

00550



**SÍNTESIS DE RESORCINAREN-DENDRÍMEROS CON  
CADENAS ALÍLICAS EN LA PERIFÉRIA**

**T E S I S**  
**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
**P R E S E N T A**

**Q.F.B. JORGE GUILLERMO DOMÍNGUEZ  
CHÁVEZ**

**ASESOR: DR. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA**

m. 349152

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Jorge Guillermo  
Dominguez Chávez.

FECHA: 13 de septiembre

FIRMA: 

## D E D I C A T O R I A S

- **A mis Papás José y Margarita:** Con profundo agradecimiento por su cariño, por apoyarme, cuidarme y guiarme con sus sabios consejos. Los quiero mucho.
- **A mis Abuelitos Alfonso, Marcial, Mago y Charo:** Por todo el cariño que me han dado y por transmitirme sus experiencias y conocimientos.
- **A mi Hermano José (Luserito):** Por sus cuidados por su apoyo y ser mi mejor amigo.
- **A Kary:** Por apoyarme siempre en los momentos difíciles y ser la luz que alumbra mi vida.
- **A toda mi familia:** Por estar siempre pendientes de mi y compartir todos los momentos de mi vida.

A todos ustedes gracias por ser parte de mi vida y de este proyecto tan importante.  
Gracias.

# AGRADECIMIENTOS

**Al Dr. Marcos Martínez García:** Por compartirme su tiempo y sus conocimientos. Gracias por su apoyo, confianza y amistad.

**A los Doctores Carolina Godoy Alcanzar, José Alfredo Vázquez Martínez, María del Pilar Carreón Castro, Patricia Guadarrama Acosta y Jorge Peón Peralta:** Por sus valiosos comentarios que sin duda enriquecieron este trabajo.

**Al Dr. Manuel Gutiérrez Nava:** Por su amistad y consejos en la realización de esta tesis.

A todos los técnicos en especial al **I.Q. Gerardo Cedillo Valverde** por los estudios de GPC, a la **Dra María del Pilar Carreón** por los estudios de UV, a la **M.C. Nieves Zavala, Héctor Ríos y Rocío Patiño** por los espectros de Resonancia Magnética Nuclear, a la **Dra. Carolina Godoy Alcantar** por los estudios de fluorescencia.

A mis compañeros de laboratorio **Alfonso, Chalini, Daniel, Jacob, Soledad y Violeta** por hacer más agradable mi estancia en la Maestría.

A la **Familia Dublán Mondragón** por apoyarme, aconsejarme y estar pendientes de mí.

*ESTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL EDIFICIO C, LABORATORIO 6 DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA U.N.A.M. BAJO LA DIRECCIÓN DEL **DR. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA.***

# INDICE

Abreviaturas -----	iii
Resumen -----	v
<b>1. Introducción -----</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes -----</b>	<b>3</b>
2.1. Los Macrociclos -----	3
2.2. Los Ciclofanos -----	5
2.3. Los Calixarenos -----	7
2.4. Los Resorcinarenos -----	12
2.5. Dendrímeros -----	24
Objetivos -----	33
<b>3. Equipos, Reactivos y Disolventes -----</b>	<b>34</b>
<b>4. Experimental -----</b>	<b>36</b>
<b>5. Discusión de Resultados -----</b>	<b>63</b>
<b>5.1. Síntesis de Dendrones de Primera Generación -----</b>	<b>63</b>
5.1.1. Síntesis del Compuesto 98 -----	63
5.1.2. Síntesis del Compuesto 100 -----	64
5.1.3. Síntesis del Compuesto 101 -----	66
5.1.4. Síntesis del Compuesto 102 -----	68
<b>5.2 Síntesis de Dendrones de Segunda Generación -----</b>	<b>71</b>
5.2.1. Síntesis del Compuesto 103 -----	71
5.2.2. Síntesis del Compuesto 104 -----	72
5.2.3. Síntesis del Compuesto 105 -----	73
<b>5.3 Síntesis de Dendrones de Tercera Generación -----</b>	<b>76</b>
5.3.1. Síntesis del Compuesto 107 -----	76
5.2.3. Síntesis del Compuesto 108 -----	77
<b>5.4. Síntesis de Resorcinarenos -----</b>	<b>80</b>
5.4.1. Síntesis del Resorcinareno 111 -----	80
5.4.2. Síntesis del Resorcinareno 113 -----	81
5.4.3. Síntesis de los Resorcinarenos 115 y 117 -----	82
<b>5.5 Síntesis de Dendrímeros de Primera Generación -----</b>	<b>84</b>
5.5.1. Síntesis del Dendrímero 118 -----	84
5.5.2. Síntesis del Dendrímero 119 -----	86

5.5.3. Síntesis de los Dendrímeros 120 y 121	87
5.5.4. Estudios de Espectrofotometría de Fluorescencia.	90
<b>5.6. Síntesis de los Dendrímeros de Segunda Generación</b>	<b>92</b>
5.6.1. Síntesis del Dendrímero 122	92
5.6.2. Síntesis del Dendrímero 123	94
5.6.3. Síntesis de los Dendrímeros 124 y 125	95
5.6.4. Estudios de Espectrofotometría de Fluorescencia	97
<b>5.7. Síntesis los Dendrímeros de Tercera Generación</b>	<b>99</b>
5.7.1. Síntesis del Dendrímero 126	99
5.7.2. Síntesis del Dendrímero 127	101
5.7.3. Síntesis de los Dendrímeros 128 y 129	102
5.7.4. Estudios de Espectrofotometría de Fluorescencia	103
<b>5.8. Complejos Supramoleculares</b>	<b>106</b>
5.8.1. Complejo Supramolecular 130	106
5.8.2. Complejo Supramolecular 131	107
<b>6. Conclusiones</b>	<b>110</b>
<b>7. Bibliografía</b>	<b>111</b>
<b>8. Apéndices</b>	<b>116</b>
8.1. Espectros de los Dendrones de Primera Generación	116
8.2. Espectros de los Dendrones de Segunda Generación	121
8.3. Espectros de los Dendrones de Tercera Generación	125
8.4. Espectros de los Resorcinarenos	127
8.5. Espectros de los Dendrímeros de Primera Generación	131
8.6. Espectros de los Dendrímeros de Segunda Generación	142
8.7. Espectros de los Dendrímeros de Tercera Generación	154
8.8. Espectros de los Complejos Supramoleculares	165

# ABREVIATURAS.

AcOEt	Acetato de Etilo.
Ar	Aromático
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano.
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo Deuterado.
C <sub>60</sub>	Fulereo C <sub>60</sub>
cm <sup>-1</sup>	Centrímetros a la Menos Uno
c	Cuarteto.
DMF	Dimetil Formamida.
DMSO	Dimetil Solfóxido.
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTG	Termogravimetría Diferencial.
EtOH	Etanol.
FAB <sup>+</sup> -Ms	Espectrometría de Masas.
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel.
HCl	Acido Clorhídrico.
Hz	Hertz.
Hx	Hexano.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico.
IC-Ms	Espectrometría de masa Impacto Químico.
IR	Espectroscopia Infrarrojo.
<i>J</i>	Constante de Acoplamiento.
<i>J</i> <sub>cis</sub>	Constante de Acoplamiento <i>Cis</i> .
<i>J</i> <sub>Trans</sub>	Constante de Acoplamiento <i>Trans</i> .
KBr	Bromuro de Potasio.
KI	Ioduro de Potasio.
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Potasio.
LiAlH <sub>4</sub>	Hidruro de Litio y Aluminio.
MALDI-TOF-Ms	Espectrometría de Masas.
Me	Metilo.
MeOH	Metanol.
M	Multiplete.
m/z	Relación Masa-Carga.
nm	Nanómetros

Ph	Fenilo.
Ppm	Partes por Millón.
Py	Piridina.
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón.
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono trece.
RMN <sup>13</sup> C CP-MMAS	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono trece en Estado Sólido.
SOCl <sub>2</sub>	Cloruro de Tionilo.
s	Singulete.
sa	Señal Ancha.
TG	Termogravimetría.
THF	Tetrahidro Furano.
TMS	Tetrametilsilano.
t	Triplete.
<i>t</i> -Bu	Terbutil.
<i>t</i> -BuOK	Terbutóxido de Potasio.
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visible.

# 1. INTRODUCCIÓN

Una de las áreas de la química que en los últimos años ha tenido gran impulso es el desarrollo de nuevas rutas de síntesis de macromoléculas y en especial las cíclicas (macrociclos). La importancia que tienen los macrociclos radica básicamente en su aplicación en numerosos procesos tales como ópticos, catalíticos y como conductores, así como por la capacidad de hospedar átomos y pequeñas moléculas dentro de su cavidad. También los podemos encontrar en la naturaleza en procesos químicos y biológicos tales como la fotosíntesis y la respiración.

A la fecha se ha desarrollado la síntesis de una amplia variedad de macrociclos entre los que podemos mencionar a los éteres corona, calixarenos, cicloveratrilenos, ciclofanos y resorcinarenos.

Los resorcinarenos son tretrámeros cíclicos aromáticos que resultan de la condensación ácido-catalizada del resorcinol con aldehídos. Los primeros reportes fueron realizados por Adolf Von Beayer en 1872. Debido a que los resorcinarenos poseen ocho grupos hidroxilos en su estructura y a que pueden ser fácilmente funcionalizados para ser empleados como moléculas núcleo para la construcción de estructuras más complejas, es que han sido objeto de intensas investigaciones. A partir de los resorcinarenos se han obtenido carcerandos los cuales constan de dos resorcinarenos unidos con cadenas alifáticas; sin embargo, existen pocos reportes sobre el uso de resorcinarenos como materia prima para la construcción de dendrímeros. Los dendrímeros son compuestos altamente ordenados e hiperramificados. Los dendrímeros pueden sintetizarse por medio de dos metodologías principalmente. La primera de ellas es el método Divergente, en donde el crecimiento de los dendrones (ramificaciones) se origina a partir de una molécula núcleo. El segundo método denominado Convergente, consiste en hacer crecer las ramificaciones desde la periferia del dendrímero hacia un centro o punto focal.

Por otra parte, el proceso de fluorescencia consiste en la emisión de luz por una sustancia en respuesta a una excitación y que cesa casi inmediatamente al desaparecer su causa. Este proceso ha despertado gran interés en los últimos años, y se realizan estudios para obtener moléculas orgánicas que presenten fluorescencia.

En base a lo mencionado anteriormente es que en el presente trabajo nos propusimos realizar la síntesis de los resorcinarenos con una conformación de corona y por otro lado sintetizar dendrones fluorescentes, y con la unión de éstos la obtención de resorcinarendendrímeros fluorescentes.

En los antecedentes (capítulo 2) se describen las principales macromoléculas, enfatizando en los resorcinarenos, así como también, se hace una revisión de los avances que se han tenido en los últimos años en el campo de los dendrímeros.



En los capítulos tercero y cuarto, se describen el material y reactivos así como los equipos de espectroscopia utilizados en la caracterización de los productos obtenidos, así como la metodología de síntesis de los dendrones, macrociclos y dendrímeros.

En el siguiente capítulo se realiza la discusión de los resultados obtenidos, tanto de las conformaciones, como de las propiedades fluorescentes que presentan los dendrímeros sintetizados.

Finalmente, en el último capítulo se presentan las conclusiones finales del presente trabajo.

# Introduction

The development of new routes for synthesizing macromolecules, specially macrocycles is one of the areas of chemistry that has had a great impulse during the last few years. The importance of macrocycles lies basically within their application in a huge number of processes, including optical, catalytical, as conductors, as well as their capacity to store atoms and small molecules inside their cavity. We can also find them in nature taking part in chemical and biological processes such as photosynthesis and breathing.

So far, the synthesis of a wide range of macrocycles has been developed, among them we can mention crown ethers, calixarenes, cicloveratrilenes, ciclofanos and resorcinarenes.

Resorcinarenes are cyclic aromatic tetrameres which result from acid-catalized condensation of resorcinol with aldehydes. The first reports were made by Adolf Von Beayer in 1872. Due to the eight groups of hydroxides resorcinarenes have in their structure, and to their capacity of becoming easily functionalised to be used as core molecules for the construction of more complex structures, they have been the aim of intense investigations. From resorcinarenes, carcerands have been obtained, which consist of two resorcinarene molecules joined by aliphatic chains. Nevertheless, few reports exist about the use of resorcinarenes as raw materials for the construction of dendrimers. There are two main methodologies for synthesizing dendrimers. The first of them is the Divergent method, where the growth of dendrons (ramifications), is originated from a core molecule. The second is the Convergent method, which consists of making ramifications grow from the periphery towards a centre or focal point.

On the other hand, the process of fluorescence consists on the emission of light by a substance as a response to a stimulation which ceases almost immediately as its cause disappears. This process has awakened great interest during the last few years with studies that are being made to obtain organic molecules presenting fluorescence.

Based on what was mentioned before, in the present work was carried out the synthesis of resorcinarenes with a crown conformation as well as the synthesis of fluorescent dendrons and finally, with the union of these, were obtained the fluorescent resorcinarene dendrimers.

In previous literature the most important macromolecules are described, emphasizing on resorcinarenes, and there is also a check on the latest advances in the field of dendrimers.

On chapters third and fourth we describe materials, reactants and spectroscopy equipment used in the characterization of the obtained products as well as the methodology for synthesizing dendrons, macrocycles and dendrimers.

On the next chapter you can find the discussion of the obtained results, including both, the conformations and the fluorescent properties of the synthesized dendrimers. Finally on the last chapter are the final conclusions of the present work.

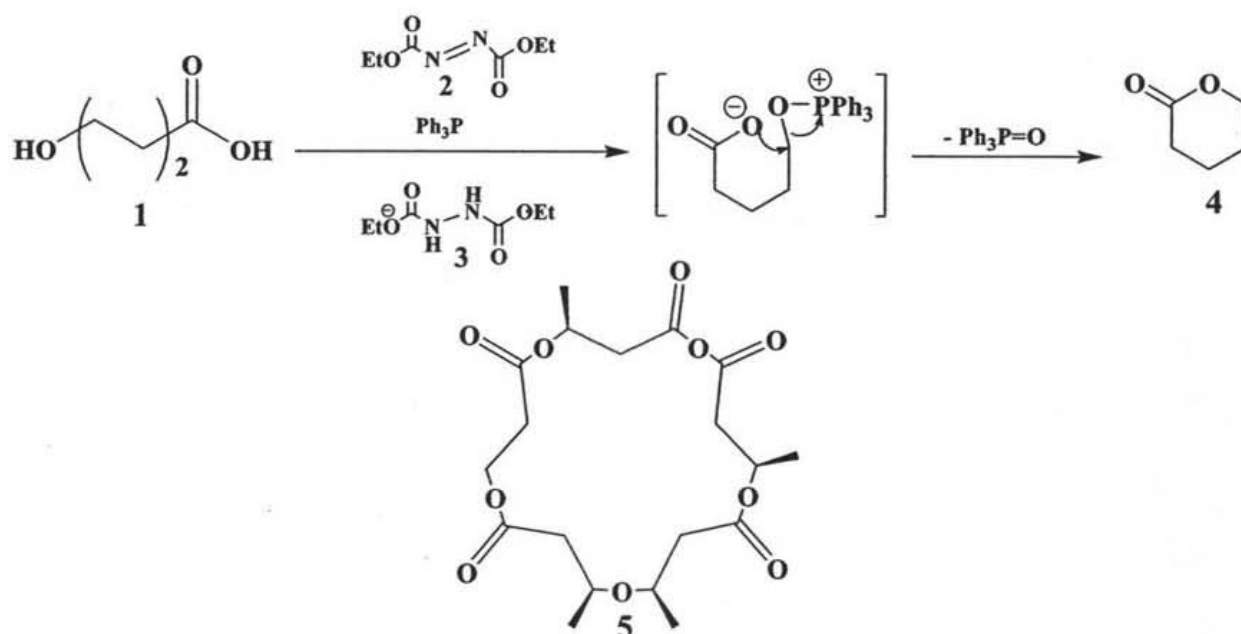
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Los Macrociclos

Durante la pasada década, el número de compuestos macrocíclicos que se han reportado en la bibliografía se ha incrementado de manera impresionante y esto es debido al descubrimiento de un gran número de nuevas familias de macrociclos de origen natural, semisintéticos o sintético entre los que podemos mencionar a las porfirinas, ftalocianinas, ciclodextrinas calixarenos, coronandos, criptandos, esferandos, etc. Por otra parte, los macrociclos son importantes ya que un gran número de este tipo de estructuras presentan actividad biológica. Algunos compuestos macrocíclicos han sido aislados de bacterias terrestres y más recientemente de organismos marinos. La importancia de estos metabolitos puede ser ilustrada por sus aplicaciones médicas como antibióticos (eritromicina y nonactin), inmunosupresores (ciclosporina y FK506) y como agentes anticancerígenos (citovaricin), por mencionar unas aplicaciones.<sup>1</sup> Así, el descubrimiento de Pedersen de los éteres corona en 1967<sup>2a,b</sup> despertó el interés por la síntesis de estas macromoléculas cíclicas. La síntesis de compuestos cíclicos medianos y grandes esta en permanente cambio ya que constantemente se reportan nuevas rutas de síntesis que involucran una o varias etapas, las cuales permiten la obtención del macrociclo con un tamaño específico.<sup>2c</sup>

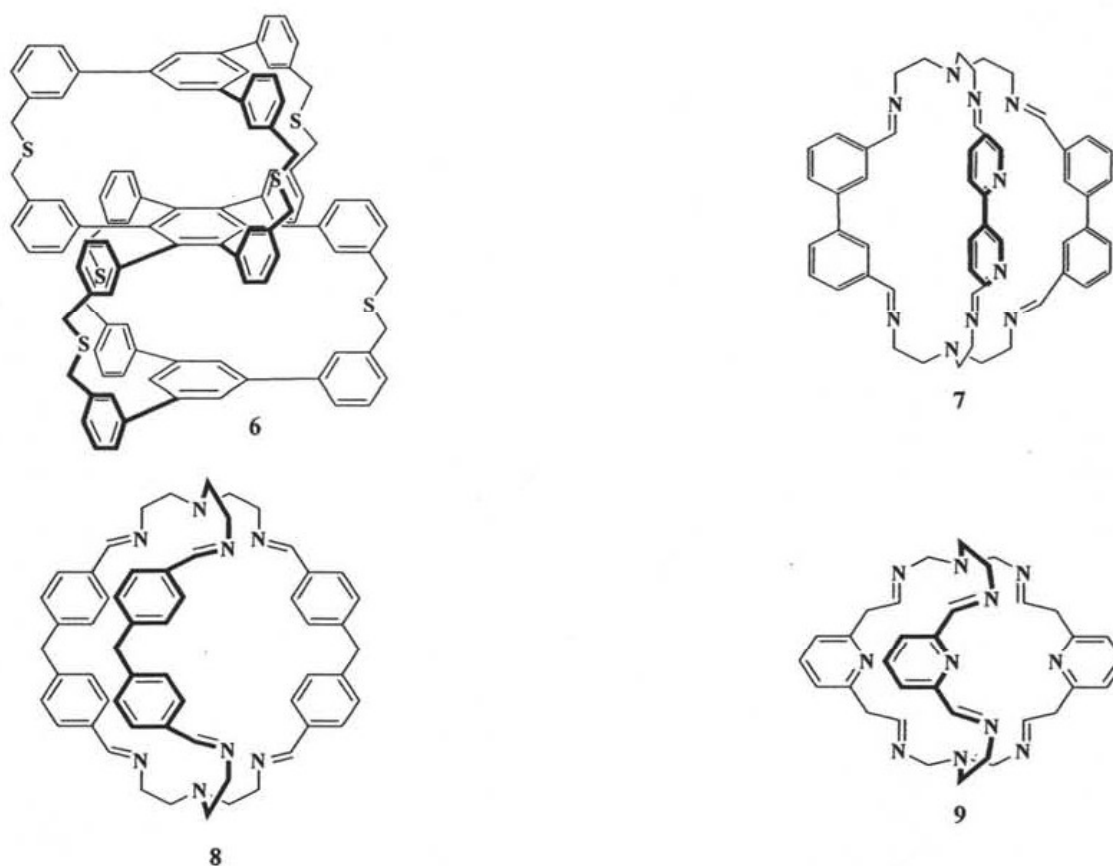
Uno de los ejemplos más representativos en la síntesis de macrociclos con heteroátomos en su estructura y en condiciones de alta disolución, es el reportado por Martin y colaboradores,<sup>3</sup> quienes sintetizaron las lactonas **4** y **5** a partir de los ácidos  $\omega$ -hidroxi **1**, por medio de la reacción de Mitsunobu, como se observa en el **Esquema 1**.



**Esquema 1.** Obtención de lactonas a partir de una reacción de Mitsunobu.

La formación de las lactonas puede ser explicada a través de una asistencia electrostática del oxígeno del carboxilato y el ión fosfonio, los cuales se atraen en solución. Esta reacción es estereoselectiva debido a que el átomo de carbono del alcohol es atraído por el carboxilato desde el lado menos impedido, resultando por esto un cambio en la configuración. Estudios posteriores<sup>4</sup> demostraron que a altas temperaturas la lactona pentamérica **5** es la favorecida.

Otros ejemplos en donde los heteroátomos se encuentran formando los macrociclos son mostrados en el **Esquema 2**. En el macrociclo **6** encontramos al azufre formando un macrociclo de tres planos obtenido a partir del 1,3,5-tris[3-(mercaptometil)fenil]benceno, empleando como catalizador carbonato de cesio,<sup>5</sup> por otro lado en los macrociclos **7**, **8** y **9**<sup>6</sup> encontramos a grupos aminos formando el macrociclo.

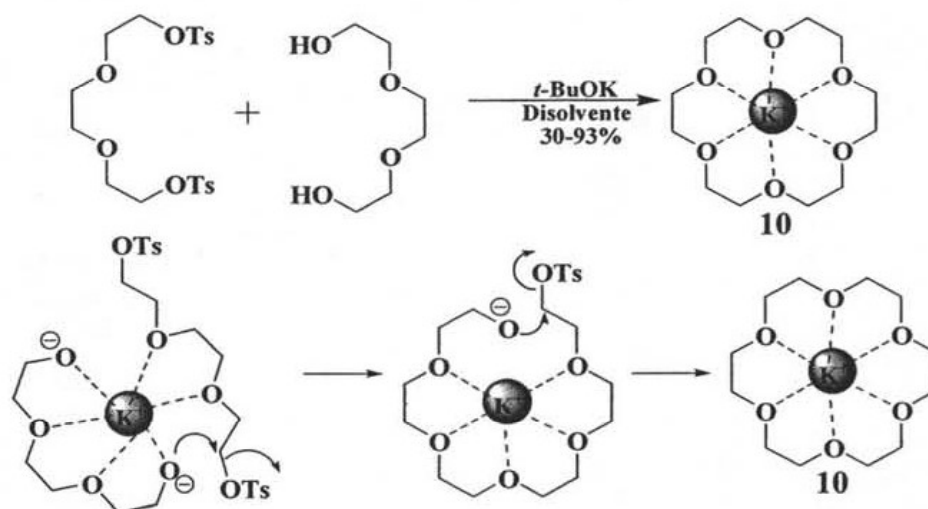


**Esquema 2.** Macrociclos con heteroátomos.

La síntesis de macrociclos presenta marcadas diferencias en comparación con la síntesis de otro tipo de compuestos, ya que la síntesis debe ser dirigida a la formación de moléculas de alto peso molecular con una o dos unidades monoméricas, las cuales se repiten, y además éstas se deben unir al final para obtener el compuesto cíclico. Esto se ha logrado empleando diferentes técnicas, como son la alta dilución,<sup>7</sup> la influencia del disolvente<sup>8</sup> y las diferencias de solubilidades logrando que la reacción se lleve a cabo en la interfase.<sup>9</sup> Otra técnica reportada en la bibliografía es el uso de

compuestos rígidos, como alquinos, que permiten la obtención de compuestos cíclicos de gran tamaño.<sup>10</sup>

Sin embargo, la metodología más empleada en la síntesis de los macrociclos es el uso de moldes (templates), lo que permite asegurar la obtención de macrociclos de un tamaño determinado. De acuerdo con lo reportado se pueden distinguir tres tipos de efectos moldeadores, siendo más importante el efecto moldeador cinético. Un ejemplo de este efecto se presenta en la síntesis de los éteres corona, en donde el 18-corona-6 **10** solo se forma cuando el ion potasio está presente (Esquema 3).<sup>11</sup>



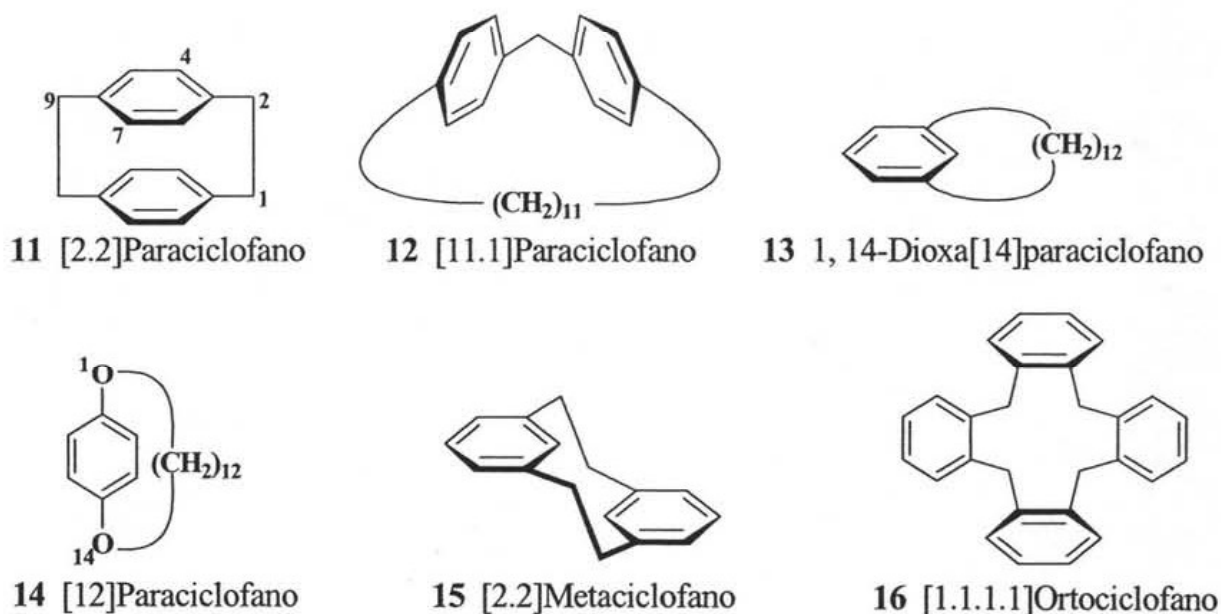
Esquema 3. Síntesis del 18-corona-6, mostrando el efecto moldeador cinético.

La síntesis de los macrociclos con heteroátomos presentó un gran impulso cuando se descubrió que los heteroátomos de los macrociclos podían atrapar iones y cationes en la cavidad presente de su estructura; sin embargo, esta cavidad es pequeña y la mayoría de estos compuestos no presentan una cavidad profunda, por lo que investigadores como Cram y Steinberg<sup>12</sup> desarrollaron la síntesis de una nueva familia de compuestos formados por lo menos de un anillo de benceno a los cuales se les denominó ciclofanos.

## 2.2. Los Ciclofanos

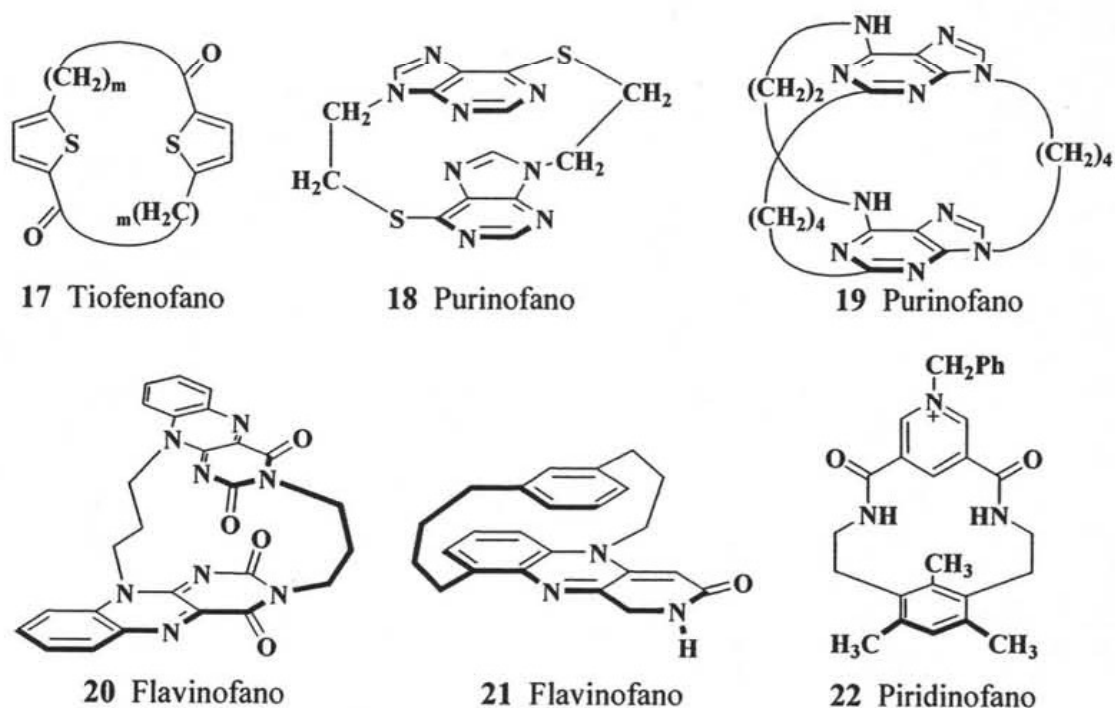
Todos los receptores moleculares con al menos un anillo aromático enlazado por al menos un puente alifático de  $n$ -miembros ( $n \geq 0$ ) pueden ser llamados ciclofanos,<sup>13</sup> en el Esquema 4 se presentan algunos ejemplos de ciclofanos. De acuerdo con la nomenclatura propuesta por Vögtle y Neumann, dos conjuntos de números preceden al nombre que lleva como sufijo *fano*: el número en corchetes indica la longitud o longitudes de los puentes comenzando por el más pequeño, Cuando se encuentran sustituyentes en la estructura aromática, éstos se ponen entre paréntesis. Para ciclos multiramificados, el número de puentes que sean iguales puede ser indicado por un subíndice que

indica el número de átomos de carbono que estos contienen.<sup>1</sup> Otra forma en la que los ciclofanos han sido clasificados, es de acuerdo a la ubicación de las cadenas puente con respecto al anillo aromático, así tenemos a los *paraciclofanos* 11-14, *metaciclofanos* 15 y *ortociclofanos* 16.



Esquema 4: Estructuras de ciclofanos.

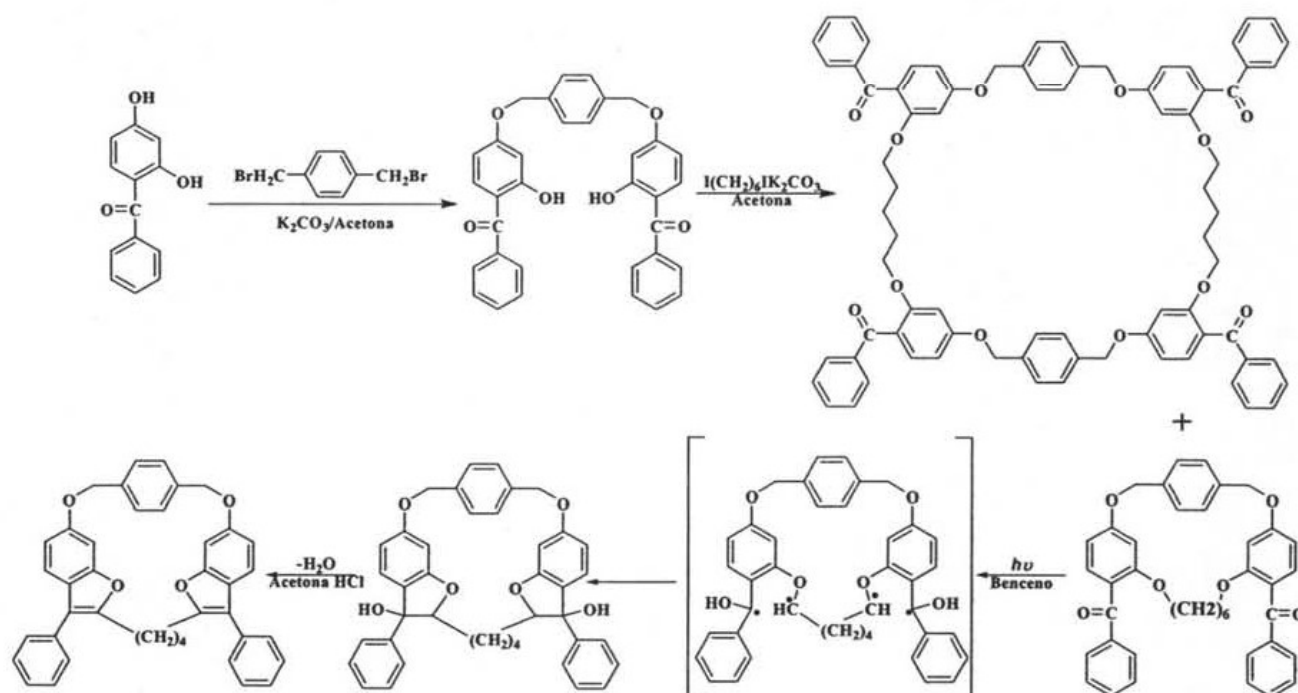
En 1930 Albert Lüttringhaus,<sup>13b</sup> uno de los pioneros de la química de los macrociclos, preparó una serie de compuestos aromáticos en donde el puente que une a un aromático se asemeja a el asa de una canasta como el que se observa en el compuesto 14 y a los cuales llamó compuestos *ansa*, palabra que proviene del latín y significa asa.<sup>13</sup>



Esquema 5. Ejemplos de ciclofanos con heteroátomos.

Otro tipo de ciclofanos, son aquellos en los cuales el anillo aromático no está constituido en su totalidad por homoelementos (carbono e hidrógeno), sino que pueden tener uno o más heteroátomos como nitrógeno, oxígeno o azufre, entre estos compuestos se pueden mencionar a los tiofenofanos<sup>14</sup> 17, los purinofanos<sup>15</sup> 18 y 19, flavinofanos<sup>16</sup> 20 y 21 y piridinofanos<sup>17</sup> 22, entre otros, y los cuales se muestran en el **Esquema 5**.

Recientemente Kwanghee y colaboradores<sup>18</sup> reportaron la síntesis de ciclofanos conteniendo dos anillos de benzo[*b*]furanos 23 basados en la reacción de fotociclización vía abstracción intramolecular de hidrógenos- $\delta$  y la cual se muestra a continuación en el **Esquema 6**.<sup>19</sup>

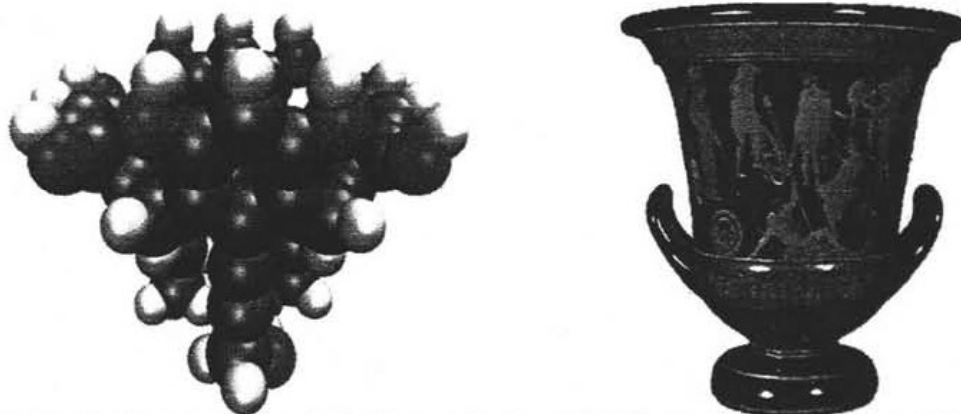


**Esquema 6.** Síntesis de ciclofanos utilizando un método fotoquímico.

Si bien estos compuestos presentaban una cavidad y no eran tan planos como los éteres corona, no eran exactamente lo que los investigadores requerían, ya que lo que se buscaba era que los macrociclos presentaran una cavidad y profundidad. Esto se logró con una gran familia de metaciclofanos a los cuales se les llamó calixarenos.

### 2.3. Los Calixarenos

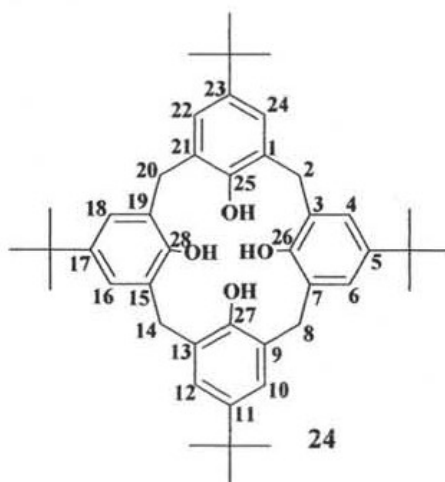
El término calix[*n*]arenos se refiere a una clase de metaciclofanos derivados de la condensación de fenoles y aldehídos.<sup>20</sup> Este término fue introducido por Gutsche y se deriva del latín “*calix*” que significa “tazón” o “vaso”, esto debido a la forma que asumen cuando todos los anillos aromáticos se orientan en la misma dirección (**Figura. 1**).<sup>21</sup>



**Figura 1.** Comparación de la forma de un calix[4]areno con una copa griega.

La nomenclatura de este tipo de compuestos es expresada por un número entre corchetes que se encuentra entre las palabras calix y areno, el cual indica el número de anillos aromáticos que forman el macrociclo. El prefijo *para* se adiciona para indicar la posición del sustituyente en el fenol a partir del cual se obtuvo el calixareno, así, el tetrámero cíclico derivado del *p-t*-butilfenol y formaldehído se denomina *p-t*-butilcalix[4]areno **24**.<sup>22</sup>

Existe también la nomenclatura IUPAQ, en donde el *p-t*-butilcalix[4]areno es nombrado 5,11,17,23-tetra-*tert*-butilcalix[4]areno-25,26,27,28-tetrol (**Esquema 7**). Sin embargo, debido a lo largo del nombre es poco usada y comúnmente se emplea el término calix[*n*]resorcinareno.

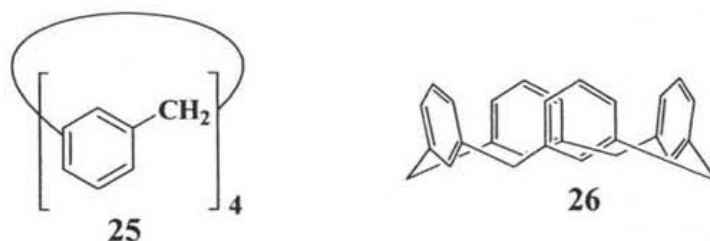


**Esquema 7.** Numeración del *p-t*-butilcalix[4]areno.

En base a las sustituciones presentes en los calixarenos, éstos se clasifican en tres grandes grupos los cuales son: calixarenos de tipo I, calixarenos de tipo II y calixarenos de tipo III o resorcinarenos.

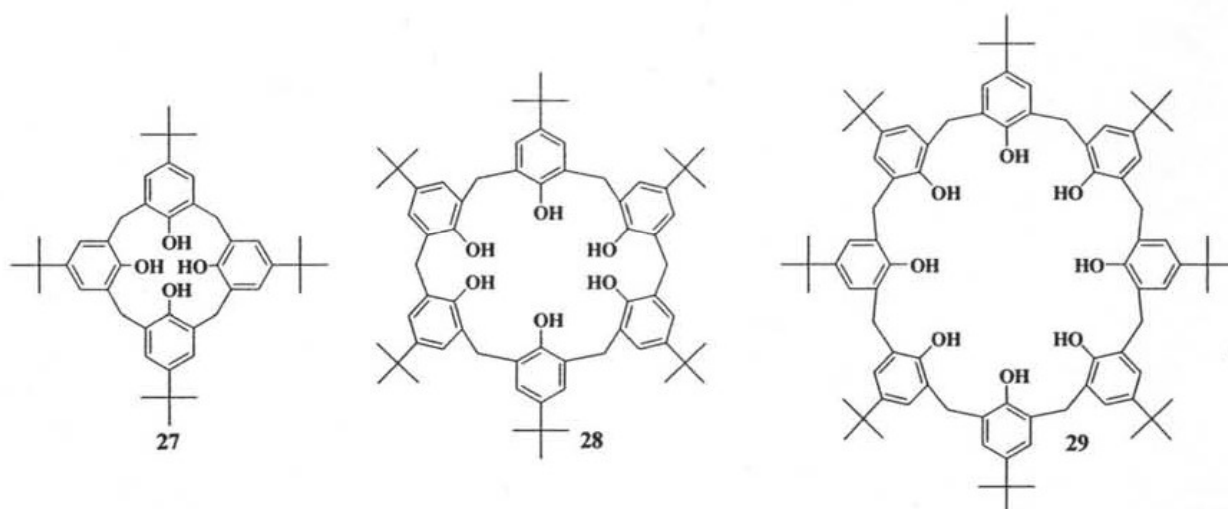
Los calixarenos de tipo I son todos aquellos  $1_n$ -*Metaciclofanos* que contengan la fórmula general de **25** y como ejemplo tenemos a **26**, el cual es el más simple de los calixarenos de tipo I (**Esquema 8**).<sup>23</sup>





**Esquema 8.** Calixareno del tipo I y un calix[4]areno o 1,4-*metaciclofano*.

Los calixarenos de tipo II<sup>23</sup> son aquellos que se obtienen del fenol sustituido en la posición *para* (calixarenos originales), y los cuales han sido los más estudiados por Gutsche y colaboradores,<sup>21</sup> quienes determinaron, entre otras cosas, las condiciones óptimas para la obtención de los calixarenos en un solo paso, en donde los grupos hidroxilo de las unidades fenólicas se encuentran en posición *endo* (hacia dentro de la cavidad) como se puede apreciar en el **Esquema 9** (compuestos **27**, **28** y **29**).

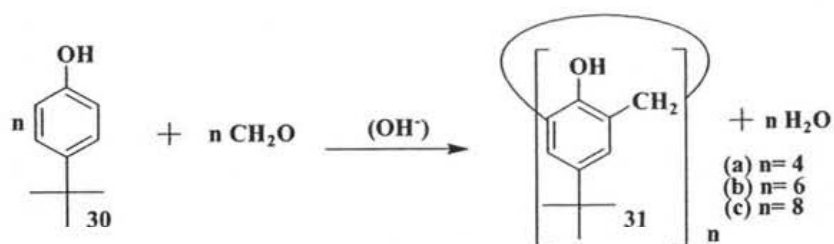


**Esquema 9.** Calixarenos del tipo II. **27** calix[4]areno, **28** calix[6]areno y **29** calix[8]areno.

El interés que los calixarenos despertaron en los últimos diez años<sup>24</sup> se debe a su alta disponibilidad y facilidad de síntesis, que a diferencia de otras macromoléculas cíclicas, pueden ser obtenidas en el laboratorio de maneras relativamente simples y a partir de materias primas baratas, como ácidos o bases.<sup>23</sup>

Dentro de los procedimientos de síntesis “de un paso” tenemos dos rutas disponibles, las catalizadas por ácido y las catalizadas por base, ambas rutas constituyen los métodos más utilizados para la síntesis de calixarenos.<sup>20</sup>

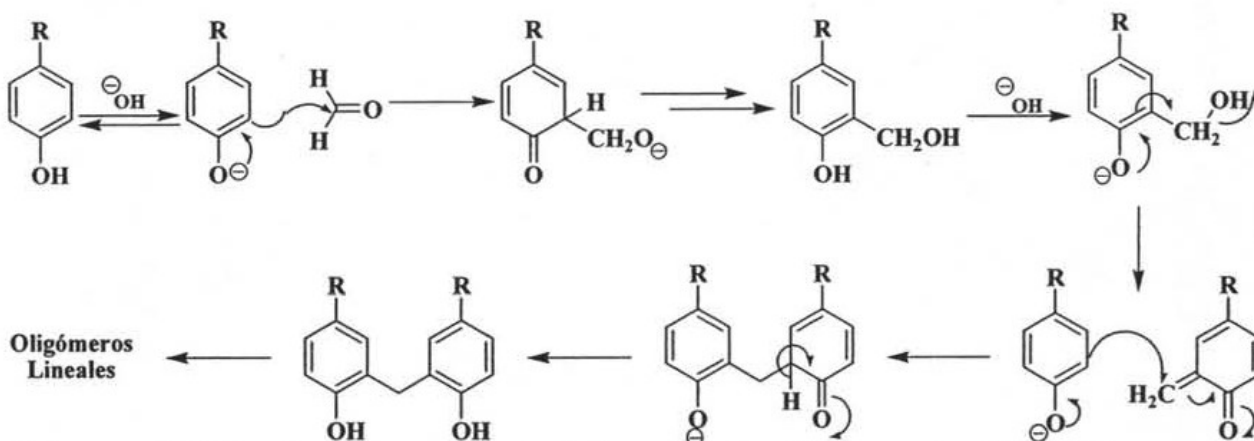
La condensación del *tert*-butilfenol **30** con formaldehído bajo condiciones alcalinas (NaOH, KOH), y el cual se muestra en el **Esquema 10**, conlleva en un solo paso a la formación del tetra **31 (a)**, hexa **31 (b)**, y el octámero **31 (c)**,<sup>25</sup> con rendimientos del 50, 85 y 63% respectivamente, siendo las condiciones de reacción las que determinan qué calixareno es formado.<sup>26</sup>



**Esquema 10.** Condensación del *tert*-butilfenol catalizada por base.

Así, para la formación del tetrámero y octámero, las cantidades de NaOH ideales son cercanas a 0.03 mol por mol de *tert*-butilfenol, para el tetrámero se requieren más altas temperaturas (difenil éter a reflujo) que para el octámero (xileno a reflujo).

Cantidades considerablemente mayores de base (cercanas a 0.4 mol de NaOH por mol de *tert*-butilfenol) favorecen la formación del hexámero.<sup>23</sup> El mecanismo de reacción propuesto para este método de síntesis se muestra en el **Esquema 11**.

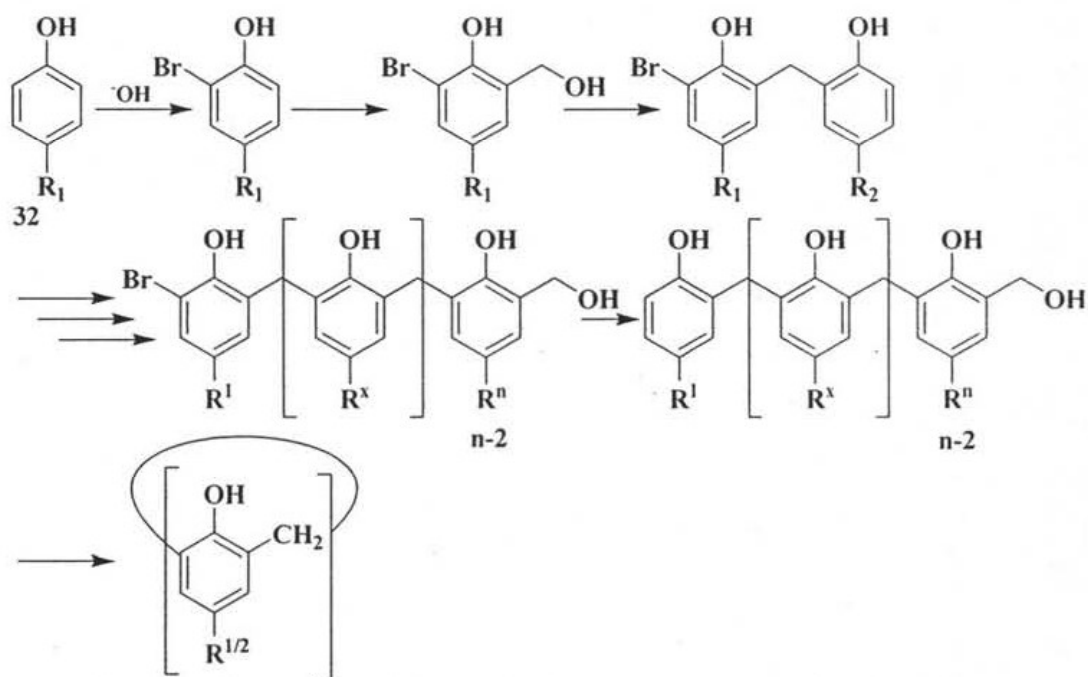


**Esquema 11.** Mecanismo de reacción para la formación de calixarenos vía catálisis básica.

Existe una gran cantidad de evidencias de que el calix[4]areno es el producto termodinámicamente más estable (este puede ser, por ejemplo, obtenido a partir de calix[6]arenos o calix[8]arenos bajo condiciones básicas), mientras que los calix[8]arenos son formados bajo control cinético. Para la formación de los calix[6]arenos, en cambio, se sugiere utilizar el efecto "template".<sup>27</sup> Gutsche propuso una reacción intramolecular para la conversión del calix[8]areno en calix[4]areno; sin embargo, experimentos con mezclas de calix[8]arenos marcados y no marcados como material de partida, mostraron una rápida distribución estadística del tetrámero marcado. La conversión del calix[6]areno hacia el calix[4]areno también sugiere un proceso de "contracción" intramolecular.

También se ha reportado la síntesis de calixarenos por el método de síntesis denominado paso a paso el cual fue descrito por Hayes y Hunter<sup>28</sup> y optimizado posteriormente por Kämmerer y Happel.<sup>29</sup> Este método comienza a partir de un *o*-bromo-*p*-alquilfenol **32** y utiliza una serie de

hidroximetilaciones y condensaciones para construir, paso a paso, primeramente un oligómero lineal con un grupo hidroximetil en cada final; así después pueden ser ciclizados bajo condiciones de dilución después de que las posiciones *orto* han sido liberadas por deshidrohalogenación (**Esquema 12**). Los rendimientos obtenidos en la etapa de ciclización son generalmente buenos. sin embargo se requiere un gran número de etapas para obtener al macrociclo, haciendo de esta ruta sintética muy complicada. Por otra parte el número de unidades repetitivas es igual al número pasos involucrados en la síntesis.<sup>27</sup>



**Esquema 12.** Esquema del procedimiento paso a paso catalizada por base.

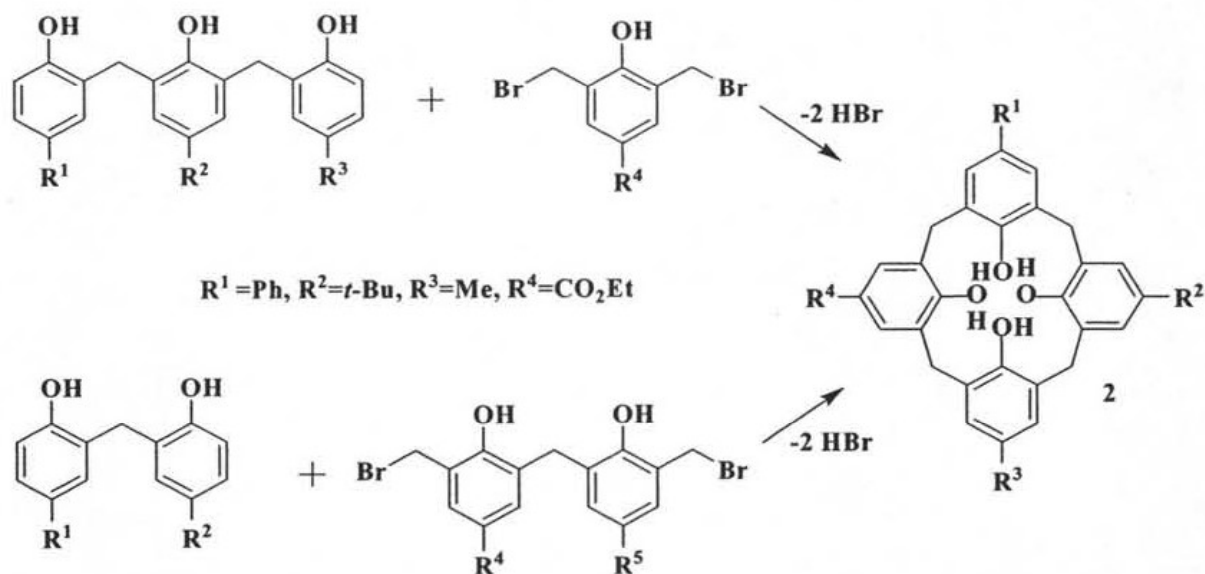
En los últimos años se han reportado rutas alternas para la síntesis de calix[n]arenos, en las cuales el fenol presenta diferentes sustituyentes<sup>30</sup> tales como COOR, NO<sub>2</sub>, N=N-Ph y halógenos.<sup>30a</sup>

<sup>31</sup> En esta nueva metodología el calix[n]areno se obtiene por la condensación de dos o más sintones en reacciones 2+2 ó 3+1, obteniéndose macrociclos asimétricos que dependen de las materias primas utilizadas, como se muestra en el **Esquema 13**.

Compuestos con sustituyentes en los puentes (Ar-CHR-Ar)<sup>31a</sup> y con unidades fenólicas *meta*-sustituidos, también han sido sintetizados por este método.<sup>32</sup> También es posible preparar por este método, calix[5]arenos y calix[6]arenos (por medio de condensaciones “3+2” o “3+3” principalmente); sin embargo, existen pocos reportes de estos en la literatura.

Por último tenemos a los calixarenos del tipo III,<sup>23</sup> el cual comprende a todos los tetrámeros derivados del resorcinol, por lo que también se les llama como resorcinarenos y, a pesar de que el resorcinol es un derivado del fenol, los tetrámeros obtenidos no pueden considerarse

propriadamente como calixarenos, ya que existen diferencias entre este subgrupo y los calixarenos del tipo II, así el nombre correcto que se les puede dar es calix[4]resorcinarenos o resorcin[4]arenos.



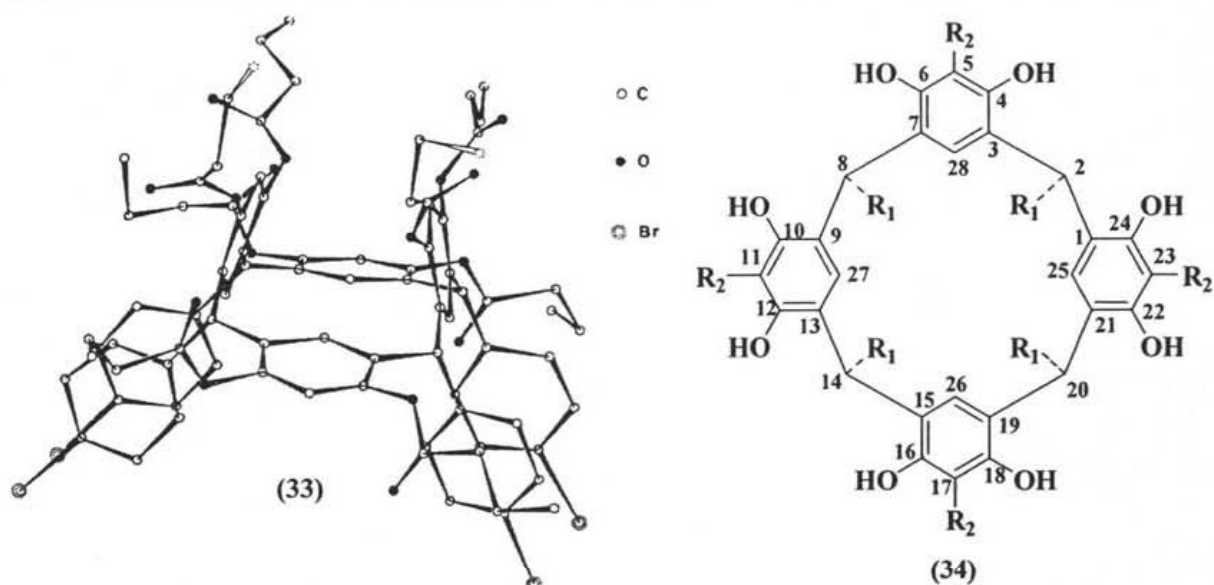
Esquema 13. Esquema del procedimiento condensación de fracciones 3+1 y 2+2.

#### 2.4. Los Resorcinarenos

En 1872, Adolf von Baeyer<sup>33</sup> reportó, en un estudio general la síntesis de tintas fenólicas, en la que la adición de ácido sulfúrico concentrado a una mezcla de benzaldehído y resorcinol dieron un producto rojo el cual se torna violeta en solución alcalina y, cuando se calentó se obtuvo un producto cristalino. En 1968, Erdtman y colaboradores<sup>34</sup> estudiaron a detalle esta reacción y reportaron la estructura correcta de este compuesto obtenida por análisis de difracción de rayos X de monocristales, la cual consistía de una estructura cíclica tetramérica **33** como se muestra en el Esquema 14. El nombre de IUPAC de este compuesto y en general el de los resorcinarenos **34** (cuando  $R_1 = \text{Alifático}$  y  $R_2 = \text{H}$ ) es 2,8,14,20-tetraalquilpentaciclo [19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,16</sup>]octosa-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaeno-4-6-10-12-16-18-22-24-octol.

Un nombre trivial más empleado para este tipo de moléculas fue propuesto por Gutsche y Böhmer,<sup>21</sup> el cual, a partir de su clasificación como calixarenos, se les decidió llamar como calix[*n*]resorcinarenos. Existen otros nombres totalmente diferentes reportados en la literatura, como compuestos Höberg,<sup>34, 35</sup> o simplemente octoles.<sup>36</sup>

En la actualidad, numerosas metodologías han sido desarrolladas para la síntesis de los resorcinarenos que involucran al resorcinol y aldehídos que pueden ser alifáticos o aromáticos, todas con buenos rendimientos. Los procedimientos más comunes son: “de un paso”, usando moldes y las técnicas de alta dilución.<sup>37</sup>



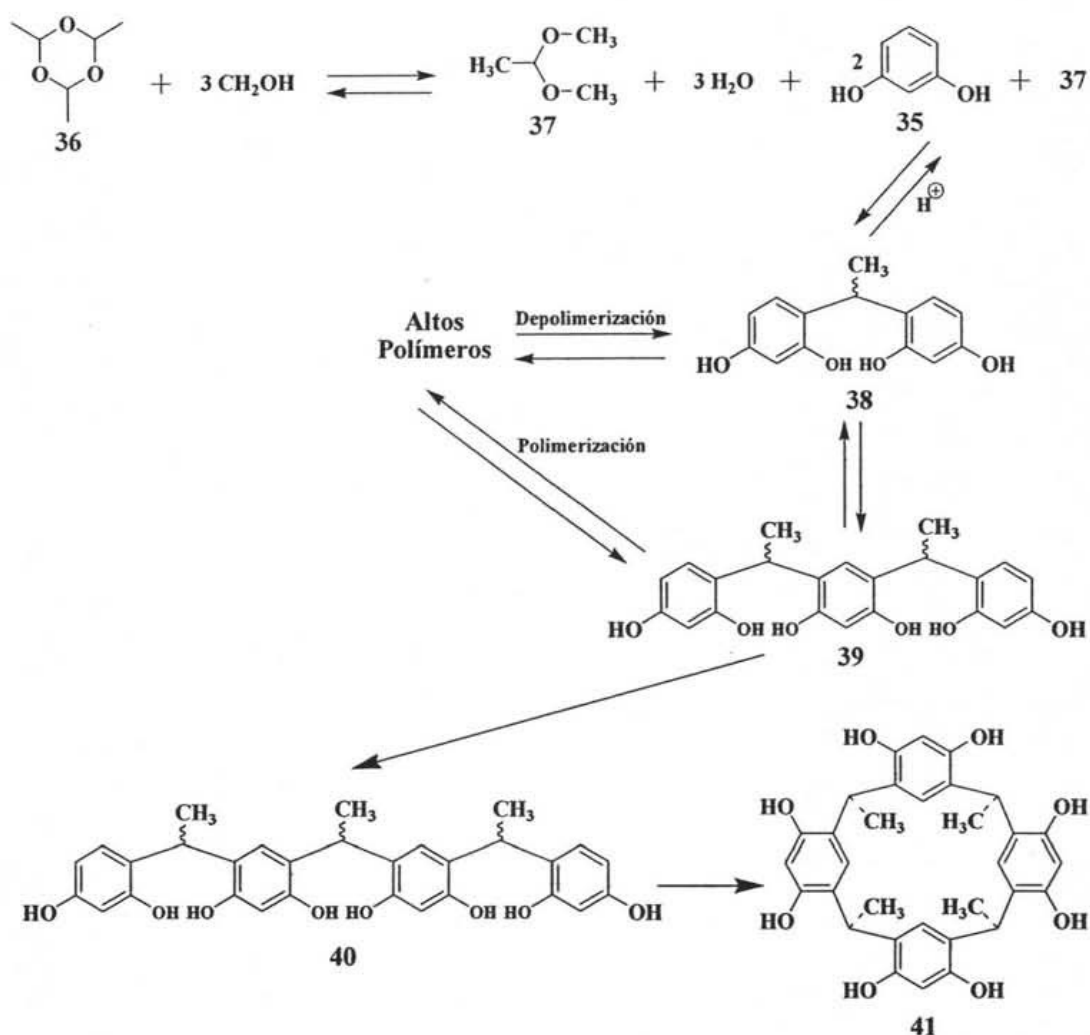
**Esquema 14.** Estructura de rayos X del resorcinareno sintetizado por Erdtman (33). Nnumeración de los resorcinarenos en general (34).

Generalmente, las condiciones de reacción consisten de calentamiento a reflujo de la mezcla del resorcinol, el aldehído en etanol y ácido clorhídrico concentrado por varias horas, sin embargo, las condiciones óptimas de reacción varían para cada tipo de aldehído utilizado<sup>35, 38</sup>. Usualmente el tetrámero cíclico cristaliza en la mezcla de reacción, sin embargo, muchas veces se tiene que adicionar agua para aislar el producto<sup>39</sup>.

La síntesis de resorcinarenos esta limitada ya que no se pueden obtener a partir aldehídos alifáticos o aromáticos altamente impedidos (como el 2,4,6-trimetilbenzaldehído) o que tengan sustituyentes (como el  $\text{ClCH}_2\text{CHO}$  o glucosa) muy cerca del centro de reacción, así como grupos electro-atractores, como  $\text{NO}_2$  o Br en la posición 2.<sup>38a</sup>

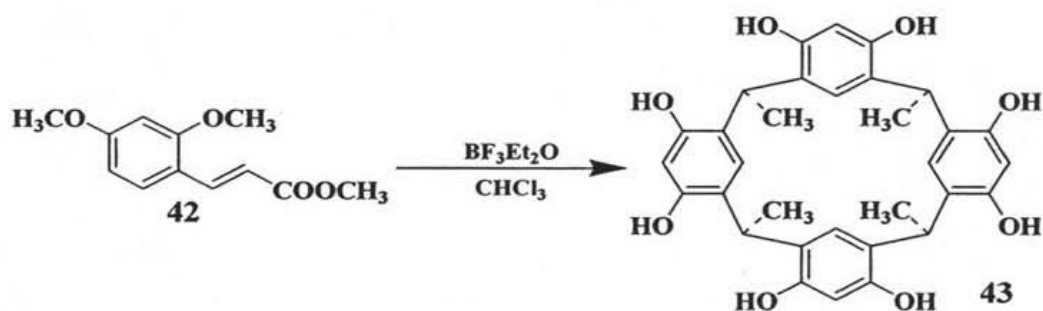
Weinelt y Schneider<sup>40</sup> estudiaron el mecanismo de reacción de la condensación, catalizada por ácido, entre el resorcinol 35 y el acetaldehído en metanol y HCl (**Esquema 15**). Ellos observaron que bajo estas condiciones el electrófilo no provenía directamente del aldehído y que rápidamente se formaba el dimetil acetal 36. Monitoreando la formación de todos los oligómeros y productos cíclicos por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN, ellos establecieron que la formación del tetrámero cíclico 41 provenía de un acoplamiento de 36 con unidades de resorcinol para formar los intermediarios 38, 39, 40 u oligómeros mayores conteniendo más de cuatro monómeros. Estos oligómeros mayores se encuentran presentes en concentraciones por arriba del 45% a tiempos intermedios de reacción, pero a la larga desaparecen al final de la reacción ya que la reacción de condensación es reversible a las condiciones usadas. Todos los intermediarios observados en la reacción, muestran al resorcinol y no unidades de metoxietil en las posiciones terminales. El dímero

38 y el trímero 39, pudieron ser aislados, pero el tetrámero 40 cicliza demasiado rápido como para acumular cantidades observables.



**Esquema 15.** Mecanismo de reacción de la condensación del resorcinol con acetaldehído catalizada por ácido.

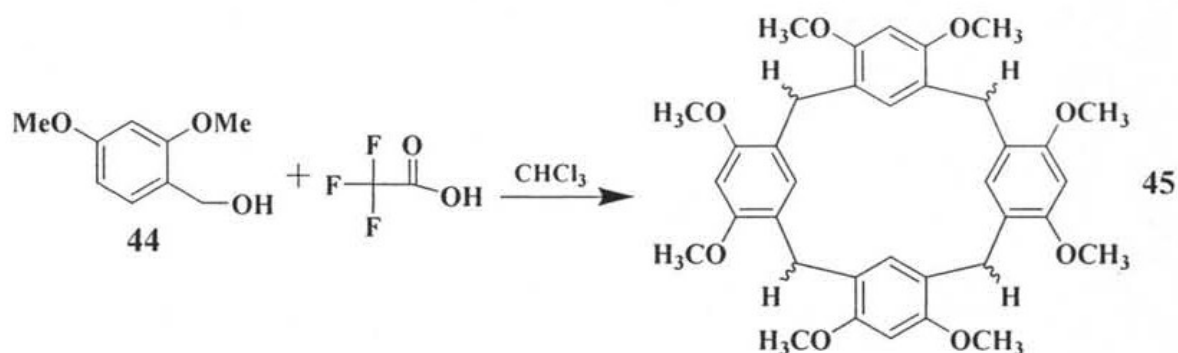
Esta rápida ciclización está relacionada con su conformación, la cual, de acuerdo a cálculos de mecánica molecular, se encuentra doblada más que lineal como consecuencia de su habilidad para formar puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo fenólicos adyacentes a las unidades de resorcinol.<sup>35</sup>



**Esquema 16.** Obtención de resorcinarenos con (*E*)-2,4-dimetoxicinnámico y  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

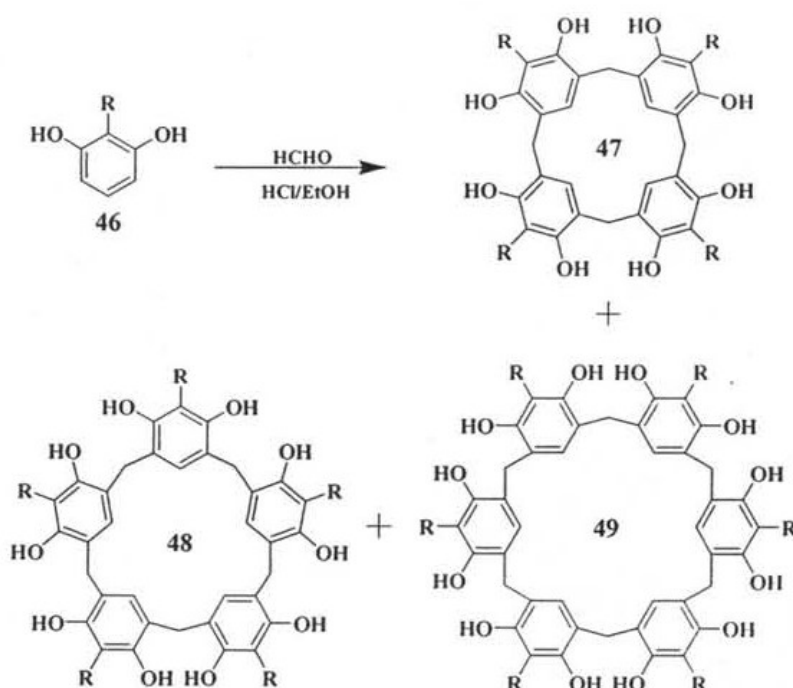
A pesar de que el resorcinol es el compuesto de partida para la síntesis de resorcinarenos, se han desarrollado otras metodologías para la síntesis de estas macromoléculas cíclicas. Botta y colaboradores<sup>41</sup> reportaron que el tratamiento del ácido metil éster (*E*)-2,4-dimetoxicinámico **42** con  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  en cloroformo (**Esquema 16**) a temperatura ambiente generaba dos estereoisómeros del C-metilcalix[4]resorcinarenos **43** con en rendimientos del 75 %.

Por otra parte, en 1994 Falana y colaboradores<sup>42</sup> realizaron la síntesis de calix[4]resorcinarenos octametil éter **45**, tratando el 2,4-dimetoxibencil alcohol **44** con ácido trifluoroacético (TFA, 5% en  $\text{CHCl}_3$ ) como se muestra en el **Esquema 17**.



**Esquema 17.** Obtención de resorcinarenos utilizando ácido trifluoroacético.

Como se mencionó anteriormente, el producto termodinámicamente más estable de la reacción de condensación catalizada por ácido, es el calix[4]resorcinareno. Sin embargo, en 1996, Konishi y colaboradores<sup>43</sup> reportaron la síntesis de calix[5]resorcinareno **48** y calix[6]resorcinareno **49**.

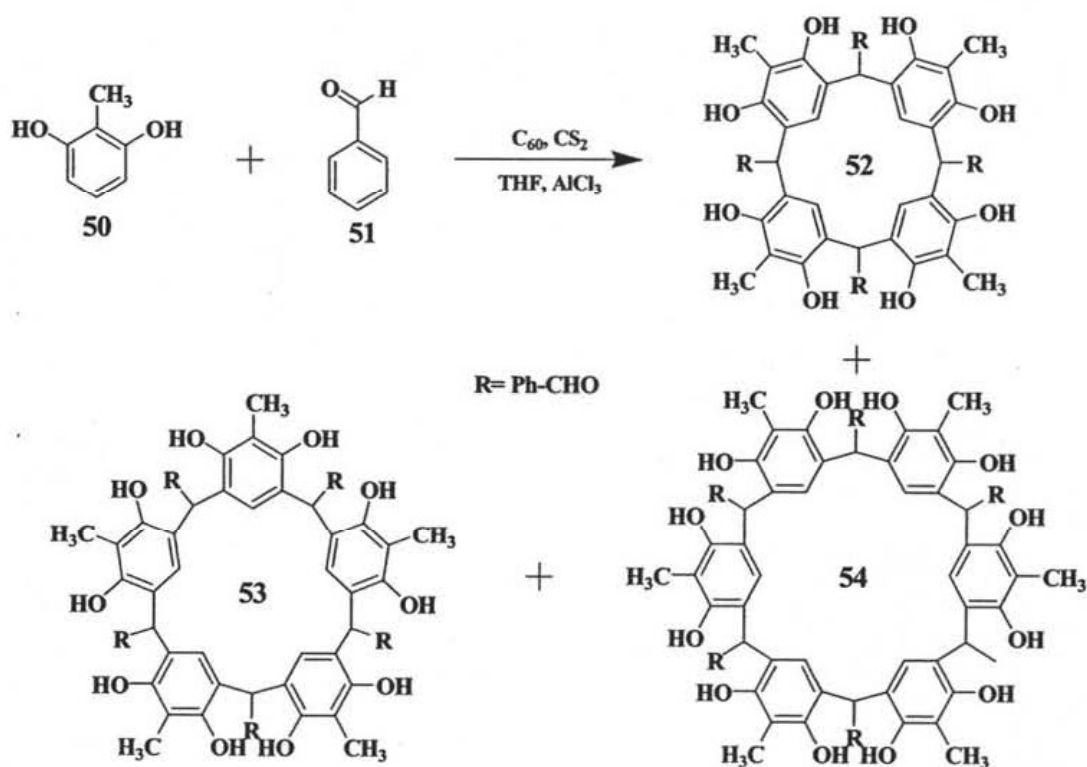


**Esquema 18.** Reacción de obtención de calix[5]resorcinarenos y calix[6]resorcinarenos.

El estudio de la reacción de ciclo condensación del 2-alkilresorcinol **46** con formaldehído (el cual en esas condiciones se encuentra reacciona con el etanol formando el diéter) (**Esquema 18**), condujo a la obtención en buenos rendimientos del tetrámero cíclico **47**.<sup>44</sup> Sin embargo, cuando la reacción era detenida antes de que se completara, lograban aislar el tetrámero, pentámero y el hexámero cíclico, de la mezcla de reacción,<sup>45</sup> los rendimientos de los oligómeros cíclicos dependieron de las condiciones de reacción tales como, la temperatura, tiempo, disolvente y del agente condensante.

Para una mayor información acerca de la formación de estos oligómeros cíclicos, la reacción ácido catalizada del 2-propilresorcinol con formaldehído (diel acetal fue monitoreada por HPLC y por <sup>1</sup>H RMN, así, se encontró un nuevo oligómero cíclico perteneciente al calix[5]resorcinareno. **48**

Más recientemente, Martínez y colaboradores<sup>46</sup> reportaron la síntesis de resorcinarenos cíclicos utilizando al fulereno C<sub>60</sub> como molécula molde, esto se ilustra en el **Esquema 19**, en donde a una solución de 2-metil resorcinol **50** y benzaldehído **51**, se le adicionó una solución de fulereno C<sub>60</sub> en CS<sub>2</sub> y AlCl<sub>3</sub>. Los rendimientos para el tetrámero cíclico **52** fueron del 18%, para el pentámero **53** 24% y para el hexámero **54** 54%.

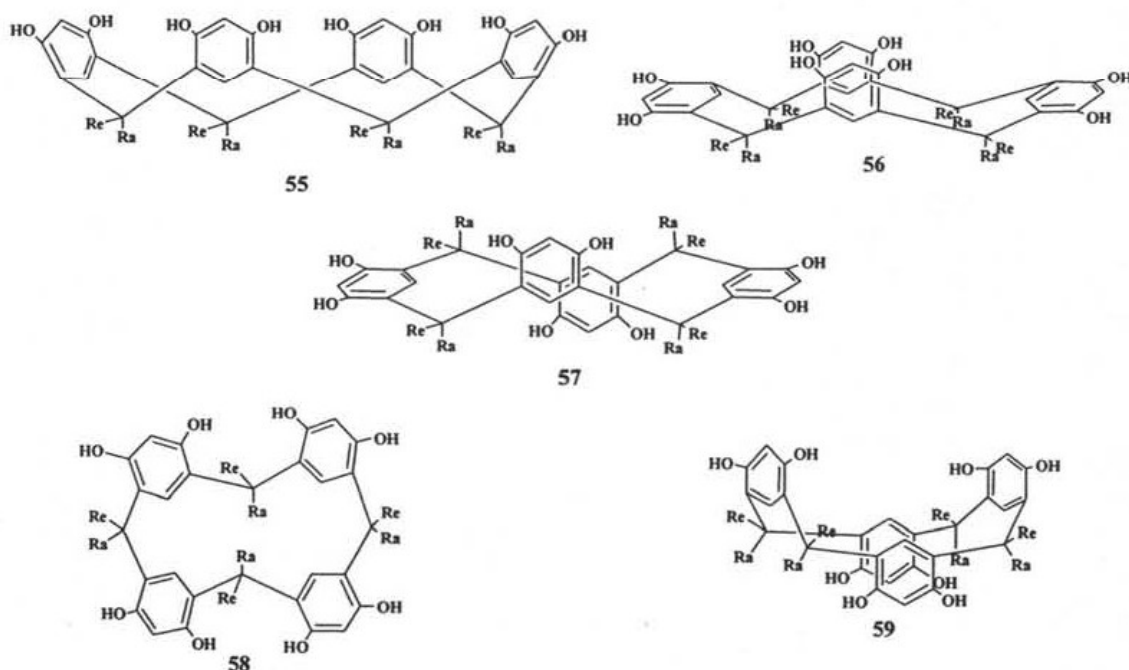


**Esquema 19.** Obtención de calix[4]resorcinareno, calix[5]resorcinareno y calix[6]resorcinareno.



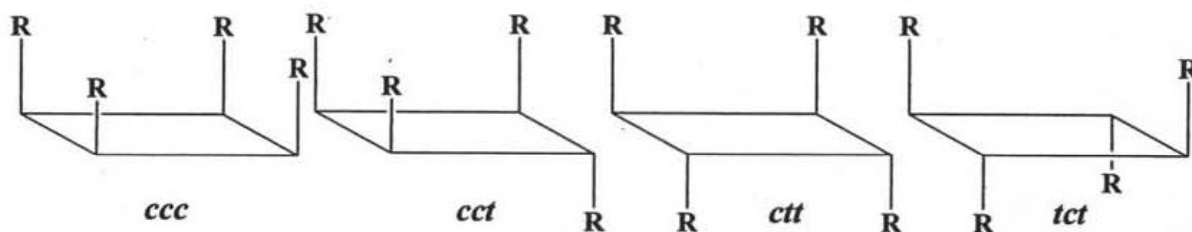
La formación del hexámero cíclico **54** se favoreció en presencia de cantidades catalíticas (1%) del fulereno  $C_{60}$ , mientras que cuando se incrementa la concentración del fulereno hasta 10%, los rendimientos de todos los resorcinarenos disminuyen, y aparecen polímeros lineales sin que se observe la formación de macrociclos de mayor tamaño.

Por otra parte la no planaridad de los resorcinarenos trae como consecuencia la posibilidad de que existan diferentes conformaciones las cuales pueden ser en el anillo macrocíclico en la que se tienen cinco posibles arreglos simétricos representados en el **Esquema 20** y son: la corona **55** ( $C_{4v}$ ), Bote **56** ( $C_{2v}$ ), silla **57** ( $C_{2v}$ ), diamante **58** ( $C_s$ ) y silla de montar **59** ( $D_{2d}$ ).



**Esquema 20.** Estereoisómeros de los resorcinarenos

Además, la configuración relativa de los sustituyentes de los metilenos puente pueden dar lugar a diferentes arreglos como los mostrados en el **Esquema 21**, los cuales pueden ser; *cis-cis-cis* (ccc), *cis-cis-trans* (cct), *cis-trans-trans* (ctt) y *trans-cis-trans* (tct).

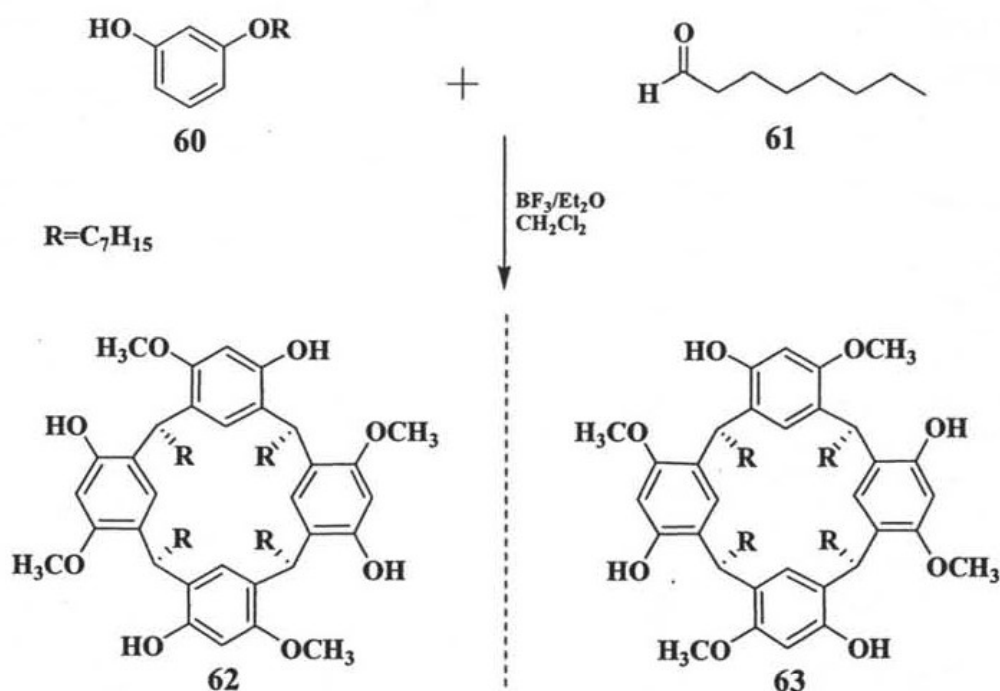


**Esquema 21.** Configuración relativa de los sustituyentes de los metilenos puentes.

Si representamos esto en el siguiente **Esquema 21** se observa que la configuración individual que pueden tomar los sustituyentes de los puentes metileno de los macrociclos con simetría  $C$  puede ser axial o ecuatorial. La combinación de estos elementos estereoquímicos dan

como consecuencia un basto número de posibles estereoisómeros, sin embargo, solamente cuatro de todos los estereoisómeros han sido encontrados experimentalmente.

En la actualidad se han encontrado las condiciones óptimas para sintetizar a uno solo de los isómeros, al isómero *rccc* (*r* = *resorcinareno*) en altos rendimientos a partir de una amplia variedad de aldehídos tales como acetaldehído; sin embargo, esta conformación se ve favorecida cuando se emplean aldehídos voluminosos,<sup>39</sup> tiofenos,<sup>35</sup> ferrocencarboxialdehído,<sup>47</sup> el isómero *rccc* es el termodinámicamente más estable. La causa por la que la conformación *rccc* sea la preferida, puede ser explicada por la presencia de los grupos OH vecinos de las unidades de resorcinol, los cuales puede formar puentes de hidrógeno entre ellos, además de la preferencia *axial* de los grupos R de los metilenos puente del macrociclo. Un ejemplo de reacciones altamente selectivas es el presentado por McIldowie y colaboradores,<sup>48</sup> quienes a partir de la reacción de condensación catalizada por un ácido de Lewis del 3-metoxifenol **60** con octanal **61** (Esquema 22) obtuvo como único producto, el calix[4]resorcinareno con simetría  $C_{4v}$  correspondiente al isómero *rccc* en un 80% de rendimiento, estudios de  $^1\text{H}$  RMN demostraron que se trataba de una mezcla de los enantiómeros **62** y **63** en relación 1:1.



Esquema 22. Reacción de obtención selectiva de resorcinarenos.

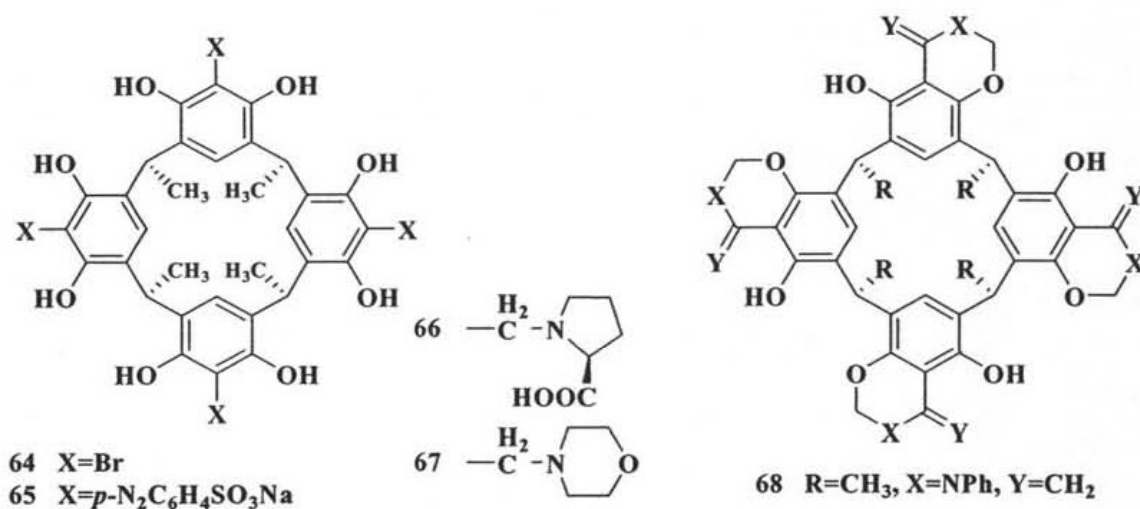
Los resorcinarenos son tetrámeros aromáticos cíclicos tridimensionales con propiedades únicas. Su impacto en disciplinas como reconocimiento molecular, química supramolecular y ciencia de materiales ha sido tal que han sido extensamente estudiados.<sup>37, 49</sup>

La facilidad de funcionalización de los resorcinarenos es debida a la presencia de dos grupos hidroxilos electrodonadores, los cuales los hacen altamente activados para reacciones de

sustitución electrofílica aromática, así, existen numerosos ejemplos reportados en la literatura de reacciones de sustitución en las cuatro posiciones entre los grupos hidroxilo.

La bromación <sup>50</sup> con N-Bromosuccinimida (NBS) a temperatura ambiente da el tetrabromuro **64** en un 80 % de rendimiento (**Esquema 23**). La reacción toma lugar únicamente en la cuarta posición sin afectar ninguna otra posición aún cuando el NBS se ponga en exceso.

El diazo acoplamiento con cuatro equivalentes de *p*-sulfonatobencendiazonio conlleva a la sal de tetrazonio **65** en un 29% (**Esquema 23**). Este compuesto es soluble en agua y tiene una cavidad lo suficientemente grande como para acomplejar a moléculas hidrofóbicas como pirano y coroneno.<sup>51</sup>



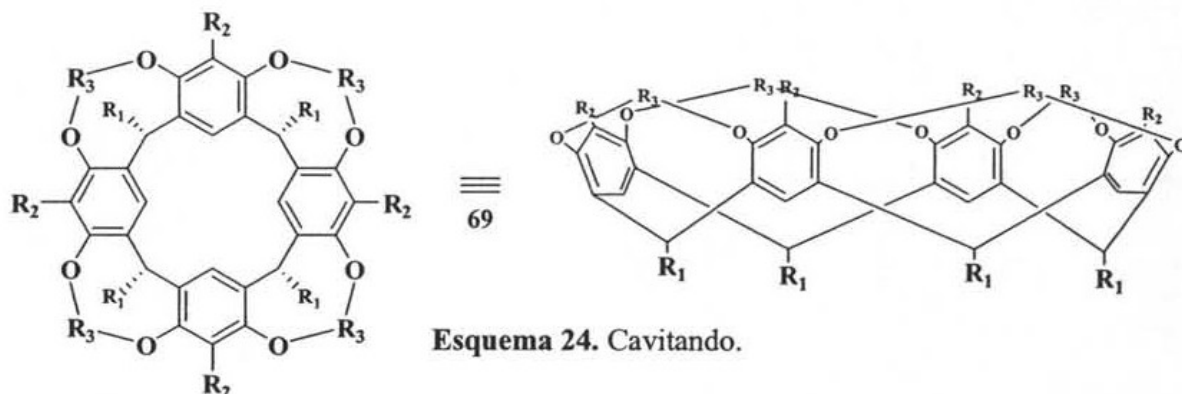
**Esquema 23.** Productos obtenidos por reacciones sobre resorcinarenos

Varios resorcinarenos aminometilados han sido sintetizados en altos rendimientos (59-83%) por medio de la reacción de Mannich entre formaldehído y una amina secundaria.<sup>52</sup> Esta reacción puede también ser utilizada con aminas con grupos funcionales en la otra parte de su cadena como se muestra en los compuestos **66** y **67** del **Esquema 23**, donde el compuesto **67** presenta quiralidad y recientemente Aoyama y colaboradores mostraron que este tipo de compuestos pueden ser utilizados, como una alternativa de los lantánidos, como reactivos de desplazamiento en RMN.<sup>53</sup>

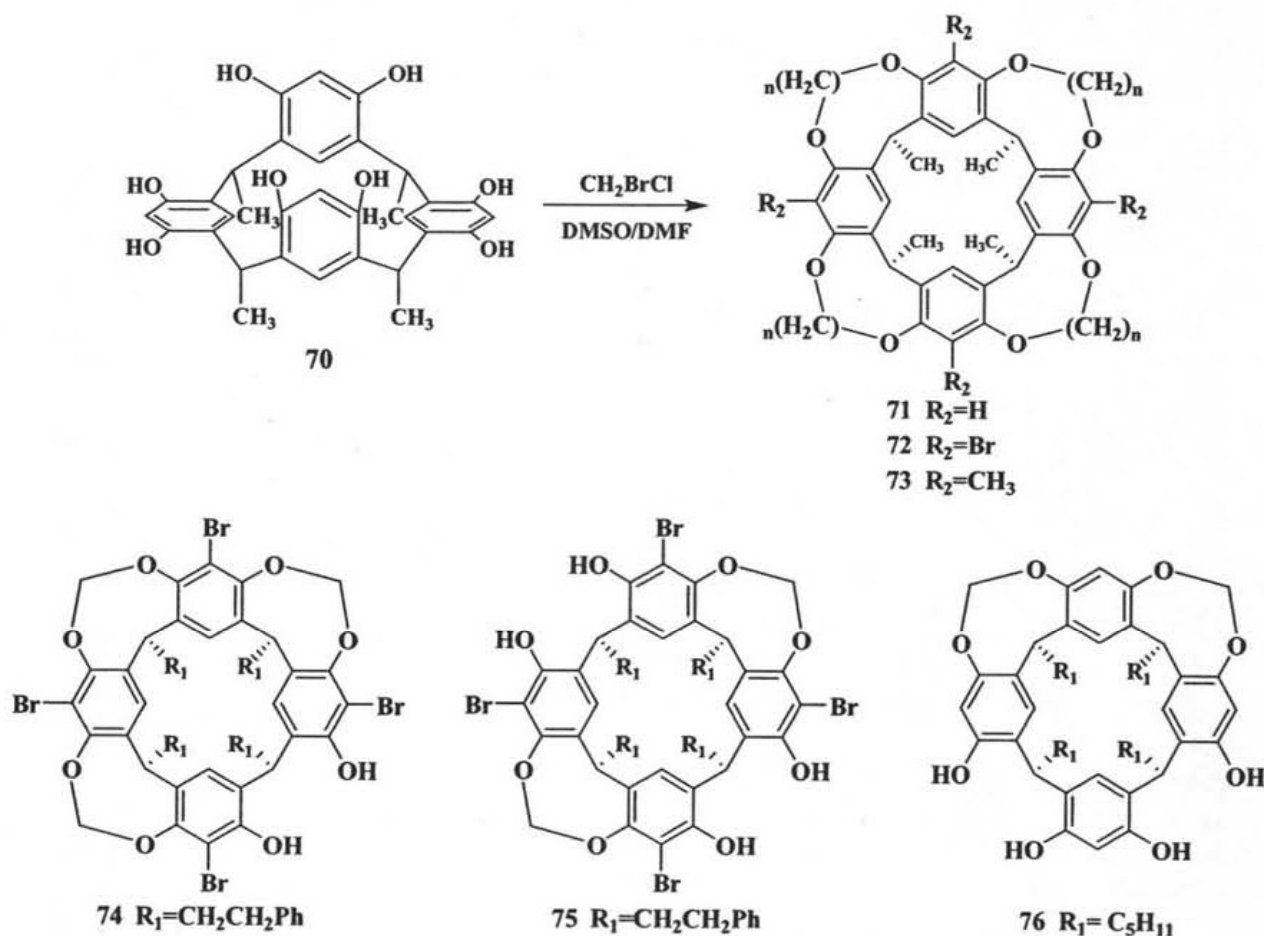
Cuando la reacción se lleva a cabo con aminas primarias, la amina secundaria resultante reacciona intramolecularmente con uno de los grupos hidroxilos fenólicos *orto* y otro equivalente de formaldehído conlleva a la formación de cuatro anillos de 1,3 oxazinas como en **68** (**Esquema 23**).

Dentro de la amplia variedad de compuestos que se pueden sintetizar a partir de los resorcinarenos, se encuentra una nueva familia de compuestos, a los que se les denominó *Cavitandos* **69** (**Esquema 24**). El nombre de cavitando fue dado por Cram<sup>54</sup> en 1982 a todos

aquellos compuestos que contenían una cavidad cóncava lo suficientemente grande como para alojar otras moléculas o iones. La superficie cóncava permite el posicionamiento de diferentes grupos funcionales que convergen hacia la unión con el sustrato el cual generalmente se encuentra dentro de la cavidad.<sup>55</sup>



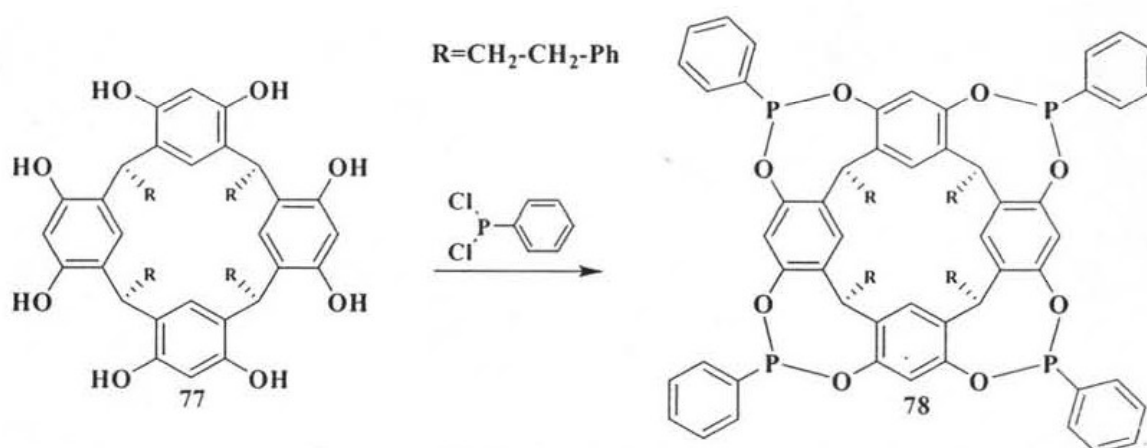
Este tipo de cavitandos generalmente son sintetizados por la unión covalente de los grupos hidroxilos fenólicos vecinos de los correspondientes octales como se muestra en los compuestos 71, 72 y 73, del **Esquema 25**. Este tipo de compuestos resultan ampliamente atractivos porque las moléculas R<sub>2</sub> de las orillas pueden ser ampliamente modificados, además, los grupos R<sub>3</sub> puentes,



**Esquema 25: Síntesis de cavitandos**

pueden definir la forma de la cavidad y también manipular la solubilidad del cavitando, o se pueden introducir grupos funcionales que puedan ser potenciales catalizadores. Sin embargo, también es posible obtener el tri- y el bi “puenteado” como se observa en los compuestos **74**, **75** y **76** (**Esquema 25**).

Markovsky y colaboradores reportaron la fosforilación de los resorcinarenos.<sup>56</sup> Ellos demostraron que los resorcinarenos pueden ser selectivamente tetrafosforilados, así como también, octafosforilados, variando solamente las condiciones de reacción. Así, se observó una dependencia de la temperatura y el disolvente para que hubiera un equilibrio entre la forma abierta y la cerrada del cavitando. Así, otras nuevas rutas sintéticas se han desarrollado para la obtención de resorcinarenos fosforil-puenteados, obteniéndose a veces mezclas de más de seis diferentes isómeros.<sup>57</sup> Un ejemplo interesante de este tipo de reacciones se presenta en el **Esquema 26** en donde el compuesto **77** reacciona con fenildiclorofosfina y piridina como base, para dar el cavitando fosforil puenteado **78**.<sup>58</sup>



**Esquema 26.** Cavitando fosforil puenteado.

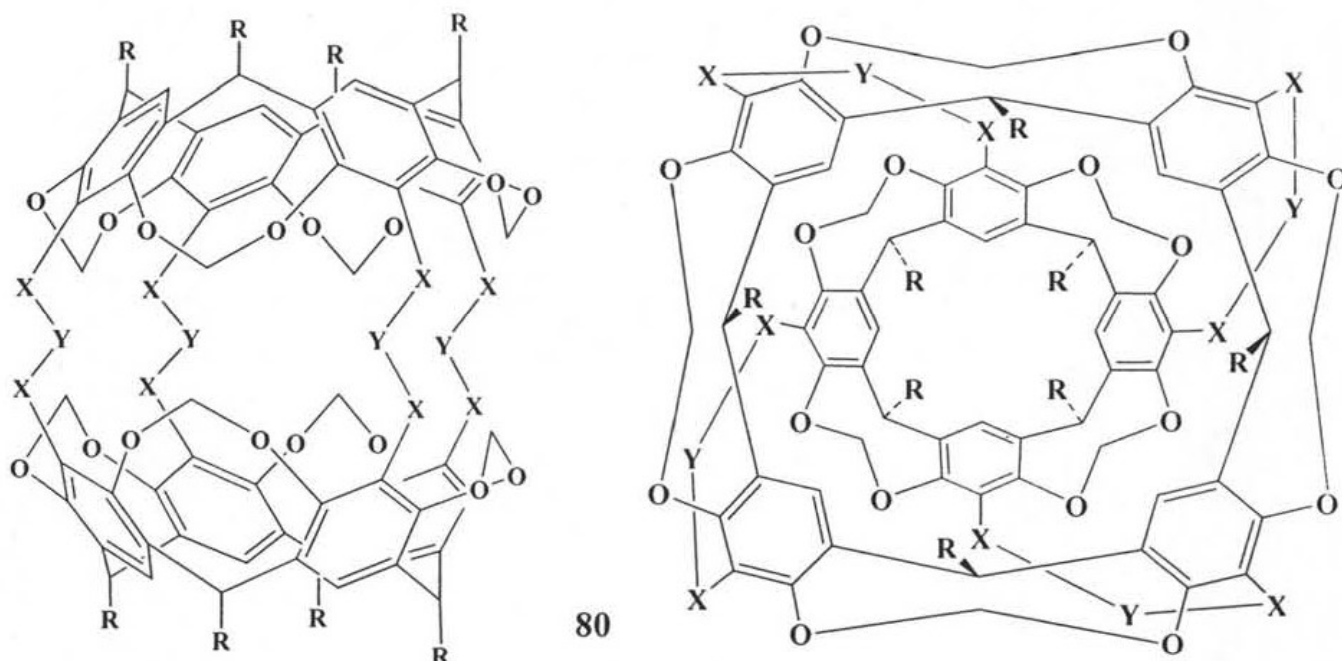
El compuesto tetradentado **77** fue tratado con  $[(\text{CuC}\equiv\text{CPh})_n]$  en presencia de cloruro de piridinio, formando el complejo **79**, en el cual una unidad de  $\text{Cu}_4(\mu\text{Cl})_4$  se posiciona por encima del cavitando de tal forma que el anión cloruro se incluye dentro de la cavidad. El anión cloruro central se encuentra débilmente unido a tres de los cuatro centros de Cu(I), los cuales forman un enlace fuerte con los átomos de fósforo y los cuatro cloruros restantes como se observa en el **Esquema 27**.<sup>63</sup>

Cuando dos cavitandos se unen covalentemente por encima de la cavidad se les denominan carcerandos,<sup>54</sup> tales compuestos tienen la forma de un “balón de football americano” y esta es lo suficientemente grande como para alojar a una molécula orgánica pequeña. Durante su síntesis, los carcerandos atrapan moléculas medianas, a las cuales “encarcelan” y no pueden salir a menos que los enlaces covalentes se rompan.



Esquema 27. Complejación de un cavitando.

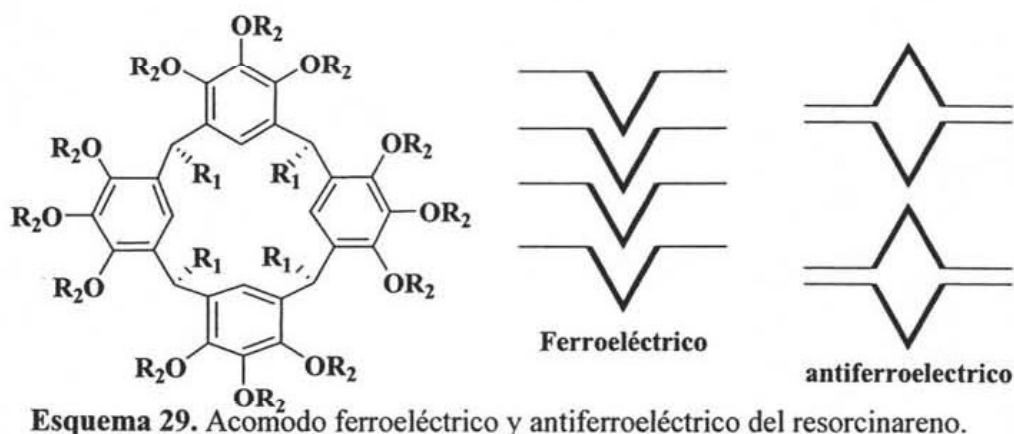
El nombre de carcerando es derivado del latín *carcer* que significa “prisión”<sup>59</sup> y el primer reporte que se tiene de carcerandos data de 1985 con la síntesis de la molécula **80** mostrada en el Esquema 28,<sup>60</sup> en donde las dos partes que forman la cavidad se mantienen unidas por cuatro puentes de CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, sin dejar ninguna “puerta de salida” en esta parte de la molécula; sin embargo, dos pequeñas aberturas se encuentran presentes arriba y debajo de la molécula, las cuales permiten la entrada y salida de moléculas pequeñas como agua o acetonitrilo.

Esquema 28. Carcerando con vista de lado y de arriba, R=CH<sub>3</sub>, X=CH<sub>2</sub> y Y=S.

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

Debido a que los resorcinarenos (al igual que los calixarenos) presentan una cavidad, se han utilizado para la formación de complejos con moléculas las cuales pueden ser cationes,<sup>61</sup> o moléculas orgánicas polares.<sup>62</sup> Sin embargo, existen otras propiedades que los hacen interesantes.

Los resorcinarenos que tienen un arreglo bote, tienen la habilidad de organizarse en rearreglos columnares ferroeléctricos (cabeza-cola) o antiferroeléctricos (cabeza-cabeza o cola-cola) como se muestra en el **Esquema 29**.<sup>63</sup> Estas estructuras columnares mesoméricas las cuales originan un potencial ferroeléctrico cuando todas las columnas están orientadas en la misma dirección, han sido ampliamente estudiados por sus propiedades de cristales líquidos.<sup>64</sup>



**Esquema 29.** Acomodo ferroeléctrico y antiferroeléctrico del resorcinareno.

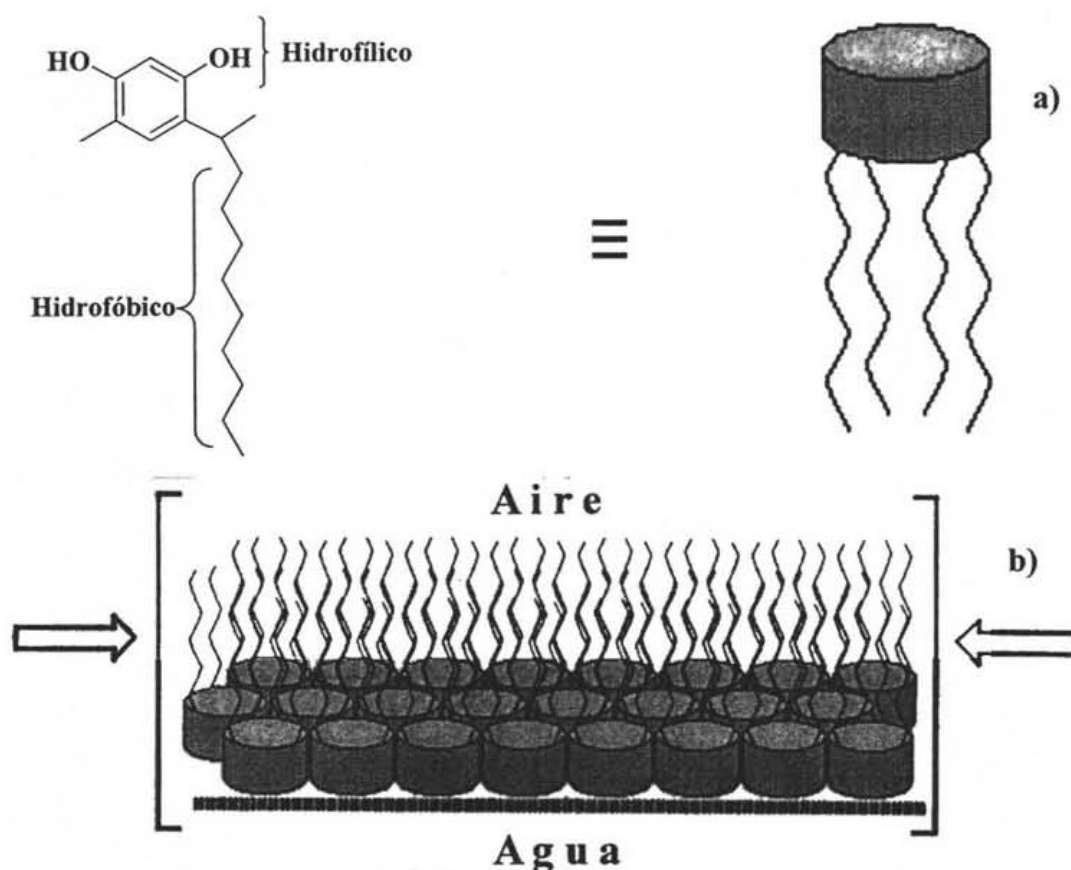
Los resorcinarenos presentan propiedades de cristal líquido cuando cumplen los siguientes requisitos.<sup>65</sup>

- i) Grupos  $R_1$  pequeños, permiten un óptimo entrecruzamiento.
- ii) La presencia de por lo menos doce cadenas lineales de 12 a 17 átomos de carbono en  $R_2$ , que cubran la periferia del núcleo de una manera uniforme.
- iii) Grupos éster conectados a los lados de las cadenas de la periferia sin sustituyentes voluminosos que cubran al núcleo del macrociclo.

El desarrollo de materiales supramoleculares en el área de películas finas, soportes cromatográficos, polímeros y catálisis ha sido posible gracias al uso de los resorcinarenos.<sup>66</sup>

Con los resorcinarenos ha sido posible la preparación de películas de Langmuir debido a que presentan grupos hidrofóbicos (generalmente largas cadenas alquílicas) y grupos hidrofílicos como se muestra en el **Esquema 30a**. La formación de estas películas de Langmuir involucra el esparcimiento del resorcinareno disuelto en un disolvente volátil sobre una superficie acuosa. Cuando se evapora el disolvente una monocapa desordenada aparece sobre la superficie del agua, la

cual se comprime hasta formar una capa uniforme (**Esquema 30b**). Estas películas de Langmuir pueden ser transferidas a una superficie apropiada para formar monocapas o multicapas de LB.



**Esquema 30.** a) Grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en el resorcinareno. b) Películas de Langmuir LB.

Por otra parte otro tipo de moléculas que desde su descubrimiento despertaron el interés de un gran número de investigadores son los dendrímeros

## 2.5. Dendrímeros

La química de polímeros y la tecnología de materiales han tenido siempre un enfoque tradicional hacia la síntesis de polímeros lineales; sin embargo, en algunos casos estos polímeros poseen ramificaciones pequeñas o largas. Recientemente se han sintetizado macromoléculas interesantes altamente ramificadas que las hacen diferentes a los polímeros convencionales y debido a las propiedades estructurales de estos materiales han causado un gran impacto por su aplicaciones en la química de materiales, biotecnología, química nuclear y computación. A estas nuevas macromoléculas se les denominó *dendrímeros*.<sup>67</sup>

Tomalia y colaboradores en 1980 realizaron la síntesis de una molécula altamente ramificada,<sup>68</sup> a la que llamaron *dendrímero*. Este término se origina del griego dendron que significa árbol. Al mismo tiempo, Newkome y colaboradores<sup>69</sup> reportaron la síntesis de una macromolécula



similar a la cual llamó *arborol* que proviene del latín y significa árbol. Otro término para denominar a estas macromoléculas es *moléculas en cascada*; sin embargo, el término dendrímero es el más utilizado. Existen dos tipos de compuestos que presentan unidades de ramificación las cuales repiten estos son: los polímeros hiperramificados y los dendrímeros.

Los polímeros hiperramificados son generalmente el producto de un procedimiento de polimerización no interactiva<sup>70</sup> y, por lo tanto, exhiben una arquitectura irregular con algunas terminales sin reaccionar, las cuales se pueden presentar a través de toda la estructura. Estas estructuras no son monodispersas debido a que se pueden aislar compuestos de diferentes pesos moleculares, solo presentan dos grupos terminales y su crecimiento es lineal y teóricamente puede crecer hasta el infinito. (Figura 2).<sup>71</sup>

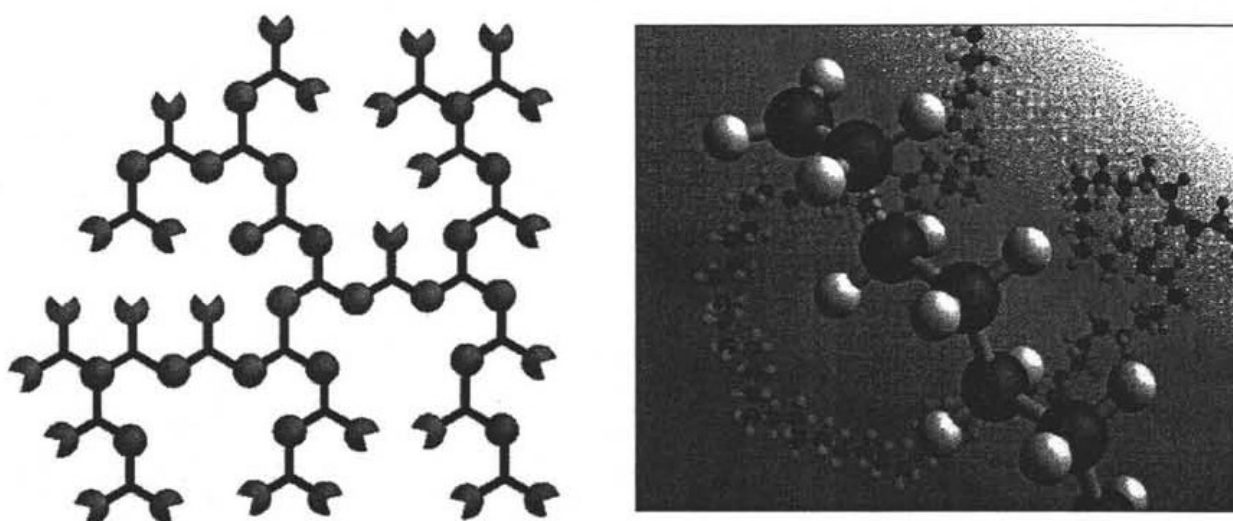


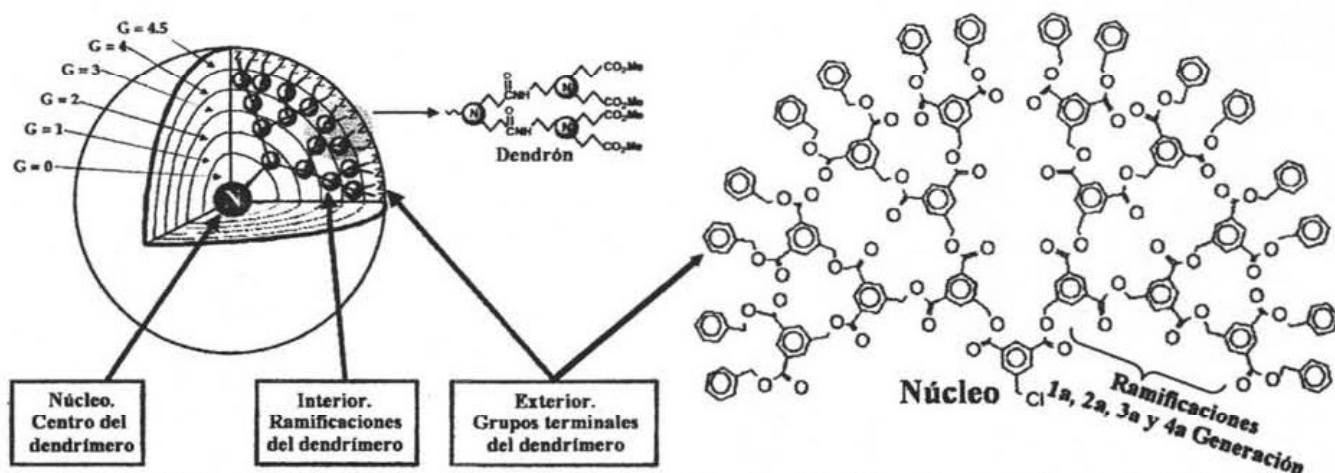
Figura 2. Polímero hiperramificado.

Por otro lado, los dendrímeros son moléculas grandes y complejas con una estructura muy bien definida. Desde el punto de vista de la química de polímeros, los dendrímeros presentan una casi perfecta monodispersidad (solo se aísla un único compuesto de un solo peso molecular), con una arquitectura regular y altamente hiperramificada en las tres dimensiones, el incremento de peso siempre es exponencial y su volumen aumenta proporcionalmente al cubo de su radio.<sup>72</sup>

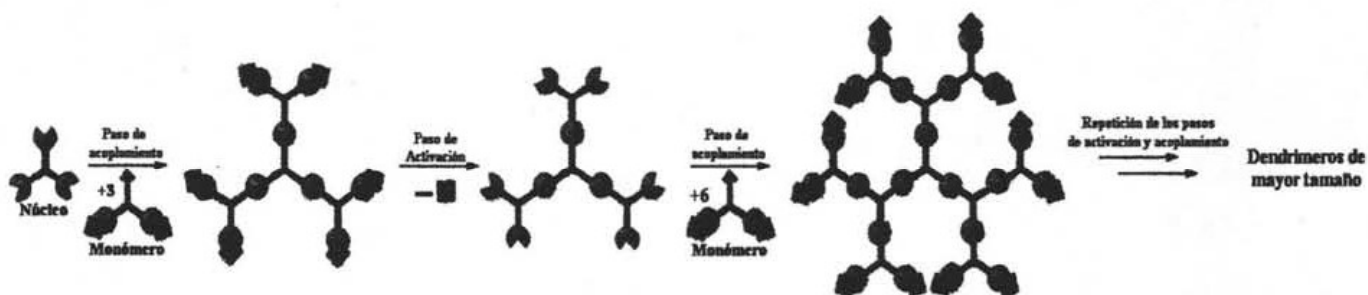
Los dendrímeros constan de una estructura núcleo-capa, la cual se compone de tres componentes principales:<sup>73</sup> un núcleo o punto focal, capas de unidades ramificadas que se repiten y que provienen del núcleo y a las cuales se les llama ramificaciones, y una capa externa de la unidad repetitiva forma los grupos terminales. Cada par de unidades monoméricas forma lo que se conoce como generación, como se muestra en la Figura 3.

Históricamente, el primer método que se desarrolló para la síntesis de los dendrímeros fue el método divergente, esto gracias al trabajo de Tomalia y Newkome,<sup>68, 74</sup> así como al desarrollo del

modelo de ramificación de Vögtle y colaboradores quienes fueron los primeros que reportaron la síntesis de varias estructuras en cascada de bajo peso molecular.<sup>75</sup>



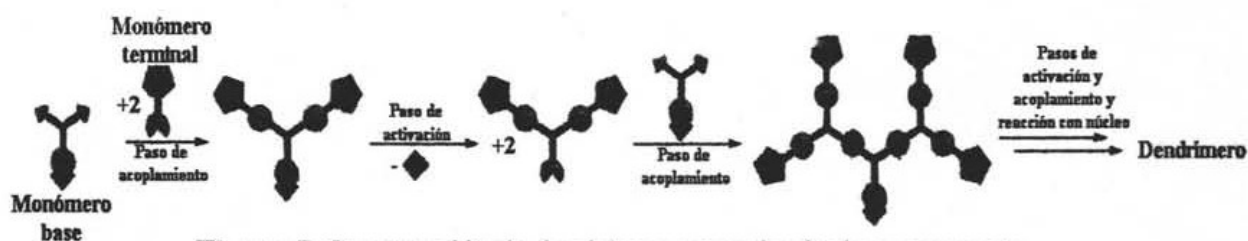
En este método la síntesis de los dendrímulos se inicia del centro hacia la periferia del futuro dendrímulo. La molécula núcleo reacciona con moléculas de monómeros las cuales contienen un centro reactivo y dos centros inactivos (para así evitar una polimerización no controlada), dando así la primera generación del dendrímulo. Posteriormente, la periferia del dendrímulo se activa para reaccionar con más unidades monoméricas, este proceso se repite hasta formar varias generaciones del dendrímulo, este procedimiento se muestra en la Figura 4.<sup>73</sup>



La elección apropiada de los pasos de acoplamiento y activación, reactivos y condiciones de reacción, hacen del método de síntesis divergente, una excelente herramienta para la formación de grandes cantidades de dendrímulos, además, la diferencia de pesos moleculares hacen posible la separación de las macromoléculas de la mezcla de reacción por una simple destilación, precipitación o por una simple ultrafiltración. Sin embargo, la principal desventaja que se presenta en este método es que el número de reacciones de acoplamiento se incrementa exponencialmente con cada generación, la probabilidad de que se lleve a cabo una funcionalización incompleta de todos los sitios activados, aumenta también de manera exponencial,<sup>76</sup> esto trae como consecuencia que se

utilicen grandes cantidades del monómero para asegurar la completa funcionalización de todos los centros reactivos.<sup>67</sup> Otra desventaja que presenta este método es que el monómero activado es capaz de reaccionar consigo mismo iniciando un nuevo crecimiento, por esto se deben tomar medidas rigurosas para asegurar la eliminación completa del monómero activado y así evitar impurezas dendríticas.<sup>72</sup>

Por otra parte, el segundo método de síntesis que se conoce es el método convergente, que fue reportado por primera vez en 1989 por Hawker y Fréchet<sup>77</sup> seguidos por Miller y Neenan.<sup>78</sup> En este método de síntesis se comienza con lo que será la periferia del dendrímero, por medio de reacciones de acoplamiento entre un monómero base y el monómero que tendrá los grupos terminales, obteniéndose así lo que se conoce como el *dendrón* de segunda generación, la activación del monómero base y las subsecuentes reacciones de acoplamiento y activación, conllevan a la formación de dendrones de mayores generaciones. Una vez terminadas las etapas de acoplamiento y activación queda únicamente unir el punto focal del dendrón con la molécula núcleo. Formando así el dendrímero, este procedimiento se muestra en la **Figura 5**.<sup>79</sup>

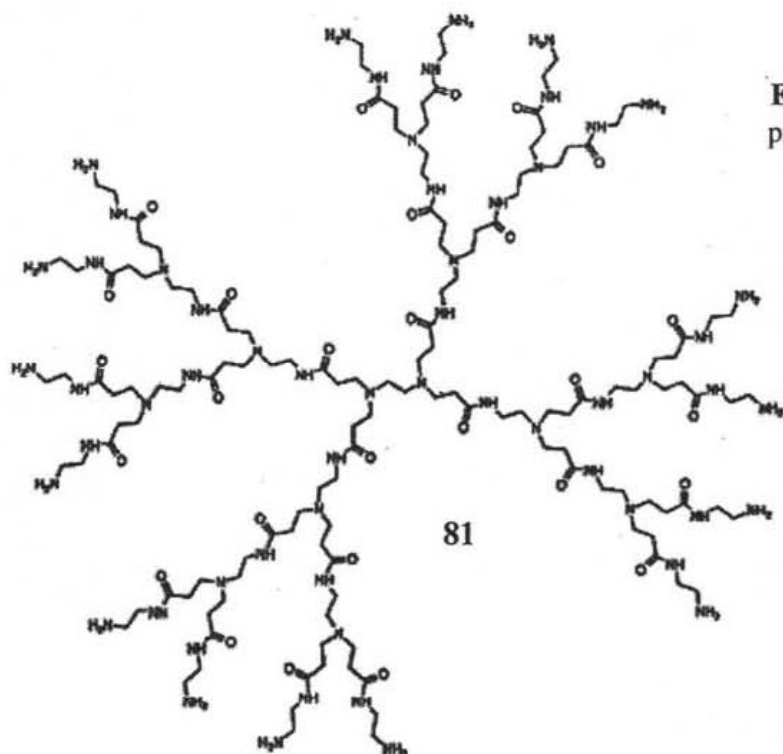
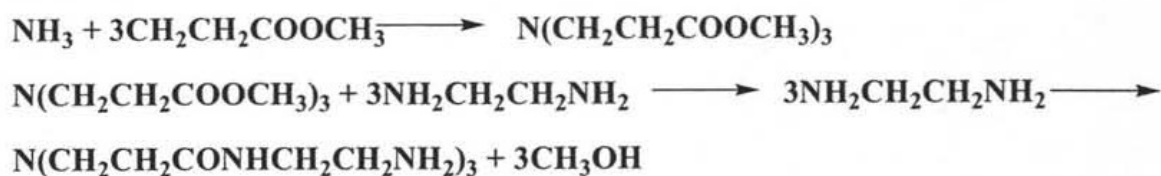


**Figura 5.** Construcción de dendrímeros por el método convergente.

La principal ventaja de este método es la facilidad de purificación de los compuestos obtenidos, además de que permite un menor número de “fallas” en la estructura del dendrímero, además de permitir la introducción de una infinidad de grupos terminales en la periferia de la macromolécula obteniéndose compuestos con posibles aplicaciones en ingeniería de materiales.<sup>73</sup>

Los primeros reportes que se tienen de la síntesis de dendrímeros son los de poliamidoaminas conocidos como *PAMAM's* o moléculas “starburst”. Estos dendrímeros fueron sintetizados por Tomalia<sup>68, 80</sup> y constan de una molécula de amoniaco como molécula núcleo, la cual se hace reaccionar, en presencia de metanol, con acrilato de metilo y adicionando etilendiamina, al final de cada ramificación hay un grupo amino el cual puede reaccionar con dos dendrones de acrilato de metilo y dos moléculas de etilendiamina. Cada secuencia de reacción completada forma una generación del dendrímero **81**, como se muestra en el **Esquema 31**.

Otro tipo de dendrímeros que se han sintetizado son los dendrímeros de poli(aril éter), dentro de este tipo de dendrímeros tenemos a los poli(bencil éteres), los cuales fueron sintetizados



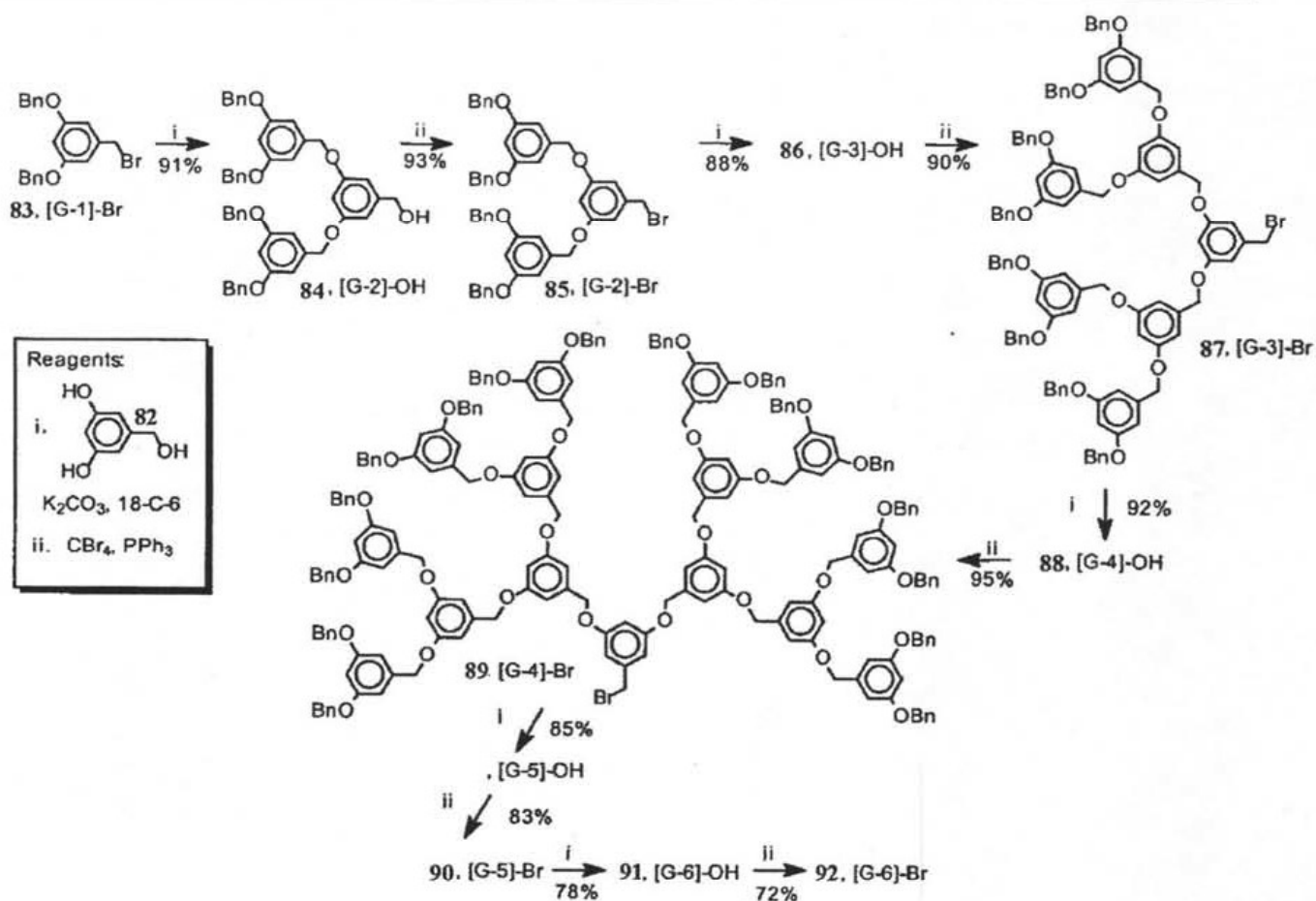
Esquema 31. Obtención del primer dendrímoro PAMAM

por Hawker y Fréchet<sup>81</sup> en 1989 y 1990, a estos dendrímeros también se les denomina *dendrímeros Fréchet* como se muestra en el **Esquema 32**.

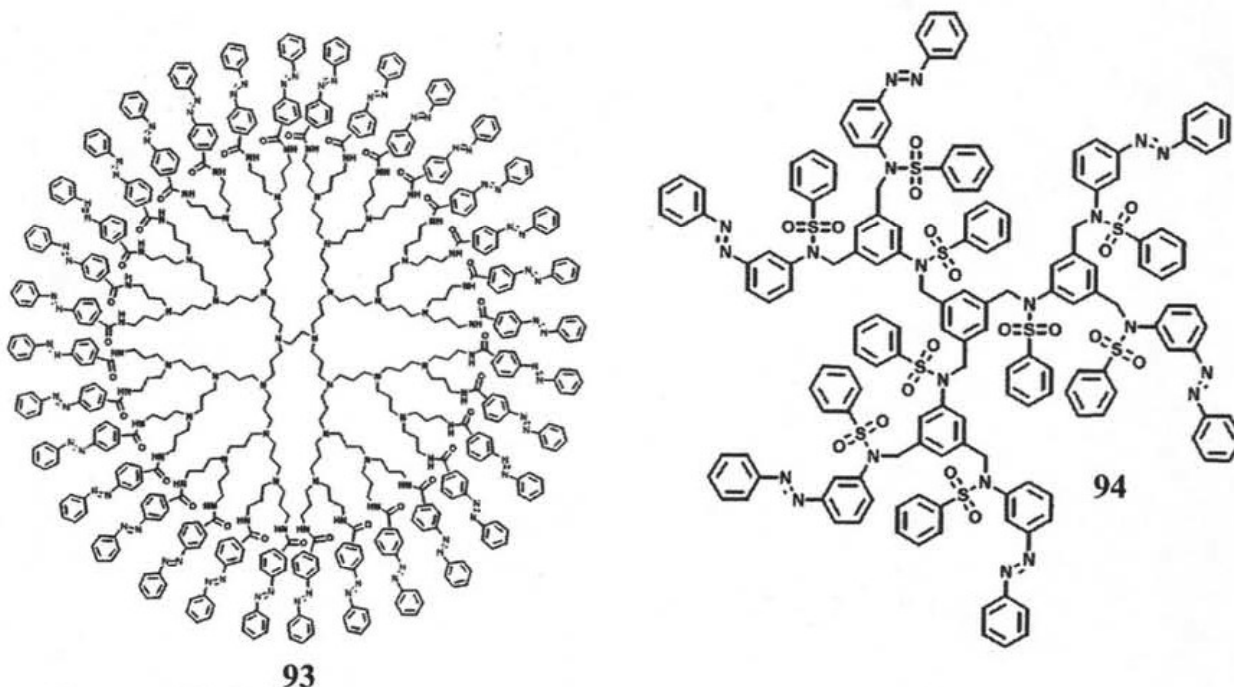
En la actualidad existe una atención especial a aquellos dendrímeros que presentan propiedades fotoactivas ya que estos dendrímeros están siendo investigados para su posible aplicación en materiales fotovoltaicos con el objetivo de mejorar las propiedades conductoras de éstos.

Dentro de estos dendrímeros con propiedades fotoactivas encontramos a los dendrímeros que funcionan como foto-interruptores. Los compuestos azobencenos son un ejemplo de este tipo de compuestos **93** y **94**, ya que pueden cambiar de una conformación *E* a la conformación *Z* bajo irradiación de luz o por calentamiento. Este sistema molecular puede ser manipulado rápidamente, bajo condiciones suaves (**Esquema 33**).<sup>82</sup>

Otra de las aplicaciones que este tipo de macromoléculas es la habilidad que tienen para alojar moléculas en su cavidad y formar “cajas” moleculares, las cuales atrapan o liberan a la molécula hospedada dependiendo de la conformación que adopte cuando se irradia con luz<sup>83</sup> y sirven en la fabricación de películas delgadas holográficas para almacenamiento óptico de datos.<sup>84</sup>



Esquema 32. Obtención del dendrímero de poli(bencil éter) sintetizado por Fréchet.

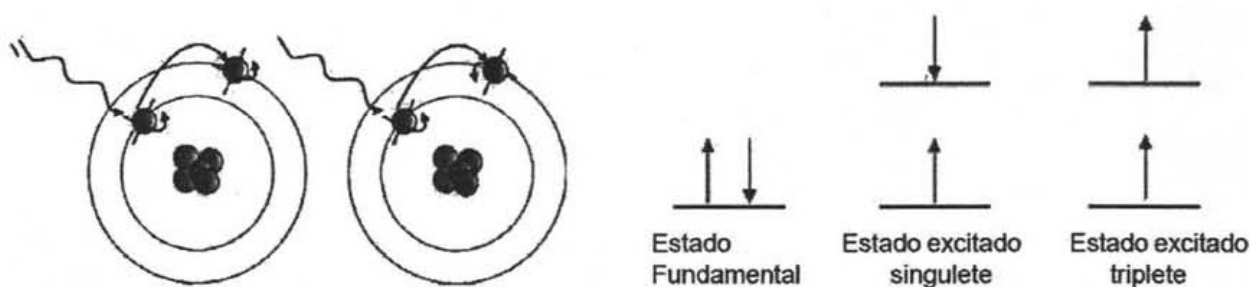


Esquema 33. Dendrímeros con unidades azobenceno con propiedades de foto-interruptores moleculares.

Otro tipo de dendrímeros, los cuales presenta propiedades fotoactivas son los *dendrímeros luminiscentes*.

El término *Luminiscencia* sirve como un término genérico para los procesos de emisión de luz como son la fluorescencia, fosforescencia, quimioluminiscencia y electroluminiscencia.<sup>85</sup> Este fenómeno de emisión de luz es debido a los estados excitados de las moléculas. La excitación del material es un requisito indispensable para que ocurra la luminiscencia y de acuerdo a la fuente de excitación tenemos a la quimioluminiscencia, cuando la energía de excitación proviene de una reacción química, electroluminiscencia, cuando se utiliza un campo eléctrico; la bioluminiscencia, es producido por un organismo vivo y la fotoluminiscencia, cuando se utilizan fotones de baja energía para excitar al material.

Cuando una molécula es excitada, los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía y de acuerdo a las configuraciones posibles se pueden formar diferentes estados excitados. Si los electrones se encuentran orientados con el mismo spin, se denomina estado excitado *singlete*, mientras que si los electrones se encuentran con spin contrario el estado excitado se denomina triplete, este proceso se ejemplifica en la **Figura 6**.



**Figura 6.** Estados excitados de singlete y triplete

El proceso de “des-excitación” de la molécula o átomo es por medio de la emisión de fotones, la emisión de un fotón desde el estado singlete excitado a estado singlete basal o entre dos niveles de energía cualquiera con el mismo spin es llamado fluorescencia. La probabilidad de una transición es muy alta, y el promedio de la vida media del electrón en el estado excitado es de solamente  $10^{-5}$  a  $10^{-8}$  s, de tal manera que, la fluorescencia decae rápidamente en cuanto la fuente de excitación es removida.

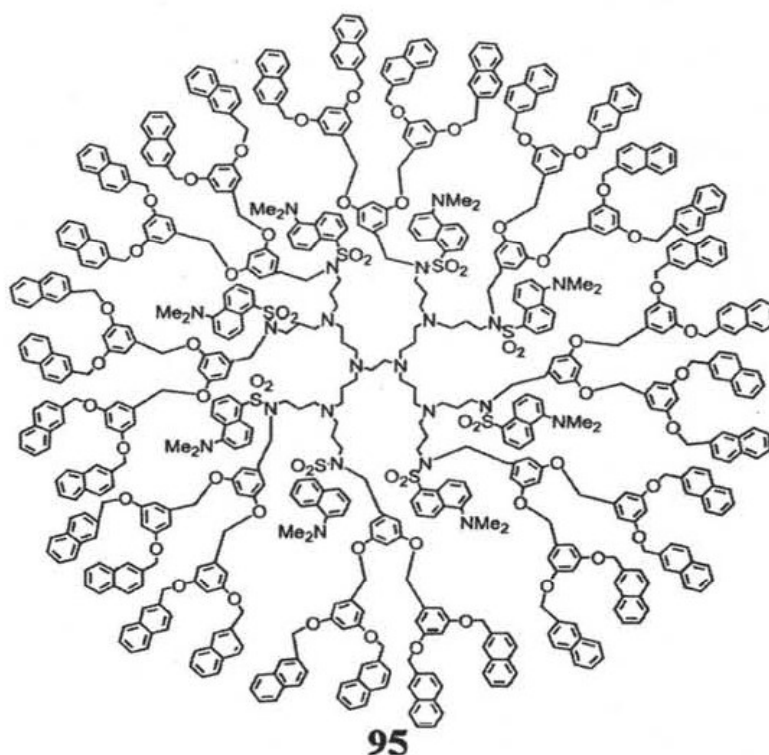
En el caso en el que el electrón es llevado al estado de triplete excitado, la emisión entre el estado de triplete excitado y el estado de singlete basal o entre dos niveles energéticos de diferente energía y diferente spin se denomina fosforescencia. Debido a que el promedio de vida media para la fosforescencia es de  $10^{-4}$  a  $10^4$  s, la fosforescencia puede continuar por mucho tiempo después a pesar incluso de que la fuente de excitación ha sido retirada.<sup>86</sup>

En los polímeros conjugados, el proceso de luminiscencia se debe a la deslocalización de los electrones a través de una molécula con una estructura conjugada, en ellos se tienen orbitales moleculares de menor energía que están completamente ocupados por electrones apareados, los

cuales al recibir una radiación (por ejemplo luz ultravioleta), se promueve un electrón del orbital HOMO al orbital LUMO, después de la excitación el electrón vuelve a su estado basal emitiendo luz.

Recientes investigaciones han demostrado que si los procesos de luminiscencia que existen en las moléculas conjugadas se unen con las propiedades químicas de los dendrímeros se pueden obtener sistemas capaces de exhibir características absolutamente inusuales e interesantes.<sup>87</sup> Ejemplo de esto es el desarrollo de dendrímeros electroluminiscentes denominados LED's.

A la fecha se han sintetizado numerosos dendrímeros basados en unidades orgánicas fluorescentes,<sup>88</sup> un ejemplo de esto el dendrímero **95** el cual consiste de un núcleo de hexamina rodeado por ocho unidades de dansilo, 24 unidades de dimetoxibencenos y 22 unidades naftalénicas, como se muestra en el **Esquema 34**.<sup>89</sup>

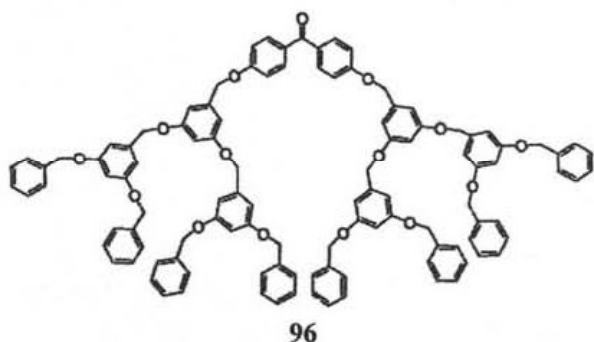


**Esquema 34.** Dendrímtero.

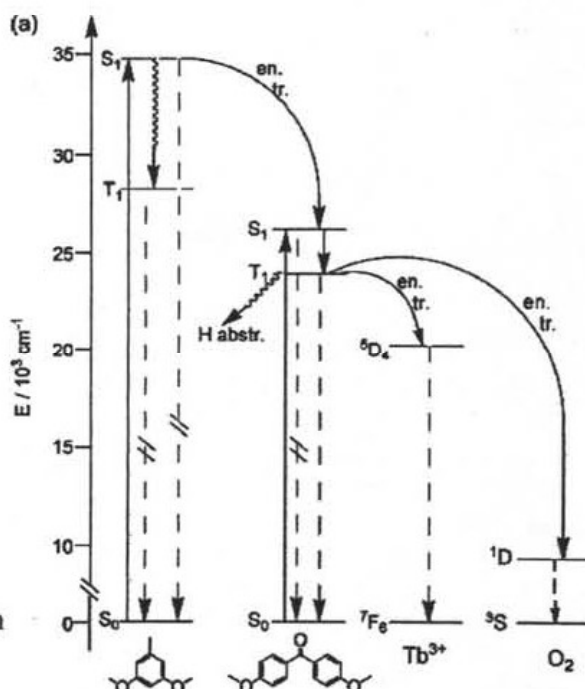
Los estudios de fluorescencia en diclorometano para este compuesto **95** muestran una banda de absorción característica de las unidades que componen el dendrímero, así como otra banda muy fuerte característica del grupo dansilo. Además se observa una banda característica de la transferencia de energía entre la periferia del dimetilbenzeno y las unidades de naftaleno hacia las unidades de dansilo, cálculos realizados mostraron que esta transferencia de energía ocurre con un 90 % de eficiencia.

Otro tipo de dendrímeros que también poseen esta propiedad son aquellos que presentan un núcleo de benzofenona y ramificaciones que contienen unidades de dimetilbenzeno como se muestra

para el compuesto **96** del **Esquema 35**.<sup>90</sup> Este compuesto experimenta una gran variedad de procesos fotoquímicos y fotofísicos observados por los estudios realizados por fluorescencia y fosforescencia (véase diagrama de energía en el mismo esquema) los cuales incluyen: (i) apagamiento de la fluorescencia de las unidades de dimetilbenceno debida a la transferencia de energía hacia el núcleo de benzofenona (efecto antena), (ii) fluorescencia y fosforescencia afectadas por el núcleo de benzofenona, (iii) abstracción de un hidrógeno triplete de las moléculas del disolvente por núcleo de benzofenona. (iv) abstracción intramolecular del hidrógeno triplete de las ramificaciones del dendrímero hacia el núcleo de la benzofenona y (v) apagamiento de la fluorescencia y fosforescencia del núcleo de benzofenona, debida a transferencia de energía hacia



**Esquema 35.** Dendrímero fotoluminiscente con su diagrama de energía.



los iones  $Tb^{3+}$ , cuando esta es acomplejada.

Como se puede observar, los dendrímeros presentan una amplia gama de posibilidades para ser aplicados en diferentes áreas de la ciencia de acuerdo con los grupos presentes tanto en núcleo, parte media y periferia, de igual manera las macromoléculas cíclicas a partir del resorcinol y diferentes aldehídos, presentan ocho grupos hidroxilo los cuales pueden proveer un centro muy activo para acoplar los dendrones sin problema de impedimento estérico y por su cavidad para obtener resorcinaren-dendrímeros capaces de hospedar moléculas de gran tamaño. Es por esta razón que en el presente trabajo de investigación nos planteamos los siguientes objetivos.



## OBJETIVOS

1. Realizar la síntesis de los dendrones de primera, segunda y tercera generación a partir de ácido 3,5-dihidroxibenzoico y bromuro de alilo.
2. Realizar la síntesis estereoselectiva de los macrociclos con una conformación de corona *ccc* a partir del resorcinol y diferentes aldehídos.
3. Realizar la síntesis de los dendrímeros a partir de los dendrones de primera, segunda y tercera generación y los macrociclos empleando el método convergente.
4. Determinar la conformación de los resorcinaendendrímeros por métodos espectroscópicos.
5. Determinar las propiedades de fluorescencia de los dendrímeros de primera, segunda y tercera generación.
6. Emplear los resorcinaendendrímeros para la formación de complejos supramoleculares con el fullereno C<sub>60</sub>.

### 3. EQUIPOS, REACTIVOS Y DISOLVENTES

#### 3.1. Equipos

- **Resonancia Magnética Nuclear**

BRUCKER ADVANCE 300 MHz  $^1\text{H}$  y 75 MHz  $^{13}\text{C}$ .

VARIAN UNITY 300 MHz  $^1\text{H}$  y 75 MHz  $^{13}\text{C}$ .

Referencia  $^1\text{H}$  Tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ , 0.00 ppm).

Disolventes Acetona deuterada

Diclorometano deuterado

- **Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos CP-Mas  $^{13}\text{C}$**

BRUCKER ADVANCE 125 MHz  $^{13}\text{C}$ .

- **Espectrofotometría de UV-Vis**

Espectrofotómetro SHIMADZU UV 160 U.

- **Espectrofotometría de FT-IR**

Espectrofotómetro FT-IR MAGNA.700

- **Espectrofotometría de Fluorescencia**

Espectrómetro de Luminiscencia PERKIN ELMER LS 55.

- **Espectrometría de Masas**

Espectrómetro de masas JEOL JMS AX505 HA.

MALDI-TOF Applied Biosystems 4700 Proteomics Analyzer 34000033 Deflector Spec. No. 3.

- **Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)**

Cromatógrafo VARIAN. BOMBA 9002 MONOPISTÓN acoplado a un detector de índice de refracción modelo RI4, integrador VARIAN 4400. Utilizando una columna STYRAGEL GRADE GMH6.

- **Análisis Elemental**

GALBRAITH LABORATORIES, INC.

- **Análisis Térmico (DSC, TG y DTG)**

Termoanalizador METTLER TOLEDO con módulos de DSC ( -150 a 700 °C ) modelo 821e y TG/SDTA modelo 851e (TA a 1600 °C ), computadora (Sistema STAR). sistema de gases , intracooler.

#### 3.2. Reactivos y Disolventes.

- **Reactivos.**

18-Corona-6, 99.5+ % (Aldrich)

Ácido 3,5-Dihidroxibenzóico, 97 % (Aldrich)  
Ácido Sulfúrico Concentrado  
Bromuro de Alilo, 99 % (Aldrich)  
Carbonato de Potasio, 99.9 + % (Aldrich)  
Cloruro de Tionilo (Merck)  
Dodecilmalaldehído, 92 % (Aldrich)  
Hexilmalaldehído, 98 % (Aldrich)  
Hidrocinnalmalaldehído, 90 % (Aldrich)  
Hidruro de Litio y Aluminio, 95 % (Aldrich)  
Ioduro de Potasio, 99+ % (Aldrich)  
Piridina, 99+ % (Aldrich)  
Octilmalaldehído, 99% (Aldrich)  
Resorcinol Grado Analítico (Técnica Química)  
Silica gel para cromatografía en columna MERK SILICA GEL 60 Å (MALLA 70-230)

- **Disolventes**

Acetato de Etilo  
Acetona  
Diclorometano  
Diclorometano HPLC  
Hexano  
Éter Etilico  
Etanol  
Metanol  
Tetrahidrofurano

Los disolventes fueron adquiridos como grado reactivo y usados sin ninguna purificación. El acetato de etilo, acetona, diclorometano y hexano, fueron purificados por medio de destilación simple empleando como agente desecante hidróxido de potasio (acetato de etilo) o cloruro de calcio (acetona y diclorometano). El tetrahidrofurano fue previamente destilado utilizando sodio como secante y benzofenona como indicador.

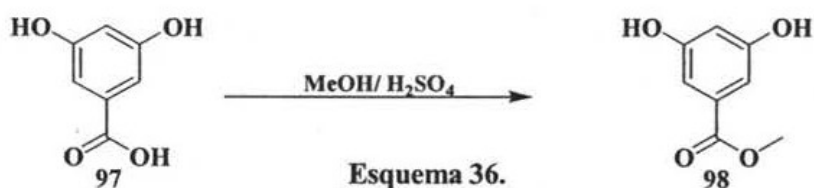
Los análisis de ultravioleta se realizaron utilizando cloroformo como disolvente. El estudio de fluorescencia se realizó utilizando diclorometano grado HPLC como disolvente. El análisis de GPC se realizó utilizando THF grado HPLC. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  se realizaron utilizando como solventes acetona y cloroformo deuterados, así como, tetrametilsilano como referencia (TMS)

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. Obtención del 3,5-Dihidroxibenzoato de Metilo (98)

#### Metodología:

Se disolvieron 10 g (64.92 mmol) del ácido 3,5-dihidroxibenzoico (97) en 200 mL de MeOH, posteriormente se adicionaron 2.5 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 24 hrs. Cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, el disolvente fue evaporado a presión reducida obteniéndose un sólido blanco, con un rendimiento de 99.9% (10.91 g). (Esquema 36). Análisis elemental teórico para  $C_8H_8O_4$ ; C: 57.14 %; H: 4.80 %.



#### Datos Espectroscópicos:

IR (pastilla-KBr) ( $cm^{-1}$ ): 3263, 1693, 1603, 1453, 1341, 1297, 1165, 1003, 861, 766, 673.

UV/Vis (Cloroformo) (nm): 249, 303.

$^1H$  RMN (200 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 3.82 (s, 3H, -O-CH<sub>3</sub>), 6.58 (t, 1H, Ar-H,  $J=2.3$  Hz), 7.00 (d, 2H, Ar-H  $J=1.9$  Hz), 8.65 (s, 2H, Ar-OH).

$^{13}C$  RMN (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 52.3 (-O-CH<sub>3</sub>), 107.9 (Ar), 108.6 (Ar), 133.1 ( $C_{ipso}$ ), 159.5 (Ar-O), 167.2 (C=O).

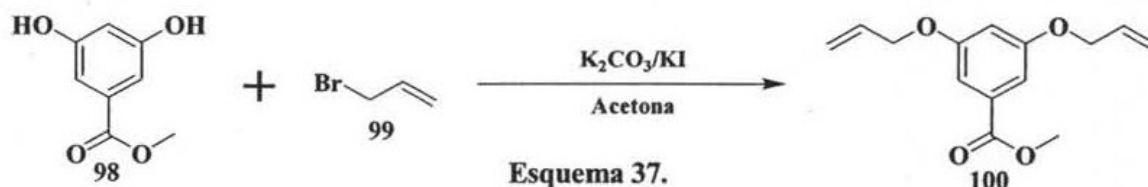
IC-Ms (m/z): 168 (M).

## 4.2. Obtención del 3,5-Dialiloxibenzoato de Metilo (100)

## Metodología:

Se colocaron 10 g (59.5 mmol) de 3,5-dihidroxibenzoato de metilo (**98**), 12.69 mL (105.04 mmol) de 3-bromopropeno (**99**), 16 g (115.60 mmol) de  $K_2CO_3$  y KI 0.3 g (1.8 mmol) en 150 mL de acetona. La mezcla de reacción se dejó a reflujo (60 °C) en atmósfera de nitrógeno y agitación constante durante 24 hrs. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, el disolvente se evaporó a presión reducida, obteniéndose un líquido el cual se purificó en columna cromatográfica (sílica 70-230) utilizando como eluyente una mezcla Hx-AcOEt (80:20) obteniéndose un aceite amarillo con un rendimiento del 95.6% (14.12 g) (**Esquema 37**). Análisis elemental teórico para  $C_{14}H_{16}O_4$ ; C: 67.73 %; H: 6.50 %.

## Datos Espectroscópicos:



IR (película)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 2951, 1723, 1598, 1437, 1323, 1301, 1253, 1167, 1053, 766.

UV/Vis (Cloroformo) (nm): 253, 305.

$^1H$  RMN (200 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 3.89 (s, 3H, -O- $CH_3$ ), 4.53 (t, 2H, O- $CH_2$ ,  $J=1.5$  Hz), 4.56 (t, 2H, -O- $CH_2$ ,  $J=1.5$  Hz), 5.27 (q, 1H, = $CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.6$  Hz,  $J=1.4$  Hz), 5.32 (q, 1H, = $CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.6$  Hz,  $J=1.4$  Hz), 5.37 (q, 1H, = $CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.2$  Hz,  $J=1.6$  Hz), 5.46 (q, 1H, = $CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.2$  Hz,  $J=1.6$  Hz), 6.04 (M, 2H, - $CH=C$ ,  $J_{TRANS}=17.2$  Hz,  $J_{CIS}=10.6$  Hz), 6.68 (t, 1H, Ar-H,  $J=2.2$  Hz), 7.19 (d, 2H, Ar-H  $J=2.2$  Hz).

$^{13}C$  RMN (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 52.1 (-O- $CH_3$ ), 68.9 (-O- $CH_2$ ), 107.0 (Ar), 108.0 (Ar), 117.7 (=CH $_2$ ), 131.8 ( $C_{ipso}$ ), 132.7 (=CH), 159.4 (Ar-O), 166.6 (C=O).

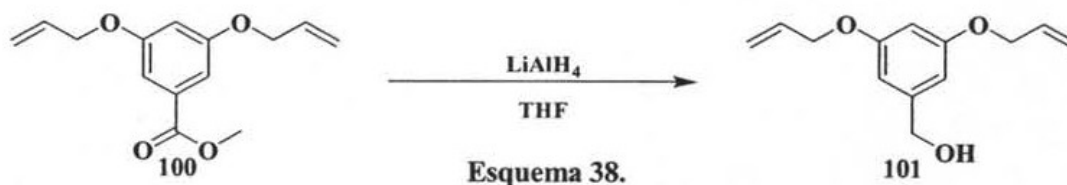
IC-Ms (m/z): 248 (M).

## 4.3. Obtención del Alcohol 3,5-Dialiloxibencílico (101)

## Metodología:

Una solución de 5 g (20 mmol) de 3,5-dialiloxibenzoato de metilo (**100**) en 50 mL de THF se adicionó gota a gota a una suspensión de 0.8 g (21.33 mmol) de  $\text{LiAlH}_4$  en 100 mL de THF, dejando en agitación y atmósfera de nitrógeno durante 24 hrs a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se adicionaron aproximadamente 2 mL de agua gota a gota a la mezcla de reacción, posteriormente se filtró sobre celita lavando el precipitado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  obteniéndose un aceite el cual se purificó en una columna cromatográfica (sílica 70-230) utilizando como eluyente Hx-AcOEt 80:20, resultando un líquido color amarillo claro, con un rendimiento del 83.4% (3.6 g), (**Esquema 38**). Análisis elemental teórico para  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ; C: 70.89%; H: 7.32%.

## Datos Espectroscópicos:



IR (película) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3370, 3083, 2920, 2868, 1597, 1453, 1360, 1292, 1167, 1051, 928, 832.

UV/Vis (Cloroformo) (nm): 243, 281.

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 3.59 (s, 1H, -OH), 4.40 (t, 2H, -O- $\text{CH}_2$ ,  $J=1.5$  Hz), 4.42 (t, 2H, -O- $\text{CH}_2$ ,  $J=1.5$  Hz), 4.47 (s, 2H, HO- $\text{CH}_2$ ), 5.20 (q, 1H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CIS}}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.23 (q, 1H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CIS}}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.33 (q, 1H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{TRANS}}=17.1$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.38 (q, 1H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{TRANS}}=17.1$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.99 (m, 2H, - $\text{CH}=\text{C}$ ,  $J_{\text{TRANS}}=17.1$  Hz,  $J_{\text{CIS}}=10.5$  Hz), 6.35 (t, 1H, Ar-H,  $J=2.4$  Hz), 6.45 (d, 2H, Ar-H  $J=3$  Hz).

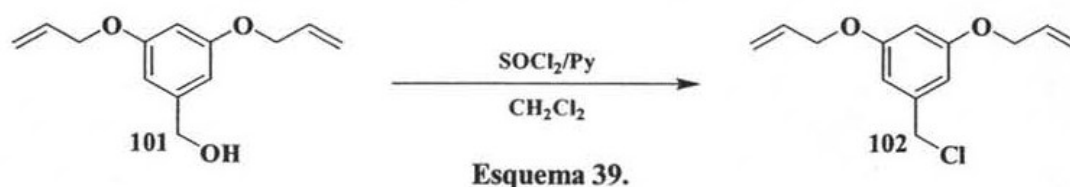
$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 64.3 (HO- $\text{CH}_2$ ), 68.4 (-O- $\text{CH}_2$ ), 100.5 (Ar), 105.1 (Ar), 117.1 (=CH $_2$ ), 132.9 (=CH), 143.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 159.4 (Ar-O).

IC- $\text{Ms}$  ( $m/z$ ): 220 (M).

## 4.4. Obtención del Cloruro de 3,5-Dialiloxibencilo (102)

## Metodología:

Se colocaron de 4.4 g (19.99 mmol) de alcohol 3,5-dialiloxibencílico (101) y 1.5 mL de Py (18.54 mmol) en 150 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 0 °C, la mezcla se colocó en agitación constante durante 20 min, después de los cuales se adicionaron 1.48 mL (17.07 mmol) de cloruro de tionilo dejando la mezcla de reacción a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 hrs más, la reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina. El disolvente fue evaporado obteniéndose un precipitado color café el cual se lavó con una mezcla Hx-éter etílico. El producto obtenido se purificó en columna cromatográfica (sílica 70-230) utilizando como eluyente una mezcla de Hx-AcOEt 90:10, obteniéndose un aceite color amarillo, con un rendimiento del 84.4% (3.84 g), (Esquema 39). Análisis elemental teórico para C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl; C: 65.41%; H: 6.33%; Cl: 14.85%.



## Datos Espectroscópicos:

**IR** (película) (cm<sup>-1</sup>): 1598, 1453, 1321, 1295, 1169, 1054, 928.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 244, 285.

**Fluorescencia** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (nm): Excitación 287, Emisión 322.

**<sup>1</sup>H RMN** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 4.49 (s, 2H, -Cl-CH<sub>2</sub>), 4.52 (t, 4H, -O-CH<sub>2</sub>, *J*=1.4 Hz), 5.26 (q, 1H, =CH<sub>2</sub>, *J*<sub>CIS</sub>= 10.4 Hz, *J*=1.2 Hz), 5.31 (q, 1H, =CH<sub>2</sub>, *J*<sub>CIS</sub>= 10.4 Hz, *J*=1.2 Hz), 5.36 (q, 1H, =CH<sub>2</sub>, *J*<sub>TRANS</sub>= 17.2 Hz, *J*=1.2 Hz), 5.45 (q, 1H, =CH<sub>2</sub>, *J*<sub>TRANS</sub>= 17.2 Hz, *J*=1.2 Hz), 6.04 (m, 2H, -CH=C, *J*<sub>TRANS</sub>= 17.2 Hz, *J*<sub>CIS</sub>= 10.4 Hz), 6.44 (t, 1H, Ar-H, *J*= 2.4 Hz), 6.55 (d, 2H, Ar-H *J*= 2.4 Hz).

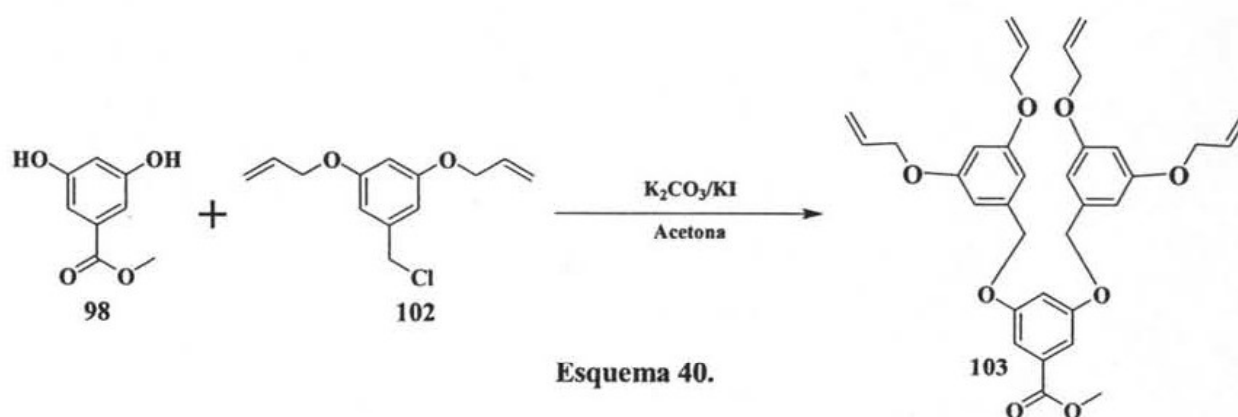
**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 46.1 (Cl-CH<sub>2</sub>), 68.8 (-O-CH<sub>2</sub>), 101.7(Ar), 107.34 (Ar), 117.6 (=CH<sub>2</sub>), 132.9 (=CH), 139.3 (C<sub>ipso</sub>), 159.7 (Ar-O).

**IC-Ms** (m/z): 238 (M).

## 4.5. Obtención del 3,5-di-[(3,5-dialiloxi) benciloxi] Benzoato de Metilo (103)

## Metodología:

Se colocaron 4.4 g (18.44 mmol) de cloruro de 3,5-dialiloxibenzoilo (**102**), 1.27 g (7.55 mmol) de 3,5-dihidroxi benzoato de metilo (**98**), 10 g (72.36 mmol) de  $K_2CO_3$ , 0.3 g (1.8 mmol) de KI, adicionando 150 mL de acetona, la mezcla de reacción se colocó a reflujo, agitación constante y atmósfera de nitrógeno durante 24 hrs. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró y se le evaporó el disolvente, la mezcla de reacción se purifica por columna cromatográfica (sílica 70-230) utilizando como eluyente Hx-AcOEt 80:20, obteniéndose un aceite de color amarillo con un rendimiento del 65.2% (6.97 g) (**Esquema 40**). Análisis elemental teórico para  $C_{34}H_{36}O_8$ ; C: 71.31%; H: 6.34%.



## Datos espectroscópicos:

IR (película) ( $cm^{-1}$ ): 1721, 1597, 1446, 1300, 1168, 1050.

UV/Vis (cloroformo) (nm): 244, 284, 305.

$^1H$  RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 3.89 (s, 3H, -O- $CH_3$ ), 4.50 (t, 4H, -O- $CH_2$ ,  $J=1.4$  Hz), 4.52 (t, 4H, -O- $CH_2$ ,  $J=1.4$  Hz), 4.99 (s, 4H, -O- $CH_2$ ), 5.25 (q, 2H, = $CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.26$  Hz,  $J=1.47$  Hz), 5.29 (q, 2H, = $CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.26$  Hz,  $J=1.17$  Hz), 5.37 (q, 2H, = $CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.28$  Hz,  $J=1.47$  Hz), 5.43 (q, 2H, = $CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.28$  Hz,  $J=1.74$  Hz), 6.03 (m, 4H, - $CH=C$ ,  $J_{TRANS}=17.31$  Hz,  $J_{CIS}=10.56$  Hz), 6.45 (t, 2H, Ar-H,  $J=2.34$  Hz), 6.59 (d, 6H, Ar-H,  $J=2.04$  Hz), 6.77 (t, 1H, Ar-H,  $J=2.34$  Hz).

$^{13}C$  RMN (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 52.0 (-O- $CH_3$ ), 68.7 (-O- $CH_2$ ), 69.9 ( $CH_2$ -O) 101.3 (Ar), 105.9 (Ar), 107.0 (Ar), 108.2 (Ar), 117.5 (=CH $_2$ ), 131.9 ( $C_{ipso}$ ), 133.0 (=CH), 138.6 ( $C_{ipso}$ ), 159.5 (Ar-O), 159.8 (Ar-O), 166.5 (C=O).

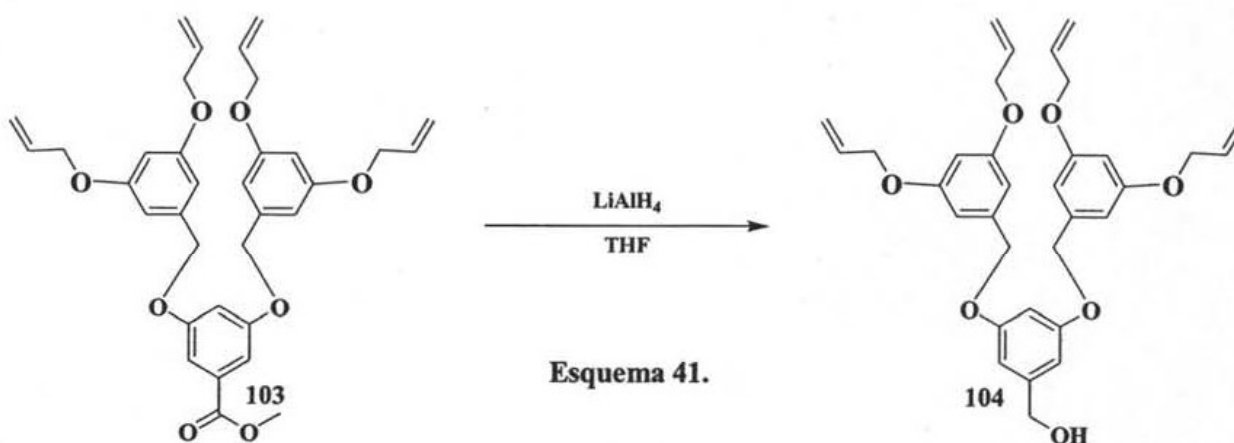
IC-Ms (m/z): 572 (M).



## 4.6. Obtención del Alcohol 3,5-di-[(3,5-dialiloxi) benciloxi] Bencilico (104)

## Metodología:

A una solución de 2 g (3.68 mmol) de 3,5-di-[(3,5-dialiloxi) benzoiloxi] benzoato de metilo (103) en 10 mL de THF, se le adicionó gota a gota a una suspensión de 0.3 g (21.33 mmol) de  $\text{LiAlH}_4$  en 40 mL de THF. La reacción se dejó en agitación y en atmósfera de nitrógeno durante 24 hrs a temperatura ambiente, monitoreándola por medio de cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se adicionó aproximadamente 1 mL de agua gota a gota. La mezcla resultante fue filtrada sobre celita lavando el precipitado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Al líquido resultante se le evaporó el disolvente y se purificó por cromatografía en columna (sílica 70-230) utilizando como eluyente 70:30 Hx-AcOEt obteniendo un aceite amarillo claro con un rendimiento del 89.47 % (1.7 g) (Esquema 41). Análisis elemental teórico para  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_7$ ; C: 72.77%; H: 6.66%.



## Datos Espectroscópicos:

IR (película) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3385, 1596, 1450, 1295, 1168, 1051, 928, 833.

UV/Vis (cloroformo) (nm): 232, 281.

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 2.21 (s, 1H, OH), 4.50 d, 8H,  $-\text{O}-\text{CH}_2$   $J=5.28$  Hz), 4.59 (s, 2H,  $\text{HO}-\text{CH}_2$ ), 4.94 (s, 4H,  $-\text{O}-\text{CH}_2$ ), 5.25 (d, 2H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CIS}}=10.56$  Hz), 5.29 (d, 2H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CIS}}=10.56$  Hz,  $J=1.17$  Hz), 5.36 (d, 2H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{TRANS}}=17.31$  Hz,  $J=1.17$  Hz), 5.42 (d, 2H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{TRANS}}=17.31$  Hz,  $J=1.47$  Hz), 6.02 (m, 4H,  $-\text{CH}=\text{C}$ ,  $J_{\text{TRANS}}=15.84$  Hz,  $J_{\text{CIS}}=10.56$  Hz), 6.43 (t, 2H, Ar-H,  $J=2.04$  Hz), 6.51 (t, 1H, Ar-H,  $J=3$  Hz), 6.58 (m, 6H, Ar-H  $J=2.34$  Hz).

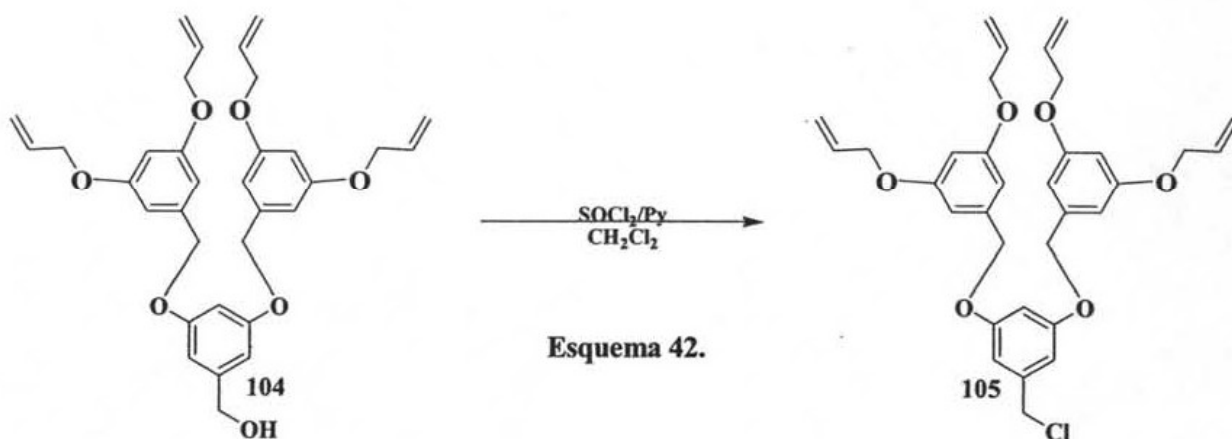
$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 64.7 ( $\text{HO}-\text{CH}_2$ ), 68.6 ( $-\text{O}-\text{CH}_2$ ), 69.6 ( $-\text{O}-\text{CH}_2$ ), 101.0 (Ar), 101.1 (Ar), 105.4 (Ar), 105.9 (Ar), 117.5 ( $=\text{CH}_2$ ), 132.9 ( $=\text{CH}$ ), 139.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 143.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 159.7 (Ar-O), 159.7 (Ar-O).

IC- $\text{Ms}$  (m/z): 544 (M).

## 4.7. Obtención del Cloruro de 3,5-di-[(3,5-dialiloxi) benciloxi] Bencilo (105)

## Metodología:

Una mezcla de 1.5 g (0.92 mmol) del alcohol 3,5-di-[(3,5-dialiloxi) benzoiloxi]bencilo (104) y 0.58 mL (7.16mmol) de piridina en 100 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se colocaron en un matraz provisto de agitación y en un baño de hielo durante 30 min, adicionando posteriormente 0.5 mL (5.74 mmol) de cloruro de tionilo, dejando la mezcla de reacción a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno durante 8 hrs. Cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes el disolvente fue evaporado obteniéndose un precipitado color café el cual se lava con una mezcla Hx-éter etílico. El liquido obtenido nuevamente se le evapora el disolvente obteniendo un aceite, el cual se purificó en columna cromatográfica (sílica 70-230) utilizando como eluyente una mezcla 80:20 Hx-AcOEt, obteniéndose un aceite color ámbar con un rendimiento del 51.92% (0.27 g) (Esquema 42). Análisis elemental teórico para  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{Cl}$ ; C: 70.39%; H: 6.27%; Cl: 6.30%.



## Datos Espectroscópicos:

IR (película) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1596, 1451, 1296, 1167, 1051.

UV/Vis (cloroformo) (nm): 235, 282.

Fluorescencia ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 311.

$^1\text{H}$  RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 4.48 (d, 4H, O- $\text{CH}_2$ ,  $J = 1.6$  Hz), 4.49 (s, 2H, Cl- $\text{CH}_2$ ), 4.51 (d, 4H, O- $\text{CH}_2$ ,  $J = 1.6$  Hz), 4.92 (s, 4H, O- $\text{CH}_2$ ), 5.23 (c, 2H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CIS}} = 10.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz), 5.29 (c, 2H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CIS}} = 10.6$  Hz,  $J = 1.4$  Hz), 5.34 (c, 2H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{TRANS}} = 17.2$  Hz,  $J = 1.4$  Hz), 5.42 (c, 2H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{TRANS}} = 17.2$  Hz,  $J = 1.4$  Hz), 6.02 (m, 4H, = $\text{CH}$ ,  $J_{\text{TRANS}} = 17.2$  Hz,  $J_{\text{CIS}} = 10.4$  Hz), 6.43 (t, 2H, Ar-H,  $J = 2.2$  Hz), 6.52 (t, 1H, Ar-H,  $J = 2.2$  Hz), 6.57 (d, 4H, Ar-H  $J = 2.0$  Hz), 6.60 (d, 2H, Ar-H  $J = 2.4$  Hz).

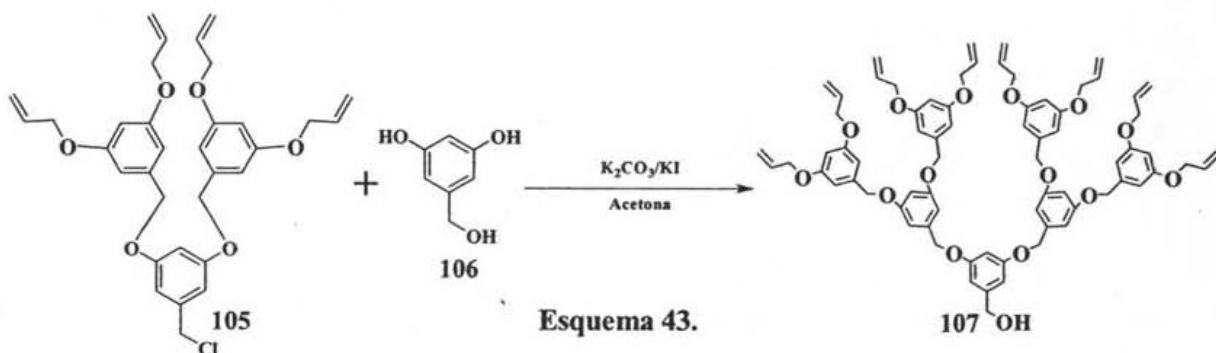
$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 46.0 (Cl- $\text{CH}_2$ ), 64.5 (-O- $\text{CH}_2$ ), 69.7 (-O- $\text{CH}_2$ ), 101.0 (Ar), 101.9 (Ar), 105.4 (Ar), 105.8 (Ar), 117.4 (=CH $_2$ ), 132.9 (=CH), 138.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 159.6 (Ar-O), 159.7 (Ar-O).

IC- $\text{Ms}$  (m/z): 562 (M).

## 4.8. Obtención del alcohol 3,5-di(3,5-di(3,5-di(aliloxi)benciloxi)benciloxi)bencilico (107)

## Metodología:

Se colocaron 7 g (12.43 mmol) de cloruro 3,5-di-[(3,5-dialiloxi) benciloxi] bencilo (105), 2.79 g (1.99 mmol) del alcohol 3,5-dihidroxibencilico (106), 10 g (72.36 mmol) de  $K_2CO_3$ , 0.3 g (1.8 mmol) de KI, adicionando 100 mL de acetona, la mezcla de reacción se colocó a reflujo, agitación constante y atmósfera de nitrógeno durante 72 hrs. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró y se le evaporó el disolvente, la mezcla de reacción se purifica por columna cromatográfica (sílica 70-230) utilizando como eluyente Hx-AcOEt 60:40, obteniéndose un líquido color ámbar con un rendimiento del 91.74% (5.67 g) (Esquema 43). Análisis elemental teórico para  $C_{73}H_{76}O_{15}$ ; C: 73.47%; H: 6.42%, encontrado C: 73.48%; H: 6.42%.



## Datos Espectroscópicos:

IR (película) ( $cm^{-1}$ ): 3514, 3082, 3017, 2982, 2922, 2869, 1597, 1451, 1424, 1375, 1319, 1296, 1167, 1051, 995, 927, 833, 732, 684.

UV/Vis (cloroformo) (nm): 245, 282.

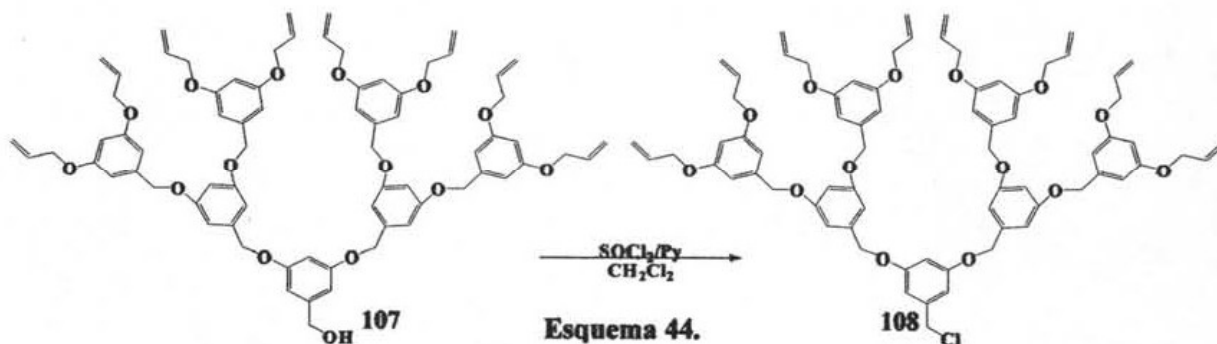
$^1H$  RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 4.46 (sa, 16H, O- $CH_2$ ), 4.56 (s, 2H, O- $CH_2$ ), 4.92 (s, 12H, O- $CH_2$ ), 5.23 (d, 4H, = $CH_2$ ,  $J_{CIS}$  = 10.8 Hz,  $J$  = 1.2 Hz), 5.26 (d, 4H, = $CH_2$ ,  $J_{CIS}$  = 10.8 Hz,  $J$  = 1.2 Hz), 5.34 (d, 4H, = $CH_2$ ,  $J_{TRANS}$  = 17.4 Hz,  $J$  = 1.5 Hz), 5.40 (d, 4H, = $CH_2$ ,  $J_{TRANS}$  = 17.4 Hz,  $J$  = 1.5 Hz), 6.00 (m, 8H, =CH,  $J_{TRANS}$  = 17.1 Hz,  $J_{CIS}$  = 10.5 Hz), 6.42 (t, 4H, Ar-H,  $J$  = 2.1 Hz), 6.45 (t, 1H, Ar-H,  $J$  = 2.1 Hz), 6.48 (d, 2H, Ar-H,  $J$  = 1.8 Hz), 6.52 (t, 2H, Ar-H,  $J$  = 1.8 Hz), 6.57 (d, 8H, Ar-H,  $J$  = 2.1 Hz), 6.63 (d, 4H, Ar-H,  $J$  = 1.5 Hz).

$^{13}C$  RMN (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 60.5 (OH- $CH_2$ ), 68.7 (-O- $CH_2$ ), 69.8 (-O- $CH_2$ ), 101.2 (Ar), 101.4 (Ar), 105.5 (Ar), 106.0 (Ar), 106.2 (Ar), 117.5 (=CH $_2$ ), 132.9 (=CH), 133.1 (=CH), 136.5 ( $C_{ipso}$ ), 139.0 ( $C_{ipso}$ ), 139.2 ( $C_{ipso}$ ), 159.7 (Ar-O), 159.8 (Ar-O).

## 4.9. Obtención del Cloruro de 3,5-di(3,5-di(3,5-di(aliloxi)benciloxi) benciloxi) Bencilo (108)

## Metodología:

Una mezcla de 2 g (1.65 mmol) del alcohol 3,5-di(3,5-di(3,5-di(aliloxi)benciloxi) benciloxi) Bencilo (107) y 0.13 mL (1.69 mmol) de piridina en 50 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se colocaron en un matraz provisto de agitación y en un baño de hielo durante 50 min, posteriormente se adicionó 0.14 mL (1.65 mmol) de cloruro de tionilo, dejando la mezcla de reacción a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno durante 10 hrs. Cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes el disolvente se evaporó obteniéndose un precipitado color café el cual se lava con una mezcla Hx-Éter etílico. El líquido obtenido nuevamente se le evapora el disolvente obteniendo un aceite, el cual se purificó en columna cromatográfica (sílica 70-230) utilizando como eluyente una mezcla 70:30 Hx-AcOEt, obteniéndose un aceite color amarillo con un rendimiento del 87.85 % (1.75 g) (Esquema 44). Análisis elemental teórico para  $\text{C}_{73}\text{H}_{75}\text{O}_{14}\text{Cl}$ ; C: 72.35%; H: 6.24%; Cl: 2.93%, encontrado C: 72.35%; H: 6.24%; Cl: 2.93%.



## Datos Espectroscópicos:

IR (película) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3081, 3016, 2924, 2867, 1597, 1451, 1424, 1375, 1319, 1296, 1168, 1051, 995, 927, 833, 756, 634.

UV/Vis (cloroformo) (nm): 245, 282.

Fluorescencia ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 311.

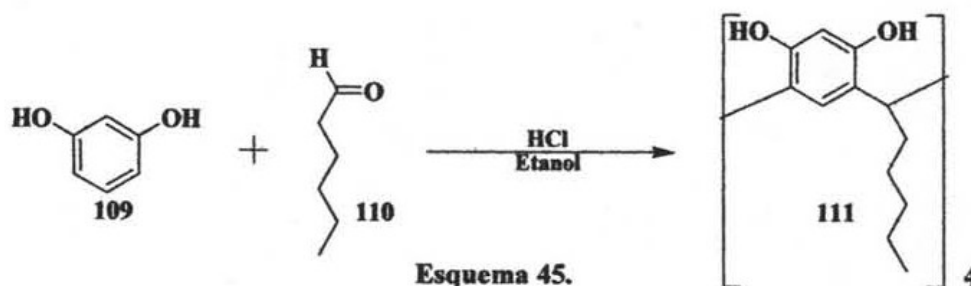
$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 4.49 (t, 8H, O- $\text{CH}_2$ ,  $J = 1.5$  Hz), 4.50 (t, 8H, O- $\text{CH}_2$ ,  $J = 1.5$  Hz), 4.60 (s, 2H, Cl- $\text{CH}_2$ ), 4.95 (s, 12H, O- $\text{CH}_2$ ), 5.24 (c, 4H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CIS}} = 10.5$  Hz,  $J = 1.2$  Hz), 5.28 (c, 4H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{CIS}} = 10.5$  Hz,  $J = 1.2$  Hz), 5.36 (c, 4H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{TRANS}} = 17.1$  Hz,  $J = 1.5$  Hz), 5.41 (c, 4H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{TRANS}} = 17.1$  Hz,  $J = 1.5$  Hz), 6.03 (m, 8H, = $\text{CH}$ ,  $J_{\text{TRANS}} = 17.1$  Hz,  $J_{\text{CIS}} = 10.5$  Hz), 6.43 (t, 4H, Ar-H,  $J = 2.4$  Hz), 6.47 (t, 1H, Ar-H,  $J = 2.1$  Hz), 6.51 (d, 2H, Ar-H,  $J = 2.1$  Hz), 6.53 (t, 2H, Ar-H,  $J = 2.4$  Hz), 6.58 (d, 8H, Ar-H,  $J = 2.4$  Hz), 6.64 (d, 4H, Ar-H,  $J = 2.4$  Hz).

$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 47.4 (Cl- $\text{CH}_2$ ), 64.5 (-O- $\text{CH}_2$ ), 69.7 (-O- $\text{CH}_2$ ), 100.3 (Ar), 101.3 (Ar), 101.6 (Ar), 105.7 (Ar), 106.1 (Ar), 107.4 (Ar), 117.4 (=CH<sub>2</sub>), 132.9 (=CH), 136.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 139.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 139.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 159.6 (Ar-O), 159.7 (Ar-O).

#### 4.10. Obtención del Macrociclo 2,8,14,20-tetrahexil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (111)

##### Metodología:

Se colocaron 5 g (44 mmol) de resorcinol (109) en 65 mL de etanol, agitando constantemente se adicionaron 5.7 mL (44 mmol) de n-hexaldehído (110). Posteriormente se adicionaron, gota a gota, 5 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 48 hrs. Posteriormente se agregaron 200 mL de agua destilada, obteniéndose un precipitado, el cual se filtro y se lavó con agua repetidas veces, el producto se secó a 140 °C para su sequedad total, obteniéndose 12.0 g (90.0%) de un polvo amarillo (Esquema 45). Análisis elemental teórico para  $C_{48}H_{64}O_8$ ; C: 74.93 %; H: 8.27 %, encontrado C: 74.97 %; H: 8.39 %.



##### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr) ( $cm^{-1}$ ): 3252, 2929, 2861, 1619, 1499, 1449, 1292, 1168.

UV/Vis (cloroformo) (nm): 244, 286.

$^1H$  RMN (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.88 (t, 3H,  $-CH_3$ ), 1.27 (m, 6H,  $-CH_2$ ), 2.15 (sa, 2H,  $-CH_2$ ), 4.22 (t, 1H,  $-CH$ ,  $J=7.8$  Hz), 6.29 (s, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 8.58 (s, 2H,  $-OH$ ).

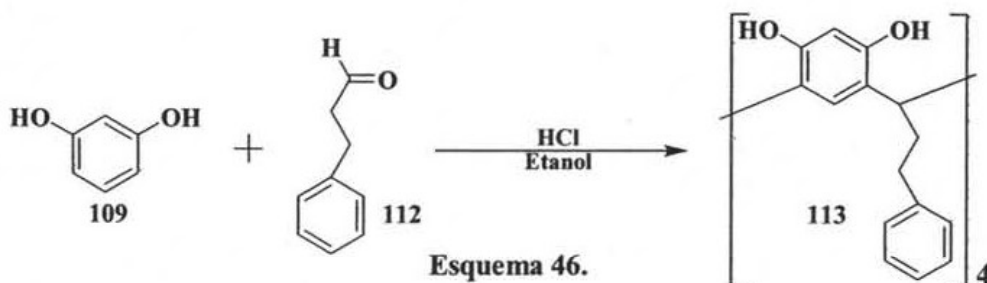
$^{13}C$  RMN (75 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 13.9 ( $-CH_3$ ), 22.5 ( $-CH_2$ ), 27.5 ( $-CH_2$ ), 31.7 ( $-CH_2$ ), 33.1 ( $-CH$ ), 103.3 (Ar-H), 123.0 (Ar-H), 124.1 ( $C_{ipso}$ ), 151.4 (O-Ar).

FAB $^+$ -Ms (m/z): 768 ( $M^+$ ).

#### 4.11. Obtención del Macrocielo 2,8,14,20-tetrapropilfenil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (113)

##### Metodología:

Se colocaron 5 g (44 mmol) de resorcinol (109) en 65 mL de etanol, en agitación constante se adicionaron 6.5 mL (44 mmol) de hidrocinaldehído (112). Posteriormente se adicionaron 5 mL de HCl concentrado gota a gota. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 24 hrs. Posteriormente se agregaron 200 mL de agua destilada, obteniéndose un precipitado, el cual se filtró y se lavó con agua repetidas veces. El producto de la reacción se secó a 140 °C para su sequedad total, obteniéndose 9.5 g (94.78 %) de un polvo amarillo (Esquema 46). Análisis elemental teórico para  $C_{60}H_{56}O_8$ ; C: 79.62 %; H: 6.24 %, encontrado C: 79.63 %; H: 6.25 %.



##### Datos Espectroscópicos:

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

UV/Vis (cloroformo) (nm): 244, 286.

$^1H$  RMN (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 2.57 (m, 2H,  $-CH_2$ ), 2.95 (m, 2H,  $-CH_2$ ), 4.36 (t, 1H,  $-CH$ ,  $J=7.2$  Hz), 6.26 (s, 1H, Ar-H), 7.16 (m, 5H, Ar-H), 7.71 (s, 1H, Ar-H), 8.55 (s, 2H,  $-OH$ )

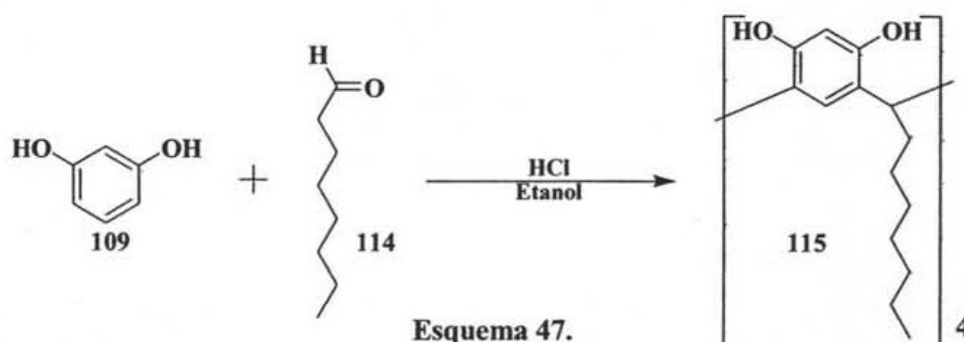
$^{13}C$  RMN (75 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 33.5 ( $-CH$ ), 34.6 ( $-CH_2$ ), 35.5 ( $-CH_2$ ), 102.9 (Ar-H), 123.7 (Ar-H), 124.6 (Ar), 126.0 ( $C_{ipso}$ ), 128.4 (Ar), 128.5 (Ar), 141.6 ( $C_{ipso}$ ), 150.6 (O-Ar), 150.8 (O-Ar)

FAB $^+$ -Ms (m/z): 904 ( $M^+$ ).

#### 4.12. Obtención del Macrociclo 2,8,14,20-tetraoctil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (115)

##### Metodología:

Se colocaron 5 g (44 mmol) de resorcinol (109) en 65 mL de etanol, en agitación constante se adicionaron 7.1 mL (44 mmol) de octilaldehído (114). Posteriormente se adicionaron 5 mL de HCl concentrado gota a gota. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 48 hrs, tiempo en el cual se observó la ausencia de uno de los reactantes. Posteriormente se agregaron 200 mL de agua destilada, obteniéndose un precipitado, el cual se filtró y se lavó con agua repetidas veces. El producto de la reacción se secó 140 °C para su sequedad total, obteniéndose 7.8 g (79.58%) de un polvo amarillo (Esquema 47). Análisis elemental teórico para  $C_{56}H_{80}O_8$ ; C: 76.33 %; H: 9.15 %, encontrado C: 76.30 %; H: 9.12 %.



##### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr) ( $cm^{-1}$ ): 3256, 2929, 2856, 1606, 1454, 1294.

UV/Vis (cloroformo) (nm): 244, 286.

$^1H$  RMN (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.87 (s, 3H,  $-CH_3$ ), 1.27 (m, 10H,  $-CH_2$ ), 2.28 (m, 2H,  $-CH_2$ ) 4.28 (t, 1H,  $-CH$ ,  $J= 8.1$  Hz), 6.23 (s, 1H, Ar-H), 7.51 (s, 1H, Ar-H), 8.60 (s, 2H,  $-OH$ ).

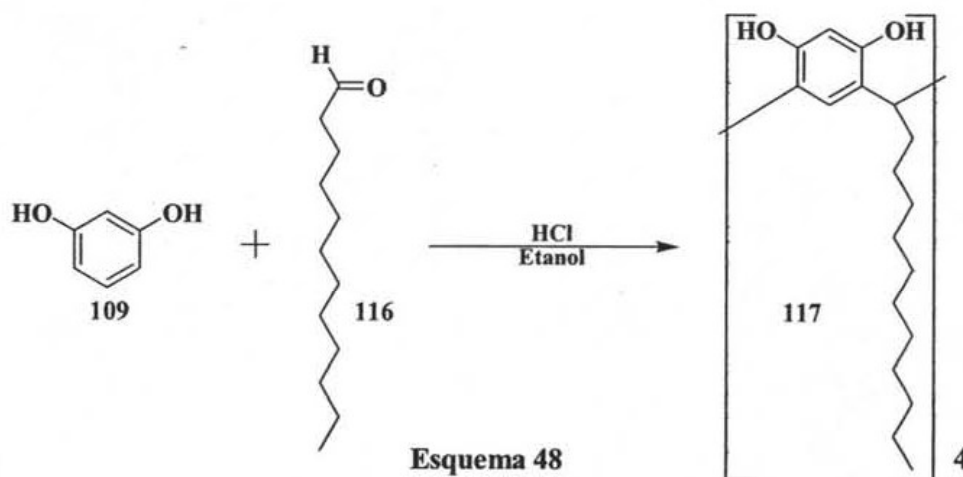
$^{13}C$  RMN (75 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 14.4 ( $-CH_3$ ), 23.3 ( $-CH_2$ ), 32.7 ( $-CH_2$ ), 34.3 ( $-CH$ ), 103.7 (Ar-H), 125.1 ( $C_{ipso}$ ), 125.2 (Ar-H), 152.6 (O-Ar).

FAB $^+$ -Ms (m/z): 880 ( $M^+$ ).

### 4.13. Obtención del macrociclo 2,8,14,20-tetraododecil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (117)

#### Metodología:

Se colocaron 5 g (44 mmol) de resorcinol (109) en 65 mL de etanol, agitando constantemente se adicionaron 9.6 mL (44 mmol) de dodecinaldehído (116). Posteriormente se adicionaron 5 mL de HCl concentrado gota a gota. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 48 hrs, tiempo en el cual se observó la ausencia de uno de los reactantes. Posteriormente se agregaron 200 mL de agua destilada, obteniéndose un precipitado, el cual se filtró y se lavó con agua repetidas veces, El producto de la reacción se secó a 140 °C para su sequedad total, obteniéndose 7.8 g (79.58%) de un polvo amarillo (Esquema 48). Análisis elemental teórico para  $C_{72}H_{112}O_8$ ; C: 78.21 %; H: 10.21 %, encontrado C: 78.21 %; H: 10.21 %.



#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr) ( $cm^{-1}$ ): 3256, 2929, 2856, 1606, 1454, 1294.

UV/Vis (cloroformo) (nm): 244, 286.

$^1H$  RMN (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.88 (t, 3H,  $-CH_3$ ,  $J = 6.9$  Hz), 1.25 (m, 18H,  $-CH_2$ ), 2.21 (m, 2H,  $-CH_2$ ), 4.30 (t, 1H,  $-CH$ ,  $J = 7.8$  Hz), 6.12 (s, 1H, Ar-H), 7.21 (s, 1H, Ar-H), 9.64 (s, 2H,  $-OH$ ).

$^{13}C$  RMN (75 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 14.0 ( $-CH_3$ ), 22.6 ( $-CH_2$ ), 28.0 ( $-CH_2$ ), 31.9 ( $-CH_2$ ), 33.0 ( $-CH_2$ ), 33.2 ( $-CH$ ), 102.6 (Ar-H), 123.8 (Ar-H), 124.8 ( $C_{ipso}$ ), 124.4 (Ar), 150.3 (O-Ar), 150.6 (O-Ar).

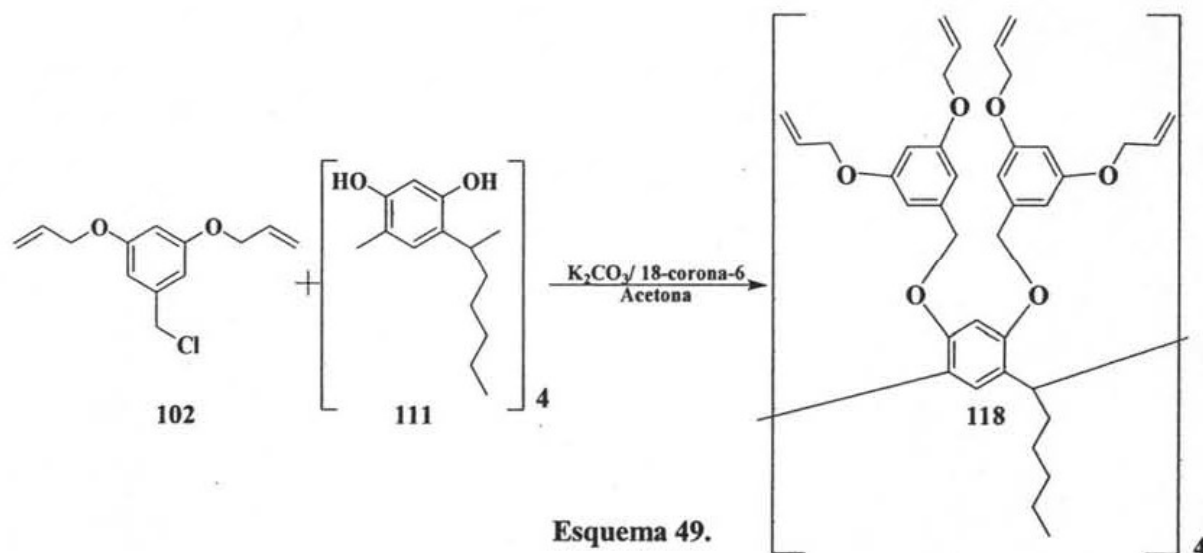
FAB $^+$ -Ms (m/z): 1104 ( $M^+$ ).



## 4.14. Obtención del Dendrímtero 118

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (6.28 mmol) del cloruro de 3,5-dialiloxibenzoilo (**102**), 0.50 g (0.65 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetrahexil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**111**), en 50 mL de acetona, se adicionaron 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 3 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se purificó en columna cromatográfica (sílica 70-230) utilizando como eluyente una mezcla 60:40 AcOEt-Hx. Obteniéndose 0.58 g (53.54 %) de un aceite altamente viscoso color rojo oscuro (**Esquema 49**). Análisis elemental teórico para  $C_{152}H_{176}O_{24}$ : C, 76.48%; H, 7.43%, encontrado C, 76.48%; H, 7.43%.



## Datos Espectroscópicos:

**IR** (película) ( $cm^{-1}$ ): 3082, 3016, 2954, 2928, 2861, 1598, 1497, 1456, 1424, 1378, 1295, 1167, 1053, 996, 926, 833, 757, 684.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 245, 283.

**Fluorescencia** ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 329.

**$^1H$  RMN** (200 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.88 (sa, 3H,  $-CH_3$ ), 1.25-1.31 (sa, 6H,  $-CH_2$ ), 2.10 (sa, 2H,  $-CH_2$ ), 4.27 (sa, 1H,  $-CH$ ), 4.49 (sa, 8H,  $O-CH_2$ ), 4.96 (sa, 4H,  $O-CH_2$ ), 5.20 (sa, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS} = 10.2$  Hz), 5.24 (s, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS} = 10.2$  Hz), 5.32 (sa, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS} = 17.2$  Hz), 5.40 (sa, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS} = 17.2$  Hz), 5.87-6.03 (m, 4H,  $=CH$ ), 6.28-6.62 (sa, 8H, Ar-H).

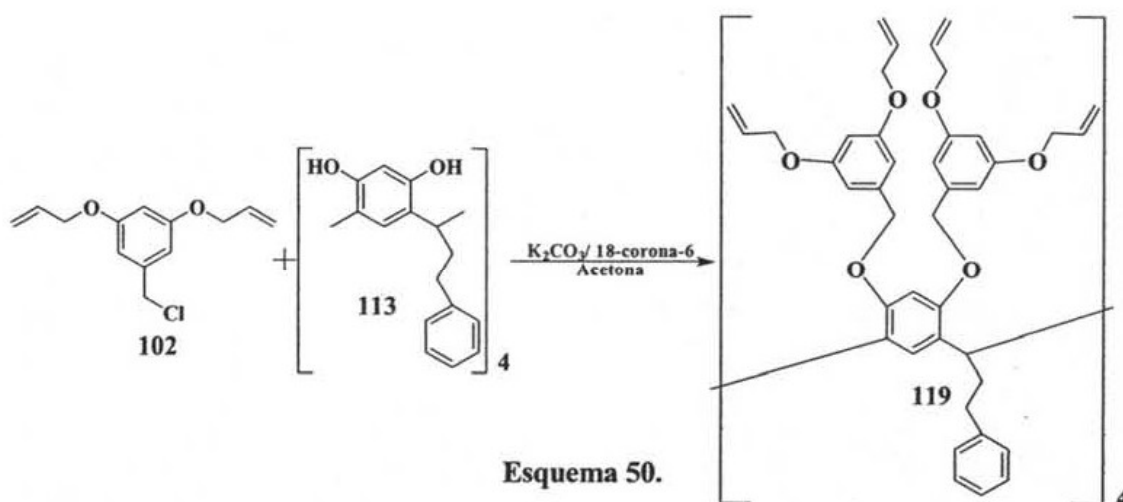
**$^{13}C$  RMN** (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 14.4 ( $-CH_3$ ), 23.3 ( $-CH_2$ ), 28.5 ( $-CH_2$ ), 32.7 ( $-CH_2$ ), 34.8 ( $-CH$ ), 35.5 ( $-CH_2$ ), 69.3 ( $-O-CH_2$ ), 71.1 ( $-O-CH_2$ ), 101.7 (Ar), 107.0 (Ar), 117.3 ( $=CH_2$ ), 126.1 (Ar), 127.5 ( $C_{ipso}$ ), 134.6 ( $=CH$ ), 140.4 ( $C_{ipso}$ ), 154.1 (C-O), 160.8 (Ar-O).

**MALDI-TOF-Ms** ( $Ms+Na$ ): 2409.

## 4.15. Obtención del Dendrímero 119

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (6.28 mmol) del cloruro de 3,5-dialiloxibenzoilo (**102**), 0.59 g (0.65 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetrapropilfenil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**113**), en 50 mL de acetona, se adicionaron 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 3 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.05 g (74.2%) de un aceite altamente viscoso color rojo oscuro (**Esquema 50**). Análisis elemental teórico para  $C_{164}H_{168}O_{24}$ : C, 78.07%; H, 6.71%, encontrado C, 78.07%; H, 6.71%



## Datos Espectroscópicos:

**IR** (película) ( $cm^{-1}$ ): 3082, 3023, 2980, 2931, 2865, 1598, 1496, 1454, 1423, 1379, 1362, 1294, 1166, 1098, 1053, 998, 927, 835, 754, 700.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 244, 284.

**Fluorescencia** ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 328.

**$^1H$  RMN** (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 2.51 (sa, 4H,  $-CH_2$ ), 4.46 (sa, 1H,  $-CH$ ), 4.53 (t, 8H,  $O-CH_2$   $J=1.5$  Hz), 4.94-5.07 (sa, 4H,  $O-CH_2$ ), 5.17 (t, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.20 (t, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.33 (t, 2H,  $O-CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.1$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.39 (s, 2H,  $=CH_2$   $J_{TRANS}=17.1$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.96-6.08 (m, 4H,  $=CH$ ), 6.47-6.51 (m, 2H, Ar-H), 6.63-6.77 (sa, 4H, Ar-H), 7.13 (sa, 5H, Ar-H).

**$^{13}C$  RMN** (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 34.6 ( $-CH$ ), 35.4 ( $-CH_2$ ), 38.2 ( $-CH_2$ ), 69.3 ( $-O-CH_2$ ), 71.1 ( $O-CH_2$ ), 102.1 (Ar), 107.1 (Ar), 117.4 ( $=CH_2$ ), 126.3 (Ar), 129.1 (Ar), 127.5 ( $C_{ipso}$ ), 134.5 ( $=CH$ ), 140.2 ( $C_{ipso}$ ), 143.4 ( $C_{ipso}$ ), 154.3 (Ar-O), 160.9 (Ar-O).

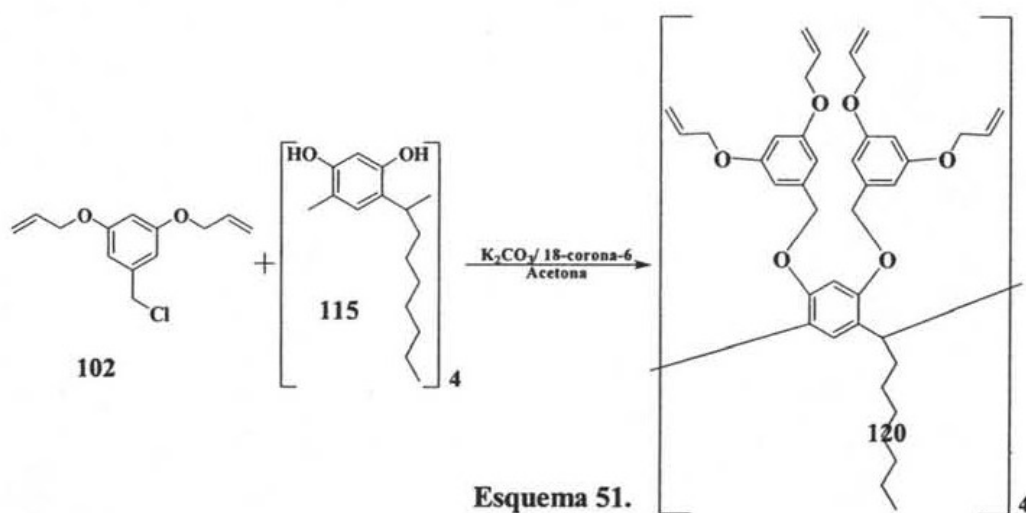
**MALDI-TOF-Ms** ( $M_s+Na$ ): 2546.

## 4.16. Obtención del Dendrímero 120

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (6.28 mmol) del cloruro de 3,5-dialiloxibenzoilo (**102**), 0.57 g (0.64 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetraoctil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**115**), en 50 mL de acetona, se adicionaron 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 4 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se purificó en columna cromatográfica (sílica 70-230) utilizando como eluyente una mezcla 50:50 Hex-AcOEt. Obteniéndose 0.64 g (39.5%) de un aceite altamente viscoso color rojo (**Esquema 51**). Análisis elemental teórico para  $C_{160}H_{192}O_{24}$ : C, 76.88%; H, 7.75%, encontrado C, 76.89%; H, 7.74%.

## Datos Espectroscópicos:



**IR** (película) ( $cm^{-1}$ ): 3082, 3017, 2925, 2856, 1597, 1498, 1455, 1422, 1379, 1295, 1167, 1102, 1045, 996, 926, 832.

**UV/Vis** (Cloroformo) (nm): 249, 278.

**Fluorescencia** ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 279, Emisión 329.

**$^1H$  RMN** (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.83 (t, 3H,  $-CH_3$ ), 1.24-1.29 (sa, 10H,  $-CH_2$ ), 1.95 (sa, 2H,  $-CH_2$ ), 4.47 (sa, 1H,  $-CH$ ), 4.54 (sa, 8H,  $O-CH_2$ ), 4.88 (sa, 4H,  $O-CH_2$ ), 5.21 (sa, 4H,  $=CH_2$ ), 5.39 (sa, 4H,  $=CH_2$ ), 6.01 (sa, 4H,  $=CH$ ), 6.45-6.66 (sa, 8H, Ar-H).

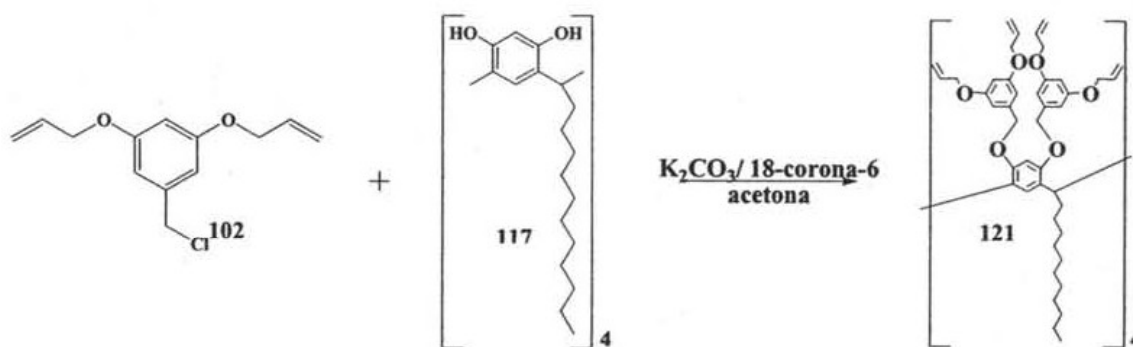
**$^{13}C$  RMN** (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 14.3 ( $-CH_3$ ), 23.3 ( $-CH_2$ ), 32.7 ( $-CH_2$ ), 36.0 ( $-CH$ ), 69.3 ( $-O-CH_2$ ), 71.5 ( $-O-CH_2$ ), 102.0 (Ar), 107.0 (Ar), 117.3 ( $=CH_2$ ), 126.2 (Ar), 127.4 ( $C_{ipso}$ ), 134.8 ( $=CH$ ), 141.4 ( $C_{ipso}$ ), 154.4 (Ar-O), 160.8 (Ar-O).

**MALDI-TOF-Ms** (Ms+Na): 2522.

## 4.17. Obtención del Dendrímero 121

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (6.28 mmol) del cloruro de 3,5-dialiloxibenzoilo (**102**), 0.72 g (0.65 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetradodecil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**117**), en 50 mL de acetona, se adicionaron 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 4 días, la reacción se monitoreo por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.35 g (76.5%) de un aceite altamente viscoso color anaranjado oscuro (**Esquema 52**). Análisis elemental teórico para  $C_{176}H_{224}O_{24}$ : C, 77.61%; H, 8.29%, encontrado C, 77.61%; H, 8.29%



Esquema 52.

## Datos Espectroscópicos:

**IR** (película) ( $cm^{-1}$ ): 3082, 3017, 2924, 2854, 1598, 1498, 1456, 1422, 1379, 1296, 1168, 1103, 1047, 995, 925, 831, 682.

**UV/Vis** (Cloroformo) (nm): 245, 282.

**Fluorescencia** ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 279, Emisión 329.

**$^1H$  RMN** (200 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.86 (sa, 3H,  $-CH_3$ ), 1.21 (sa, 18H,  $-CH_2$ ), 1.92 (sa, 2H,  $-CH_2$ ), 4.17 (sa, 1H,  $-CH$ ), 4.34 (d, 8H,  $O-CH_2$   $J=3.4$  Hz), 4.46 (d, 2H,  $O-CH_2$ ,  $J=5$  Hz), 4.70 (d, 2H,  $-O-CH_2$ ,  $J=6.6$  Hz), 5.19 (s, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz), 5.24 (s, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz), 5.29 (s, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.2$  Hz), 5.37 (s, 2H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.1$  Hz), 5.87-6.06 (m, 4H,  $=CH$ ,  $J_{CIS}=10.4$  Hz,  $J_{TRANS}=17.2$  Hz), 6.32 (sa, 5H, Ar-H), 6.38 (sa, 2H, Ar-H), 6.48 (sa, 1H, Ar-H).

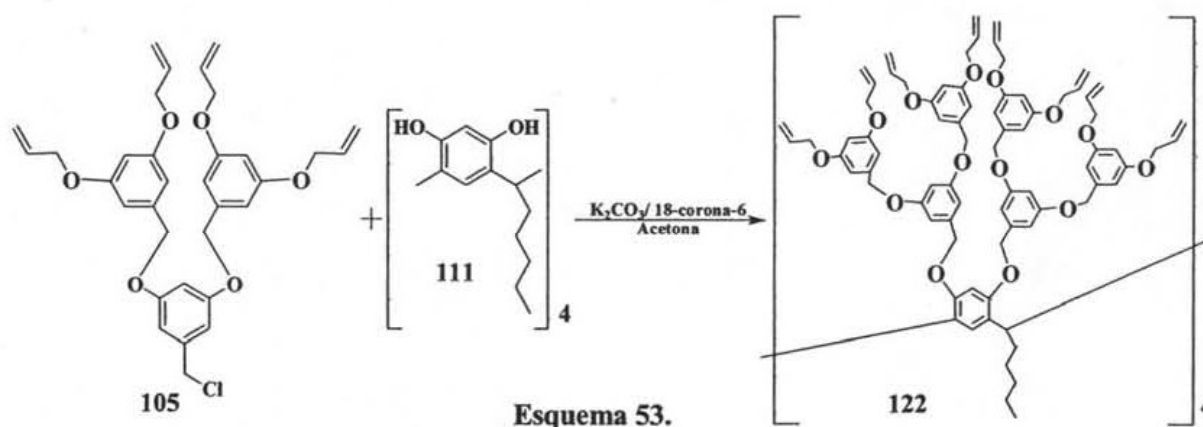
**$^{13}C$  RMN** (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 14.4 ( $-CH_3$ ), 23.4 ( $-CH_2$ ), 32.9 ( $-CH_2$ ), 69.2 ( $-O-CH_2$ ), 70.3 ( $-O-CH_2$ ), 100.5 (Ar), 101.6 (Ar), 106.9 (Ar), 117.3 ( $=CH_2$ ), 134.5 ( $=CH$ ), 140.4 ( $C_{ipso}$ ), 158.2 (Ar-O), 158.8 (Ar-O), 160.7 (Ar-O).

**MALDI-TOF-Ms** ( $Ms+Na$ ): 2732.

## 4.18. Obtención del Dendrímero 122

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (2.6 mmol) del cloruro de 3,5-di-[(3,5-dialiloxi) benzoiloxi]bencilo (105), 0.21 g (0.27 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetrahexil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (111), en 50 mL de acetona, se adicionaron 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 5 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.09 g (80.42 %) de un aceite altamente viscoso color rojo oscuro. Análisis elemental teórico para  $C_{324}H_{328}O_{56}$ : C, 75.23 %; H, 6.81%, encontrado C, 75.22 %; H, 6.80%. (Esquema 53)



## Datos Espectroscópicos:

**IR** (película) ( $cm^{-1}$ ): 3080, 3014, 2926, 2866.1596, 1495, 1425, 1375, 1318, 1295, 1161, 1050, 995, 925, 833, 756, 683, 666.

**UV/Vis** (Cloroformo) (nm): 245, 283.

**Fluorescencia** ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 330.

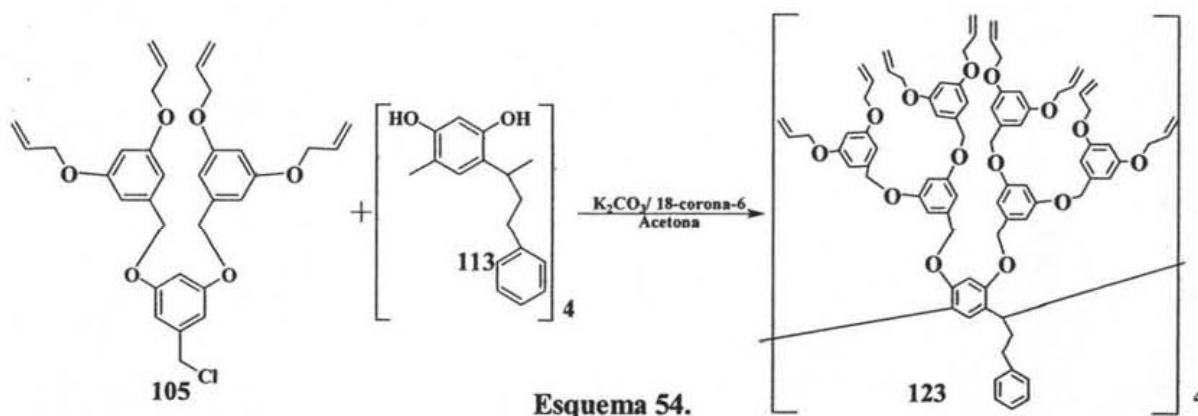
**$^1H$  RMN** (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.86 (t, 3H,  $-CH_3$ ,  $J = 6.6$  Hz), 1.24 (sa, 6H,  $-CH_2$ ), 1.97 (sa, 2H,  $-CH_2$ ), 4.28 (sa, 1H,  $-CH$ ), 4.37-4.48 (sa, 16H, O- $CH_2$ ), 4.52-4.54 (sa, 4H, O- $CH_2$ ), 4.79-5.01 (sa, 8H, O- $CH_2$ ), 5.19 (c, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS} = 10.5$  Hz,  $J = 3$  Hz), 5.22 (c, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS} = 10.5$  Hz,  $J = 3$  Hz), 5.33 (c, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS} = 17.4$  Hz,  $J = 1.8$  Hz), 5.39 (c, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS} = 17.4$  Hz), 5.95-6.082 (m, 8H,  $=CH$ ,  $J_{TRANS} = 16.8$  Hz,  $J_{CIS} = 10.5$  Hz), 6.37-6.77 (sa, 20H, Ar-H).

**$^{13}C$  RMN** (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 14.3 ( $CH_3$ ), 23.2 ( $-CH_2$ ), 32.6 ( $-CH_2$ ), 35.1 ( $-CH_2$ ), 37.1 ( $-CH$ ), 69.2 ( $-O-CH_2$ ), 71.3 ( $-O-CH_2$ ), 99.8 (Ar), 101.0 (Ar), 106.7 (Ar), 117.3 ( $=CH_2$ ), 126.9 (Ar), 134.6 ( $=CH$ ), 141.1 ( $C_{ipso}$ ), 156.0 (Ar-O), 160.5 (Ar-O).

## 4.19. Obtención del Dendrímero 123

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (2.6 mmol) del cloruro de 3,5-di-[(3,5-dialiloxi) benzoiloxi]bencilo (**105**), 0.25 g (0.27 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetrapropilfenil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**113**), en 50 mL de acetona, se adicionó 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 7 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.06g (74.2 %) de un aceite altamente viscoso color anaranjado oscuro. Análisis elemental teórico para  $C_{324}H_{328}O_{56}$ : C, 76.00 %; H, 6.44%, encontrado C, 76.03 %; H, 6.46% (Esquema 54).



## Datos Espectroscópicos:

IR (película) ( $cm^{-1}$ ): 3443, 3082, 3021, 2920, 2866, 1596, 1497, 1452, 1423, 1376, 1296, 1167, 1105, 1052, 927, 833, 754, 683.

UV/Vis (Cloroformo) (nm): 244, 284.

Fluorescencia ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 331.

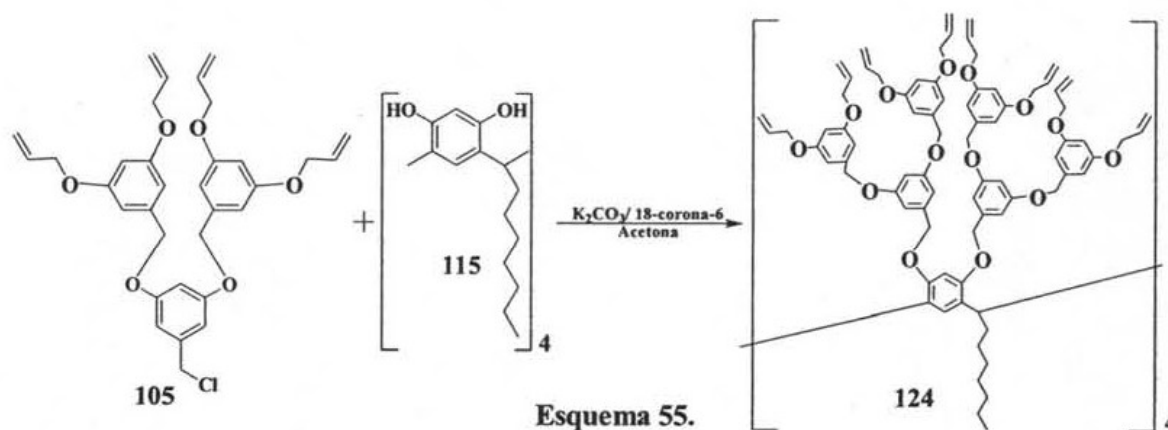
$^1H$  RMN (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 2.30 (sa, 2H,  $-CH_2$ ), 2.58 (sa, 2H,  $-CH_2$ ), 4.42-4.49 (sa, 17H,  $-CH$ ,  $O-CH_2$ ), 4.53-4.56 (sa, 4H,  $O-CH_2$ ), 4.80-5.04 (sa, 8H,  $O-CH_2$ ), 5.16-5.25 (sa, 8H,  $=CH_2$ ), 5.31-5.43 (sa, 8H,  $=CH_2$ ), 6.04 (m, 8H,  $=CH$ ), 6.41 (sa, 7H, Ar-H), 6.55-6.77 (sa, 12H, Ar-H), 7.02-7.08 (sa, 6H, Ar-H).

$^{13}C$  RMN (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 35.7 ( $-CH_2$ ), 38.6 ( $-CH_2$ ), 69.3 ( $-O-CH_2$ ), 70.3 ( $-O-CH_2$ ), 101.7 (Ar), 107.0 (Ar), 117.3 ( $=CH_2$ ), 126.1 (Ar), 129.0 (Ar), 134.5 ( $=CH$ ), 140.5 ( $C_{ipso}$ ), 143.7 ( $C_{ipso}$ ), 160.7 (Ar-O).

## 4.20. Obtención del Dendrímtero 124

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (2.6 mmol) del cloruro de 3,5-di-[(3,5-dialiloxi) benzoiloxi]bencilo (105), 0.24 g (0.27 mmol) g del macrociclo 2,8,14,20-tetraoctil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (115), en 50 mL de acetona, se adicionó 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 7 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.23 g (89.13 %) de un aceite altamente viscoso color rojo oscuro. Análisis elemental teórico para  $C_{320}H_{352}O_{56}$ : C, 75.45%; H, 6.96%, encontrado C, 75.45%; H, 6.96%. (Esquema 55)



## Datos Espectroscópicos:

IR (película) ( $cm^{-1}$ ): 3082, 3017, 2925, 2858, 1597, 11452, 1423, 1376, 1319, 1296, 1168, 1052, 995, 927, 832, 753, 723, 683.

UV/Vis (Cloroformo) (nm): 243, 283.

Fluorescencia ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 328.

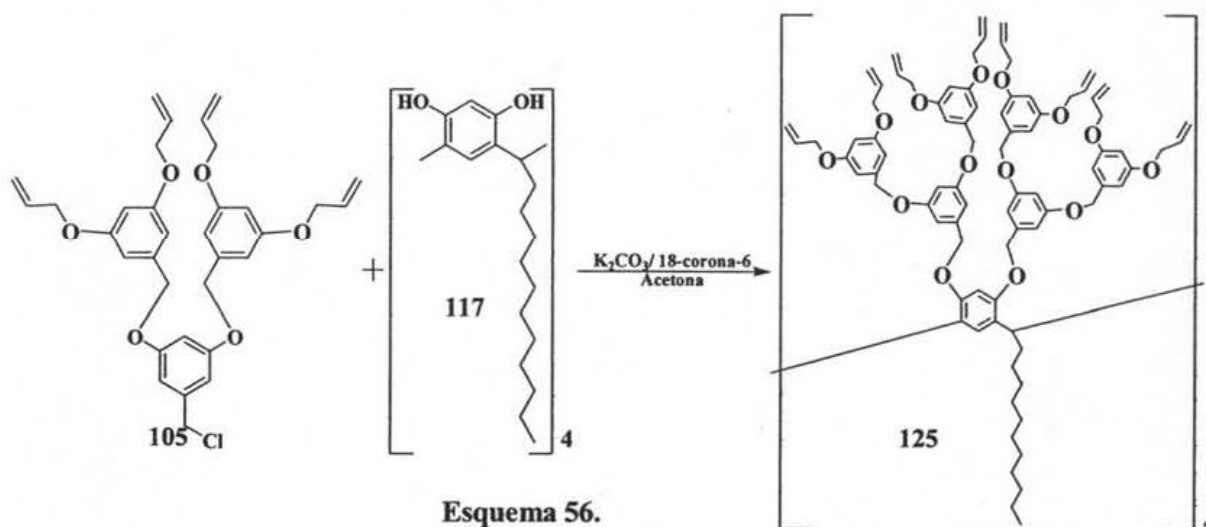
$^1H$  RMN (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.74-0.89 (sa, 3H,  $-CH_3$ ), 1.12-1.16 (sa, 10H,  $-CH_2$ ), 1.96 (sa, 2H,  $-CH_2$ ), 4.44-4.52 (sa, 17H,  $-CH$ ,  $O-CH_2$ ), 4.80-5.02 (sa, 12H,  $O-CH_2$ ), 5.16 (t, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=0.9$  Hz), 5.28 (t, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=0.9$  Hz), 5.32 (t, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.4$  Hz,  $J=1.8$  Hz), 5.37 (t, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.4$  Hz,  $J=1.8$  Hz), 5.93-6.07 (m, 8H,  $=CH$ ), 6.42 – 6.79 (sa, 20H, Ar-H).

$^{13}C$  RMN (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 14.3 ( $-CH_3$ ), 23.3 ( $-CH_2$ ), 32.7 ( $-CH_2$ ), 36.0 ( $-CH$ ), 69.5 ( $-O-CH_2$ ), 71.5 ( $-O-CH_2$ ), 102.0 (Ar), 107.0 (Ar), 117.3 ( $=CH_2$ ), 127.4 (Ar), 134.8 ( $=CH$ ), 141.4 ( $C_{ipso}$ ), 160.7 (Ar-O).

## 4.21. Obtención del Dendrímtero 125

## Metodología:

Se colocaron de 1.5 g (2.6 mmol) del cloruro de 3,5-di-[(3,5-dialililoxi)benzoiloxi]bencilo (**105**), 0.30 g (0.27 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetradodecil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**117**), en 50 mL de acetona, se adicionó 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 7 días, la reacción se monitoreo por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.01 g (70.53 %) de un aceite altamente viscoso color rojo oscuro (**Esquema 56**). Análisis elemental teórico para  $C_{336}H_{384}O_{56}$ : C, 75.88%; H, 7.28%, encontrado C, 75.87%; H, 7.27%.



## Datos Espectroscópicos:

IR (película) ( $cm^{-1}$ ): 3080, 2924, 2856, 1596, 1453, 1374, 1318, 1296, 1166, 1052, 995, 926, 833, 683.

UV/Vis (nm): 244, 283.

Fluorescencia ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 279, Emisión 328.

$^1H$  RMN (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.88 (sa, 3H,  $-CH_3$ ), 1.25 (sa, 20H,  $-CH_2$ ), 4.43-4.62 (sa, 15H,  $-CH$ ,  $-O-CH_2$ ), 5.05-4.50 (d, 12H,  $-O-CH_2$ ,  $J=4.4$  Hz), 4.95 (s, 12H,  $-O-CH_2$ ), 5.23 (s, 4H,  $=CH_2$ ), 5.28 (s, 4H,  $=CH_2$ ), 5.34 (s, 4H,  $=CH_2$ ), 5.43 (s, 4H,  $=CH_2$ ), 5.94-6.13 (m, 8H,  $=CH$ ), 6.29 - 6.44 (sa, 4H, Ar-H), 6.58 (sa, 16H, Ar-H.)

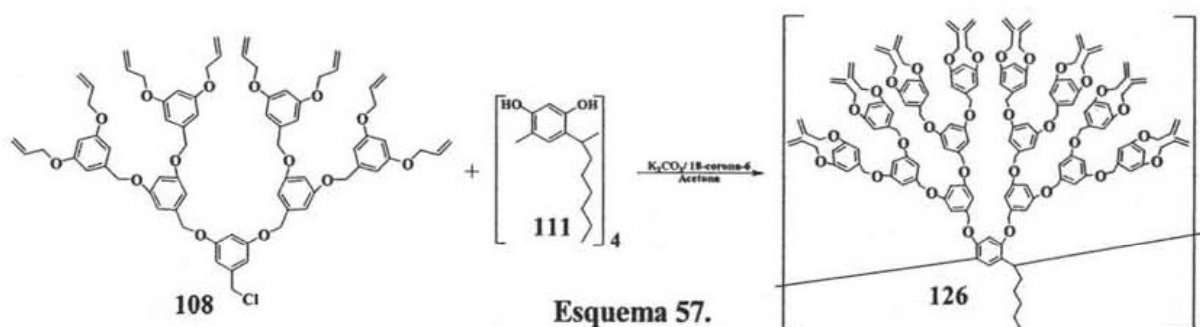
$^{13}C$  RMN (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 14.3 ( $-CH_3$ ), 23.3 ( $-CH_2$ ), 32.6 ( $-CH_2$ ), 32.6 ( $-CH_2$ ), 69.3 ( $-O-CH_2$ ), 69.6 ( $-O-CH_2$ ), 70.4 ( $-O-CH_2$ ), 101.6 (Ar), 101.7 (Ar), 102.6 (Ar), 102.7 (Ar), 106.9 (Ar), 107.0 (Ar), 114.7 ( $=CH_2$ ), 116.9 ( $=CH_2$ ), 117.3 ( $=CH_2$ ), 134.5 ( $=CH$ ), 137.6 ( $=CH$ ), 140.4 ( $C_{ipso}$ ), 158.2 (Ar-O), 158.8 (Ar-O), 160.7 (Ar-O).



## 4.22. Obtención del Dendrímero 126

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (1.2 mmol) del cloruro de 3,5-di(3,5-di(3,5-di(aliloxi)benciloxi)benciloxi)Bencilo y 0.10 g (0.12 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetrahexil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol, en 20 mL de acetona, se adicionan 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 9 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.13 g (83.27%) de un aceite altamente viscoso color rojo oscuro (**Esquema 57**). Análisis elemental teórico para  $C_{640}H_{672}O_{120}$ : C, 74.62%; H, 6.50%, encontrado C, 74.62%; H, 6.50%.



## Datos Espectroscópicos:

**IR** (película) ( $cm^{-1}$ ): 3081, 2923, 2867, 1597, 1451, 1374, 1319, 1296, 1166, 1051, 995, 927, 833, 682.

**UV/Vis** (Cloroformo)(nm): 245, 282.

**Fluorescencia** ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 330.

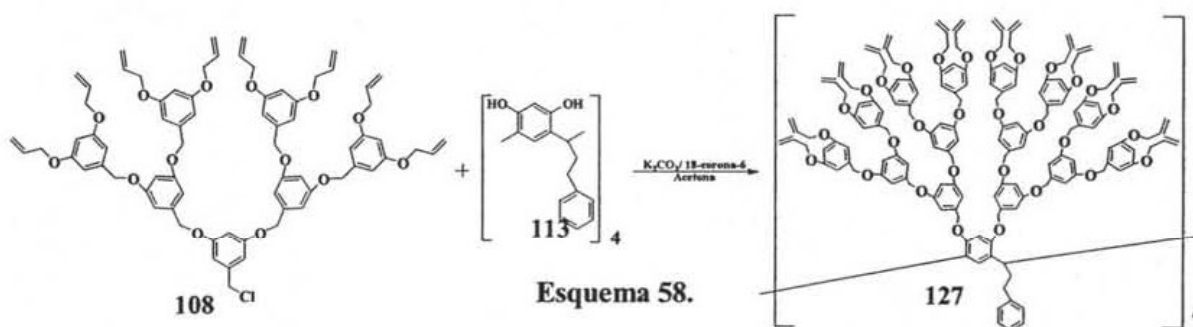
**$^1H$  RMN** (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.86 (sa, 3H,  $-CH_3$ ), 1.19-1.28 (sa, 8H,  $-CH_2$ ), 4.44-4.55 (sa, 33H,  $-CH$ ,  $-O-CH_2$ ), 4.85-5.02 (sa, 28H,  $-O-CH_2$ ), 5.19 (t, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.23 (t, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.36 (t, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.1$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.42 (t, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.1$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.97-6.10 (m, 16H,  $=CH$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J_{TRANS}=17.4$ ), 6.3 – 6.73 (sa, 44H, Ar-H).

**$^{13}C$  RMN** (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 14.6 ( $-CH_3$ ), 23.4 ( $-CH_2$ ), 32.9 ( $-CH_2$ ), 69.3 ( $-O-CH_2$ ), 71.3 ( $-O-CH_2$ ), 100.7 (Ar), 101.7 (Ar), 102.1 (Ar), 107.0 (Ar), 117.4 ( $=CH_2$ ), 134.5 ( $=CH$ ), 137.7 ( $C_{ipso}$ ), 140.5 ( $C_{ipso}$ ), 160.7 (O-Ar).

## 4.23. Obtención del Dendrímtero 127

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (1.2 mmol) del cloruro de 3,5-di(3,5-di(3,5-di(aliloxi)benciloxi)benciloxi)Bencilo (**108**) y 0.10 g (0.10 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetrapropilfenil [14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**113**), en 20 mL de acetona, se adicionan 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 9 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.12 g (91.05 %) de un aceite altamente viscoso color café oscuro. Análisis elemental teórico para  $C_{644}H_{648}O_{120}$ : C, 75.04 %; H, 6.34 %, encontrado C, 75.04 %; H, 6.34 % . (**Esquema 58**)



## Datos Espectroscópicos:

**IR** (película) ( $cm^{-1}$ ): 3081, 3018, 2923, 2868, 1597, 1451, 1375, 1319, 1296, 1167, 1052, 995, 927, 833, 756, 682.

**UV/Vis** (nm): 246, 282.

**Fluorescencia** ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 331.

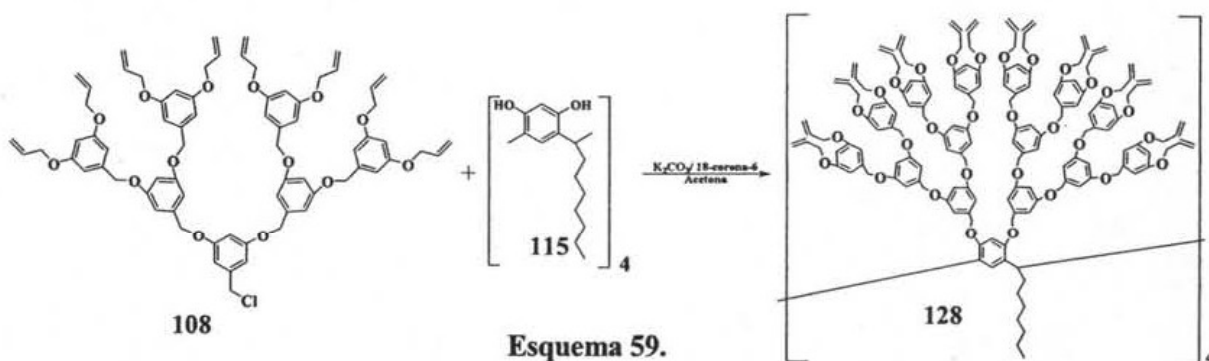
**$^1H$  RMN** (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 2.30-2.43 (sa, 4H,  $-CH_2$ ), 4.46-4.54 (sa, 33H,  $-CH$ ,  $-O-CH_2$ ,  $J=1.5$  Hz), 4.89-5.02 (sa, 28H,  $-O-CH_2$ ), 5.19 (c, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.23 (c, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.36 (c, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.4$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.41 (c, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.4$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.97-6.10 (m, 16H,  $=CH$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J_{TRANS}=17.1$ ), 6.43-6.73 (sa, 44H, Ar-H), 7.18 (m, 5H, Ar-H).

**$^{13}C$  RMN** (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 69.3 ( $-O-CH_2$ ), 70.3 ( $-O-CH_2$ ), 100.5 (Ar), 101.6 (Ar), 102.1 (Ar), 107.0 (Ar), 117.4 ( $=CH_2$ ), 129.0 (Ar), 134.5 ( $=CH$ ), 137.7 ( $C_{ipso}$ ), 140.4 ( $C_{ipso}$ ), 160.7 (O-Ar).

## 4.24. Obtención del Dendrímtero 128

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (1.2 mmol) del cloruro de 3,5-di(3,5-di(3,5-di(aliloxi)benciloxi)benciloxi)Bencilo (**108**) y 0.11 g (0.12 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetraoctil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**115**), en 20 mL de acetona, se adicionan 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 9 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.03 g (81.74 %) de un aceite altamente viscoso color café oscuro (**Esquema 59**). Análisis elemental teórico para  $C_{640}H_{672}O_{120}$ : C, 74.74 %; H, 6.59 %, encontrado C, 74.74 %; H, 6.59 %.



## Datos Espectroscópicos:

**IR** (película) ( $cm^{-1}$ ): 3081, 3017, 2924, 2860, 1597, 1452, 1375, 1319, 1296, 1167, 1052, 995, 927, 833, 755, 683.

**UV/Vis** (nm): 244, 282.

**Fluorescencia** ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 280, Emisión 328.

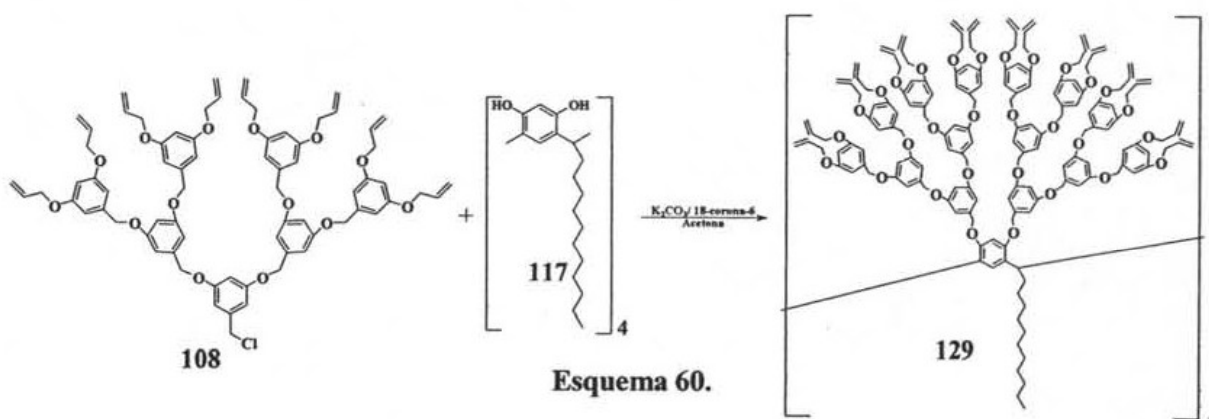
**$^1H$  RMN** (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.85 (sa, 3H,  $-CH_3$ ), 1.19-1.25 (sa, 12H,  $-CH_2$ ), 4.44-4.55 (sa, 33H,  $-CH$ ,  $-O-CH_2$ ), 4.85-5.05 (sa, 28H,  $-O-CH_2$ ), 5.20 (c, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.23 (c, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.35 (c, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.1$  Hz,  $J=1.8$  Hz), 5.41 (t, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.1$  Hz,  $J=1.8$  Hz), 5.97-6.10 (m, 16H,  $=CH$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J_{TRANS}=17.4$ ), 6.42 - 6.73 (sa, 44H, Ar-H).

**$^{13}C$  RMN** (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 23.3 ( $-CH_2$ ), 32.9 ( $-CH_2$ ), 69.3 ( $-O-CH_2$ ), 70.3 ( $-O-CH_2$ ), 100.5 (Ar), 101.6 (Ar), 102.1 (Ar), 106.9 (Ar), 117.4 ( $=CH_2$ ), 134.5 ( $=CH$ ), 137.5 ( $C_{ipso}$ ), 140.4 ( $C_{ipso}$ ), 160.7 (O-Ar).

## 4.25. Obtención del Dendrímtero 129

## Metodología:

Se colocaron 1.5 g (1.2 mmol) del cloruro de 3,5-di(3,5-di(3,5-di(aliloxi)benciloxi)benciloxi)Bencilo (**108**) y 0.14 g (0.12 mmol) del macrociclo 2,8,14,20-tetraoctil[14]metaciclofan-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (**117**), en 20 mL de acetona, se adicionan 2.5 g de  $K_2CO_3$  (18.12 mmol) y éter 18-corona-6, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 9 días, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes, se paró la reacción. Se evaporó el disolvente obteniéndose un aceite, el cual se lavó con Hx en repetidas veces, posteriormente se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se precipitó en MeOH. Obteniéndose 1.13 g (86.35 %) de un aceite altamente viscoso color café oscuro (**Esquema 60**). Análisis elemental teórico para  $C_{656}H_{704}O_{120}$ : C, 74.98 %; H, 6.75 %, encontrado C, 74.98 %; H, 6.75 %.



## Datos Espectroscópicos:

**IR** (película) ( $cm^{-1}$ ): 3081, 3016, 2924, 2866, 1597, 1451, 1374, 1319, 1296, 1166, 1051, 995, 927, 833, 756, 683.

**UV/Vis** (nm): 245, 282.

**Fluorescencia** ( $CH_2Cl_2$ ) (nm): Excitación 279, Emisión 328.

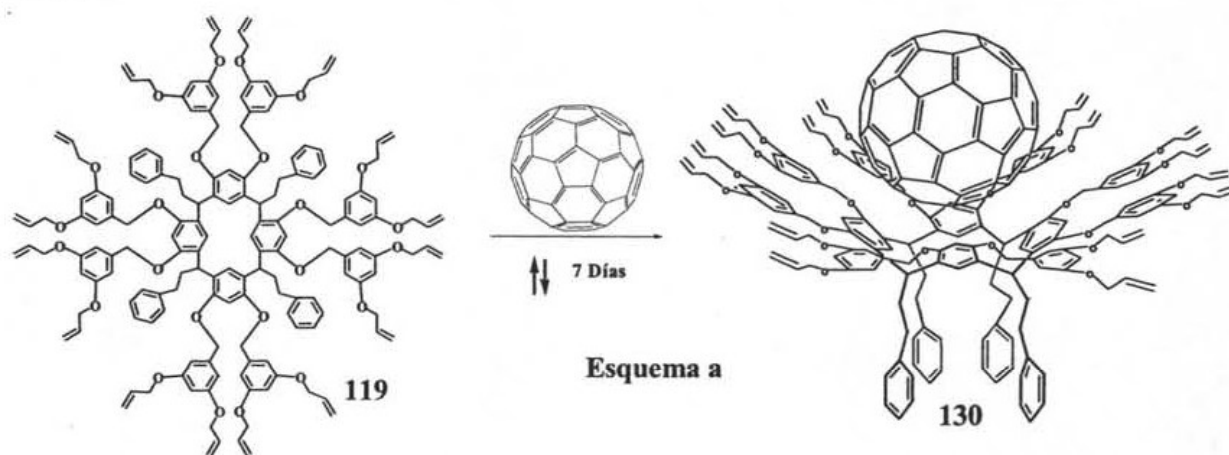
**$^1H$  RMN** (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.87 (sa, 3H,  $-CH_3$ ), 1.09-1.27 (sa, 20H,  $-CH_2$ ), 4.43-4.54 (sa, 33H,  $-CH$ ,  $-O-CH_2$ ), 4.85-5.02 (sa, 28H,  $-O-CH_2$ ), 5.19 (t, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.4$  Hz), 5.23 (t, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.35 (t, 8H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.0$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.41 (t, 4H,  $=CH_2$ ,  $J_{TRANS}=17.0$  Hz,  $J=1.5$  Hz), 5.97-6.10 (m, 16H,  $=CH$ ,  $J_{CIS}=10.5$  Hz,  $J_{TRANS}=17.3$ ), 6.40 – 6.73 (sa, 44H, Ar-H).

**$^{13}C$  RMN** (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 14.5 ( $-CH_3$ ), 23.3 ( $-CH_2$ ), 32.8 ( $-CH_2$ ), 69.3 ( $-O-CH_2$ ), 70.3 ( $-O-CH_2$ ), 101.6 (Ar), 102.0 (Ar), 107.0 (Ar), 117.4 ( $=CH_2$ ), 134.5 ( $=CH$ ), 137.7 ( $C_{ipso}$ ), 140.5 (O-Ar), 160.7 (O-Ar).

## 4.26. Complejo Supramolecular 130

## Metodología:

A una solución de 100 mg (0.13 mmol) fulereno  $C_{60}$  en 100 mL de benceno se adicionó 350 mg (0.13 mmol) del dendrímero **119** (Esquema a), la mezcla de reacción se colocó a reflujo y en agitación constante por 7 días, la reacción se monitoreó constantemente, observándose la formación de un precipitado de color café y cuando la mezcla de reacción perdió el color púrpura del fulereno, se paró la reacción. Se enfrió la mezcla reaccionante y se filtró. Obteniéndose 157 mg de un sólido de color café, complejo supramolecular **130**, con un rendimiento del 35 %. Análisis elemental teórico para  $C_{224}H_{118}O_{24}$ : C, 82.94 %; H, 5.22 %, encontrado C, 83.02 %; H, 5.54%.



## Datos Espectroscópicos:

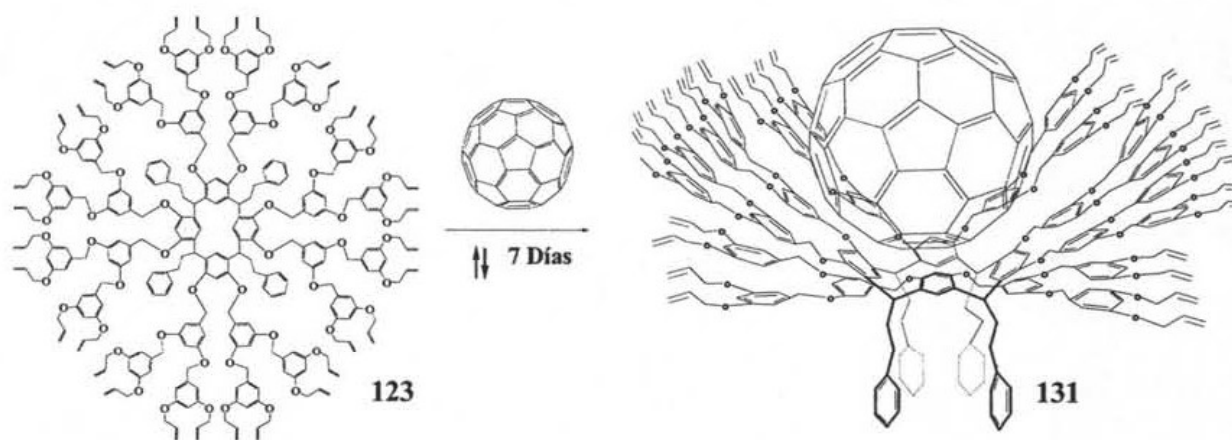
IR (Película) ( $cm^{-1}$ ): 3080, 2924, 2856, 1596, 1453, 1374, 1318, 1296, 1166, 1052, 995, 926, 833, 683.

$^{13}CP\text{-MAS RMN}$  (125 MHz, Sólido),  $\delta$  (ppm): 33.67 ( $CH_2$ ), 46.28 ( $Ar\text{-}CH_2\text{-}O$ ), 78.46 ( $O\text{-}CH_2$ ), 109.60 (Ar), 122.60 (Ar), 128.82 (Ar), 134.65 (Ar), 143.39 (Ar, Fulereno), 148.98 ( $Ar_{ipso}$ ), 161.36 ( $C_{Ar}\text{-}O$ ).

## 4.26. Complejo Supramolecular 130

## Metodología:

A una solución de 100 mg (0.13 mmol) fulereno  $C_{60}$  en 100 mL de benceno se adicionó 710 mg (0.13 mmol) del dendrímero **119** (Esquema b), la mezcla de reacción se colocó a reflujo y en agitación constante por 7 días, la reacción se monitoreó constantemente, observándose la formación de un precipitado de color café y cuando la mezcla de reacción perdió el color púrpura del fulereno, se paró la reacción. Se enfrió la mezcla reaccionante y se filtró. Obteniéndose 324 mg de un sólido de color café, complejo supramolecular **130**, con un rendimiento del 40 %. Análisis elemental teórico para  $C_{384}H_{328}O_{56}$ : C, 78.99%; H, 5.66 %, encontrado C, 79.03%; H, 5.76%.



Esquema b.

## Datos Espectroscópicos:

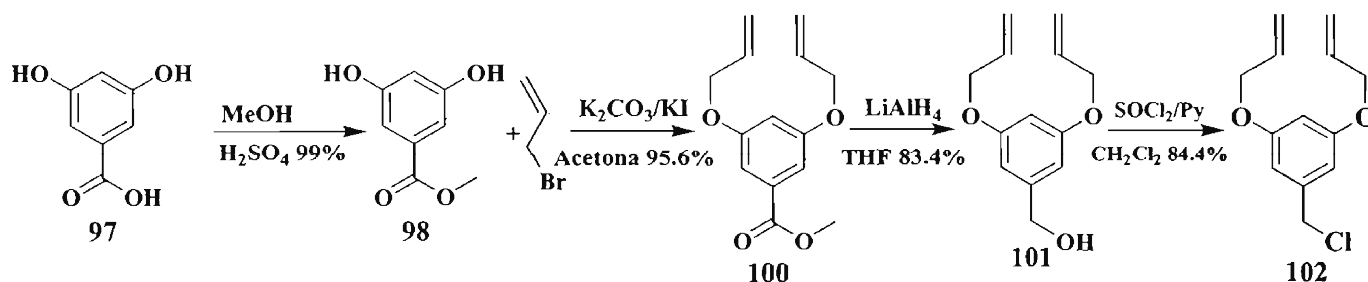
IR (Película) ( $cm^{-1}$ ): 3448, 2917, 1630, 1424, 1155, 1006, 670, 573, 523.

$^{13}CP\text{-MAS RMN}$  (125 MHz, Sólido),  $\delta$  (ppm): 33.67 ( $CH_2$ ), 46.28 ( $Ar\text{-}CH_2\text{-}O$ ), 78.46 ( $O\text{-}CH_2$ ), 109.60 (Ar), 122.60 (Ar), 128.82 (Ar), 134.65 (Ar), 143.39 (Ar, Fulereno), 148.98 ( $Ar_{ipso}$ ), 161.36  $C_{Ar}\text{-}O$ .

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. Síntesis de Dendrones de Primera Generación

De acuerdo con la metodología de Fréchet (método convergente) para la síntesis de los dendrímeros, se procedió, como punto de inicio, a la síntesis de los dendrones a partir del ácido 3,5-dihidroxibenzoico y finalizando con la obtención del monómero activado de primera generación, tal y como se muestra en el **Esquema 61**.

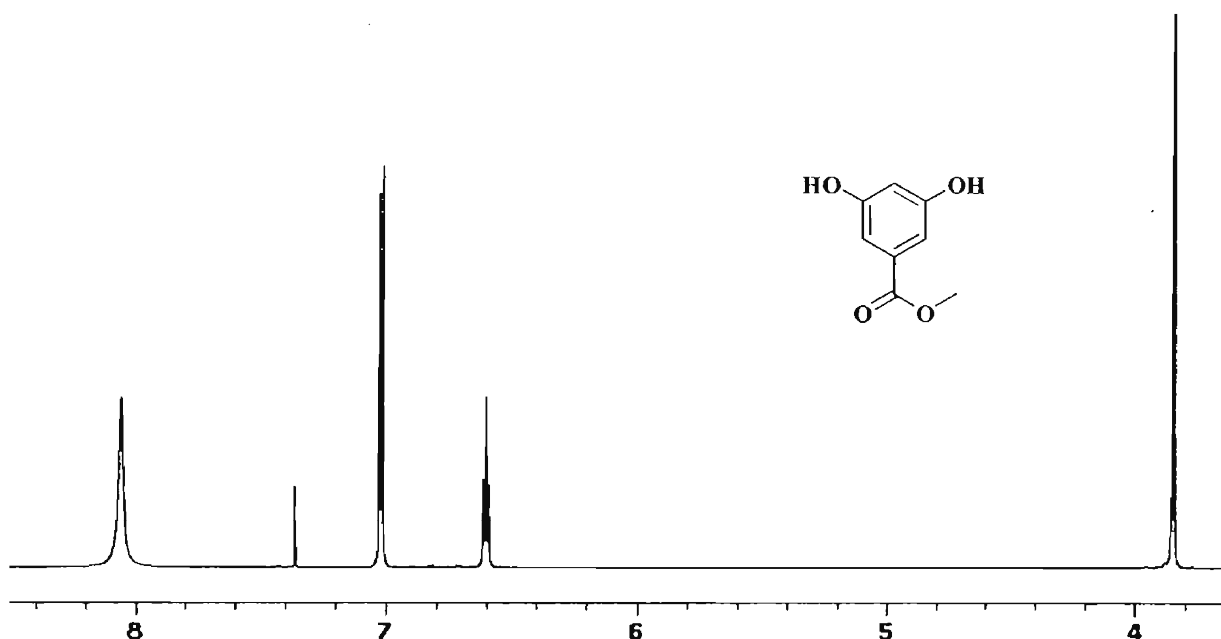


**Esquema 61.** Metodología sintética para la obtención del dendrón de primera generación.

#### 5.1.1. Síntesis del Compuesto 98.

El 3,5-dihidroxibenzoato de metilo **98** se obtuvo a partir del ácido 3,5-dihidroxibenzoico por medio de una reacción de esterificación con MeOH en presencia de cantidades catalíticas de ácido sulfúrico concentrado. Obteniéndose un rendimiento del 99.9 % en forma de un polvo blanco.

El compuesto **98** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ), el espectro se muestra en la **Figura 7** y en donde se observa un singulete a 3.82 ppm correspondiente a los protones del grupo metoxilo. Un triplete a 6.58 ppm, con constante de acoplamiento  $J=1.9$  Hz que integró para un hidrógeno y corresponde al protón del anillo aromático

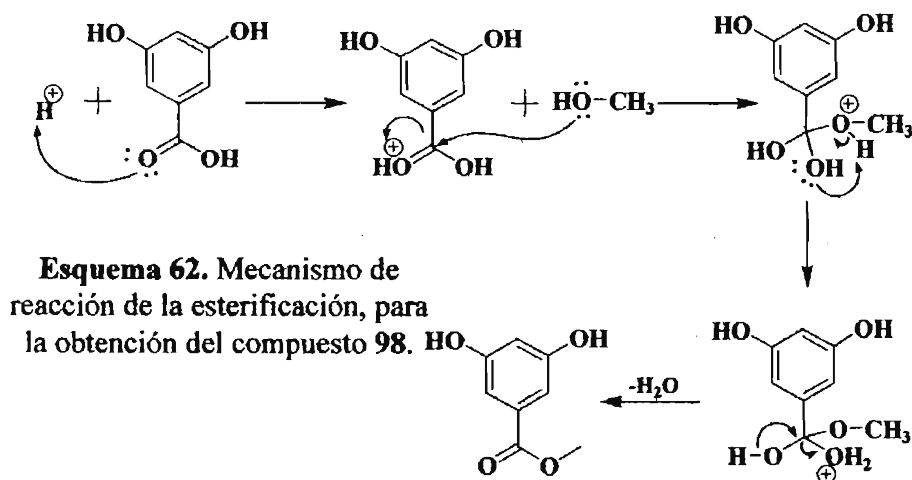


**Figura 7.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **98**.

ubicado en la posición *orto* a los grupos hidroxilo. De igual forma otro doblete a 7.00 ppm correspondiente a los dos protones restantes del anillo aromático. Finalmente podemos observar un singulete a 8.65 ppm correspondiente a los protones de los hidroxilos fenólicos.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono trece ( $^{13}\text{C}$  RMN) la señal más importante se observó a 52.3 ppm correspondiente al carbono del metoxilo. El compuesto **98** fue caracterizado por espectrometría de masas y en el espectro se observó el ion molecular a 168 m/z correspondiente al peso molecular del compuesto.

El mecanismo de reacción propuesto para la esterificación se presenta en el **Esquema 62**. Inicialmente ocurre una reacción ácido-base entre el protón del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el oxígeno del carbonilo, Después, ocurre el ataque del oxígeno del metanol al carbono del grupo carbonilo, desplazando el doble enlace hacia el oxígeno, el cual recupera su electrón. Por último, la abstracción del protón del metanol por el grupo hidroxilo del ácido conlleva a la ruptura del enlace H-O, formado primeramente, formando un enlace doble con el carbono y expulsando al hidroxilo en forma de agua.



### 5.1.2. Síntesis del Compuesto **100**.

La siguiente etapa de la síntesis de los dendrones fue una reacción de O-alilación sobre los grupos hidroxilos fenólicos. Al hacer reaccionar el compuesto **98** con el bromuro de alilo, en presencia de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y KI en acetona, obteniéndose un aceite amarillo correspondiente al compuesto **100**.

Las señales más importantes que se observaron en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  fueron tres cuartetos a 5.27, 5.32, 5.37 y 5.46 ppm respectivamente que corresponden a los grupos  $\text{O}-\text{CH}_2$  de la cadena alílica, en las dos primeras señales se observó una constata de acoplamiento de 10.6 Hz



correspondientes a un acoplamiento *cis*, mientras que para las otras dos señales restantes se observó una constante de acoplamiento de 17.2 Hz correspondiente a un acoplamiento *trans*. Otra señal importante que se observó fue un multiplete a 6.04 ppm el cual corresponde a =CH alílicos. En el espectro de masas se observó un pico a 248 m/z correspondiente al peso molecular.

De igual manera fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 8), en donde se puede observar una señal a 52.1 ppm correspondiente al carbono del grupo metoxilo, una señal a 68.9 ppm que corresponde al metileno base de oxígeno de la cadena alílica. De igual manera, se observan dos señales a 107.0 y 108.0 ppm correspondientes al carbono *orto* a los grupos aliloxi y los dos carbonos *orto* al grupo benzoato. Una señal 117.7 asignada al carbono alílico =CH<sub>2</sub>, otra señal se observa a 131.8 ppm correspondiente al carbono ipso, a 132.7 ppm se observa la señal asignada al carbono =CH alílico, de igual manera se observan las señales correspondientes a carbonos base de oxígeno a 159.4 ppm y el carbono del carbonilo a 166.6 ppm.

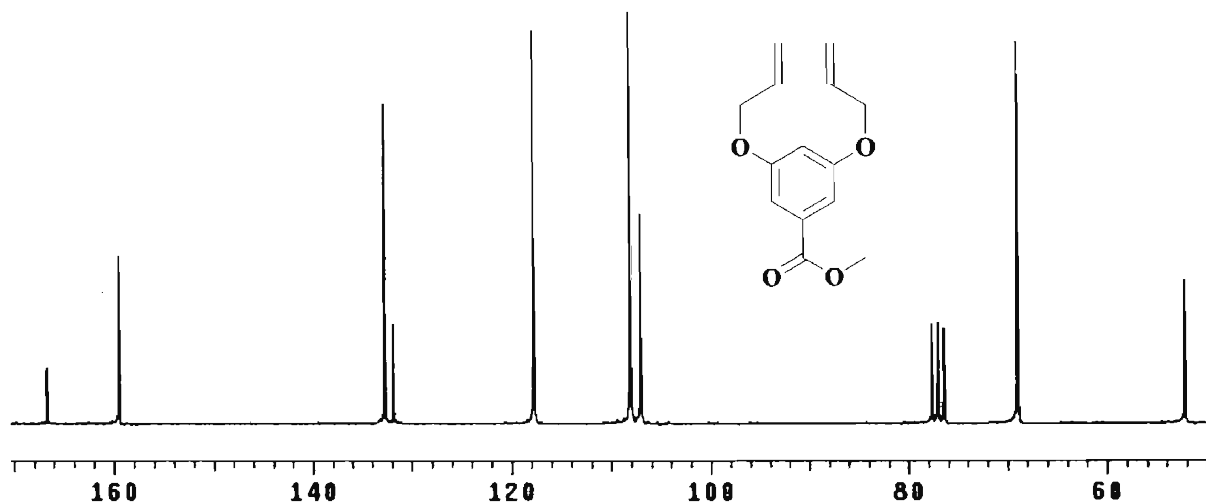
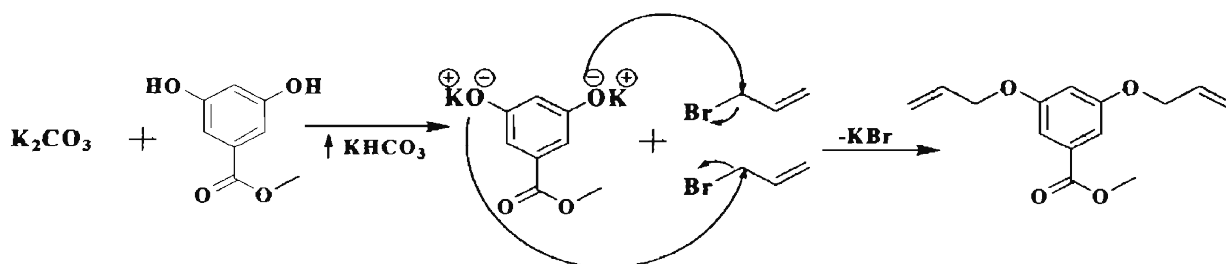


Figura 8. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 100.

El mecanismo de reacción para esta reacción de tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , es mostrado en el Esquema 63. La abstracción de los protones fenólicos del 3,5-dihidroxibenzoato de metilo por parte del carbonato de potasio, conduce a la formación de ácido carbónico y a la sal potásica de 100 la cual ataca al bromuro de alilo. El desplazamiento del bromo en forma de bromuro conlleva a la formación del enlace C-O el cual es más fuerte. El bromuro se estabiliza con la formación del bromuro de potasio.

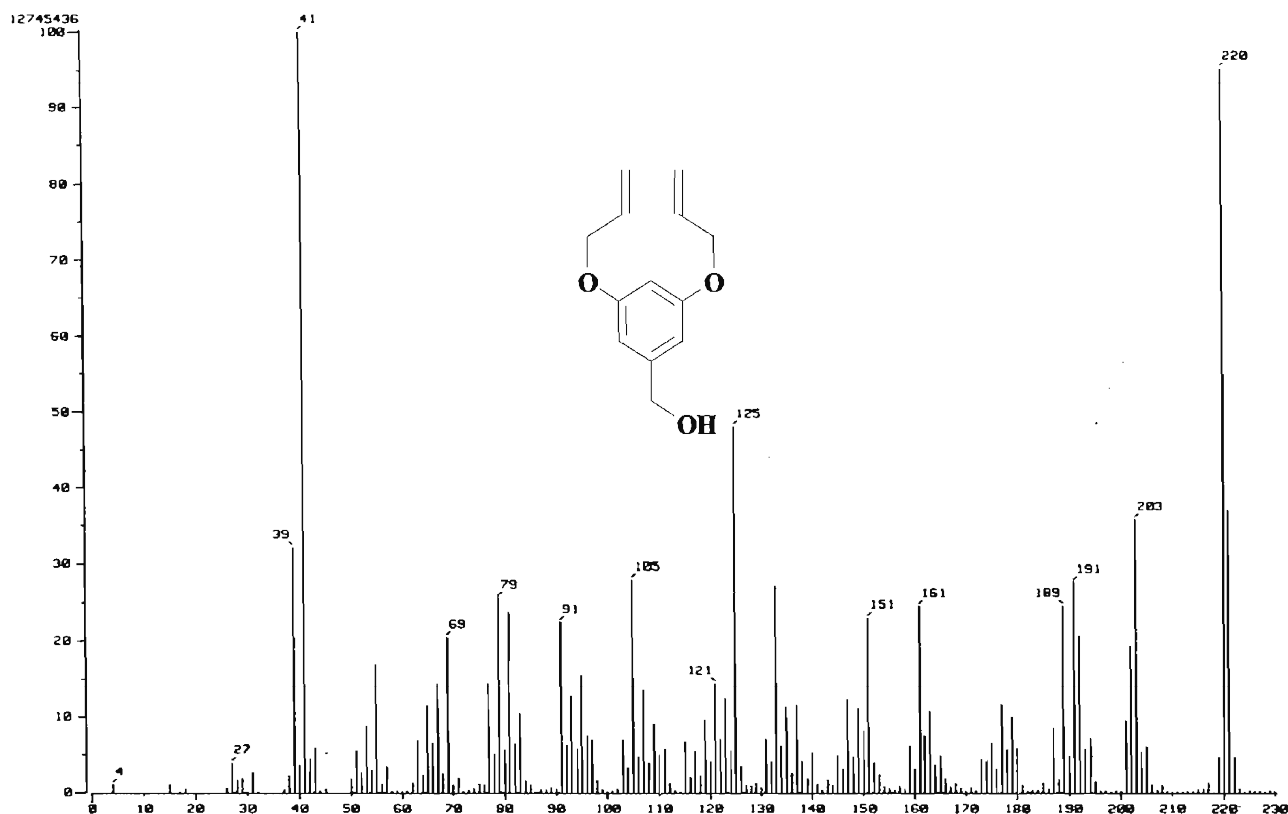


Esquema 63. Mecanismo de reacción para la obtención del compuesto 100.

### 5.1.3. Síntesis del Compuesto 101.

Una vez caracterizado el compuesto **100**, éste se disolvió en THF y se hizo reaccionar con  $\text{LiAlH}_4$  durante 24 hrs a temperatura ambiente. Obteniéndose un aceite de color amarillo claro, con un rendimiento del 83.4%, correspondiente al compuesto **101**.

El compuesto **101** fue caracterizado por espectrometría de masas y por impacto electrónico. El espectro se muestra en la **Figura 9** en donde se observa un pico a 220 m/z el cual corresponde a la masa molecular del compuesto.

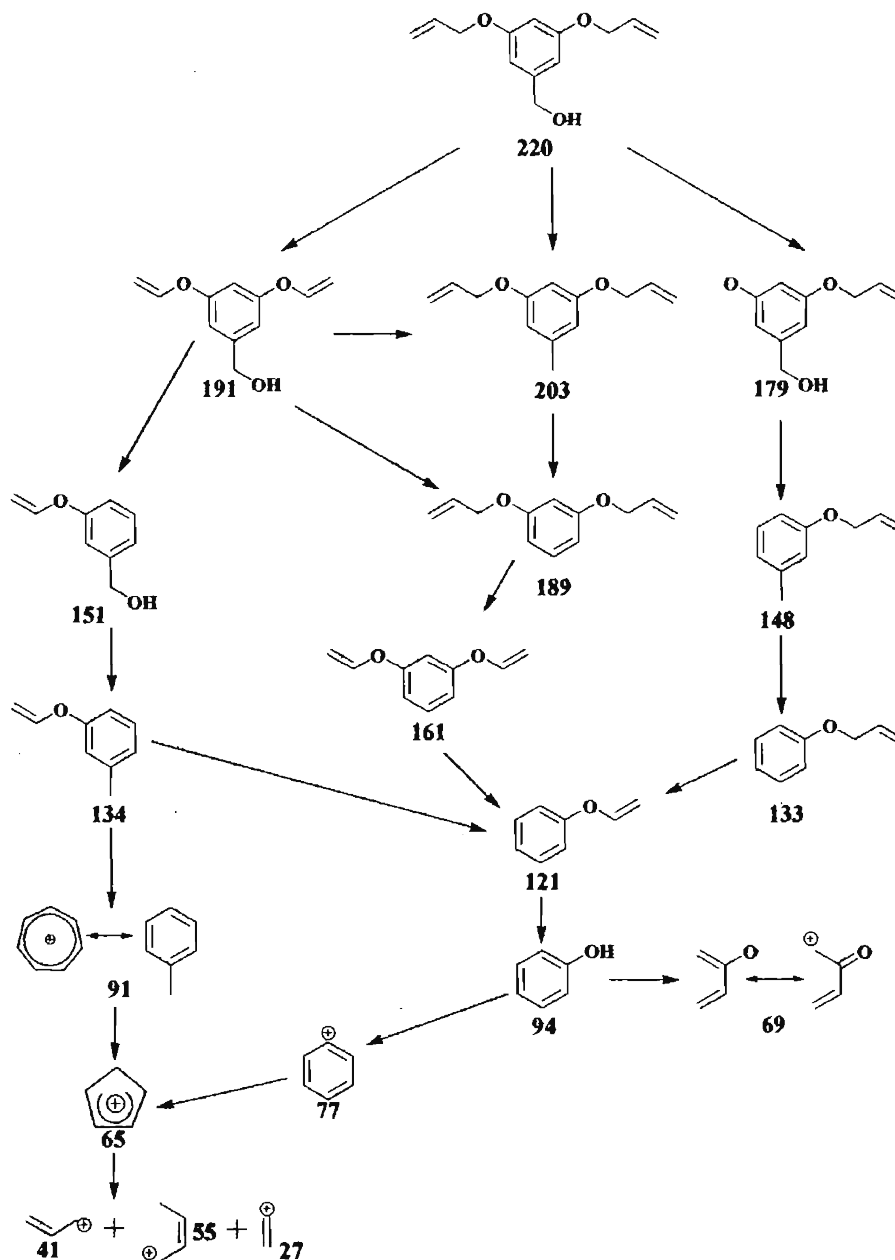


**Figura 9.** Espectro de masas realizado mediante la técnica de impacto electrónico del compuesto **101**.

El patrón de fragmentación propuesto para el compuesto **101** se muestra en el **Esquema 64** y se puede observar primeramente que el compuesto inicial puede perder tres fragmentos el primero corresponde a la pérdida de los grupos  $\text{CH}_2$  alílicos dando lugar al fragmento de masa molecular 191 m/z. el segundo fragmento que se puede romper consiste en la pérdida del grupo hidroxilo, dando como resultado el fragmento de masa 203 m/z, por último, el tercer fragmento que se puede romper el fragmento alilo, dando el como resultado el fragmento de masa 179 m/z. El pico que se puede observar a 189 m/z, corresponde al fragmento el cual ha perdido la porción bencílica, y puede provenir de los fragmentos de masa 191 m/z y 203. Los picos que se pueden observar a 151, 134 y 91 m/z provienen del fragmento 191 m/z el cual ha perdido un viniloxi (pico 151 m/z), seguido de la pérdida un grupo hidroxilo (138 m/z) para finalizar con la pérdida del segundo grupo viniloxi y obtener el ión tropilio 91 m/z. El pico a 121 m/z proviene de los fragmentos 161, 134 y 133 m/z, los

cuales corresponden a fragmentos en los cuales se han perdido al grupo bencilo para el caso del primero y en el caso del segundo un grupo viniloxi y el grupo bencilo. El cual se va fragmentando hasta obtener los fragmentos 41, 55 y 27 m/z.

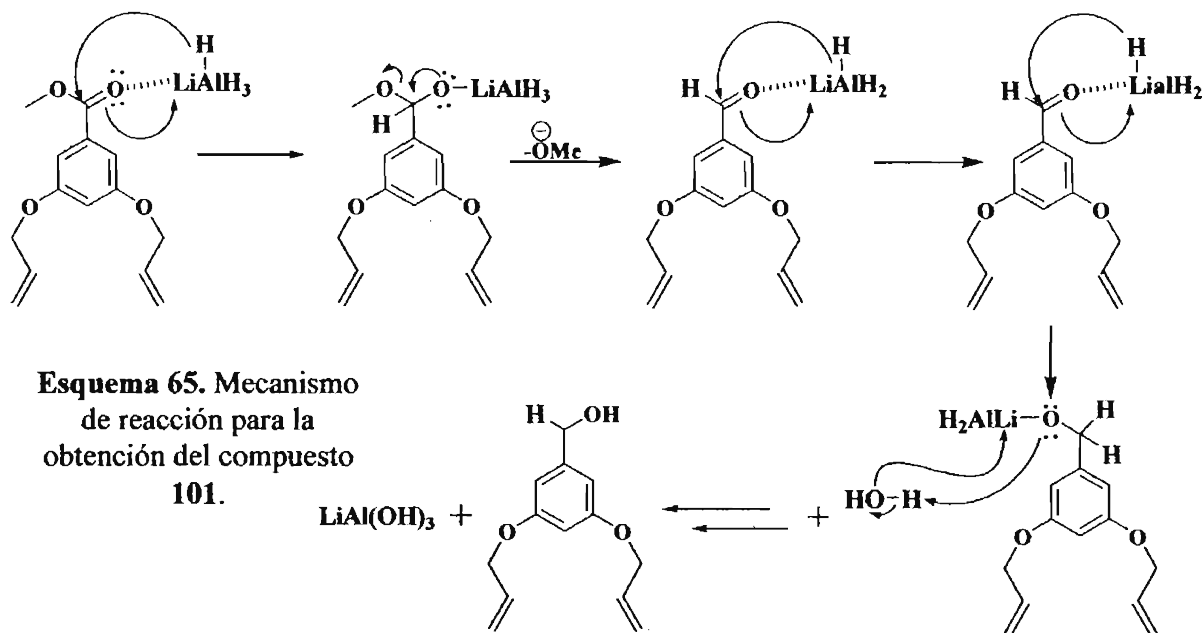
El mecanismo de reacción para la reducción del compuesto **101** se presenta en el **Esquema 65**. En él se puede observar que primeramente ocurre una interacción entre el oxígeno del carboxilo y el litio del hidruro de litio y aluminio, trayendo como consecuencia la transferencia de un hidruro por parte del hidruro de litio y aluminio y de un par de electrones por parte del carbonilo, formando



**Esquema 64.** Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto **101**.

un alcoxialitiato. La ruptura del enlace O-Li y el regreso del par de electrones del enlace, conlleva a la eliminación del grupo metoxilo, formando un aldehído en donde el oxígeno nuevamente interactúa con el litio formando de nueva cuenta el alcoxilatiato, el cual trasfiere otro hidruro al

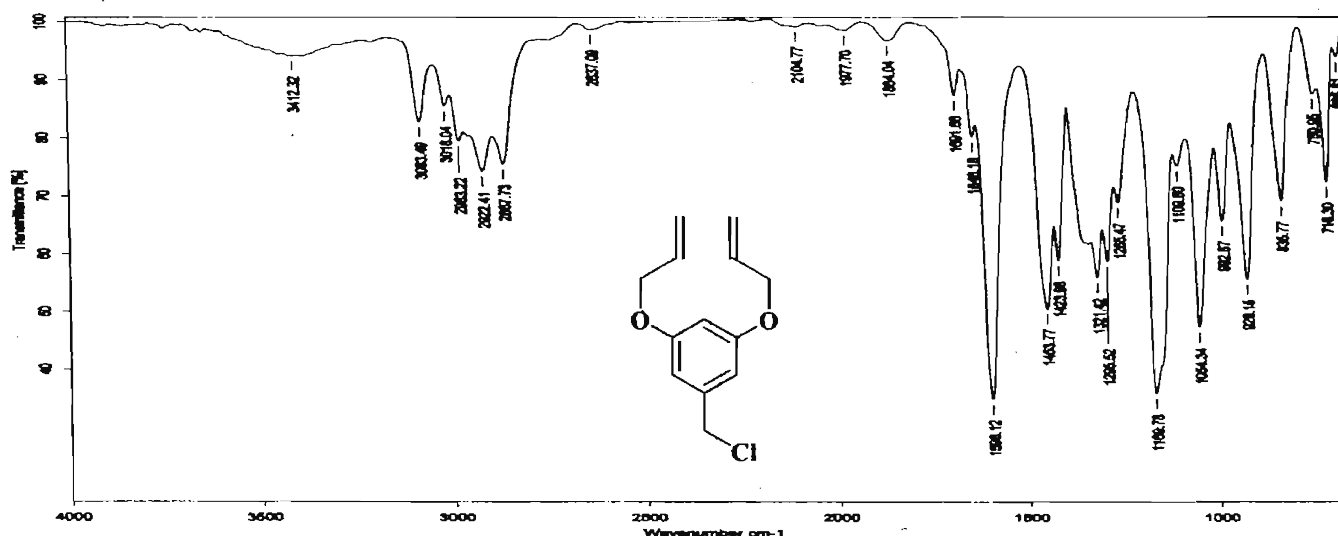
carbono del grupo carbonilo el cual a su vez trasfiere un par de electrones del doble enlace formando otra vez el enlace O-Li. La posterior adición de agua convierte al alcoxilitalio en alcohol e hidroxido de litio y aluminio.



#### 5.1.4. Síntesis del Compuesto **102**

El compuesto **101** se activó por medio de una reacción de cloración utilizando para ello cloruro de tionilo en presencia de piridina en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 0 °C. Una vez llevada la reacción, se purificó en columna cromatográfica obteniéndose el compuesto **102** como un aceite color amarillo con un rendimiento cercano al 84 %.

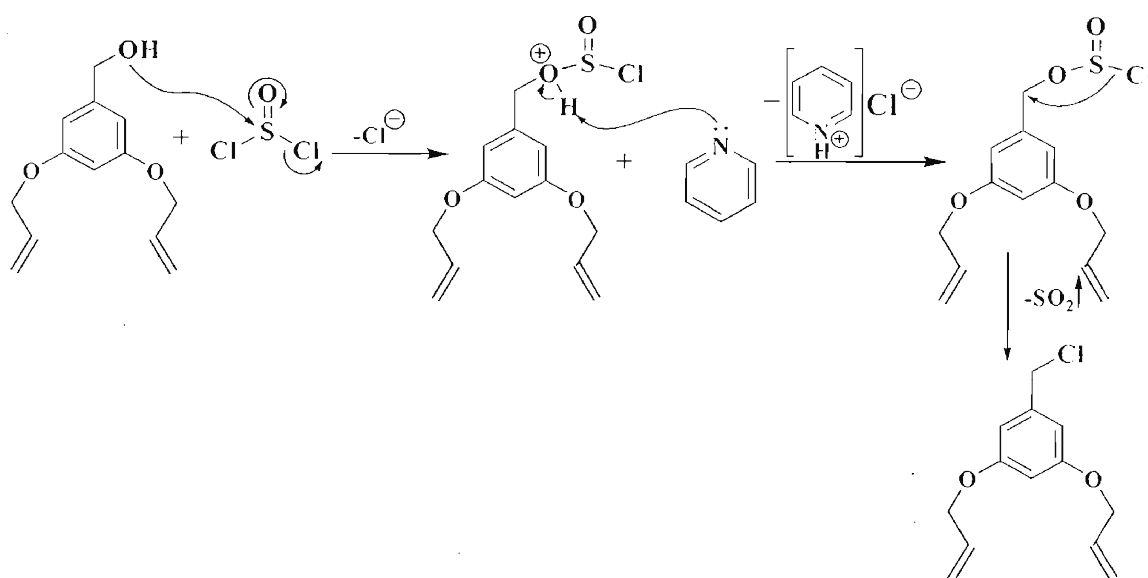
En la **Figura 10** se muestra el espectro de infrarrojo, en donde se puede observar una banda a 3412 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento simétrico de los -CH aromáticos, una serie de bandas a 3083, 3018, 2983, 2922 y 2867 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los estiramientos simétricos y asimétricos



**Figura 10.** Espectro de Infrarrojo del compuesto **102**.

del =CH<sub>2</sub>, CH=CH<sub>2</sub> y -CH<sub>2</sub> unidos a cloro y oxígeno. Una serie de bandas a 2104, 1977 y 1864 cm<sup>-1</sup> asignadas a sobretonos del anillo aromático. A 1691 y 1646 cm<sup>-1</sup> unas pequeñas bandas correspondientes a la vibración de flexión en el plano del CH<sub>2</sub> unido a oxígeno y CH<sub>2</sub> unido a cloro, así como otra banda intensa a 1598 cm<sup>-1</sup> asignada también al mismo movimiento del =CH<sub>2</sub>. Una banda intensa a 1169 cm<sup>-1</sup> fue asignada a la vibración fuera del plano de los aromáticos. por último, una banda a 750 cm<sup>-1</sup> se le asignó al estiramiento del enlace Cl-CH<sub>2</sub>. En el espectro de masas se pudo observar un pico a 238 m/z con lo cual se confirmó la masa molecular del compuesto.

El mecanismo de reacción para la obtención del compuesto **102** se muestra en el **Esquema 66**. El primer paso del mecanismo de reacción de la cloración consiste en la reacción entre el oxígeno del alcohol y el azufre del cloruro de tionilo desplazando a un cloruro y formando un intermediario, el cual, la piridina abstrae el protón sobre el oxígeno y dando lugar al cloruro de piridinio. Un ataque intramolecular del cloro al carbono bencílico, desplaza al oxígeno formando SO<sub>2</sub> en forma de gas el cual se libera del medio de reacción.



**Esquema 66.** Mecanismo de reacción para la obtención del compuesto **102**.

Un análisis de los datos de resonancia magnética nuclear de protón nos indica que existe una gran diferencia en los desplazamientos químicos de los protones de las posiciones 2, 4 y 6 del anillo aromático esto es debido a los efectos de desprotección y protección que existen dependiendo de la presencia del grupo sustituyente en el anillo bencílico (X), de igual manera se observa una diferencia en la multiplicidad de las señales para los grupos O-CH<sub>2</sub> (7) de la cadena arilica en el compuesto **102**, esto es debido, probablemente, a que la señal de los protones del CH<sub>2</sub>-Cl se desplaza en dirección del campo alto hasta caer en la misma zona en donde se observa la otra señal del O-CH<sub>2</sub> haciendo que se encimen y provocando que se oculte la otra señal correspondiente al

protón del CH-O (7) . Un resumen de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se puede observar en la **Tabla 1**.

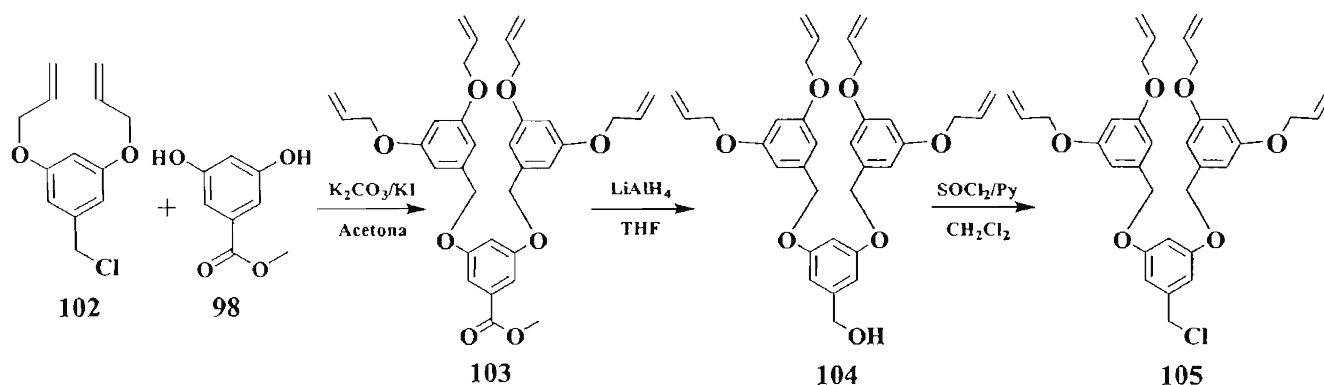
**Tabla 1.** Datos de RMN  $^1\text{H}$  (ppm) de los compuestos **98**, **100-102**.

X = O-CH<sub>3</sub> (**98**), (**100**); X= OH (**101**) y X= Cl (**102**).

Compuesto	98	100	101	102
Fragmento				
Ar-H (4)	6.58	6.68	6.35	6.44
Ar-H (2 y 6)	7.00	7.19	6.45	6.55
CH <sub>2</sub> -X (7)	-----	-----	4.47	4.49
O-CH <sub>2</sub> (8)	-----	4.53, 4.56	4.40, 4.42	4.52
=CH (9)	-----	6.04	5.99	6.04
=CH <sub>2</sub> (10)	-----	5.27, 5.32, 5.37, 5.46	5.20, 5.23, 5.33, 5.38	5.26, 5.31, 5.36, 5.45
Ar-OH	8.65	-----	-----	-----
X=O-CH <sub>3</sub>	3.82	3.89	-----	-----
X=OH	-----	-----	3.59	-----

## 5.2 Síntesis de Dendrones de Segunda Generación

Una vez finalizada la síntesis de obtención del dendrón de primera generación y continuando con lo establecido en el método convergente, se procedió a la obtención del dendrón de segunda generación, la que se inicia con la reacción de **102** y **98** como se muestra en el **Esquema 67**.

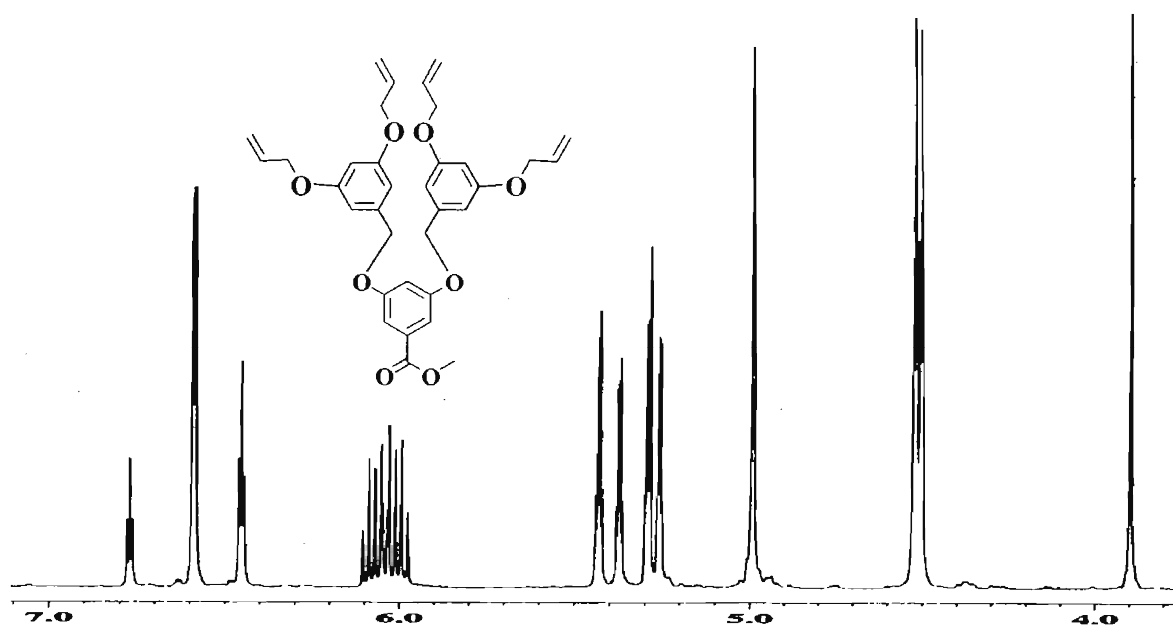


**Esquema 67.** Esquema de síntesis para la obtención del dendrón de segunda generación.

## 5.2.1. Síntesis del Compuesto 103

Inicialmente se hizo reaccionar al compuesto **102** con el compuesto **98**, en presencia de  $K_2CO_3$  y  $KI$  en acetona (**Esquema 67**) obteniéndose un líquido color amarillo con un rendimiento del 65.2%.

Una vez purificado el compuesto **103**, se procedió a caracterizarlo y en el espectro de RMN  $^1H$  (**Figura 11**) se puede observar un singulete a 3.89 ppm el cual corresponde al  $CH_3$  del grupo metoxilo. Dos tripletes a 4.50 y 4.52 ppm con una constante de acoplamiento  $J=1.4$  Hz y las cuales integran para cuatro protones cada una, fueron asignados a los metilenos alílicos bases de



**Figura 11.** Espectro de RMN  $^1H$  del compuesto **103**.

oxígeno. De igual manera, una señal sigulete a 4.99 ppm la cual integra para cuatro protones se asignó a los  $-O-CH_2$  de los grupos benciloxi, A 5.25 y 5.29 ppm se pueden observar dos cuartetos, los cuales poseen constantes de acoplamiento de 10.26 Hz, correspondientes a los protones *cis* de los metilenos alílicos ( $=CH_2$ ), mientras que a 5.37 y 5.43 otros dos cuartetos, los cuales poseen una constante de acoplamiento de 17.28 Hz, corresponden a los protones *trans* del mismo grupo. Un multiplete a 6.03 el cual integra para 4 protones, fue asignado al metino alílico ( $=CH$ ) debido a que posee las constantes *cis* y *trans* del sistema alílico ( $J_{TRANS}= 17.31$  Hz,  $J_{CIS}= 10.56$  Hz). Señales a 6.45 y 6.77 ppm en forma de triplete y con una constante de acoplamiento  $J= 2.34$  Hz fueron asignadas al protón *orto* a los benciloxi y a los dos protones restantes del anillo aromático que forma la primera generación del dendrón. Por último, una señal a 6.59 ppm la cual integra para 6 protones, fue asignada a los protones de los anillos aromáticos de la segunda generación.

En el espectro de RMN  $^{13}C$  las señales más importantes se observaron a 52.0 y 166.5 ppm, las cuales corresponden a los grupos metoxilo y carbonilo del compuesto **103**. En espectroscopia de infrarrojo, se observó una banda a  $1721\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo. Finalmente, en espectrometría de masa se observó un pico a 572 m/z correspondiente a la masa molecular del producto deseado.

### 5.2.2. Síntesis del Compuesto 104

Una vez caracterizado el compuesto **103** se hizo reaccionar con hidruro de litio y aluminio suspendido en THF, obteniéndose el alcohol **104** con un rendimiento del 89.47 % en forma de un aceite color amarillo claro.

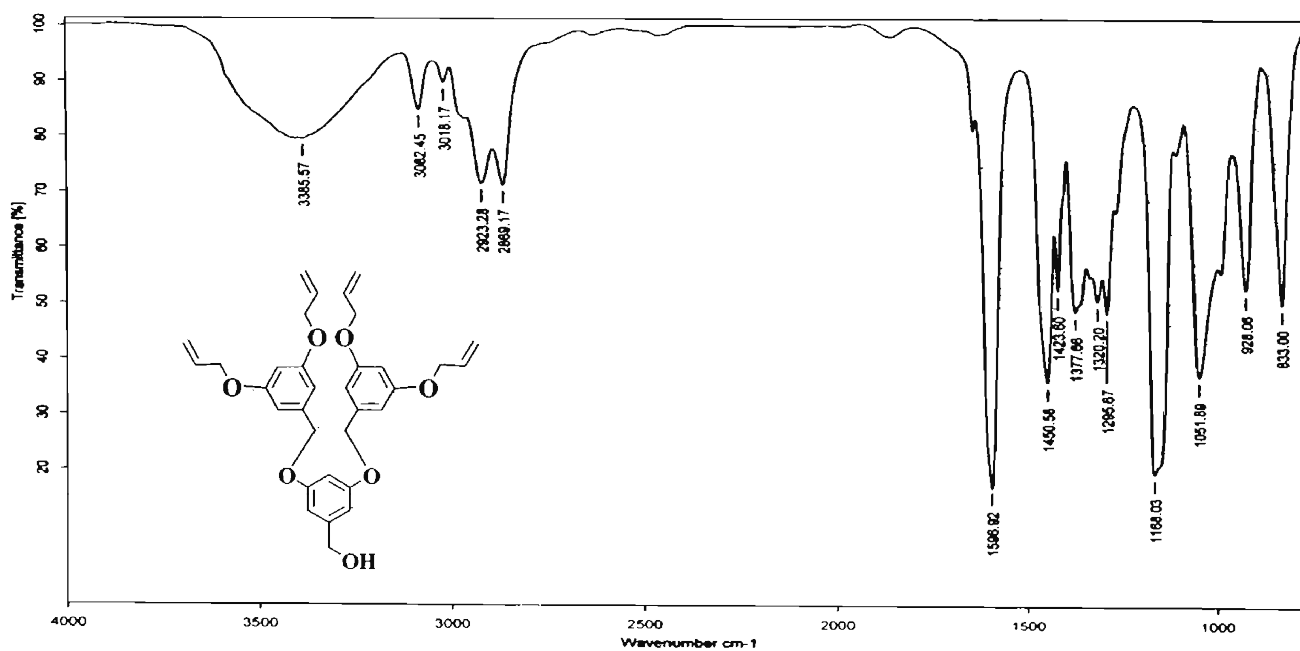


Figura 12. Espectro de infrarrojo del compuesto 104.

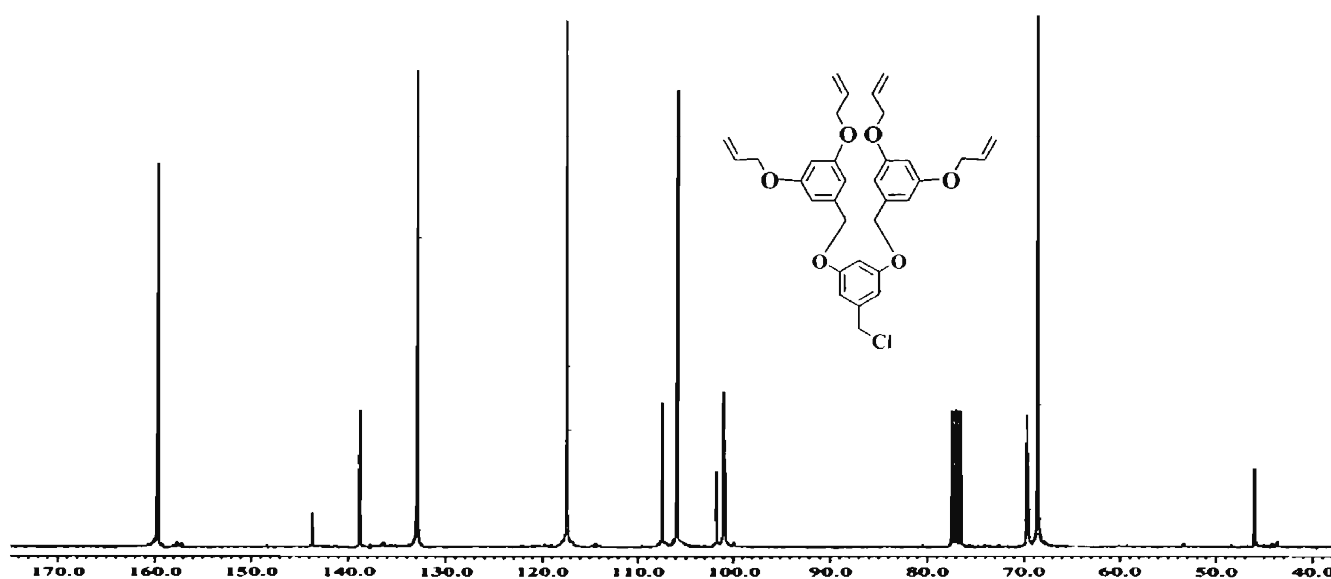


El compuesto fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo (**Figura 12**) en donde se puede observar una banda ancha a  $3385\text{ cm}^{-1}$  correspondiendo al estiramiento del enlace O-H bandas a  $3082$ ,  $3018$ ,  $2923$  y  $2869\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los estiramientos simétricos y asimétricos del  $=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_2$  unidos al hidroxilo y oxígeno. A  $1646\text{ cm}^{-1}$  una pequeña banda correspondiente la vibración de flexión en el plano del  $\text{CH}_2$  unido a oxígeno, así como otra banda intensa a  $1596\text{ cm}^{-1}$  asignada también a la misma vibración del enlace  $=\text{CH}_2$ . Por último, una banda intensa a  $1168\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la vibración fuera del plano de los aromáticos.

### 5.2.3. Síntesis del Compuesto 105.

La activación del compuesto **104** condujo a la obtención del dendrón de segunda generación compuesto **105**. Esta reacción se llevó a cabo con cloruro de tionilo en presencia de piridina y utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , obteniéndose un aceite color ámbar con un rendimiento del 51.92%.

El compuesto **105** fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$  (**Figura 13**), en donde se puede observar la señal a 46.0 ppm correspondiente al carbono bencílico que se encuentra unido al cloro. Una señal a 64.5 ppm que corresponde a los carbonos metilenos alílicos bases de oxígeno, mientras



**Figura 13.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **105**.

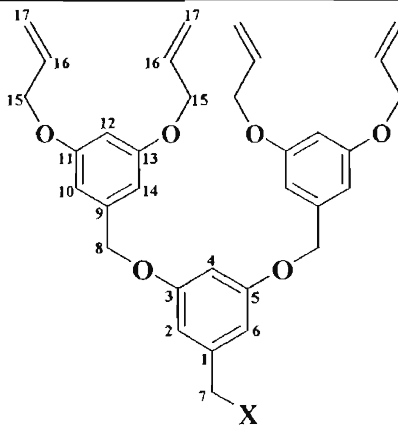
que otra señal a 69.7 ppm se asignó a los dos carbonos benciloxis. Señales a 101.0 y 105.4 ppm corresponden al carbono unido a hidrógeno *orto* a los grupos benciloxis y a los dos carbonos unidos a hidrógeno *orto* al grupo bencilo, del aromático de primera generación. Las señales de los carbonos unidos a hidrógeno de los aromáticos de segunda generación se encuentran a 101.9 ppm el *orto* a los grupos aliloxis y a 105.8 ppm. el *orto* al grupo benciloxi. A 117.4 ppm, se encuentra la correspondiente al metileno alílico ( $=\text{CH}_2$ ) y a 132.9 ppm se encuentra el carbono  $=\text{CH}$  alílico.

También se pueden observar en el espectro, las señales de los carbonos *ipso* de los aromáticos de segunda y primera a 138.7 y 143.6 ppm respectivamente. Por último, a campos más bajos, aparecen los carbonos aromáticos de primera y segunda generación los cuales se encuentran unidos a los oxígenos a 159.6 159.7 ppm.

En la **Tabla 2**, se presenta los desplazamientos en RMN  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **103-105** y como se puede observar, los carbonos del anillo aromático que conforma la primera generación, sufren cambios significativos en su desplazamiento debido a que se encuentran más cercanos a la

**Tabla 2.** Comparación de las señales de RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) de los compuestos del **103-105**.

X = O-CH<sub>3</sub> (**103**), X= OH (**104**) y X= Cl (**105**).

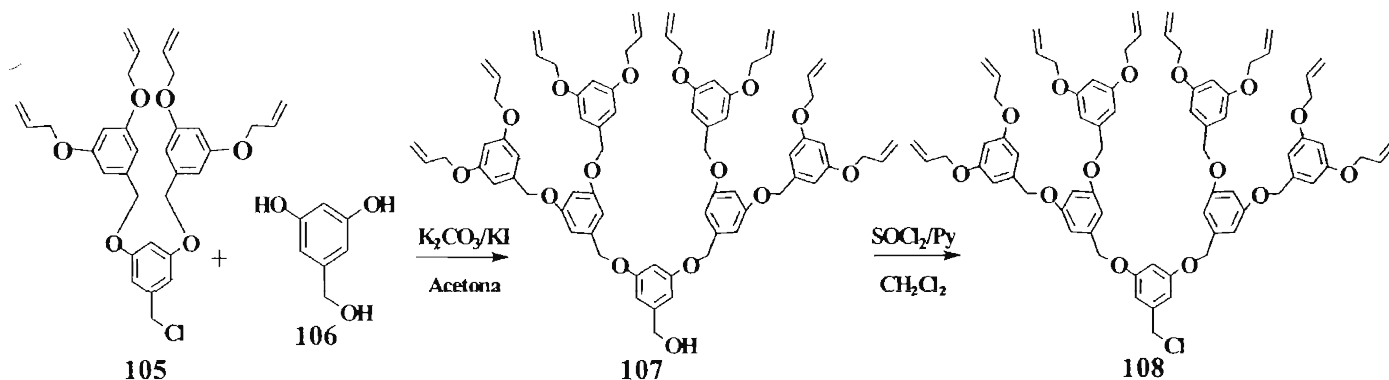


Compuesto	103	104	105
Fragmento			
CH-Ar (4)	107.0	101.0	101.0
CH-Ar (2, 6)	108.2	105.4	105.4
CH- Ar (12)	101.3	101.1	101.9
CH-Ar (10, 14)	105.9	105.9	105.8
C <sub>ipso</sub> (1)	131.9	143.5	143.6
C <sub>ipso</sub> (9)	138.6	139.0	138.7
C-O (3, 5)	159.5	159.7	159.6
C-O (10-14)	159.8	159.7	159.7
CH <sub>2</sub> -O (8)	69.9	69.6	69.7
CH <sub>2</sub> -O (15)	68.7	68.6	68.5
=CH (16)	133.0	132.9	132.9
= CH <sub>2</sub> (17)	117.5	117.5	117.4
CH <sub>2</sub> -X (7)	-----	64.7	46.7
C=O	166.5	-----	-----
X=O-CH <sub>3</sub>	52.0	-----	-----

posición bencílica y al cambiar de un grupo funcional a otro, los carbonos de ese anillo se protegen o desprotegen según el caso, mientras que los carbonos de los anillos aromáticos que conforman la segunda generación, no presentan cambios significativos en sus desplazamiento debido a que se encuentran más lejos de la posición bencílica. Así, para los carbonos que se encuentran en las posiciones *ipso*, *orto* y *para* a la posición bencílica, se desplazan hacia campos altos debido probablemente a que el grupo carbonilo en el compuesto **103** desprotege a esas posiciones, mientras el CH<sub>2</sub>-OH y el CH<sub>2</sub>-Cl los protege. Sin embargo, las posiciones *meta* no presentan ningún desplazamiento debido seguramente a que estos efectos no afectan a esas posiciones. También se puede observar que el carbono bencílico (CH<sub>2</sub>-X) del compuesto **104** se encuentra desplazado a campos bajos que el mismo carbono en el compuesto **105**, esto probablemente se debe a que el oxígeno por ser más electronegativo que el cloro desprotege mucho más al carbono en **104** y por lo tanto hace que aparezca hacia campos más bajos con respecto al carbono de **105**.

### 5.3 Síntesis de Dendrones de Tercera Generación

Una vez sintetizado y caracterizado el compuesto **105**, se procedió a la síntesis del dendrón de tercera generación, la cual inició con la reacción entre el compuesto **105** y el alcohol 3,5-dihidroxi bencílico **106**, como se muestra en el **Esquema 68**.

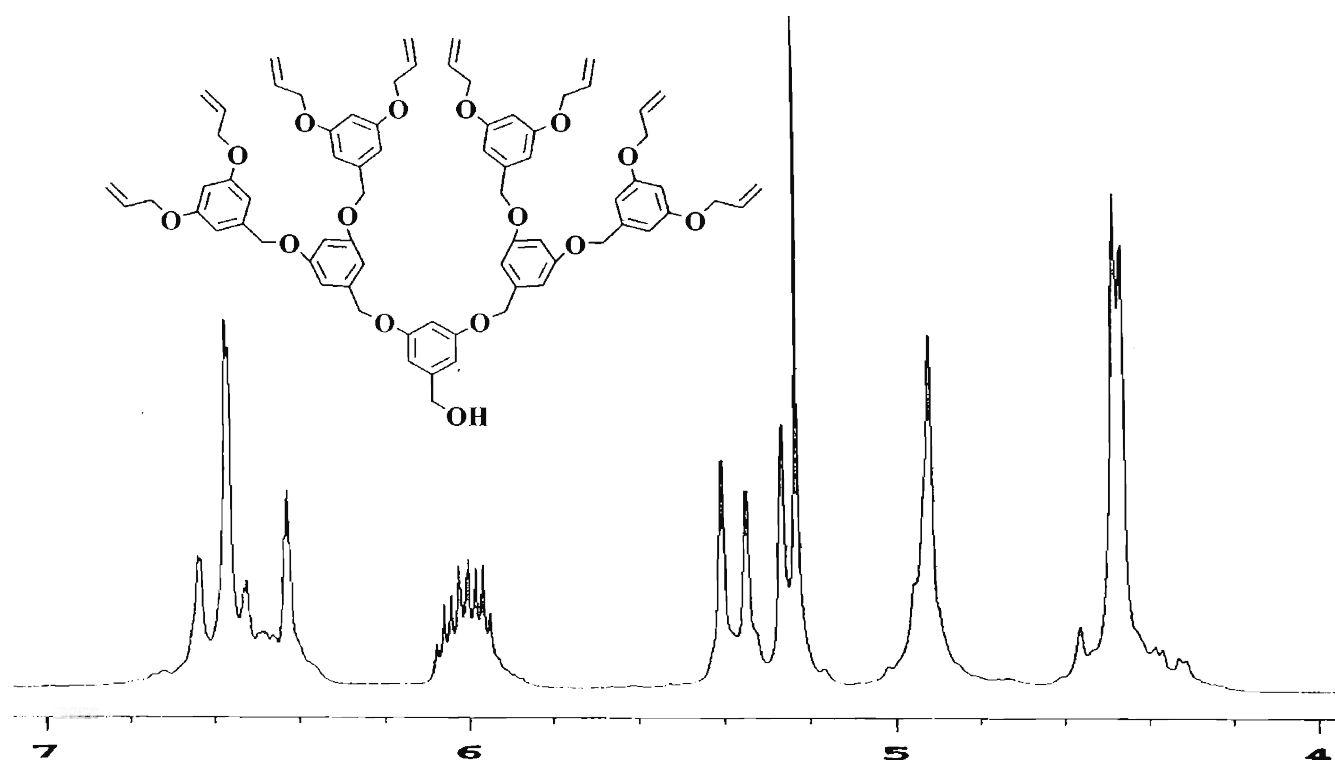


**Esquema 68.** Metodología sintética para la obtención del dendrón de tercera generación.

#### 5.3.1. Síntesis del Compuesto 107

El compuesto **107** fue obtenido a partir de la reacción entre el compuesto **105** y **106**, en presencia de  $K_2CO_3$  y  $KI$  utilizando acetona como disolvente, obteniéndose un aceite de color ámbar, rendimiento del 91.74%.

En el espectro de RMN  $^1H$  **Figura 14**, se puede observar una señal ancha a 4.46 ppm la cual corresponde a los grupos  $O-CH_2$  base de oxígeno de la cadena alílica. Un singulete a 4.56 ppm



**Figura 14.** Espectro de RMN  $^1H$  del compuesto **107**.

el cual integra para dos protones fue asignado al metileno bencílico. Una señal ancha 4.93 ppm la cual integra para doce protones que fue asignada a los CH<sub>2</sub>-O benciloxis de tercera y segunda generación. A 5.23 y 5.26 ppm se observan los protones *cis* del metileno arílico (=CH<sub>2</sub>) con una constante de acoplamiento de  $J_{\text{CIS}} = 10.8$  Hz, de igual forma, a 5.34 y 5.40 ppm se observan los protones *trans* con una constante de acoplamiento  $J_{\text{TRANS}} = 17.4$  Hz. A 6.00 ppm se observa un multiplete el cual tiene constantes de acoplamiento *cis* y *trans* ( $J_{\text{CIS}} = 10.5$  Hz y  $J_{\text{TRANS}} = 17.1$  Hz) fue asignada, sin duda, al metino arílico (=CH). Las señales asignadas a los protones aromáticos son: un triplete a 6.42 ppm con una constante de acoplamiento  $J = 2.1$  Hz correspondiente a los cuatro protones *orto* a los grupos alilo del anillo aromático de tercera generación. Un triplete a 6.45 ppm el cual integra para un protón y con una constante de acoplamiento de  $J = 2.1$  Hz correspondiente al protón *orto* al los benciloxis del anillo aromático de primera generación. A 6.48 ppm se observa un doblete el cual integra para dos protones y con una constante de acoplamiento  $J = 1.8$  Hz correspondiente a los protones *orto* al bencilo. A 6.52 ppm un triplete con constante de acoplamiento  $J = 1.8$  Hz el cual integra para dos protones correspondientes a los aromáticos *orto* a los grupos benciloxis del anillo aromático de segunda generación. A 6.57 ppm un doblete que integra para ocho protones y con una constante de acoplamiento de  $J = 2.1$  Hz que corresponde a los protones aromáticos de tercera generación. Por último, una señal a 6.53 ppm correspondiente a un doblete con constante de acoplamiento de  $J = 1.5$  Hz y que integra para los cuatro protones aromáticos restantes de los anillos que conforman la segunda generación. En el espectro de infrarrojo se observó una banda ancha característica de la vibración del enlace O-H.

### 5.3.2. Síntesis del Compuesto 108

Una vez caracterizado el compuesto **107**, se hizo reaccionar con cloruro de tionilo para obtener en un 87.85 % el compuesto **108**, el cual se caracterizó por RMN <sup>13</sup>C. En el espectro (**Figura 15**) podemos observar una señal a 47.4 ppm correspondiente al carbono bencílico unido al cloro (Cl-CH<sub>2</sub>). A 68.8 ppm se observa una señal correspondiente a los metilenos alílicos base de oxígeno, mientras que a 69.9 ppm se observan todos los carbonos benciloxis de primera y segunda generación. Los carbonos unidos a hidrógeno del anillo aromático de primera generación se encuentran a 100.3 y 107.4 ppm. Los carbonos aromáticos unidos a protón que se encuentran entre los oxígenos de los aliloxi en la tercera generación y los oxígenos de los benciloxis en la segunda generación, se encuentran a 101.3 y 101.6 ppm, mientras que los carbonos aromáticos unidos a hidrógeno restantes de la segunda y tercera generación se encuentran a 105.7 y 106.1 ppm. Una señal a 117.7 se asignó al =CH<sub>2</sub> alílico, mientras que el metino alílico (=CH) se observa a 133.0

ppm. Las señales a 136.6, 139.1 y 139.2 ppm se asignaron a los carbonos ipso de primera, tercera y segunda generación respectivamente. Por último las señales que aparecen a campo más bajo (159.9 y 160.0 ppm) se asignaron a los carbonos aromáticos bases de oxígeno.

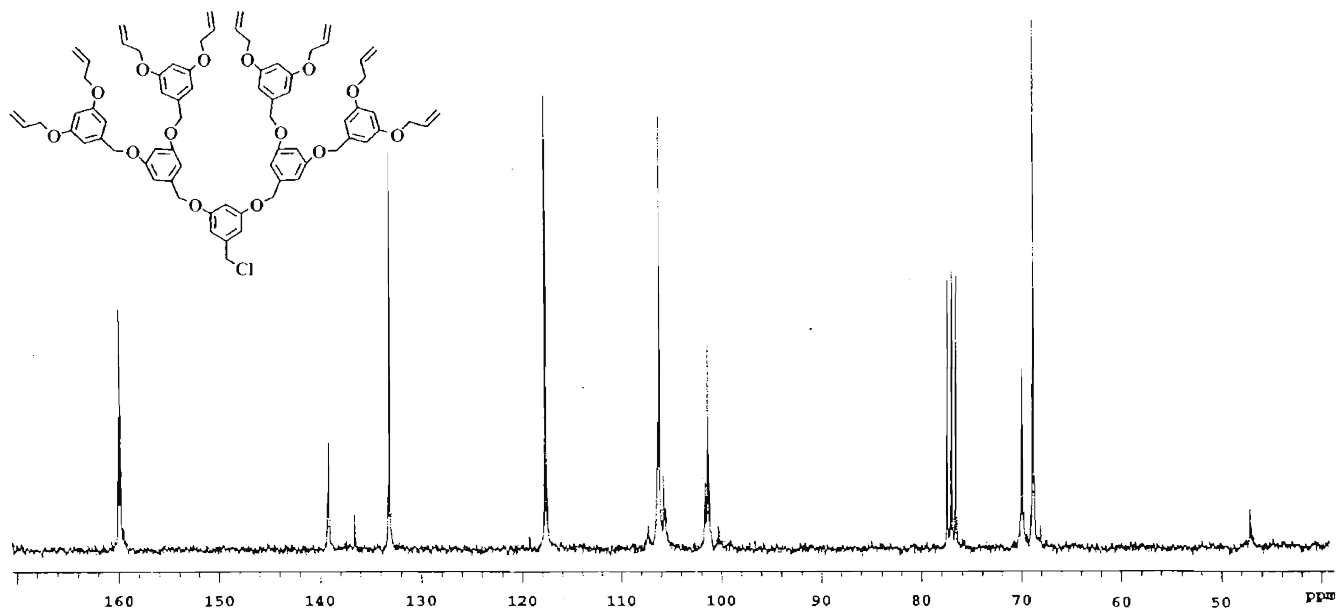
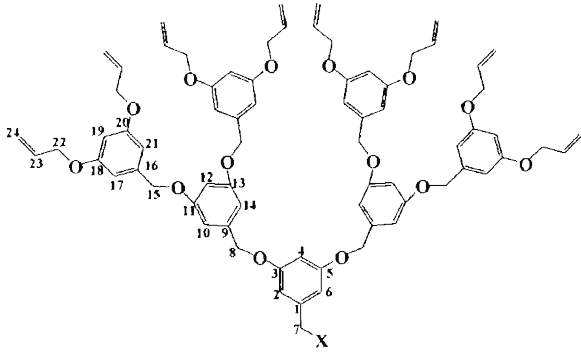


Figura 15. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 108.

En la **Tabla 3** muestran los desplazamiento en RMN  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **107** y **108** en donde podemos observar que existen muy ligeras diferencias en desplazamientos. Sin embargo, los desplazamientos más significativos se observan en los grupos que forman la primera generación. También, ligeros desplazamientos se observan en el anillo aromático entre el carbono *orto* a los benciloxis y los carbonos *orto* al bencilo, esto se debe a los efectos de protección y desprotección en el anillo debido al cambio de grupo funcional en el bencilo.

**Tabla 3.** Comparación de las señales de RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) de los compuestos del 107 y 108.  
OH en 107 y Cl en 108.

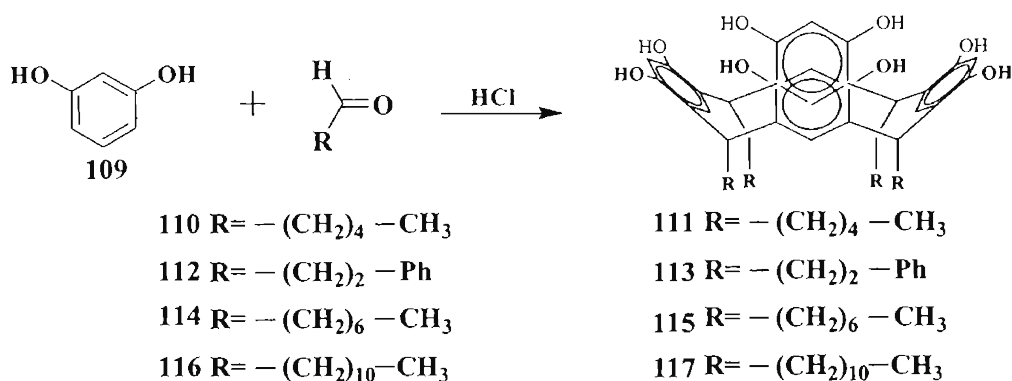


Compuesto	107	108
Fragmento		
CH <sub>2</sub> -X (7)	65.4	47.4
CH <sub>2</sub> -O (22)	6.7	68.8
CH <sub>2</sub> -O (8, 15)	69.8	69.9
CH-Ar (2, 6)	100.0	100.3
CH-Ar (4)	107.7	107.4
CH-Ar (19, 12)	101.3, 101.6	101.2, 101.4
CH-Ar (10, 14, 17, 21)	105.5, 106.0	105.7, 106.1
=CH <sub>2</sub> (24)	117.5	117.7
=CH (23)	132.9	133.0
C <sub>ipso</sub> (1)	136.5	136.6
C <sub>ipso</sub> (9)	139.0	139.2
C <sub>ipso</sub> (16)	139.2	139.1
C-O (3, 5, 11, 13, 18, 20)	159.7, 159.8	159.9, 160.0

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

## 5.4. Síntesis de Resorcinarenos

Los macrociclos, los cuales serán el núcleo de los dendrímeros se sintetizaron de acuerdo a la siguiente metodología: condensación catalizada por ácido entre el resorcinol y cuatro diferentes

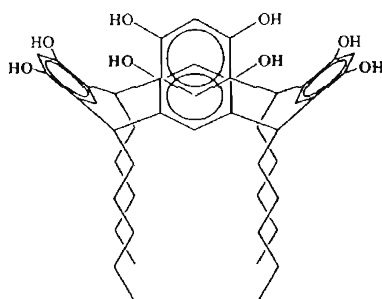


Esquema 69. Metodología sintética para la obtención de los macrociclos.

tipos de aldehídos, como se muestra en el Esquema 69.

## 5.4.1. Síntesis del Resorcinareno 111

El macrociclo 111 se obtuvo, a partir del resorcinol (109) en etanol y agitación constante después se adicionó el n-hexaldehído (110) y posteriormente se adicionó gota a gota el ácido clorhídrico concentrado, obteniéndose un polvo amarillo con un rendimiento del 90%.



Resorcinareno 111.

El compuesto 111 fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ , en el espectro (Figura 16) se puede observar una señal a 0.88 ppm como un triplete el cual integra para tres protones y fue asignada al metilo de la cadena alifática, de igual forma, los metilenos que forman parte de esta cadena se observan a 1.27 ppm como un multiplete el cual integra para seis protones y una señal ancha a 2.15 ppm, la cual integra para dos protones correspondiente al metileno alfa al metino puente, este último, se observa a 4.22 ppm como un triplete y con una constante de acoplamiento  $J= 7.8$  Hz. Dos singuletes a 6.29 y 7.08 ppm, integrando para un protón respectivamente, fueron asignados al protón *orto* a los hidroxilos y al protón *orto* a los metinos puente del anillo aromático.



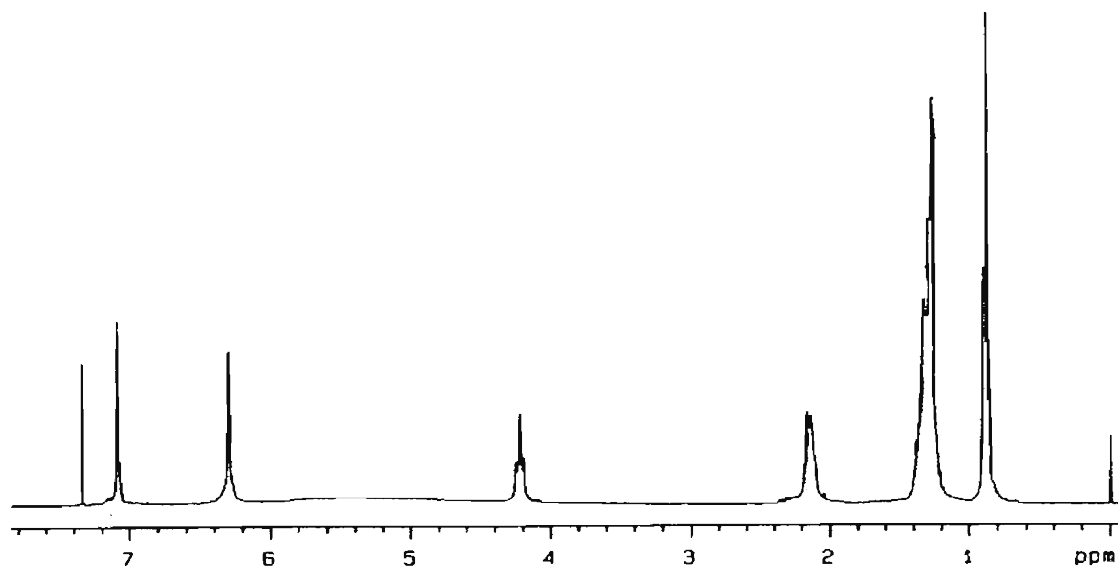
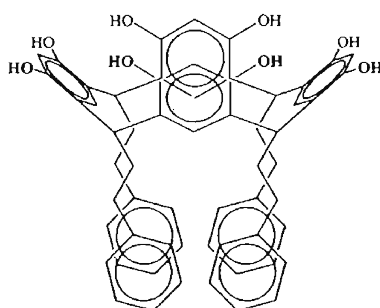


Figura 16. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 111.

En el espectro de infrarrojo, la banda más importante se observó a  $3252\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de los grupos hidroxilos. En el espectro de masas  $\text{FAB}^+$  se observó un pico a  $768\text{ m/z}$  correspondiente a la masa del compuesto 111.

#### 5.4.2. Síntesis del Resorcinareno 113

La síntesis del compuesto 113, se realizó de igual manera que el macrociclo anterior, solo que en esta ocasión se empleó el aldehído 112, con un rendimiento del 94.74%.



Resorcinareno 113.

Este compuesto se caracterizó inicialmente por RMN  $^{13}\text{C}$ . En el espectro generado (Figura 17), se puede observar una señal a  $33.5\text{ ppm}$  correspondiente al metino puente, dos señales a  $34.6$  y  $35.5\text{ ppm}$  los cuales corresponden a los metilenos cadena fenilpropílica. Además de estas señales se puede observar a  $102.9$  y  $123.7\text{ ppm}$ , las señales correspondientes a los carbonos *orto* de los anillos aromáticos del macrociclo, a  $124.6\text{ ppm}$ . Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos de la porción del propilfenilo se observan a:  $124.1\text{ ppm}$  el carbono ubicado en posición *para*, mientras que a  $128.5\text{ ppm}$  y  $128.4$  se observan los carbonos del anillo que se encuentran en las posiciones *orto* y *meta* y a  $141.6\text{ ppm}$  se observa el carbono *ipso* del aromático. Finalmente se observan los carbonos base de oxígeno a  $150.6$  y  $150.8\text{ ppm}$

Este compuesto también se caracterizó por espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>, observándose un pico a 904 m/z el cual corresponde a la masa esperada para el compuesto 113.

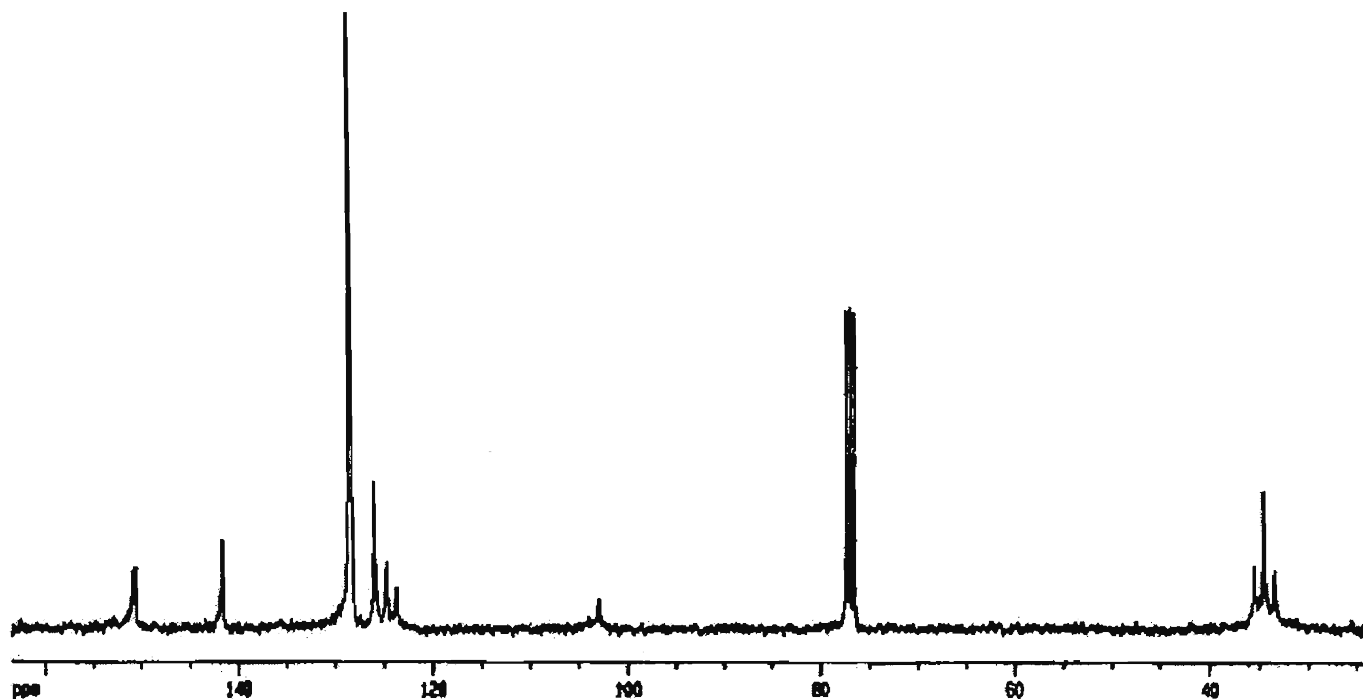
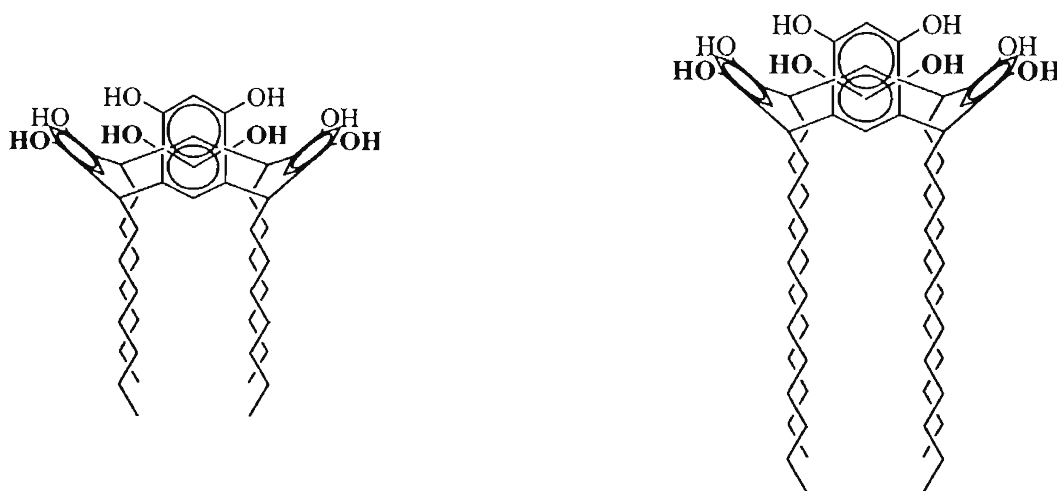


Figura 17. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 113

#### 5.4.3. Síntesis de los Resorcinarenos 115 y 117

Al hacer reaccionar el aldehído 114 y el aldehído 116 con el resorcinol bajo las mismas condiciones que los compuestos anteriores condujo a la formación de los compuestos 115 y 117 con un rendimiento del 79.58% en los dos casos.



Resorcinareno 115

Resorcinareno 117

Como se puede observar en la **Tabla 4a** las señales más significativas en RMN de  $^{13}\text{C}$  para los dos compuestos es la señal a aproximadamente 34.2 ppm la cual corresponde al metino puente, así, como las dos señales a aproximadamente 102.9 y 125.1 ppm, correspondientes a los carbonos *orto* de los anillos aromáticos del macrociclo.

En la **Tabla 4b** se pueden observar todas las señales para RMN de  $^1\text{H}$ , siendo las más significativas las correspondientes a los metinos puente, los cuales se observaron como tripletes a 4.30 ppm y con una constante de acoplamiento de  $J= 7.8$  Hz. Otra de las señales importantes se observaron a aproximadamente 6.29 y 7.08 ppm como dos singuletes y que corresponden a los protones del anillo aromático.

**Tabla 4.** Resumen de las señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  (ppm) (Tabla a) y  $^1\text{H}$  (Tabla b).

En ambos casos,  $n=6$  para **115** y  $n=10$  para **117**.

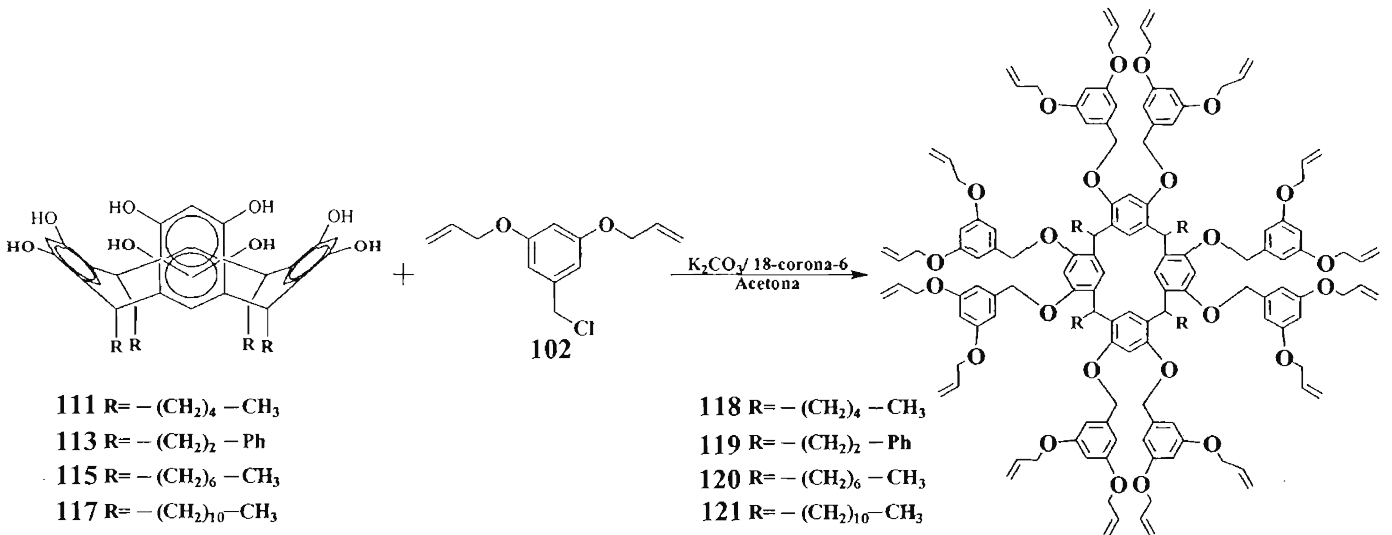
Tabla a			Tabla b		
Compuesto Fragmento	115	117	Compuesto Fragmento	115	117
CH <sub>3</sub> (1)	14.3	14.0	CH <sub>3</sub> (1)	0.99	0.88
CH <sub>2</sub> (2)	23.3 y 32.6	22.6, 28.0, 31.9 y 33.0	CH <sub>2</sub> (2)	1.30	1.25 y 2.21
CH (3)	34.2	33.2	CH (3)	4.30	4.30
Ar (4)	103.6	102.6	Ar (4)	6.25	6.12
Ar (5)	125.2	123.8	Ar (5)	7.53	7.21
C <sub>ipso</sub> (6)	125.1	124.8	OH (6)	8.60	9.64
C-O (7)	150.6	150.3150.6			

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

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

## 5.5 Síntesis de Dendrímeros de Primera Generación

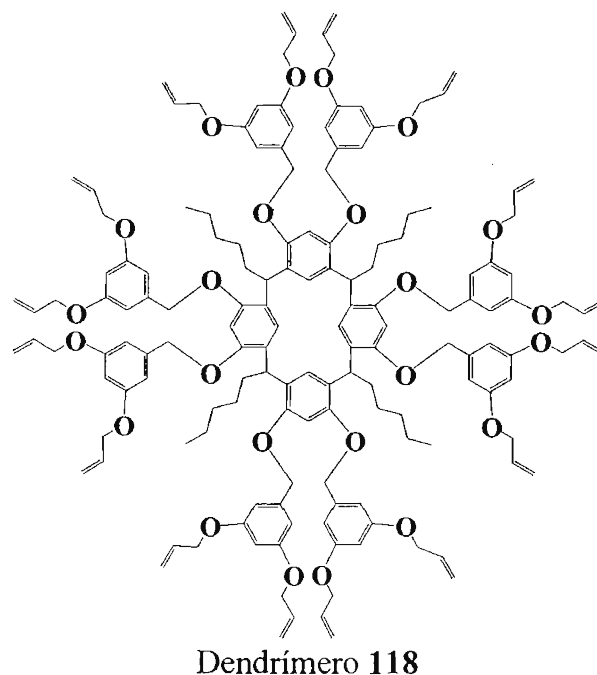
Una vez sintetizados los dendrones de primera generación y macrociclos, se procedió a la síntesis de los dendrímeros de primera generación haciendo reaccionar los macrociclos correspondientes con un exceso del dendrón activado de primera generación como se muestra en el **Esquema 70** de reacción.



**Esquema 70.** Esquema general de síntesis para la obtención de los dendrímeros de primera generación.

### 5.5.1. Síntesis del Dendrímtero 118

Se hizo reaccionar el dendrón activado **102** con el macrocilo **111** en presencia de carbonato de potasio, éter 18-crona-6 y acetona como disolvente, la mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación constante durante 3 días, obteniéndose el dendrímtero **118** con un rendimiento del 53.54 % en forma de un aceite altamente viscoso color rojo oscuro.



Este compuesto se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 18) en donde se puede observar a 0.83 ppm una señal ancha que integra para tres protones asignada al metileno de la cadena alifática del macrocilo, una señal ancha a 1.25-1.31 ppm que integra para seis protones asignada a los grupos metileno de la misma cadena, para el carbono  $\alpha$  al metino se observa una señal ancha a 2.10 ppm que integra para dos protones y para el metino puente se observa una señal a 4.27 ppm. Una señal a 4.49 ppm que integra para ocho protones asignada a los metilenos base de oxígeno de la cadena alifática, mientras que a 4.96 ppm una señal ancha la cual integra para cuatro protones asignada a los metilenos unidos a oxígeno de los grupos benciloxis que forman la primera generación. Cuatro señales a 5.20, 5.24, 5.32 y 5.40 ppm las cuales integran para dos protones cada señal corresponde a los grupos metileno alílico ( $=\text{CH}_2$ ), las constantes de acoplamiento calculadas para el primer par de señales tienen una constante de acoplamiento *cis* ( $J_{\text{CIS}} = 10.2 \text{ Hz}$ ) mientras que para el segundo par de señales la constante de acoplamiento es *trans* ( $J_{\text{TRANS}} = 17.2 \text{ Hz}$ ). Para el metino alílico se puede observar un multiplete ancho a 5.87-6.03 ppm. Todas las señales correspondientes a los protones de los grupos aromáticos se observaron como un conjunto de señales anchas que integran para ocho protones a 6.28-6.62 ppm.

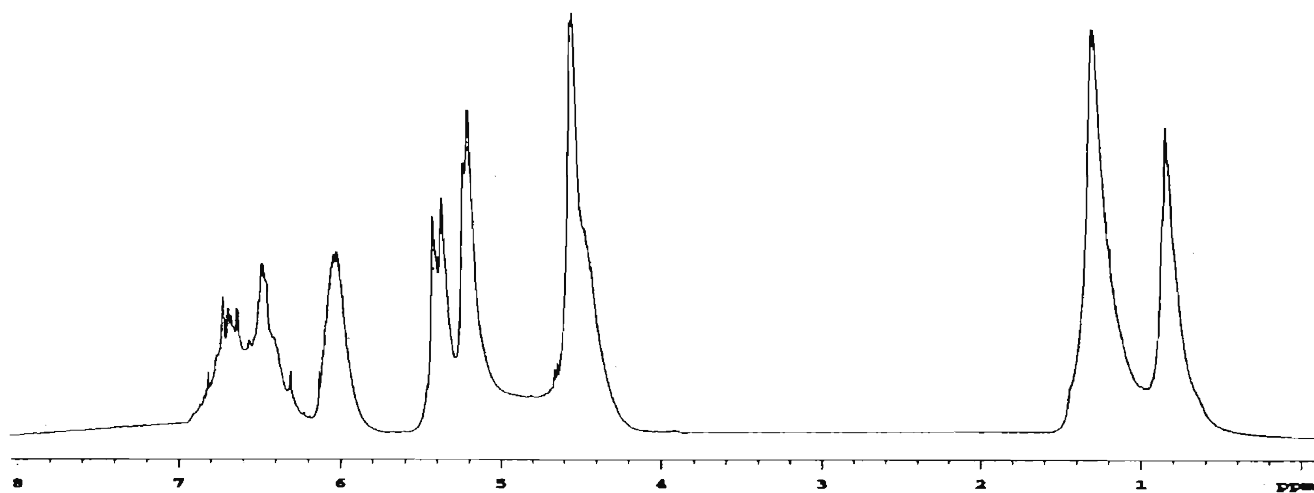


Figura 18. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 118.

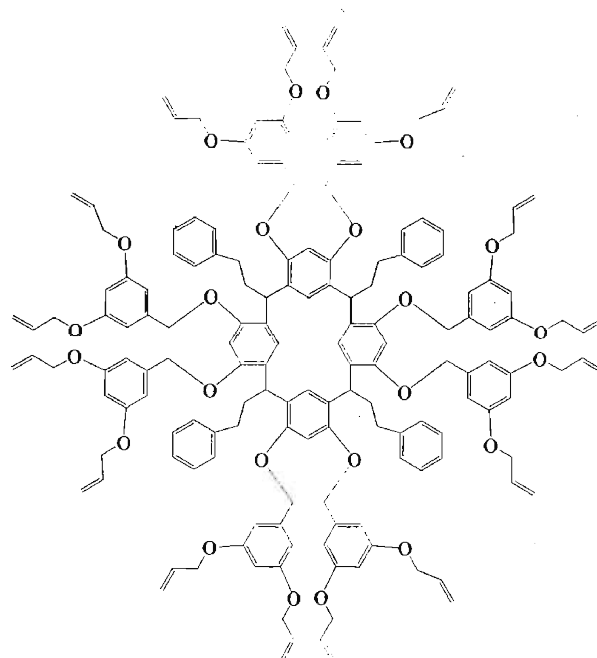
Las señales más importantes que se observaron en RMN  $^{13}\text{C}$  fueron a 14.4 ppm el metilo de la cadena alifática, La señal correspondiente al metino puente se observó a 34.8 ppm, mientras que el metileno  $\alpha$  al metino se observó a 35.5 ppm. Las señales correspondientes al metino y metileno alílicos se observaron a 117.3 y 134.6 ppm, respectivamente. Los carbonos *ipso* del macrociclo que se encuentran unidos al metino puente se observaron a 127.5 ppm, mientras que los otros carbonos *ipso* que conforman los dendrones del dendrímero se observaron a 140.4 ppm. Los carbonos base de oxígeno de los anillos aromáticos que forman el macrociclo se observaron a 154.1

ppm, mientras que los carbonos base de oxígeno de los aromáticos de la primera generación se observaron a 160.8 ppm.

Debido al alto peso molecular de este compuesto, la espectrometría de masas (impacto electrónico, impacto químico o FAB<sup>+</sup>) no pudieron ser utilizados, por lo que para corroborar la masa de este compuesto se realizaron estudio de MALDI-TOF, obteniéndose un pico a 2409 m/z correspondiente a la masa del compuesto acomplejado con sodio.

### 5.5.2. Síntesis del dendrímero 119

Se emplearon las mismas condiciones de reacción que en la síntesis anterior solamente que ahora se empleó el macrociclo **113**. Este dendrímero se purificó por medio de diferencia de solubilidades, obteniéndose un aceite viscoso de color rojo oscuro en un redimiendo del 74.2%.



Dendrímero 119

Este compuesto se caracterizó inicialmente por RMN <sup>13</sup>C **Figura 19** en donde se pueden observar: la señal correspondientes al metino puente a 34.6 ppm, además los carbonos correspondientes a la cadena de fenilpropilo a 35.4 ppm y a 38.2 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos que conforman al macrociclo se observan a 102.1 ppm para el carbono que se encuentra *orto* a los grupos benciloxis y a 129.1 ppm el otro carbono que se encuentra unido a hidrógeno, las señales correspondientes a carbonos aromáticos se observan a 126.3, 129.1 ppm. los carbonos *ipso* se observan a 127.5 ppm, a 140.2 ppm y finalmente los carbonos base de oxígenos se observan a 160.9 ppm.

Las señales correspondientes a los dendrones se observan a 69.3 y 71.1 ppm los carbonos de los metilenos unidos a oxígeno de la porción alílica como los que conforman los grupos benciloxis, las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos se observan a 102.1 ppm los carbonos unidos a hidrógeno que se encuentran en la posición *orto* con respecto a los

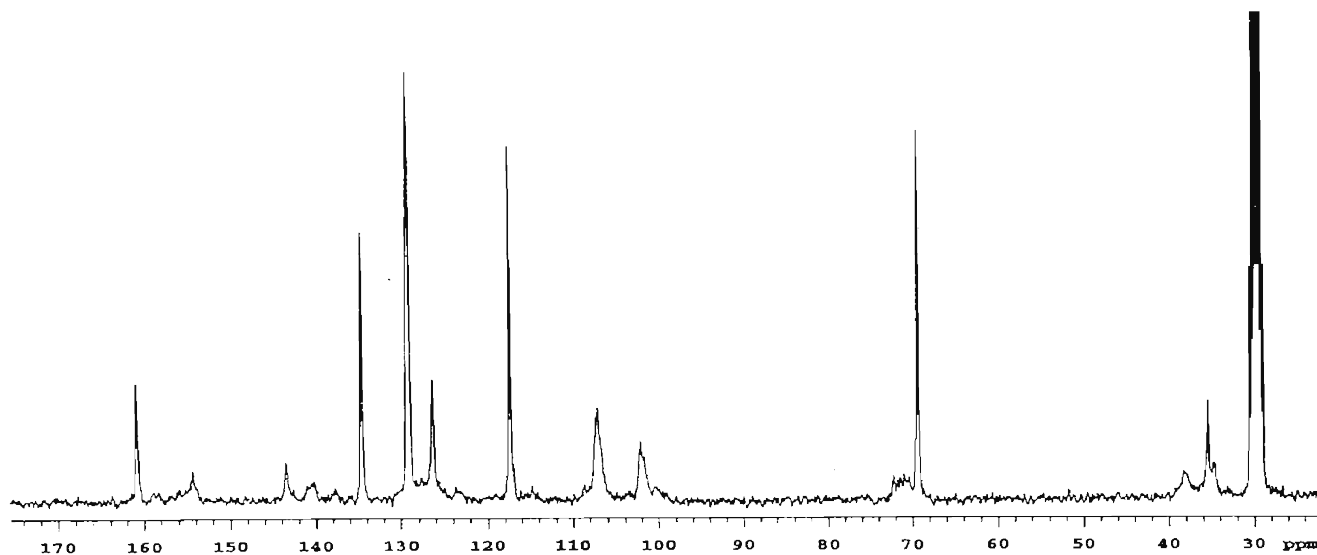


Figura 19. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 119.

grupos alílo, 107.7 ppm los cuatro carbonos unidos a hidrógeno restantes, mientras que a 143.4 y 160.9 ppm el carbono *ipso* y carbonos base de oxígeno respectivamente. Por último a 117.4 y 134.6 ppm se observan las señales correspondientes los carbonos de los metilenos ( $=\text{CH}_2$ ) y metinos ( $=\text{CH}$ ) alílicos.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  las señales más importantes se observaron a 2.51 ppm para los metilenos de la cadena fenilpropílica, a 4.56 ppm se observa una señal ancha correspondiente al metino puente y a los grupos  $\text{CH}_2$  de la periferia. a 5.71, 5.20, 5.33 y 5.39 ppm, se observaron las señales correspondientes a los metilenos alílicos, mientras que un multiplete a 5.96- 6.08 ppm se asignó al metino alílico. Para los anillos aromáticos que forman al macrociclo y a los dendrones que forman la primera generación del dendrímero se observaron señales a 6.47-6.51 ppm y 6.63-6.77 ppm, respectivamente.

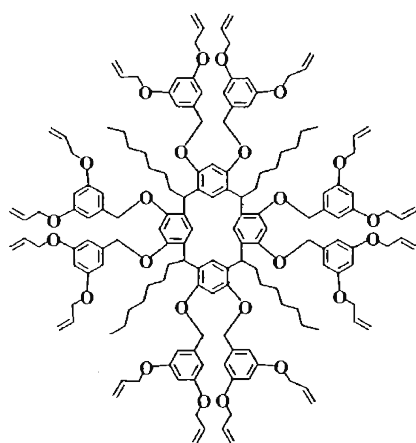
En el espectro de TG, bajo atmósfera de nitrógeno, se observó una pérdida del 44.34 % de 158° a 500 °C. En el espectro obtenido de DSC dos picos exotérmicos a 239 °C y 396 °C. Por lo anterior se puede concluir que el compuesto presenta una estructura amorfa, la cual es deseable para su posible aplicación en la elaboración de películas.

Debido al alto peso molecular de este compuesto, la espectrometría de masas (impacto electrónico, impacto químico o  $\text{FAB}^+$ ) no pudieron ser utilizados, por lo que para corroborar la masa de este compuesto se realizaron estudios de MALDI-TOF, obteniéndose un pico a 2546 m/z

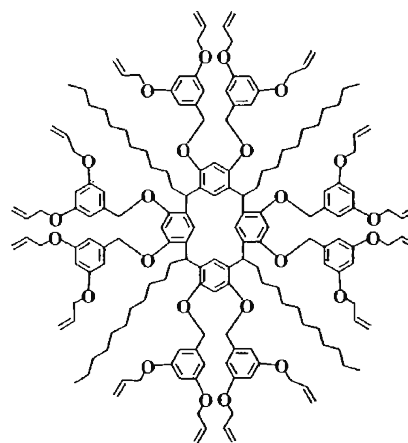
correspondiente a la masa del dendrímero octa-sustituido con un átomo de sodio ocluido en su estructura.

### 5.5.3. Síntesis de los Dendrímeros 120 y 121.

La síntesis de los dendrímeros **120** y **121** se realizó al reaccionar el dendrón de primera generación **102** con los macrociclos **115** y **117** obteniéndose los dendrímeros **120** y **121** bajo las mismas condiciones de reacción de los dendrímeros anteriores. Éstos con un rendimiento del 30.5% y 76%, respectivamente.



Dendrímtero 120



Dendrímtero 121

Como se puede observar en la **Tabla 5a**, las señales más importantes en RMN de  $^{13}\text{C}$  para los dendrímeros **120** y **121**, son a 36.0 ppm el carbono correspondiente al metino puente junto con la señal correspondiente al metileno  $\alpha$  de la cadena alifática, los carbonos aromáticos unidos a hidrógeno que forman al macrociclo se observan a 102.0 y 126.2 ppm, mientras que los que conforman a los dendrones se observan a 102.0 ppm que son los dos carbonos ubicados en las posiciones *orto* a los grupos benciloxi, y a 107.0 ppm los otros cuatro carbonos restantes, los carbonos *ipso* se observan a 127.4 y 141.4 ppm. Por último, los metilenos y metinos alílicos ( $=\text{CH}_2$  y  $=\text{CH}$ ) se observan a 117.3 y 134.8 ppm.

De igual forma, en la **Tabla 5b** se presentan las señales de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **120** y **121**. Dentro de las señales más importantes podemos observar las que aparecen a 4.54 ppm como una señal ancha que corresponde al protón del metino puente a los protones de los metilenos unidos a oxígeno de la cadena alílica. Multipletes a 5.21 y 5.39 ppm asignados a los grupos metilenos alílicos ( $=\text{CH}_2$ ), mientras que a 6.01 ppm las señales correspondientes los grupos metinos alílicos.

Debido al alto peso molecular de estos compuestos, la espectrometría de masas (impacto electrónico, impacto químico o  $\text{FAB}^+$ ) no pudieron ser utilizados, por lo que para corroborar la masa

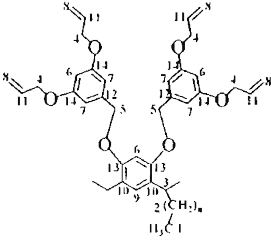
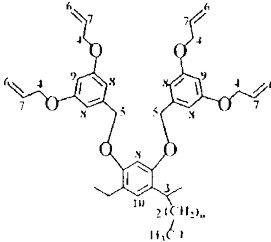


## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

de estos compuestos se realizaron estudios de MALDI-TOF y en los espectros correspondientes de estos compuestos, se pudieron observar picos a 2522 m/z y a 2732 m/z. con lo que se confirma la masa de **120** y **121** acomplejado con sodio.

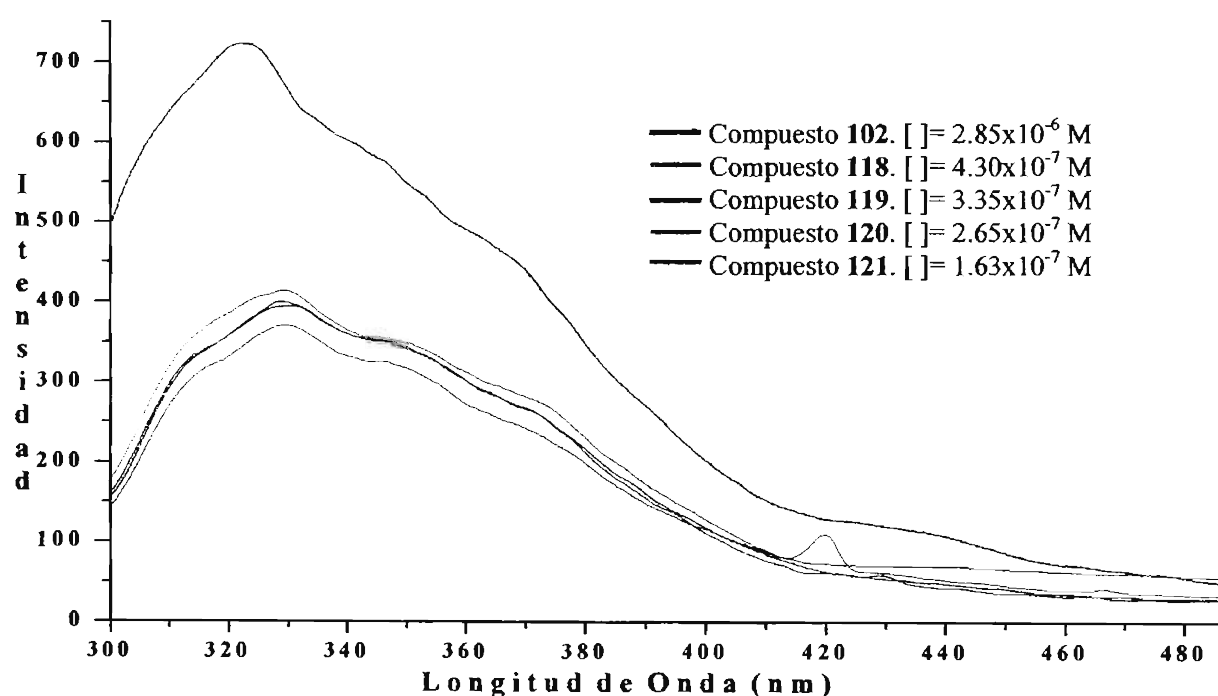
**Tabla 5.** Resumen de las señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Tabla a) y  $^1\text{H}$  (Tabla b) (ppm).

En ambos casos, n=6 para **120** y n=10 para **121**.

Tabla a			Tabla b		
					
Compuesto Fragmento	<b>115</b>	<b>117</b>	Compuesto Fragmento	<b>115</b>	<b>117</b>
CH <sub>3</sub> (1)	14.3	14.4	CH <sub>3</sub> (1)	0.83	0.86
CH <sub>2</sub> (2)	23.3 y 32.7	23.4 y 32.9	CH <sub>2</sub> (2)	1.26 y 1.95	1.21, 1.92
CH (3)	36.0	-----	CH (3)	4.47	4.17
O-CH <sub>2</sub> (4)	69.3	69.2	O-CH <sub>2</sub> (4)	4.54	4.34
O-CH <sub>2</sub> (5)	71.5	70.3	O-CH <sub>2</sub> (5)	4.88	4.46 y 4.70
Ar (6)	102.0	100.5 y 101.6	=CH <sub>2</sub> (6)	5.21, 5.39	5.19, 5.24, 5.29 y 5.37
Ar (7)	107.0	106.9	=CH (7)	6.01	5.87- 6.06
=CH <sub>2</sub> (8)	117.3	117.3	Ar ( 8, 9, 10)	6.45-6.66	6.48, 6.38 y 6.32
Ar (9)	126.2	-----			
C <sub>ipso</sub> (10)	127.4	-----			
=CH (11)	134.8	134.5			
C <sub>ipso</sub> (12)	141.4	140.4			
C-O (13)	154.4	158.2 y 158.8			
Ar-O (14)	160.8	160.7			

## 5.5.4. Estudios de Espectrofotometría de Fluorescencia

Debido a la presencia de dobles ligaduras en la periferia de la estructura dendrímica de los dendrímeros **118**, **119**, **120** y **121**, así como del dendrón de primera generación **102**, se realizó un estudio de espectrofotometría de fluorescencia para determinar la intensidad y la longitud de onda a la cual emitían tanto el dendrón como los dendrímeros sintetizados, y en la **Figura 20** se muestran los espectros de emisión de cada compuesto y la concentración a la que se efectuó la medición. Como se puede observar, existe un pequeño desplazamiento hacia el rojo en la longitud de onda a la que emite el dendrón y los dendrímeros, esto probablemente se debe al aumento en el número de los grupos periféricos en el dendrímero.



**Figura 20.** Espectros de emisión (fluorescencia) de los compuestos **102**, **118**, **119**, **120** y **121**.

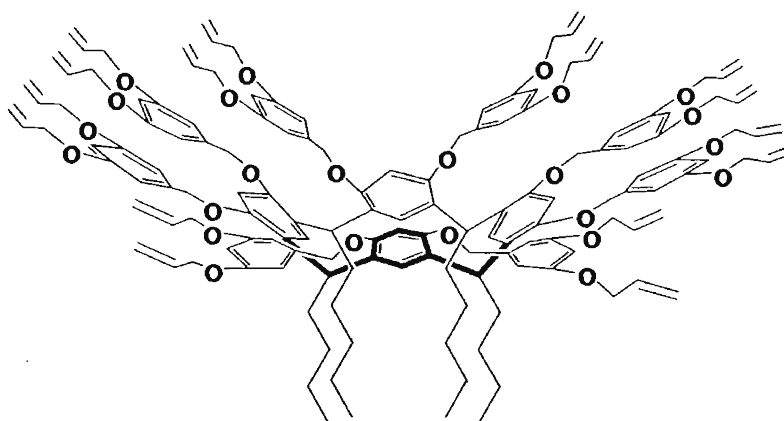
En la **Tabla 6**, se presentan las longitudes de onda de excitación, emisión y la intensidad de emisión, para cada compuesto.

**Tabla 6.** Longitudes de onda de excitación, emisión e intensidad a la que emiten para los compuestos **102**, **118**, **119**, **120** y **121** utilizando como disolvente diclorometano.

Compuesto	102	118	119	120	121
Excitación (nm)	287	280	280	279	279
Emisión (nm)	322	329	328	329	329
Intensidad	725	370	399	413	394
Relación Int/[ ]	$2.5 \times 10^8$	$8.6 \times 10^8$	$1.2 \times 10^9$	$1.6 \times 10^9$	$2.4 \times 10^9$

Dado que las concentraciones a las que se leyeron cada uno de los compuestos varía, se hizo una relación entre la intensidad obtenida y la concentración a la que fue leída, esto para poder hacer una comparación de la intensidad a la cual emiten estos compuestos, en la **Tabla 6** se puede observar que el dendrón presenta una menor intensidad de emisión, que los dendrímeros de primera generación, observándose que existe un incremento en la magnitud de la intensidad con la que emiten debida probablemente al aumento del número de grupos periféricos en las estructuras. Comparando las intensidades entre los dendrímeros **118**, **120** y **121** encontramos que existe una relación directa entre la longitud de la cadena alifática del centro del dendrímero y la intensidad de la señal, observándose un máximo para el compuesto **121**.

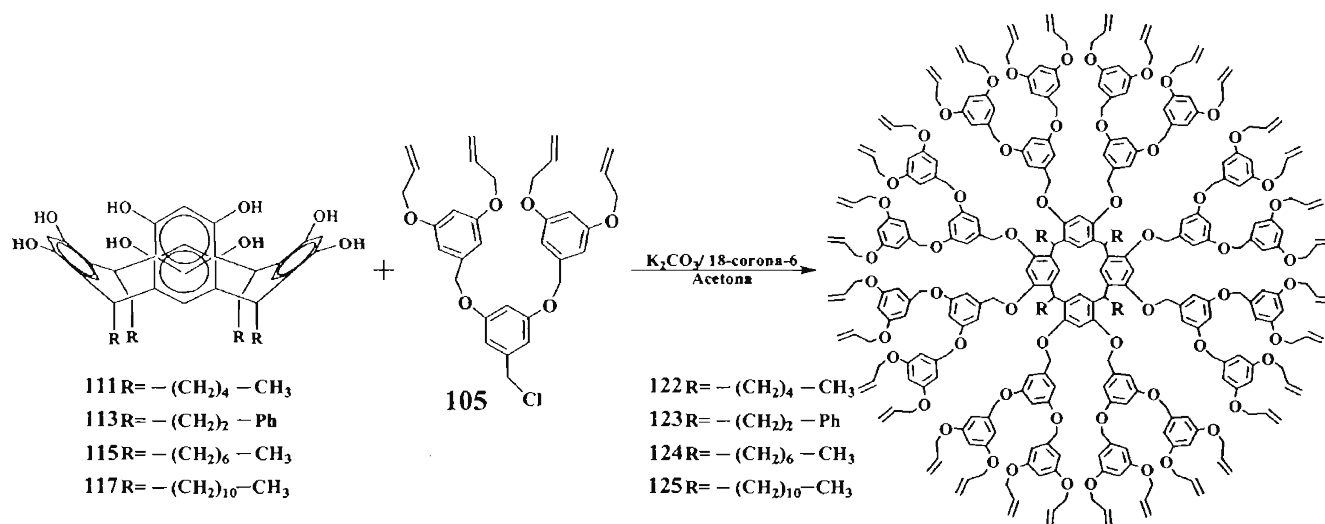
Finalmente después de haber realizado la síntesis de los dendrímeros de primera generación, podemos decir que de acuerdo con los resultados obtenidos y el análisis de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , en donde se puede observar en RMN de  $^1\text{H}$  una sola señal para los protones de los metinos puente de la unidad central, así como en RMN de  $^{13}\text{C}$  las señales del propio metino y de los carbonos *ipso* al metino puente pertenecientes al resorcinareno, así como los correspondientes acoplamientos observados en los experimentos de resonancia magnética nuclear en dos dimensiones COSY y HETCOR para los resorcinarendendrímeros, compuestos **118-121**, podemos concluir que no solo se obtuvieron los compuestos deseados sino que también, después de realizar las reacciones de acoplamiento de los dendrones a la unidad central, ésta conserva su conformación *recc* del resorcinareno inicial, lo que nos permite además proponer la siguiente estructura para el resorcinarendendrímeros de primera generación.



**Esquema 72.** Estructura propuesta para los dendrímeros de primera generación.

## 5.6. Síntesis de los Dendrimeros de Segunda Generación

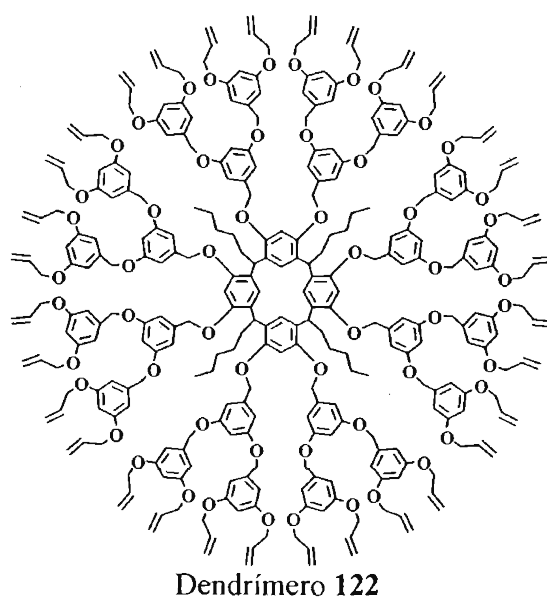
La síntesis de los dendrimeros de segunda generación se llevó a cabo haciendo reaccionar el dendrón de segunda generación compuesto **105**, con los cuatro diferentes macrociclos **111**, **113**, **115** y **117** con carbonato de potasio y éter 18-corona-6 en acetona como disolvente, el esquema general de reacción se muestra en el **Esquema 73**.



**Esquema 73.** Metodología sintética para la obtención de los dendrimeros de segunda generación.

### 5.6.1. Síntesis del Dendrímtero 122

Se colocó el macrociclo **111** y el dendrón de segunda generación **105** a reflujo por 5 días en agitación constante y atmósfera de nitrógeno, obteniéndose el dendrímtero de segunda generación **122**, con un rendimiento del 80 %.



Este compuesto se caracterizó inicialmente por RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 21**), en donde se pueden observar las señales correspondientes a la cadena alifática del dendrímtero, a 0.86 ppm un

tripleto correspondiente al metilo, a 1.24 y 1.97 ppm señales anchas que integran para 6 y 2 protones, respectivamente correspondientes a los metilenos y a 4.28 ppm una señal ancha correspondiente al metino puente. Una señal ancha que va de 4.37 a 4.48 ppm correspondiente a los metilenos alílicos base de oxígeno. Una señal ancha a 4.52-4.54 ppm la cual integra para cuatro protones asignada a los cuatro protones de los metilenos unidos a oxígeno de los grupos benciloxis, que conforman la primera generación, otra señal ancha a 4.79-5.01 ppm que integró para ocho protones correspondiente a los metilenos unidos a oxígeno de los grupos benciloxis que conforman la segunda generación.

Dos cuartetos a 5.19 y 5.22 ppm con una constante de acoplamiento ( $J_{\text{CIS}} = 10.5$  Hz) que integraron para ocho protones de los metilenos alílicos en posición *cis*, otras dos señales a 5.33 y 5.39 ppm con una constante de acoplamiento  $J_{\text{TRANS}} = 17.4$  Hz, asignadas a los otros ocho protones restantes de esta misma porción y que se encuentran en posición *trans*. Un multiplete a 5.95- 6.08 ppm con constantes de acoplamiento *cis* y *trans* ( $J_{\text{TRANS}} = 16.8$  Hz,  $J_{\text{CIS}} = 10.5$  Hz) correspondientes al metino alílico. Los protones aromáticos de la primera, segunda generación así como las del macrociclo, se observan como una serie de señales a 6.37-6.77 ppm.

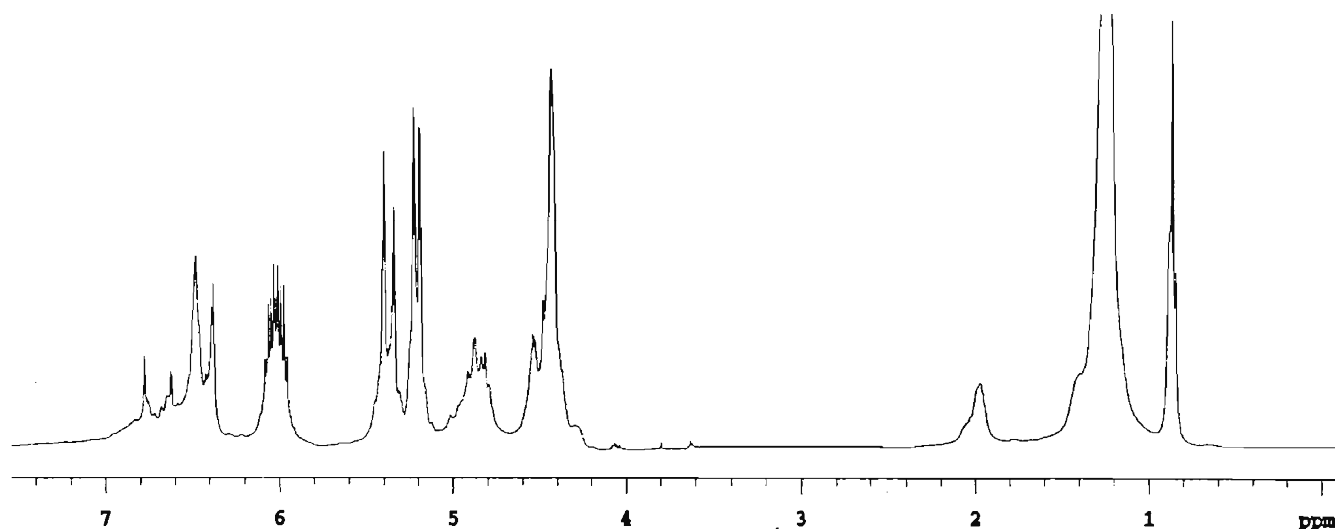


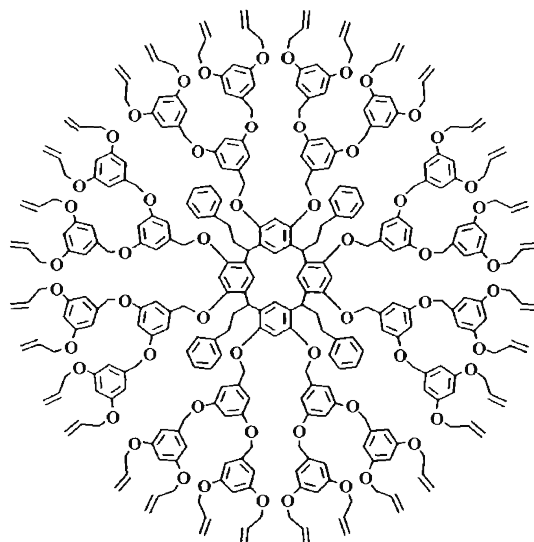
Figura 21. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 122.

Las señales más importantes que se observaron en RMN  $^{13}\text{C}$  fueron; una señal a 14.3 ppm, correspondiente al metilo de la cadena alifática, una señal a 35.1 ppm asignada al metileno  $\alpha$  al metino puente, a 69.2 y 71.3 ppm los metilenos unidos a oxígeno de los grupos alilo y benciloxis respectivamente.

Debido a la baja volatilidad del dendrímero de segunda generación, no fue posible su caracterización por espectrometría de masas. La pureza del compuesto se comprobó por cromatografía de permeación en gel (GPC) en donde se observó solo un pico monodisperso, con un tiempo de retención de 8.89 min, además del análisis elemental.

### 5.6.2. Síntesis del Dendrúmero 123

La síntesis del dendrúmero **123** se realizó bajo las mismas condiciones de reacción del dendrúmero anterior, entre el dendrón de segunda generación **105** y el macrociclo **113**, obteniéndose un aceite color anaranjado oscuro y en un rendimiento de aproximadamente el 74%.



Dendrúmero 123

Este compuesto se caracterizó por RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 22) en donde se puede observar a 35.7 ppm la señal correspondiente al metileno de unión del macrociclo, a 38.6 ppm el carbono  $\alpha$  al metino, a 126.1 ppm se observan las señales correspondientes a carbonos del anillo aromático en posición *para*, a 129.0 ppm los carbonos *orto* y *meta* y a 143.7 ppm el carbono *ipso*.

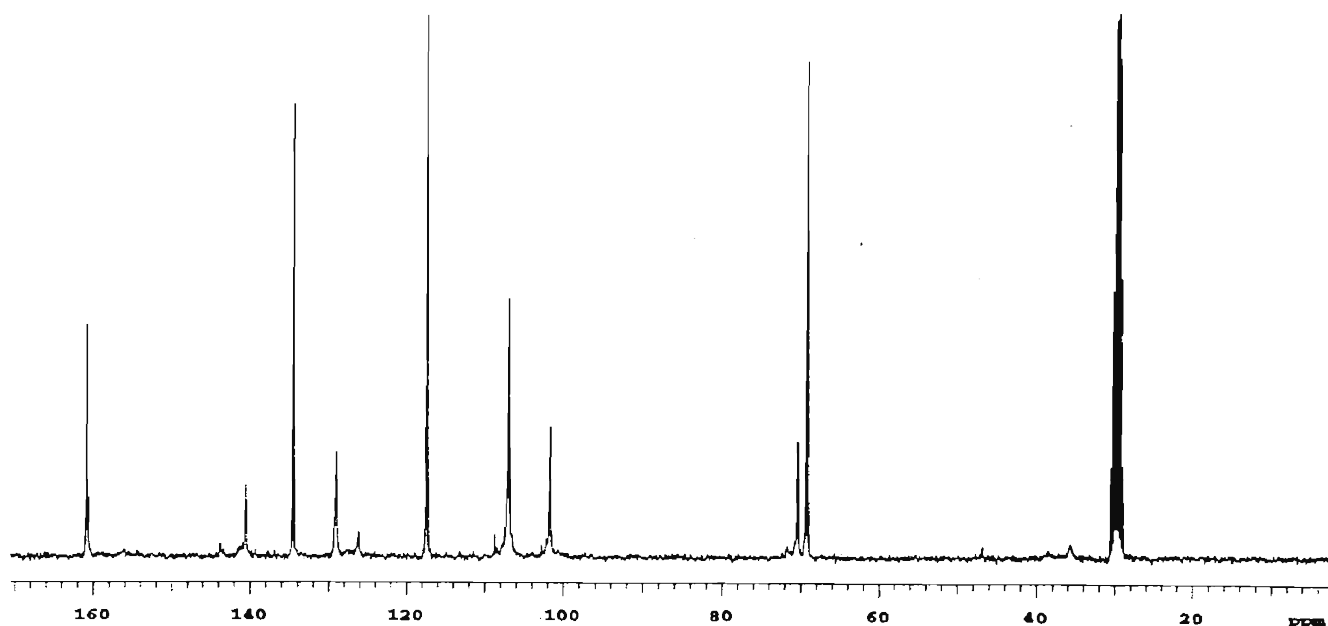


Figura 22. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 123.

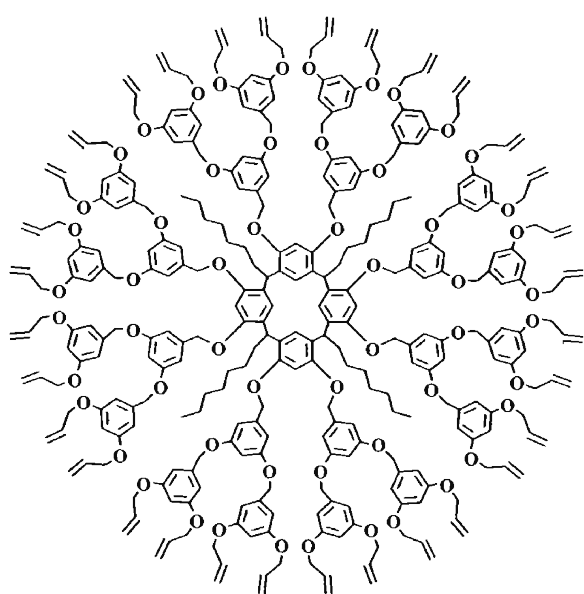
Las señales correspondientes al macrociclo se observan a 101.7 ppm, una señal del carbono unido a hidrógeno en *orto* a los grupos benciloxis y a 129.0 ppm el otro carbono que se encuentra unido a hidrógeno, los carbonos *ipso* se observan a 126.1 ppm, y finalmente los carbonos base de oxígenos se observan a 160.7 ppm.

En el espectro de TG, bajo atmósfera de nitrógeno, se observó una pérdida de 50.26% del peso en un intervalo de temperatura de 298 a 550°C. En el DSC se puede observar una transición vítrea ( $T_g$ ) en el intervalo de 110.98 - 111.73 °C además de dos picos exotérmicos a 225°C y 268 °C.

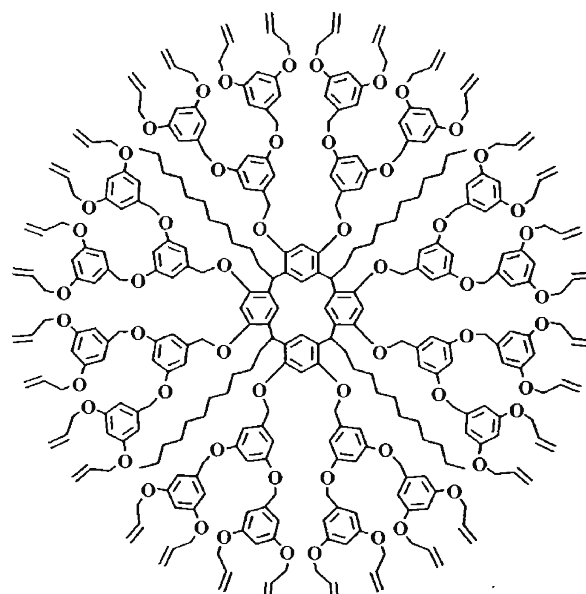
Debido a la baja volatilidad del compuesto **122**, no fue posible su caracterización por espectrometría de masas. La pureza del compuesto se comprobó por cromatografía de permeación en gel (GPC) en la cual se observó solo un pico monodisperso, con un tiempo de retención de 8.95 min., además del análisis elemental.

### 5.6.3. Síntesis de los dendrímeros **124** y **125**

Los dendrímeros **124** y **125** se sintetizaron del igual manera que los dendrímeros anteriores con rendimientos del 89.13% y 70.53%, respectivamente.



Dendrímtero **124**.

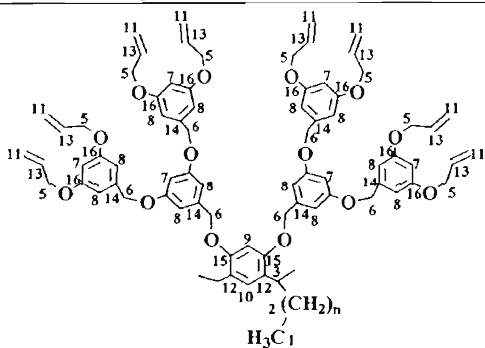


Dendrímtero **125**.

Las señales observadas en RMN de  $^{13}\text{C}$  se presentan en la **Tabla 7** en donde se puede observar: las señales correspondientes a los carbonos de la periferia, CH,  $\text{CH}_2 =$  a 117 y 134 ppm, respectivamente; de igual manera se observa a 36.9 ppm la señal correspondiente al carbono de unión del centro del dendrímero. Por otra parte también se tienen las señales correspondientes a los anillos aromáticos tanto de las ramificaciones como del centro del dendrímero.

Debido a la baja volatilidad del dendrímero de segunda generación, no fue posible su caracterización por espectrometría de masas. La pureza del compuesto se comprobó por cromatografía de permeación en gel (GPC), en el cual se observó solo un pico monodisperso, con un tiempo de retención de 8.89 min, además del análisis elemental.

**Tabla 7.** Desplazamientos en RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) de los compuestos **124** y **125**.  $n=6$  en **124** y  $n=10$  en **125**

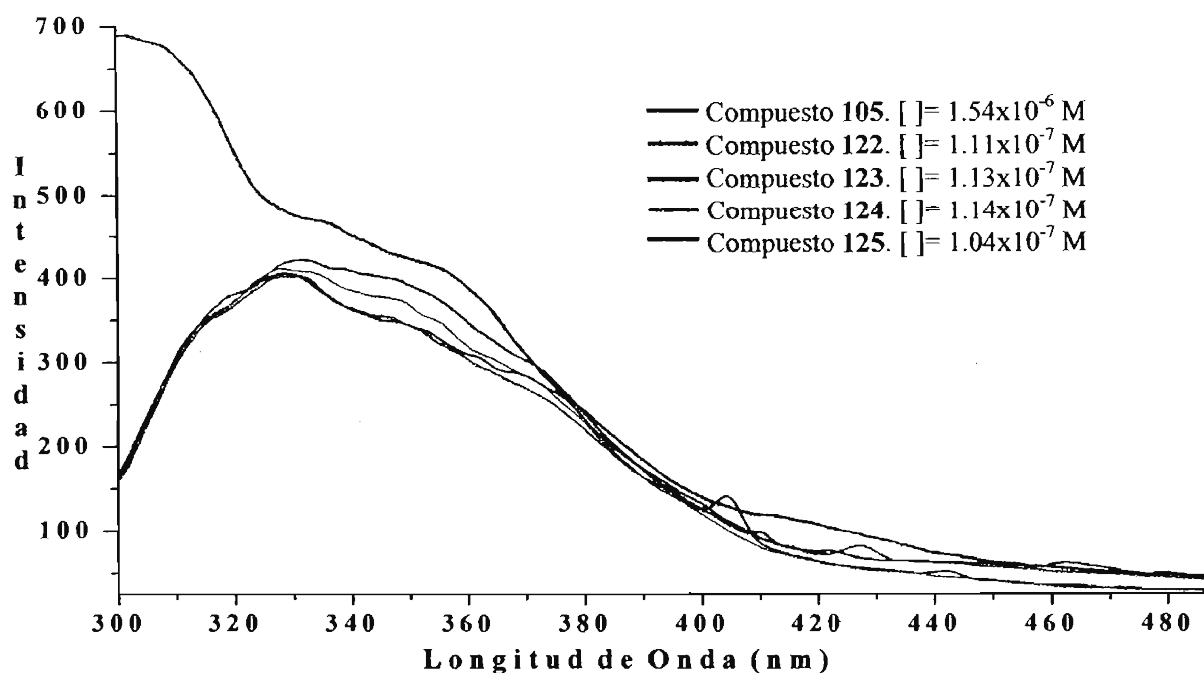


Compuesto	<b>124</b>	<b>125</b>
Fragmento		
-CH <sub>3</sub> (1)	14.4	14.3
-CH <sub>2</sub> (2)	23.3, 32.7	23.3, 32.6
-CH <sub>2</sub> (3)	35.3	-----
-CH (4)	36.9	36.9
CH <sub>2</sub> -O (5)	69.3	69.3
CH <sub>2</sub> -O (6)	70.3	70.4
Ar (7)	101.6	101.7
Ar (8)	107.0	107.0
Ar (9)	100.7	100.7
Ar (10)	127.1	-----
=CH <sub>2</sub> (11)	117.4	117.4
C <sub>ipso</sub> (12)	127.1	-----
=CH (13)	134.5	134.6
C <sub>ipso</sub> (14)	140.5	140.5
C-O (15)	-----	-----
C-O (16)	160.8	160.9



## 5.6.4. Estudios de Espectrofotometría de Fluorescencia

Los dendrímeros de segunda generación, también fueron caracterizados por espectroscopia de fluorescencia, para determinar la intensidad y la longitud de onda a la cual emiten tanto el dendrón como los dendrímeros. En la **Figura 23** se muestran los espectros de emisión de cada uno de los compuestos y la concentración a la que se efectuó la medición.



**Figura 23.** Espectros de emisión (fluorescencia) de los compuestos 105, 122, 123, 124 y 125.

Como se puede observar, existe un pequeño desplazamiento hacia el rojo en la longitud de onda a la que emite el dendrón y los dendrímeros, esto probablemente se debe al número de los grupos periféricos en el dendrímero.

En la **Tabla 8**, se presentan las longitudes de onda de excitación, emisión y la intensidad de emisión, para cada compuesto. Dado que las concentraciones a las que se leyeron cada uno de los compuestos varía, se hizo una relación entre la intensidad obtenida y la concentración a la que fue leída, esto para poder hacer una comparación de la intensidad con la que emiten estos compuestos, así, podemos observar que el dendrón presenta una menor intensidad que los dendrímeros de segunda generación, observándose un incremento en la intensidad debida al probablemente al incremento en el número de grupos periféricos en la estructura. Comparando las intensidades entre los dendrímeros 122, 124 y 125 encontramos que existe una relación directa entre la longitud de la cadena alifática del centro del dendrímero y la intensidad de la señal, aunque no se observa un tendencia tan marcada como con los dendrímeros de primera generación.

**Tabla 8.** Longitudes de onda de excitación, emisión e intensidad a la que emiten para los compuestos **105**, **122**, **123**, **124** y **125** en diclorometano.

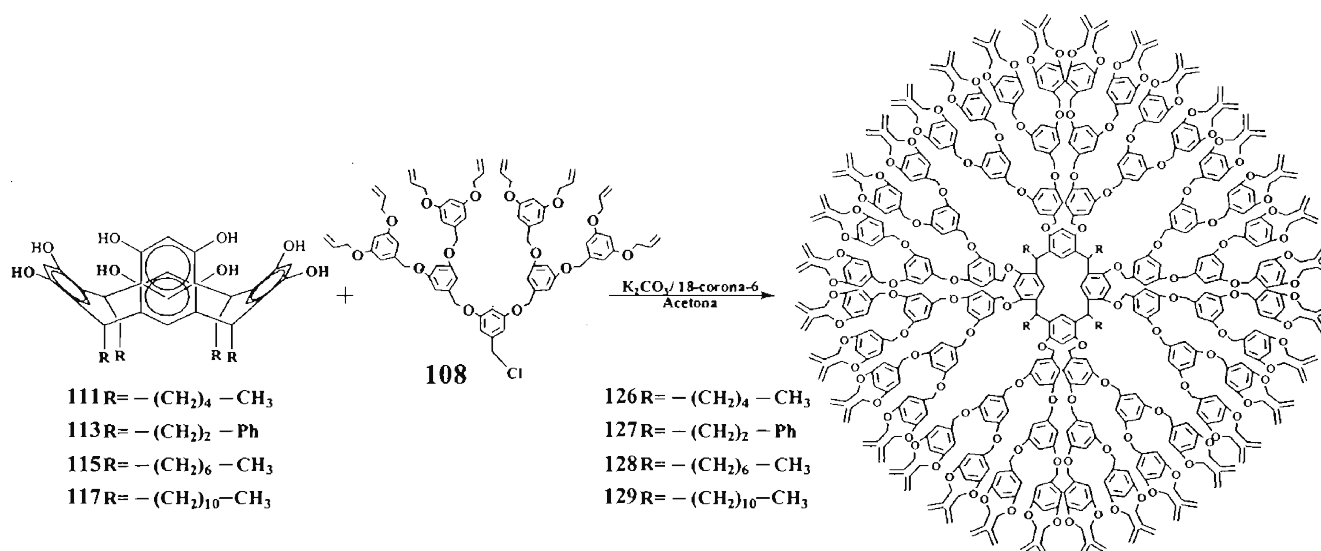
Compuesto	105	122	123	124	125
Excitación (nm)	280	280	280	280	279
Emisión (nm)	311	330	331	328	328
Intensidad	688	402	421	411	405
Relación Int/[ ]	$4.5 \times 10^8$	$3.6 \times 10^9$	$3.7 \times 10^9$	$3.6 \times 10^9$	$3.9 \times 10^9$

Con el incremento del tamaño de las ramificaciones dendríticas del resorcinaren-dendrímoro, la interconversión de sus dos conformaciones de corona y bote es más lenta, como consecuencia, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se observan señales anchas, debido a que estas representan el promedio de las especies involucradas en la conversión, esto dificultó la observación de la multiplicidad de las señales.

De los resultados obtenidos por RMN de  $^{13}\text{C}$ , se puede observar (**Tabla 7**) que se presenta una sola señal para los cuatro carbonos metino puente y dos señales para los ocho carbonos aromáticos de los macrociclos lo que nos permite concluir que el dendrímoro presenta una conformación *recc* al igual que el caso anterior de los resorcinarendendrímoros de primera generación, esto se corroboró por los respectivos acoplamientos que presentan estas señales en los espectros RMN en dos dimensiones COSY y HETCOR.

## 5.7. Síntesis los Dendrímeros de Tercera Generación

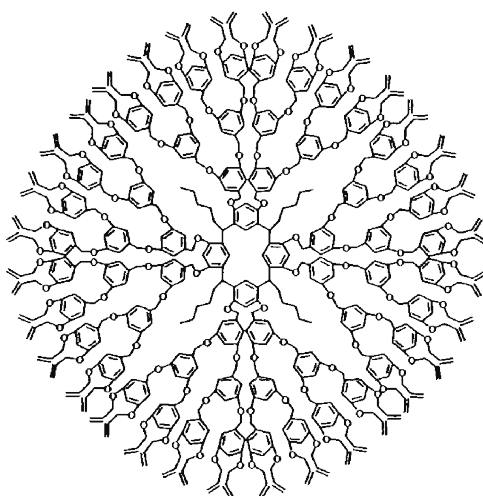
Al dendrón de tercera generación, compuesto **108**, se le hizo reaccionar con los macrociclos **111**, **113**, **115** y **117**, en presencia de carbonato de potasio, éter 18-corona-6 y utilizando acetona como disolvente, **Esquema 74**.



**Esquema 74.** Esquema general de síntesis para la obtención de los dendrímeros de tercera

### 5.7.1. Síntesis del dendrímero 126

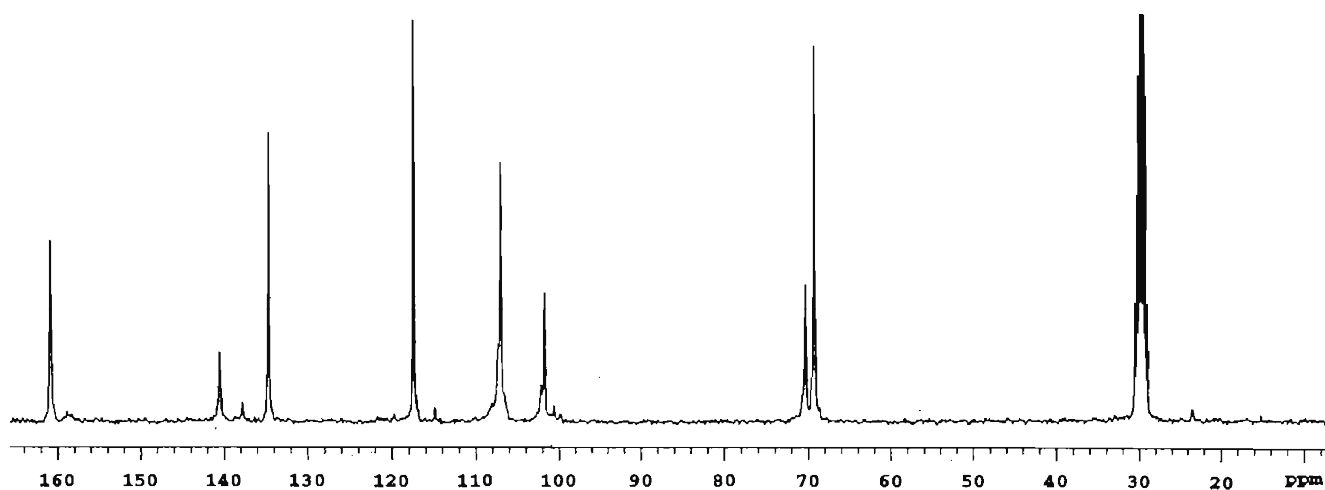
La reacción entre el macrociclo **111** con el dendrón de tercera generación **108** se realizó bajo las condiciones de reacción mencionadas para todos los dendrímeros anteriores, después de 7 días de calentamiento a reflujo, agitación constante y atmósfera de nitrógeno, condujo a la formación del dendrímero **126**, con un rendimiento del 83%.



Dendrimero **126**.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , **Figura 24**, se pueden observar las señales que corresponden a la cadena alifática a 14.6 ppm y a 23.4 ppm y 32.9 ppm para el metilo y los metilenos. Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos que conforman al macrociclo se observan a 100.7 ppm para el carbono unido a hidrógeno *orto* a los grupos benciloxis, a 137.7 ppm los carbonos *ipso* y a 160.7 ppm, los carbonos base de oxígeno.

Las señales correspondientes a la ramificaciones del dendrímero se encuentran distribuidos de la siguiente manera, los carbonos de los metilenos unidos a oxígeno de la porción alílica, así como, a 69.3 y 71.3 ppm se observan las señales de los carbonos que se encuentran formando los grupos benciloxis de primera, segunda y tercera generación respectivamente. A 101.7 ppm se observan los carbonos aromáticos unidos a hidrógeno *orto* a los grupos alilo y todos los que se encuentran *orto* a los benciloxis. a 140.5 y 160.7 ppm observan los carbonos *ipso* y los base de oxígeno. Por último, a 117.4 y 134.5 ppm se observan las señales correspondientes los carbonos de los metilenos ( $=\text{CH}_2$ ) y metinos ( $=\text{CH}$ ) alílicos.



**Figura 24.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **126**.

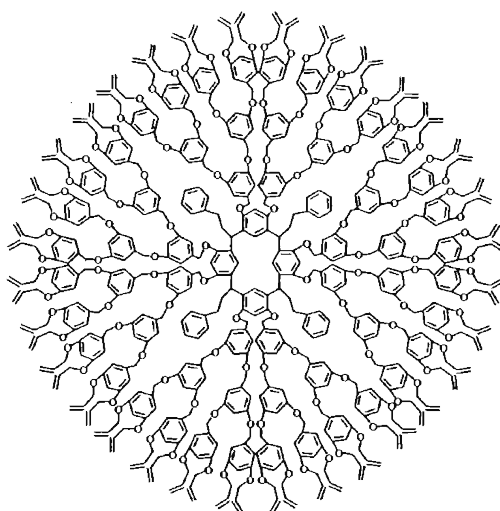
En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  las señales más importantes se observaron a 0.86 ppm la señal correspondiente al metilo de la cadena alifática. De igual manera a 4.55 ppm se observó como una señal ancha correspondiente al metino y a los protones  $\text{CH}_2$  unidos a oxígeno. Señales a 5.19, 5.23 ppm, a 5.36 y 5.42 ppm, así como un multiplete a 5.97-6.10 ppm con constantes de acoplamiento  $J_{\text{CIS}}=10.5$  Hz y  $J_{\text{TRANS}}=17.1$  Hz, asignadas a los metilenos alílicos *cis* y *trans*, y al metino alílico respectivamente.

Debido a la baja volatilidad del dendrímero de tercera generación, no fue posible su caracterización por espectrometría de masas. Sin embargo, la pureza del compuesto se confirmó por un estudio de cromatografía de permeación en gel GPC, en donde se observó un pico monodisperso,

con un tiempo de retención de 11.5 min. El porcentaje de carbono e hidrógeno por análisis elemental correspondió con los porcentajes esperados para este compuesto.

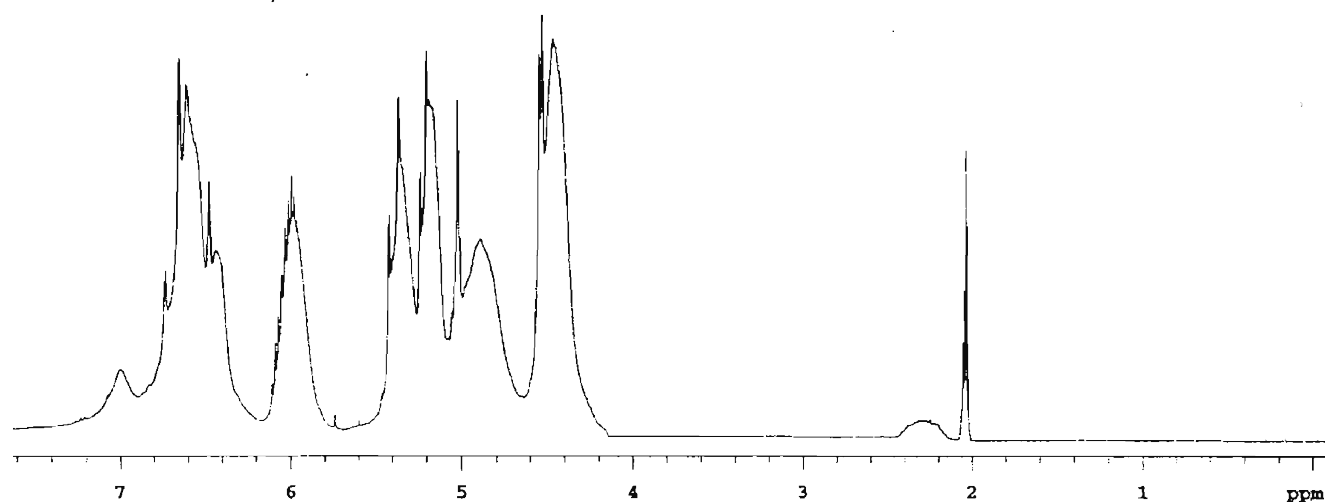
### 5.7.2. Síntesis del Dendrímico 127

El dendrón de tercera generación **108** y el macrociclo **113** se hicieron reaccionar bajo las condiciones de reacción antes mencionadas, obteniéndose un aceite color café oscuro compuesto **126** con un rendimiento del 91%.



Dendrímico 127.

Este compuesto fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ , **Figura 25**, en donde se pueden observar las señales correspondientes a la porción fenilpropilica como señales anchas a 2.30-2.43 ppm. Una serie de multipletes a 4.46-4.54 ppm que integran para 33 protones, fueron asignadas al metino puente y a todos los metilenos bases de oxígeno de la porción alílica. Las señales correspondientes a los metilenos unidos a oxígenos que conforman los grupos benciloxis de primera, segunda y tercera generación se observaron como señales anchas a 4.89-5.02 ppm. Señales a 5.19 y 5.23 ppm con una constante de acoplamiento  $J_{\text{CIS}}=10.5$  Hz, y a 5.36 y 5.41 ppm con constantes de acoplamiento



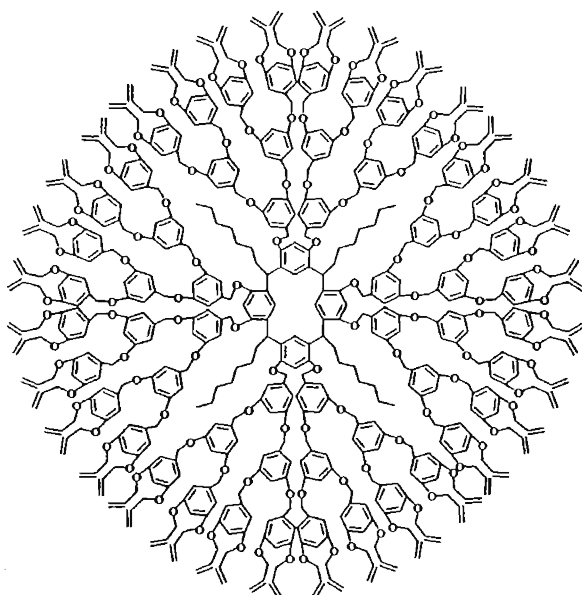
**Figura 25.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **127**.

$J_{\text{TRANS}}=17.1$  Hz, fueron asignadas a los metilenos alílicos *cis* y *trans* respectivamente, mientras que el metino alílico se observa como un multiplete a 5.97-6.10 ppm, el cual integra para 16 protones. Todas las señales de los protones aromáticos de primera, segunda, tercera generación, así como los correspondientes al macrociclo se observan como señales anchas a 6.43-6.73 y 7.18 ppm.

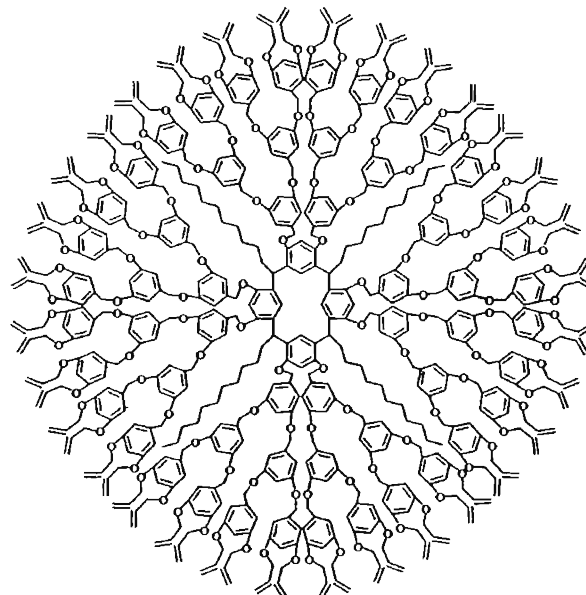
En el espectro de TG, bajo atmósfera de nitrógeno, se observó una pérdida de 43.85 % del peso en un intervalo de temperatura de 253 °C a 500°C. En el DSC se puede observar una transición vítrea ( $T_g$ ) en el intervalo de 111.06 a 111.73 °C además de dos picos exotérmicos a 246°C y 277 °C.

### 5.7.3. Síntesis de los Dendrimeros 128 y 129

Los dendrimeros 128 y 129 se obtuvieron mediante la reacción del dendrón de tercera generación 108 con los macrociclos 115 y 117, bajo las condiciones de reacción antes mencionadas.



Dendrimero 128.



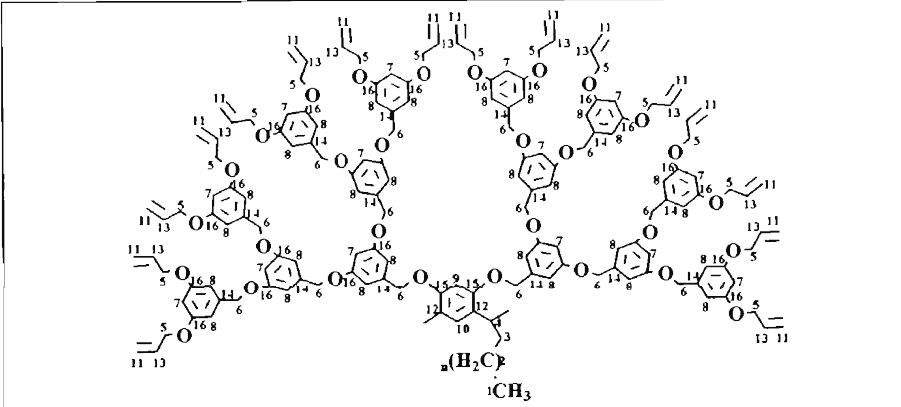
Dendrimero 129.

Estos compuestos fueron caracterizados por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , IR, UV-Vis y análisis elemental. Los desplazamientos en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  se presentan en la **Tabla 9**. Como se puede apreciar las señales más importantes en RMN  $^{13}\text{C}$  son los correspondientes a los carbonos de la cadena alifática a 14.6, 23.3 ppm y 32.8 ppm para el metilo y los metilenos, a 69.3 y 70.3 ppm se observan las señales de los carbonos que se encuentran formando los grupos benciloxis de primera, segunda y tercera generación, respectivamente. Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos se observan a 100.7, 137.7 ppm y a 160.7 ppm, los carbonos base de oxígeno.

Debido a la baja volatilidad de los dendrimeros de tercera generación, no fue posible su caracterización por espectrometría de masas. Sin embargo, la pureza de los compuestos se confirmó por un estudio de cromatografía de permeación en gel GPC, en donde se observó un pico

monodisperso, con tiempos de retención de 11.5 min y 11.8 min respectivamente, además de haber realizado los análisis elementales correspondientes.

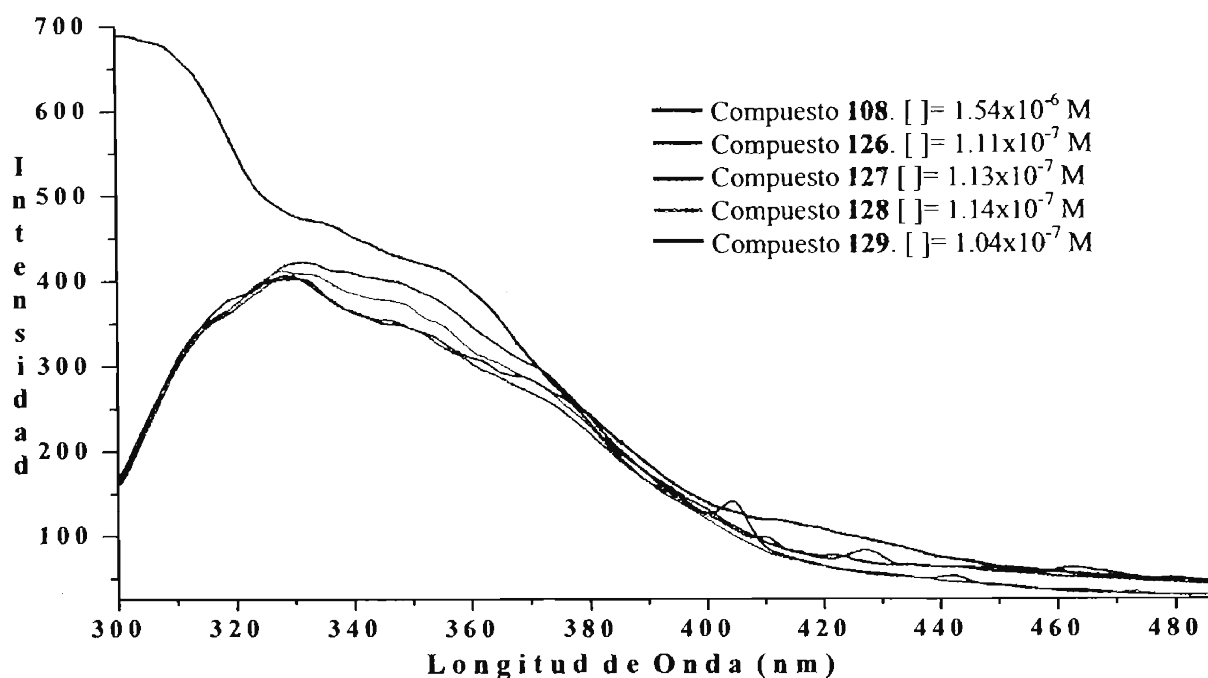
**Tabla 9.** Desplazamientos en RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) de los compuestos **128** y **129**. n=6 en **128** y n= 10 en **129**



Compuesto / Fragmento	128	129
-CH <sub>3</sub> (1)	14.5	14.5
-CH <sub>2</sub> (2)	23.3, 32.9	23.3, 32.8
-CH <sub>2</sub> (3)	-----	-----
-CH (4)	-----	-----
CH <sub>2</sub> -O (5)	69.3	69.3
CH <sub>2</sub> -O (6)	70.3	70.3
Ar (7)	101.6, 102.1	101.6, 102.0
Ar (8)	106.9	107.0
Ar (9)	100.5	100.7
Ar (10)	-----	-----
=CH <sub>2</sub> (11)	117.4	117.4
C <sub>ipso</sub> (12)	137.5	137.7
=CH (13)	134.5	134.5
C <sub>ipso</sub> (14)	140.4	140.5
C-O (15)	-----	-----
C-O (16)	160.7	160.7

#### 5.7.4. Estudios de Espectrofotometría de Fluorescencia

Los dendrímeros de tercera generación, también fueron caracterizados por espectroscopia de fluorescencia, para determinar la intensidad y la longitud de onda a la cual emitían tanto el dendrón como los dendrímeros **122-125**, en la **Figura 26** se muestra los espectros de emisión de cada compuesto y la concentración a la que se leyó la muestra.



**Figura 26.** Espectros de emisión (fluorescencia) de los compuestos **108**, **126**, **127**, **128** y **129**.

En el espectro de emisión mostrado en la **Figura 26**, Se puede observar que existe un desplazamiento de la longitud de onda en dirección del rojo, cuando se pasa del dendrón de tercera generación al dendrímero, esto se debe probablemente al incremento de los grupos periféricos en la estructura de los compuestos **126-129**.

**Tabla 10.** Longitudes de onda de excitación, emisión e intensidad de los compuestos **108**, **126-129** en diclorometano.

Compuesto	108	126	127	128	129
Excitación (nm)	280	280	280	280	279
Emisión (nm)	311	330	331	328	328
Intensidad	688	402	421	411	405
Relación Int/[ ]	$4.5 \times 10^8$	$3.6 \times 10^9$	$3.7 \times 10^9$	$3.6 \times 10^9$	$3.9 \times 10^9$

Para poder realizar una comparación de la intensidad a la cual cada compuesto emite, sin importar la concentración a la que se leyó, se realizó una relación entre la intensidad a la cual emite cada compuesto con su respectiva concentración a la cual fue leída. En la **Tabla 10** podemos observar que el dendrón presenta una menor intensidad que los dendrímeros de segunda generación, observándose un incremento en la intensidad debida probablemente al número de grupos periféricos



en la estructura. Comparando las intensidades entre los dendrímeros 126, 128 y 129 encontramos que existe una relación directa entre la longitud de la cadena alifática del centro del dendrímero y la intensidad de la señal, , aunque no se observa una tendencia tan marcada como con los dendrímeros de primera generación.

Debido al volumen de las ramificaciones dendríticas del resorcinarendendrímero, la interconversión de sus dos conformaciones de corona y bote se volvió más lenta, esto provocó que en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se observara un promedio de especies por lo que se tuvieron señales anchas. Además en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  se observó también una disminución considerable en el tamaño de señales, debido probablemente a que el número de carbonos de las ramificaciones dendríticas superan por mucho al centro dendrimérico.

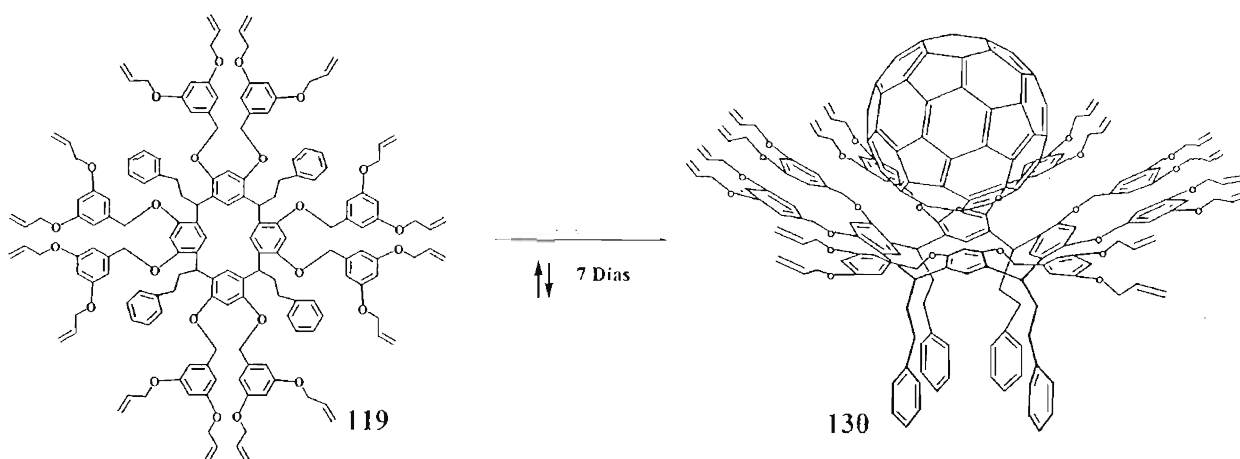
Con base en los resultados obtenidos por los experimentos bidimensionales de RMN COSY y HETCOR, y a partir de los datos de RMN  $^{13}\text{C}$  presentados en la **Tabla 9**, en donde podemos observar una sola señal para los cuatro carbonos metino puente y dos señales para los ocho carbonos aromáticos de los macrociclos, podemos concluir que el dendrímero presenta una conformación *cccc* al igual que el caso anterior de los resorcinarendendrímeros de primera generación.

### 5.8. Complejos Supramoleculares

Los resorcinarenos con conformación *recc*, son el tipo de compuestos macrocíclicos que han sido empleados para formar una gran cantidad de complejos supramoleculares en donde se encuentran presentes interacciones tipo CH- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$  así como las n- $\pi$ , además de que presentan una cavidad en su estructura de 10 Å, lo que permite hospedar moléculas de igual o menor tamaño. Debido a que los dendrímeros obtenidos anteriormente conservan la conformación *recc* y considerando que se aumentó el tamaño de la cavidad es que decidimos que estos nuevos dendrímeros deberían ser capaces de hospedar moléculas de gran tamaño. Tomando en consideración estos factores es que se decidió formar algunos complejos supramoleculares utilizando a los dendrímeros **119**, **123** y **127** y el fullereno  $C_{60}$  como molécula huésped.

#### 5.8.1. Complejo Supramolecular 130

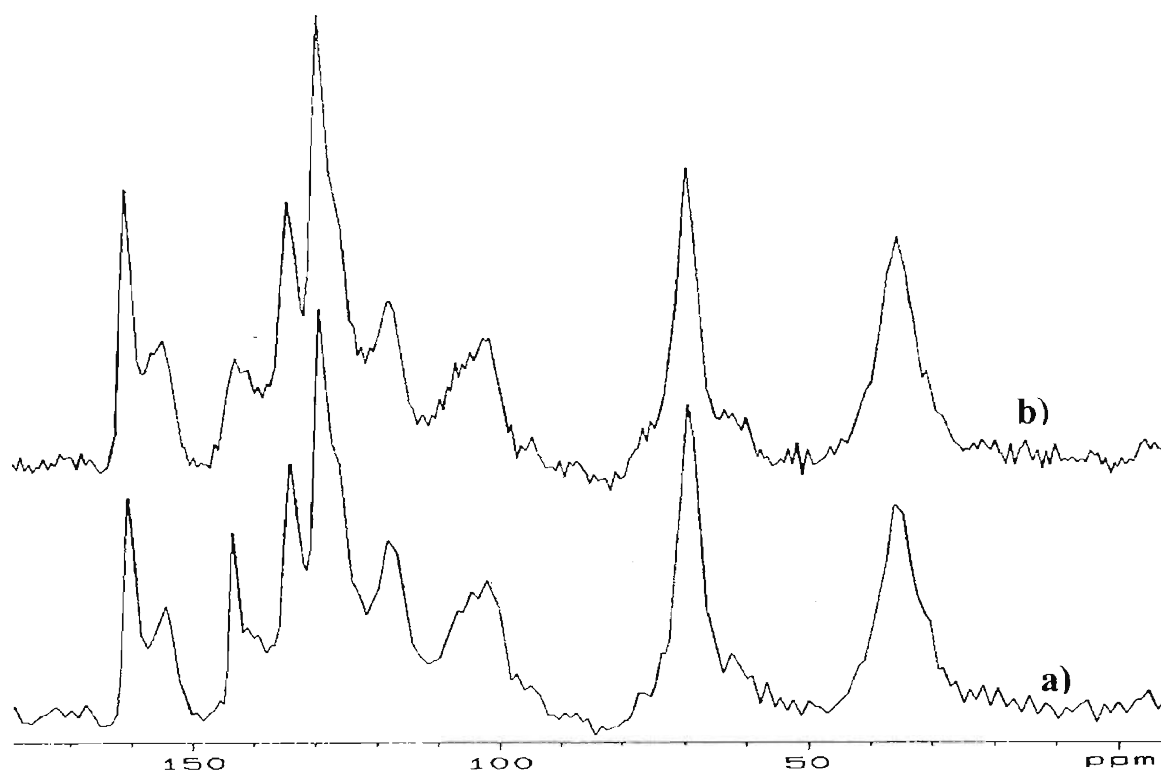
A una solución del fullereno  $C_{60}$  en benceno se adicionó el dendrímero **119** (Esquema 75), la mezcla de reacción se colocó a reflujo y en agitación constante por 7 días, la reacción se monitoreó constantemente, observándose la formación de un precipitado de color café y cuando la mezcla de reacción perdió el color púrpura del fullereno, se paró la reacción. Se enfrió la mezcla reaccionante y se filtró. Obteniéndose un sólido de color café, complejo supramolecular **130**, con un rendimiento del 35 %. El análisis elemental del complejo **130** mostró la formación del complejo con una relación 1:1.



Esquema 75. Síntesis del complejo supramolecular **130**.

El compuesto **119** fue caracterizado por RMN  $^{13}C$  CP-MAS de sólidos. En el espectro (Figura 27b) se puede observar una señal a 35.17 ppm correspondientes a los metilenos de la cadena alifática. Una señal 69.09 ppm correspondientes a los grupos  $CH_2-O$ . Para los carbonos aromáticos se observa dos señales a 102.58 y a 128.64 ppm asignadas a los aromáticos de las ramificaciones y de la porción fenilpropílica. Las señales correspondientes a la porción alílica se observan a 117.21 y 134.29 ppm. Dos señales correspondientes a los carbonos  $C_{ipso}$  se observan

a 142.36 y 154.19 ppm, finalmente se observa una señal a 160.33 ppm que corresponde a los carbonos de los grupos Ar-O.



**Figura 27.** Espectros de RMN en estado sólido  $^{13}\text{C}$  CP-MAS. a) Complejo **130** y b) Dendrímtero **119**.

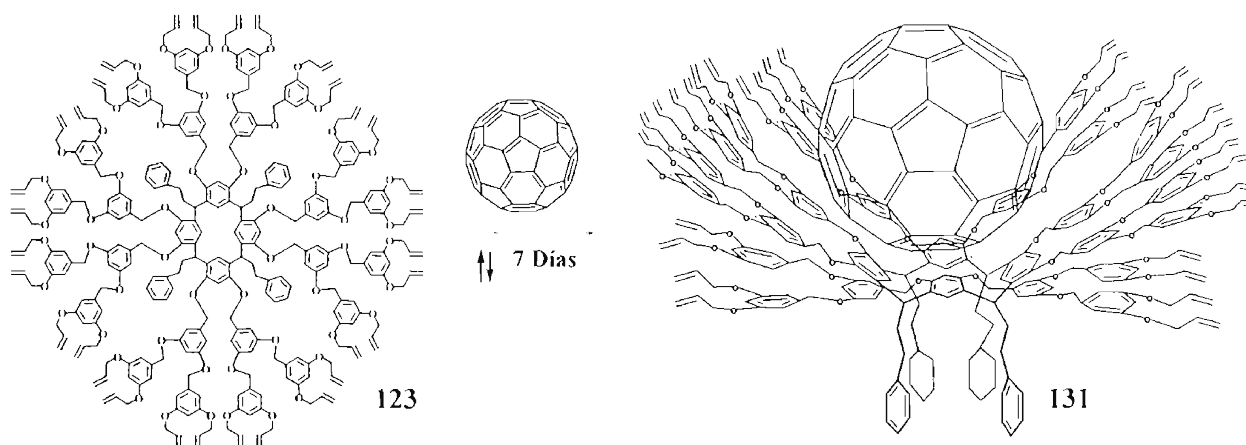
En una comparación del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS del compuesto **119** y el espectro del complejo **130** (**Figura 27a**) podemos observar ligeros cambios en los desplazamientos del complejo **130** con respecto a **119**. La señal para Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$  fue desplazada de 35.17 ppm a 35.61 ppm. La señal correspondiente a los grupos Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$  y metino aparecen juntas a 68.97 ppm. Los carbonos aromáticos fueron observados como una pequeña señal a 101.96 ppm, mientras que las dos señales de los grupos alílicos, se desplazaron a 117.74 y 133.50 ppm. La señal para el aromático de la cadena de fenilpropilo se observa a 128.61 ppm, mientras que los carbonos  $\text{C}_{\text{ipso}}$ , así como, los  $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ , se observan a 154.19 y 160.14 ppm respectivamente. Por último la señal para el fullereno se puede observar a 143.10 ppm.

### 5.8.2. Complejo Supramolecular **131**

La formación del complejo supramolecular **131** se realizó de igual manera que el compuesto anterior, en esta ocasión se empleó el resorcinarendrímtero de segunda generación compuesto **123** (**Esquema 76**). Este complejo fue obtenido en un 40% de rendimiento y su análisis elemental concuerda con los porcentajes esperados para el complejo, de esta manera podemos concluir que tenemos una estequiometría 1:1.

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS para el dendrímtero **123** (**Figura 28a**) muestra una señal a 35.77 ppm asignada a los carbonos de los grupos  $\text{CH}_2$ . Una señal a 69.99 ppm

correspondiente a los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$ . Las señales para los aromáticos se observan a 105.58 ppm, mientras que las señales para los grupos alílicos se observan a 134.29 ppm. Por último, una señal para los  $\text{Ar-O}$  se observa a 160.33 ppm.



Esquema 76. Síntesis del complejo supramolecular 131.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS para el complejo 131, mostrado en la **Figura 28b**, se pueden observar importantes desplazamientos como el que se presenta para la señal asignada a los metilenos de la cadena del fenilpropelino, los cuales se encontraban a 35.77 ppm y ahora aparecen a 34.07 ppm. Las señales para los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$  que aparecen a 69.99 ppm se desplazan a 73.07 ppm. Para los carbonos aromáticos se observan dos señales una a 105.92 ppm correspondientes a los aromáticos de las ramificaciones del dendrímero y la otra señal a 129.88 ppm correspondiente al aromático del grupo fenilpropilo. Una de las señales de los grupos alílicos ( $=\text{CH}$ ) del compuesto 123 a 134.32 ppm ahora aparece desplazada hacia campos altos a 133.93 ppm. Se observa también una nueva señal intensa la cual aparece a 144.25 la cual

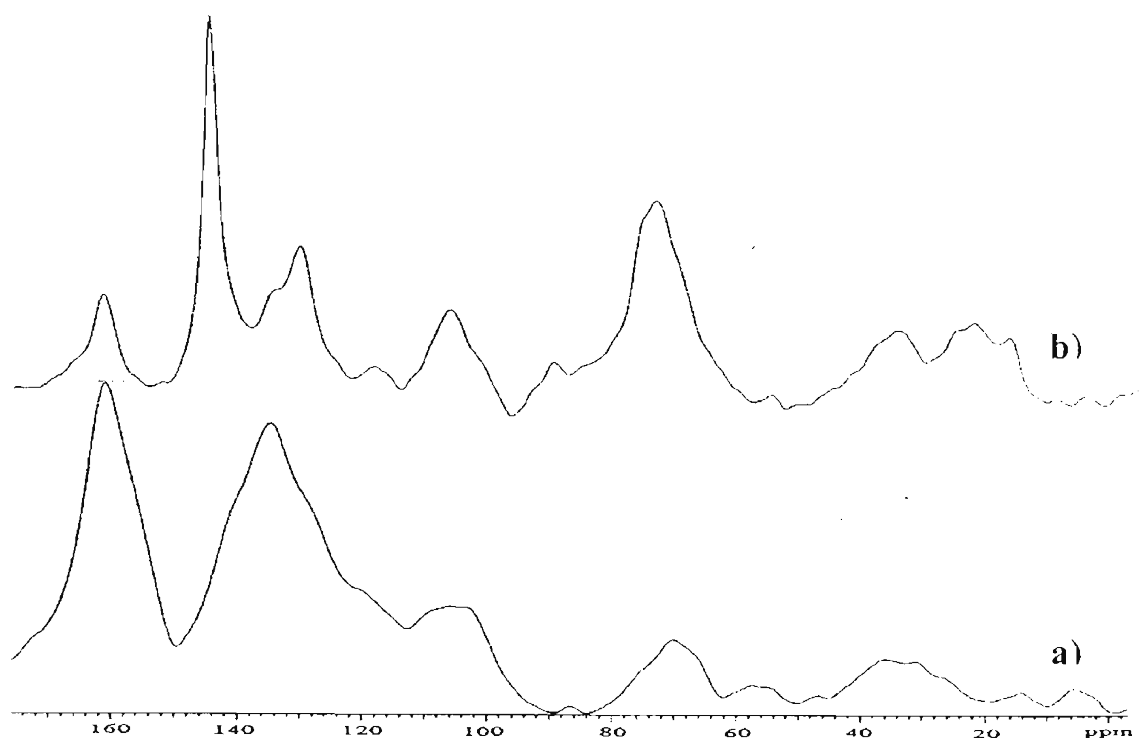


Figura 28. Espectros de RMN en estado sólido  $^{13}\text{C}$  CP-MAS. a) Dendrímero 123 y b) Complejo 131.

corresponde a los carbonos del fullereno así como los  $C_{\text{ipso}}$ . Por último, la señal correspondiente a los carbonos  $C_{\text{Ar-O}}$  se puede observar desplazada a 161.33 ppm.

La formación de los complejos supramoleculares también se observó por espectroscopia de infrarrojo en donde se observó la aparición de nuevas bandas a 1700, 1630, 1435, 1294, además de las bandas características del fullereno  $C_{60}$  a 1102, 833, 749, 574 y  $525\text{ cm}^{-1}$ .

Para el complejo **132** sintetizado de la misma manera que los anteriores y utilizando al dendrímero **127**, presentó similares tendencias en su espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS.

Con base en los resultados obtenidos a partir de los datos de CP-MAS RMN de  $^{13}\text{C}$  de sólidos en donde se observan desplazamientos de las señales hacia campos altos de casi 1 ppm para los carbonos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $\text{CH}_2=\text{Ar-O}$  y del mismo fullereno podemos concluir que se formó el complejo supramolecular y que los desplazamientos antes mencionados pudieran deberse a interacciones de tipo  $\pi-\pi$ ,  $\text{CH}-\pi$  así como las  $n-\pi$ .

## 6. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de dendrones de polibencileter tipo Fréchet de primera, segunda y tercera generación con cadenas alílicas en la periferia.

Los dendrones de primera segunda y tercera generación presentaron respuesta a la excitación de fluorescencia a 281 nm y emitieron a 329 nm.

Se realizó la síntesis estereoselectiva de los macrociclos a partir de resorcinol y cuatro diferentes aldehídos obteniéndose solamente el estereoisómero *rccc*. Confirmando su conformación *rccc* por resonancia magnética nuclear de protones así como por COSY y HETOR.

Se sintetizaron por primera vez por el método convergente resorcinarendrímeros fluorescentes de primera, segunda y tercera generación. Obteniéndose solamente el estereoisómero *rccc*.

Los dendrímeros de primera, segunda y tercera generación presentaron respuesta a la excitación de fluorescencia a 281 nm y emitieron a 330 nm, observándose una contribución dendrímica en la intensidad de la emisión.

Por resonancia magnética nuclear de protones se observó que los grupos  $-CH_2$  unidos a oxígeno de las ramas dendríticas se acomodan en el dendrímero en diferentes posiciones.

Por espectroscopia de fluorescencia se observó un desplazamiento del máximo hacia el rojo, lo que indica también la contribución dendrítica al centro de la macromolécula.

Se obtuvieron por primera vez los complejos supramoleculares entre tres resorcinarendrímeros y el fullereno  $C_{60}$ , observándose interacciones tipo  $\pi-\pi$ ,  $n-\pi$  y  $CH-\pi$  por CP-Mas RMN de  $^{13}C$  e IR.

## 7. BIBLIOGRAFÍA.

- <sup>1</sup> J. L. Atwood, J. W. Steed. *Enciclopedia of Supramolecular Chemistry*. Marcel, Dekker. Inc. New York 2004. pag. 414.
- <sup>2</sup> a) C. J. Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 2495-2496. b) a) C. J. Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 7017-7036. c) J. Breitenbach, J. Boosfeld, F. Vögtle. *Cap. 2.: Vol.2 Molecular Recognition: Receptors for Molecular Guest; Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Edited by J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, F. Vögtle. Pergamon. 1996. pag. 29
- <sup>3</sup> L. Maciejewski, M. Martin, G. Ricart, J. Brocard. *Synth. Commun.* 1988, 18, 1757.
- <sup>4</sup> D. Seebach, U. Brändli, P. Schnurrenberger, M. Przybylski. *Helv. Chim. Acta.* 1988, 71, 155.
- <sup>5</sup> N. Sendhoff, K. H. Weissbarth, F. Vögtle. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 777.
- <sup>6</sup> J. Jazwinski, J. M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, J. Guilhem, C. Pascard. *J. Chem Soc., Chem Commun.* 1987, 1691.
- <sup>7</sup> a) A. Lüttringhaus, K. Ziegler. *Liebigs Ann. Chem.* 1937, 528, 155. b) P. Ruggli. *Liebigs Ann. Chem.* 1917, 412, 1.
- <sup>8</sup> a) K. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff. *J. Org. Chem.* 1984, 49, 3484. b) A. Ostrowicki, F. Vögtle. *Synthesis.* 1988, 1003. c) F. Vögtle, P. Knops, A. Ostrowicki. *Chem. Ber.* 1990, 123, 1859.
- <sup>9</sup> a) N. Sendhoff, K. H. Weissbarth, F. Vögtle. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 777. b) J. Jazwinski, J. M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, J. Guilhem, C. Pascard. *J. Chem Soc., Chem. Commun.* 1987, 1691.
- <sup>10</sup> a) W. Baker, J. F. W. McOmie, W. D. Ollis. *J. Chem. Soc.* 1951, 200. b) S. E. Drewes, P. C. Coleman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1972, 2148. c) L. Mandolini. *Adv. Phys. Org. Chem.* 1986, 22, 1. d) D. F. DeTar, N. P. Ultra. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4505. e) T. Inoue, T. Kaneda, S. Misumi. *Tetrahedron Lett.* 1974, 15, 2969. f) B. P. Friedrichsen, H. W. Whitlock. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 9132.
- <sup>11</sup> R. N. Greene. *Tetrahedron Lett.* 1972, 13, 1793. J. b) Dale P. O. Kristiansen. *Acta Chem. Scand.* 1972, 26, 1471.
- <sup>12</sup> D. J. Cram, H. Steinberg. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 5691.
- <sup>13</sup> a) F. Diederick *Cyclophanes*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. England. 1991. b) A. Lüttringhaus, H. Gralheer, *Liebigs Ann Chem.* 1942, 550, 67
- <sup>14</sup> I. Yoshihiko, M. Satoru, N. Masashi, S. Tadeo. *J. Org. Chem.* 1981, 46, 1043.
- <sup>15</sup> a) F. Hama, Y. Sayata, S. Misumi, M. Aida, C. Nagata. *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 3061. b) K. Akahori, F. Hama, Y. Sakata, S. Misumi. *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 2379.
- <sup>16</sup> a) M. F. Zipplies, C. Krieger, H. A. Staab. *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 1925. b) M. F. Zipplies, H. A. Staab. *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 1053.

- <sup>17</sup> F. Rob, H. J. van Ramesdonk, W. van Gerresheim, P. Bosma, J. J. Scheele, J. W. Verhoeven. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3826.
- <sup>18</sup> K. P. Kwanghee, H. Seo, J. G. Kim, I. H. Suh. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1393.
- <sup>19</sup> a) K. P. Kwanghee, I. K. Han, J. W. Park. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6800.
- <sup>20</sup> A. Arduini, A. Casnati. *Cap. 7 Calixarenes; Macrocyclic Synthesis a Practical Approach*. Edited by D. Parker. Oxford University. New York. **1996**. pag. 6.
- <sup>21</sup> C. D. Gutsche. *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry*. Edited by J. F. Stoddart. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. England. **1989**. pag. 36
- <sup>22</sup> L. Mandolina, R. Húngaro. *Calixarenes In Action*. Imperial Collage Press. London, **2000**. pag. 25.
- <sup>23</sup> V. Böhmer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713.
- <sup>24</sup> S. Shinkai. *Tetrahedron*. **1993**, *49*, 8933.
- <sup>25</sup> a) C. D. Gutsche, M. Iqbal. *Org. Synth.* **1990**, *68*, 234. b) C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leomis, D. Steward, *Ibid.* **1990**, *68*, 238.
- <sup>26</sup> a) D. Stewart, C. D. Gutsche. *Org. Prep. Proc. Int.* **1993**, *25*, 137. b) K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1499.
- <sup>26</sup> a) R. Hoss, F. Vögtle. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375.
- <sup>28</sup> B.T. Hayes, R. F. Hunter. *J. Appl. Chem.* **1958**, *8*, 743.
- <sup>29</sup> H. Kämmerer, G. Happel, F. Caesar. *Makromol. Chem.* **1972**, *162*, 179.
- <sup>30</sup> a) V. Böhmer, P. Chhim, H. Kämmerer. *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2503. b) V. Böhmer, F. Marschollek, L. Zetta. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3200. c) J. de Mendoza, P. M. Nieto, P. Prados, C. Sanchez, *Tetrahedron*. **1990**, *46*, 671. d) K. No, K. L. Hwang. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 753.
- <sup>31</sup> a) C. Grüttner, V. Böhmer, W. Vogt, I. Thondorf, S. E. Biali, F. Grynszpan. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6267. b) G. Sartori, R. Maggi, F. Bigi, A. Arduini, A. Pastorio, C. Porta. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1994**, 1657.
- <sup>32</sup> H. Casablanca, J. Royer, A. Satrallah, A. Taty-C, J. Vicens. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3295.
- <sup>1</sup> A. Baeyer. *Ver. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**. *5*, 25.
- <sup>33</sup> a) H. Erdtman, S. Högberg, S. Abrahamsson, B. Nilsson. *Tetrahedron Lett.* **1968**. *9*, 1679. b) B. Nielsson. *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 732.
- <sup>34</sup> R. J. M. Egberink, P. L. H. M. Cobben, W. Verboom, S. Harkema, D. N. J. Reinhoudt. *J. Inclusion Phenom.* **1992**. *12*, 151.
- <sup>35</sup> a) L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalacanalé, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram. *J. Org. Chem.* **1989**. *54*, 1305. b) D. J. Cram, S. Karbach,



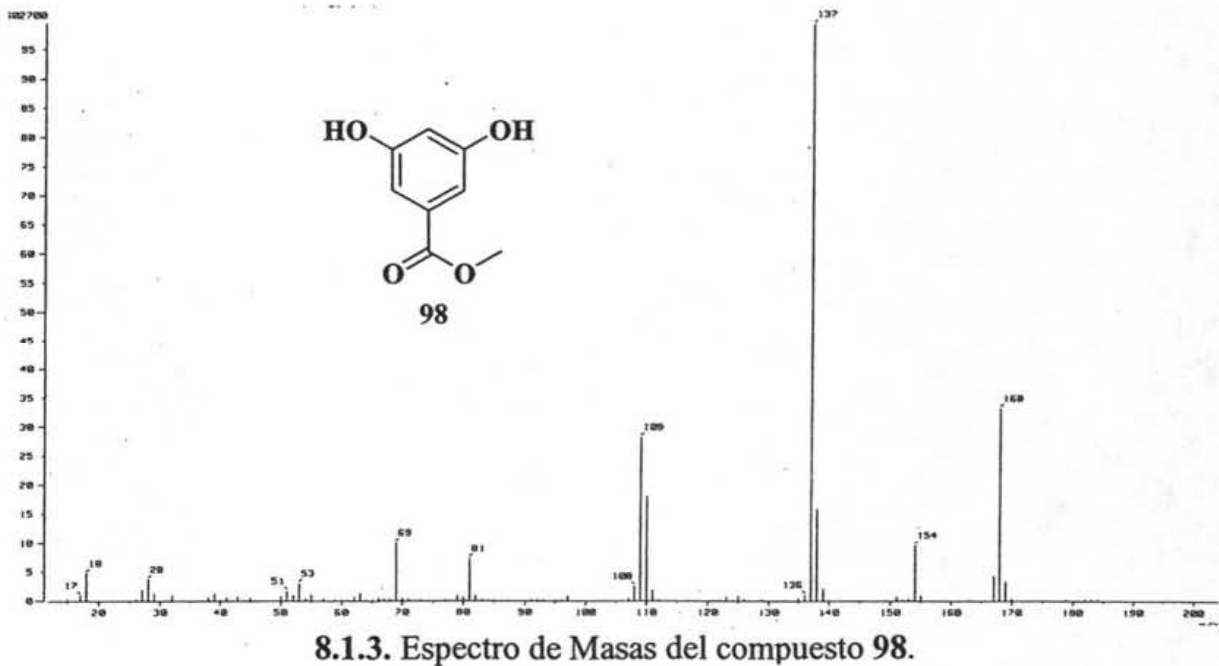
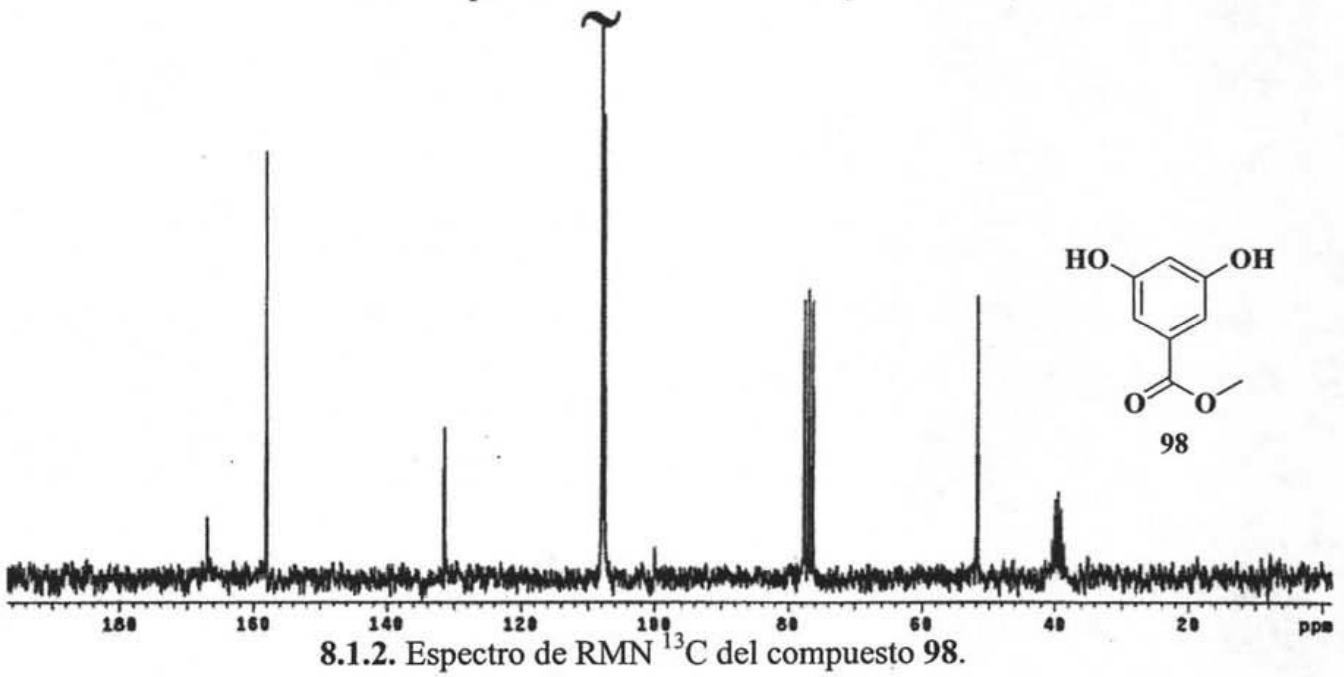
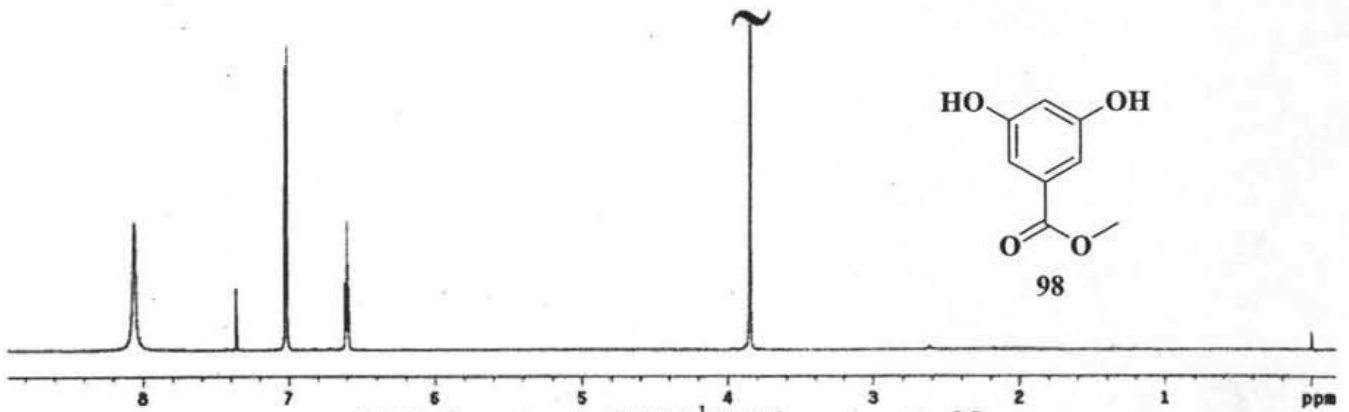
- H.-E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, R. C. Helgeson. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2229.
- <sup>36</sup> P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt. *Tetrahedron*. **1996**, *52*, 2663.
- <sup>37</sup> a) L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalacanalé, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1305. b) E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3597.
- <sup>38</sup> A. G. S. Högberg. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4498.
- <sup>39</sup> F. Weinelt, H.-J. Schneider. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5527.
- <sup>40</sup> a) B. Botta, P. Iacomacci, C. Di Giovanni, G. Delle Monache, E. Gacs-Baitz, M. Botta, A. Tafi, F. Corelli, D. Misiti. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3259. b) B. Botta, C. Di Giovanni, G. Delle Monache, M. C. De La Rosa, M. Botta, F. Corelli, A. Tafi, A. Santini. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1532.
- <sup>41</sup> O. M. Falana, E. Al-Farhan, P. M. Keehn, R. Stevenson. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 65.
- <sup>42</sup> H. Konishi, T. Nakamura, K. Ohata, K. Kobayashi, O. Morikawa. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7383.
- <sup>43</sup> H. Konishi, O. Morikawa. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1993**, 34.
- <sup>44</sup> H. Konishi, K. Ohata, O. Morikawa, K. Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1995**, 390.
- <sup>45</sup> T. Klimova, E. Klimova, R. A. Vázquez, M. G. Nava, M. Martínez. *Fullenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **2003**, *11*, 269.
- <sup>46</sup> a) P. D. Beer, E. L. Tite. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2349. b) P. D. Beer, M. G. B. Drew, A. Ibbotson, E. L. Tite. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1498. c) P. D. Beer, E. L. Tite, M. G. B. Drew, A. Ibbotson. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2543.
- <sup>47</sup> M. J. McIldowie, M. Mocerino, B. W. Skelton, A. H. White. *Org. Lett.* **2000**, *24*, 3869.
- <sup>48</sup> a) H. J. Schneider, U. Schneider. *J. Inclusion Phenom.* **1994**, *19*, 67. c) V. Bohmer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713. d) C. D. Gutsche. *Aldrichchimica Acta*. **1995**, *28*, 3. e) J. C. Sherman. *Tetrahedron*. **1995**, *51*, 3395.
- <sup>49</sup> J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826. b) D. J. Cram, S. Karbach, H.-E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, R. C. Helgeson. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2229.
- <sup>50</sup> O. Manabe, K. Asakura, T. Nishi, S. Shinkai. *Chem. Lett.* **1990**, 1219.
- <sup>51</sup> a) O. Matsushita, K. Asakura, T. Nishi, S. Shinkai. *Chem. Lett.* **1990**, 1219. b) D. A. Leigh, P. Lannane, R. G. Pritchard, G. J. Jackson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 389.
- <sup>52</sup> R. Yanagihara, M. Tominaga, Y. Aoyama. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6865.

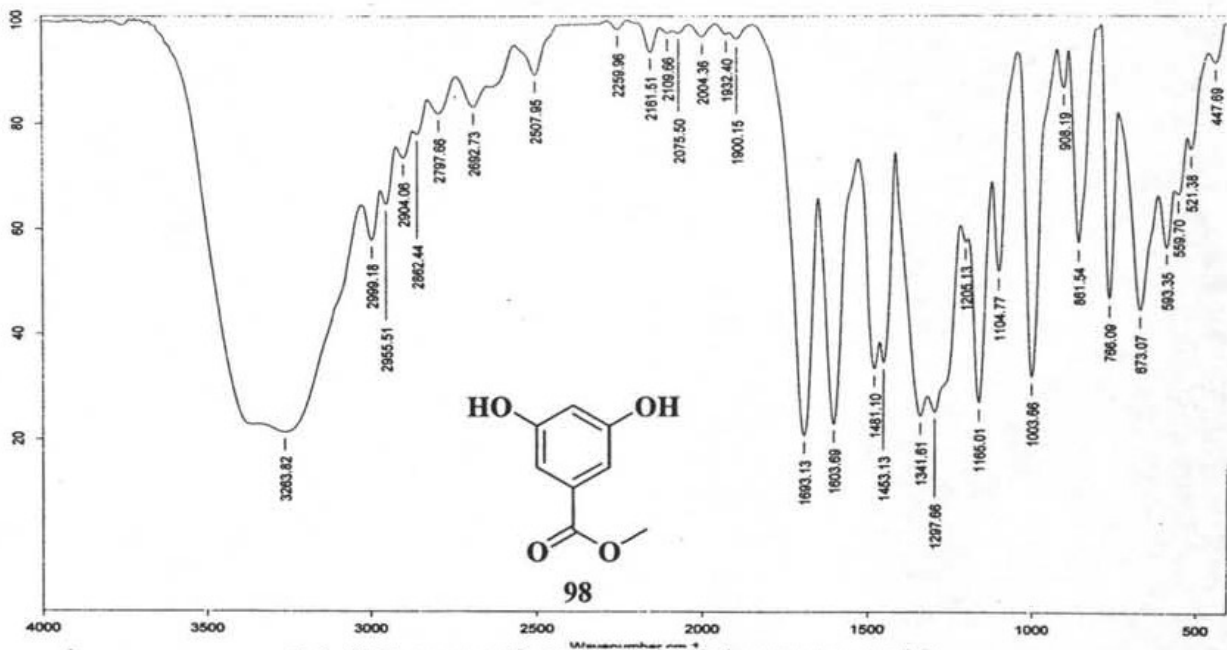
- <sup>53</sup> D. J. Cram, J. M. Cram. *Container Molecules and Their Guests. Monograph in Supramolecular Chemistry*. Edited by J. F. Stoddart. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. England. 1994.
- <sup>54</sup> D. J. Cram *Science*. 219, 1177.
- <sup>55</sup> L. N. Markovskiy, V. I. Kal'chenko, D. M. Rudkevich, A. N. Shivanyuk. *Mendeleev Commun.* 1992. 106.
- <sup>56</sup> a) T. Lippman, E. Dalcanale, G. Mann. *Tetrahedron Lett.* 1994. 35, 1685. b) T. Lippmann, H. Wilde, E. Dalcanale, L. Marilla, G. Mann, U. Heyer, S. Spera. *J. Org. Chem.* 1995. 60, 235.
- <sup>57</sup> W. Xu, J. P. Rourke, J. V. Jadage, R. J. Puddephatt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993. 145.
- <sup>58</sup> R. Warmuth, J. Yoon. *Accs. Chem. Res.* 2001. 34, 95.
- <sup>59</sup> D. J. Cram, S. Karabch, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, G. W. Kallemeyn. *J. Am. Chem. Soc.* 1985. 107, 2575.
- <sup>60</sup> a) H.-J. Schneider, D. Güttes, U. Schneider. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1986. 25, 647. b) H.-J. Schneider, D. Güttes, U. Schneider. *J. Am. Chem. Soc.* 1988. 110, 6449.
- <sup>61</sup> a) Y. Aoyama. *Trends in Anal. Chem.* 1993. 12, 23. b) Y. Kikuchi, Y. Kato, Y. Tanaka, H. Toi, Y. Aoyama. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. 113, 1349.
- <sup>62</sup> E. Dalcanale, A. Du Vosel, A. -M. Levelut, J. Malthête. *Liquid Crystals.* 1991. 10, 185.
- <sup>63</sup> L. Abis, V. Arrighi, G. Cometti, E. Dalcanale, A. Du Vosel. *Liquid Crystals.* 1991. 9, 277.
- <sup>64</sup> S. Bonsignore, G. Cometti, E. Dalcanale, A. Du Vosel. *Liquid Crystals.* 1990. 8, 639.
- <sup>65</sup> P. Lhotak, S. Shinkai. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 1995. 53, 963.
- <sup>66</sup> B. Klanjert, M. Bryszewska. *Acta Biochim. Pol.* 2001. 48, 199.
- <sup>67</sup> D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith. *Polym. J.* 1985. 17, 117.
- <sup>68</sup> R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.* 1985. 50, 2003.
- <sup>69</sup> D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1990. 29, 138. b) H. B. Meikelburger, W. Jaworek, F. Vögtle. *Angew. Chem.* 1992. 104, 1609.
- <sup>70</sup> a) C. J. Hawker. *Adv. Polym. Sci.* 1999. 147, 113. b) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, L. Gitsov, J. W. J. Leon. *Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1996. A33, 1399. c) S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3819.
- <sup>71</sup> S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3819.
- <sup>72</sup> P. Holister, C. R. Vas, T. Harper. *Dendrimers, Technology White Papers nr. 6*. Científica LTD. 2003. pag. 1.

- <sup>73</sup> G. R. Newkome, Z. -Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985.** *50*, 2003.
- <sup>74</sup> E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle. *Synthesis.* **1978,** 155.
- <sup>75</sup> D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. *Dendrimers and other dendritic polymers.* John Wiley & Sons LTD Series in Polymer Science, Londres, **2001.** pag.130.
- <sup>76</sup> C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.* **1990.** *112,* 7638.
- <sup>77</sup> T. M. Miller, T. X. Neenan. *Chem. Mat.* **1990.** *2,* 346.
- <sup>78</sup> S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet *Chem. Rev.* **2001,** *101,* 3819.
- <sup>79</sup> D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith. *Macromolecules.* **1986.** *19,* 2466.
- <sup>80</sup> C. Hawker, J. M. J. Fréchet. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990,** 1010.
- <sup>81</sup> a) F. Agolini, F. P. Gay. *Macromolecules.* **1970.** *3,* 349. b) H.- B. Meikelburger, K. Rissanen, F. Vögtle. *Chem Ber.* **1993.** *126,* 1161.
- <sup>82</sup> J. F. G. A. Jansen, E. M. M. van den Berg de Brabander, E. W. Meijer. *Science.* **1994.** *266.* 1226.
- <sup>82</sup> A. Archut, F. Vögtle, L. De Cola, G. C. Azzellini, V. Balzani, P. S. Ramanujam. *Chem. Eur. J.* **1998.** *4,* 699.
- <sup>83</sup> F. Vögtle. *Prog. Polym. Sci.* **2000.** *25,* 987.
- <sup>84</sup> David Harvey. *Modern Analytical Chemistry.* McGraw Hill. New York. **2000.** pag 87.
- <sup>85</sup> a) A. Adronov, J. M. J. Fréchet. *Chem. Commun.* **2000.** 1701. b) S. Hecht, J. M. J. Fréchet. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001.** *40,* 74. c) P. Ceroni. *Prog. Polym. Sci.* **2005.** *30.* 453. d) S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, C. Di Pietro, V. Ricevuto. *Antennas. Electron transfer in Chemistry Vol. 5.* Edited by B. V. Weinheim: Wiley-VCH. **2001.** pag 264.
- <sup>86</sup> a) V. Balzani, P. Ceroni, M. Maestri, C. Saudan, V. Vicinelli. *Top. Curr. Chem.* **2003.** *228.* 159. b) V. Balzani, P. Ceroni, M. Maestri. *Luminescent Dendrimers. Encyclopedia of Chemical Technology.* Edited by Kirk-Othmer. Wiley. New York. **2003.** pag 152 c) V. Balzani, P. Ceroni, M. Maestri, V. Vicinelli. *Curr Opin Chem Biol.* **2003.** *7,* 657.
- <sup>87</sup> U. Hahn, M. Gorka, F. Vögtle, V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002.** *41,* 3595.
- <sup>88</sup> G. Bergamini, P. Ceroni, V. Balzani, F. Vögtle, S.- K. Lee. *Chem. Phys. Chem.* **2004.** *5,* 315.

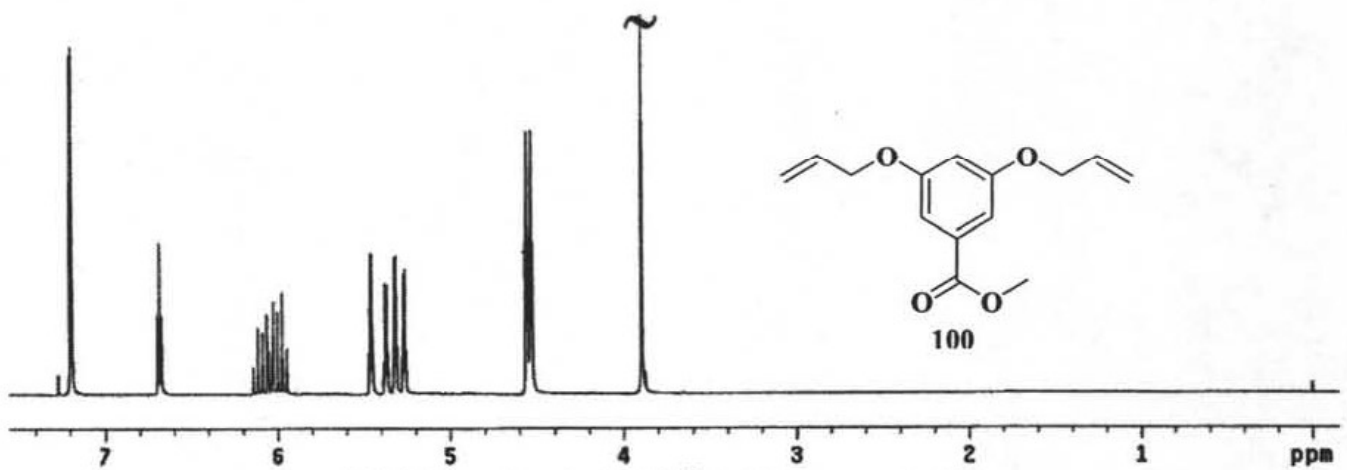
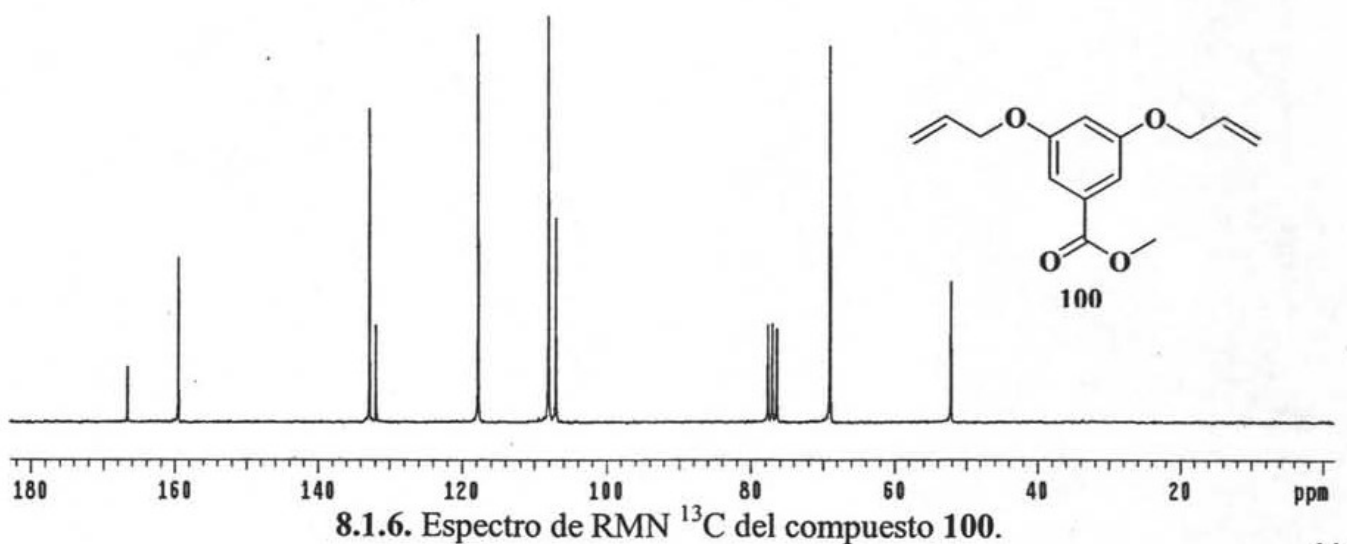
## 8. APÉNDICES.

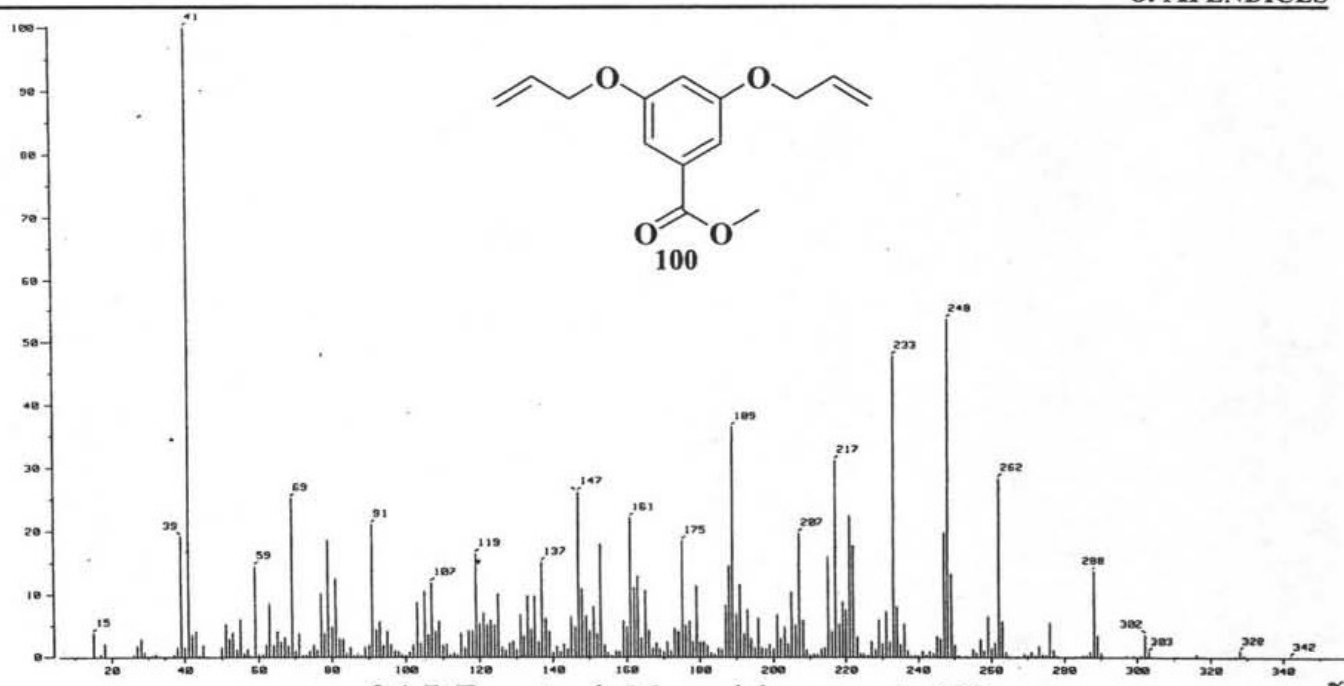
### 8.1. Espectros de los Dendrones de Primera Generación.



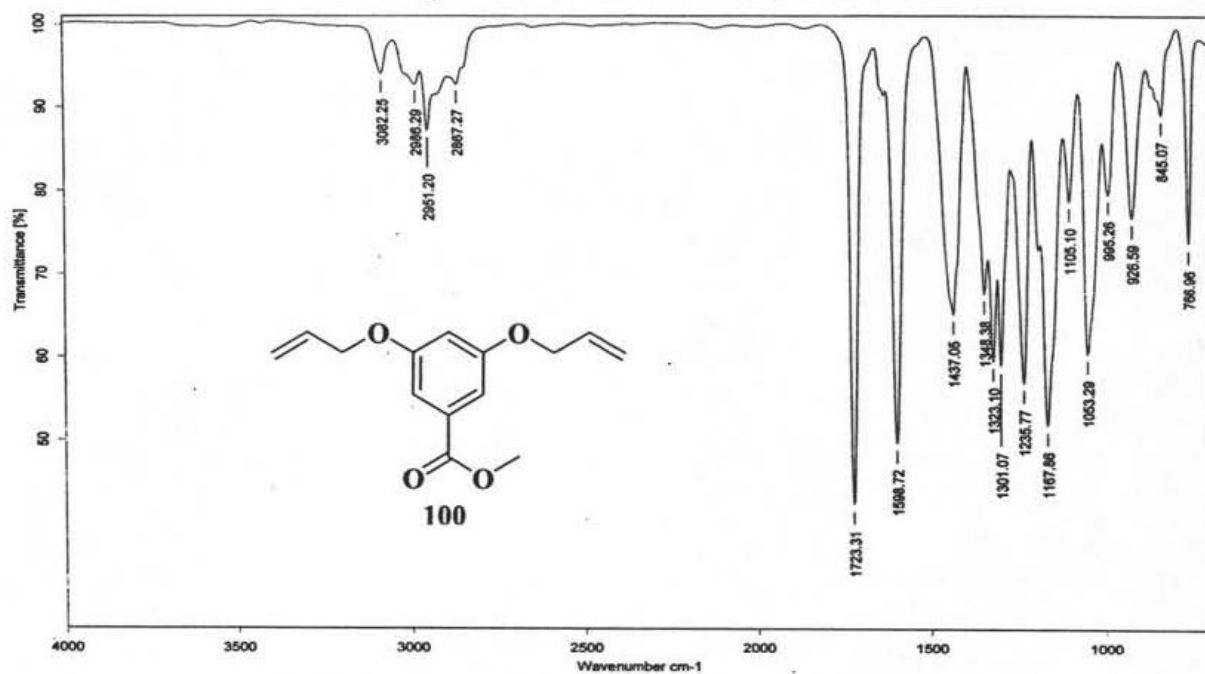


8.1.4. Espectro de Infrarrojo del compuesto 98.

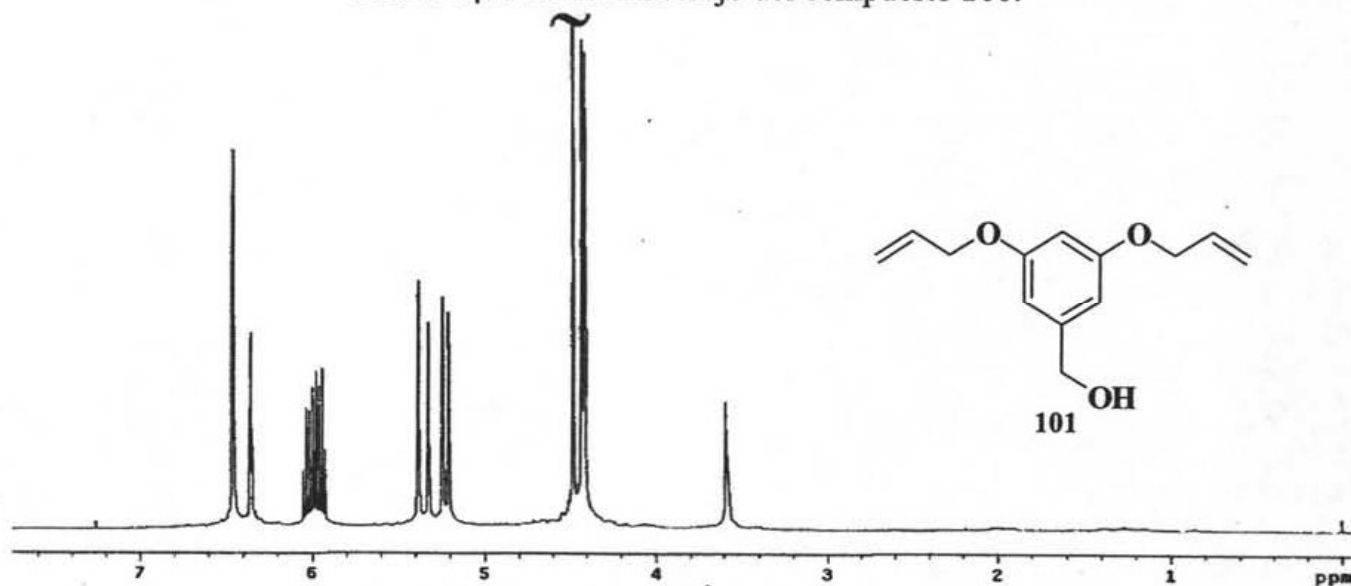
8.1.5. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 100.8.1.6. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 100.

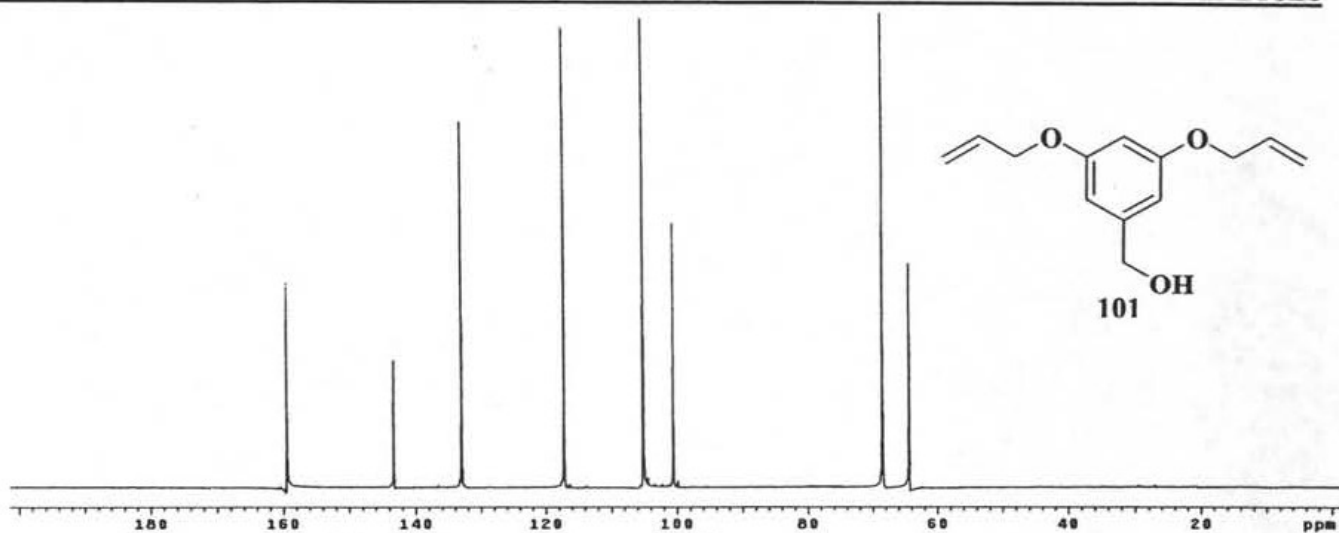
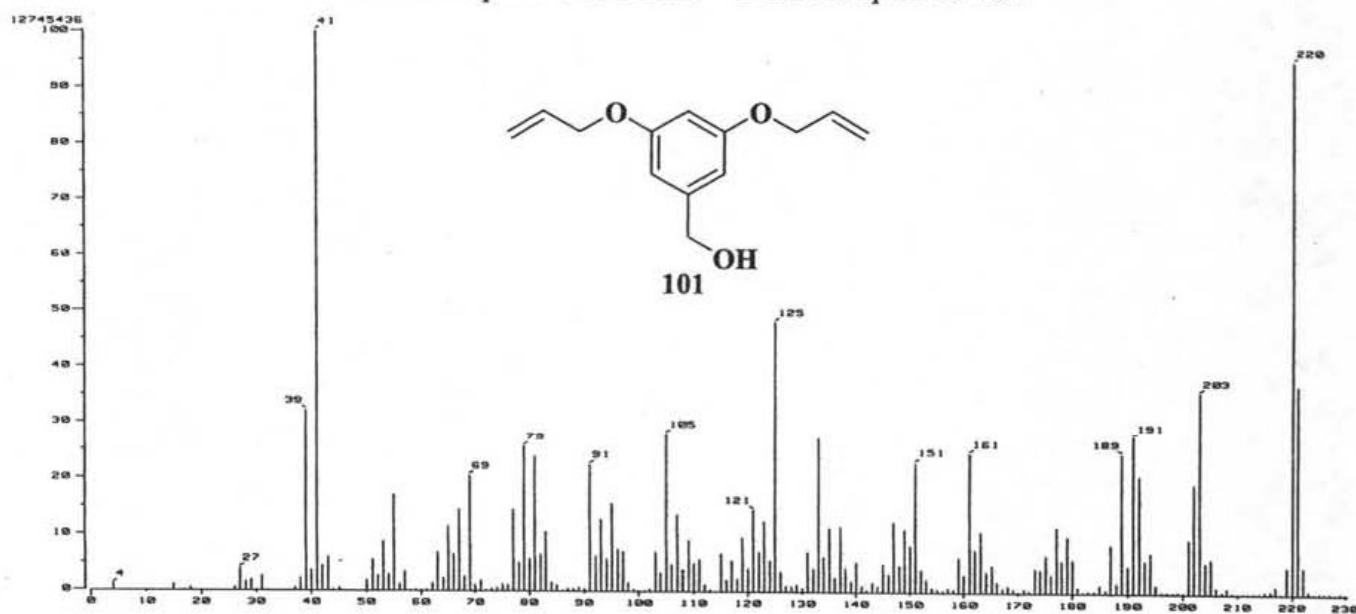


8.1.7. Espectro de Masas del compuesto 100.

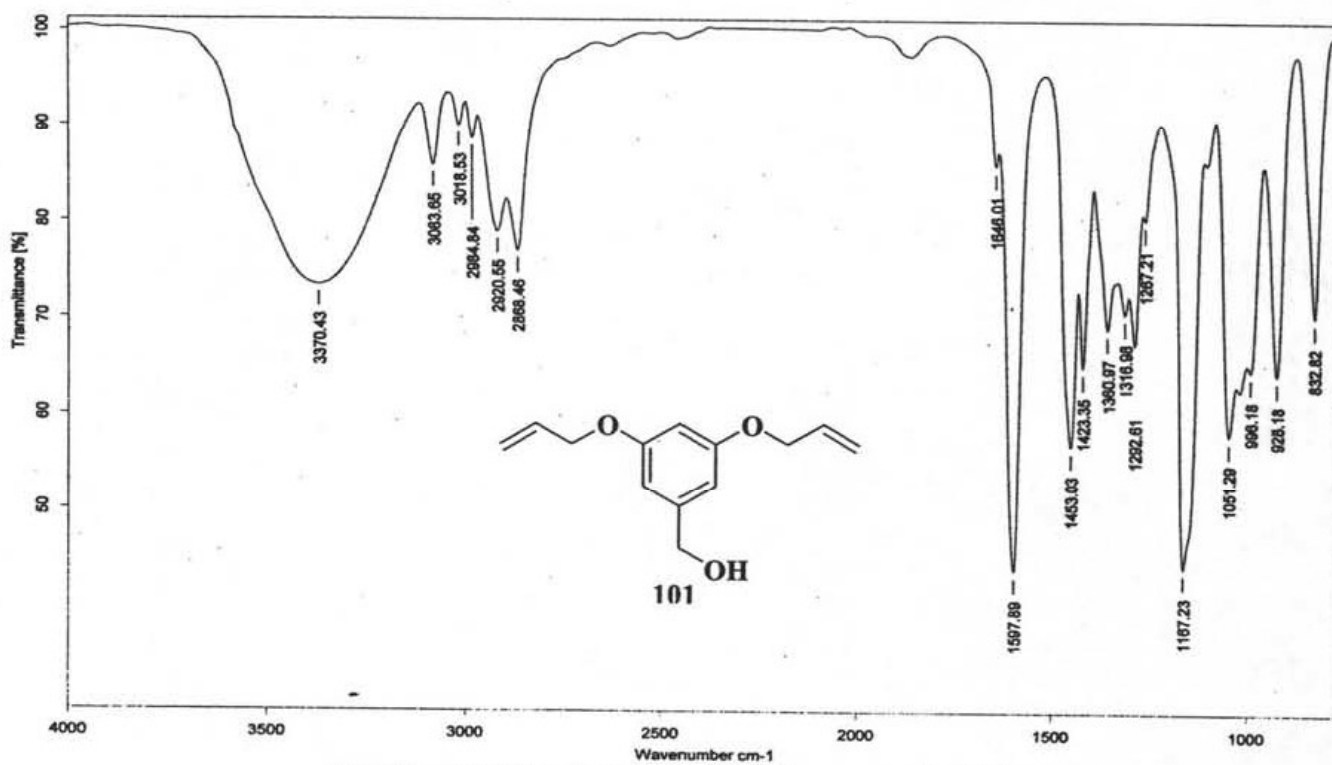


8.1.8. Espectro de Infrarrojo del compuesto 100.

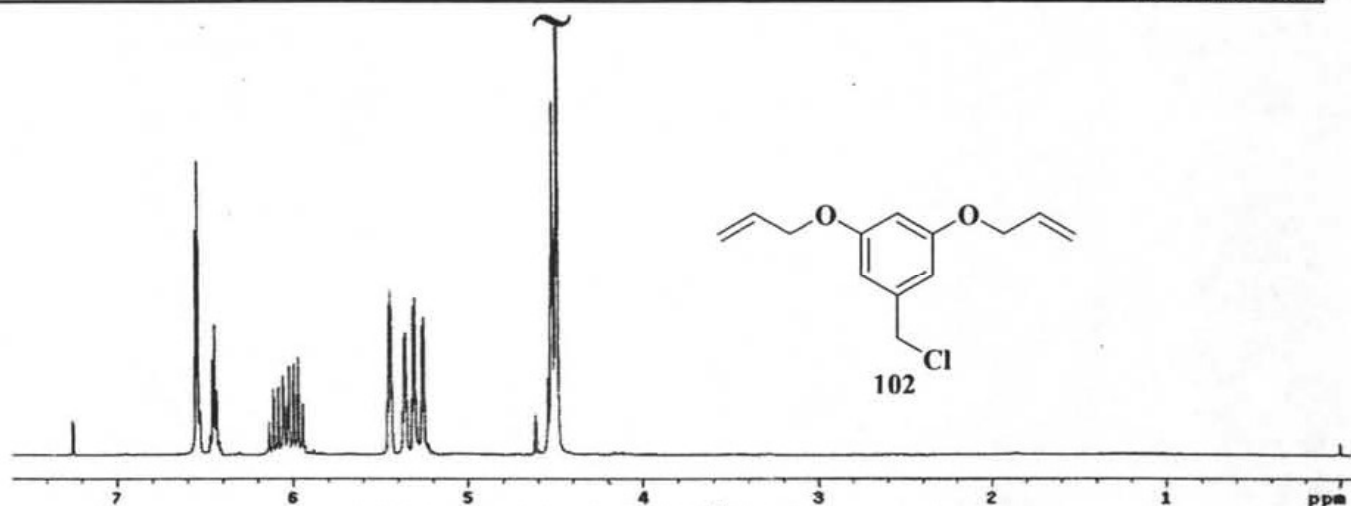
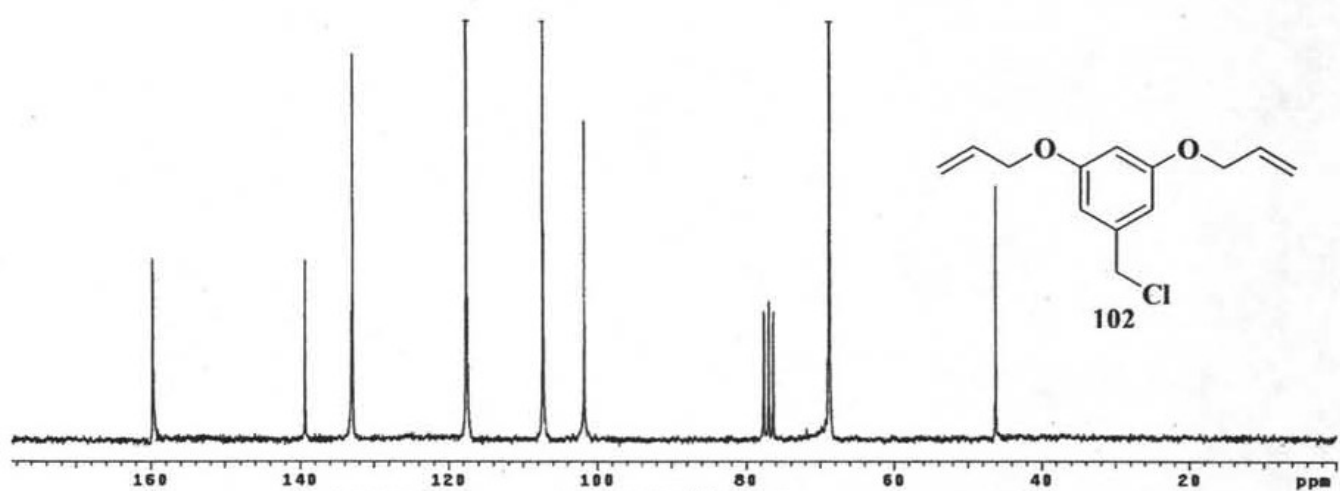
8.1.9. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 101.

8.1.10. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 101.

8.1.11. Espectro de Masas del compuesto 101.

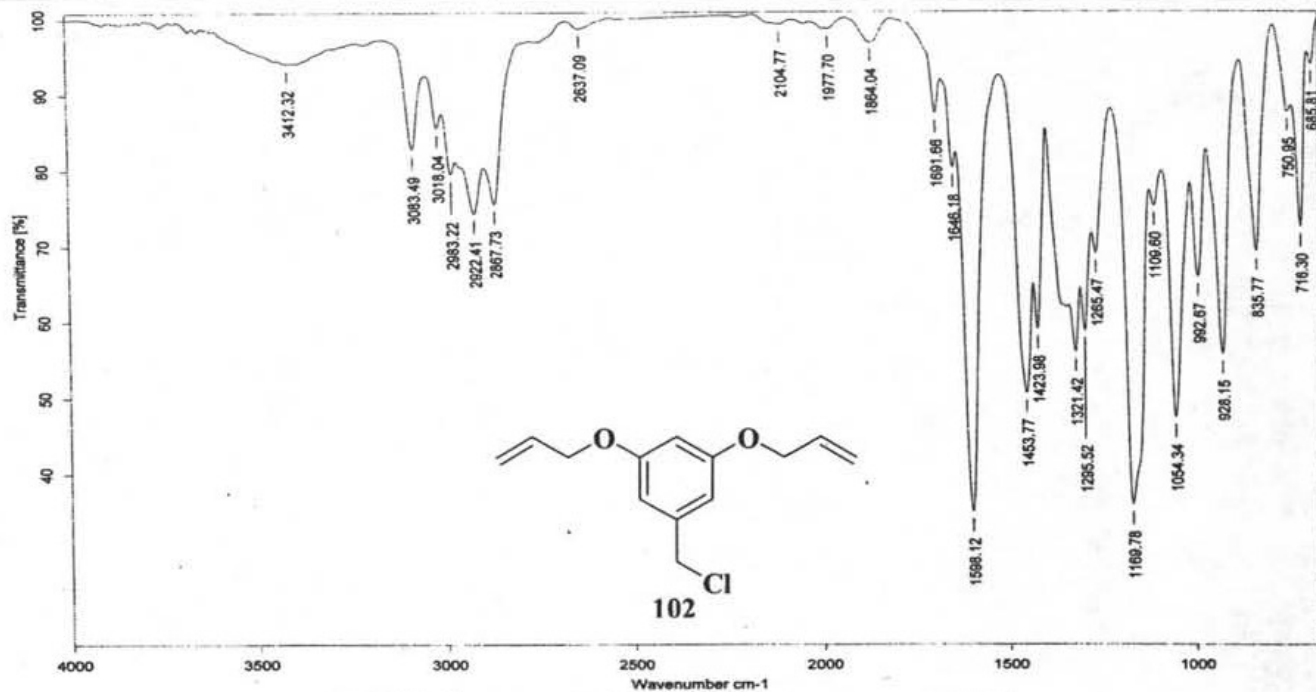


8.1.12. Espectro de Infrarrojo del compuesto 101.

8.1.13. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 102.8.1.14. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 102.

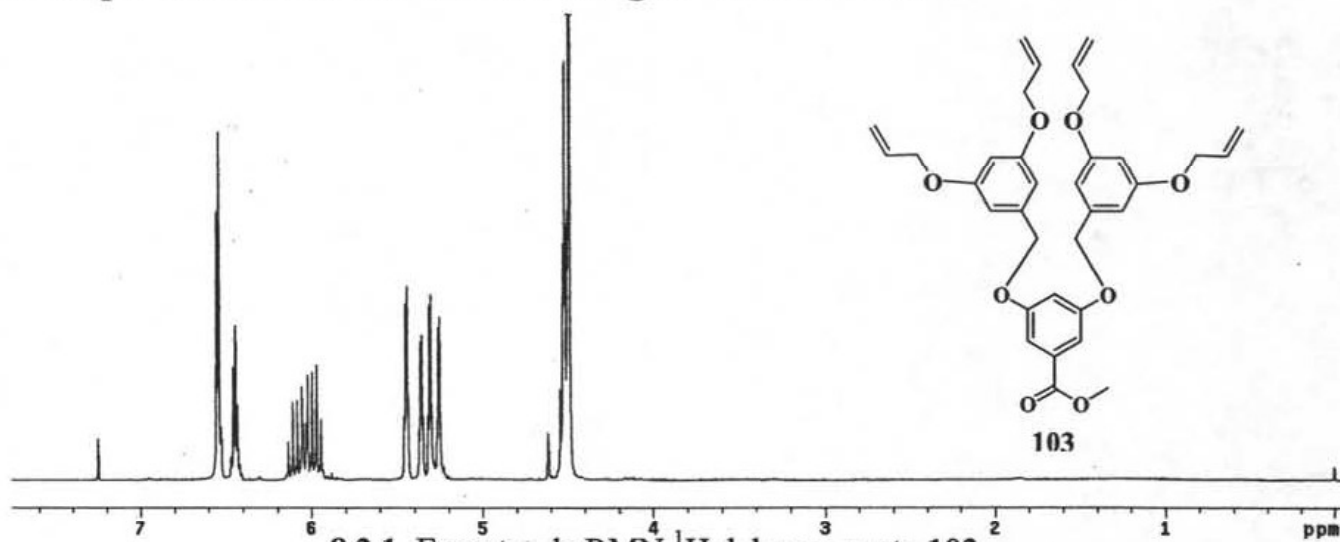
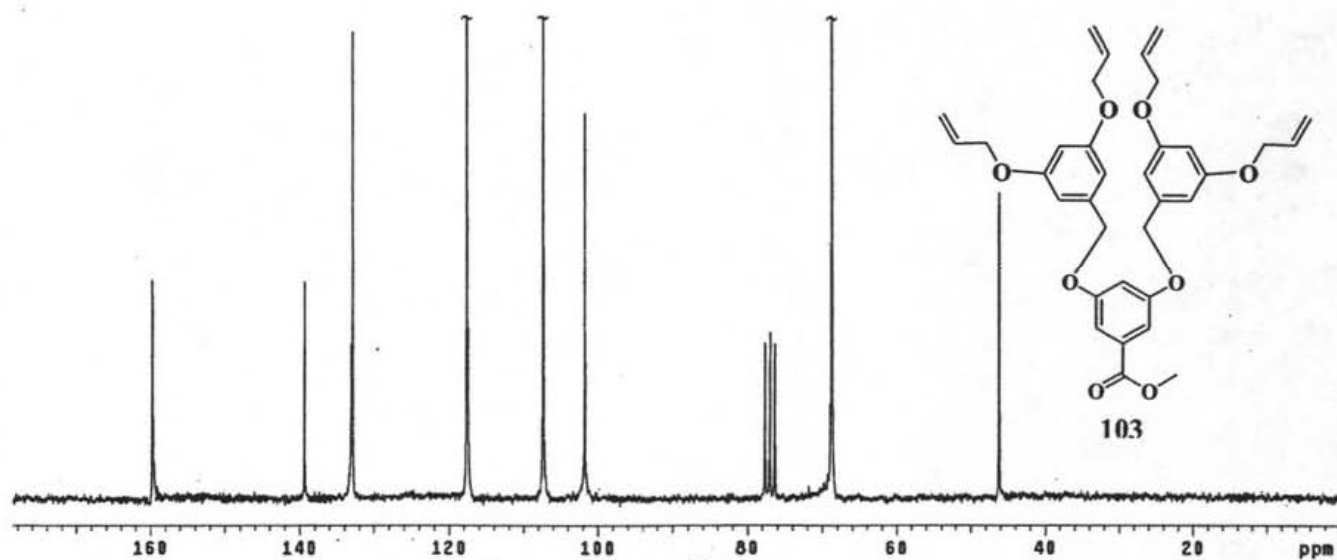
8.1.15. Espectro de Masas del compuesto 102.

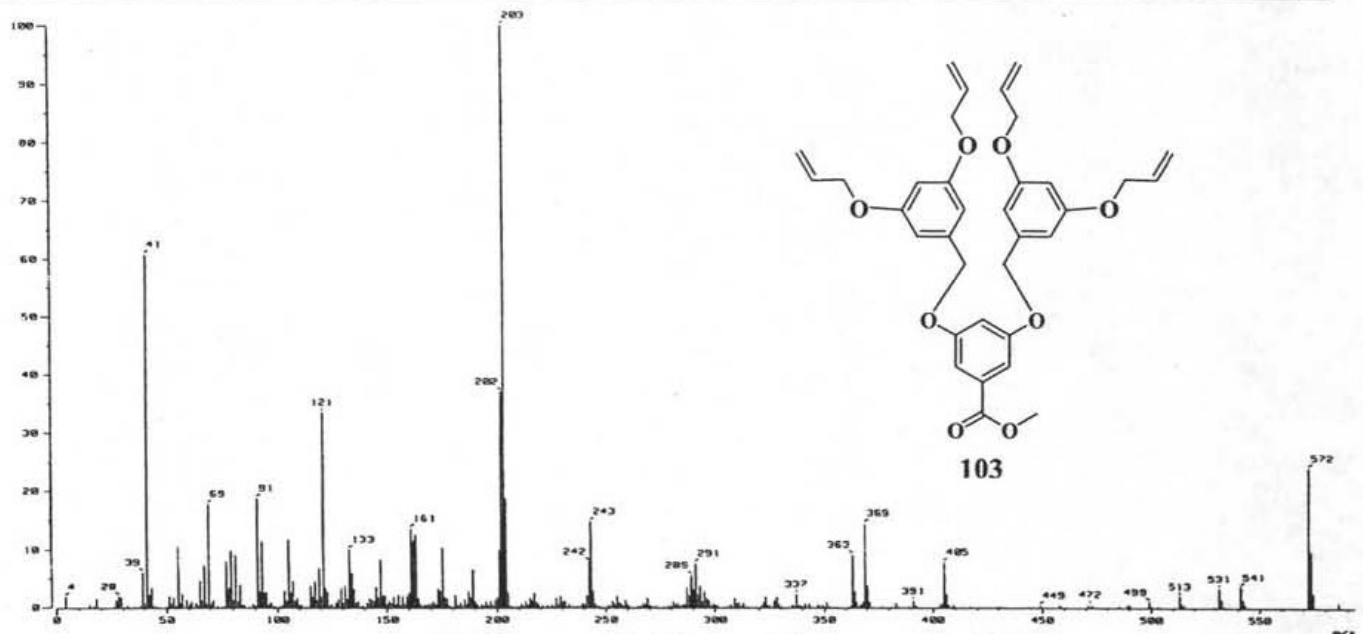




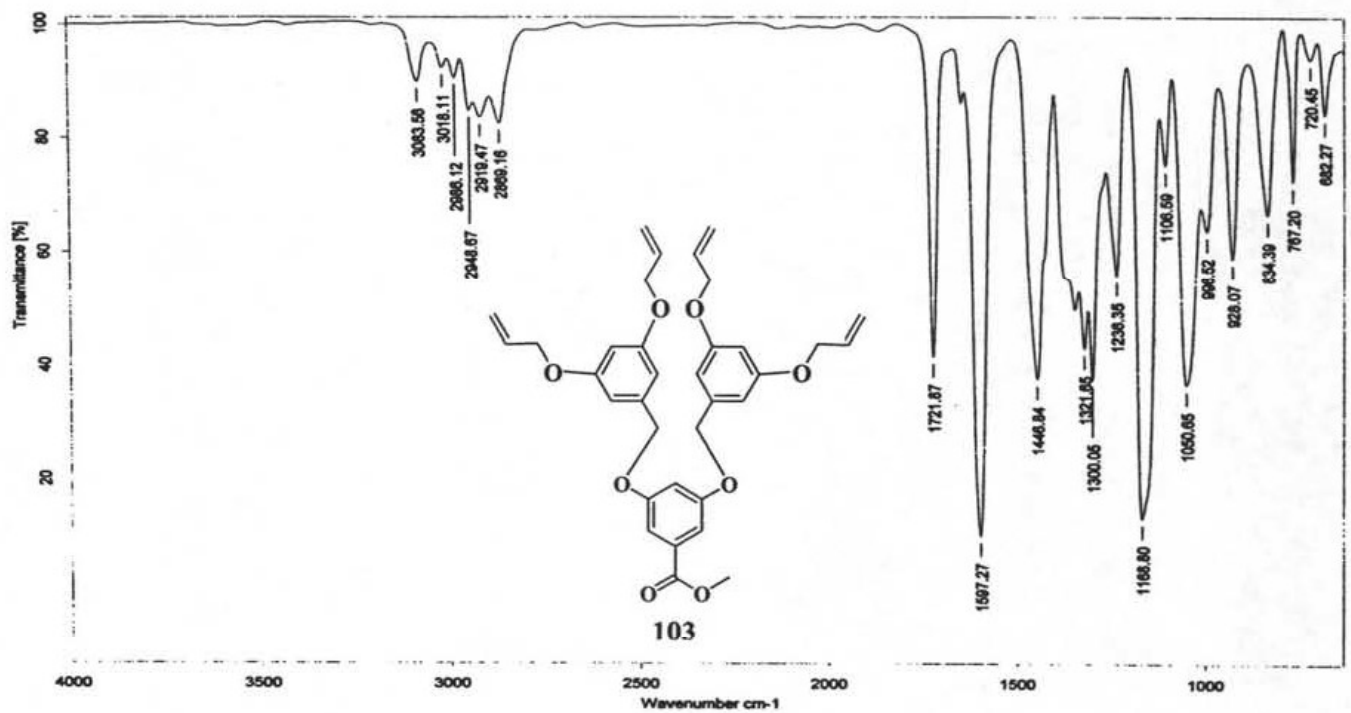
8.1.16. Espectro de Infrarrojo del compuesto 102.

## 8.2. Espectros de los Dendrones de Segunda Generación.

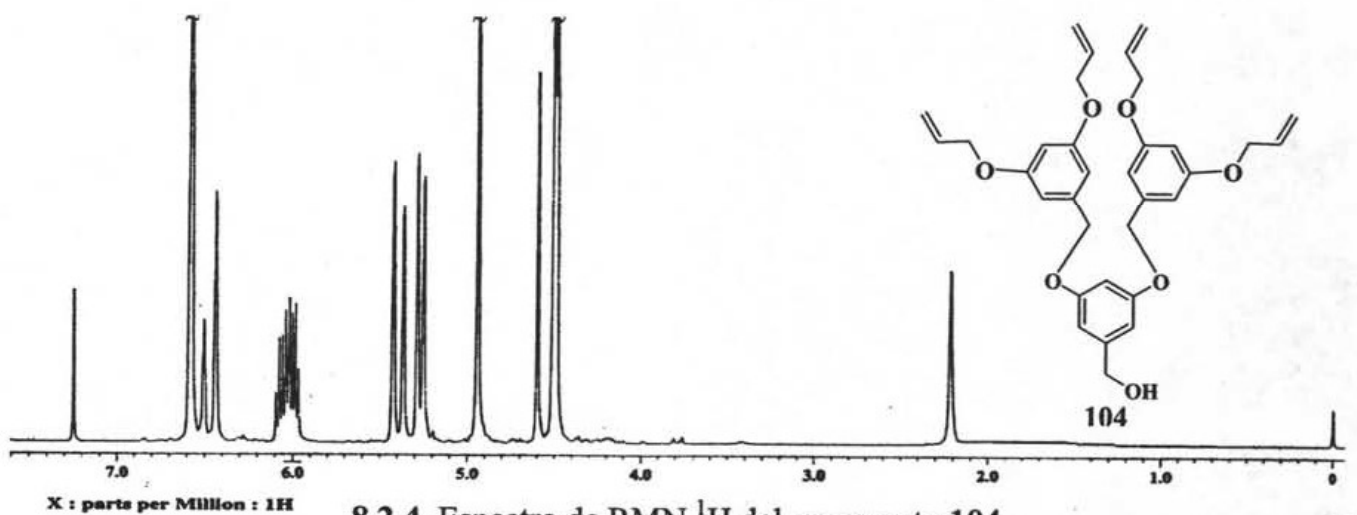
8.2.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 103.8.2.2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 103.

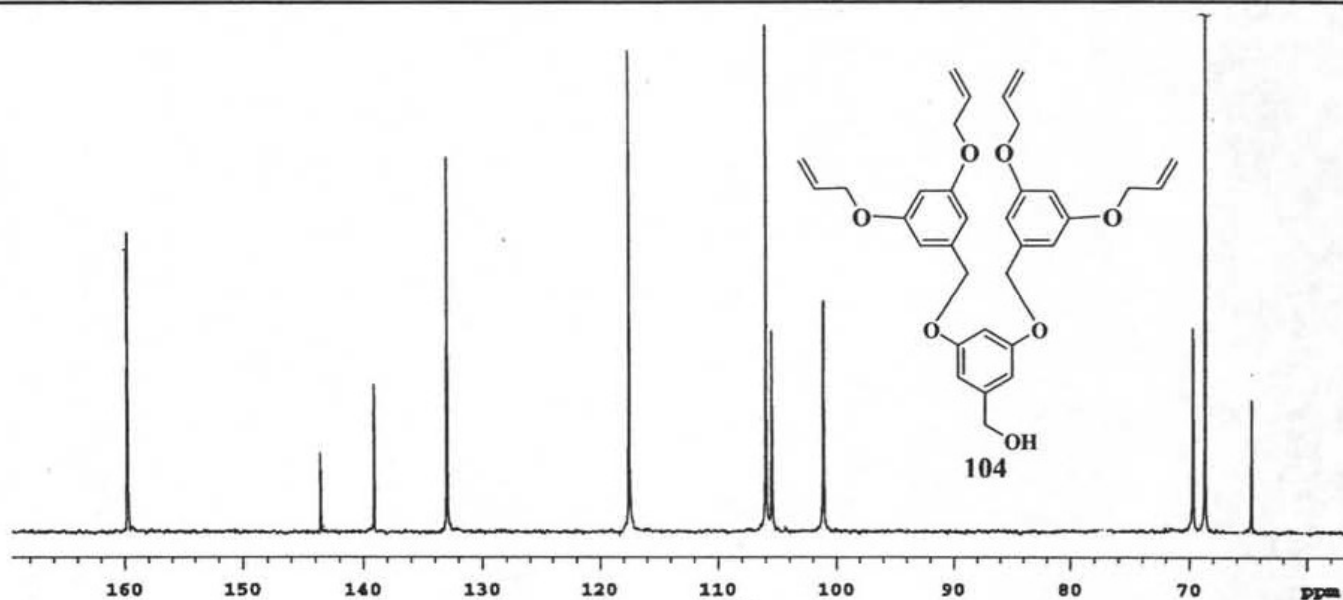
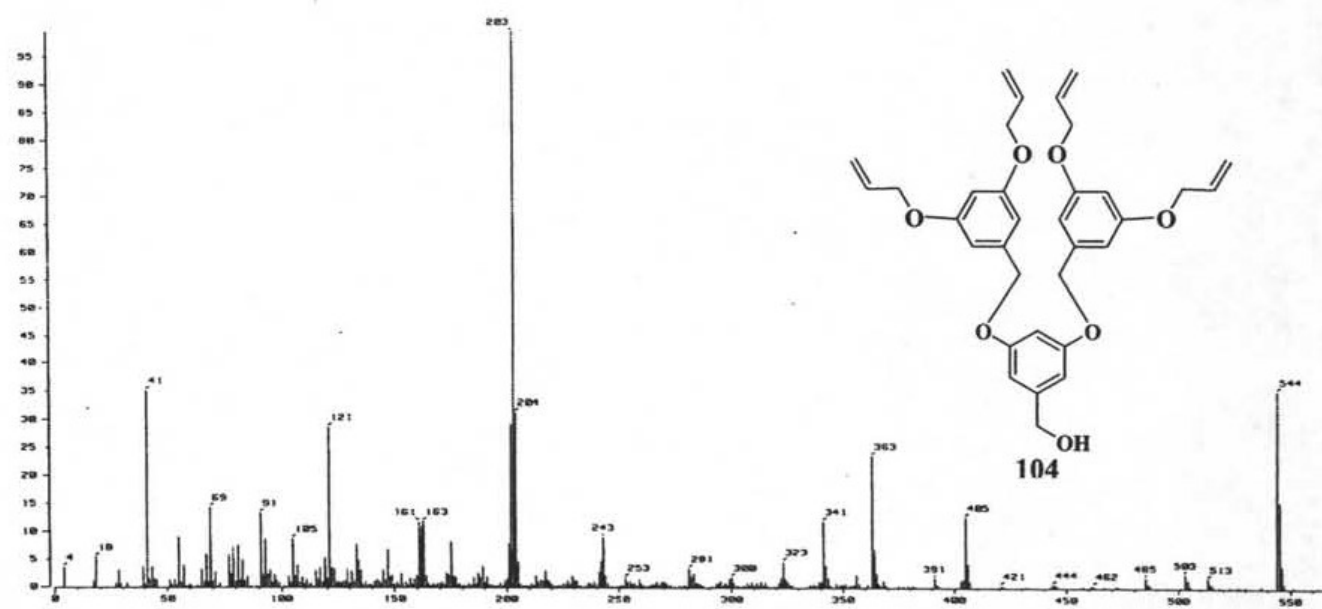


8.2.3. Espectro de Masas del compuesto 103.

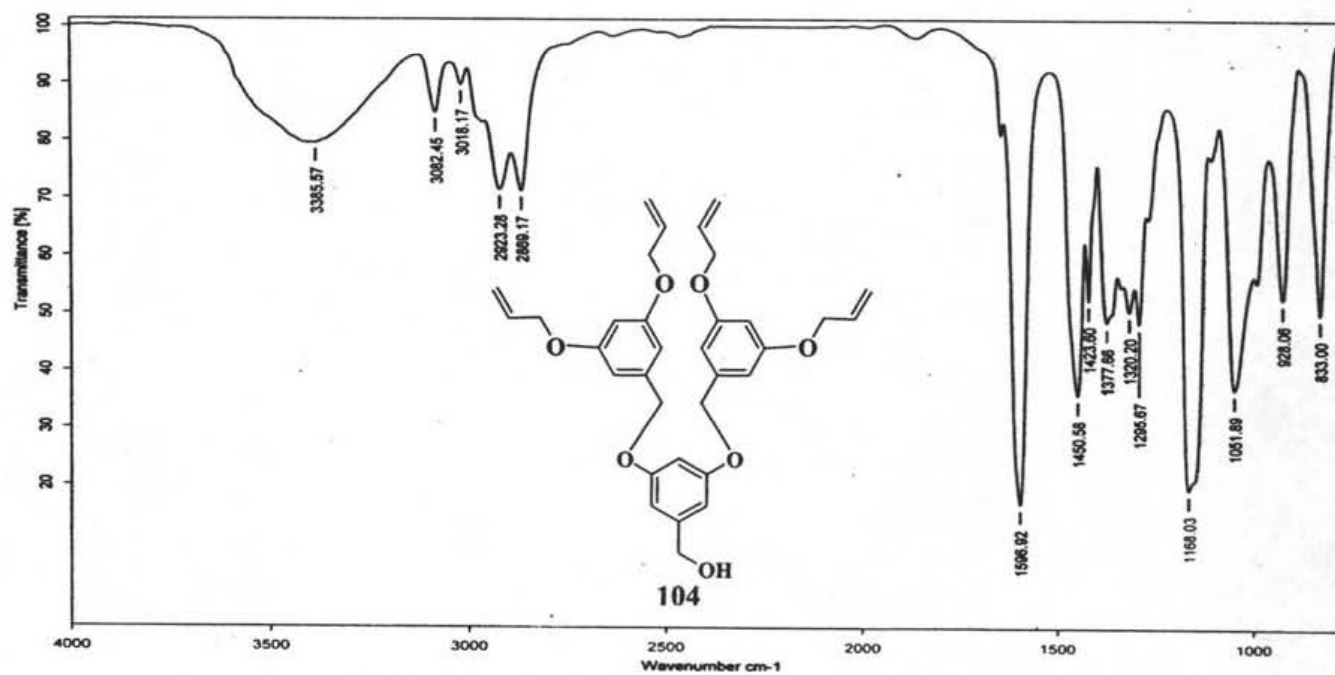


8.1.16. Espectro de Infrarrojo del compuesto 103.

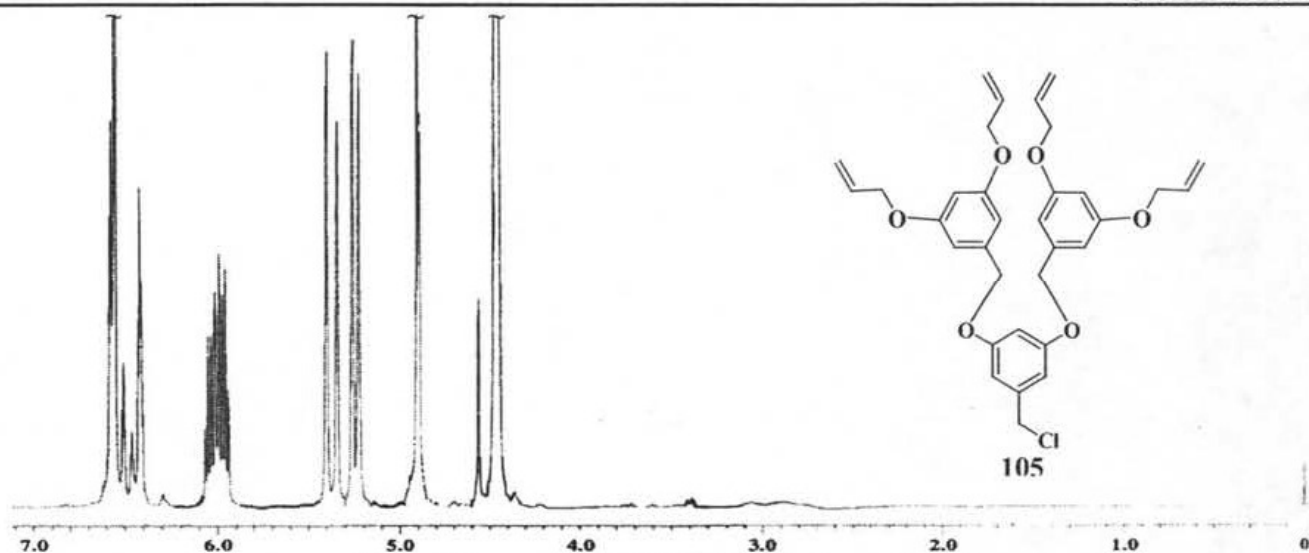
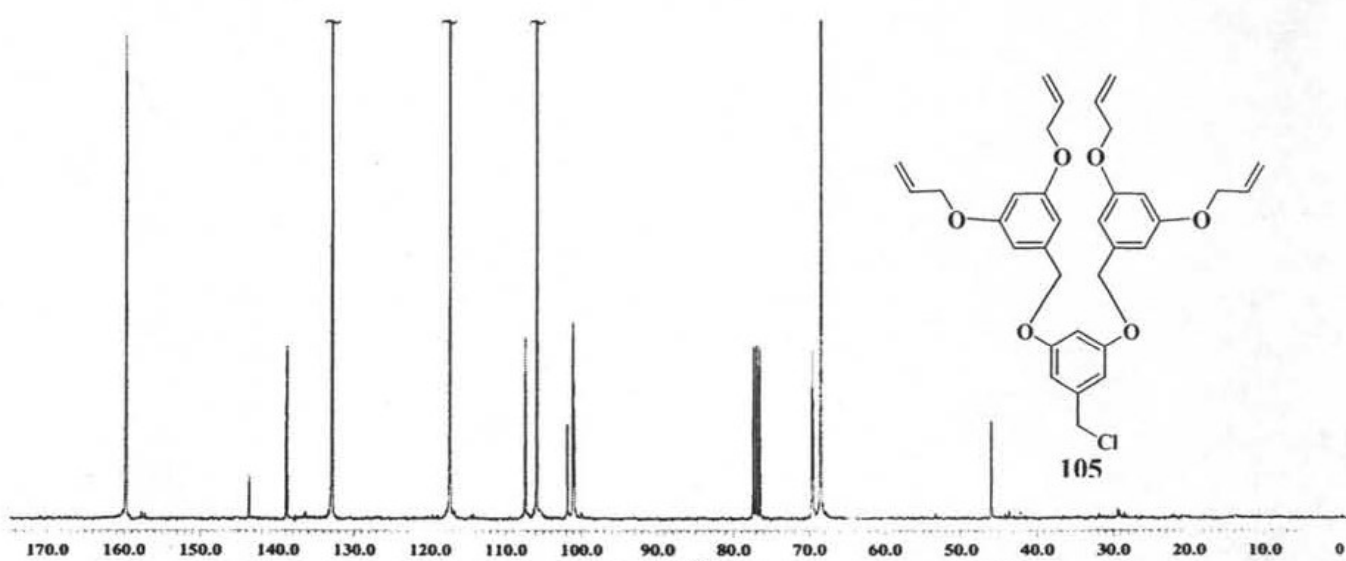
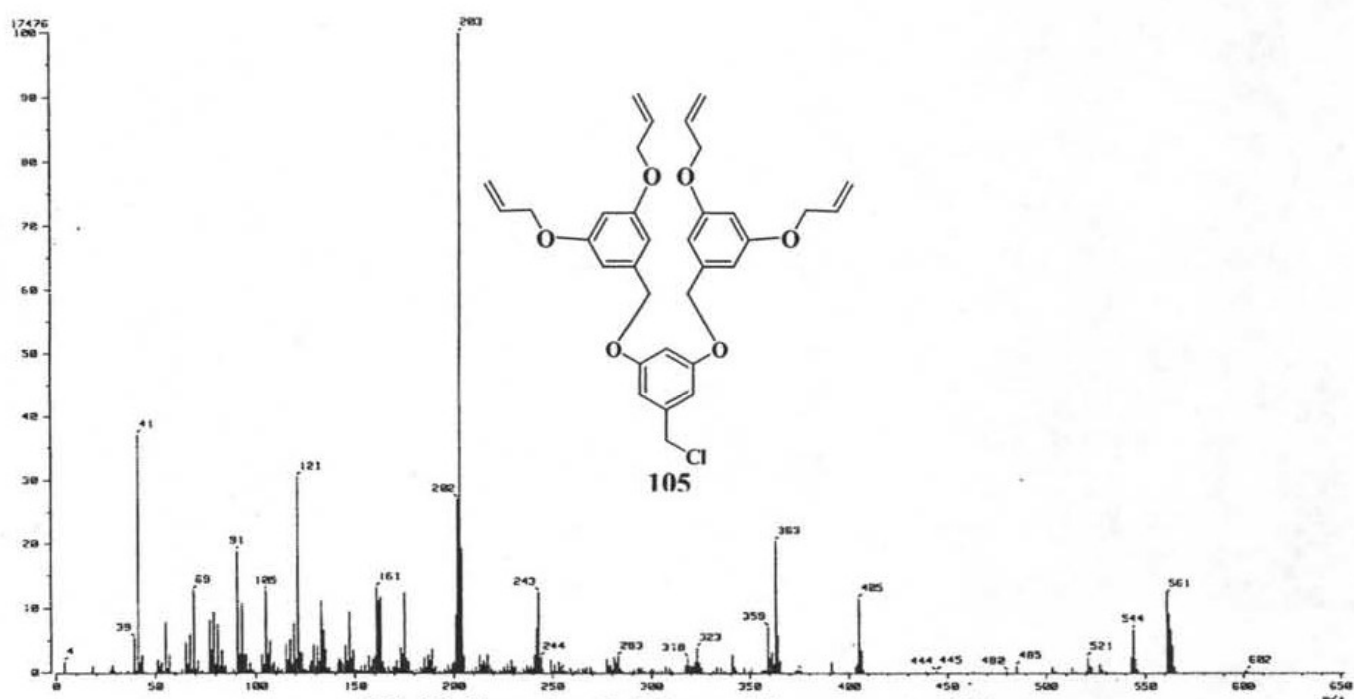
8.2.4. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 104.

8.2.5. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 104.

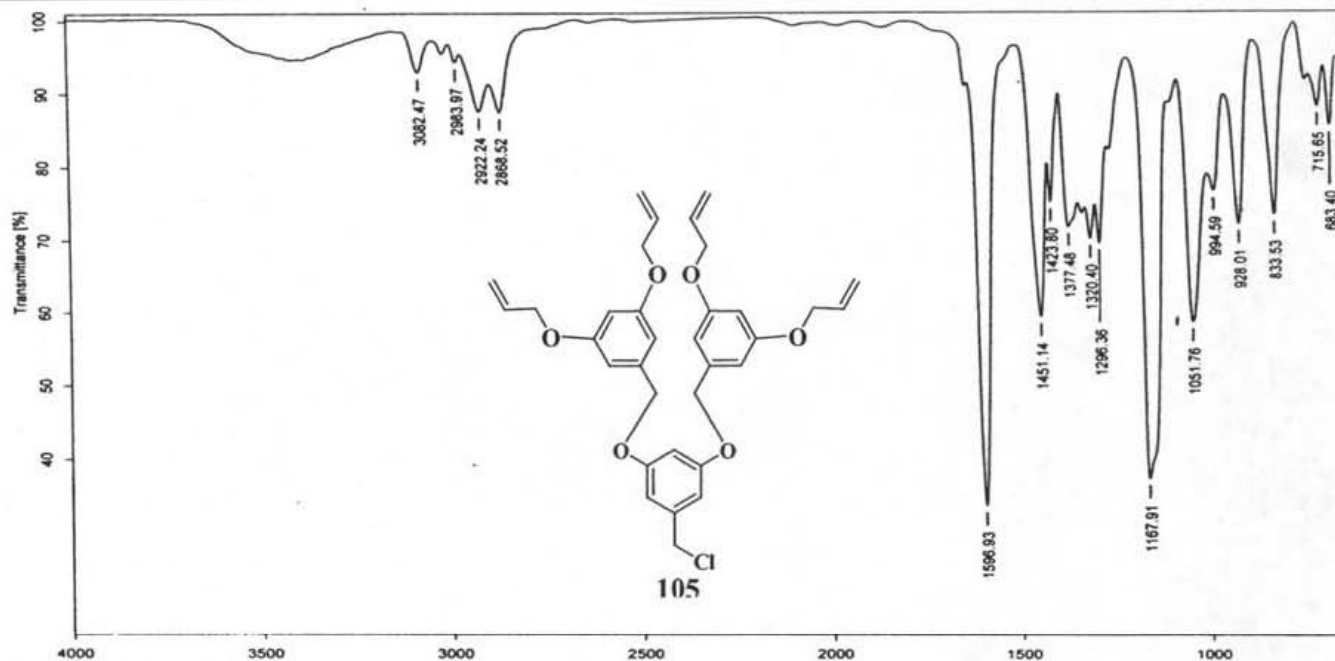
8.2.6. Espectro de Masas del compuesto 104.



8.2.7. Espectro de Infrarrojo del compuesto 104.

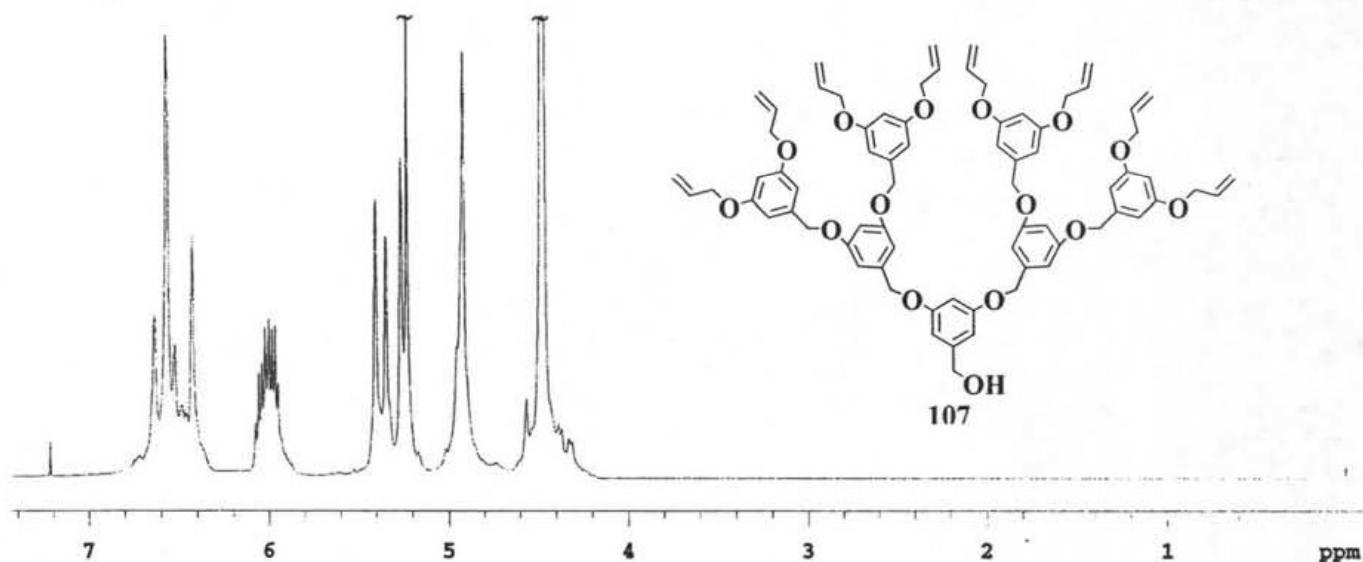
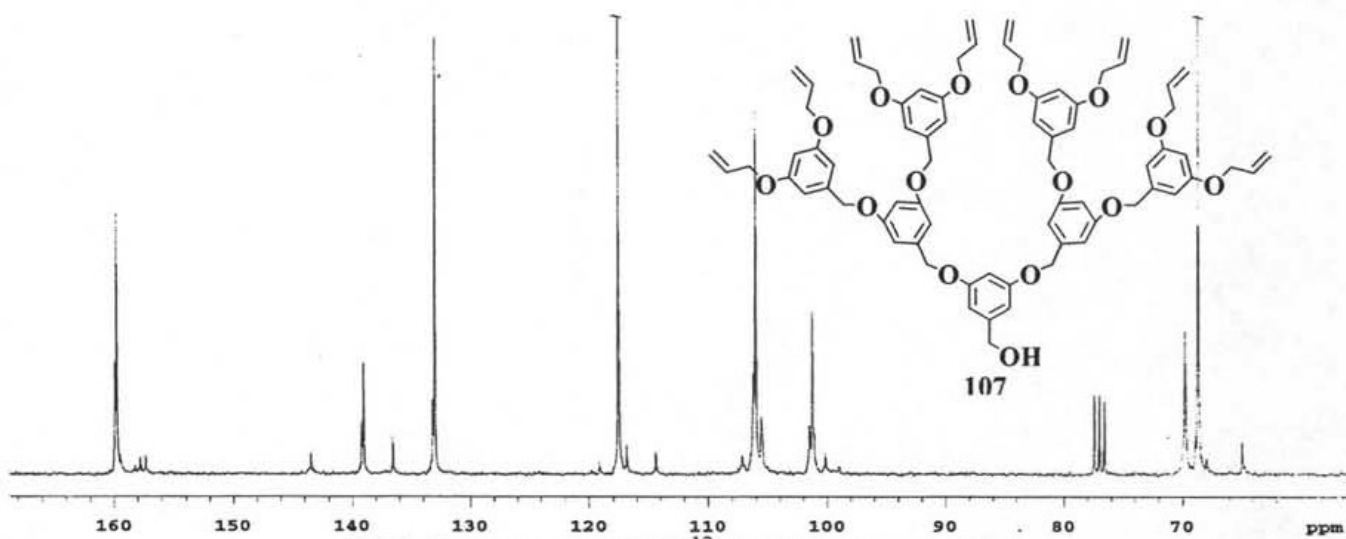
8.2.8. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 105.8.2.9. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 105.

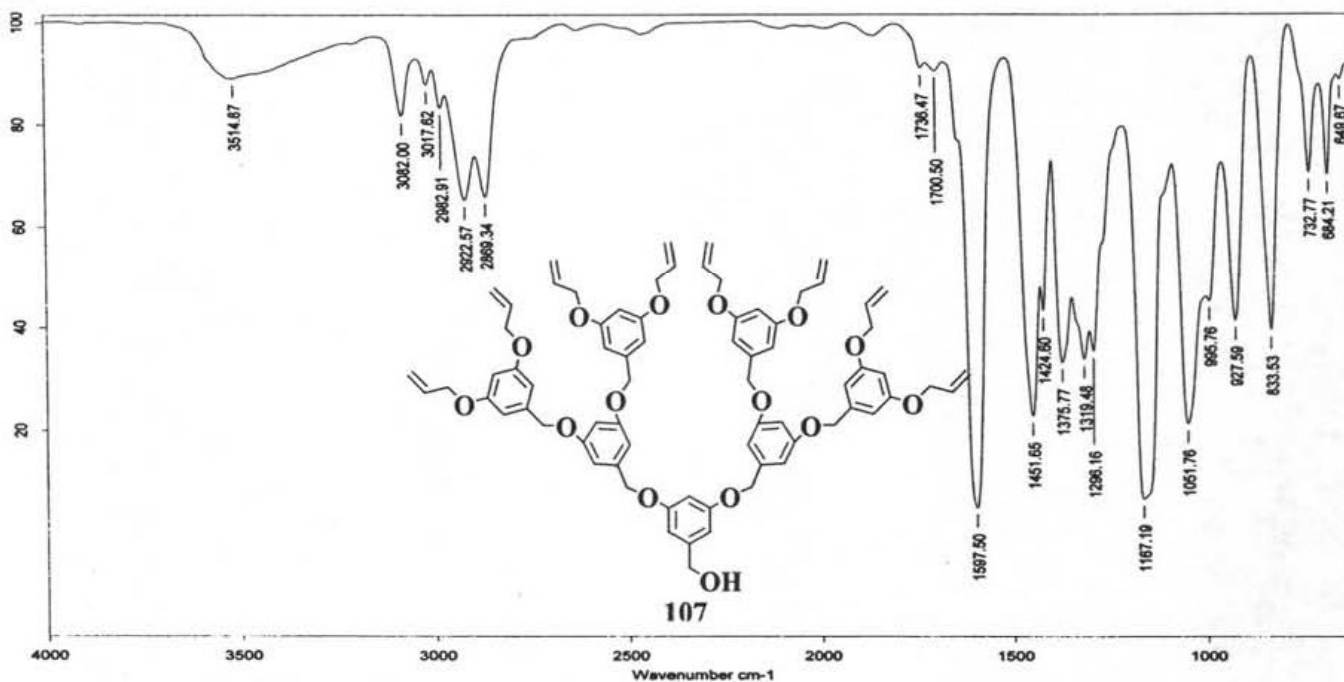
8.2.10. Espectro de Masas del compuesto 105.



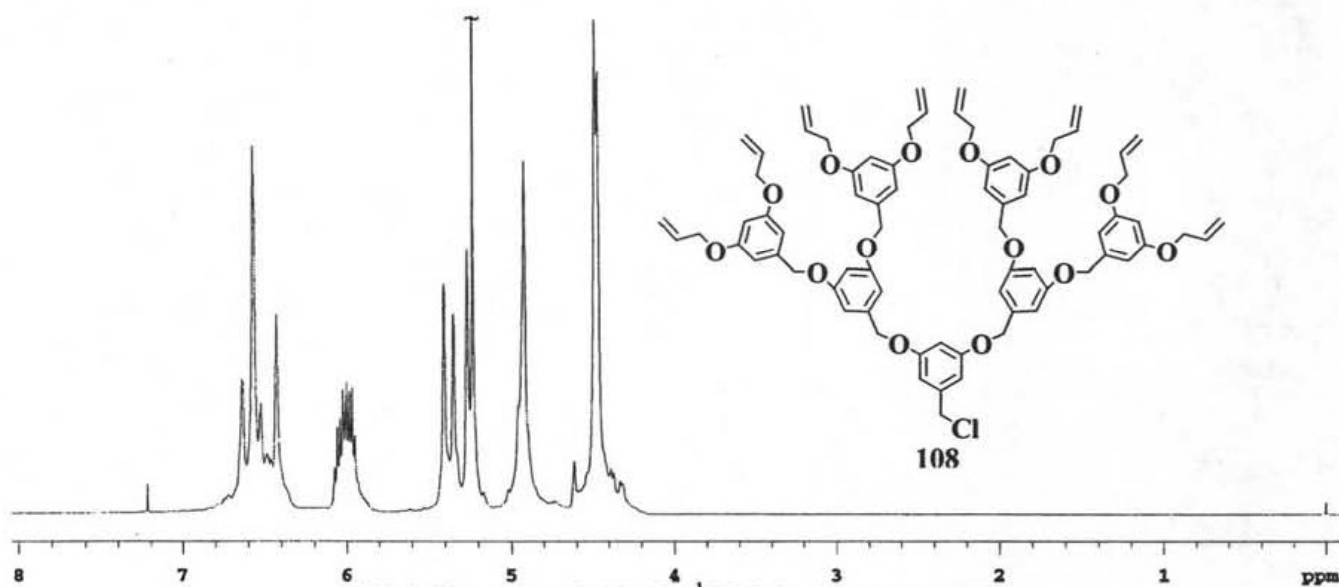
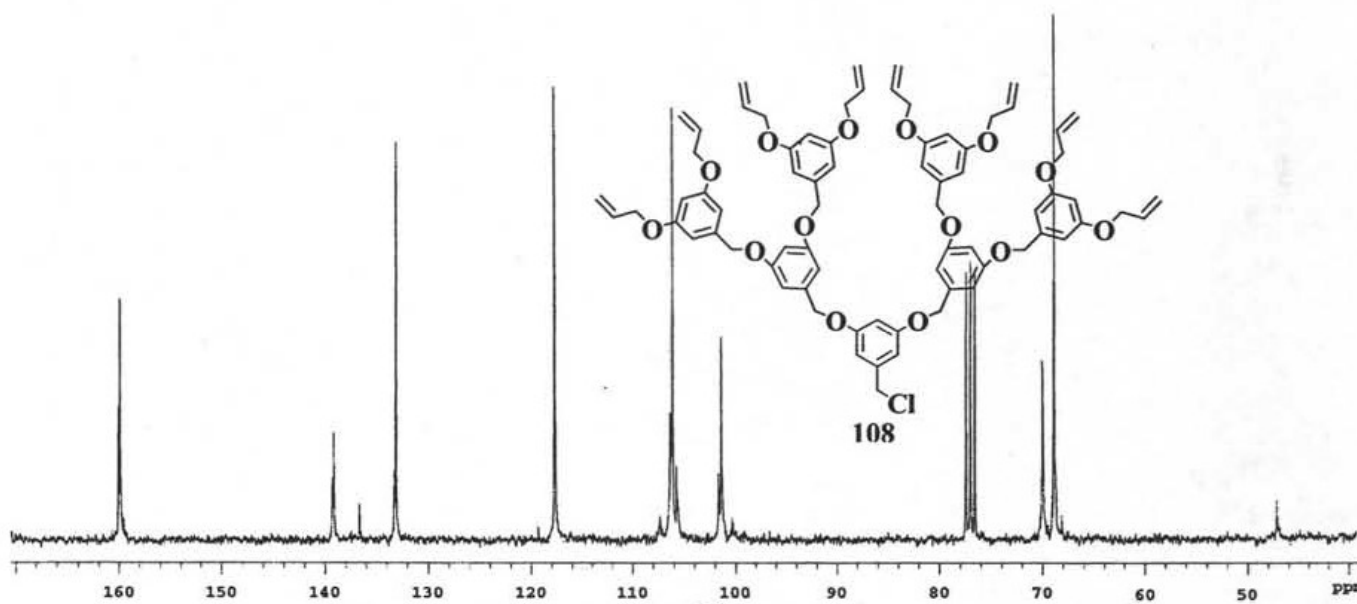
8.2.11. Espectro de Infrarrojo del compuesto 105.

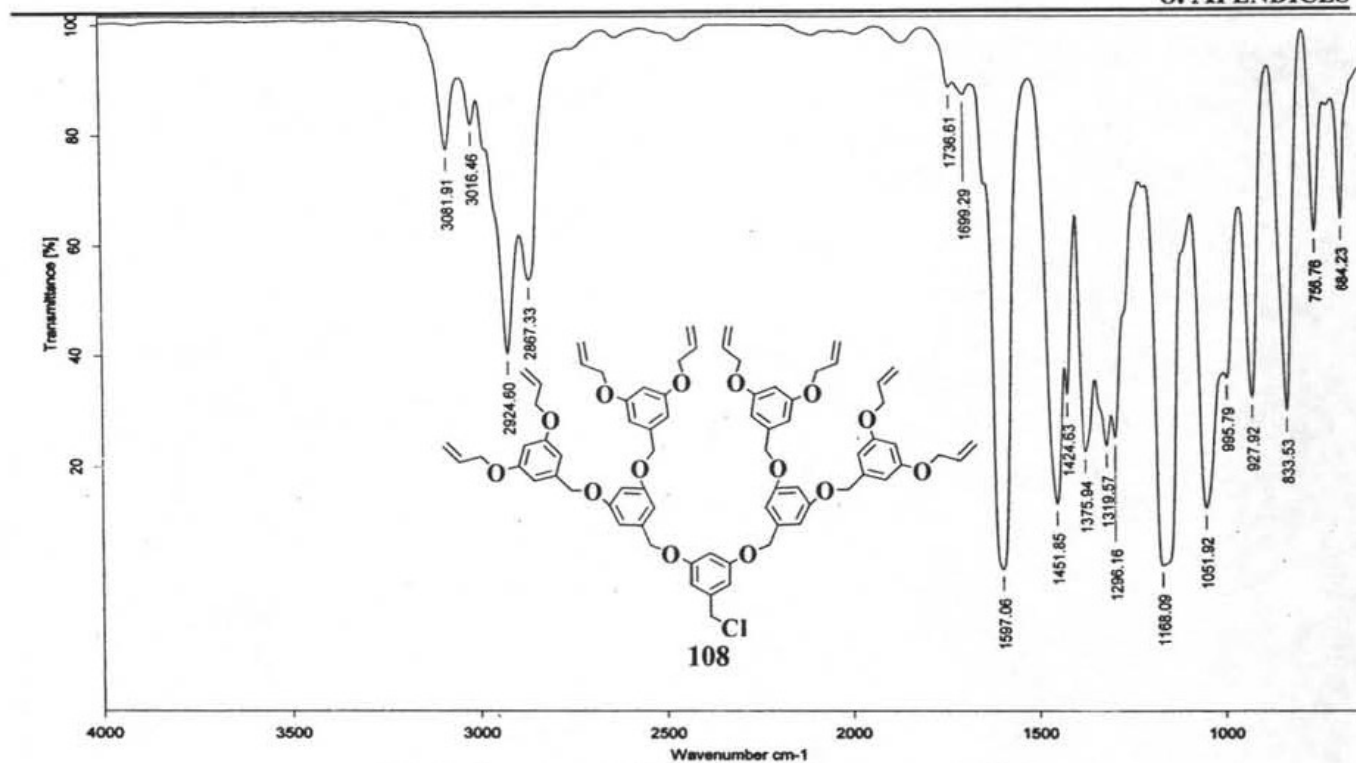
## 8.3. Espectros de los Dendrones de Tercera Generación.

8.3.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 107.8.3.2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 107.



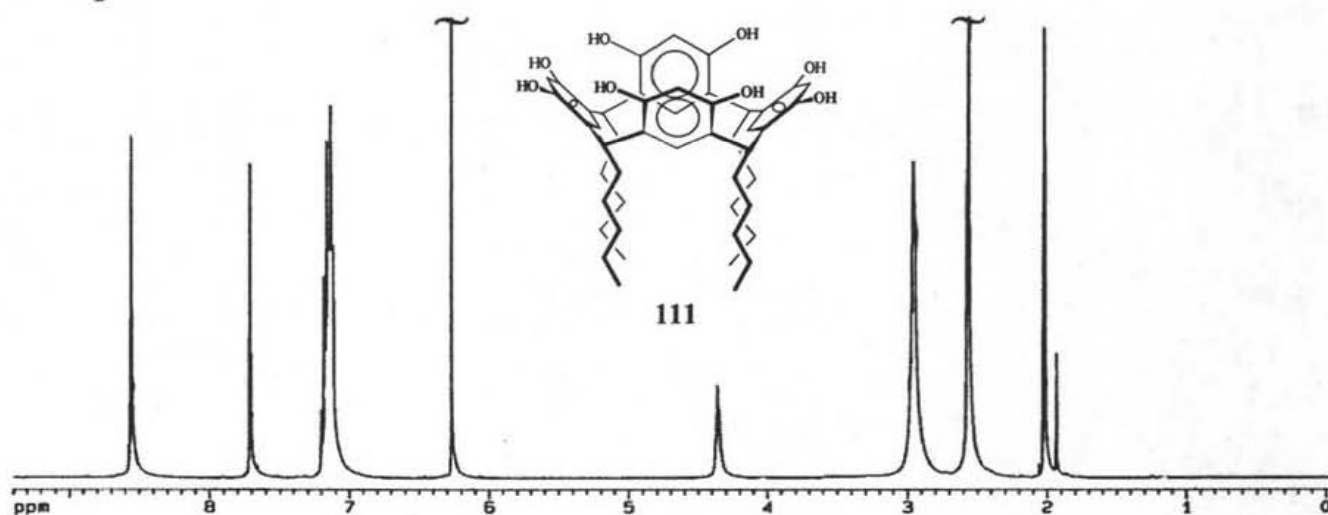
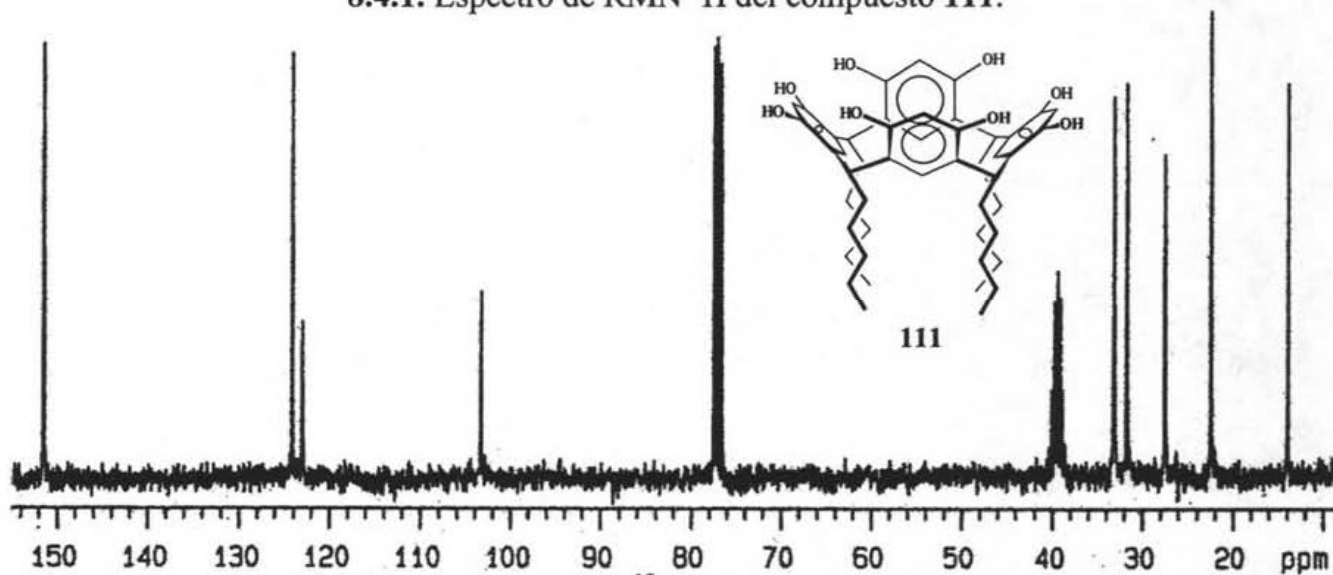
8.3.3. Espectro de Infrarrojo del compuesto 107.

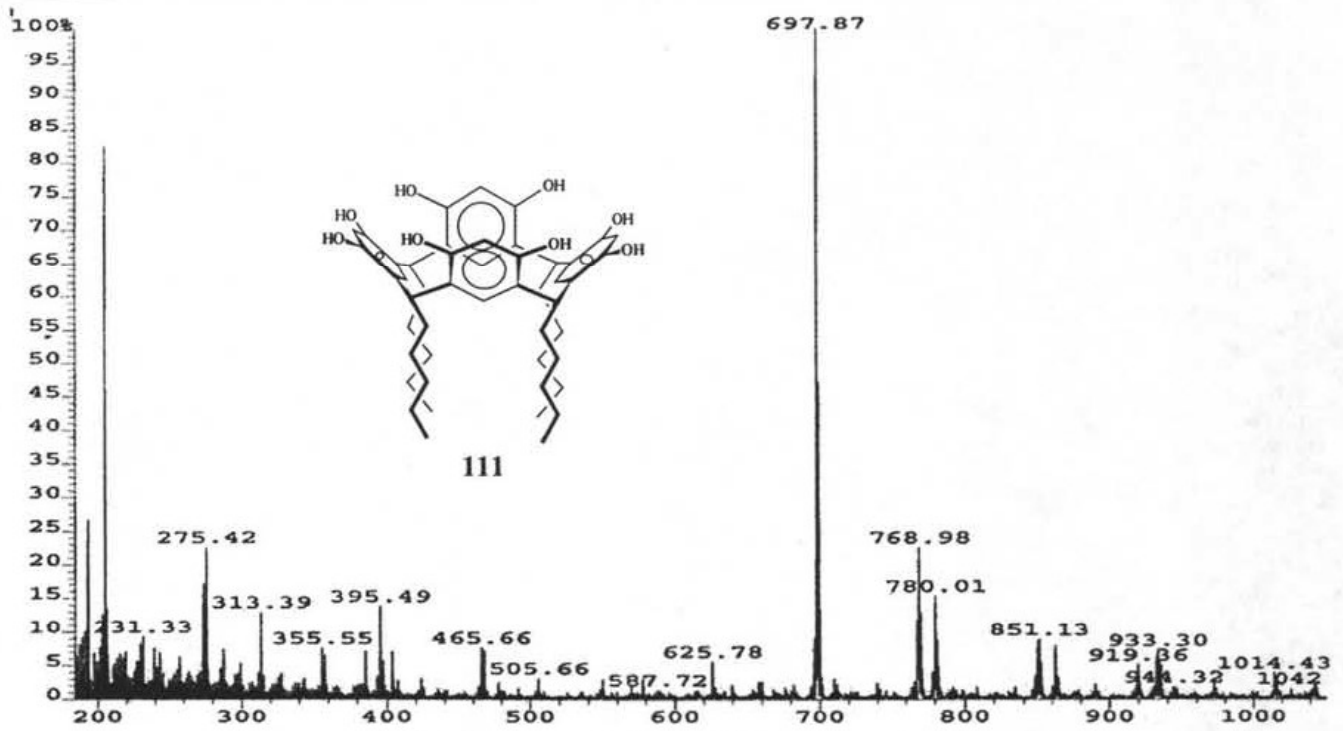
8.3.4. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 108.8.3.5. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 108.



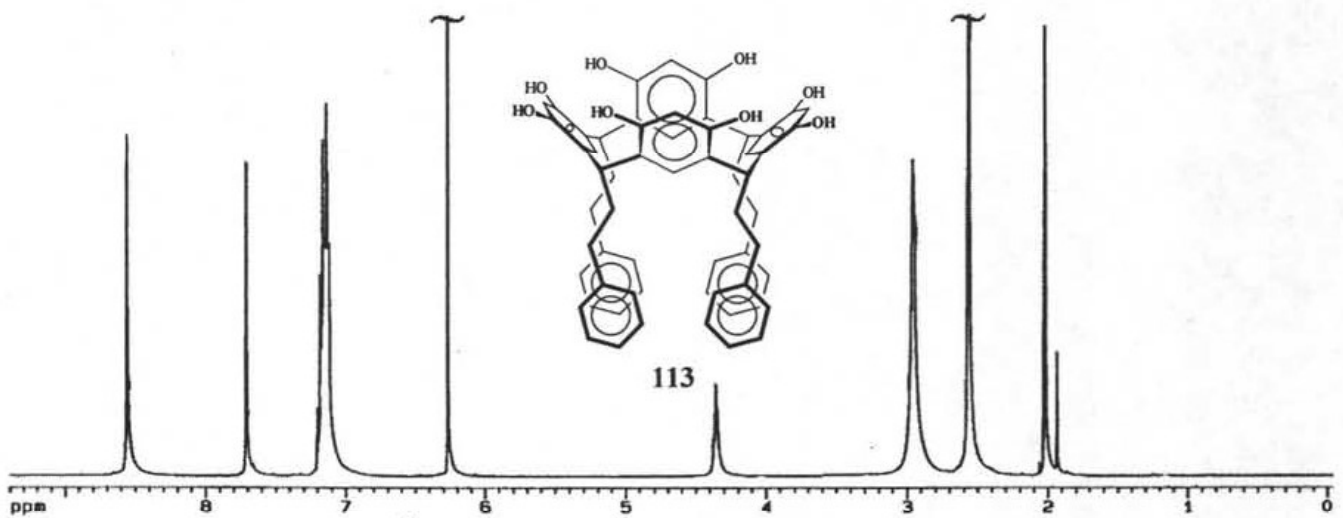
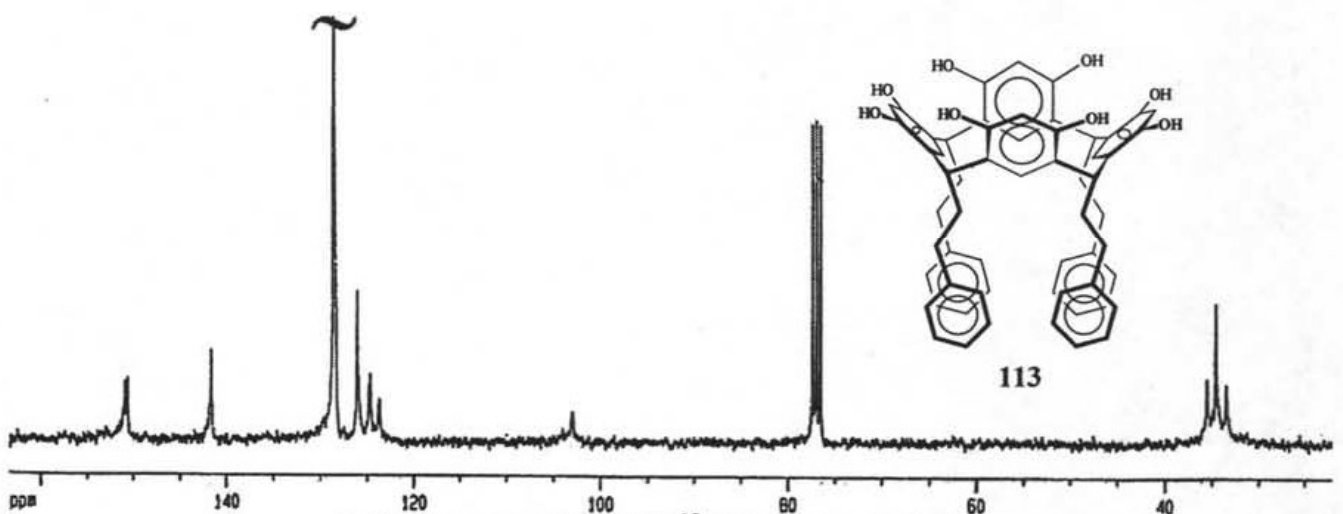
8.3.6. Espectro de Infrarrojo del compuesto 108.

## 8.4. Espectros de los Resorcinarenos.

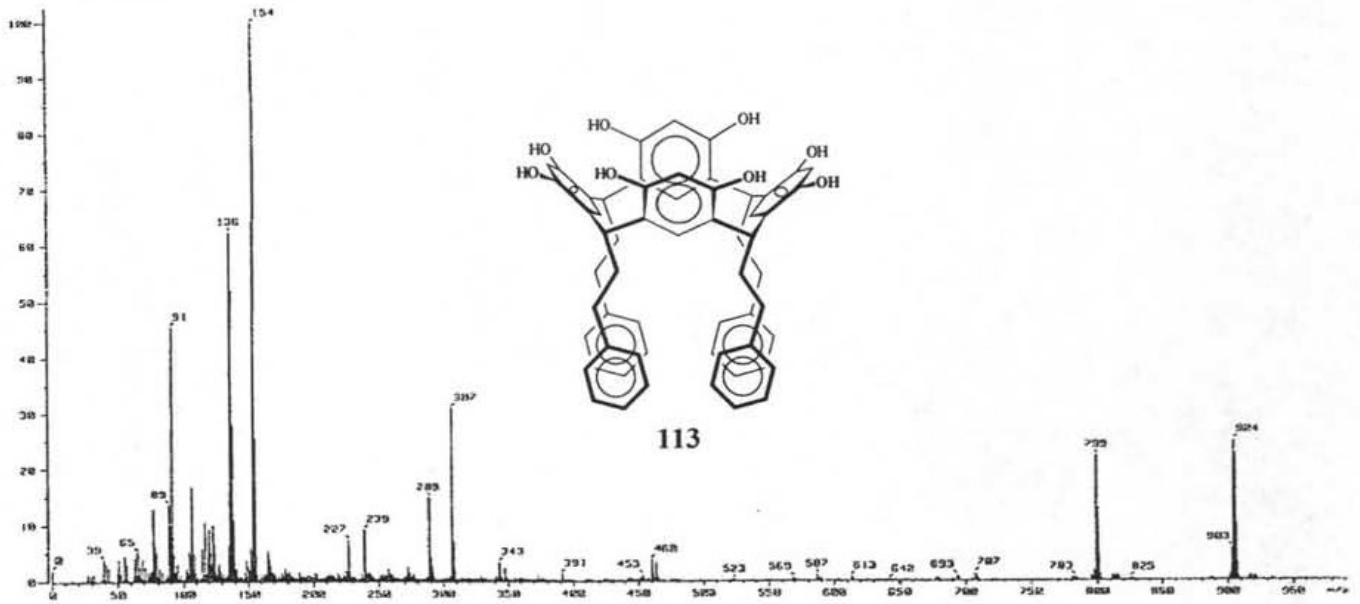
8.4.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 111.8.4.2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 111.



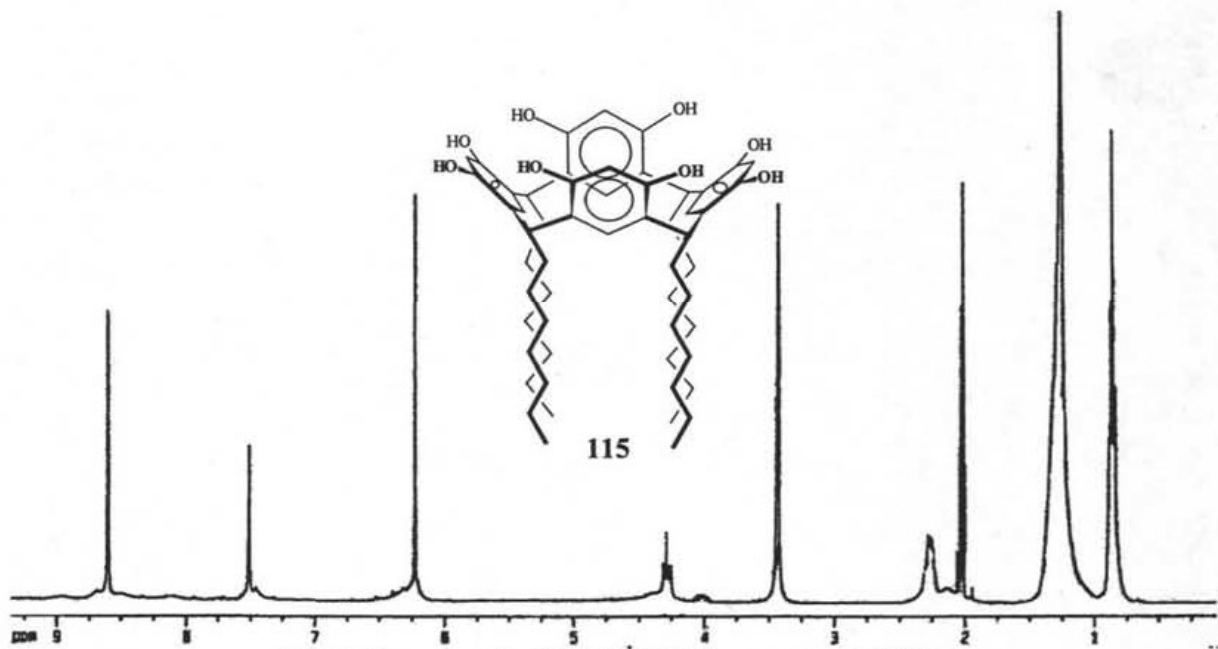
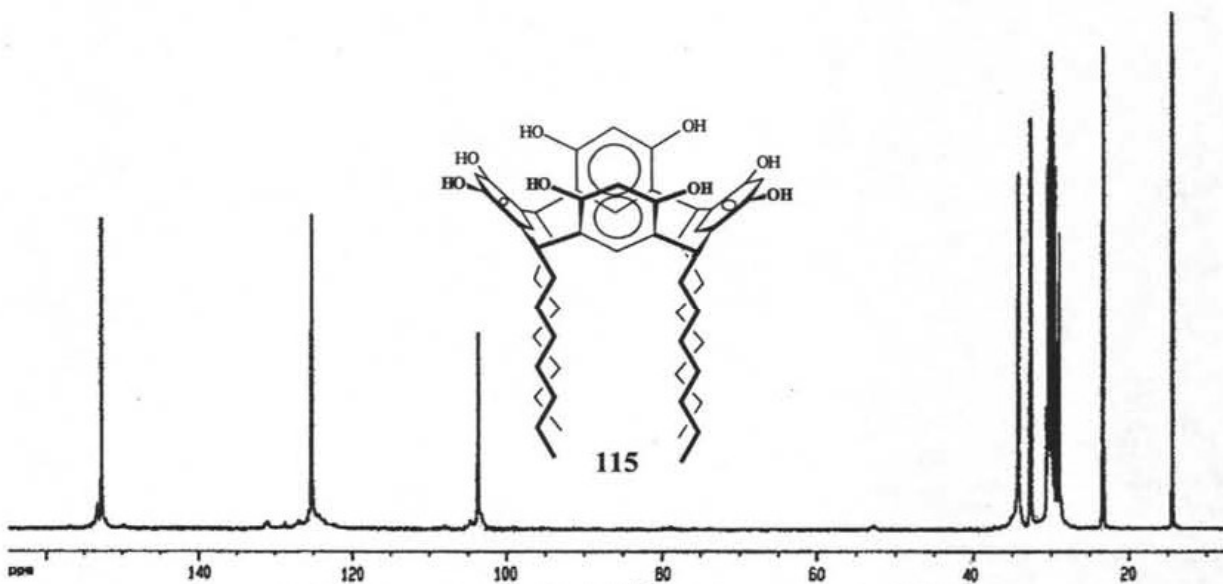
8.4.3. Espectro de Masas del compuesto 111.

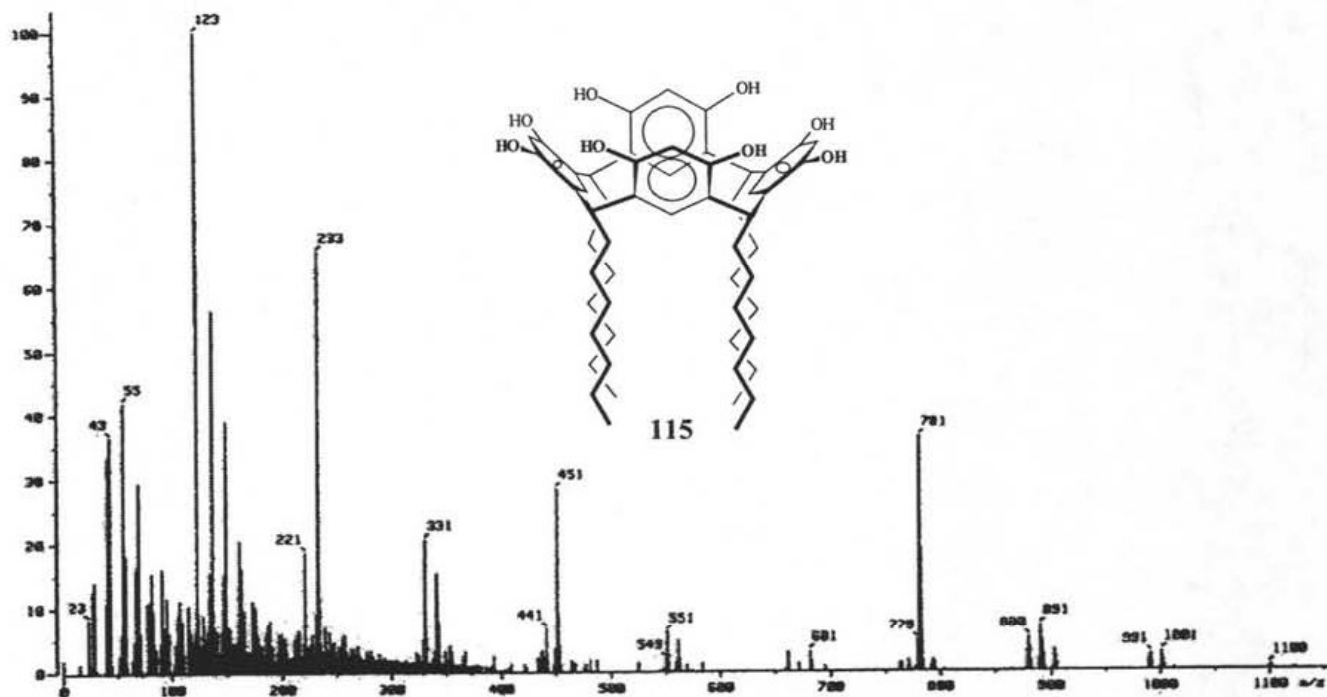
8.4.4. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 113.8.4.5. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 113.



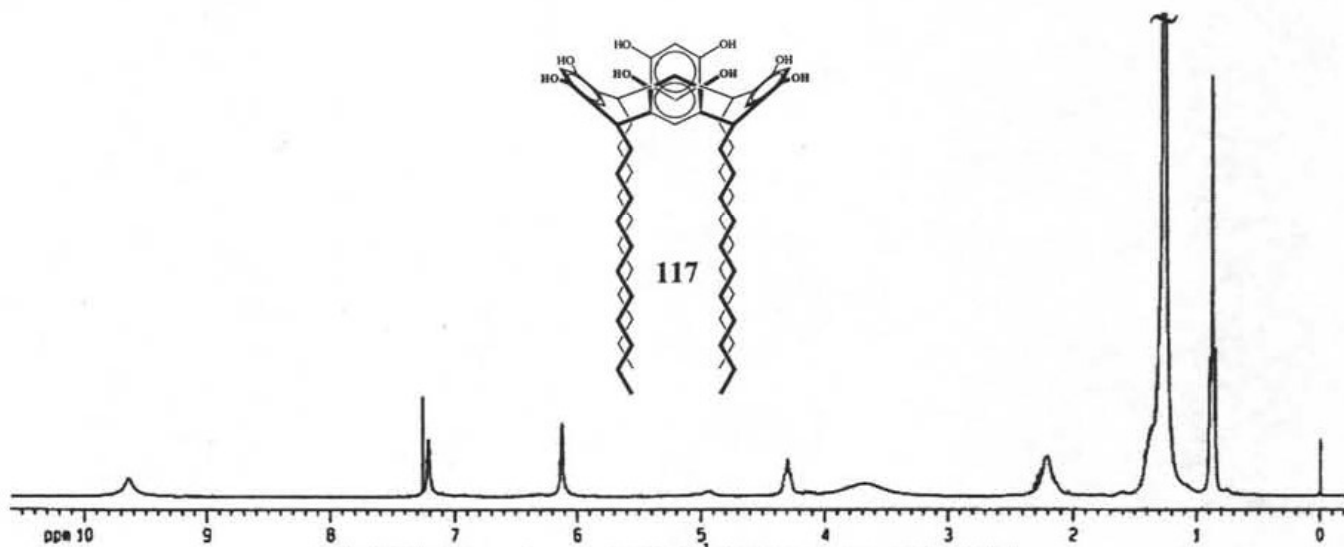
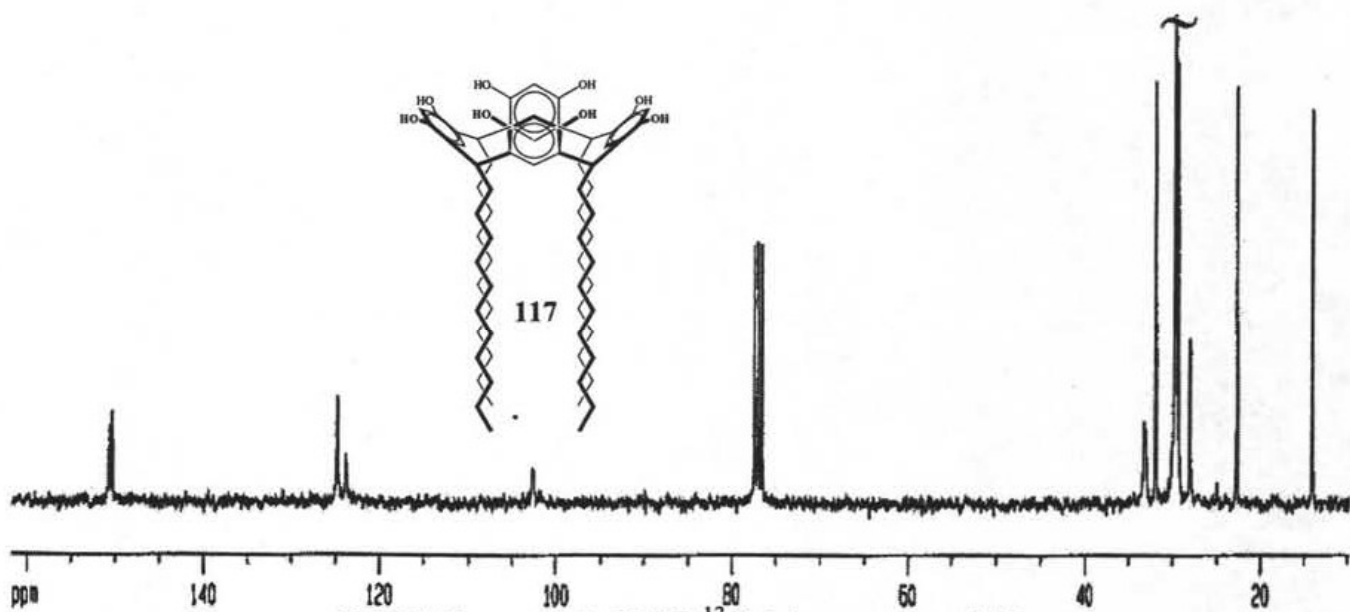


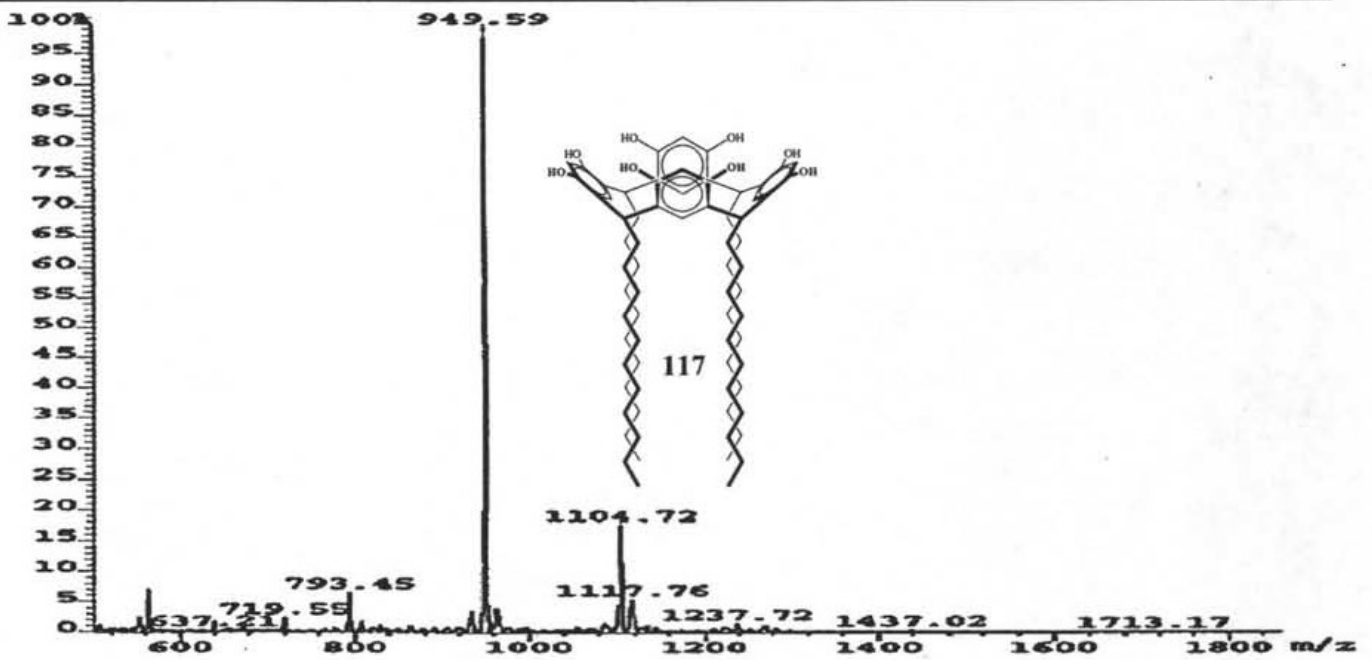
8.4.6. Espectro de Masas del compuesto 111.

8.4.7. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 115.8.4.8. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 115.



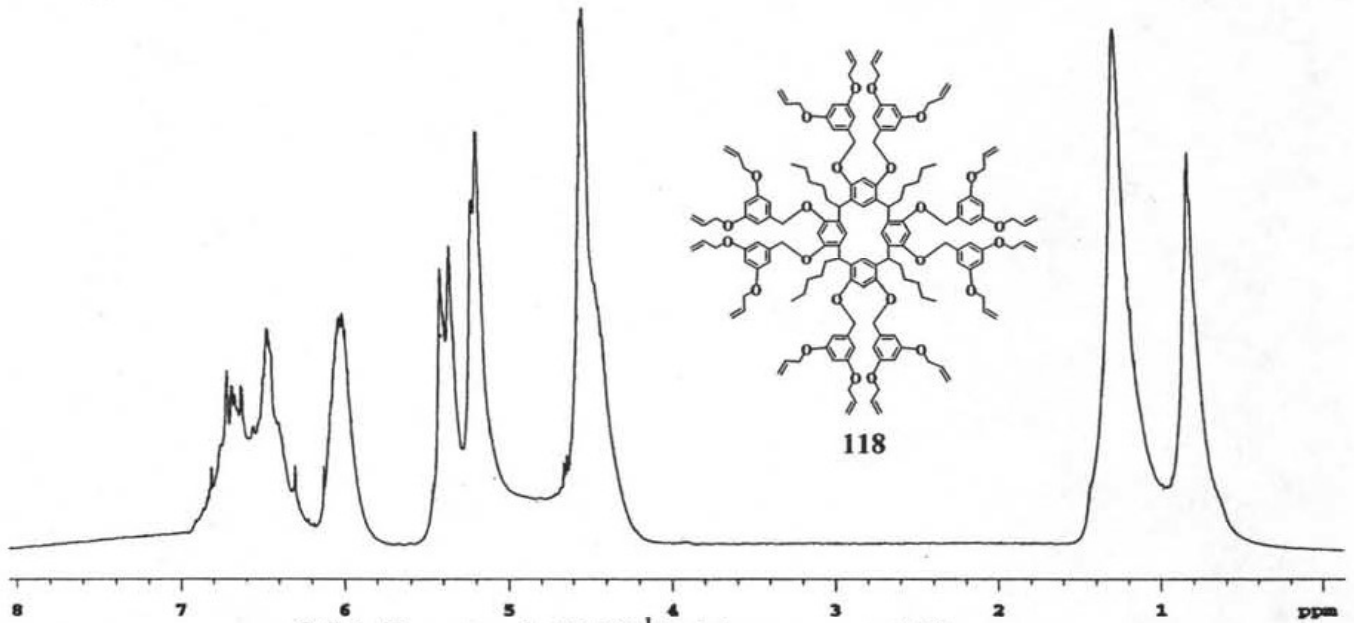
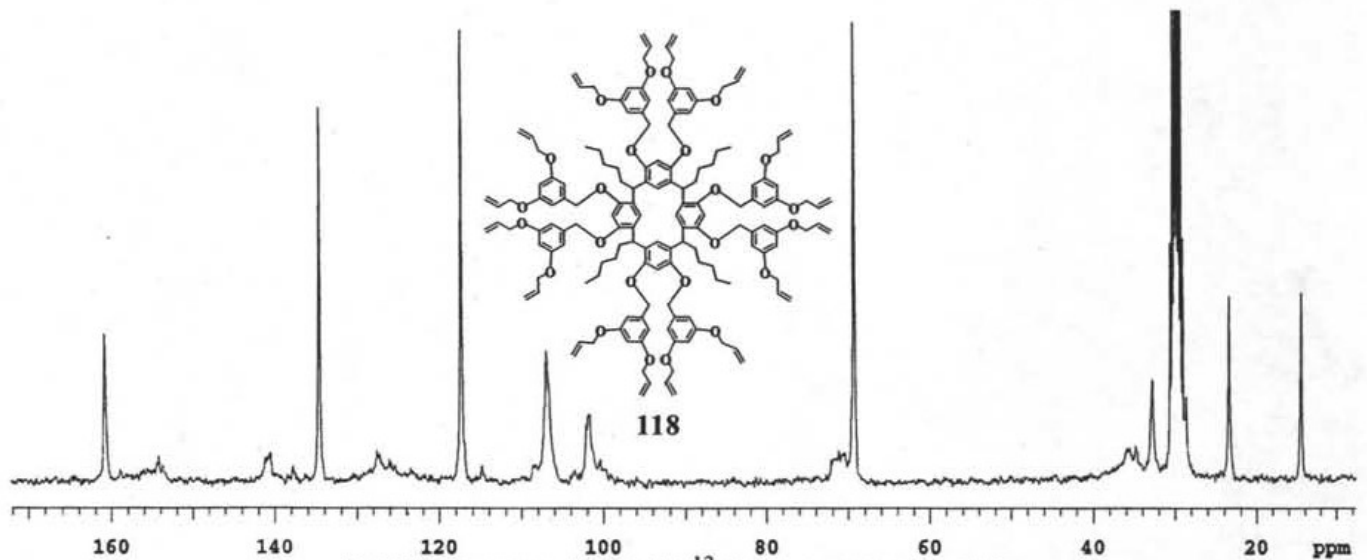
8.4.9. Espectro de Masas del compuesto 115.

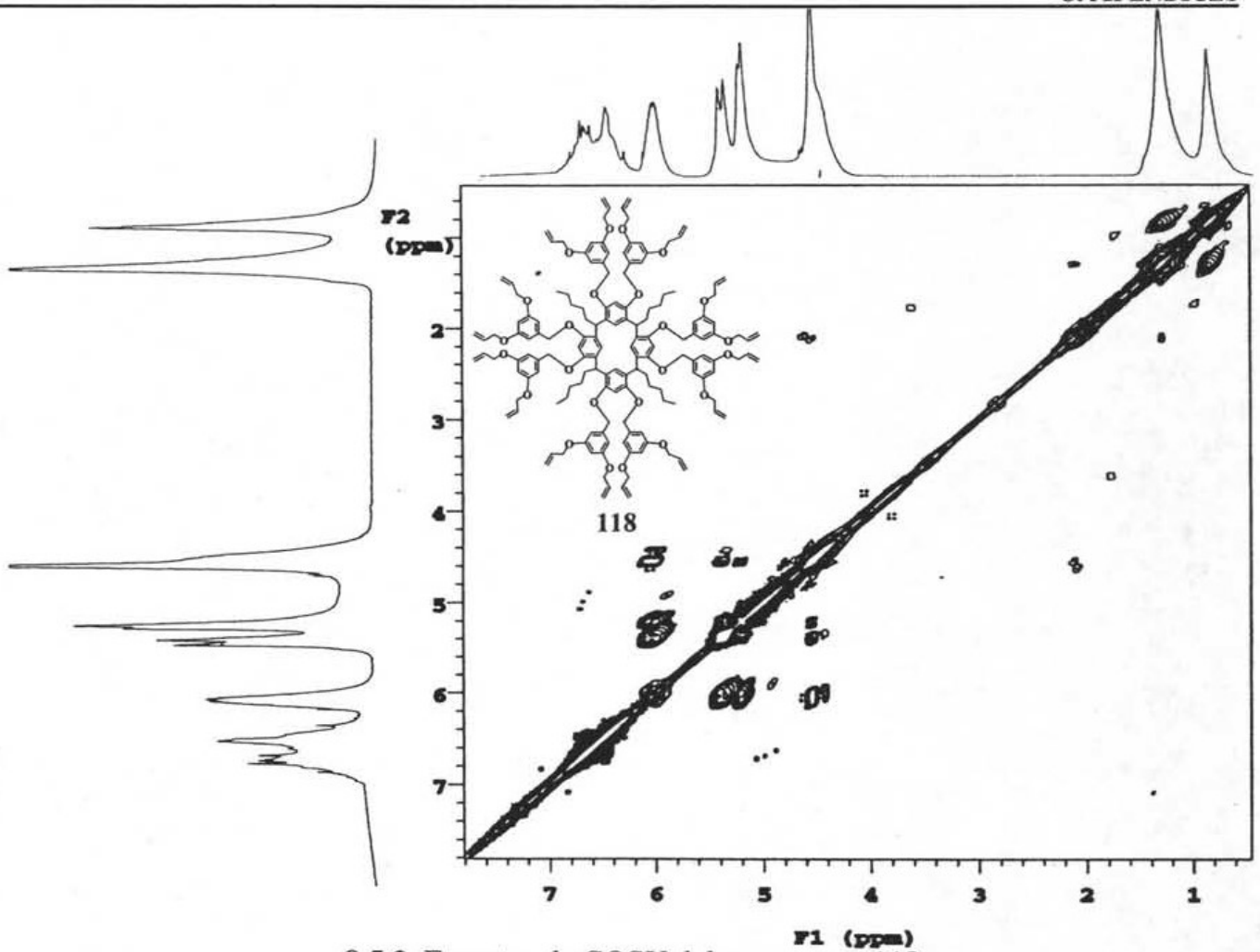
8.4.10. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 117.8.4.11. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 117.



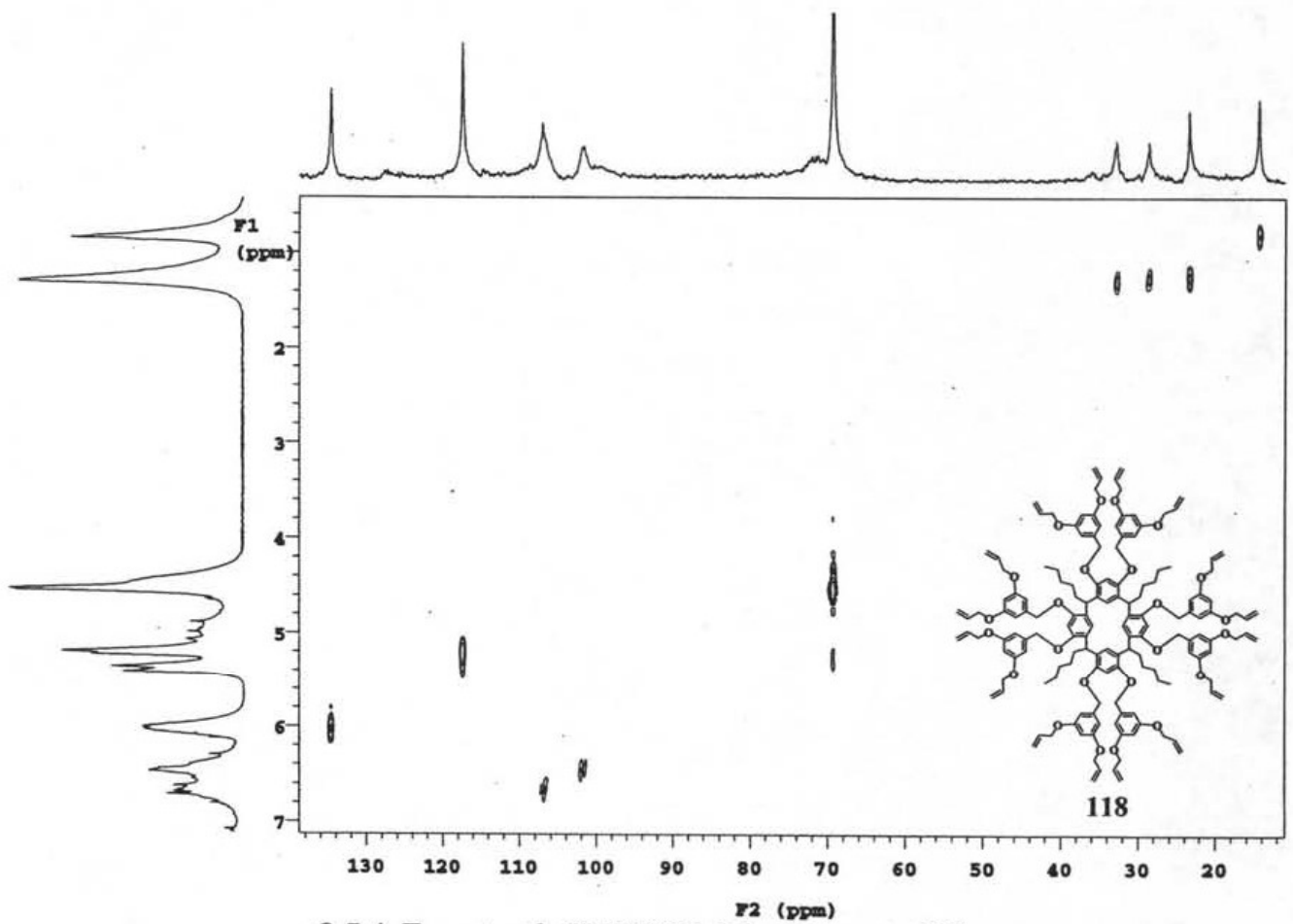
8.4.12. Espectro de Masas del compuesto 117.

## 8.5. Espectros de los Dendrimeros de Primera Generación.

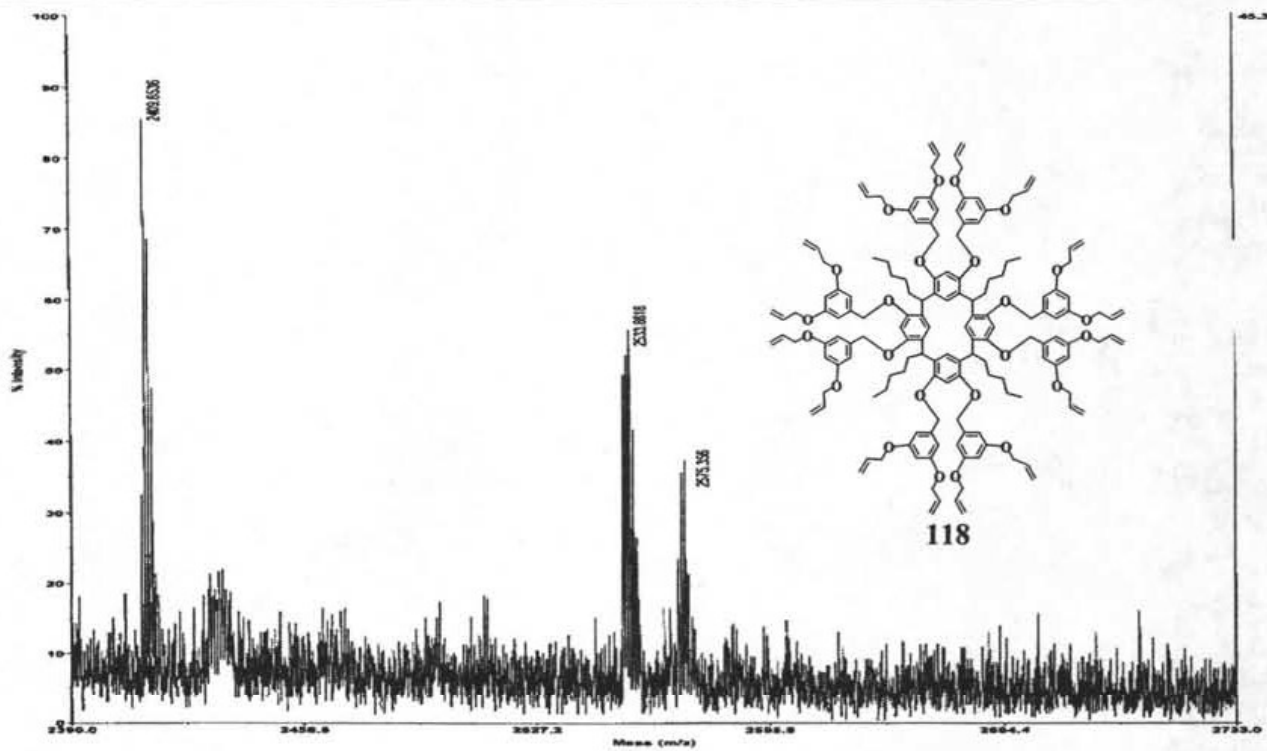
8.5.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 118.8.5.2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 118.



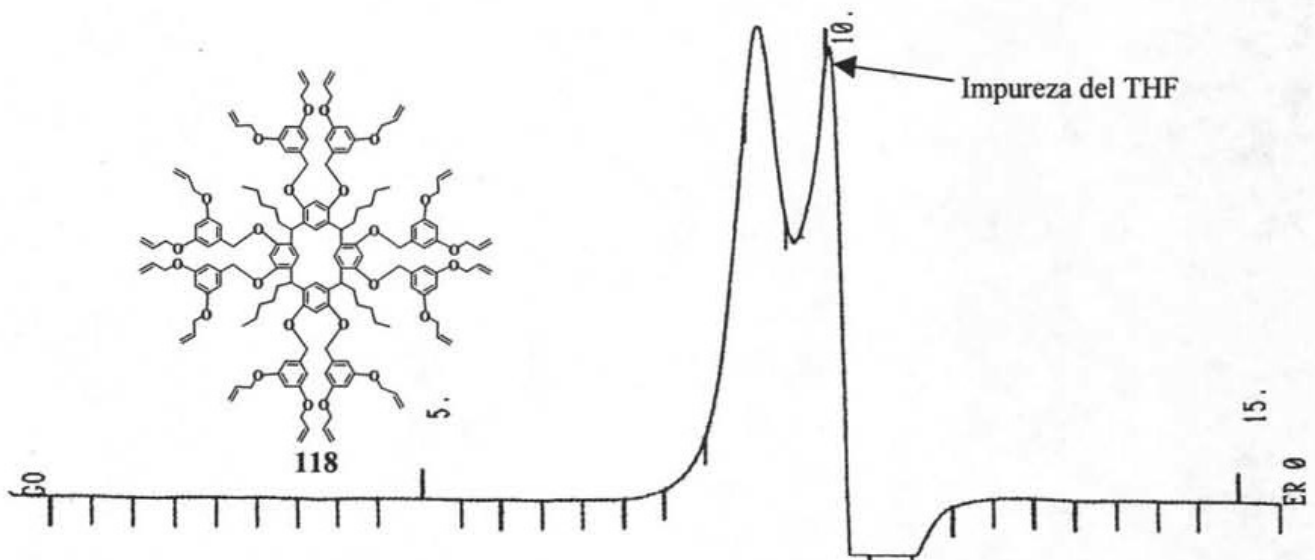
8.5.3. Espectro de COSY del compuesto 118.



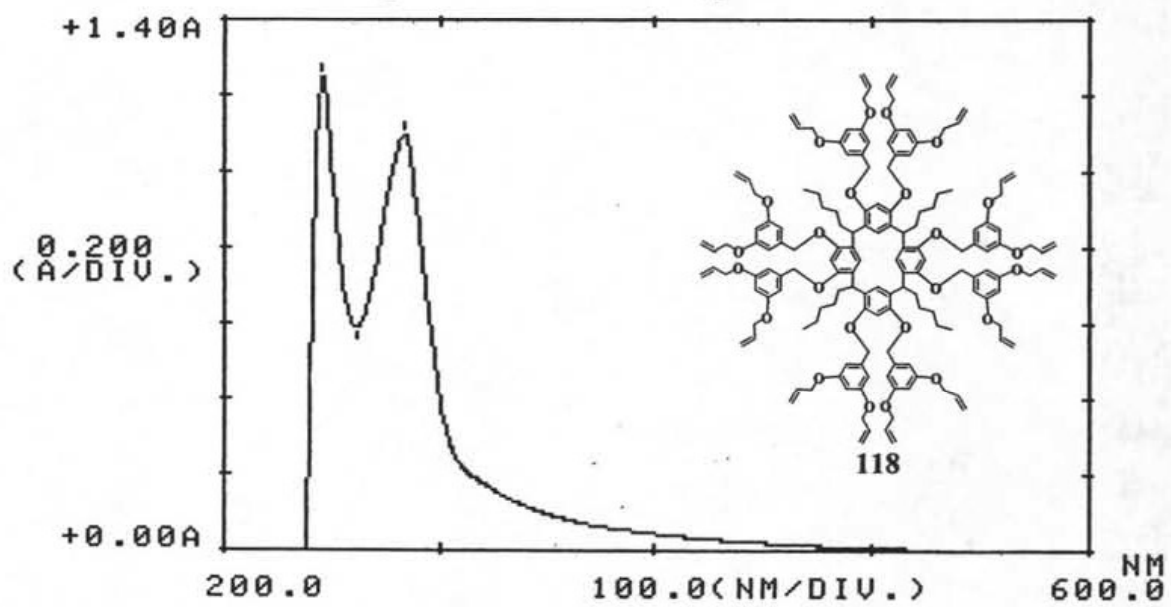
8.5.4. Espectro de HETCOR del compuesto 118.



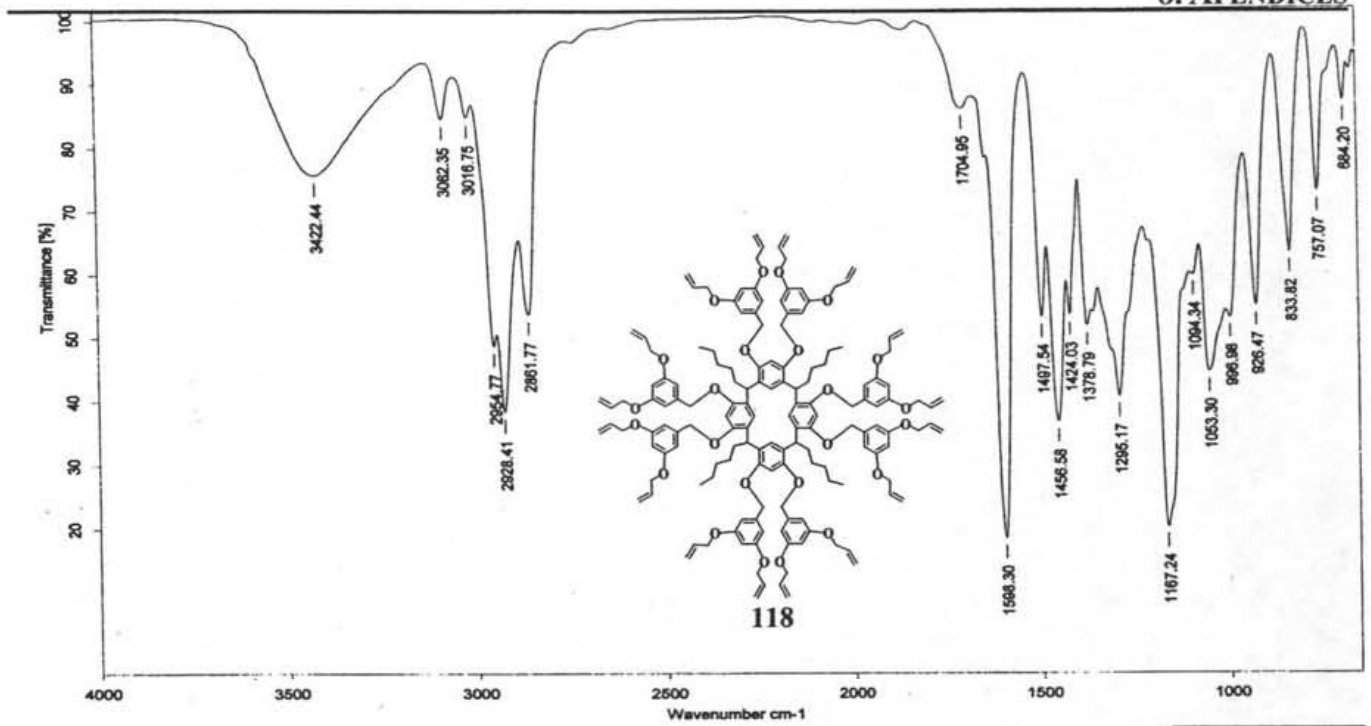
8.5.5. Espectro de MALDI-TOF del compuesto 118.



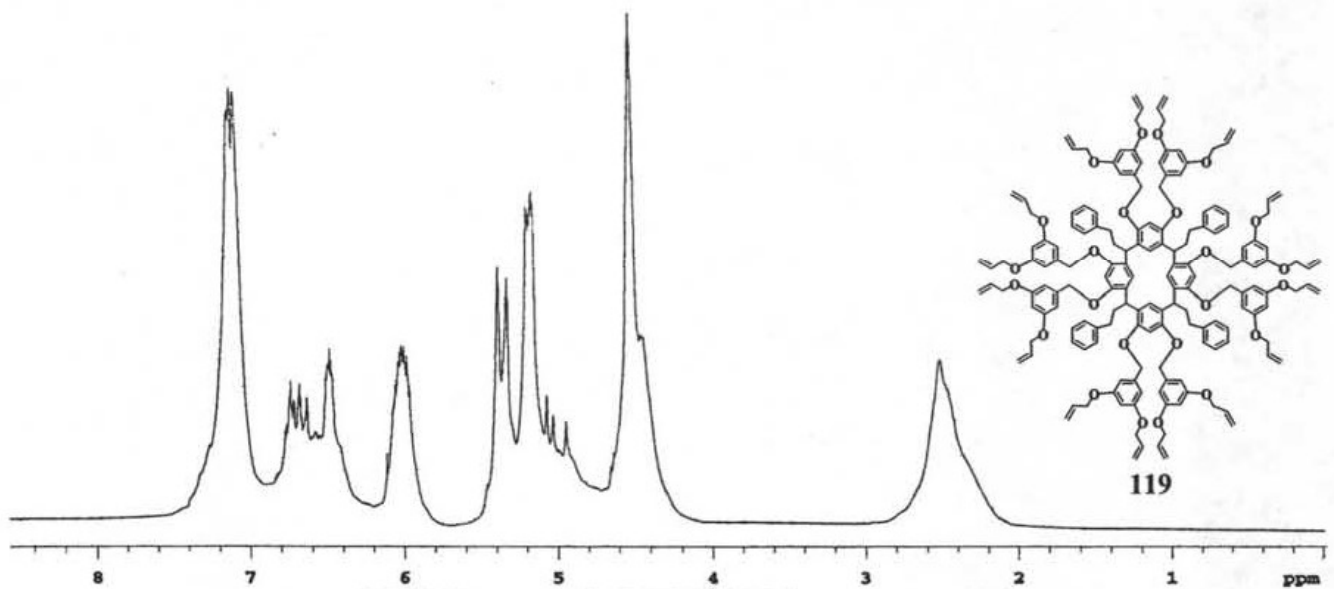
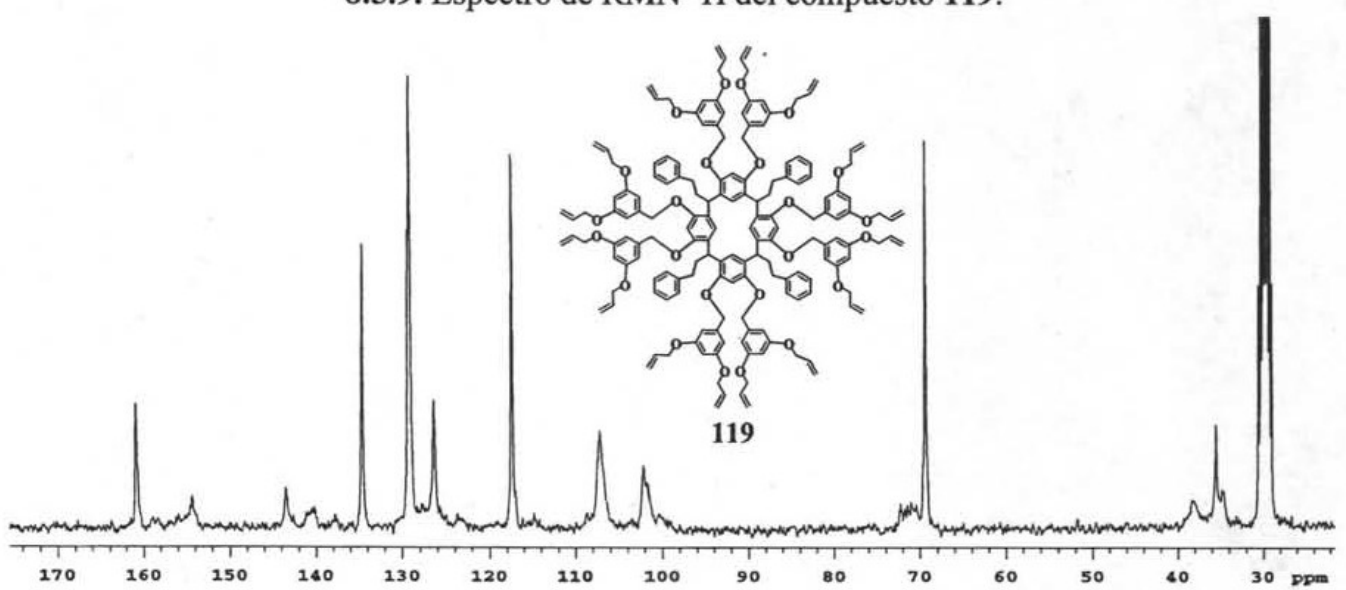
8.5.6. Espectro de GPC del compuesto 118.

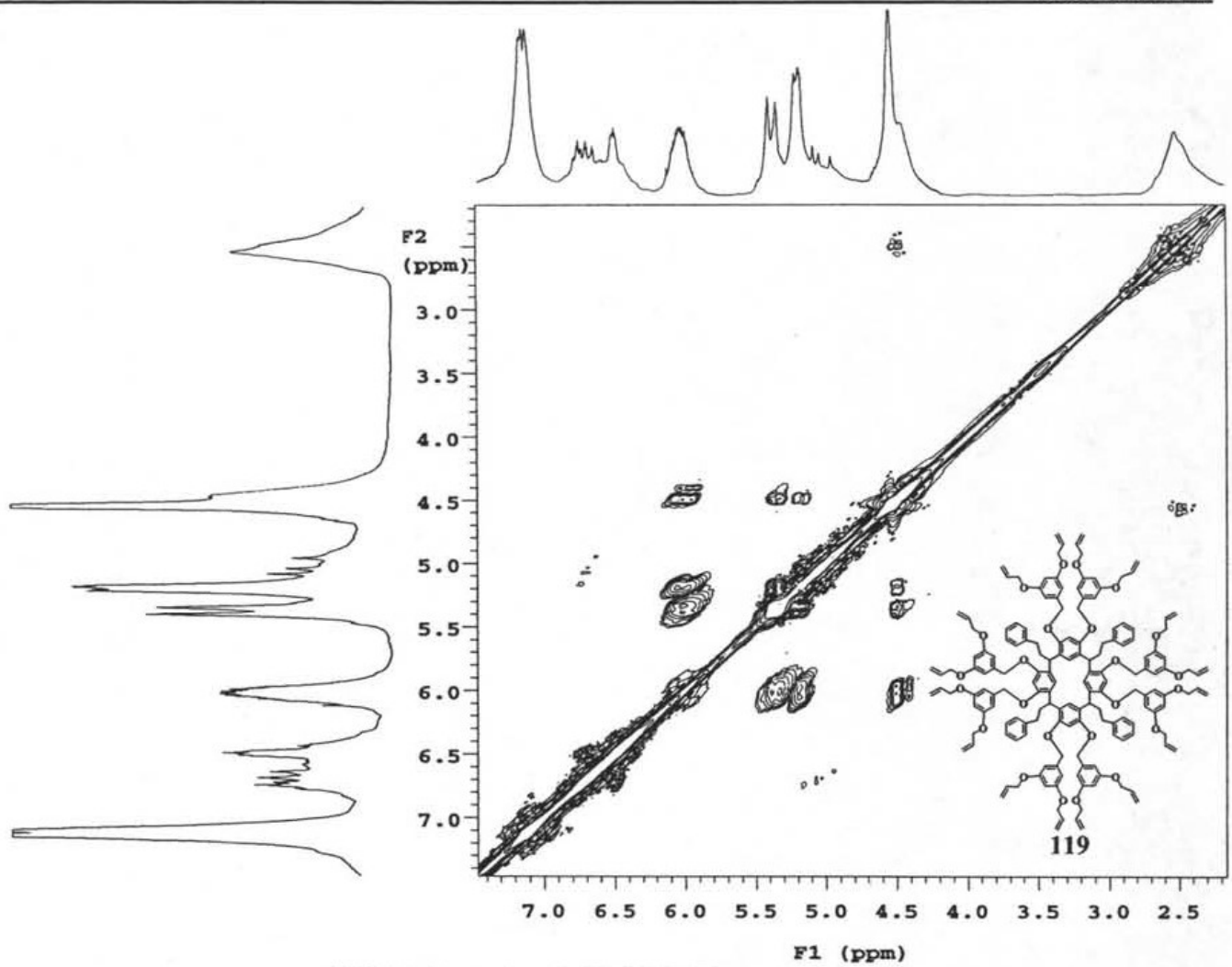


8.5.7. Espectro de UV-Vis del compuesto 118.

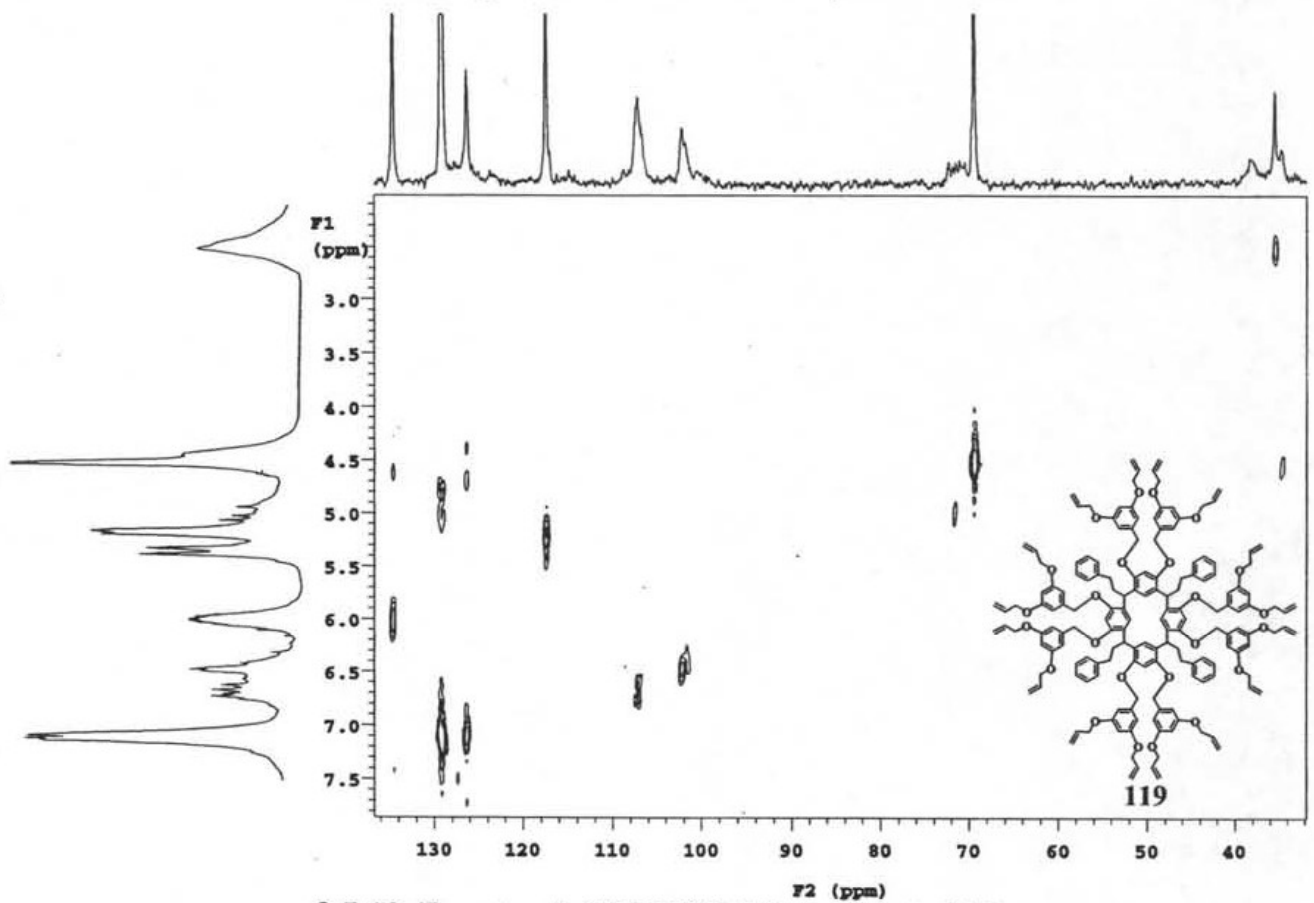


8.5.8. Espectro de Infrarrojo del compuesto 118.

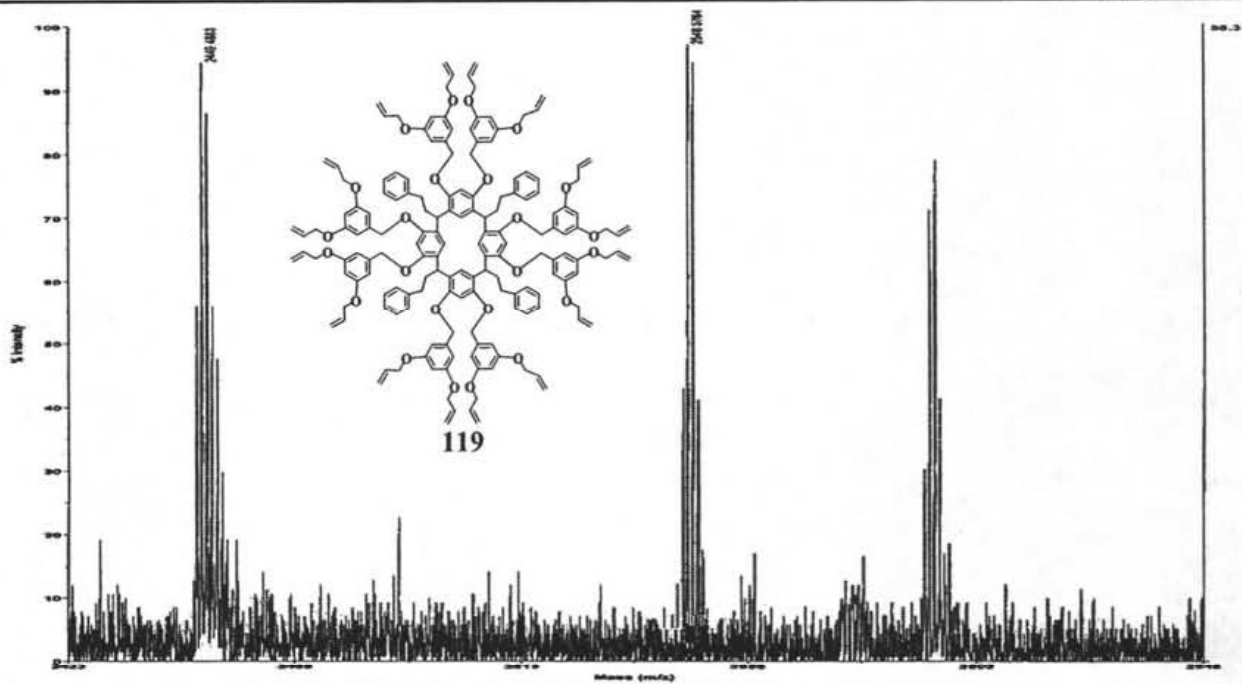
8.5.9. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 119.8.5.10. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 119.



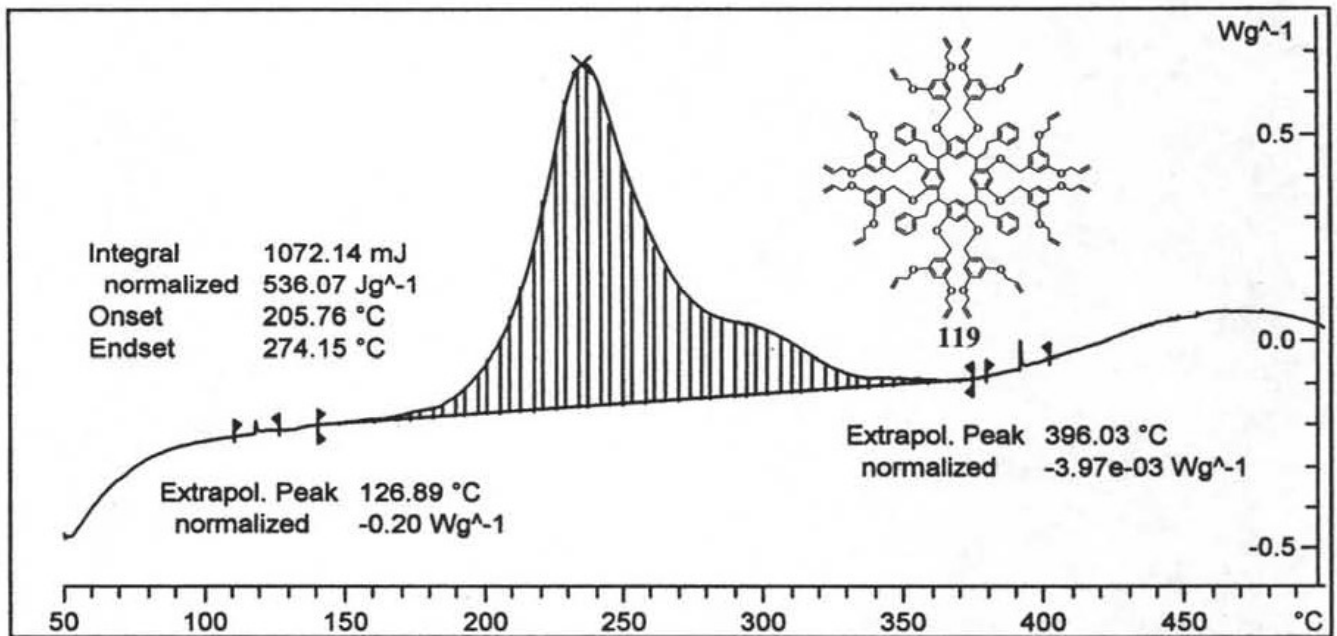
8.5.11. Espectro de COSY del compuesto 119.



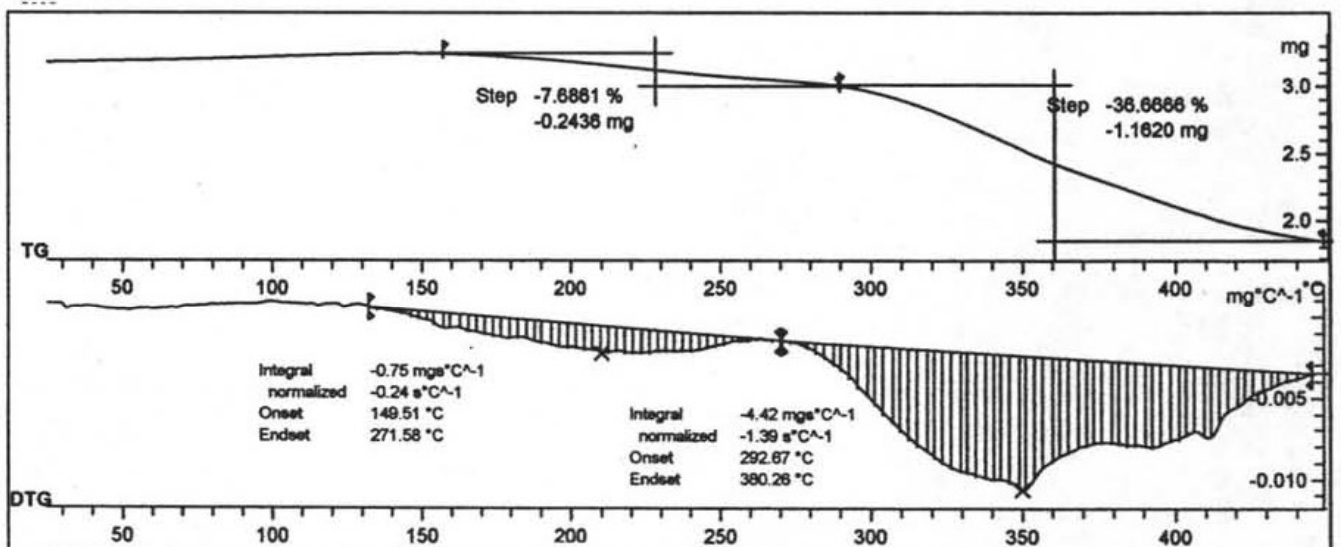
8.5.12. Espectro de HETCOR del compuesto 119.



8.5.13. Espectro de MALDI-TOF del compuesto 119.

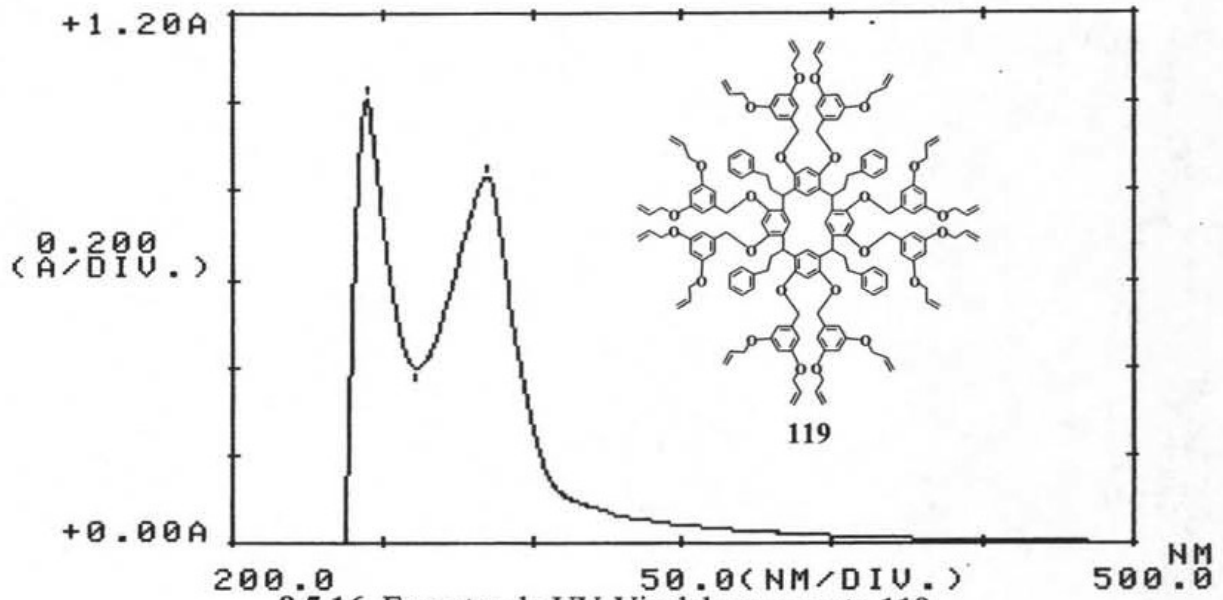


8.5.14. Espectro de DSC del compuesto 119.

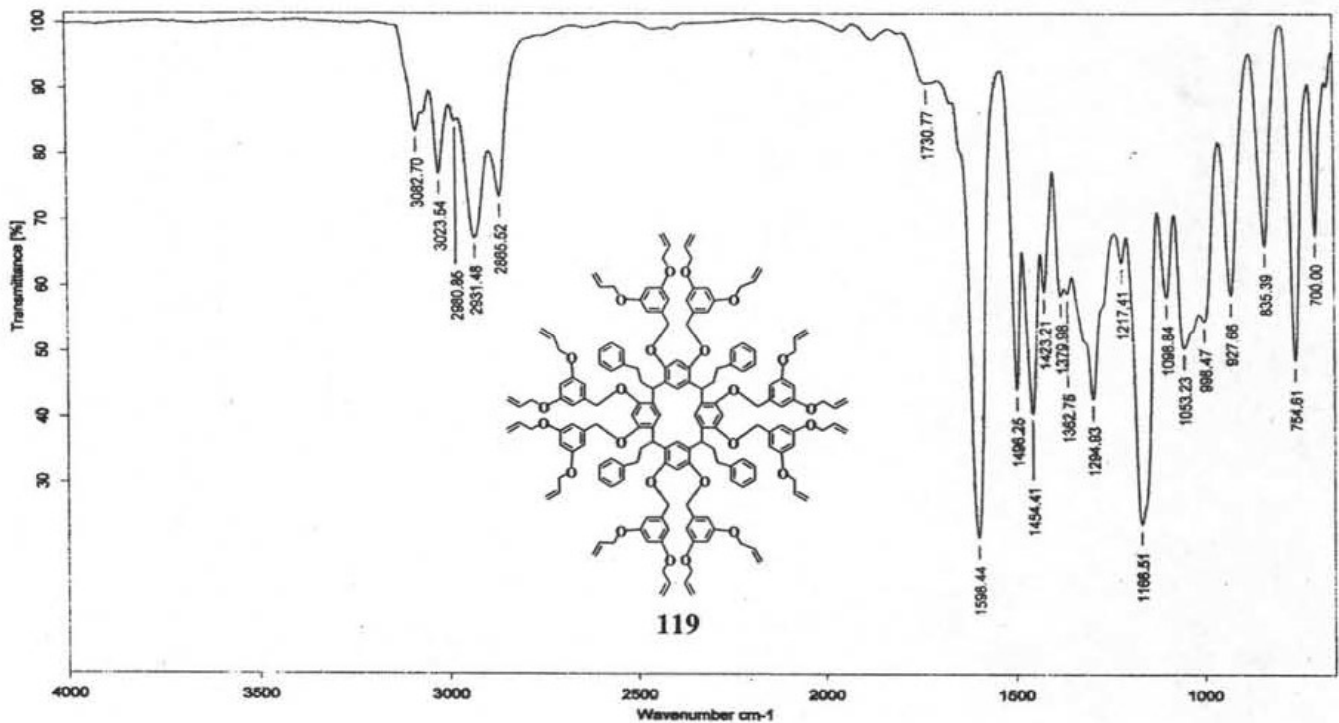


8.5.15. Espectro de TG y DTG del compuesto 119.

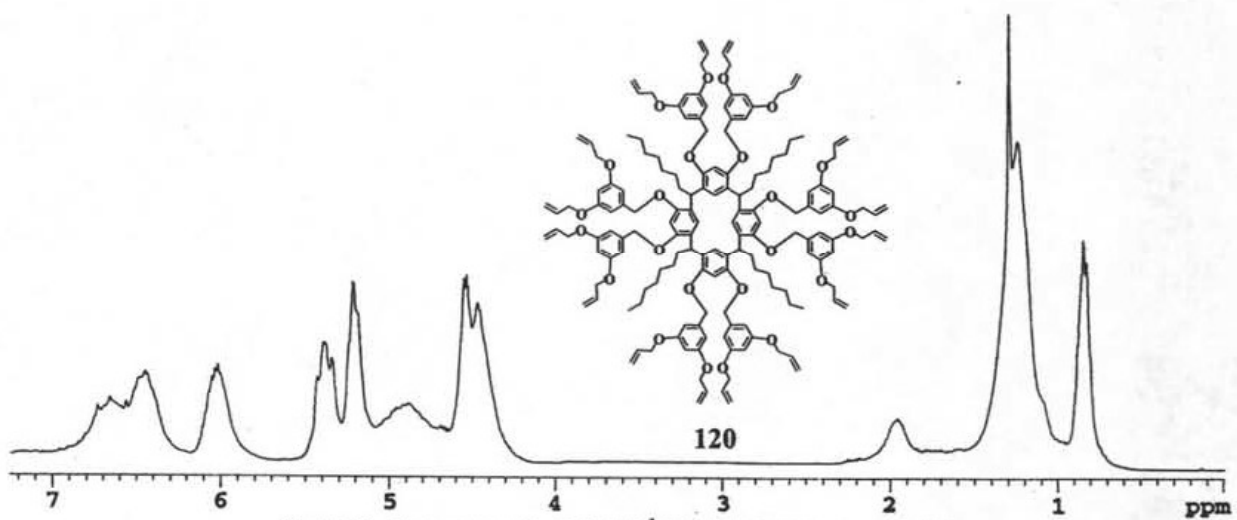


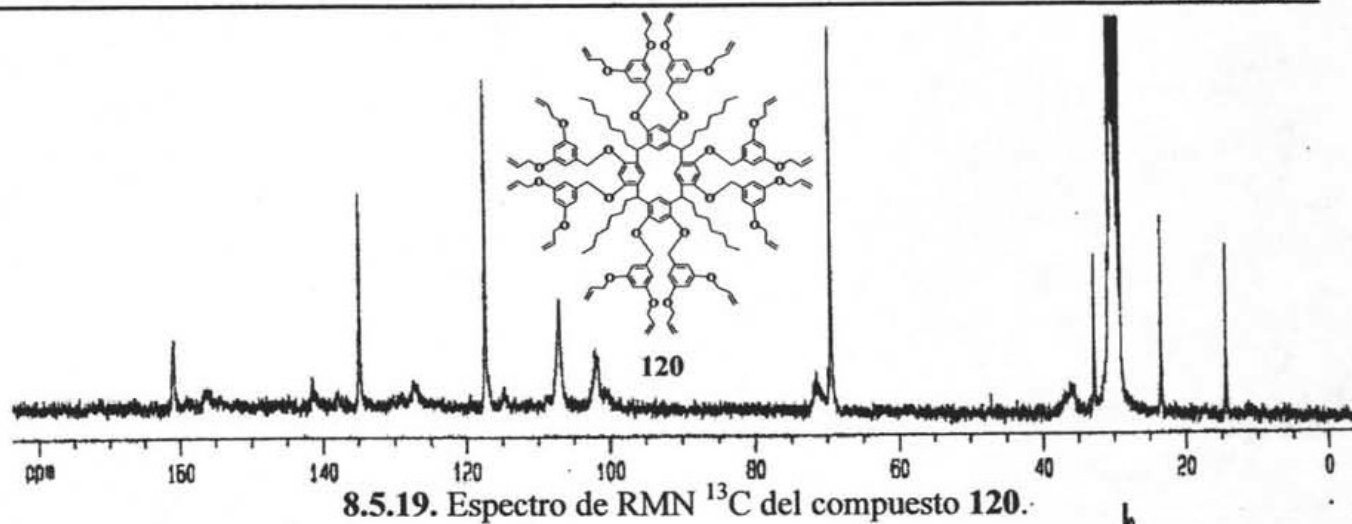
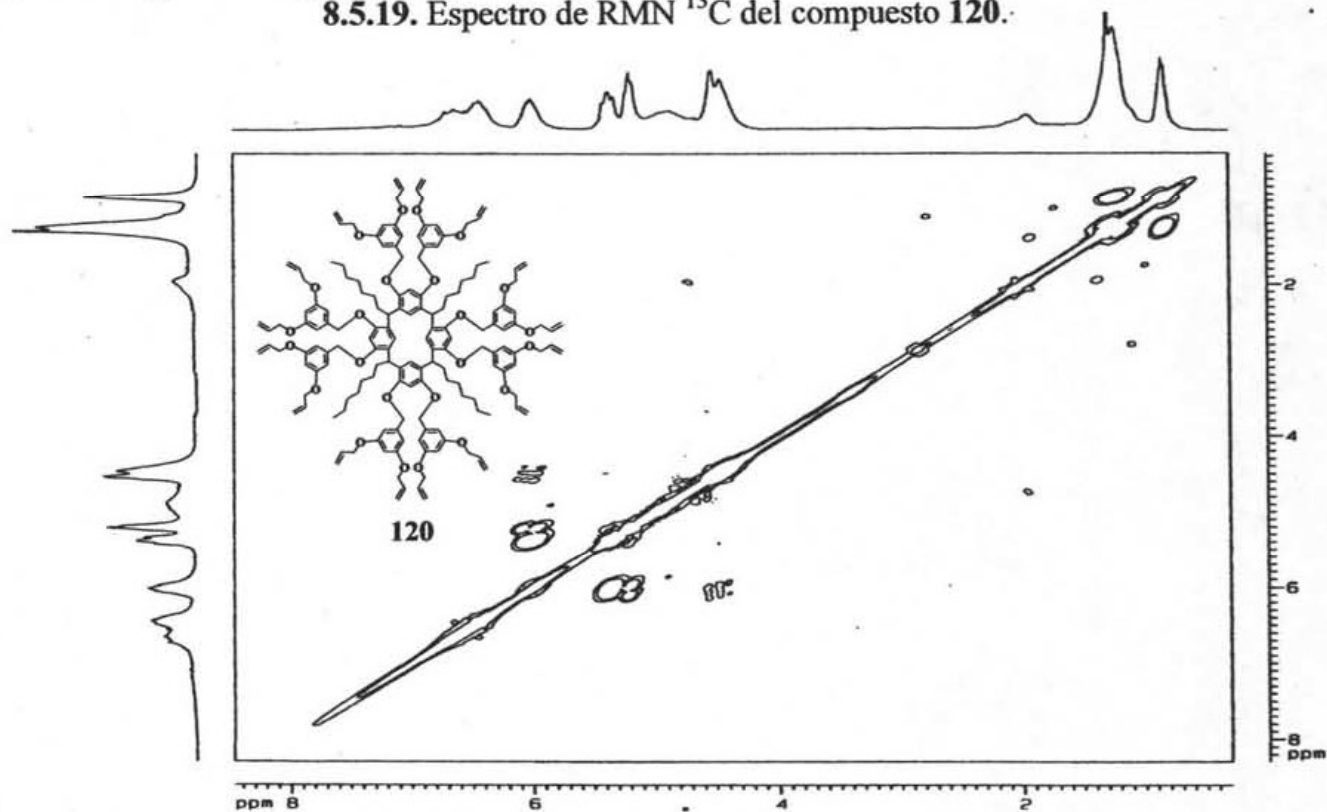


8.5.16. Espectro de UV-Vis del compuesto 119.

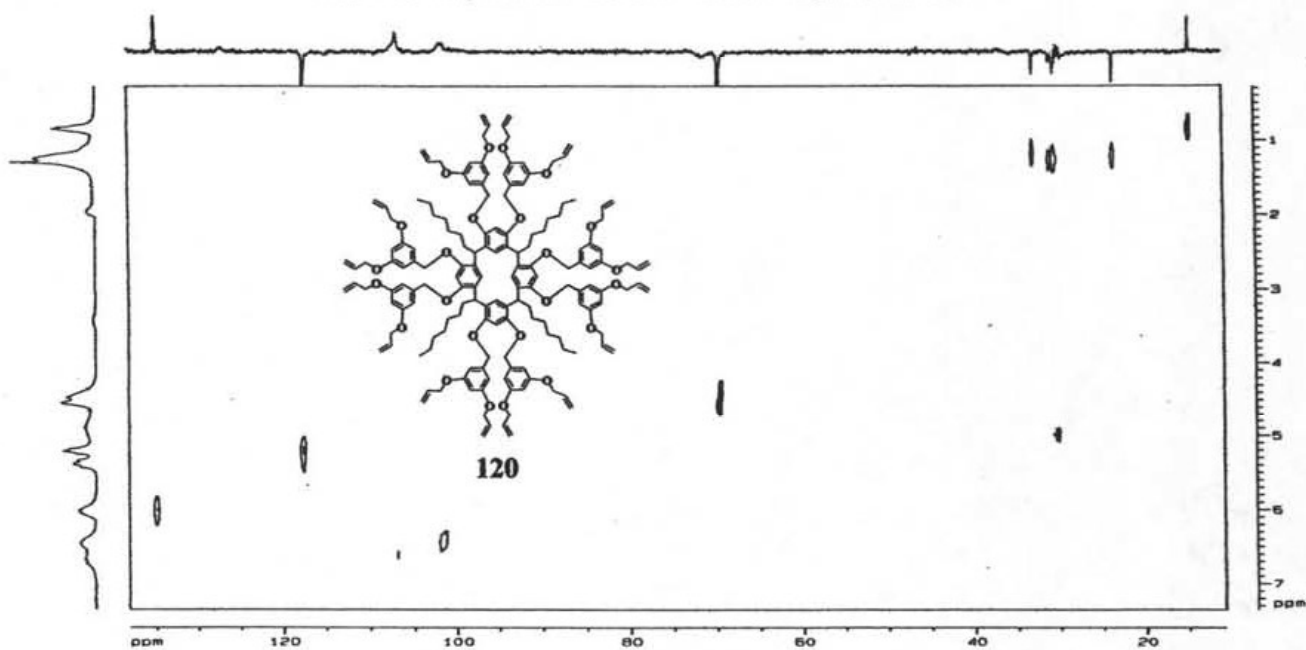


8.5.17. Espectro de Infrarrojo del compuesto 119.

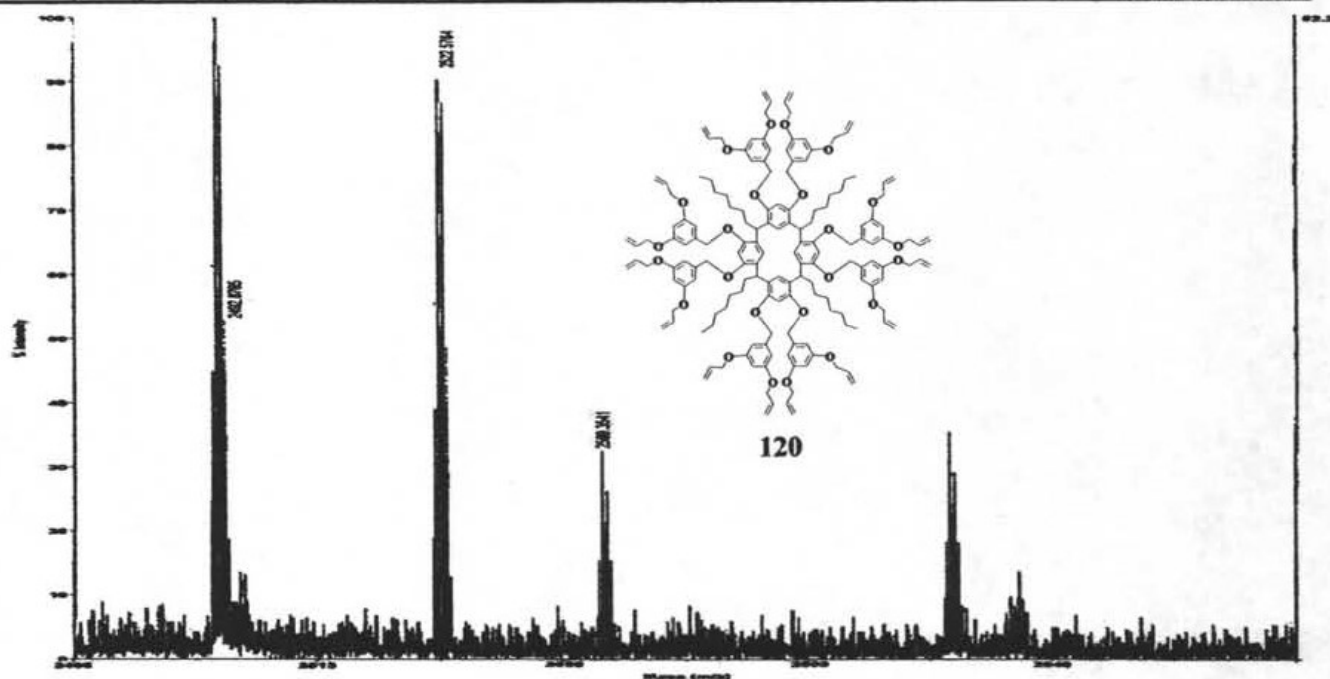
8.5.18. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 120.

8.5.19. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 120.

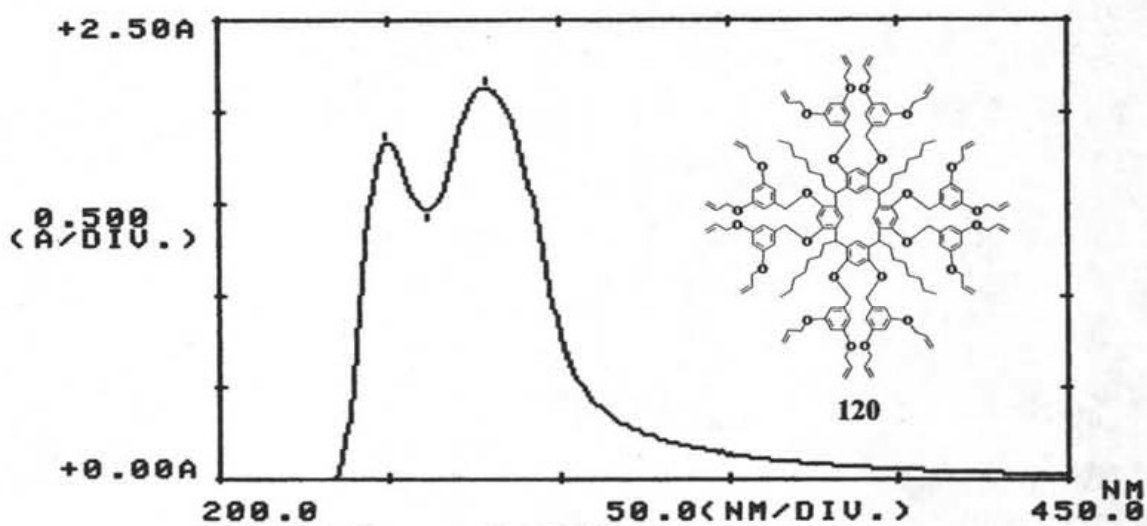
8.5.20. Espectro de COSY del compuesto 120.



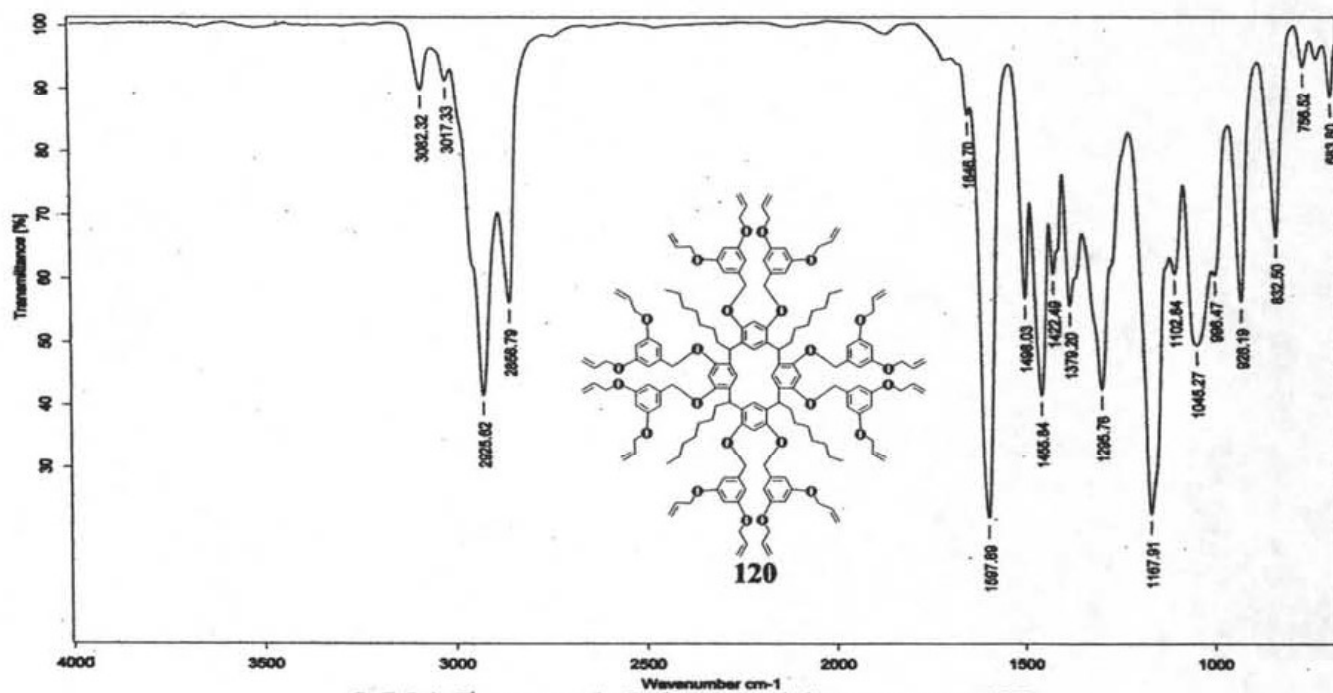
8.5.21. Espectro de HETCOR del compuesto 120.



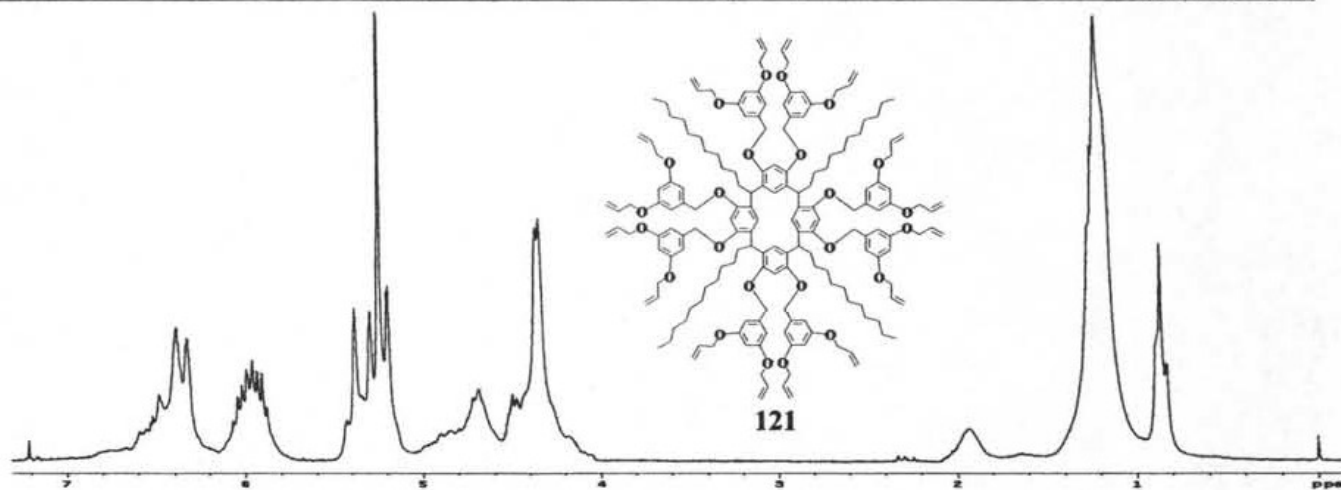
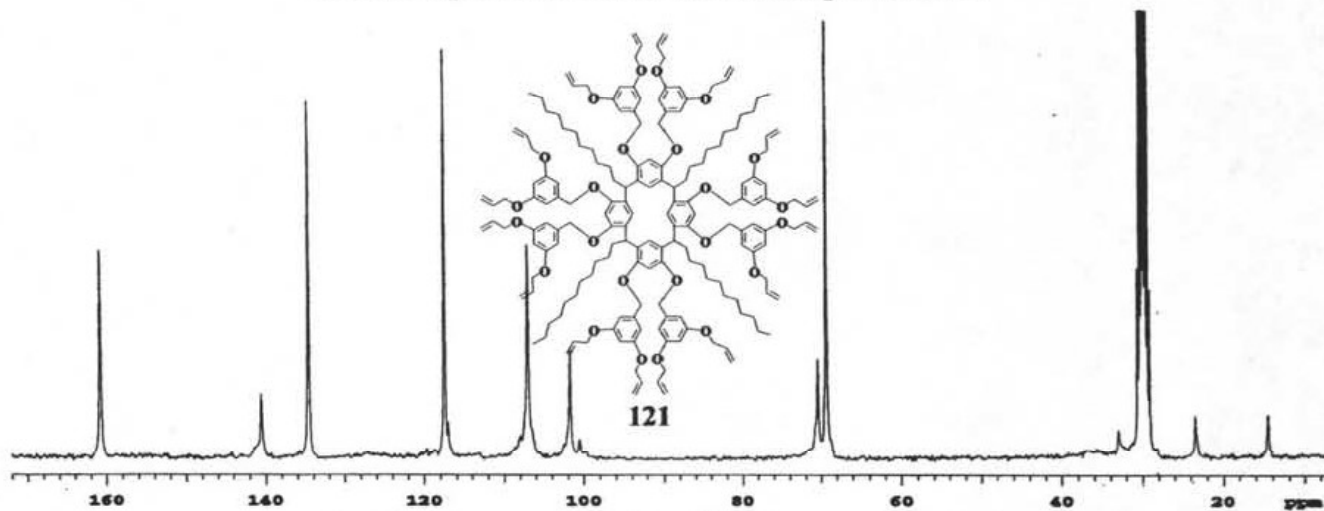
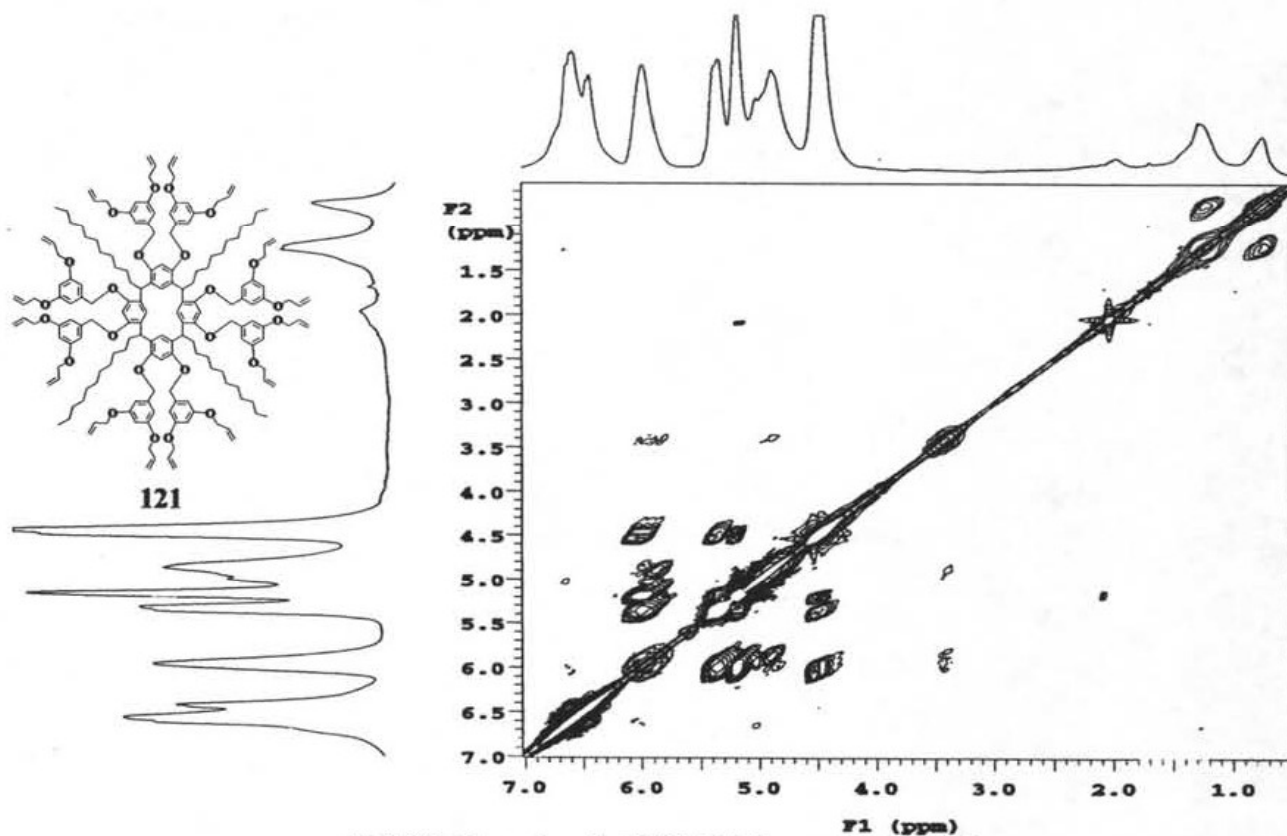
8.5.22. Espectro de MALDI-TOF del compuesto 120.



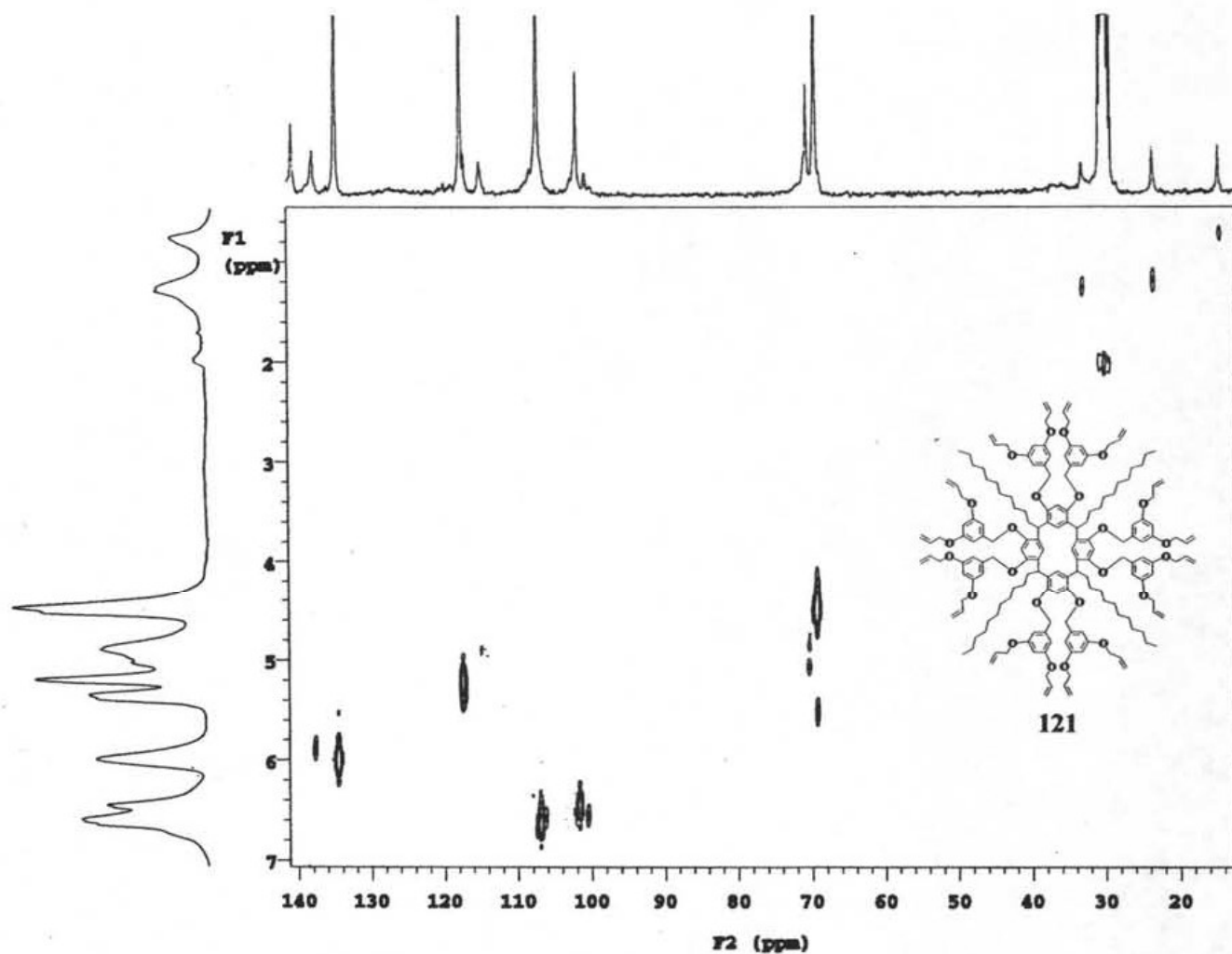
8.5.23. Espectro de UV/Vis del compuesto 120.



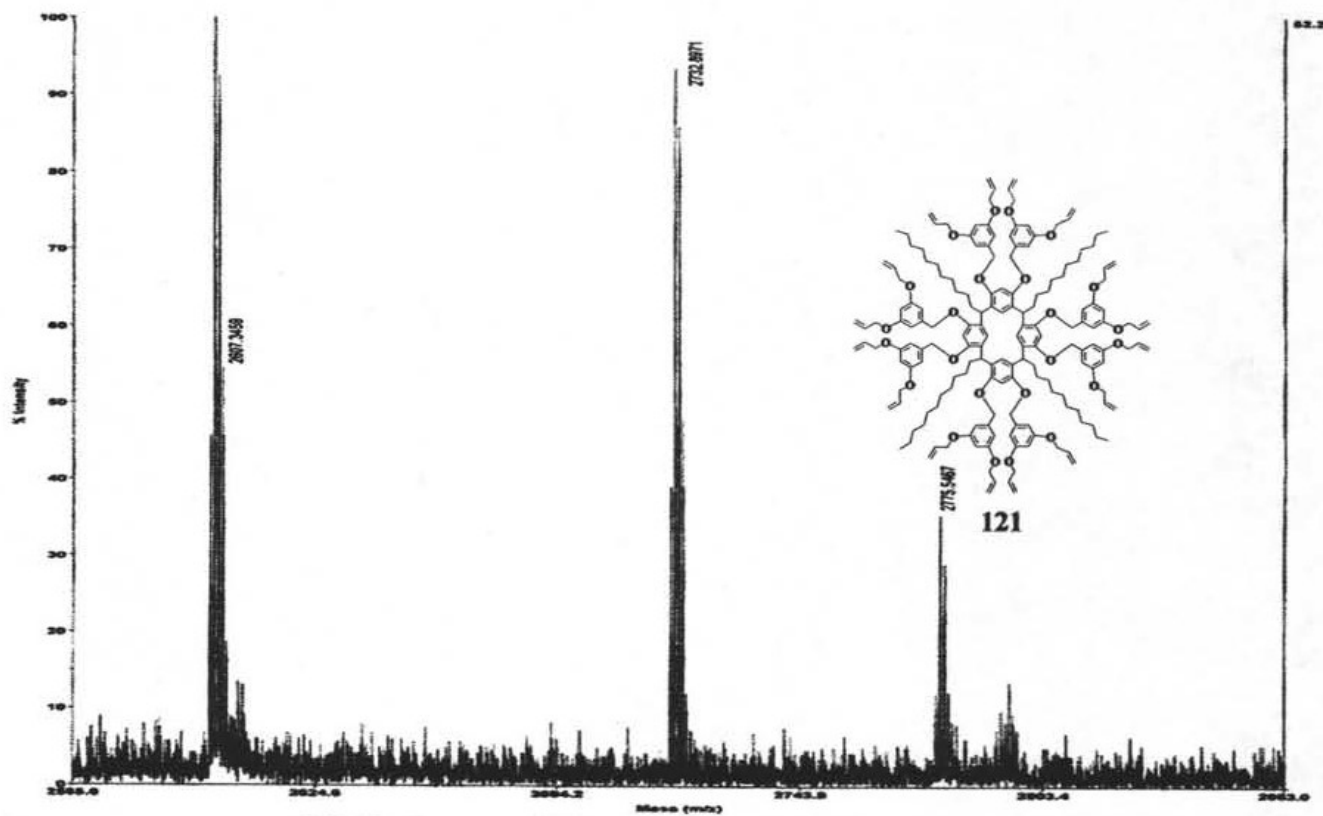
8.5.24. Espectro de Infrarrojo del compuesto 120.

8.5.25. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 121.8.5.26. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 121.

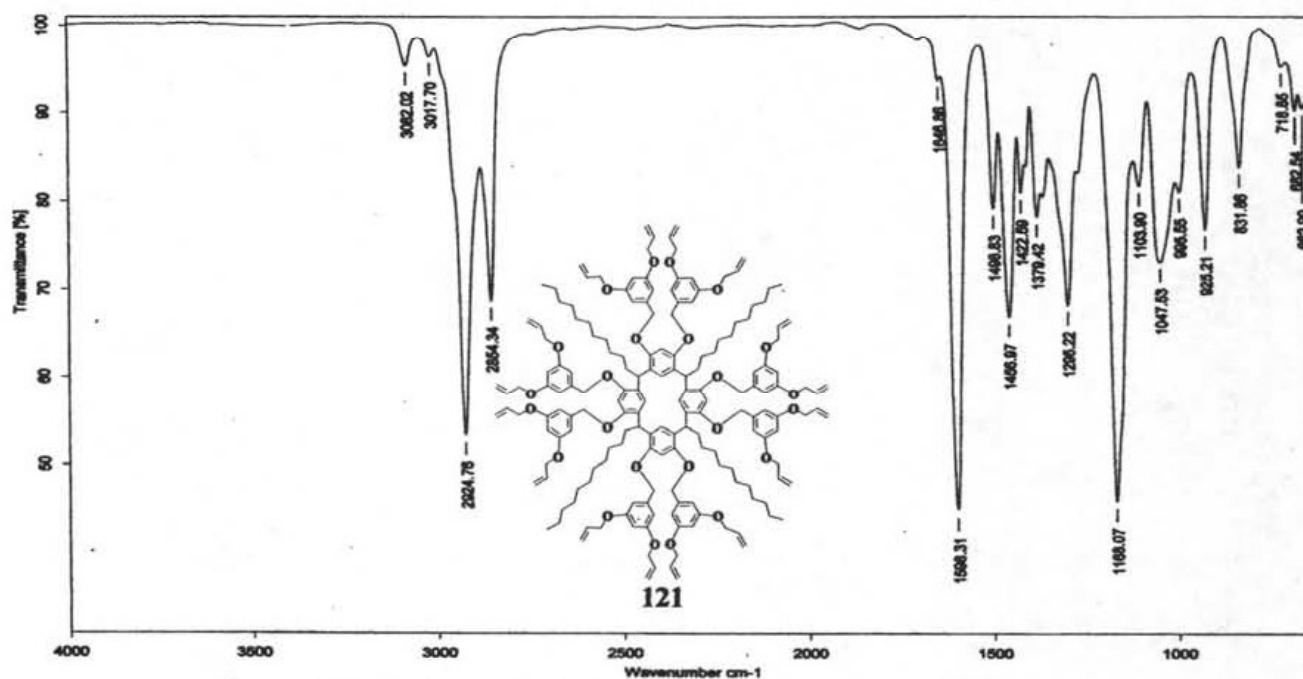
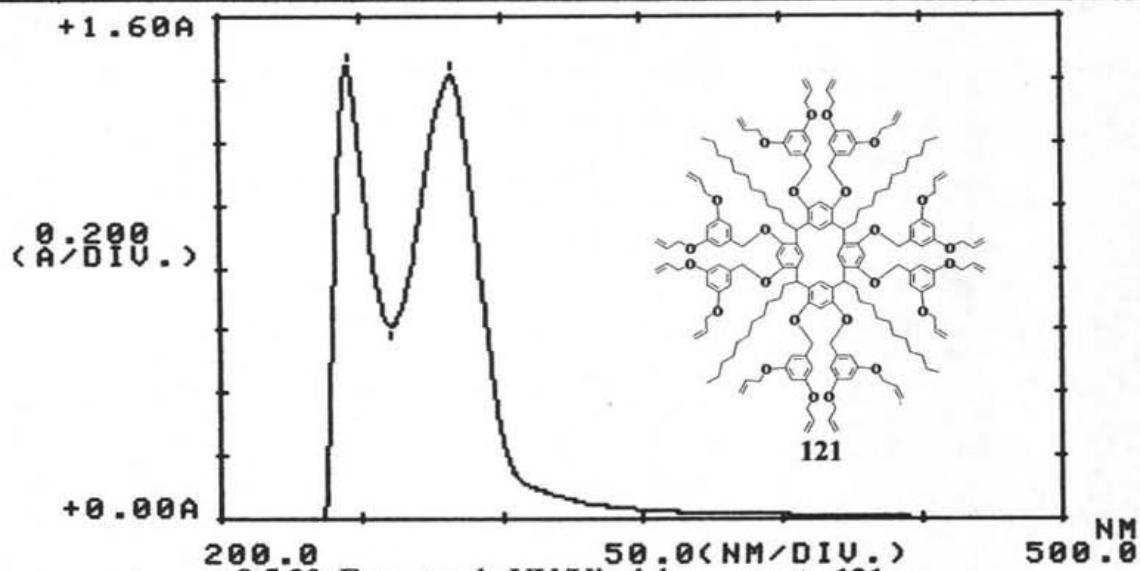
8.5.27. Espectro de COSY del compuesto 121.



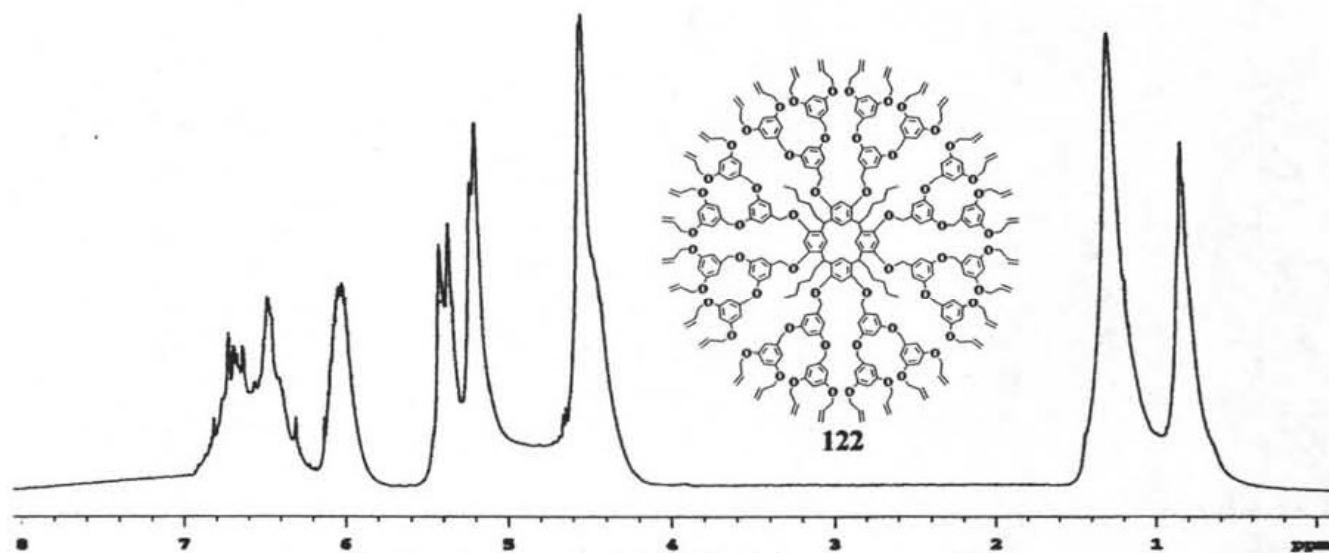
8.5.28. Espectro de HETCOR del compuesto 121.

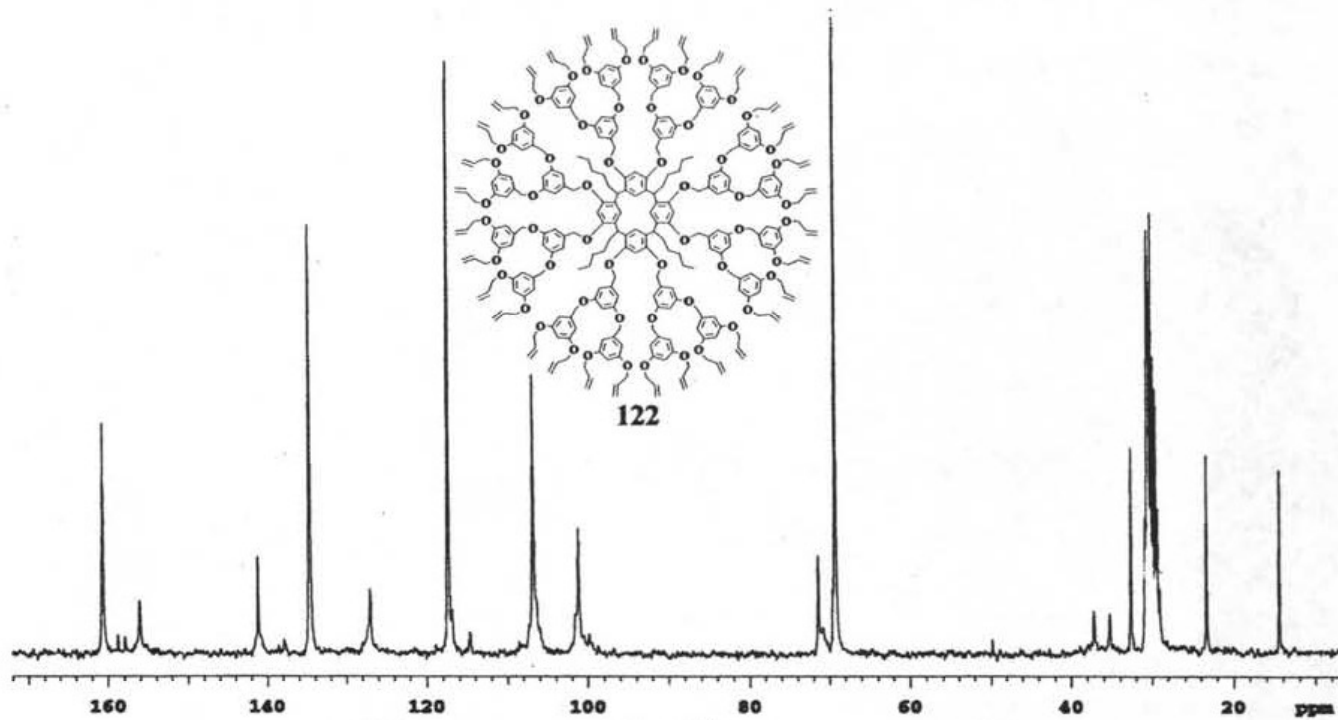
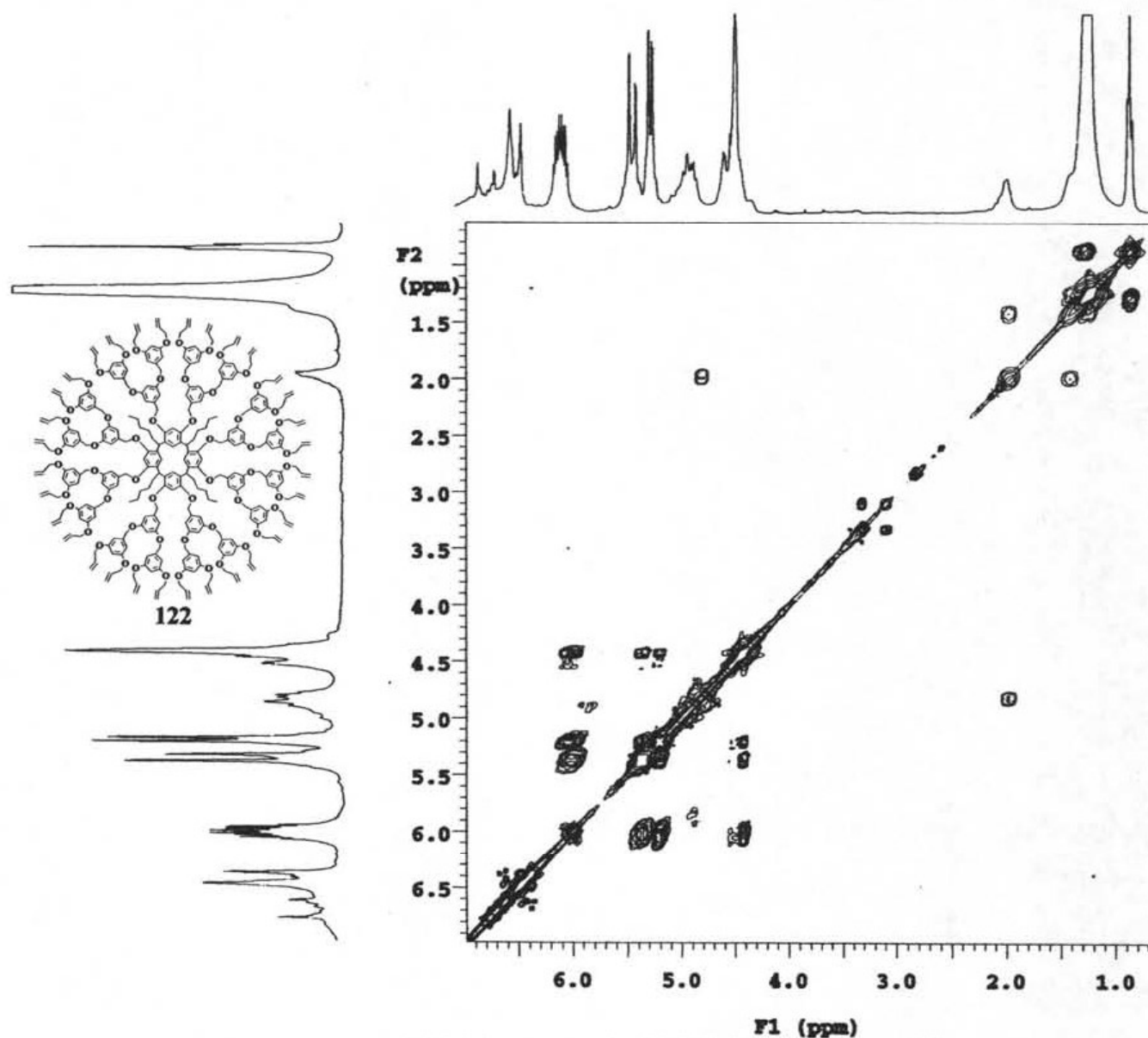


8.5.29. Espectro de MALDI-TOF del compuesto 121.

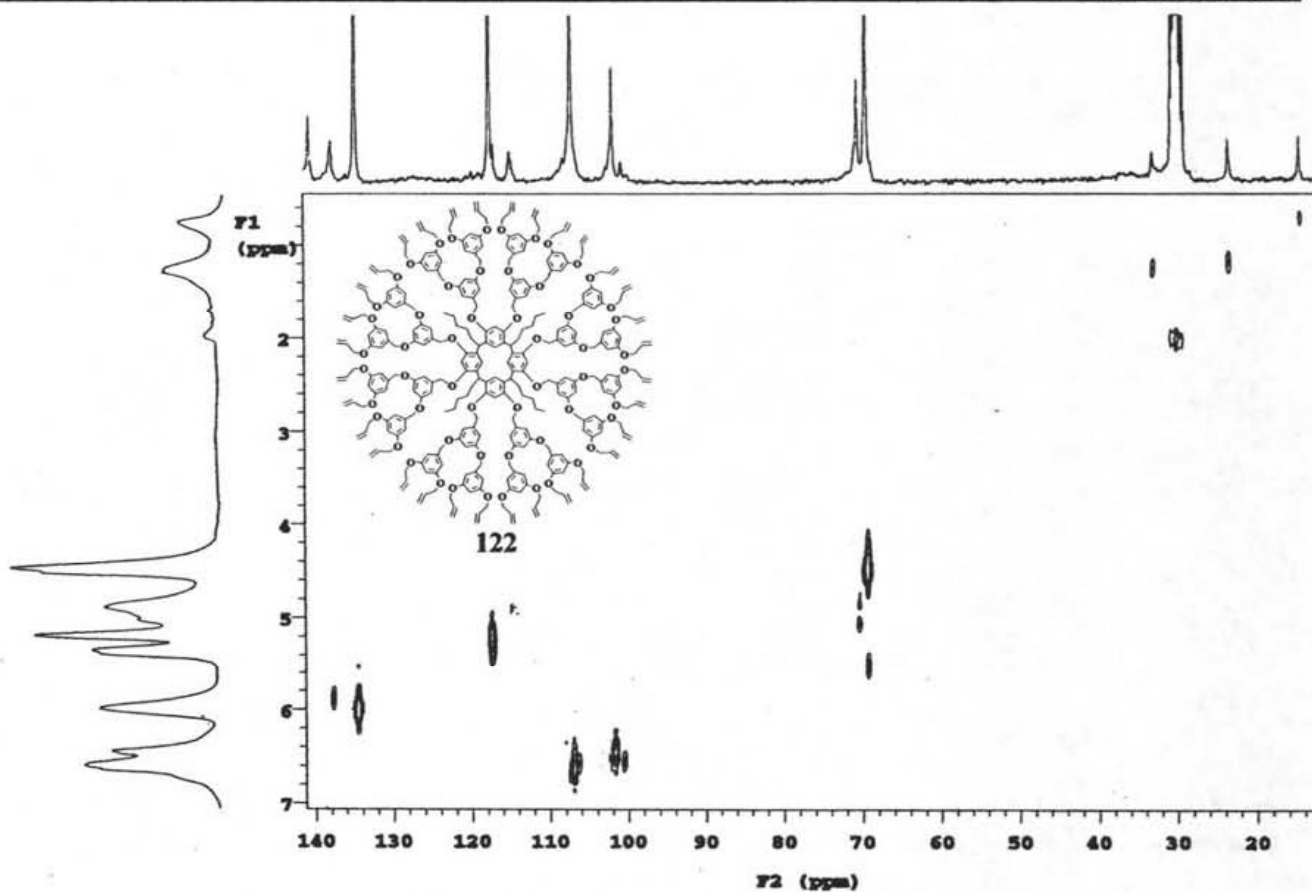


## 8.6. Espectros de los Dendrimeros de Segunda Generación.

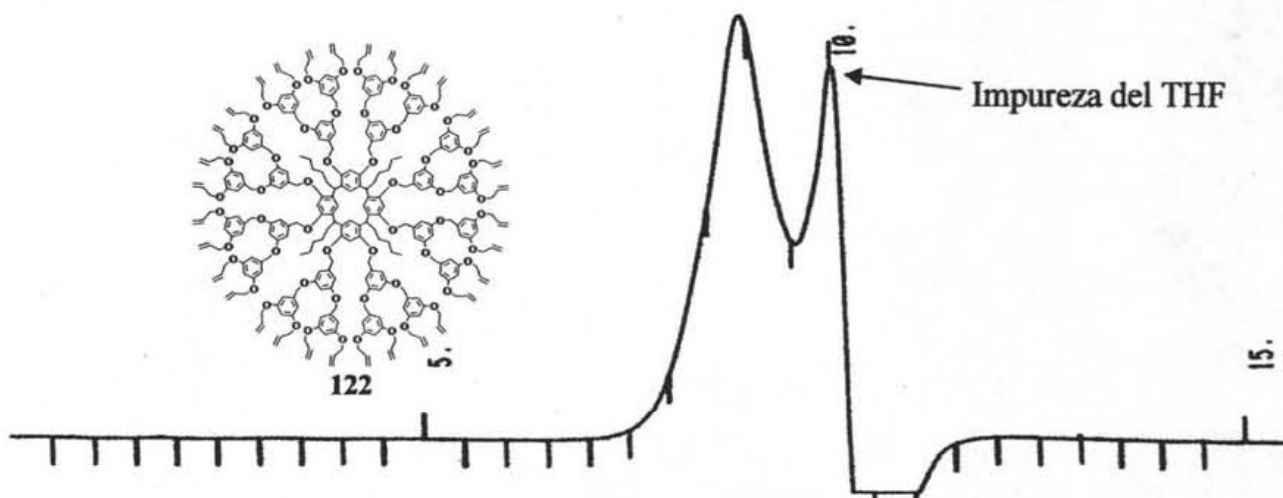


8.6.2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 122.

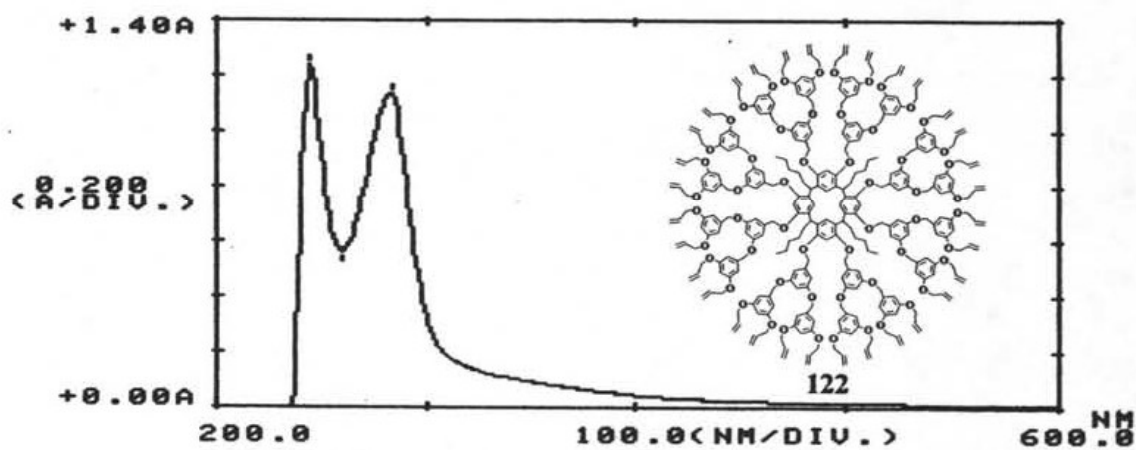
8.6.3. Espectro de COSY del compuesto 122.



8.6.4. Espectro de HETCOR del compuesto 122.

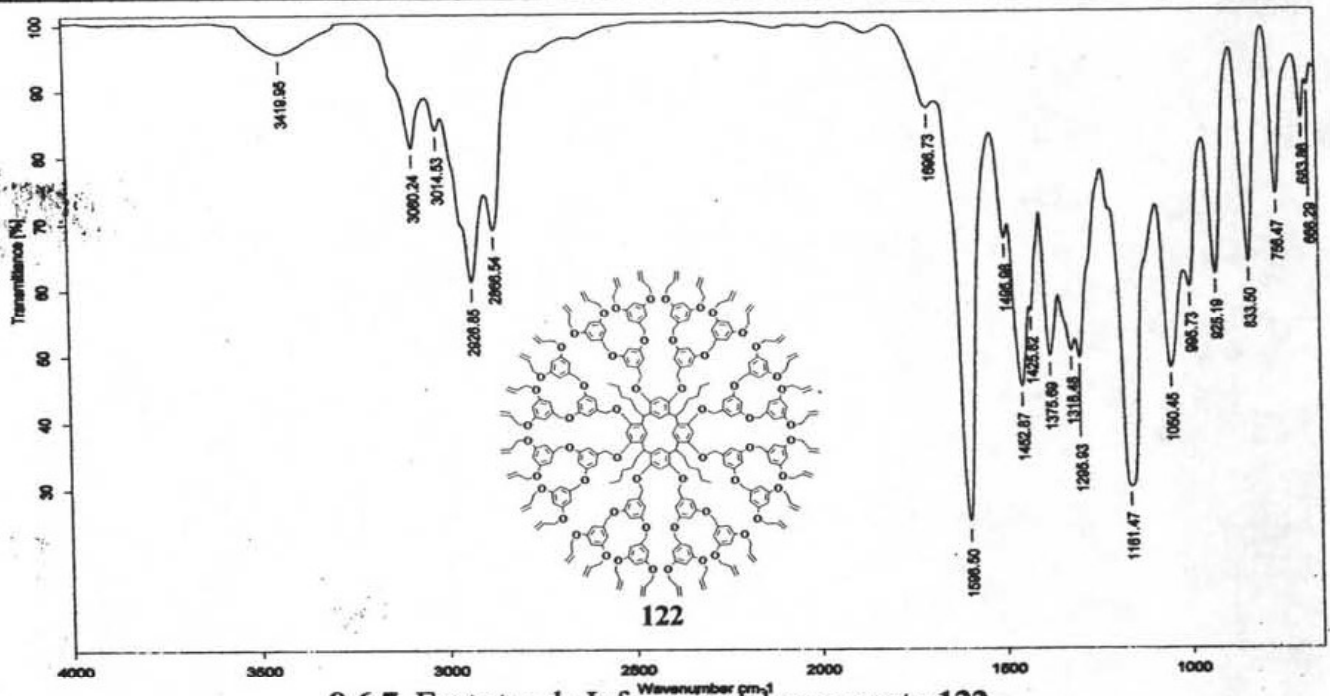


8.6.5. Espectro de GPC del compuesto 122.

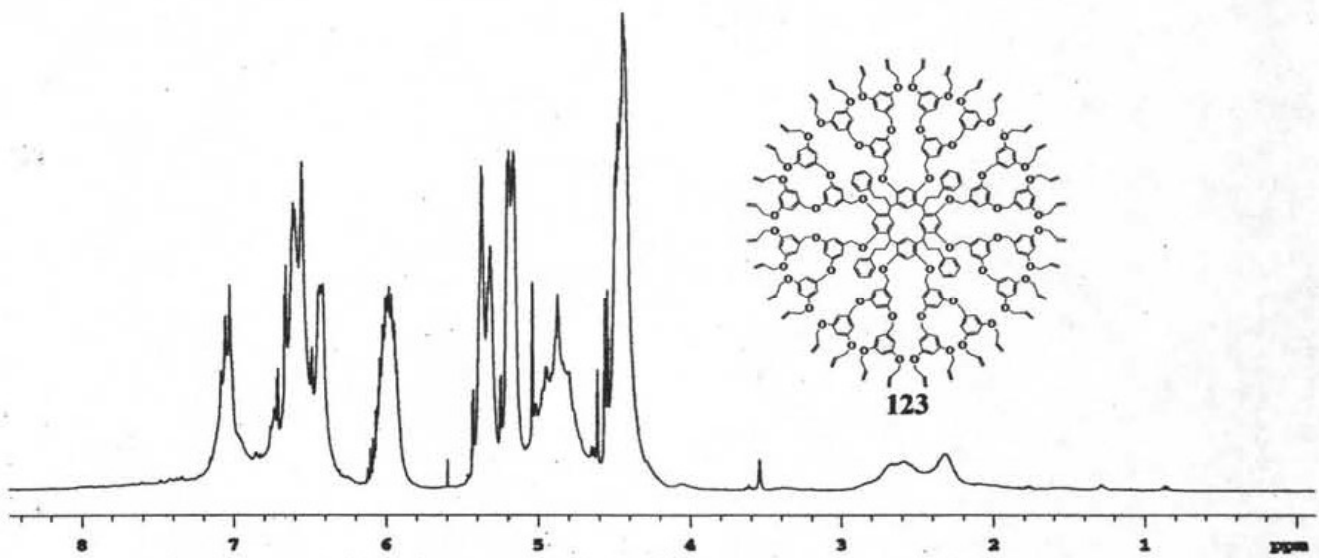
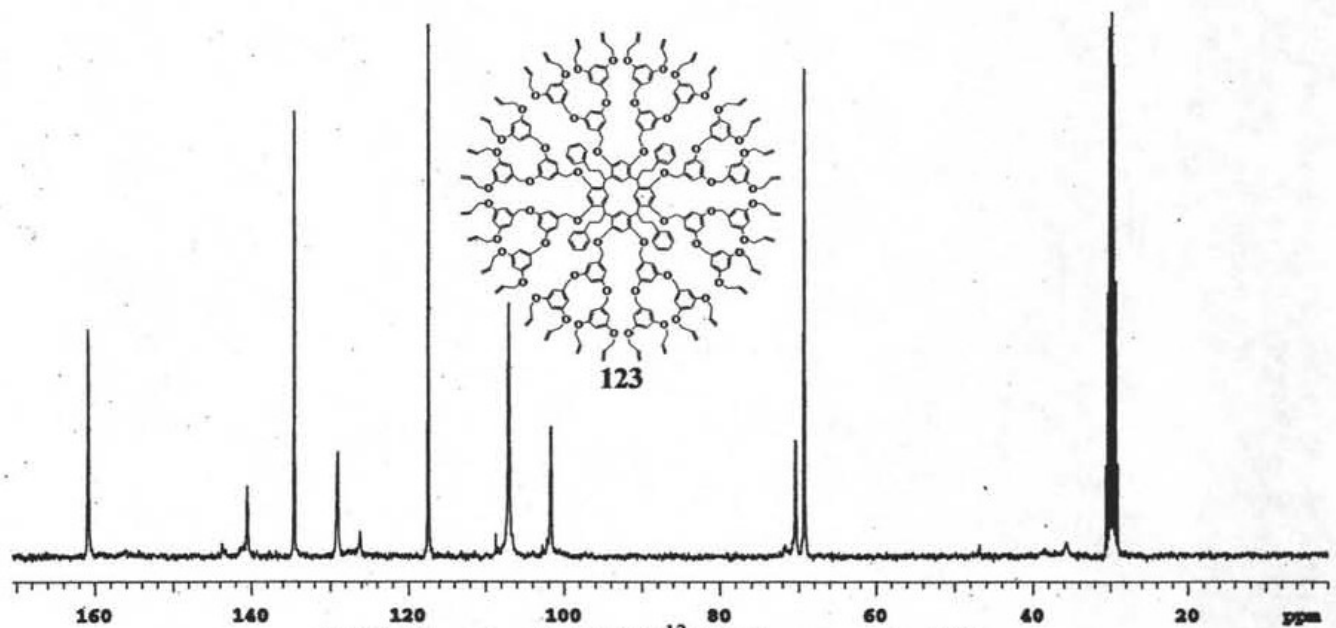


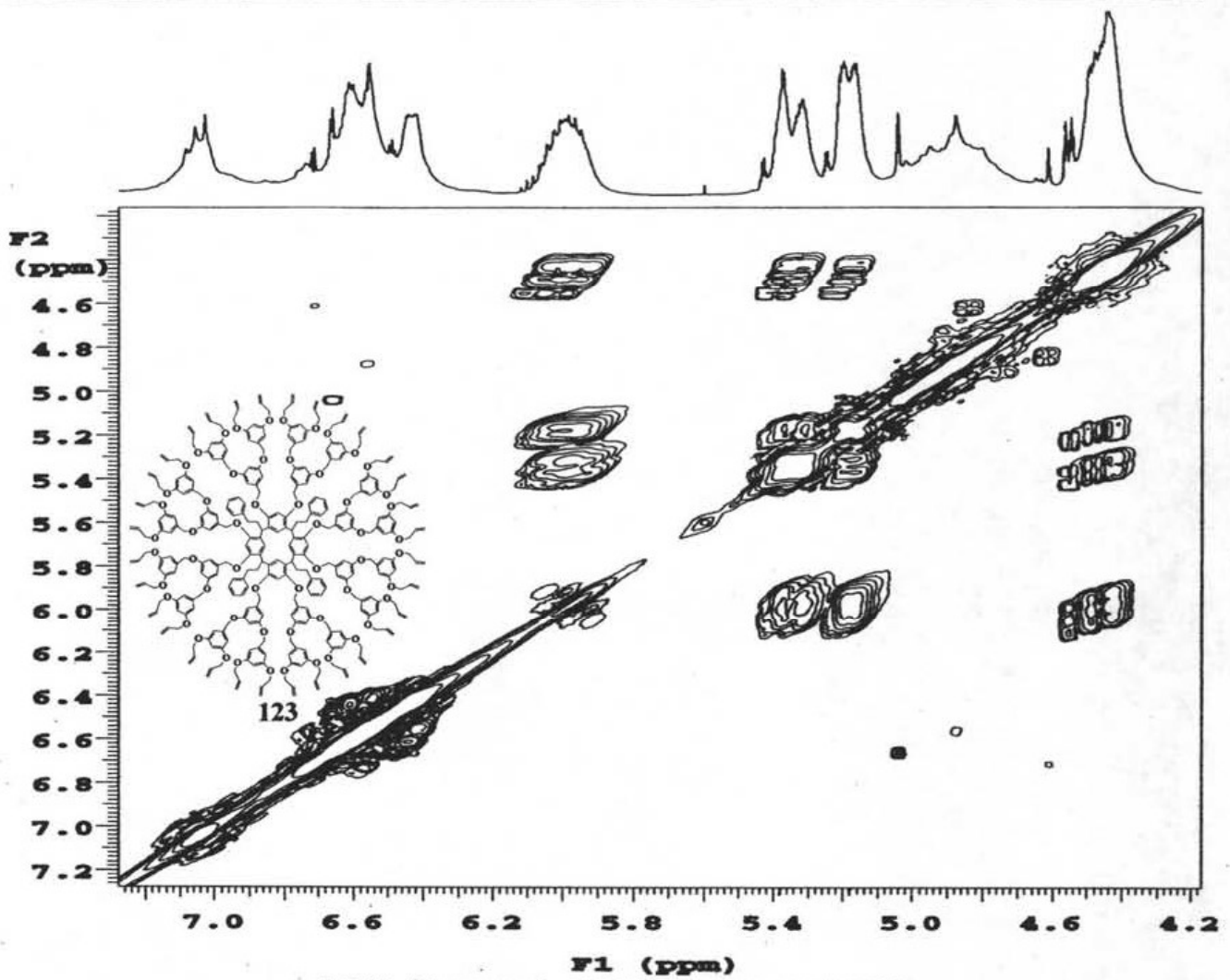
8.6.6. Espectro de Uv/Vis del compuesto 122.



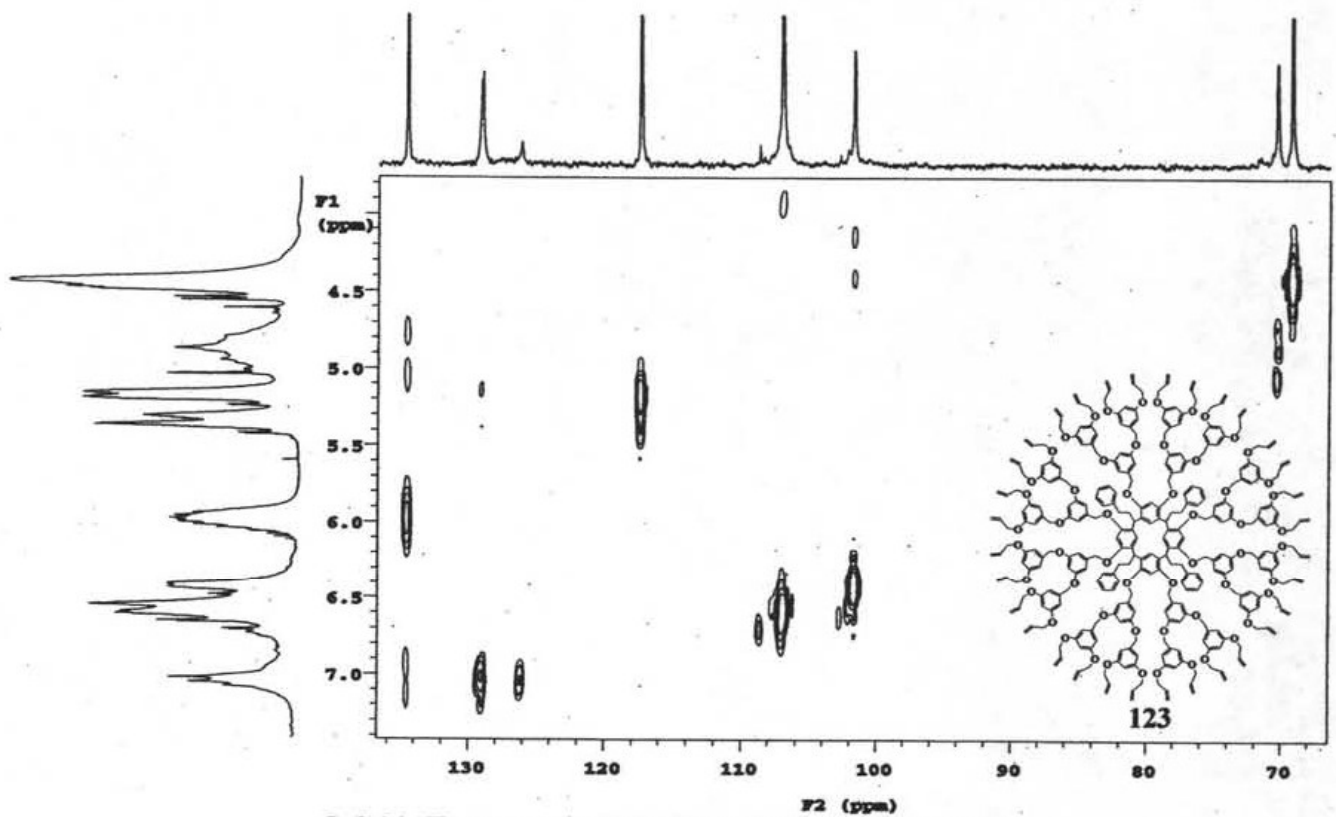


8.6.7. Espectro de Infrarrojo del compuesto 122.

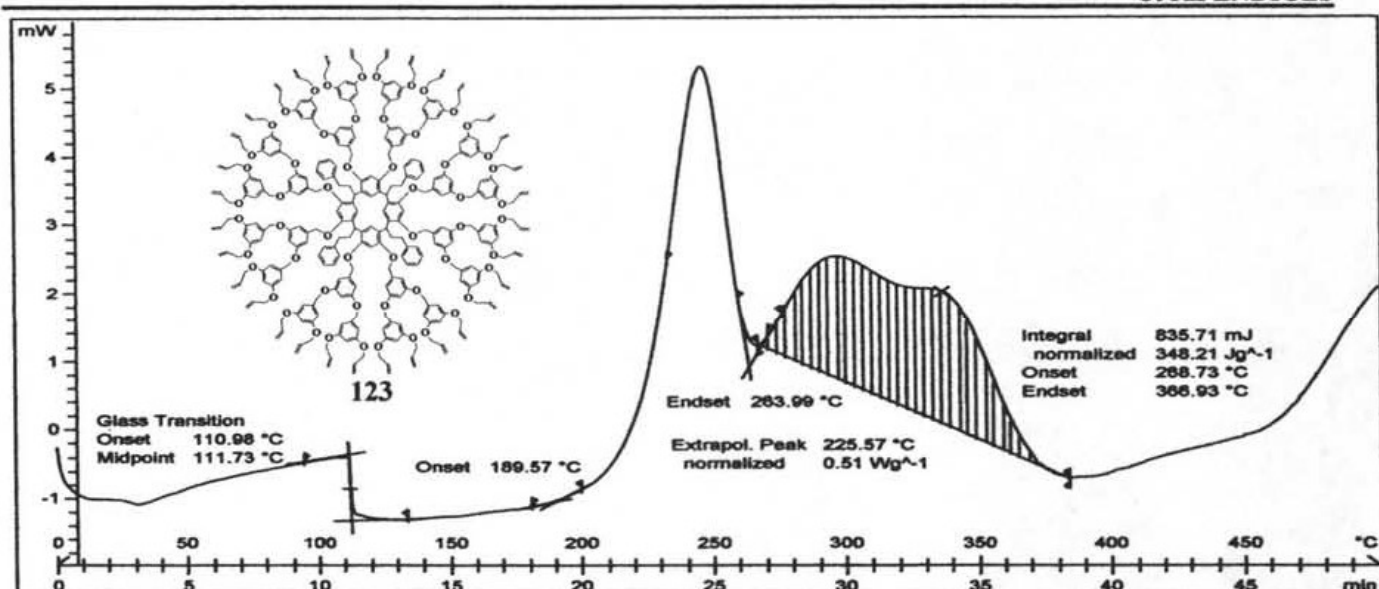
8.6.8. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 123.8.6.9. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 123.



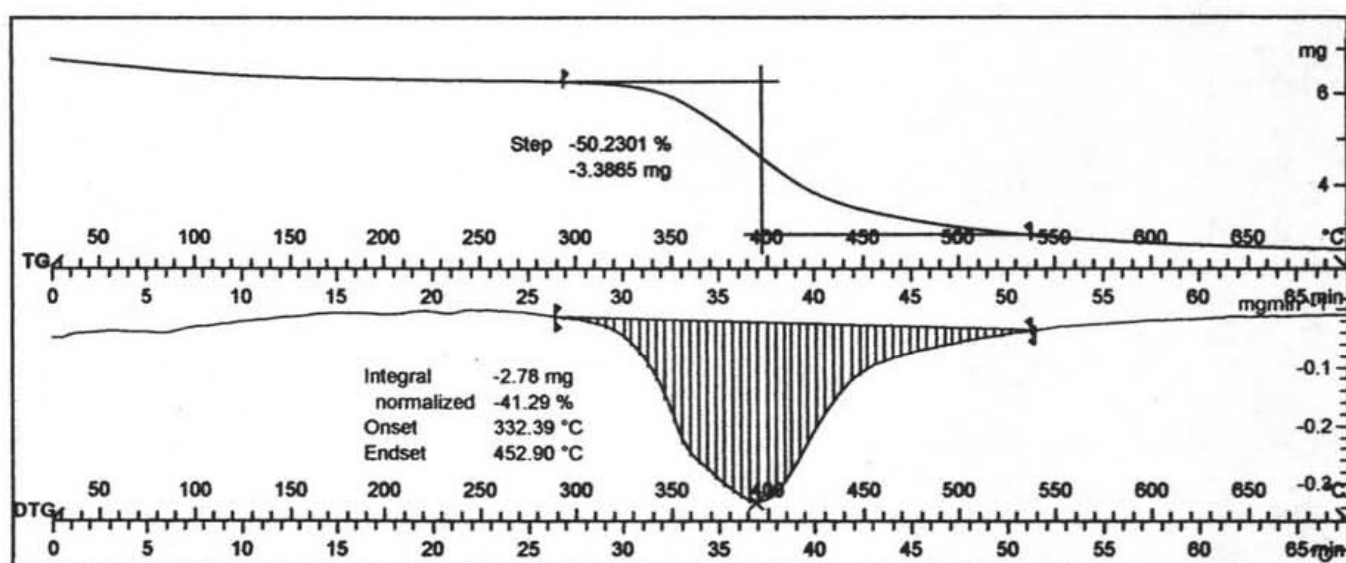
8.6.10. Espectro de COSY del compuesto 123.



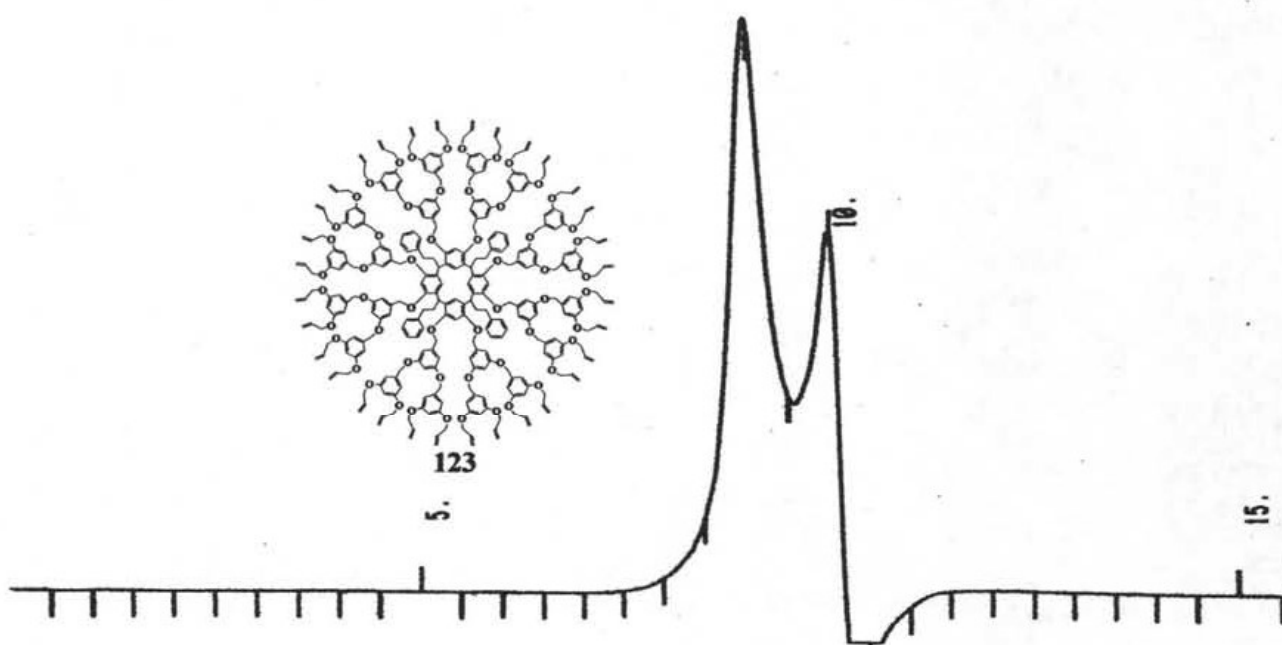
8.6.11. Espectro de HETCOR del compuesto 123.



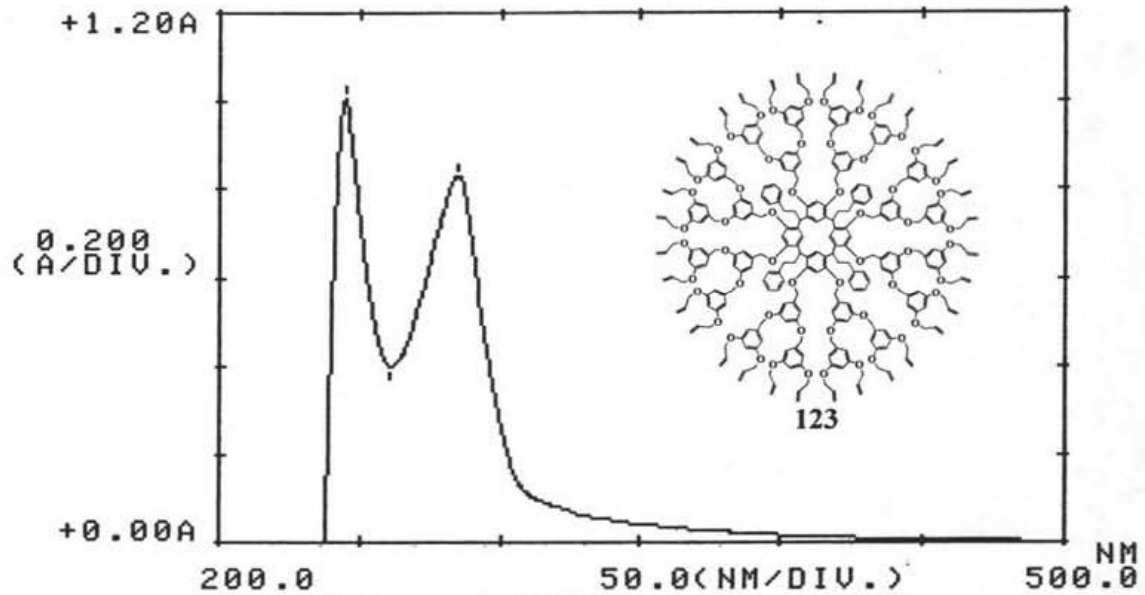
8.6.12. Espectro de DSC del compuesto 123.



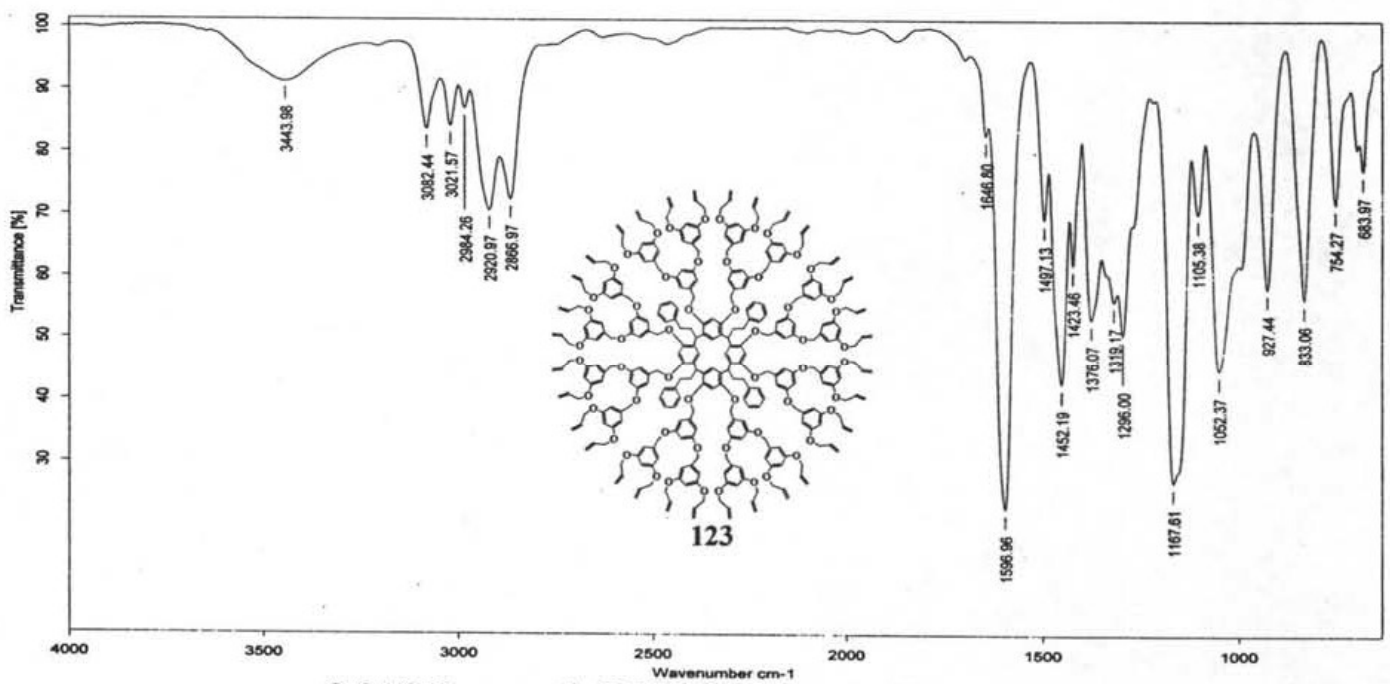
8.6.13. Espectro de TG y DTG del compuesto 123.



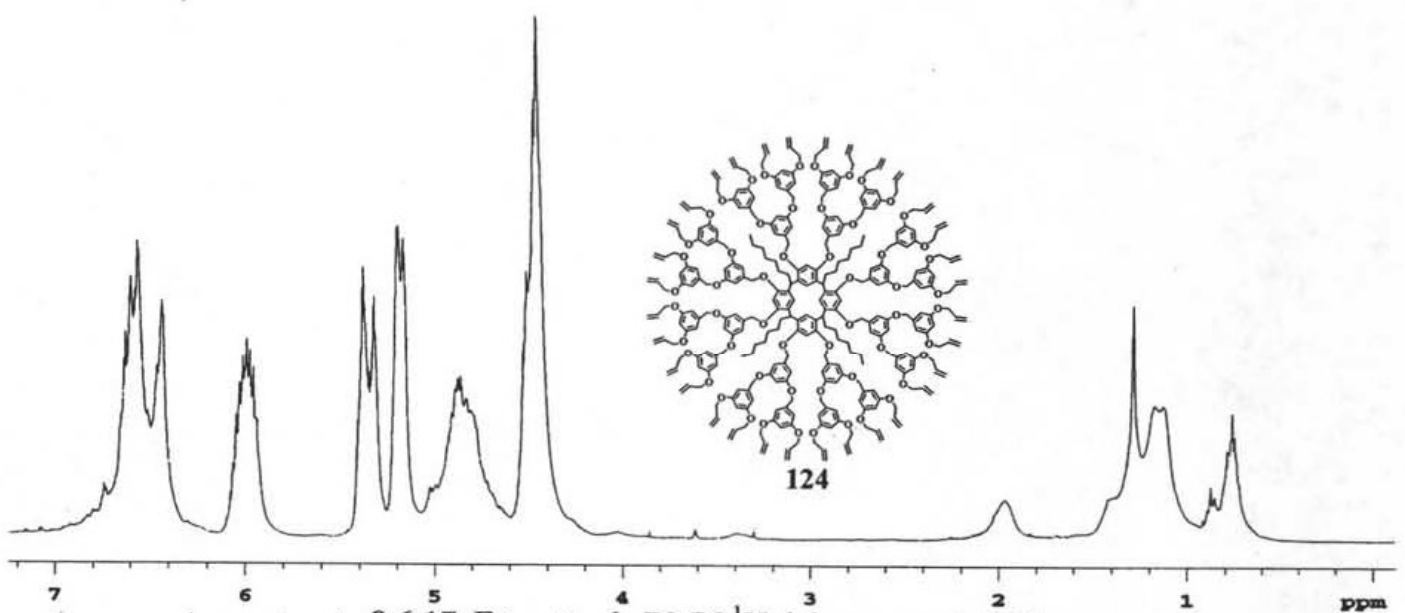
8.6.14. Espectro de GPC del compuesto 123.

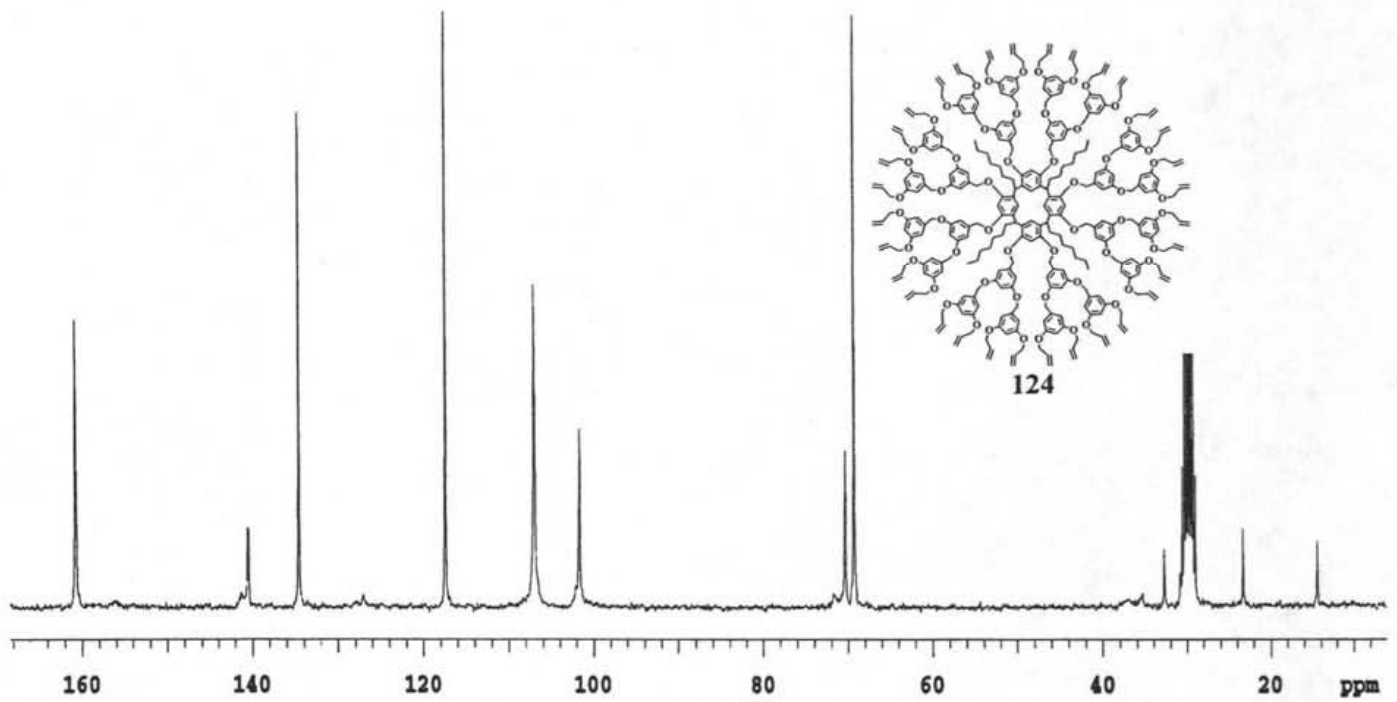
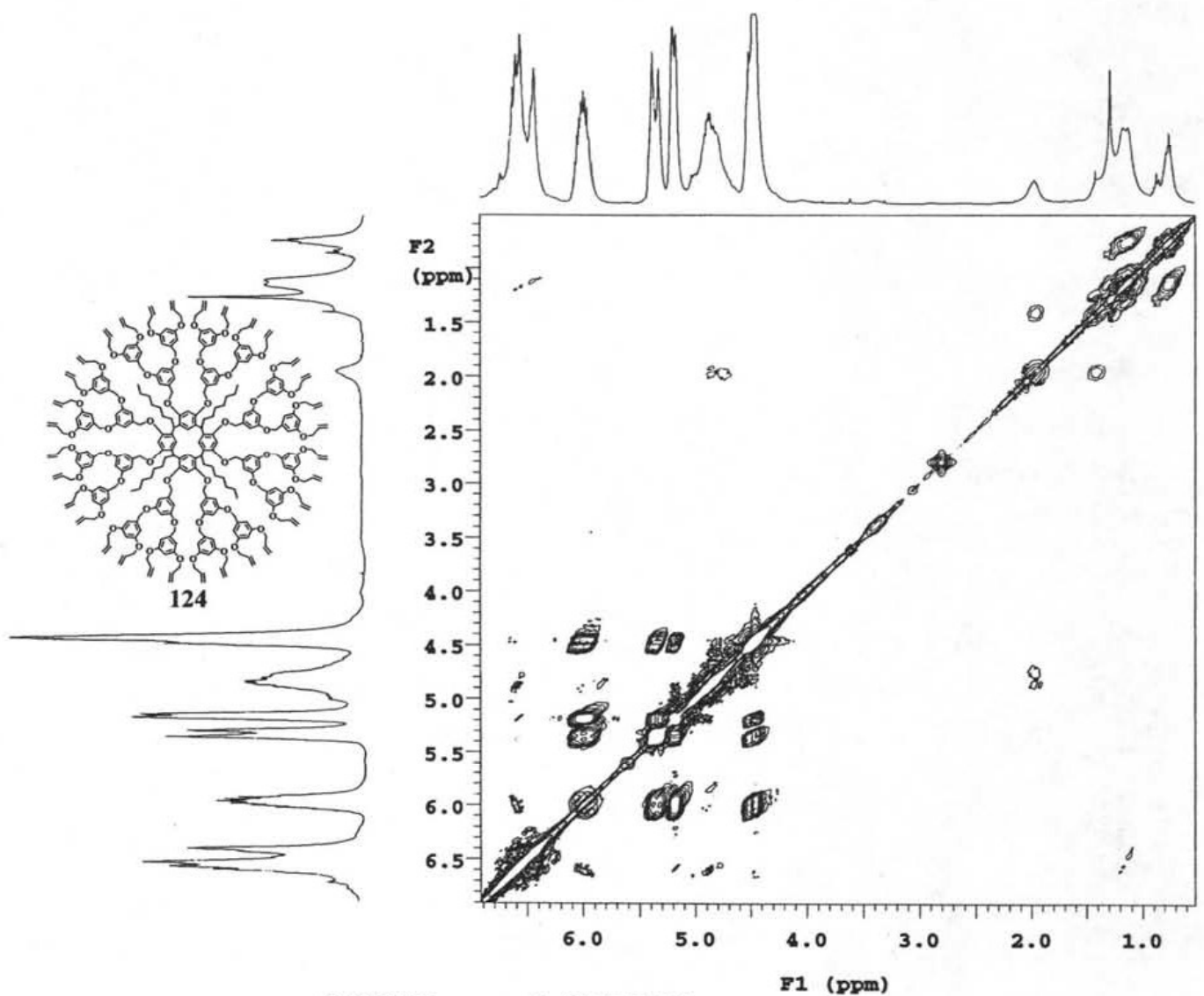


8.6.15. Espectro de UV/Vis del compuesto 123.

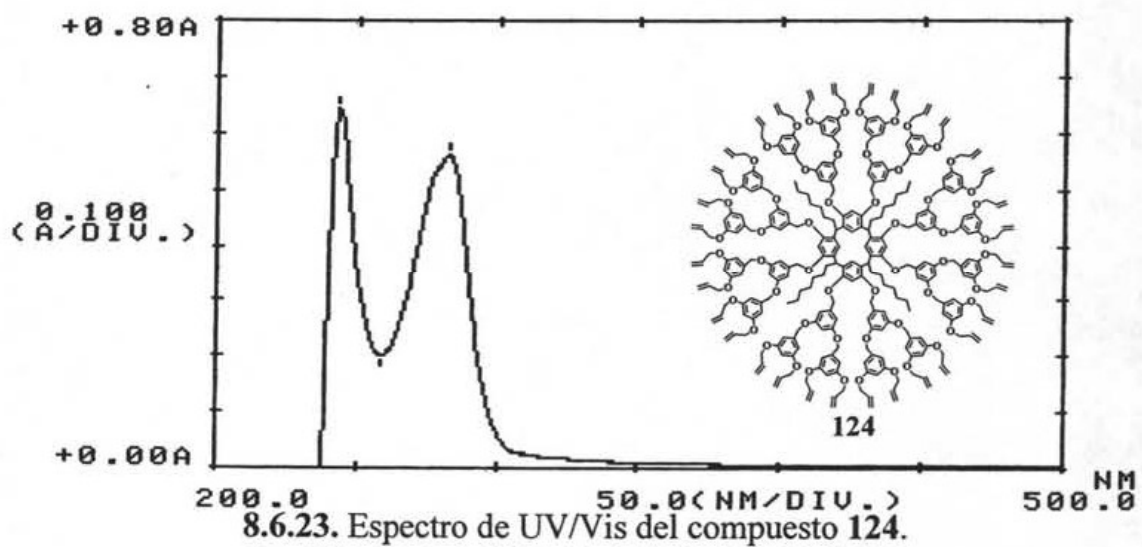
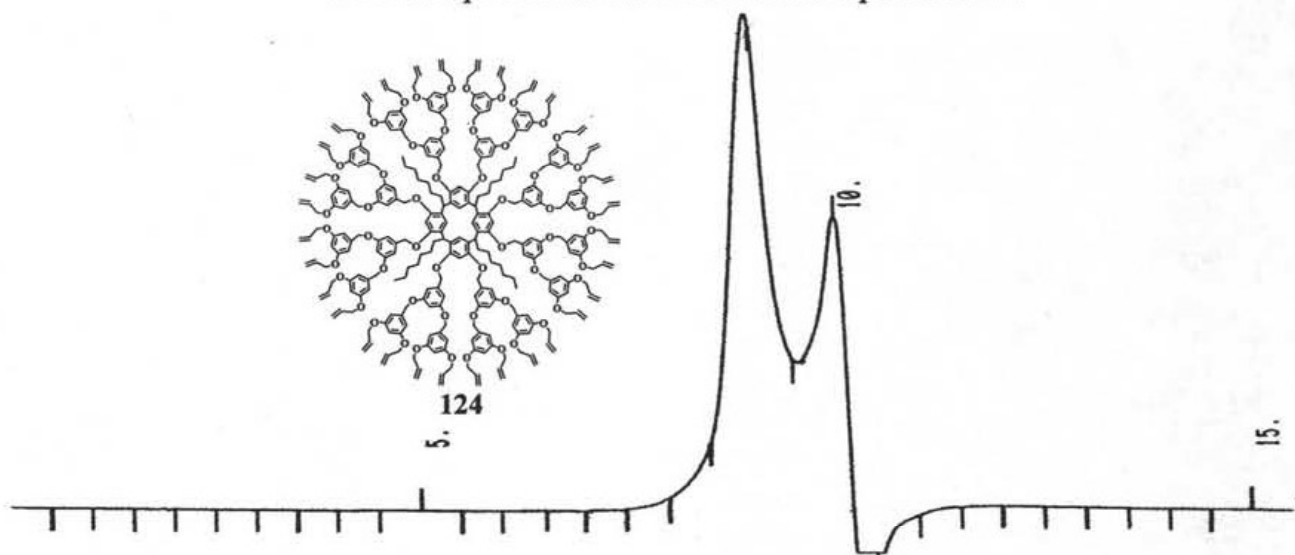
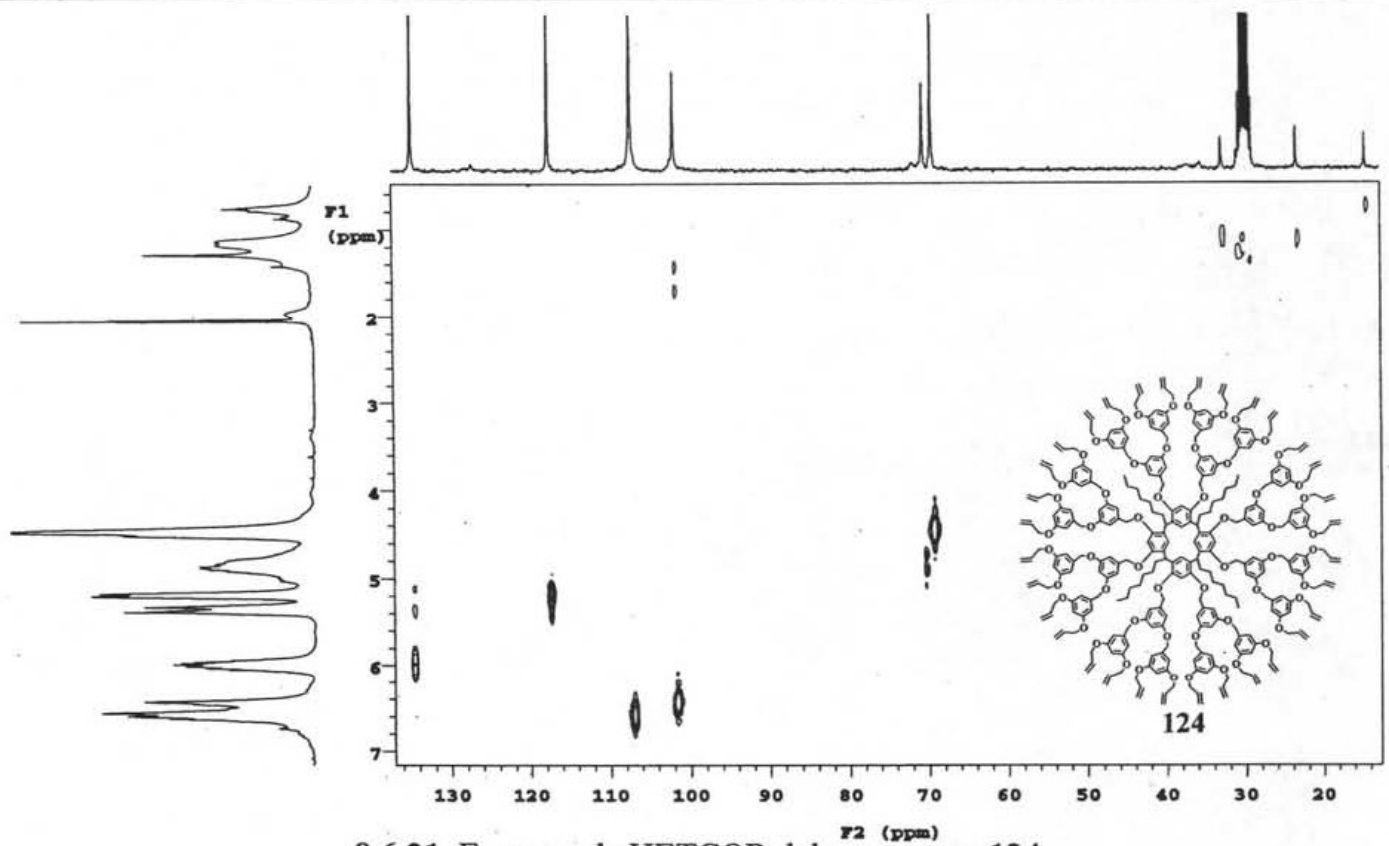


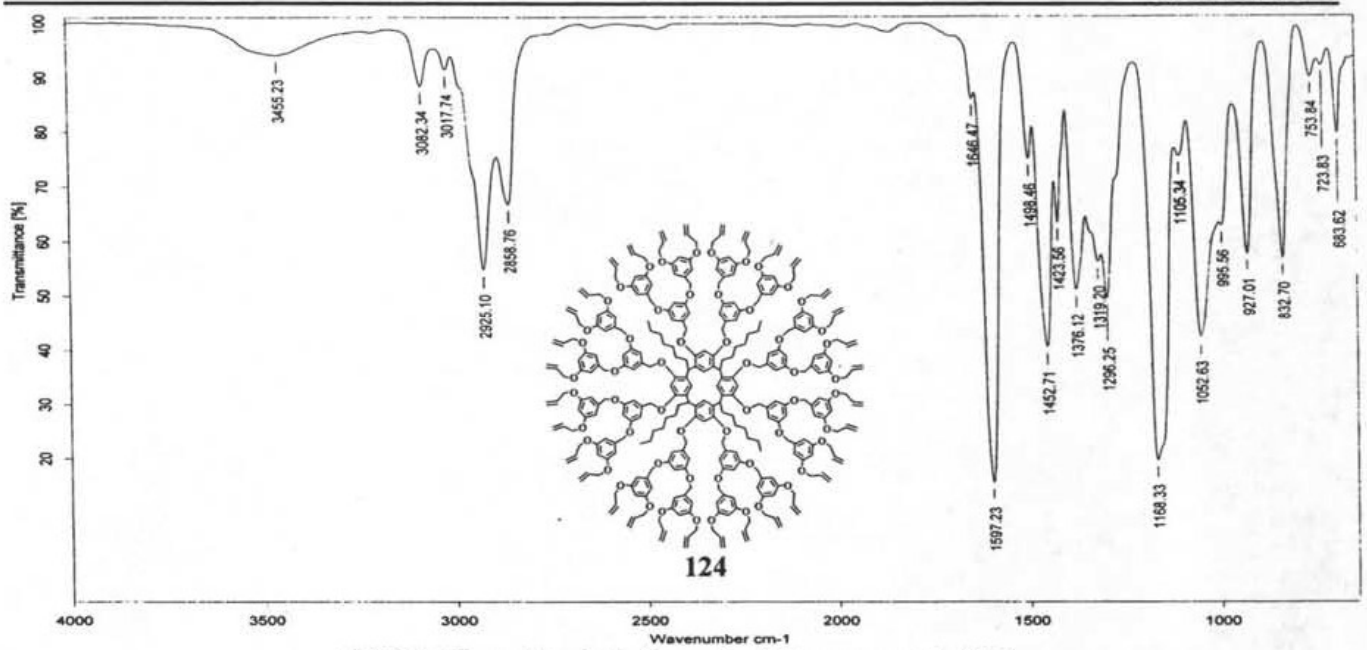
8.6.16. Espectro de DSC del compuesto 123.

8.6.17. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 124.

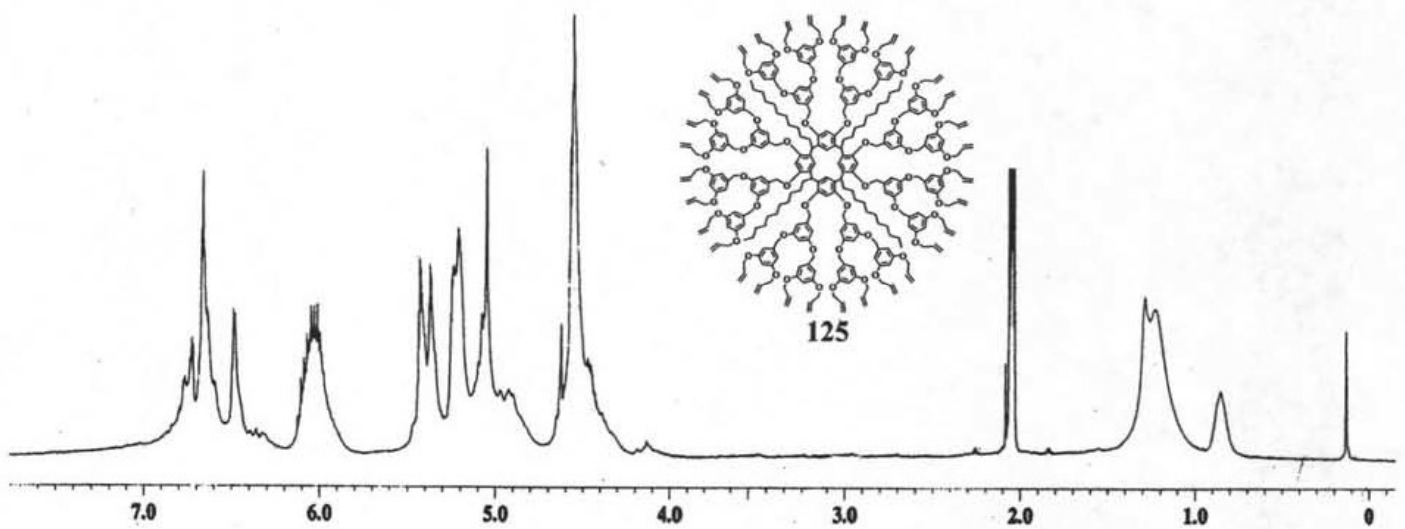
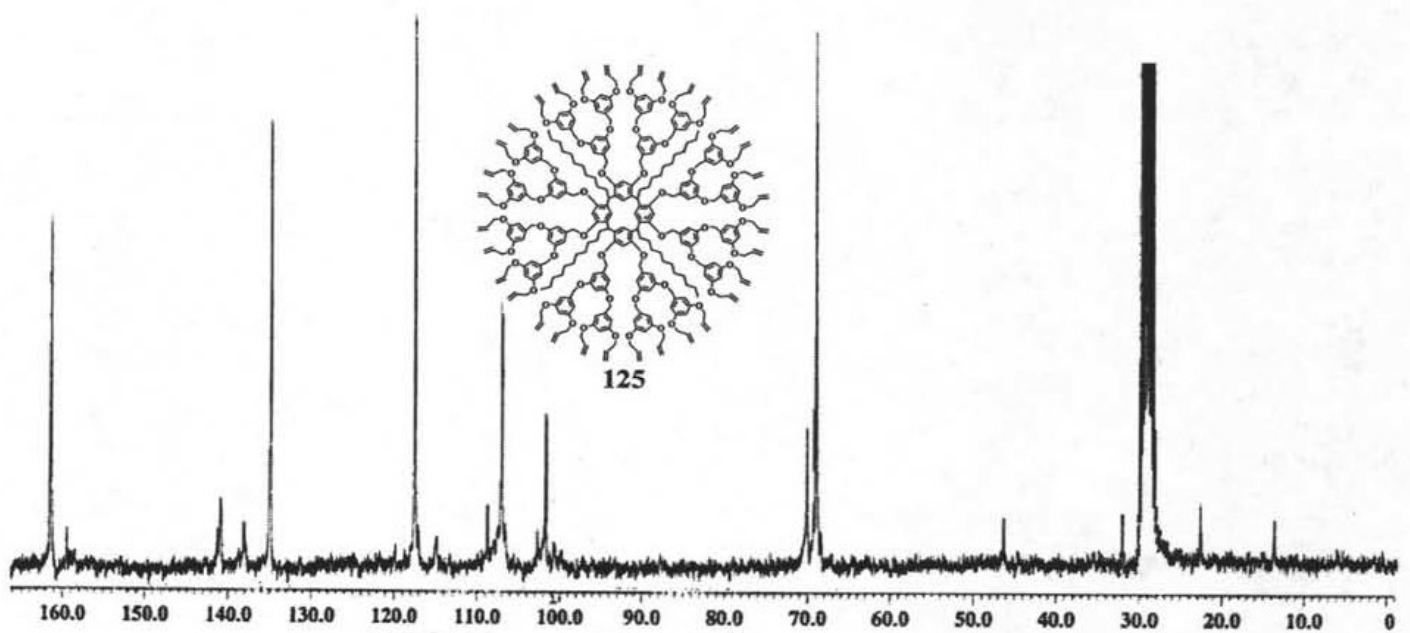
8.6.18. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 124.

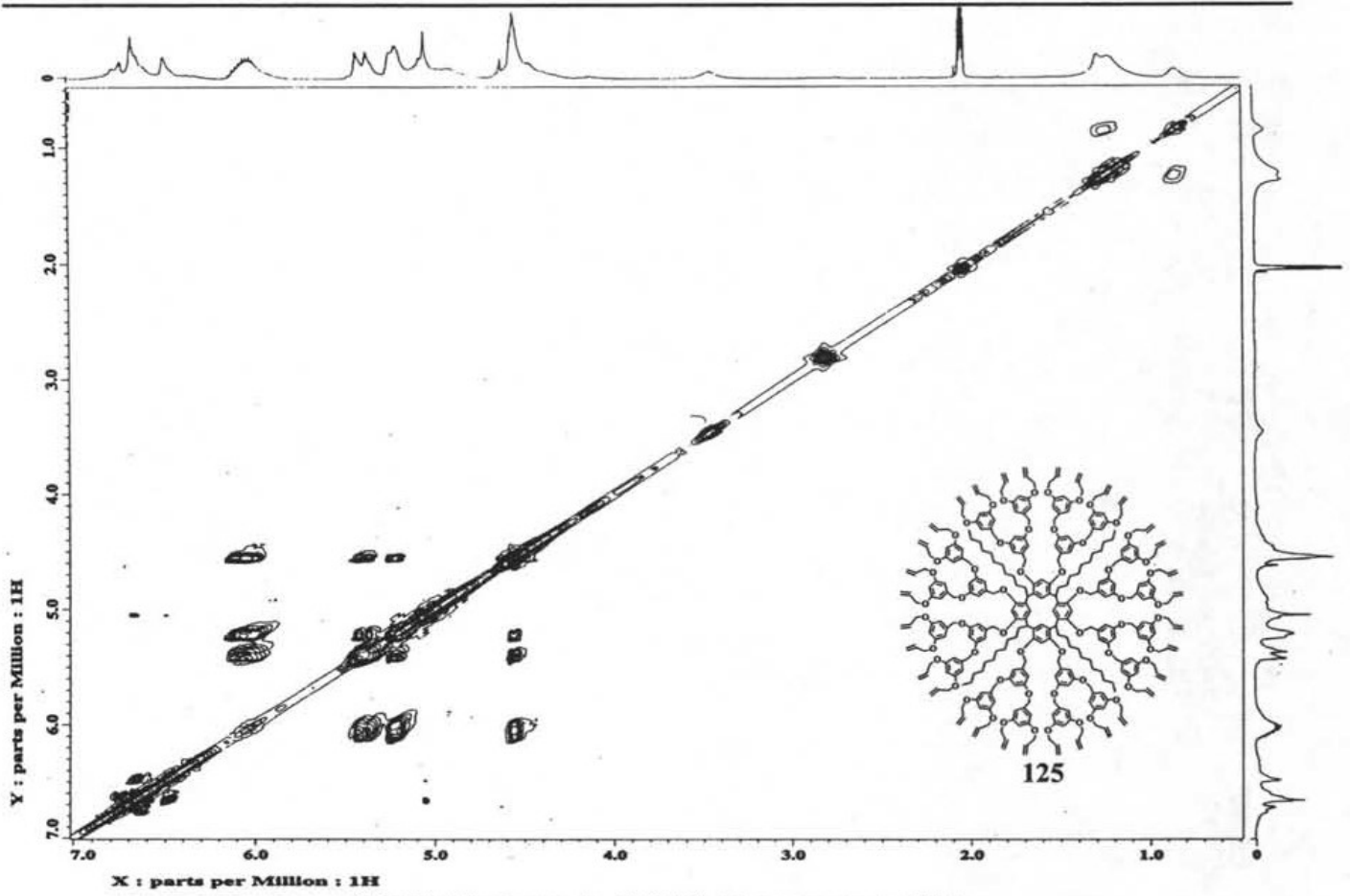
8.6.19. Espectro de COSY del compuesto 124.



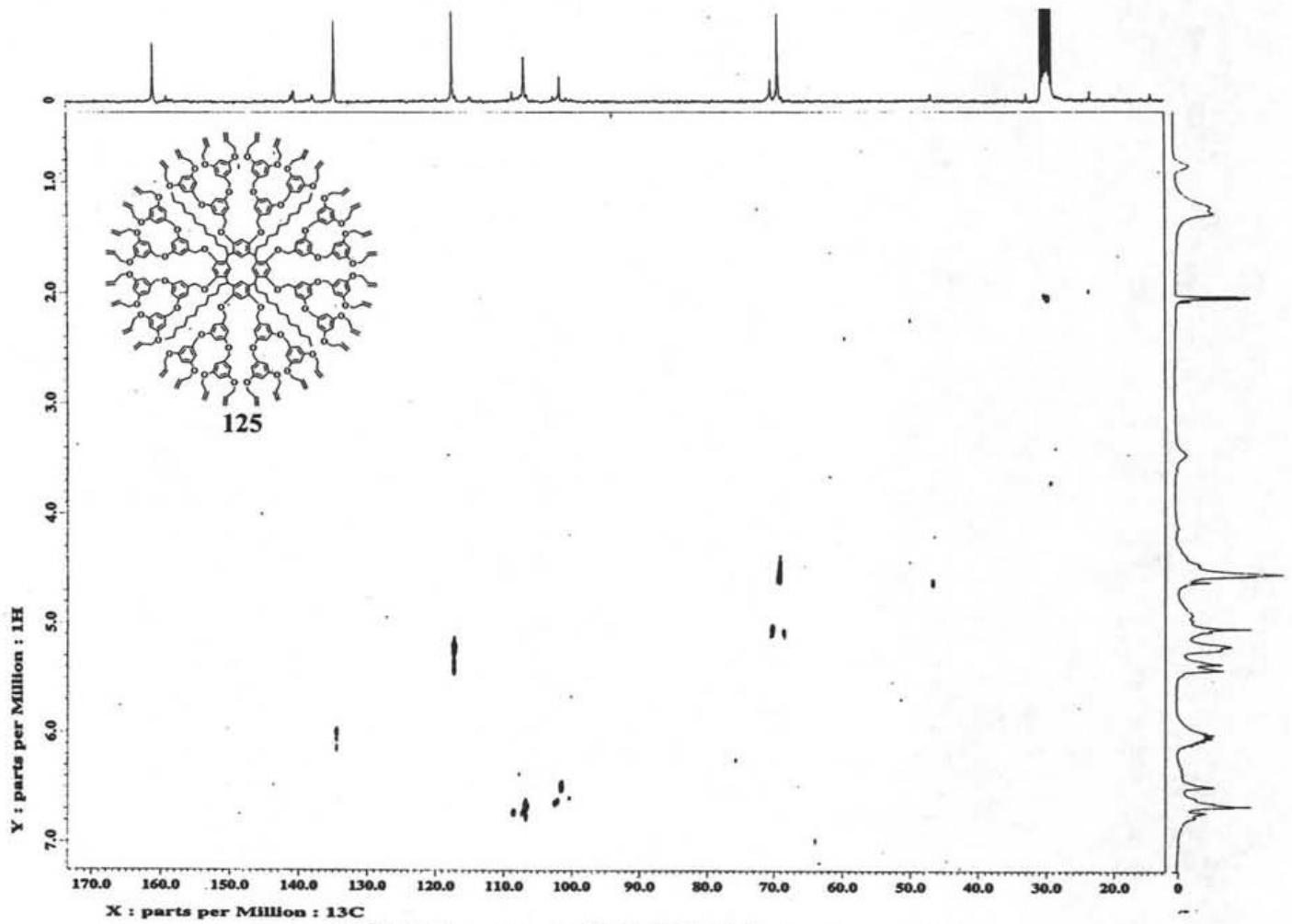


8.6.24. Espectro de Infrarrojo del compuesto 124.

X : parts per Million : 1H 8.6.25. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 125.8.6.25. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 125.

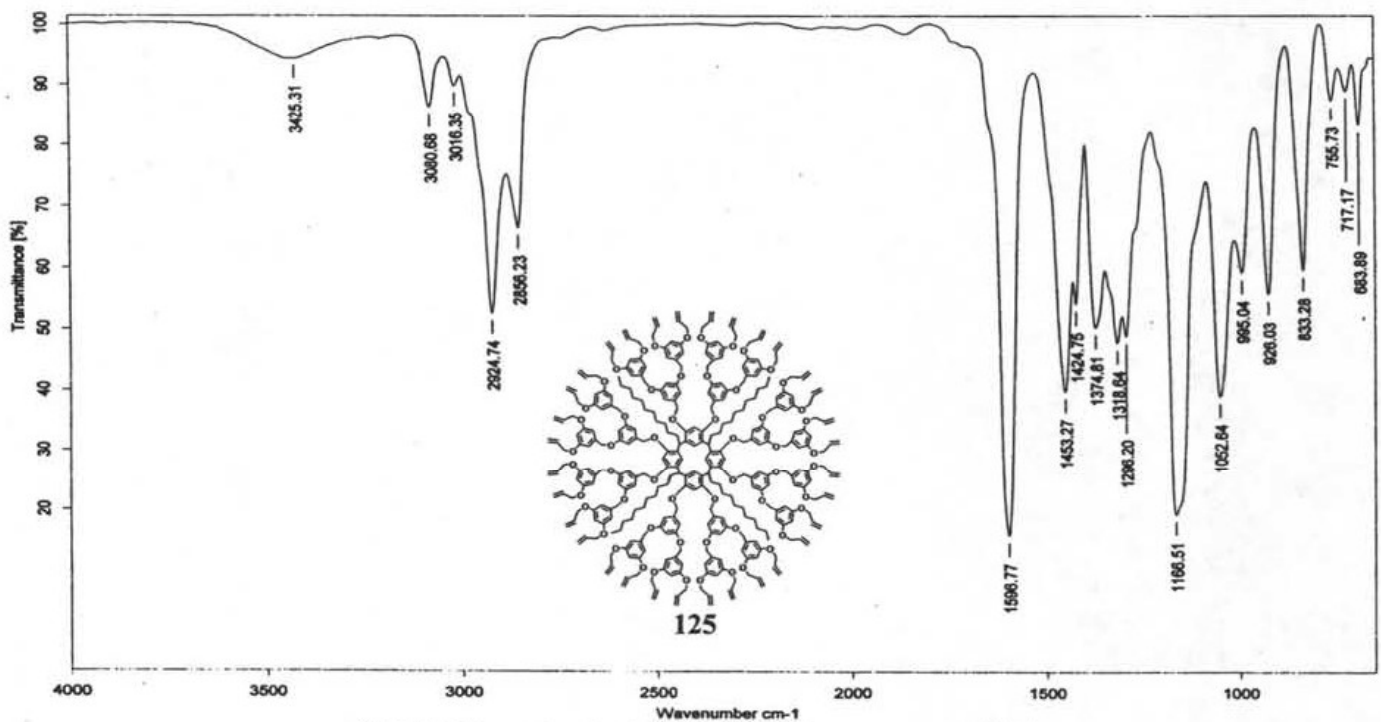
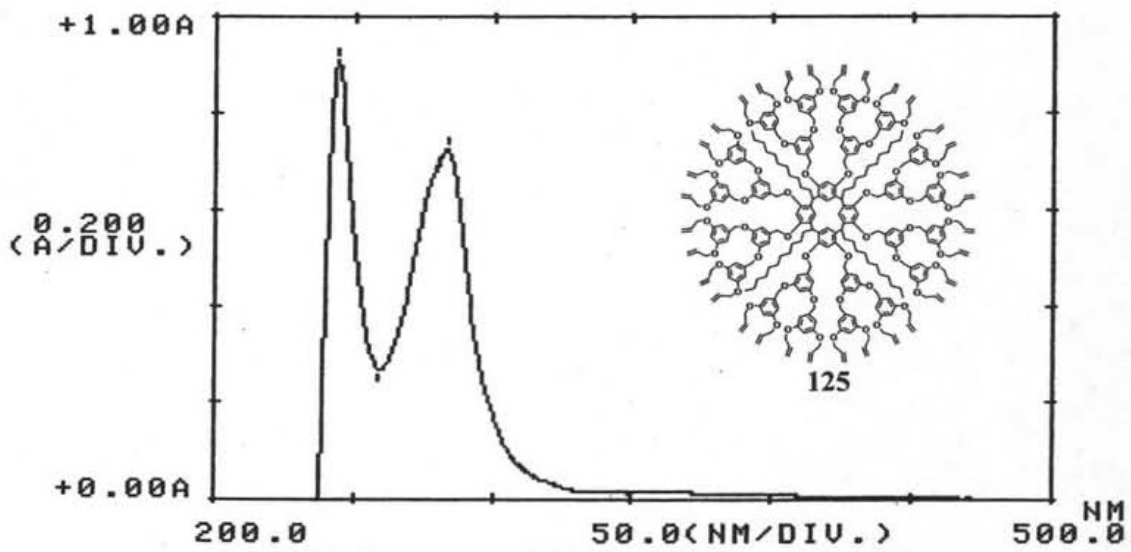
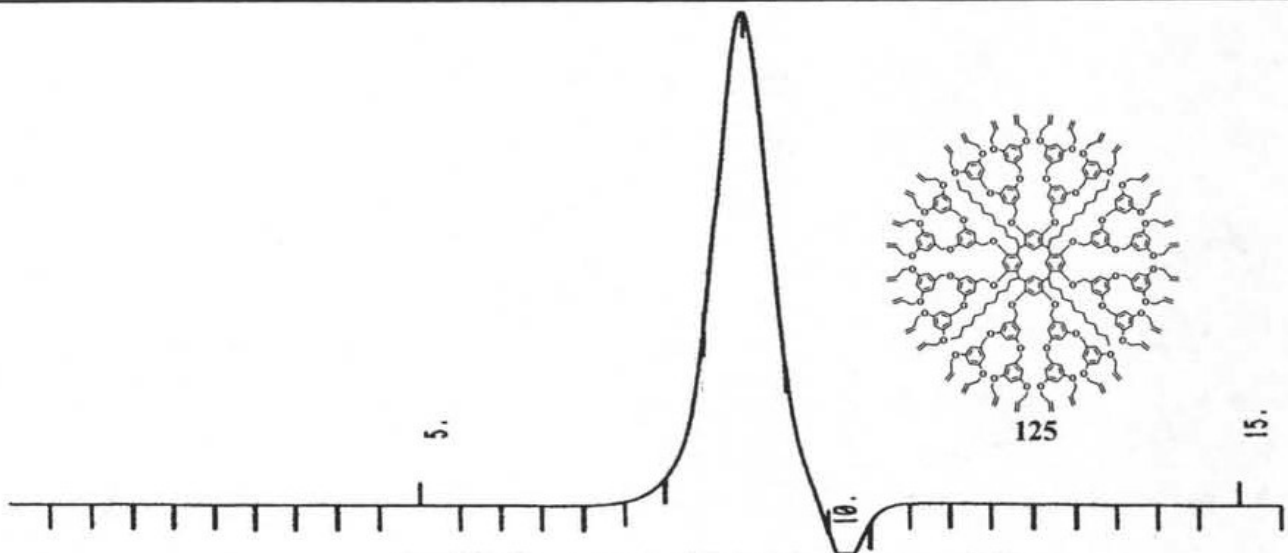


8.6.26. Espectro de COSY del compuesto 125.

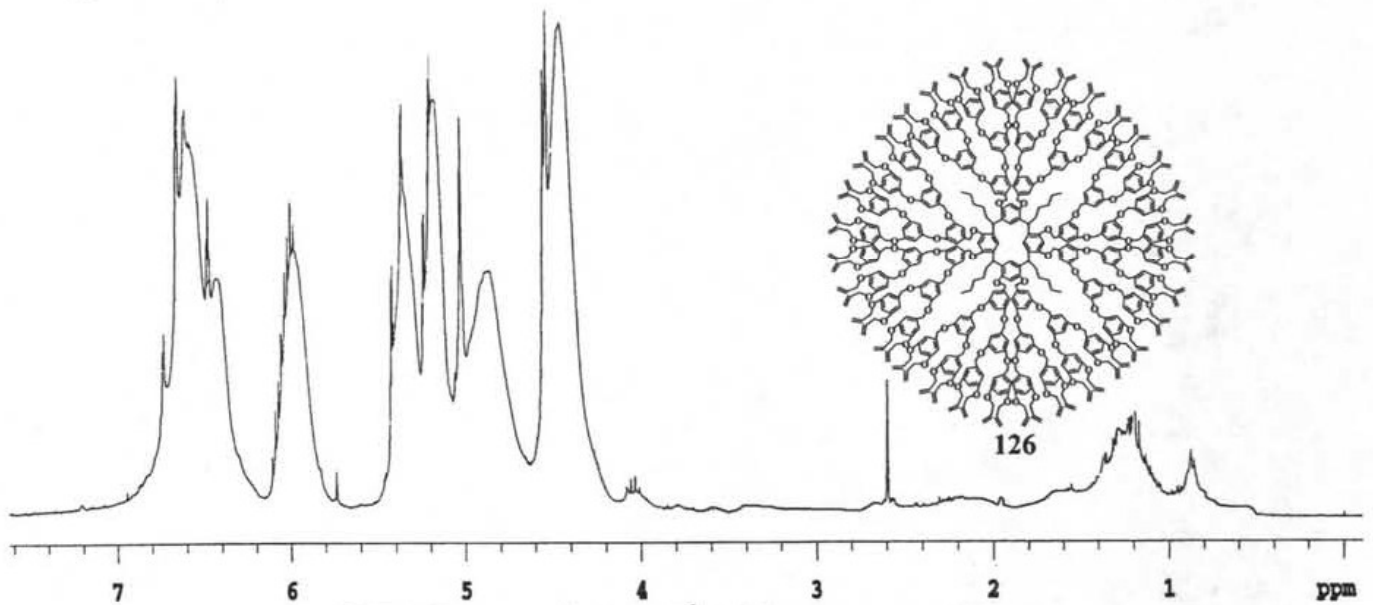
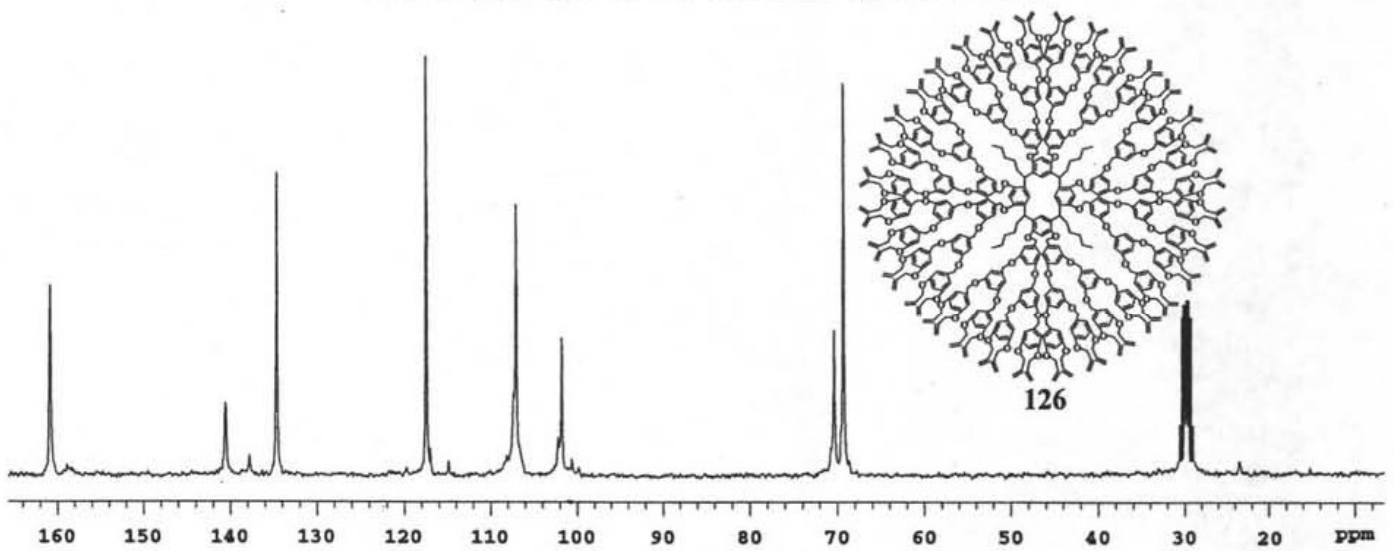
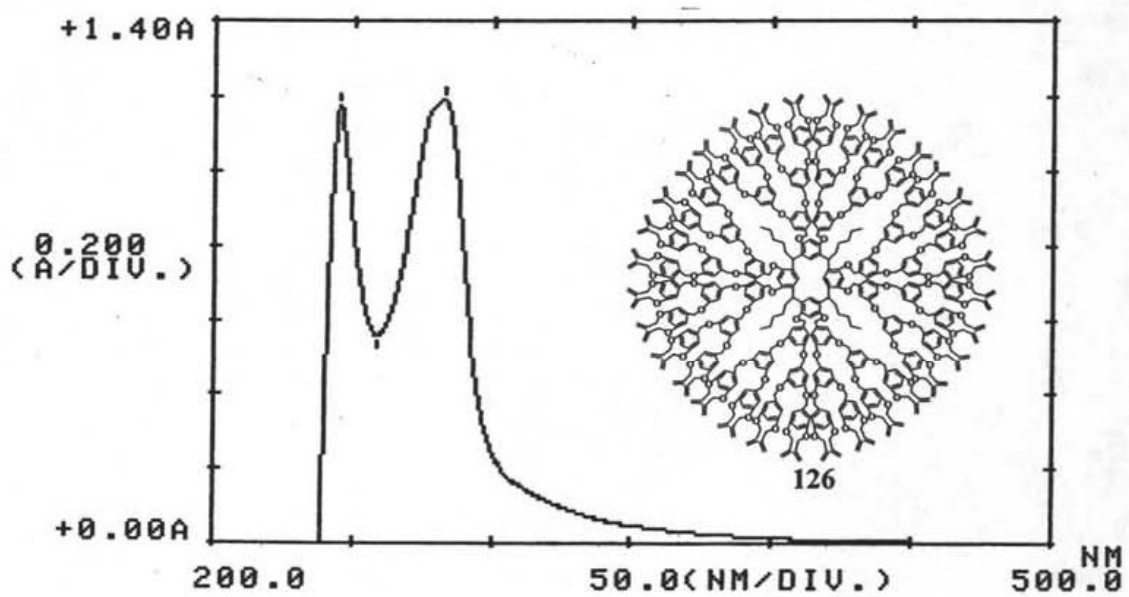


8.6.27. Espectro de HETCOR del compuesto 125.

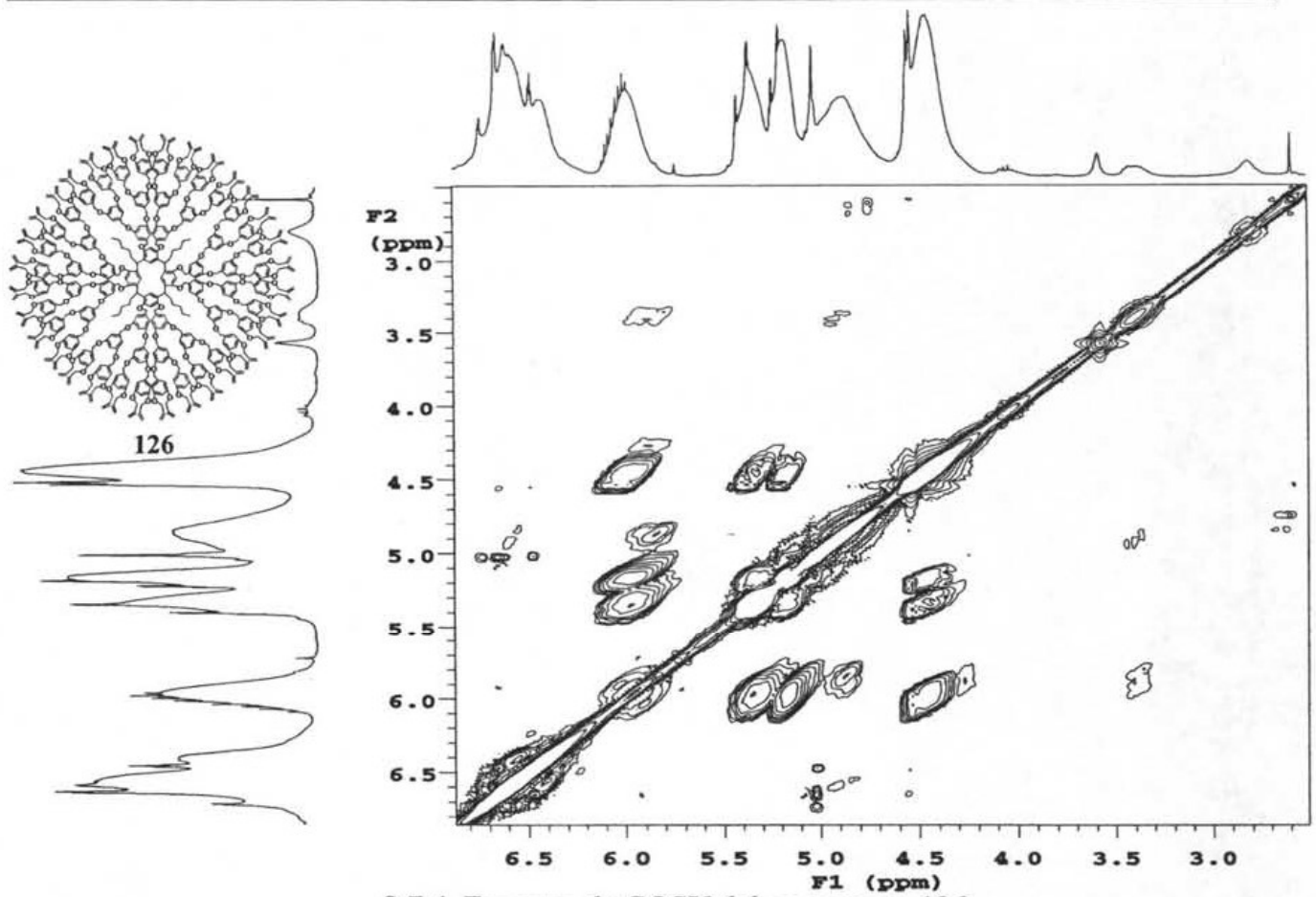




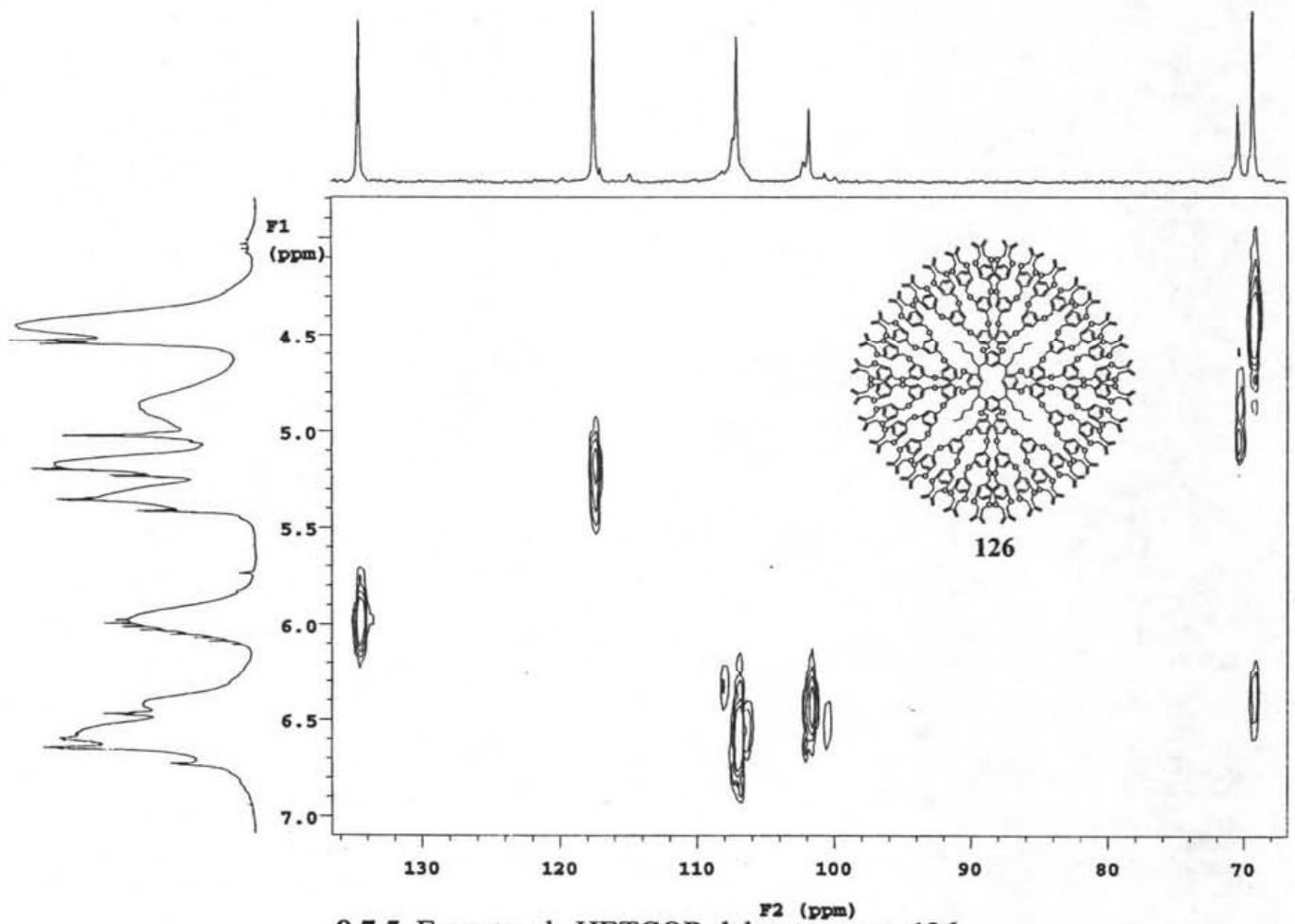
## 8.7. Espectros de los Dendrimeros de Tercera Generación.

8.7.1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 126.8.7.2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 126.

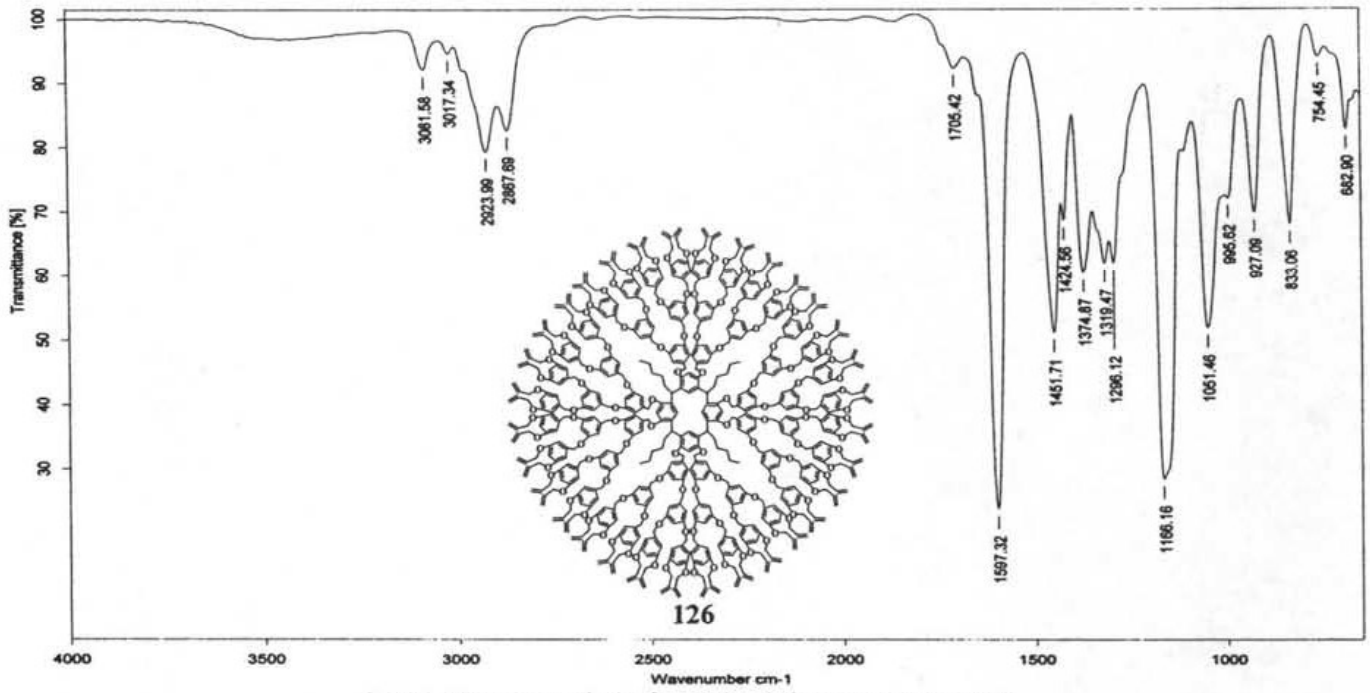
8.7.3. Espectro de UV-Vis del compuesto 126.



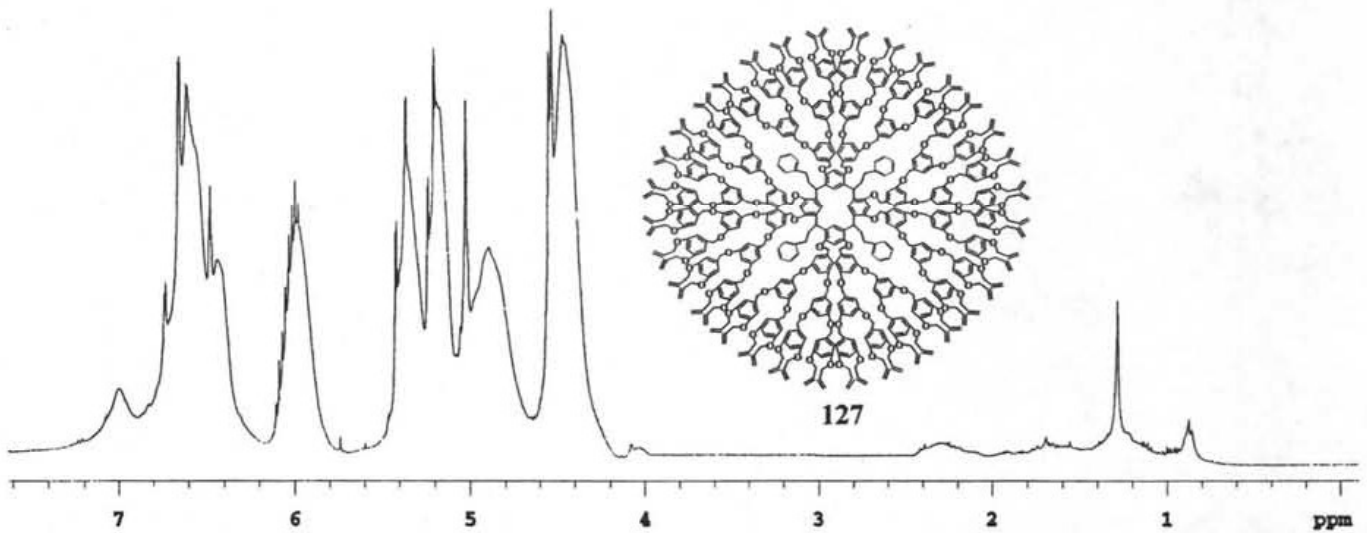
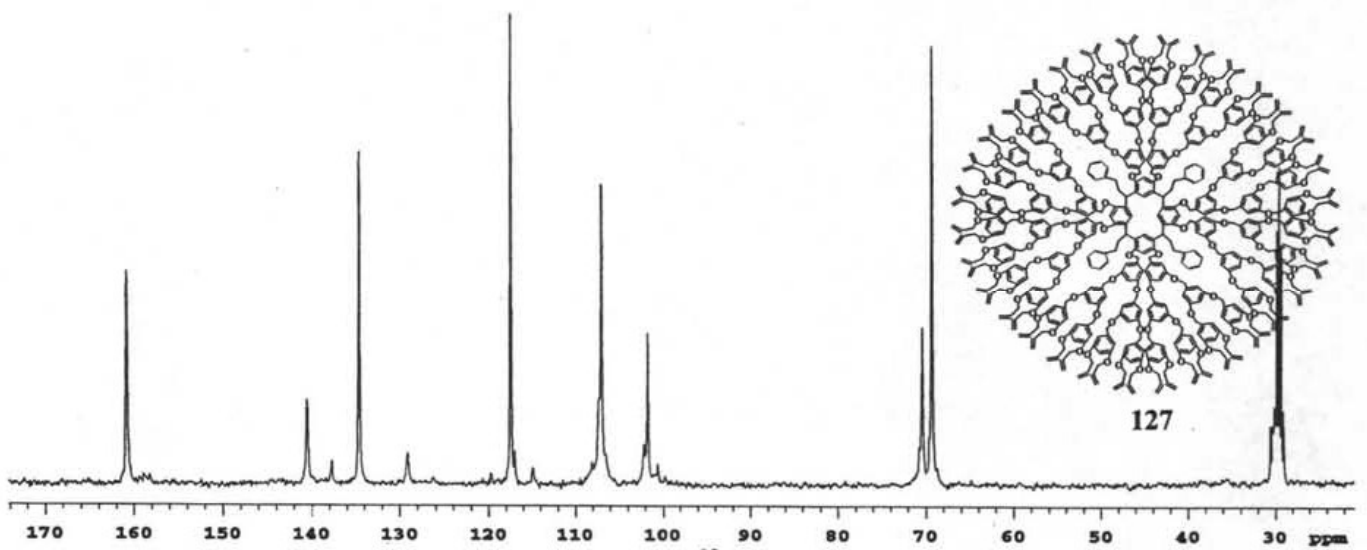
8.7.4. Espectro de COSY del compuesto 126.

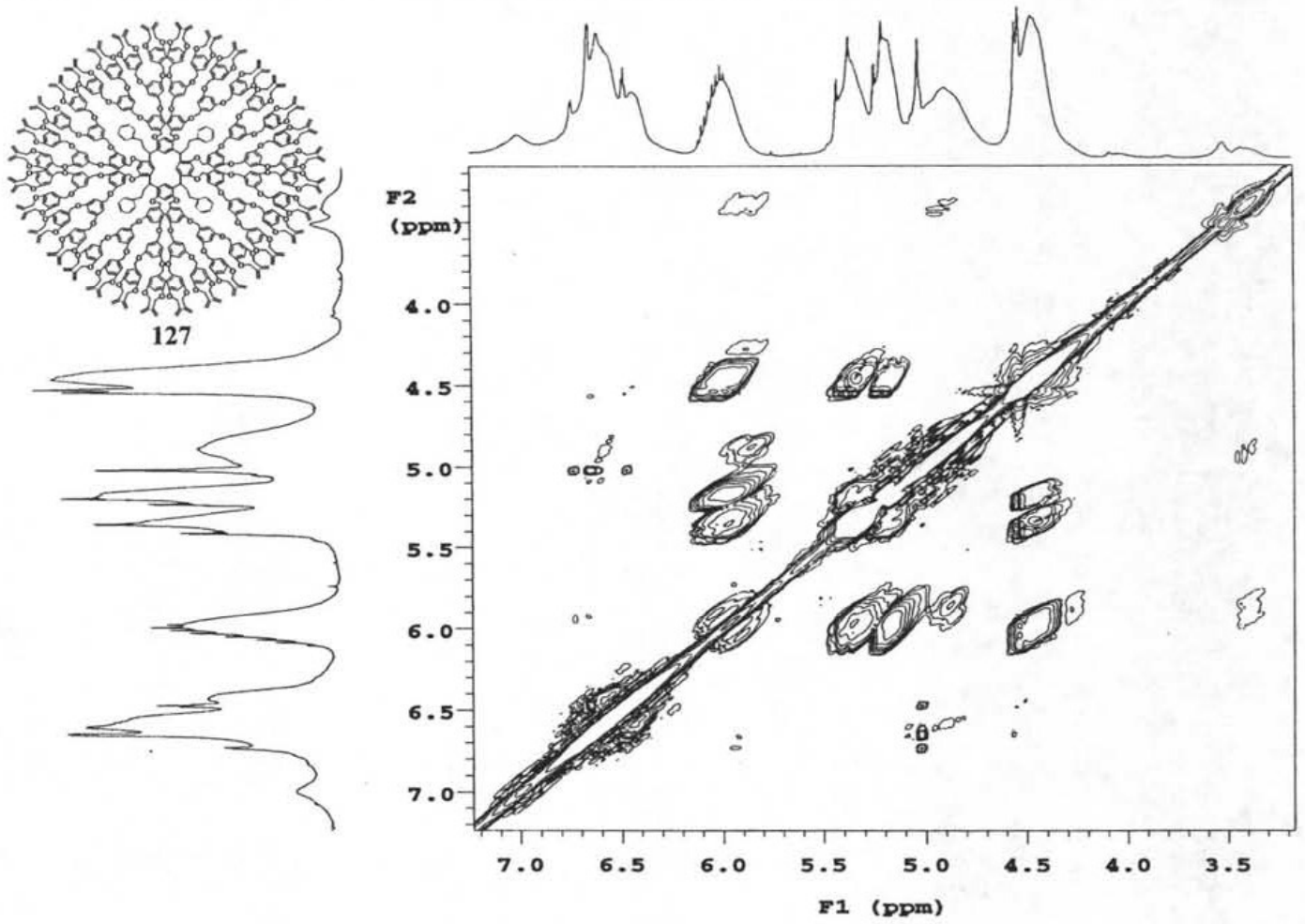


8.7.5. Espectro de HETCOR del compuesto 126.

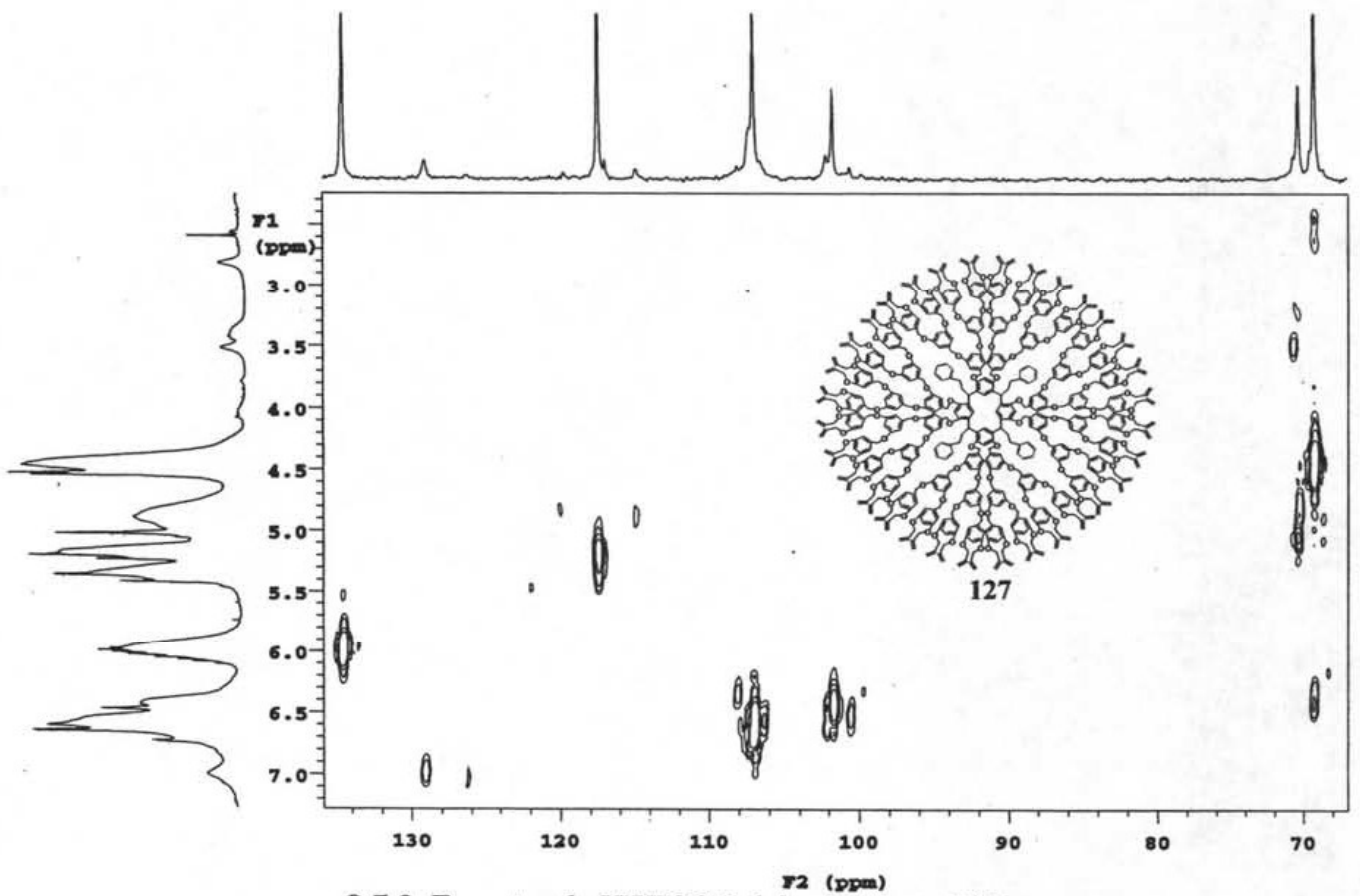


8.7.6. Espectro de Infrarrojo del compuesto 126.

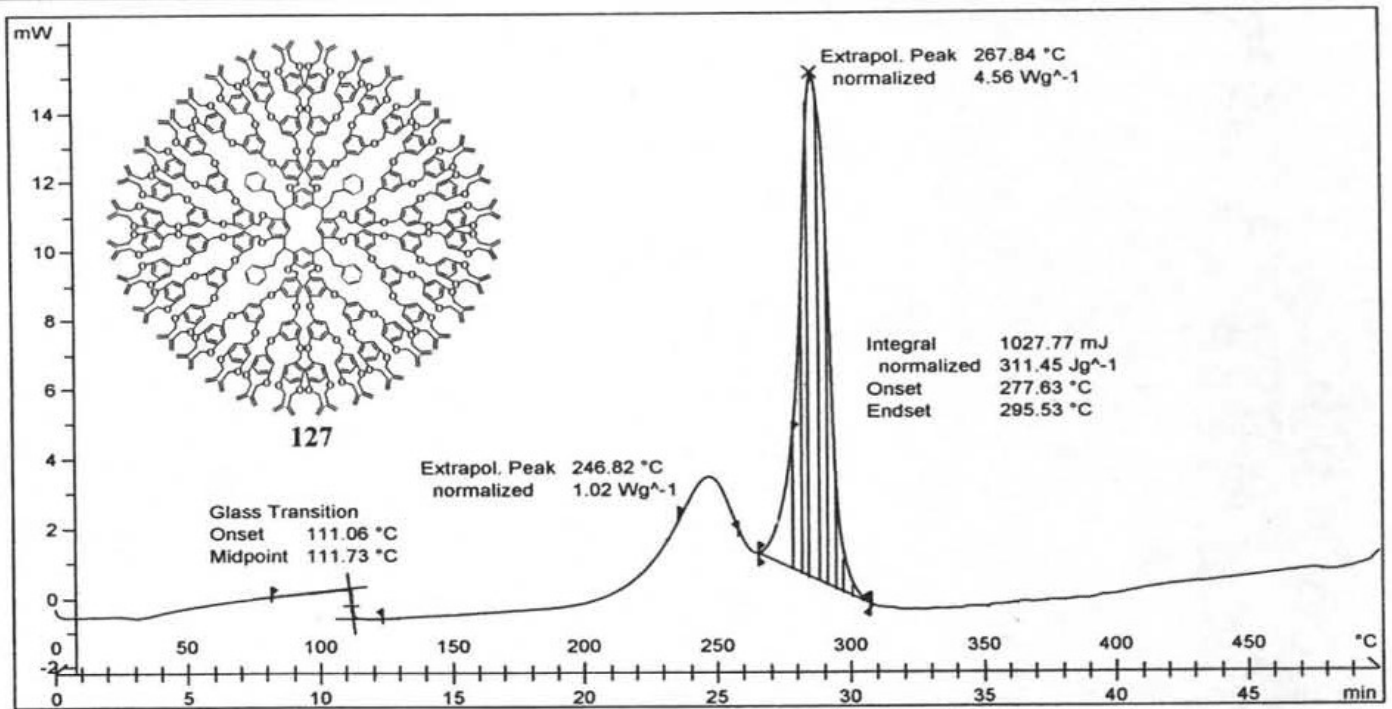
8.7.7. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 127.8.7.8. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 127.



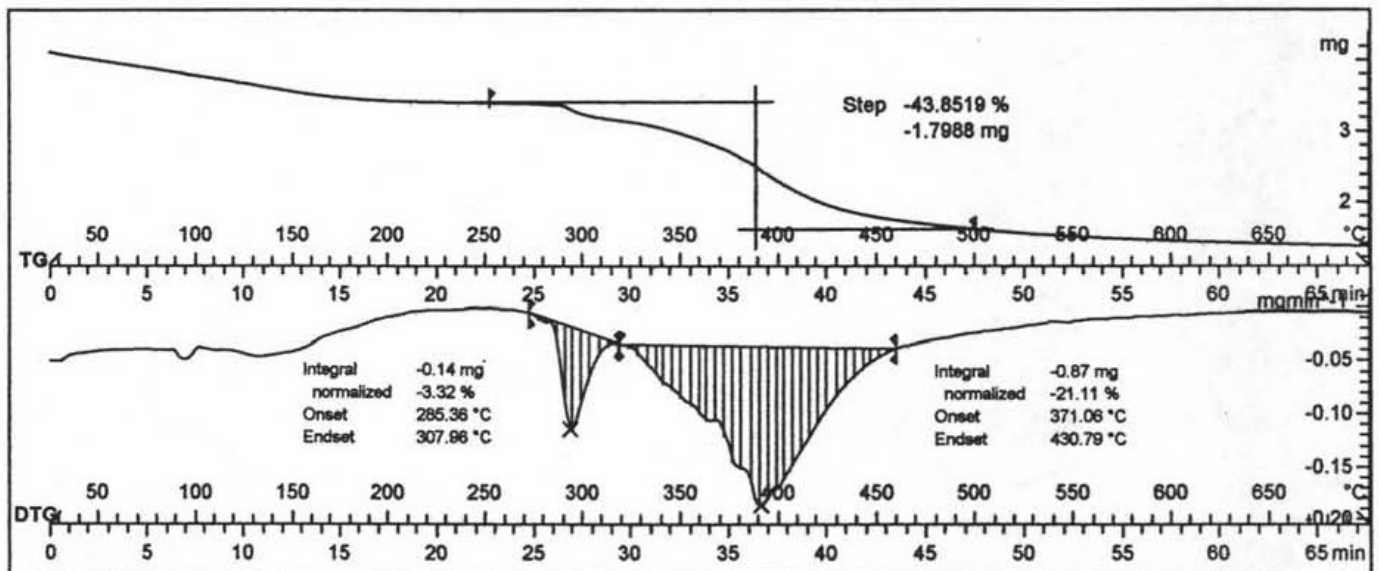
8.7.8. Espectro de COSY del compuesto 127.



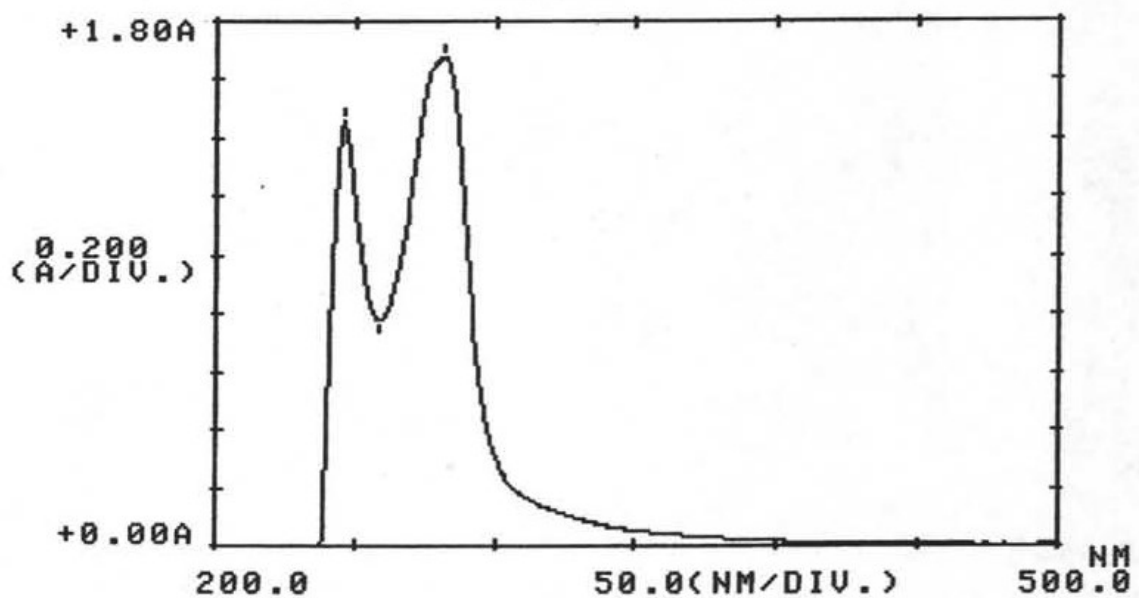
8.7.9. Espectro de HETCOR del compuesto 127.



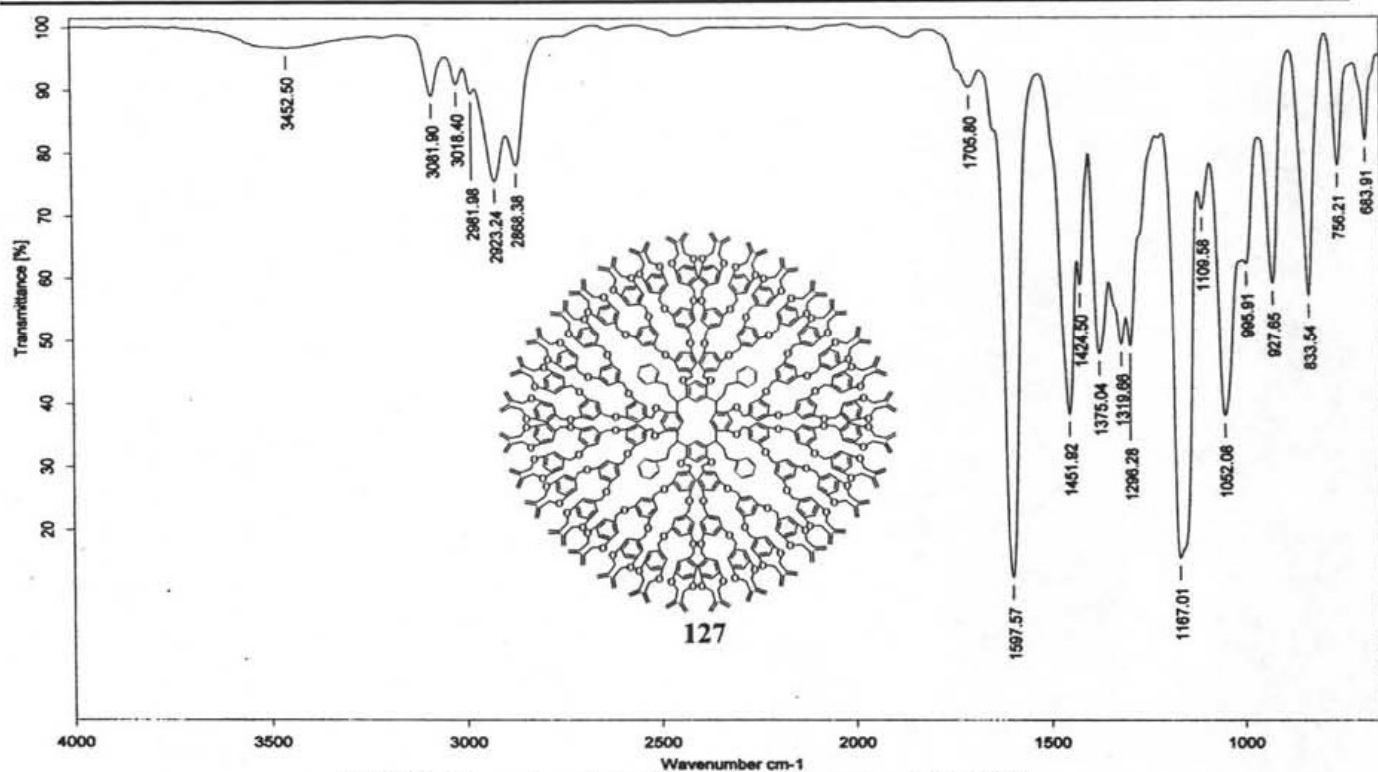
8.7.10. Espectro de DSC del compuesto 127.



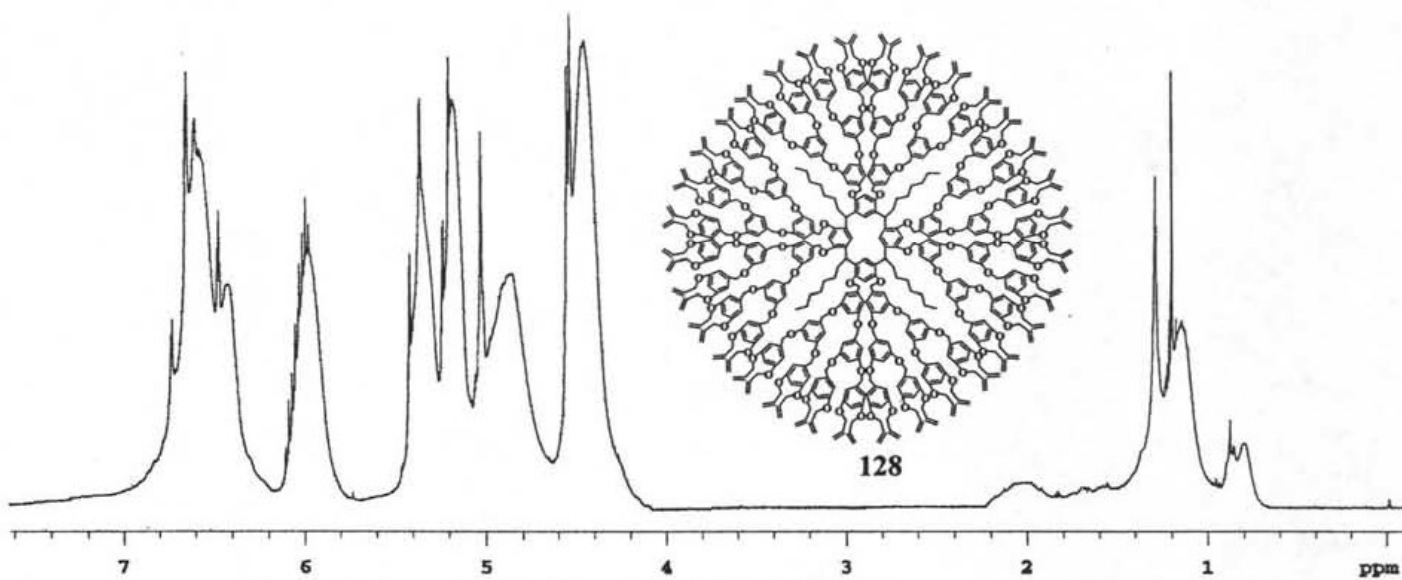
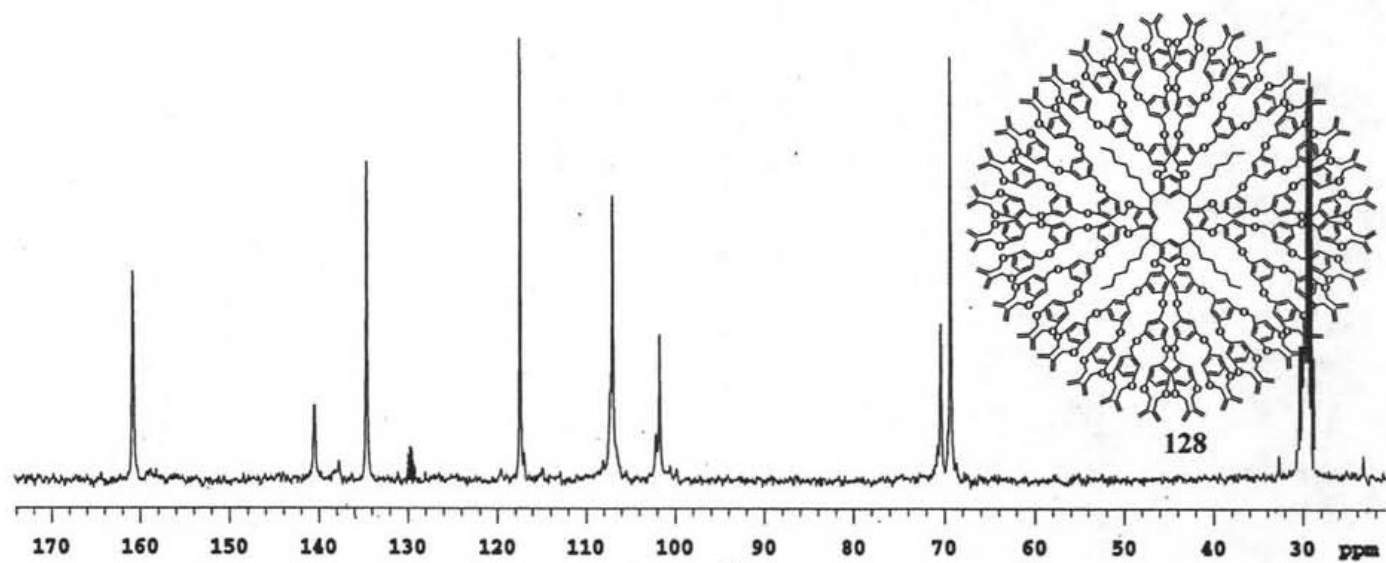
8.7.11. Espectro de TG y DTG del compuesto 127.

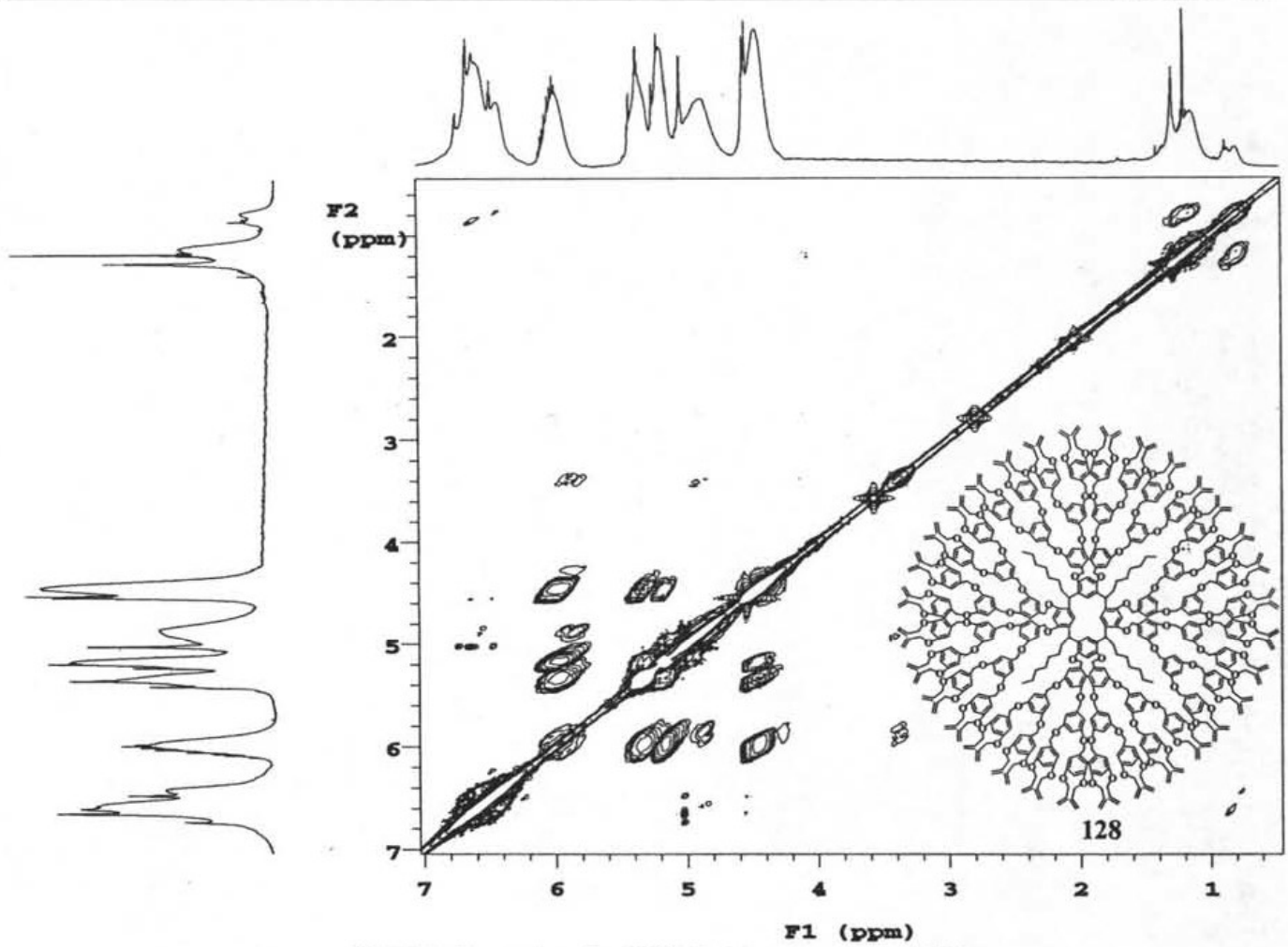


8.7.12. Espectro de UV-Vis del compuesto 127.

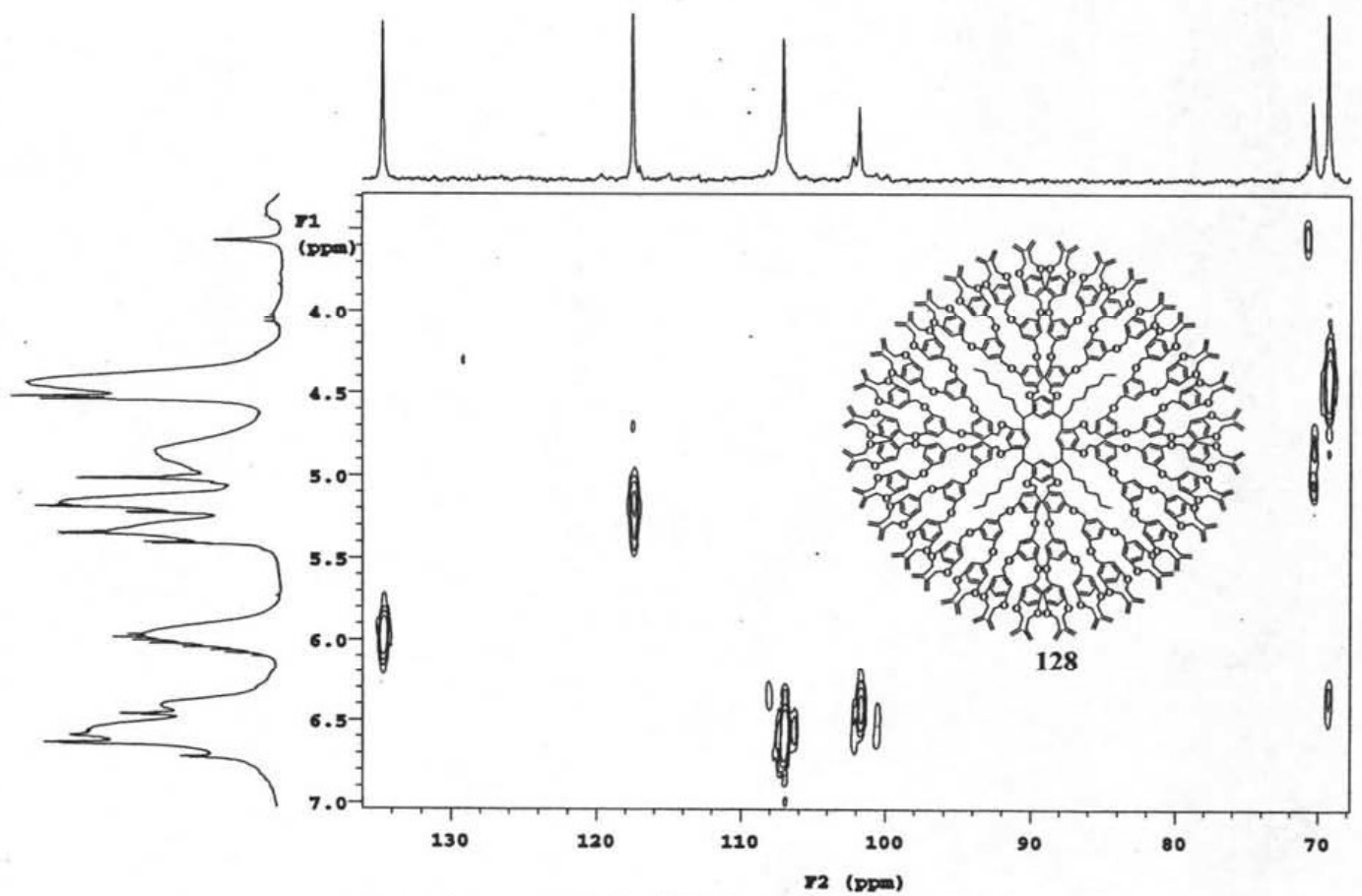


8.7.13. Espectro de Infrarrojo del compuesto 127.

8.7.15. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 128.8.7.16. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 128.

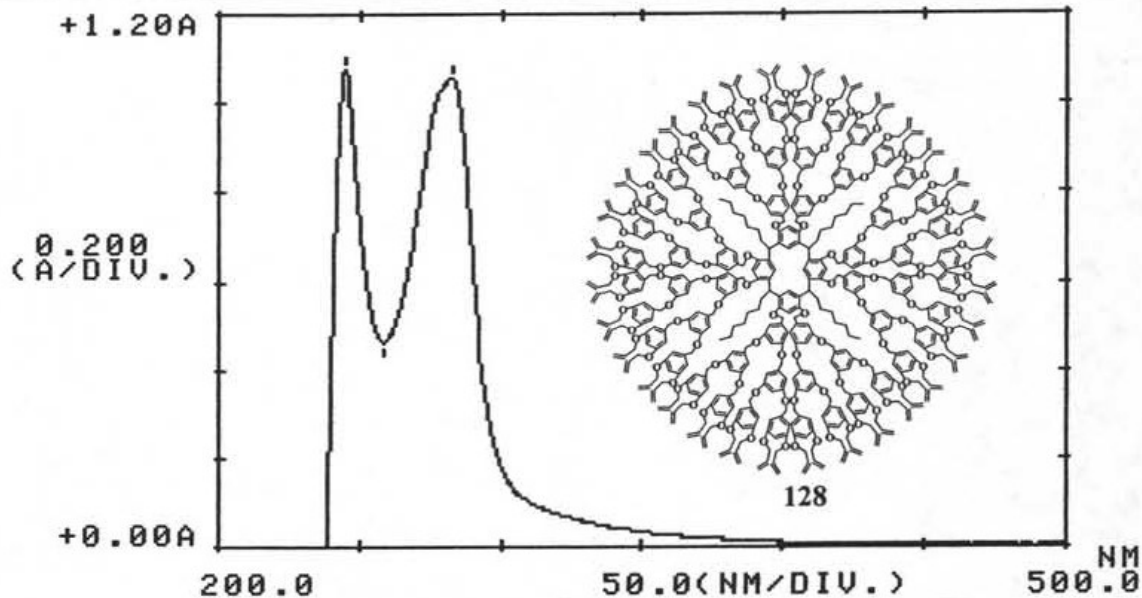


8.7.17. Espectro de COSY del compuesto 128.

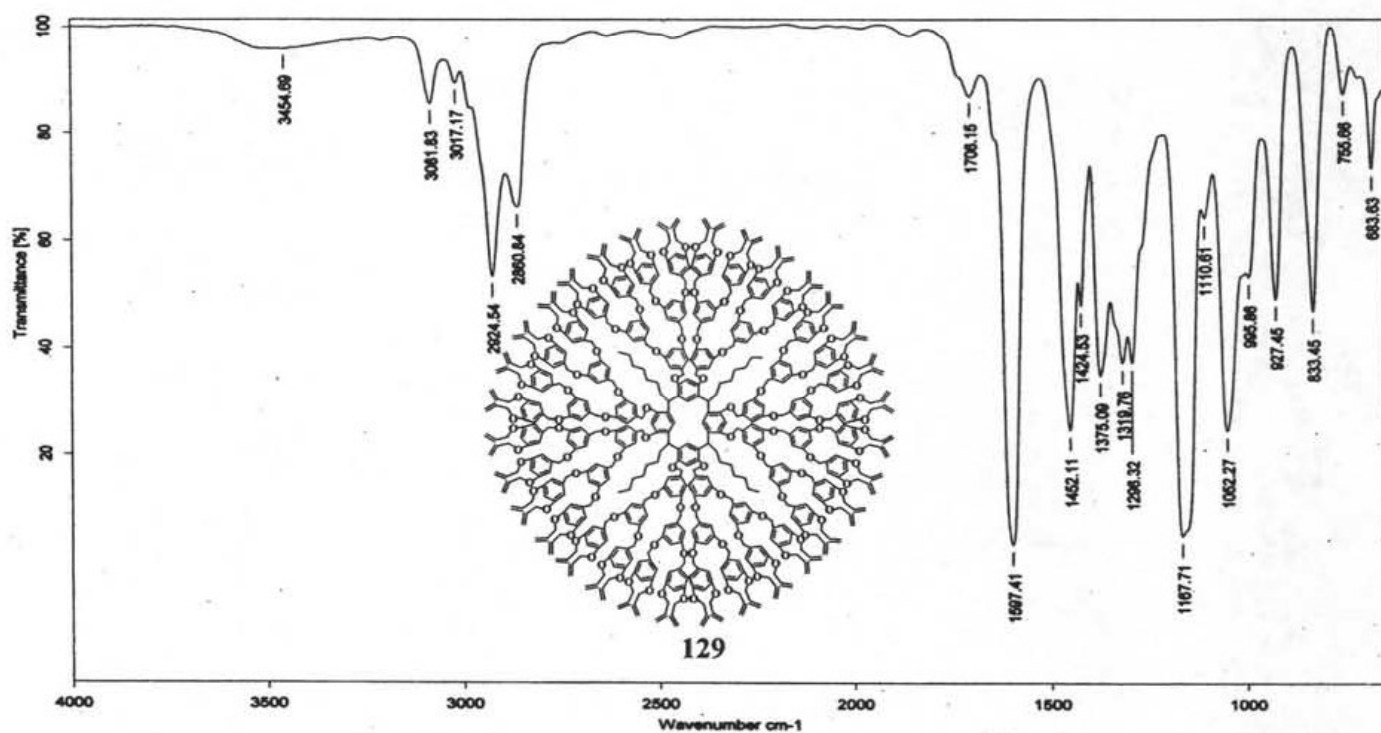


8.7.18. Espectro de HETCOR del compuesto 128.

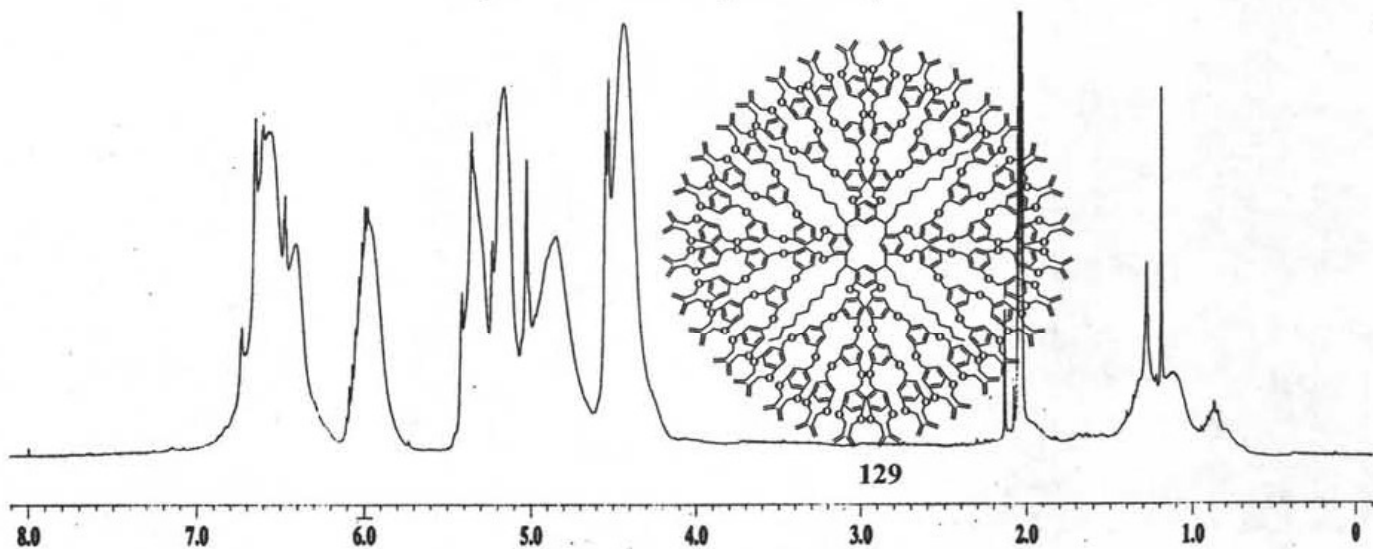




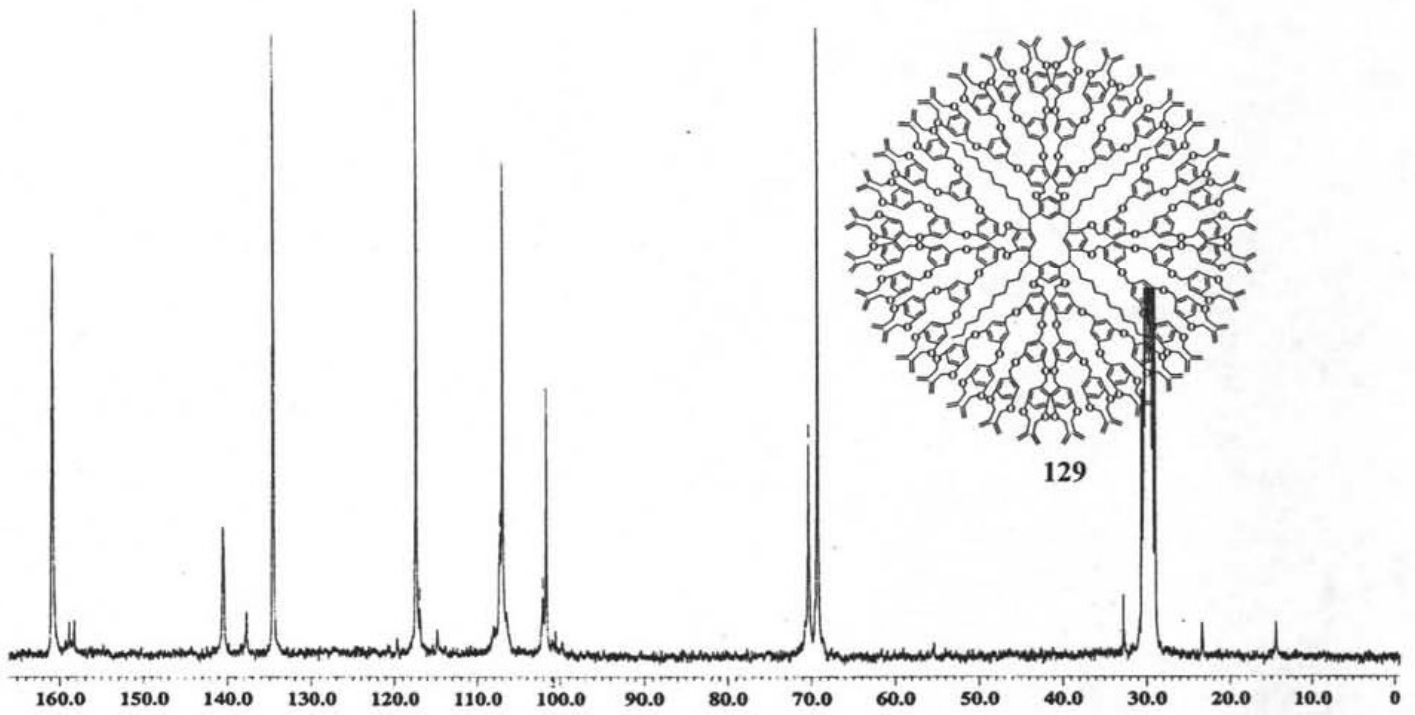
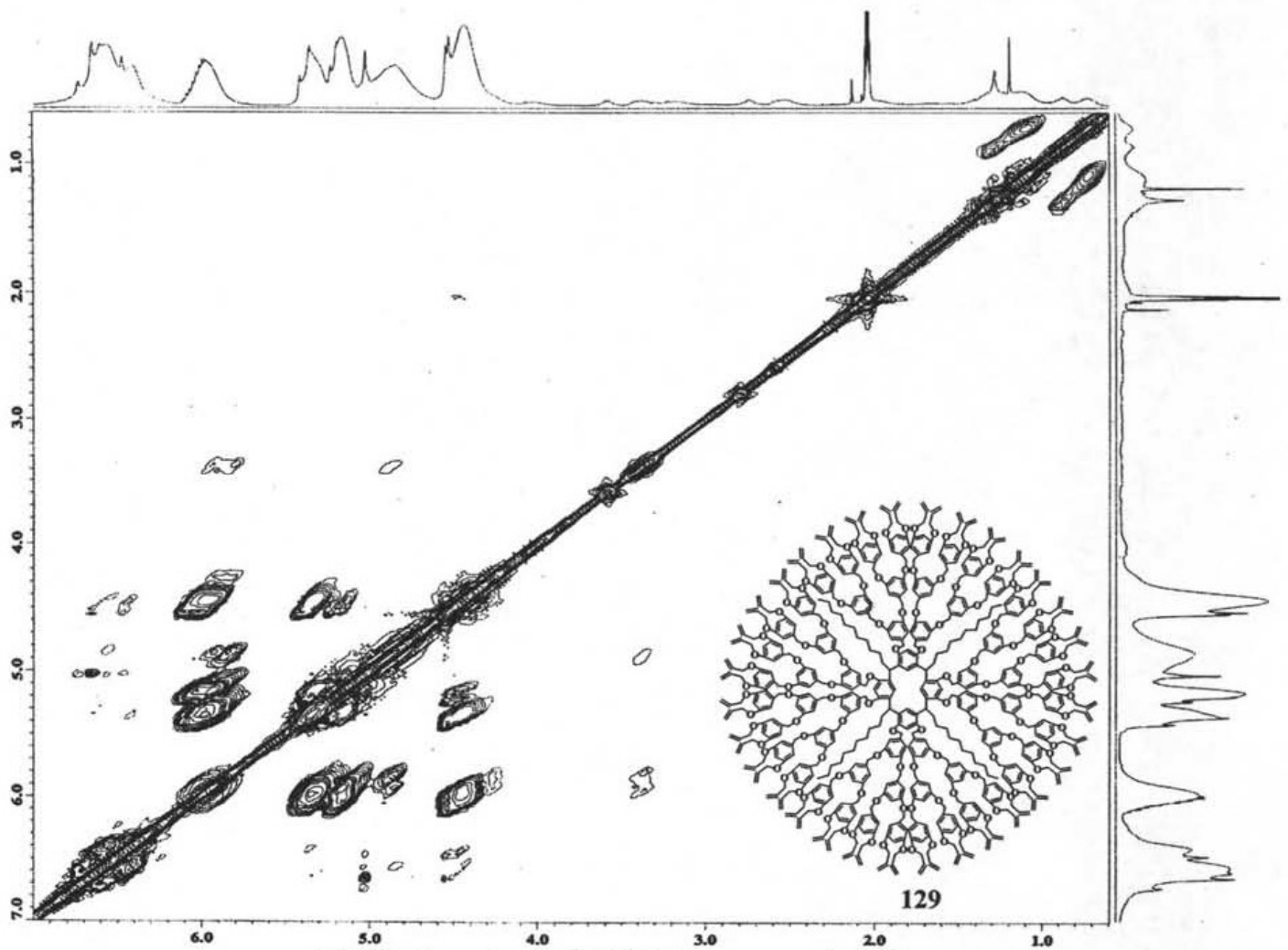
8.7.19. Espectro de UV-Vis del compuesto 128.



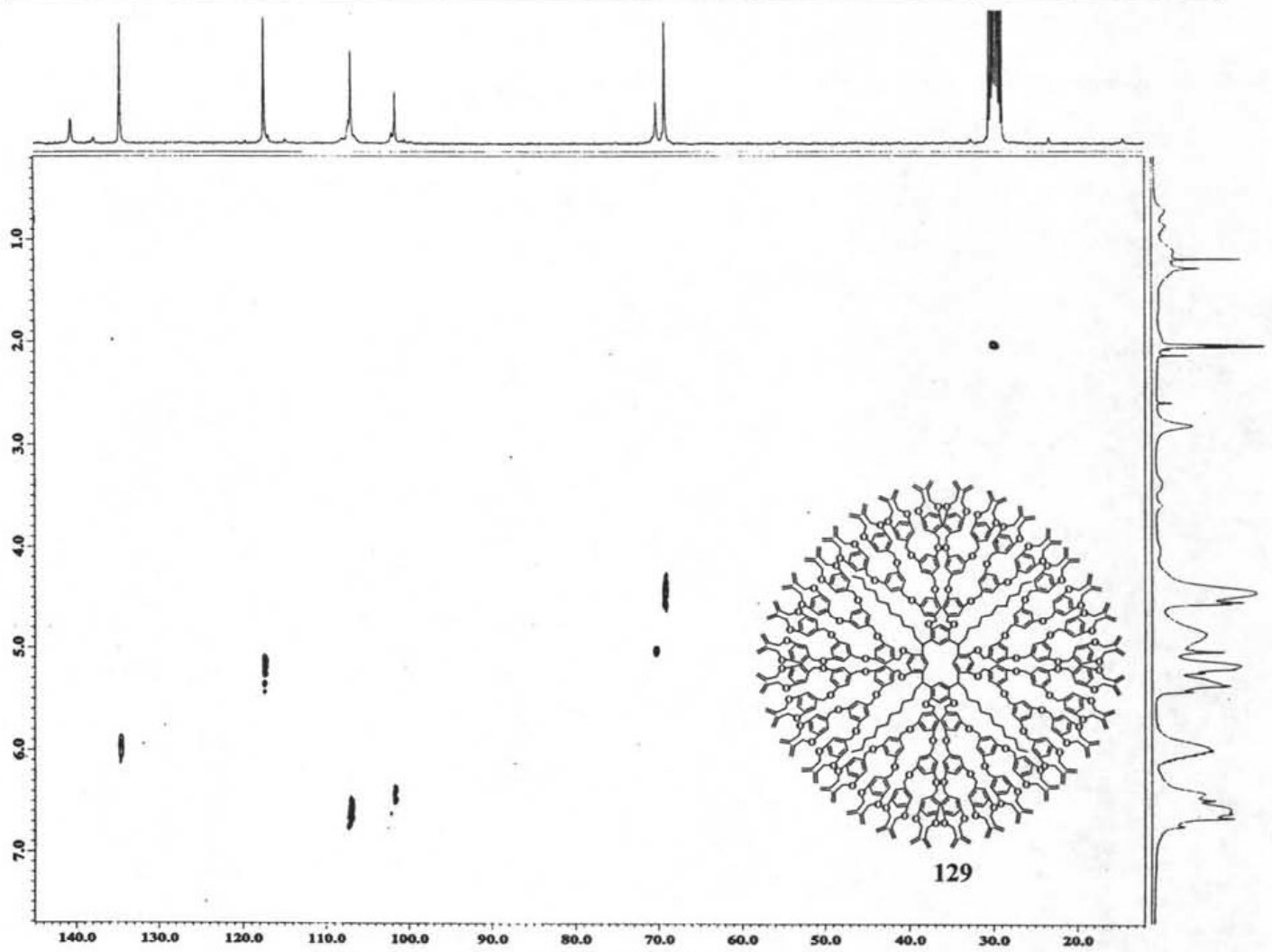
8.7.20. Espectro de Infrarrojo del compuesto 128.



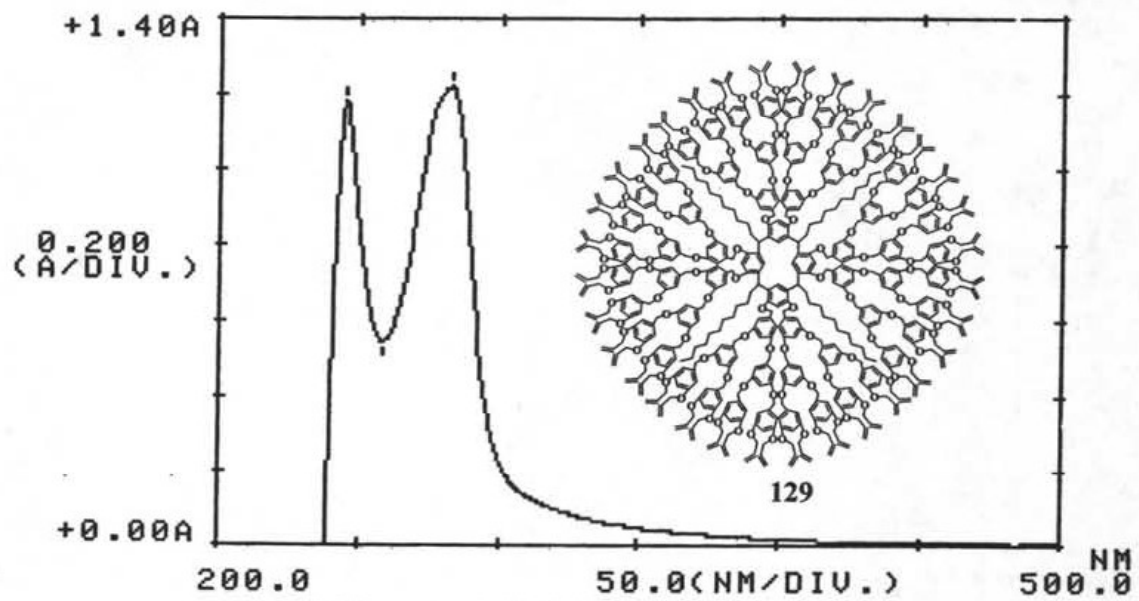
8.7.20. Espectro de Infrarrojo del compuesto 129.

8.7.21. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 129.

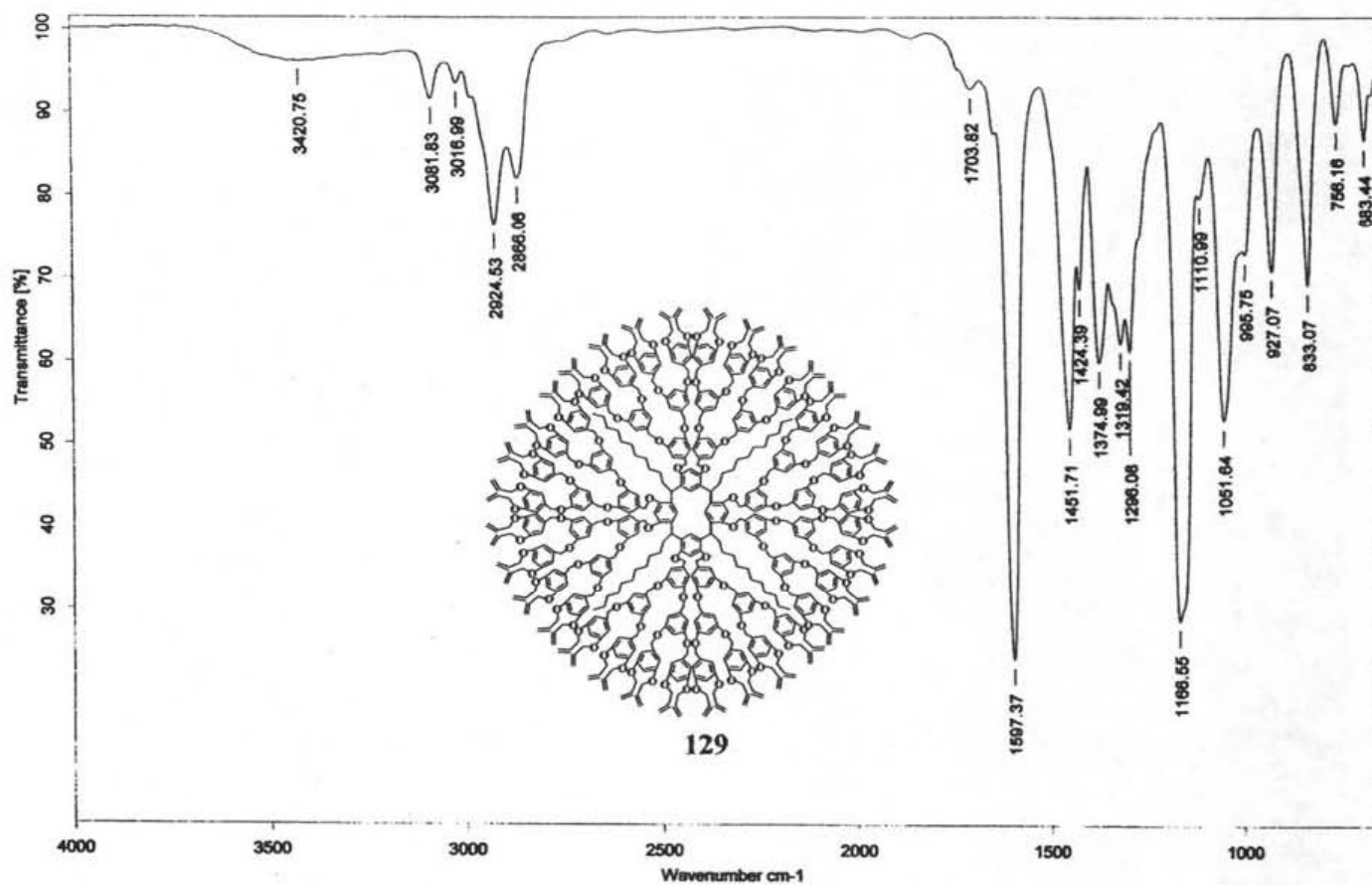
8.7.22. Espectro de COSY del compuesto 129.



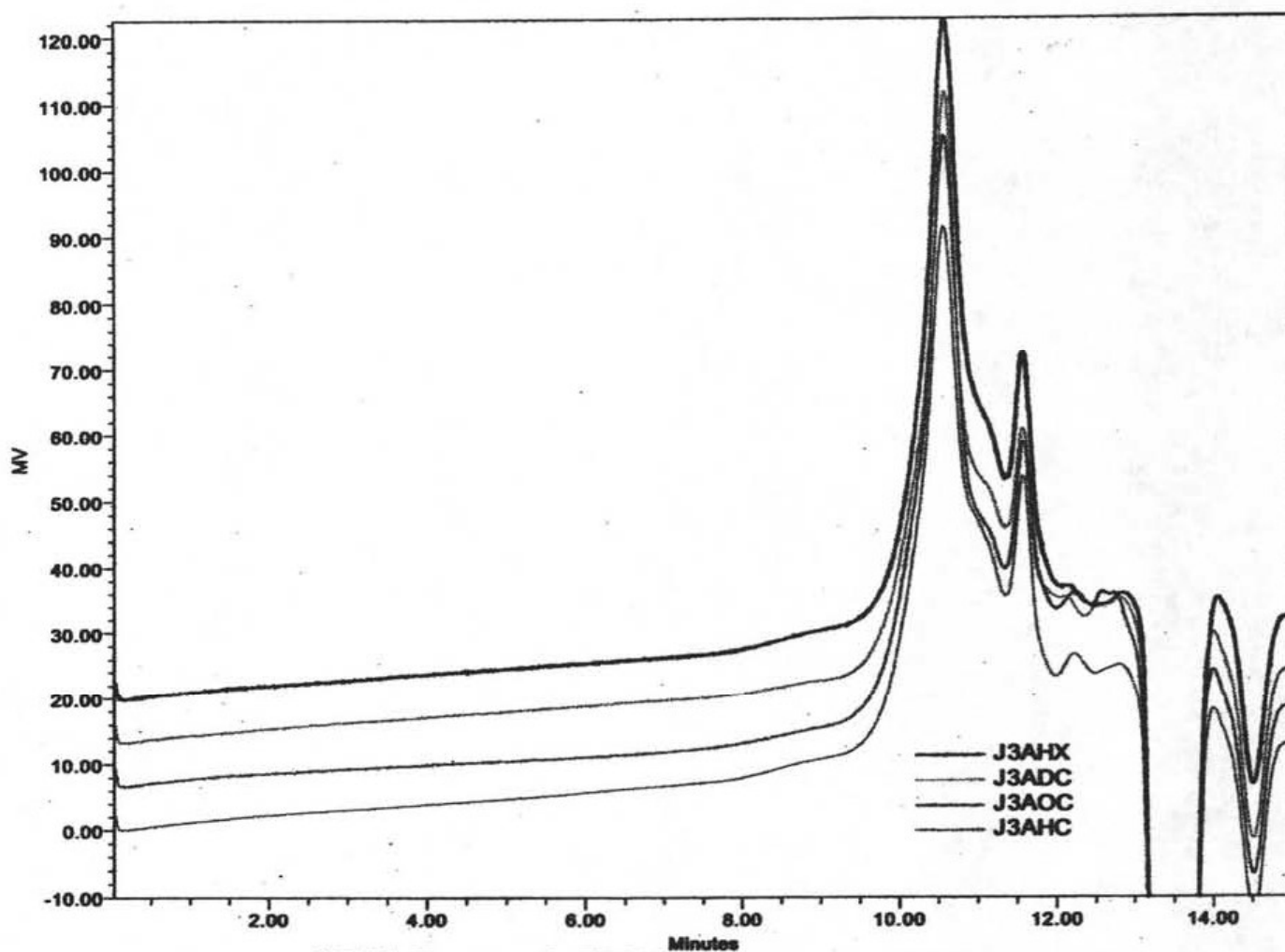
8.7.23. Espectro de HETCOR del compuesto 129.



8.7.24. Espectro de UV-Vis del compuesto 129.

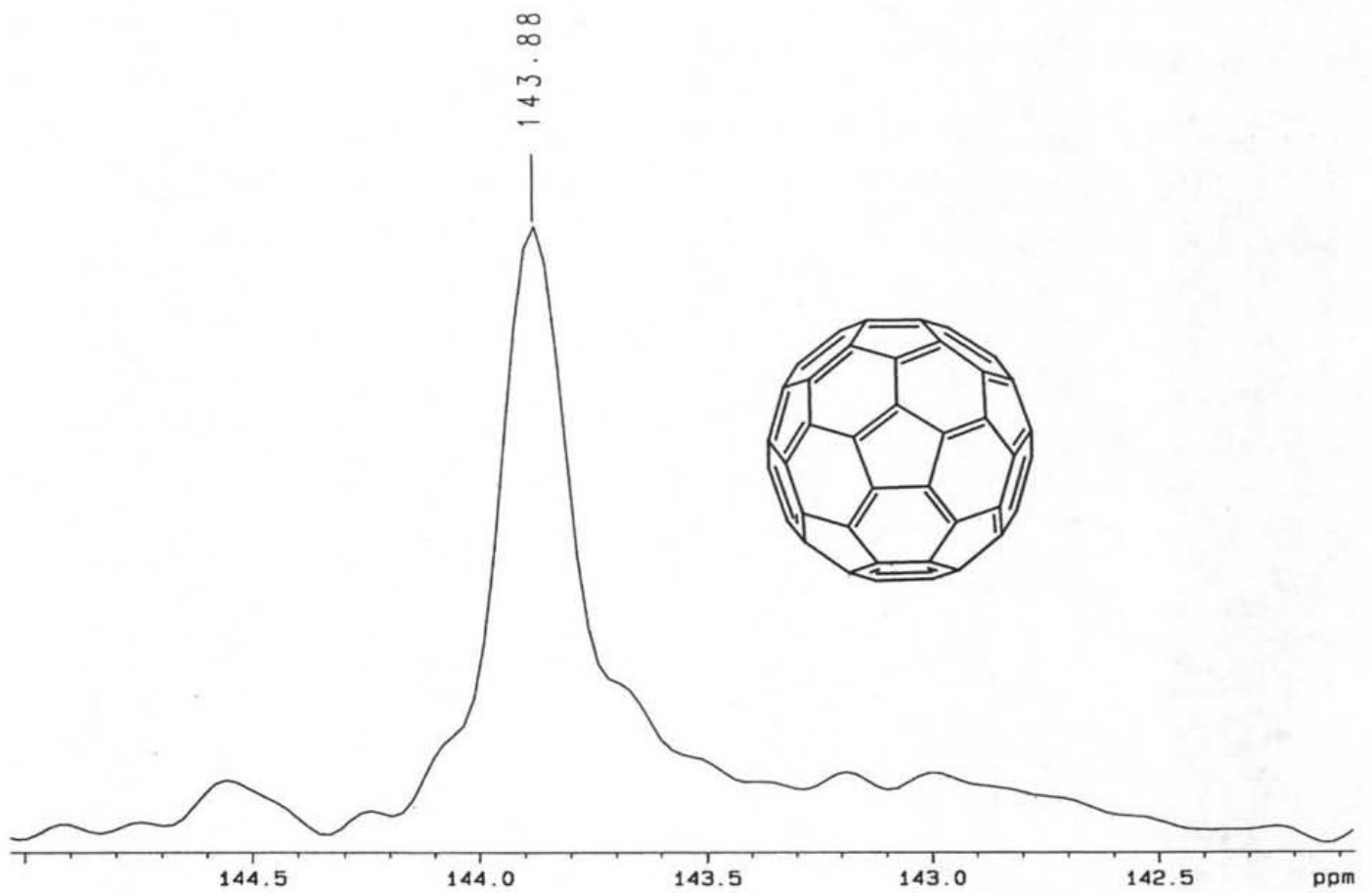
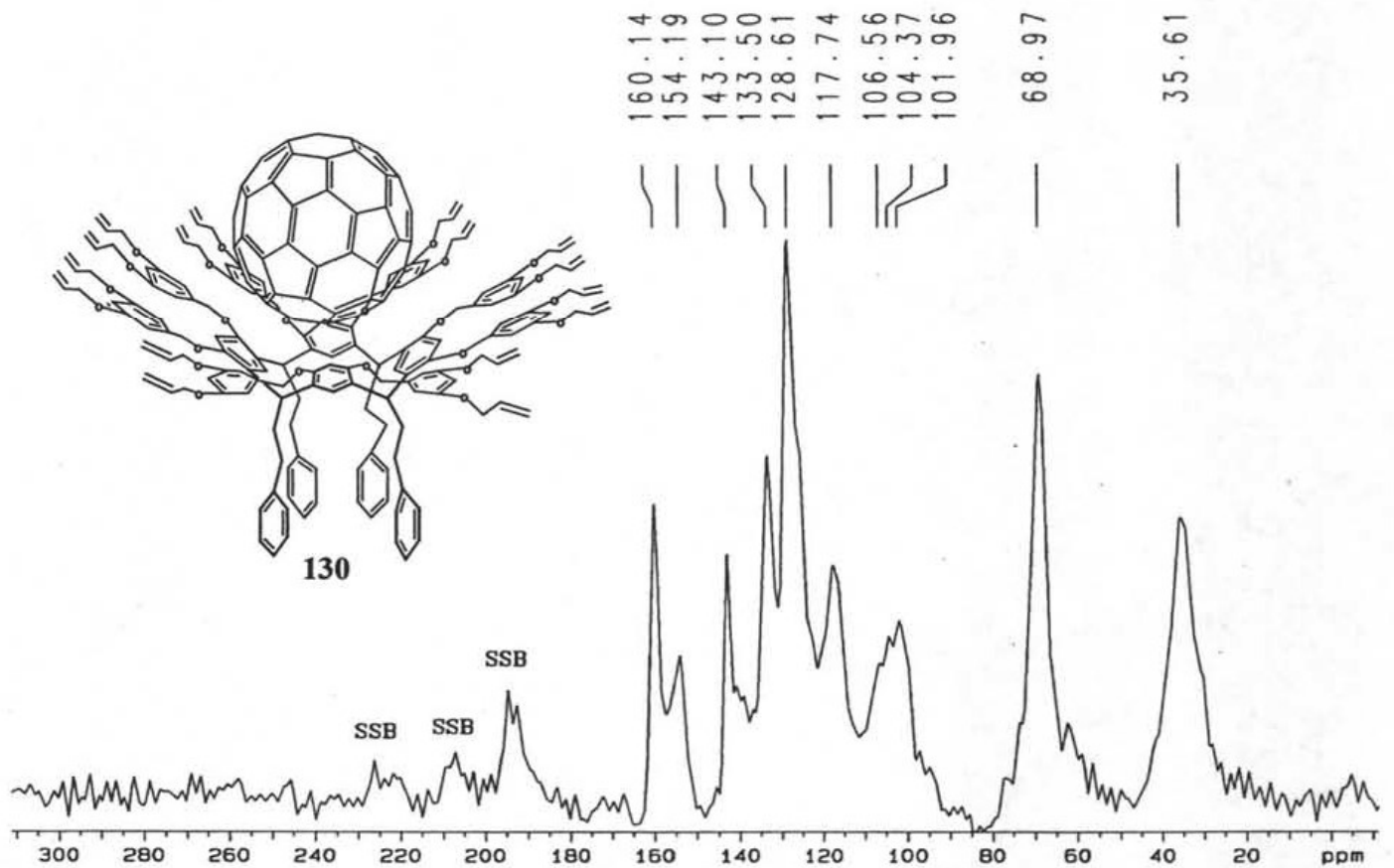


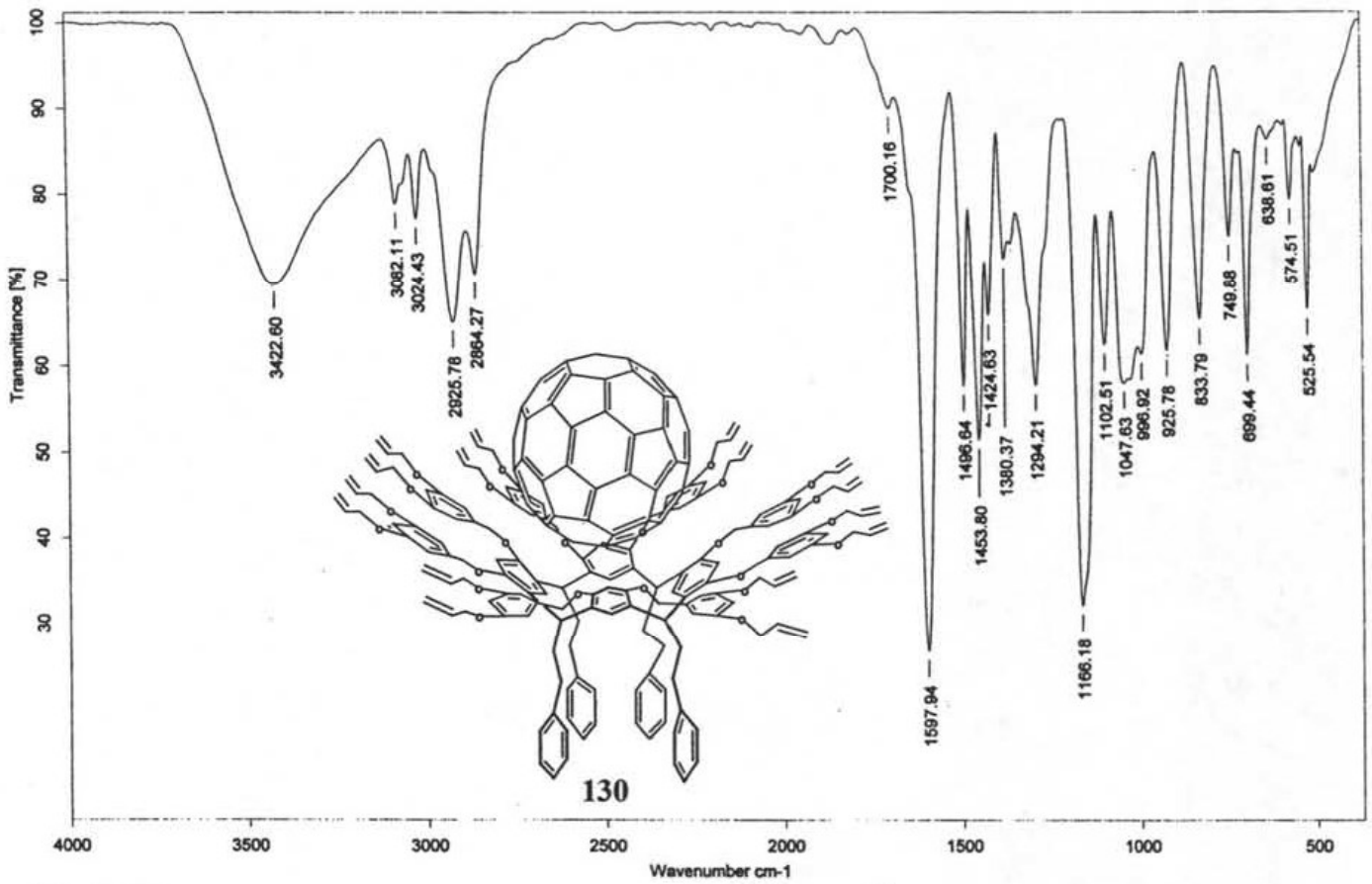
8.7.25. Espectro de Infrarrojo del compuesto 129.



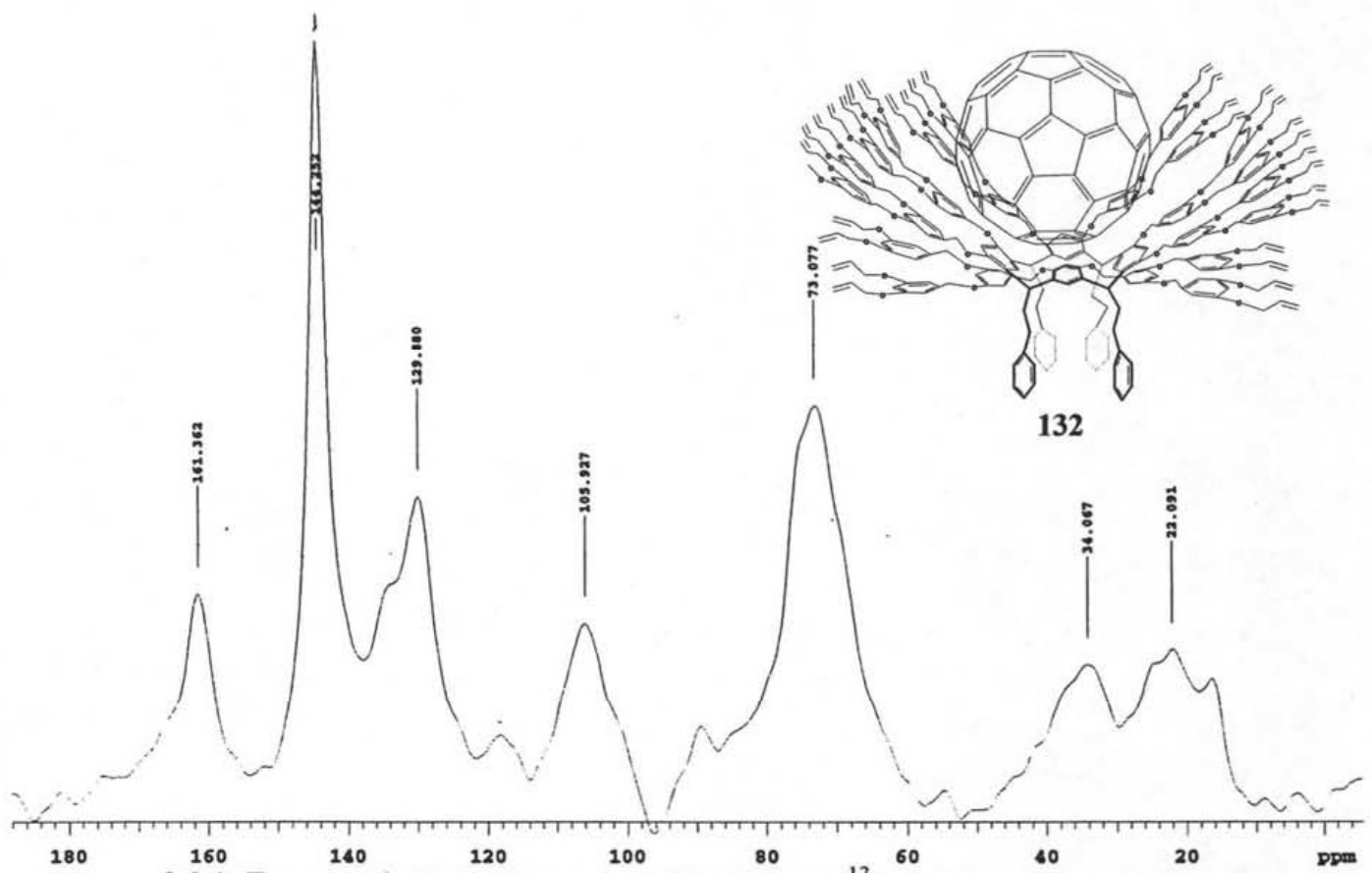
8.7.25. Espectro de GPC de los compuesto 126-129.

## 8.8. Espectros de los Complejos Supramoleculares.

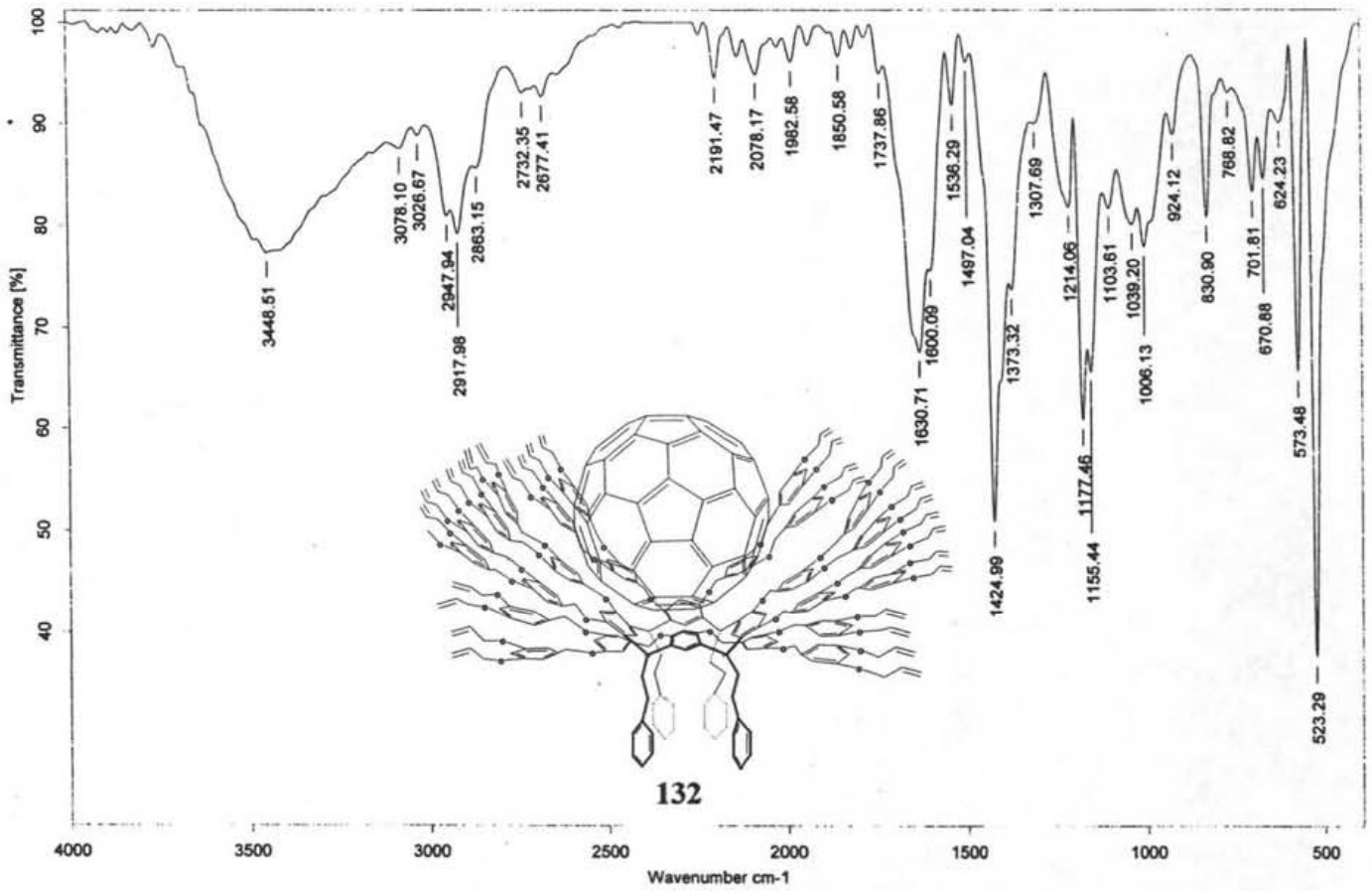
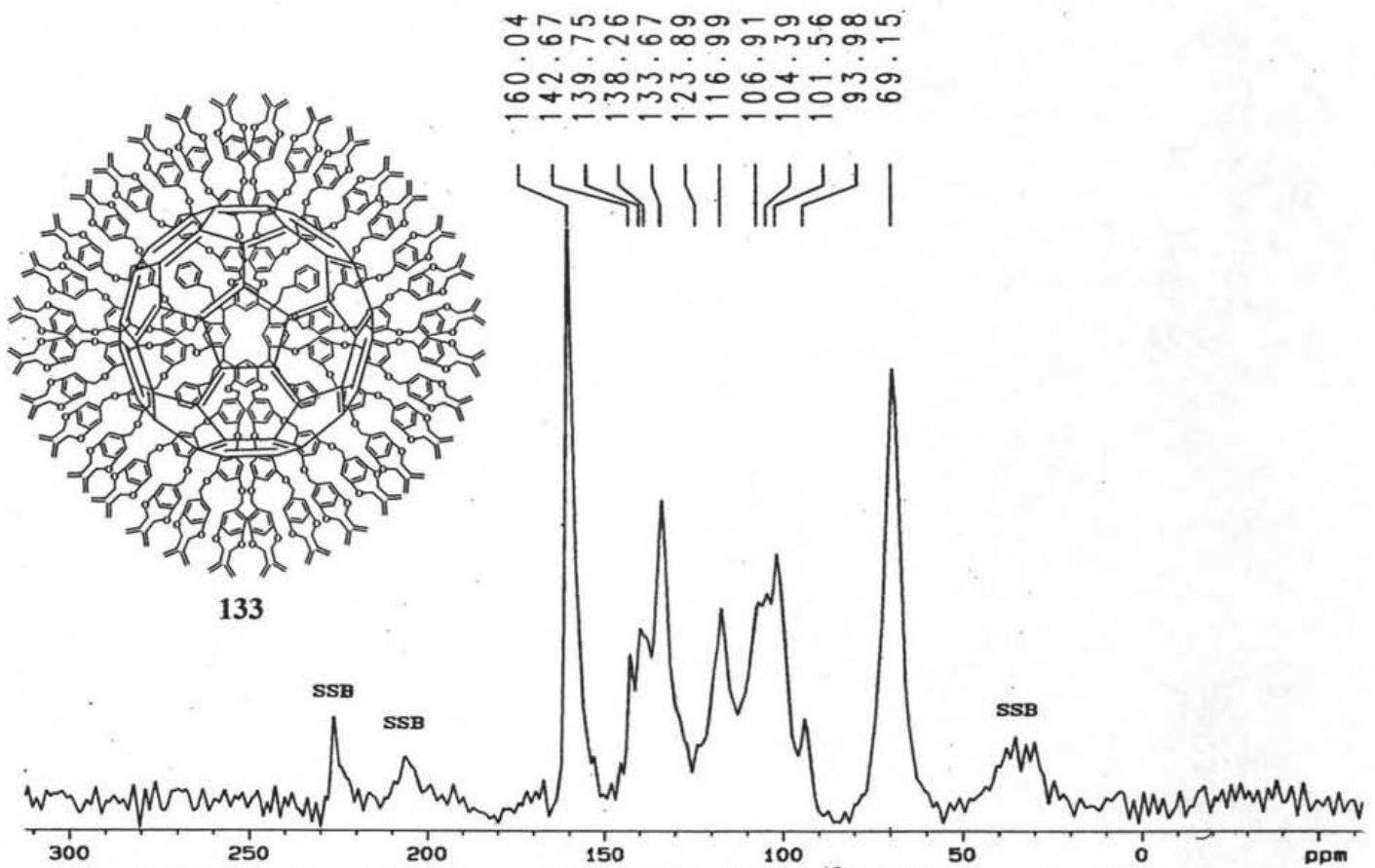
8.8.1. Espectro de RMN en estado sólido CP-Mas  $^{13}\text{C}$  del Fullereno.8.8.1. Espectro de RMN en estado sólido CP-Mas  $^{13}\text{C}$  del Compuesto 130.



8.8.2. Espectro de RMN en estado sólido CP-Mas <sup>13</sup>C del Compuesto 130.



8.8.3. Espectro de RMN en estado sólido CP-Mas <sup>13</sup>C del Compuesto 132.

8.8.4. Espectro de RMN en estado sólido CP-Mas <sup>13</sup>C del Compuesto 132.8.8.5. Espectro de RMN en estado sólido CP-Mas <sup>13</sup>C del Compuesto 133.