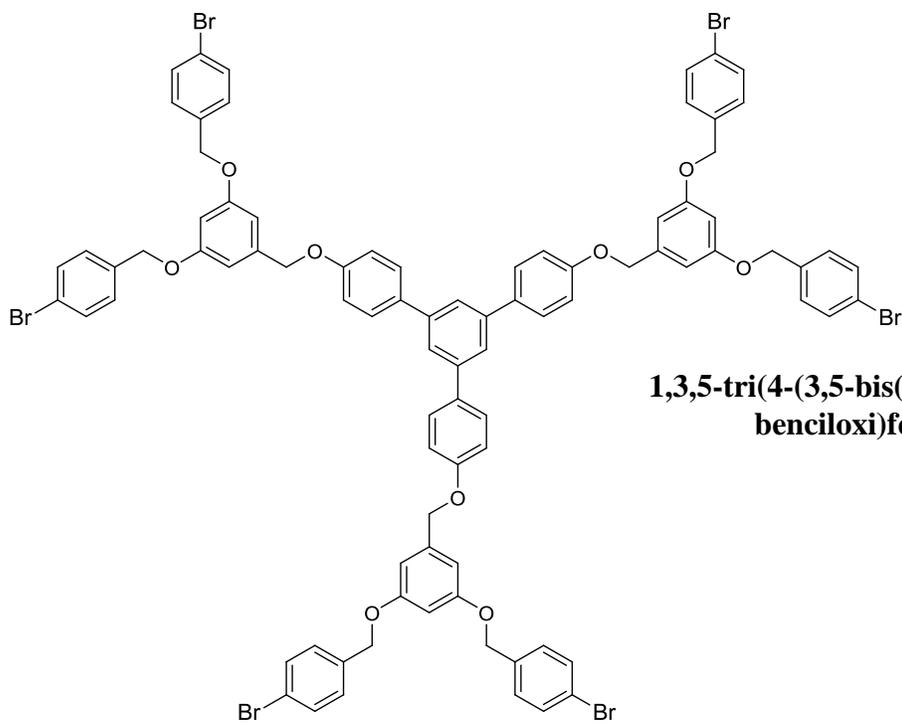
**Cloruro (3,5-bis (4- (2- (9,9-dioctil) fluorenil) etinilbencil)oxi)bencilico**

10



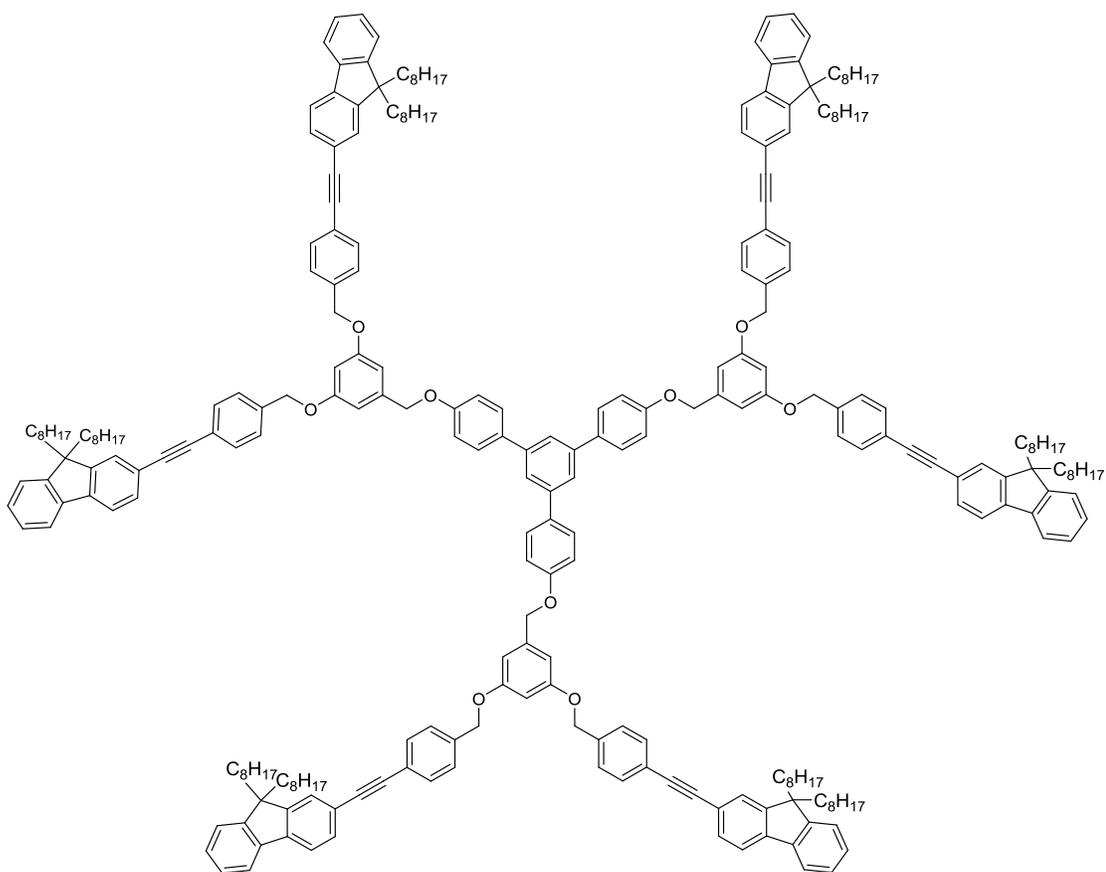
**1,3,5-tri(4-(3,5-bis(4-cianobencil)oxi)benciloxi)fenilbenceno**

11



**1,3,5-tri(4-(3,5-bis(4-bromobencil)oxi)  
benciloxi)fenilbenceno**

12



**1,3,5-tri(4-(3,5-bis(4-(2-(9,9-dioctil) 2-fluorenil)etinilbencil)oxi)fenilbenceno**