

00550



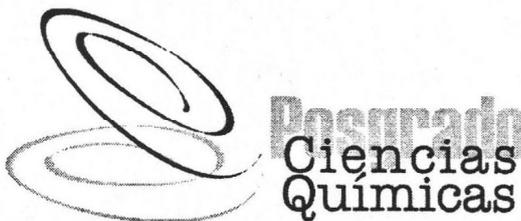
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**SÍNTESIS DE RESORCINAREN-DENDRÍMEROS CON CADENAS ALIFÁTICAS EN LA
PERIFERIA.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ



TUTOR: DR. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA AÑO: 2005

m 347058

Agradecimientos:

- ⊙ DGAPA UNAM: Por el apoyo económico para la realización del proyecto.
- ⊙ CONACyT Beca N° 185485.
- ⊙ Posgrado en Ciencias Químicas.
- ⊙ Dr. Marcos Martínez.
- ⊙ Dr. Manuel Gutiérrez Nava.
- ⊙ Honorable Jurado.
- ⊙ Técnicos académicos del Instituto de Química: Nieves Zavala, Héctor Ríos, Rocío Patiño, Elizabeth Huerta, M. de los A. Peña. Javier Pérez, Luis Velasco y Carmen Márquez.

Lugar de realización de tesis:

Laboratorio 6 edificio C. Instituto de Química. U.N.A.M.

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

NOMBRE: Atarso Ramón García Márquez

FECHA: 22 / JUL / 2005

FIRMA: [Firma]

Índice.

Summary.	1
Introducción.	2
1. Antecedentes.	3
1.1. Ciclofanos.	3
1.2. Calixarenos.	4
1.3. Resorcinarenos.	7
1.3.1. Síntesis y mecanismo.	7
1.3.2. Propiedades físicas.	8
1.3.3. Propiedades conformacionales.	9
1.3.4. Funcionalización de los resorcinarenos.	11
1.3.4.1. Reacción de Mannich y formación de tetrabenzoxazinas	12
1.3.4.2. Formación de complejos con cationes.	13
1.3.4.3. Formación de complejos con moléculas orgánicas.	15
1.3.5. Aplicaciones.	16
1.4. Dendrímeros.	17
1.4.1. Diferencias entre un dendrímero y un polímero hiperramificado	17
1.4.2. Síntesis.	18
1.4.2.1. Método divergente.	19
1.4.2.2. Método convergente.	20
1.4.3. Propiedades físicas.	22
1.4.4. Funcionalización.	24
1.4.5. Aplicaciones.	24
2. Objetivos.	30
3. Hipótesis.	30
4. Experimental.	31
4.1. Equipos.	31
4.2. Reactivos y material	32

4.2.1. Reactivos y material.	32
4.2.2. Especificaciones de los disolventes	33
4.3. Síntesis del dendrón de primera generación.	33
4.3.1. 3,5-dihidroxibenzoato de metilo 41 .	34
4.3.2. 3,5-dipropoxibenzoato de metilo 42 .	35
4.3.3. Alcohol 3,5-dihidroxibencílico 43 .	36
4.3.4. Bromuro de 3,5-dihidroxibencilo 44 .	37
4.4. Síntesis de dendrón de segunda generación.	38
4.4.1. 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)benzoato de metilo 45 .	38
4.4.2. Alcohol 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)bencílico 46 .	39
4.4.3. Bromuro de 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)bencilo 47 .	40
4.5 Síntesis del dendrón de tercera generación.	41
4.5.1. Alcohol 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)benciloxibencílico 48 .	41
4.5.2. Bromuro de 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)benciloxibencilo 49 .	42
4.6. Metodología general para los resorcinarenos.	43
4.6.1. Compuesto 50 .	43
4.6.2. Compuesto 51 .	44
4.6.3. Compuesto 52 .	45
4.6.4. Compuesto 53 .	46
4.7. Metodología general para los dendrímeros de primera generación.	47
4.7.1. Dendrímero 54 .	47
4.7.2. Dendrímero 55 .	49
4.7.3. Dendrímero 56 .	50
4.7.4. Dendrímero 57 .	51
4.8. Metodología general para los dendrímeros de segunda generación.	52
4.8.1. Dendrímero 58 .	52
4.8.2. Dendrímero 59 .	54
4.8.3. Dendrímero 60 .	55
4.8.4. Dendrímero 61 .	56
4.9. Metodología general para los dendrímeros de tercera generación.	57
4.9.1. Dendrímero 62 .	57
4.9.2. Dendrímero 63 .	59

5. Resultados y Discusión.	60
5.1. Ruta Sintética del Dendrón de Primera Generación.	60
5.2. Ruta Sintética del Dendrón de 2ª generación.	67
5.3. Ruta Sintética del Dendrón de 3ª generación.	71
5.4. Resorcinarenos.	75
5.4.1. Síntesis del resorcinareno 50 .	76
5.4.2. Síntesis del resorcinareno 51 .	77
5.4.3. Síntesis del resorcinareno 52 .	78
5.4.4. Síntesis del resorcinareno 53 .	79
5.5. Dendrímeros de Primera Generación.	81
5.5.1. Síntesis del dendrímero 54 .	81
5.5.2. Síntesis del dendrímero 55 .	82
5.5.3. Síntesis del dendrímero 56 .	84
5.5.4. Síntesis del dendrímero 57 .	85
5.6. Dendrímeros de Segunda Generación.	87
5.6.1. Síntesis del dendrímero 58 .	87
5.6.2. Síntesis del dendrímero 59 .	89
5.6.3. Síntesis del dendrímero 60 .	90
5.6.4. Síntesis del dendrímero 61 .	91
5.7. Dendrímeros de Tercera Generación.	95
5.7.1. Síntesis del dendrímero 62 .	89
5.7.2. Síntesis del dendrímero 63 .	90
5.8. Análisis generacional.	99
5.9. Complejos Supramoleculares con fullereno C ₆₀ .	102
5.9.1. Síntesis del complejo C ₆₀ - 54 1:1.	102
5.9.2. Síntesis del complejo C ₆₀ - 58 1.1.	103
Conclusiones.	106
Referencias.	107
Anexo 1: Espectros	112
Anexo 2: Estudios Generacionales en UV-Vis.	150

Introducción.

En los últimos años, una nueva familia de compuestos ha llamado poderosamente la atención de un gran número de investigadores por sus propiedades físicas y químicas. Esta nueva familia de compuestos posee propiedades en común con los polímeros y se denomina dendrímeros. Los dendrímeros son estructuras de una arquitectura altamente ordenada y se diseñan para tener propiedades específicas como materiales fotovoltaicos, luminiscentes, fluorescentes etc. La síntesis de estos nuevos materiales involucra un gran número de etapas de protección y desprotección. En la literatura se han reportado dos metodologías para la síntesis de dendrímeros, la divergente y la convergente; la divergente parte del centro hacia fuera y la convergente de afuera hacia el centro. Esta segunda metodología permite cambiar el centro al final de la ruta sintética, dando la oportunidad de generar nuevos materiales con las más diferentes propiedades. Cuando se tiene un centro con un gran número de centros activos permite la obtención de moléculas de gran tamaño en una sola etapa de síntesis. Macromoléculas cíclicas que presentan ocho grupos hidroxilo capaces de ser funcionalizados son los resorcinarenos. Los resorcinarenos son macromoléculas que presentan una cavidad en su estructura capaz de hospedar moléculas de gran tamaño y han sido objeto de estudio por ser capaces de formar complejos supramoleculares con iones, cationes así como con moléculas neutras.

En el presente trabajo de investigación, se realizó de la síntesis de dendrones de polibencileter y de los resorcinarenos con una conformación específica *rccc*. Los dendrones activos fueron unidos a los resorcinarenos por medio de una reacción de alquilación generándose los resorcinarendendrímeros de primera, segunda y tercera generación. Con base en los resultados obtenidos por RMN de ^1H , ^{13}C , se confirmó que los resorcinarendendrímeros conservan la conformación *rccc* del resorcinareno inicial. Finalmente tomando en consideración la cavidad de éstos resorcinarendendrímeros para hospedar moléculas de gran tamaño, se obtuvieron los complejos supramoleculares entre el resorcinarendendrímero y el fullereno C_{60} , con una relación uno a uno.

Summary.

In the recent years, a new family of compounds has taken importance of a significant number of research groups due to its physical and chemical properties. This new family of compounds possesses properties in common with polymers and they are named dendrimers. Dendrimers are architectonically highly ordered, and are designed to have specific properties as photovoltaic, luminescent and fluorescent materials. The synthesis of these new materials involves a significant numbers of protection and activation steps. On the literature two synthetic methods had been reported: The divergent method (from the center to the outside of the molecule) and the convergent method (from the periphery to the inside of the molecule). The last method allows to functionalize a core molecule to obtain a product with specific properties. When this core molecule has a big number of functional centers, great size molecules can be obtained in a single synthetic step. Cyclic macromolecules that present eight hydroxyl groups useful for functionalization are resorcinarenes. Resorcinarenes are macromolecules that posses a cavity in their structures useful for molecular hosting of large size molecules and had been widely studied because they form supramolecular complexes with both ionic and neutral molecules.

In the present research project, the synthesis of different generations of polybenzylether dendrons and *rccc* conformation resorcinarenes was performed. The dendrons were condensed with the resorcinarenes via alkylation reactions, hence, a new type of compounds: the resorcinarenedendrimers was synthesized. Based on the results obtained by ^1H and ^{13}C NMR, the resorcinarenedendrimers's conformation was the same as their parent resorcinarenes molecule (*rccc*). Finally, considering the size of the cavity of these compounds to allow a large size guest, 2 supramolecular complexes between 2 resorcinarenes and fullerene C_{60} were obtained with 1:1 ratio.

1. Antecedentes.

En 1872, se mezclaron por primera vez el resorcinol y el benzaldehído en presencia de ácido sulfúrico concentrado y al calentar esta mezcla, se obtenía un producto de color rojo. Este producto generó gran interés entre la comunidad científica y se iniciaron una serie de estudios tendientes a definir la estructura de este compuesto. Posteriormente, Niederl y Vogel, realizaron estudios a detalle de este producto proponiendo por primera vez una estructura tetramérica cíclica para este compuesto.⁽²⁾ Finalmente Zinke, dio a conocer una serie de compuestos, productos de la condensación de derivados del fenol y formaldehído, todos con una estructura tetramérica cíclica cuya estructura consistía en anillos aromáticos disustituídos en las posiciones *orto* al grupo hidroxilo por metilenos provenientes de la doble condensación del formaldehído con el anillo fenólico. En la actualidad existen una gran variedad de de compuestos cíclicos, que posteriormente se conocerían como la familia de macrociclos denominada ciclofanos.

1.1. Ciclofanos.

Teniendo como antecedentes los compuestos denominados “ansa” (1), que consistían en un anillo aromático disustituído con una cadena alifática (ver figura 1.1),⁽²⁾ Donald J. Cram sintetizó el [2.2]-paraciclofano (2) el cual se ilustra en una figura 1.2.

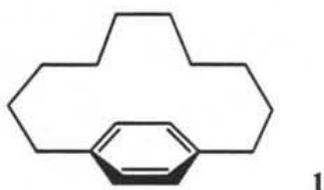


Figura 1.1. compuesto Ansa (1)

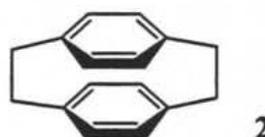


Figura 1.2. [2.2]-paraciclofano (2).

En el nombre de los ciclofanos, los números entre corchetes indican el número de átomos de carbono de la cadena alifática, por lo tanto, el [2.2]-paraciclofano tiene dos cadenas puente de dos átomos cada una.

A partir del compuesto (2) y la subsecuente síntesis de homólogos y análogos, se requirió una clasificación especial dependiendo de sus propiedades físicas y químicas. Este “parteaguas” sintético despertó un vertiginoso interés por su aplicación a sistemas biológicos debido al control estereoquímico de su estructura.^(1a) Algunas moléculas con actividad biológica que se utilizaron para sintetizar ciclofanos son las purinas,^(1b, 1c) las porfirinas y las flavinas.^(1e)

Dependiendo de la conectividad en la que se encuentren las cadenas alifáticas, los ciclofanos se dividen en 3 grupos: ortociclofanos, metaciclofanos y paraciclofanos. Un ejemplo de cada uno se muestra en la figura 1.3.

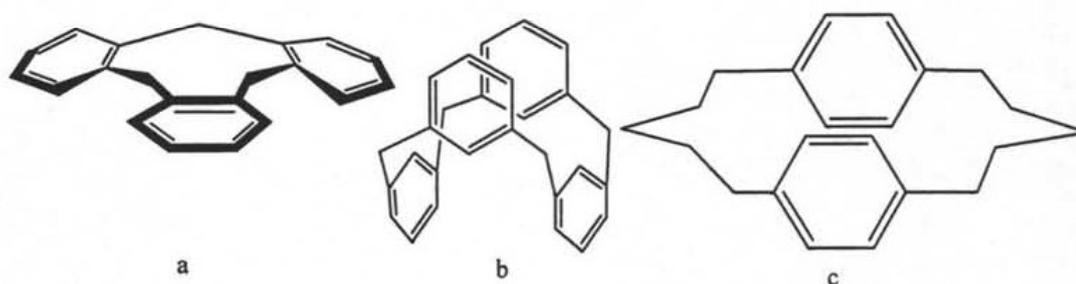


Figura 1.3. Ciclofanos: (a) ortociclofano; (b) metaciclofano; (c) paraciclofano.

Los ciclofanos por su estructura formada por anillos aromáticos unidos por carbonos alifáticos, son la clase más universal de receptores moleculares obtenidos de manera sintética. Debido a la rigidez y organización de sus sitios reactivos, forman complejos supramoleculares mediante la interacción de sus anillos y cuando presentan grupos funcionales son utilizados en reconocimiento molecular y catálisis.^(1a) Algunos ciclofanos, pueden adoptar cierta arquitectura especial como una cavidad o espacio interior la cual es una característica interesante para poder ser un anfitrión adecuado para hospedar moléculas de cierto tamaño. Esta familia, que presenta una cavidad en su estructura y ha sido ampliamente estudiada, es conocida como la de los 1_n metaciclofanos, o calixarenos.

1.2. Calixarenos.

El término calix[n]arenos fue introducido por C. David Gutsche.⁽²⁾ El término calix proviene del griego καλήξ (kalex) que significa vaso o copa. Este nombre comprendió inicialmente a todos los oligómeros obtenidos con la reacción de condensación de formaldehído con fenoles sustituidos en posición *para* al grupo

hidroxilo, haciendo énfasis en el tetrámero, cuya conformación asemeja a la de una copa. Esta conformación (figura 1.4), permite alojar moléculas de menor tamaño dentro del espacio interior del oligómero.



Figura 1.4: Analogía del tetrámero tetra *p*-fenilcalix[4]areno con una copa griega.

En el nombre también se incluye entre corchetes, un número, que indica el número de unidades monoméricas del oligómero, por lo tanto un cálix[n]areno contiene *n* unidades.⁽²⁾

Los calixarenos se dividieron en tres tipos. A continuación se describe brevemente cada tipo de calixarenos y sus características principales:

Calixarenos de tipo I:

Los calixarenos del tipo I comprenden a los 1_n-metaciclofanos, los cuales, no tienen ningún grupo funcional en su estructura⁽⁹⁾ (figura 1.5). La estructura es cíclica y presenta anillos aromáticos unidos por cuatro carbonos alifáticos.

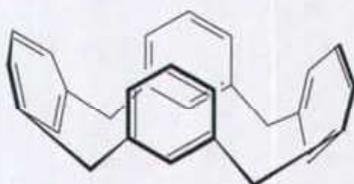


Figura 1.5: Calixareno de tipo I.

Calixarenos de tipo II:

Este grupo de compuestos está formado por los derivados del fenol (calixarenos originales), los cuales son los compuestos más estudiados gracias al trabajo extensivo de los grupos de Gutsche⁽²⁾ y Böhmer,^(2, 9) quienes determinaron, las condiciones óptimas de síntesis. En esta condensación en medio alcalino no sólo se obtiene un único

oligómero. Además del tetrámero (el más conocido) se han obtenido oligómeros más grandes como el pentámero, el hexámero, el heptámero y el octámero. A pesar de este inconveniente, la reacción se puede hacer oligoselectiva a un solo producto cambiando condiciones de reacción como son el tamaño del contraión metálico la base (catalizador), el disolvente, la temperatura y el tipo de atmósfera entre otras.

La orientación de los grupos hidroxilo de las unidades fenólicas, se encuentra en la parte central de la molécula, que en el caso de los oligómeros más pequeños permite puentes de hidrógeno que ayudan a conservar la conformación de copa. Cinco oligómeros de los *para*-*tert*butilcalixarenos del tipo II se ilustran en la figura 1.6.

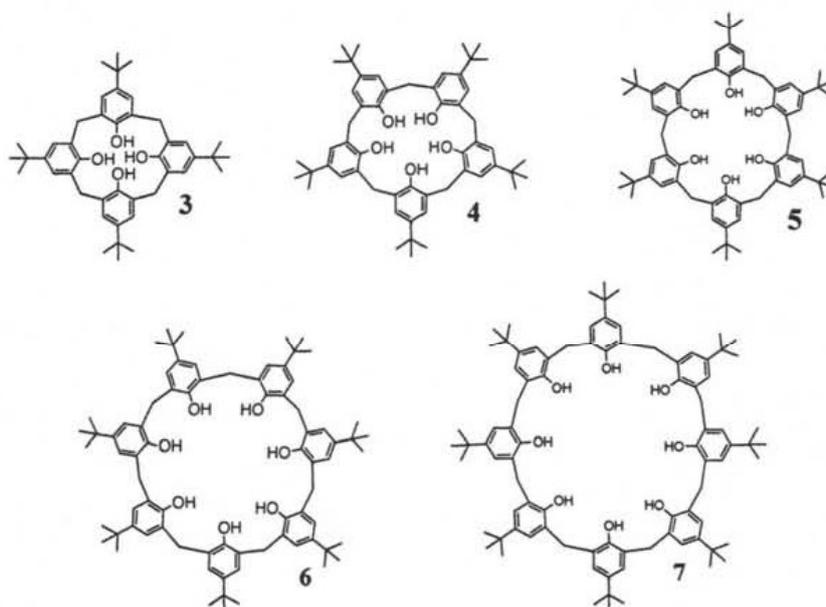


Figura 1.6: Calixarenos de tipo II.

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

Calixarenos de tipo III:

Este tipo comprende a los tetrámeros derivados del resorcinol (1,3-dihidroxibenceno), los cuales también reciben el nombre de resorcinarenos. Análogos a los calixarenos, éstos podrían no considerarse propiamente como tales, ya que las diferencias entre los análogos del tipo II son el número de hidroxilos (4 para un tetrámero de tipo II y 8 para un tetrámero del tipo III) y la orientación que éstos tienen (hacia el centro de la molécula en el tipo II y hacia afuera, en el tipo III). Gracias a la generalización del término, explicado en el tipo I (presentan un esqueleto de 1_n -

metaciclofano), se consideran calixarenos, por lo que su nombre correcto puede ser calix[4]resorcinarenos o resorcin[4]arenos.

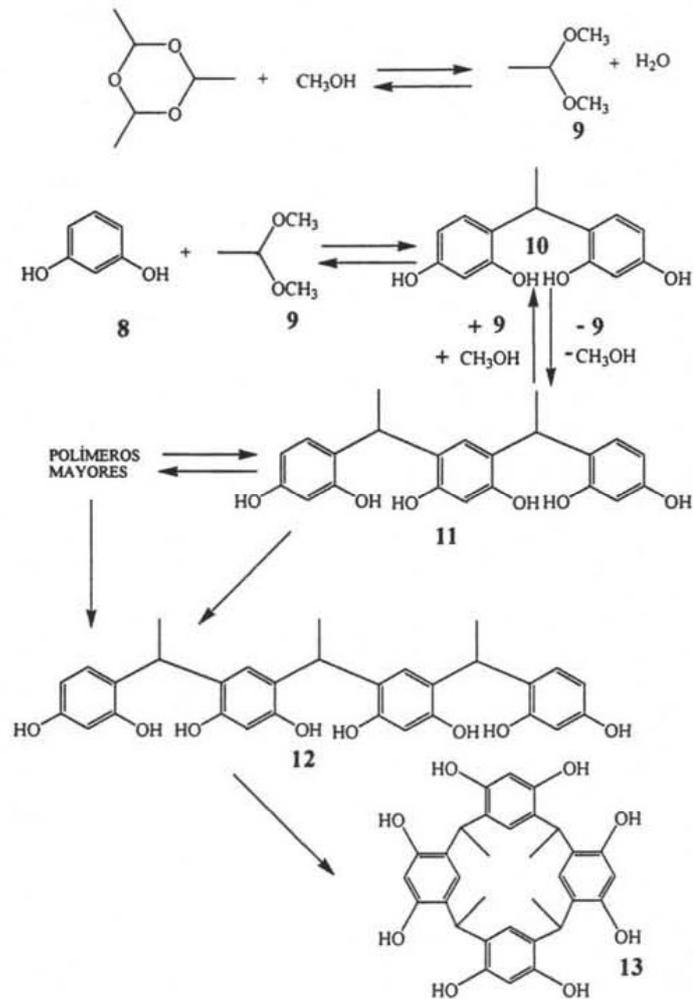
1.3. Resorcinarenos.

Los primeros estudios de este tipo de macrociclos datan de 1872 cuando Adolf von Baeyer⁽³⁾ reportó que al adicionar ácido sulfúrico a una mezcla de resorcinol y benzaldehído se obtenía un producto rojizo. La estructura del producto fue determinada hasta 1968 por Erdman y colaboradores, mediante difracción de rayos X de monocristales.⁽²⁾

1.3.1. Síntesis y mecanismo.

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

El mecanismo de esta reacción de condensación del resorcinol con acetaldehído en metanol como disolvente, fue estudiada por Weinelt y Schneider^(5a) (esquema 1.1), quienes determinaron que, bajo estas condiciones, el electrófilo proviene del acetal del aldehído con el metanol, y no del aldehído, como podría inferirse. Monitoreando cuantitativamente los oligómeros y productos cíclicos formados mediante RMN ¹H, se estableció que la formación del tetrámero cíclico **13** procede vía secuencial con 2 unidades de resorcinol para formar los intermediarios **10-12** u oligómeros mayores con más de cuatro monómeros. Estos oligómeros con más de cuatro unidades, se encuentran en concentraciones mayores al 45% en tiempos de reacción intermedios a la finalización de la reacción, pero su concentración disminuye rápidamente hacia el término de la reacción hasta que la reacción de condensación es reversible bajo las condiciones fijadas. Todos los intermediarios observados mostraron resorcinol y no mostraron metoxietilo, en las posiciones terminales, lo cual concuerda con la labilidad de tales especies en condiciones ácidas. Se ha podido aislar a los dímeros y trímeros lineales, pero los tetrámeros ciclizan tan rápido que no se acumulan en cantidades detectables. Lo anterior se debe a que la estructura del tetrámero se dobla para formar puentes de hidrógeno más fuertes con los hidroxilos de las unidades de resorcinol adyacentes.^(5a)



Esquema 1.1. Mecanismo de la condensación del resorcinol con acetaldehído.

En la literatura, se ha reportado la obtención de pentámeros y hexámeros de los resorcinarenos, utilizando el fullereno C_{60} como “template” o “plantilla” para aumentar el número de unidades monoméricas que forman el resorcinareno.^(5b)

1.3.2. Propiedades físicas.

Los resorcinarenos generalmente tienen puntos de fusión mayores a 300°C y en algunos casos su punto de fusión llega a ser mayor a 400°C . La solubilidad en disolventes estándares es baja, pero ambas propiedades pueden ser modificadas cambiando los grupos sustituyentes.^(2, 20) La estabilidad térmica de esta familia de compuestos, hace difícil el análisis de espectrometría de masas convencionales tanto para éstos como para algunos de sus derivados.⁽⁶⁾ Algunas de las técnicas empleadas son la de ionización por electrospray, (ESI-MS) bombardeo rápido de átomos (FAB) y

la desorción láser asistida por matriz (MALDI-TOF) y desorción de ionización química (DCI).

1.3.3. Propiedades conformacionales:

Las grandes diferencias en los puntos de fusión de resorcinarenos con el mismo peso molecular y estructura, llevó a algunos grupos de investigación a proponer conformaciones distintas para un mismo compuesto, debido a que el carbono alifático puente de los dos anillos aromáticos, permite a la molécula adoptar diferentes conformaciones teniendo así, un esqueleto flexible en el cual, tanto los sustituyentes del carbono alifático puente como la orientación espacial de los anillos aromáticos permiten varias conformaciones.

Los resorcin[4]arenos pueden tener, de acuerdo a sus carbonos puente, cuatro diastereoisómeros posibles. Los cuales se clasifican de la siguiente manera:

Tomando una unidad de resorcinol como referencia, la cual se denomina como *r* se observa la posición de los sustituyentes en los carbonos puente de las unidades vecinas. Si están en la misma orientación con respecto al plano horizontal (ver figura 1.7), se consideran como *cis*, denominándola con la letra *c* y si están del lado opuesto son *trans* y se les asigna la letra *t*. Ahora, considerando que tenemos 3 sustituyentes con 2 posiciones posibles, hay 4 isómeros posibles cuya nomenclatura está dada por la abreviatura de la posición de cada sustituyente. Los isómeros son: el *rccc* (*cis,cis,cis*) el *rcct*, el *rctt* y el *rtct*.⁽⁷⁾

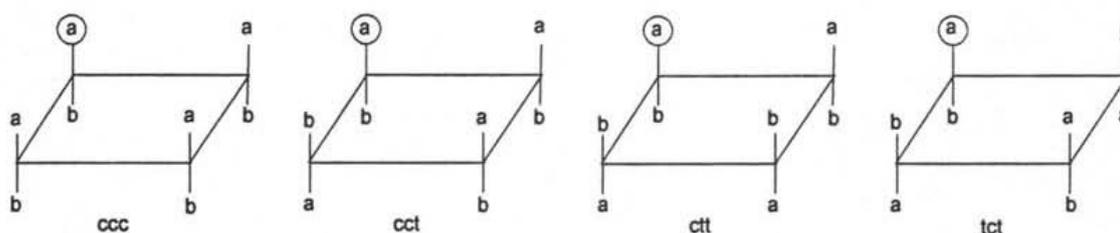


Figura 1.7. Confórmeros de los resorcin[4]arenos.

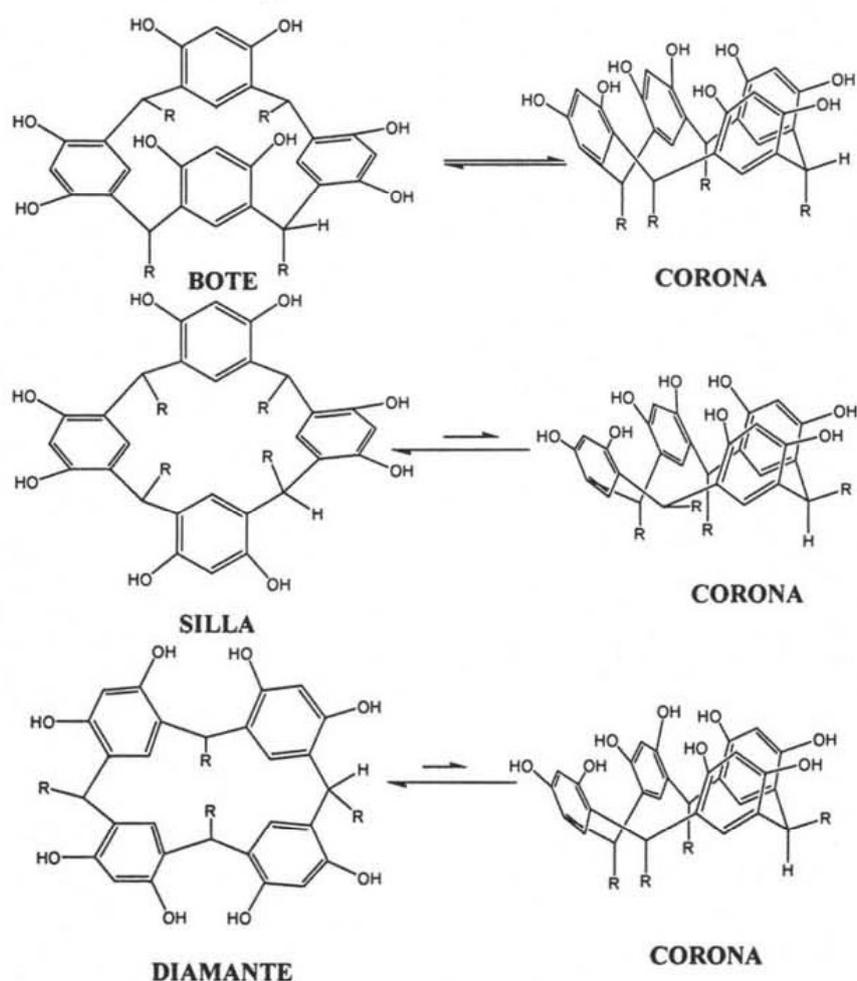
La gran flexibilidad de la molécula, también permite tener diferentes isómeros conformacionales. Abis, L. et al. realizó un estudio sobre el cambio de conformación de resorcinarenos *a-c* utilizando RMN ¹H en disolución en acetona-d₆ y DMSO-d₆.⁽⁸⁾ En ambos disolventes, la conformación bote *a* (*rccc*) está presente sólo en la conformación

de corona, pues no se observa interconversión a otras conformaciones aún a -60°C . De esto se concluyó que la energía de interconversión $a \rightleftharpoons e$ es baja y que el conformero más estable es el de corona.

También se determinó que en acetona d_6 , el conformero de silla (*rcctf*) está en equilibrio con el conformero *f* y el conformero de diamante *c* (*rcctf*) está en equilibrio con el conformero *g*. Sin embargo, predominan las conformaciones de silla *b* y de diamante *c*⁽⁸⁾ (ver esquema 1.2).

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

1. Las conformaciones con el máximo número de puentes de hidrógeno intermoleculares están favorecidas (aunque no todos los posibles se forman debido a interacciones con el disolvente).⁽⁸⁾



Esquema 1.2. Estudio de los isómeros del resorcinareno.

2. Las orientaciones axiales de los sustituyentes están fuertemente favorecidas sobre las posiciones ecuatoriales. En disolventes polares, los grupos sustituyentes axiales interactúan favorablemente unos con otros y la alineación de los cuatro sustituyentes rompe con la estructura del disolvente altamente ordenada, ya que se reducen al mínimo las interacciones entre los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos.⁽⁸⁾ Además, los sustituyentes ecuatoriales interactúan estéricamente con el par electrónico adyacente de los grupos hidroxilo.⁽⁵⁾

En el isómero “bote” **a**, ambos efectos contribuyen a estabilizar esta conformación. En el isómero **b** y **c**, los efectos se oponen, permitiendo la mezcla de conformaciones en la que el isómero corona tiene el máximo número de puentes de hidrógeno a expensas de que uno o dos de los sustituyentes estén en posición ecuatorial.

En un trabajo más reciente,⁽¹¹⁾ los autores diferencian dos isómeros de los resorcinarenos, partiendo de la diferencias vibracionales observadas por infrarrojo y por espectroscopia Raman. Los dos isómeros diferenciados fueron el *rccc* y el *rctt*. El primero de ellos, presentó una interconversión muy rápida entre la conformación de bote y la de corona (ver equilibrio a-e del esquema 1.2), mientras que en el isómero *rctt* no presentó cambios en su estructura (figura 1.8).

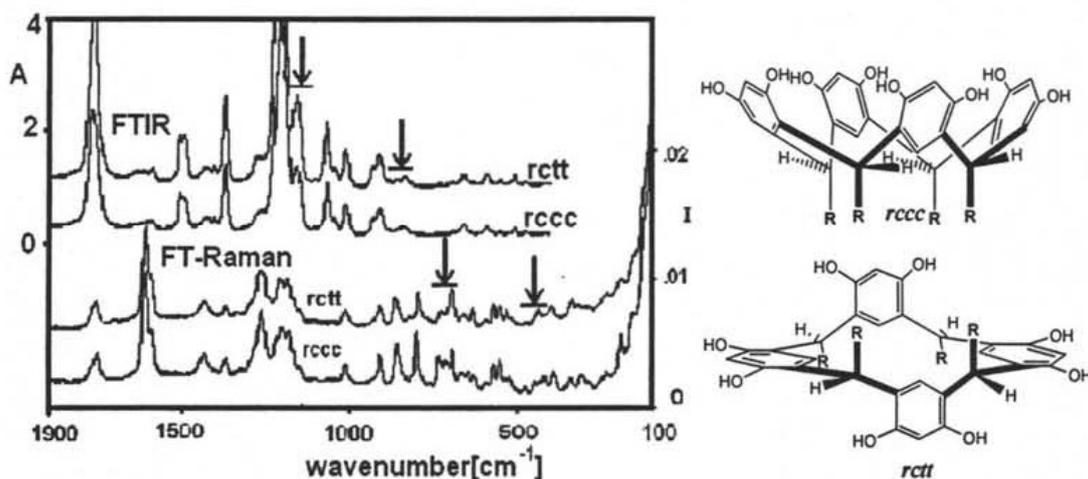


Figura 1.8. Espectros de FTIR y Raman (izq.) de los isómeros *rccc* y *rctt* (der.) R=Ph.

1.3.4. Funcionalización de los resorcinarenos.

Dependiendo del aldehído que se utilice en la síntesis del resorcinareno, se puede obtener uno de los isómeros. Además, se puede favorecer la conformación de corona haciendo reaccionar los grupos hidroxilo para “fijar” los oxígenos de la orilla

superior de la molécula. Esto puede lograrse haciendo reaccionar al resorcinareno con un α,ω -dihalogenuro de alquilo^(2,4,9) en presencia de una base o utilizando un aldehído en medio ácido para formar un acetal.⁽²⁰⁾ El producto obtenido, se denomina cavitando. Un ejemplo de un cavitando y sus vistas lateral y superior se ilustran en la figura 1.9.

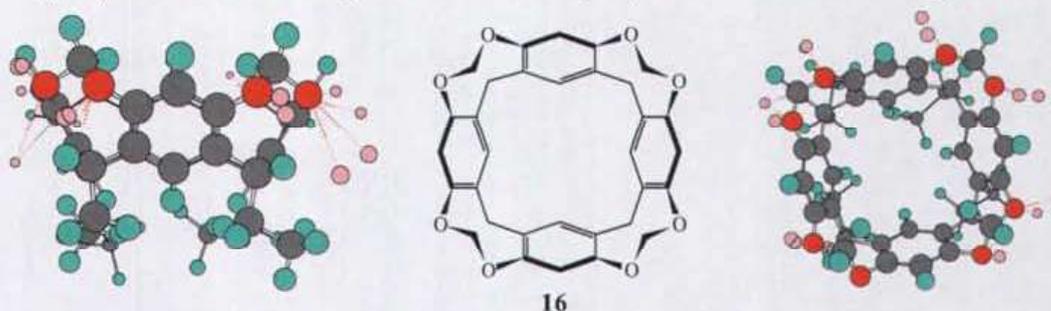


Figura 1.9. Cavitando (16) y sus vistas lateral (izq.) y superior (der.).

Otra reacción empleada para la síntesis de derivados de los resorcinarenos es la de bromación del carbono α a los grupos hidroxilo utilizando N-bromosuccinimida, la cual, por medio de un mecanismo de sustitución electrofílica aromática, se obtiene el derivado bromado correspondiente⁽⁴⁾ (figura 1.10).

Este derivado sirve como materia prima para otras funcionalizaciones y las siguientes reacciones toman lugar exclusivamente en las cuatro posiciones *orto* a los grupos hidroxilo sin afectar otras posiciones en la molécula.⁽¹⁰⁾

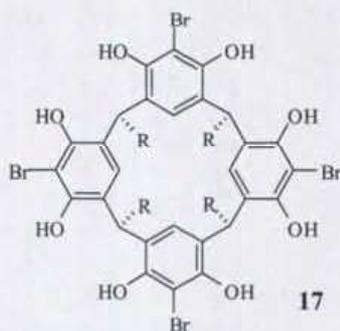


Figura 1.10. Derivado bromado (17).

1.3.4.1. Reacción de Mannich y formación de tetrabenzoxazinas.

La reacción de Mannich consiste en la condensación de un compuesto carbonílico no enolizable y amoníaco o aminas primarias o secundarias para dar productos aminometilados, denominados bases de Mannich. La primera referencia de esta reacción data de 1912.^(12a) Si el resorcinareno se hace reaccionar con una amina

primaria y un exceso de formaldehído en medio ácido, se forman 4 anillos 1,3-benzoxazínicos. Si se utiliza como materia prima un resorcinareno con conformación de corona, el producto obtenido tiene una simetría C_{4v} con los cuatro anillos benzoxazínicos en la misma dirección^(12b-d) como se ilustra en la figura 1.11. Esta selectividad es atribuida a la asistencia de puentes de hidrógeno formados entre el oxígeno del anillo benzoxazínico (oxígeno aceptor de H) y un protón del grupo hidroxilo (donador de H) del anillo aromático vecino.^(12b) Además de ser una reacción estereoselectiva, la hidrólisis de los anillos benzoxazínicos permite funcionalizar más a la molécula y formar otras estructuras como carcerandos o, si el objetivo es la obtención de un derivado con una cavidad de mayor tamaño que la de un resorcinareno para formar complejos con moléculas como el fullereno C_{60} .^(12d)

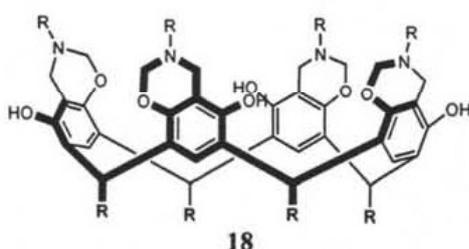


Figura 1.11. tetrabenzoxazinresorcinareno (18).

1.3.4.2. Formación de complejos con cationes.

Los resorcinarenos son altamente solubles en disoluciones acuosas alcalinas debido a la desprotonación de sus grupos hidroxilo. Utilizando titulaciones potenciométricas se ha demostrado que el valor de pK_a para la primera desprotonación es menor en dos unidades con respecto al resorcinol, mientras que el último de los protones sólo puede ser removido por bases fuertes como etóxido de sodio. La estabilidad del catión tetrafenolato es el resultado de la disposición geométrica ideal del arreglo $O-H\cdots O$ y la posibilidad de deslocalización de las cargas negativas, lo que la permite formar complejos muy estables con cationes de tetraalquilamonio^(4, 13) (figura 1.12).



Figura 1.12. El tetraanión (izq) y su complejo con una sal de tetraalquilamonio (der.).

Derivatizando los resorcinarenos, mediante la obtención de derivados con grupos amino, hidroxilo o carboxilo, es posible la formación de dímeros y hexámeros⁽¹⁹⁾, Estos oligómeros pueden acomplejar moléculas de gran tamaño. La inclusión de una o más moléculas huéspedes dentro de la cavidad de estos oligómeros es un fenómeno denominado “carcerismo”. Dentro de las moléculas huéspedes reportadas están el tetrametilamonio⁽¹³⁾ el catión tropilio⁽¹⁴⁾ y esteroides.^(20a) La formación de estos complejos tipo “cárcel” (figuras 1.13 y 1.14), así como la formación de complejos con cavitandos depende en la mayoría de los casos, de las interacciones supramoleculares^(14-16, 18, 19) de los anfitriones o el medio en el que se encuentren.⁽¹⁸⁾

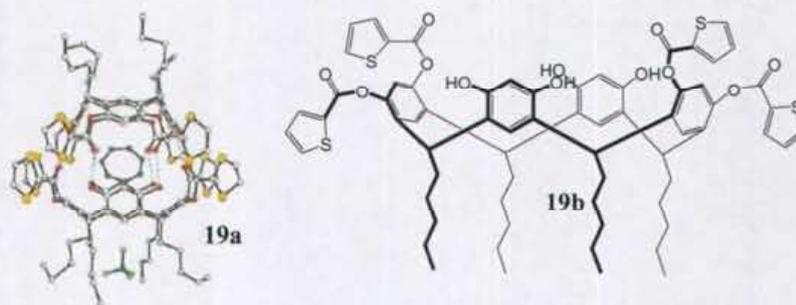


Fig. 1.13. Difracción de rayos X del complejo 19a, dímero del compuesto 19b.

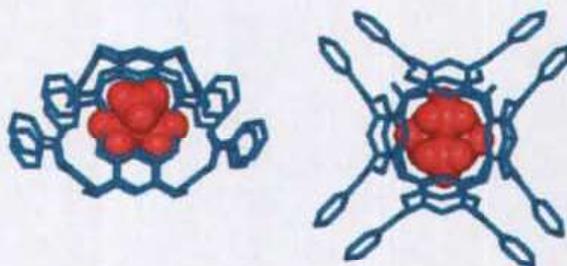
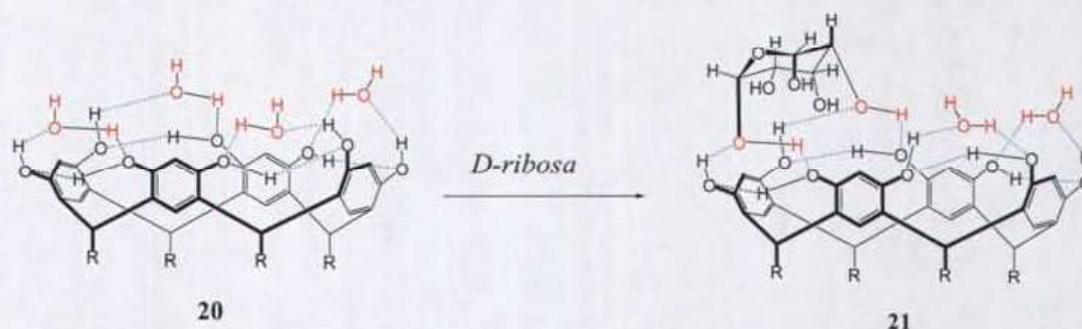


Fig. 1.14. Modelos computacionales de un complejo de un catión tetrametilamonio, vista lateral (izq.) y vista superior (der.)

1.3.4.3. Formación de complejos con moléculas orgánicas.

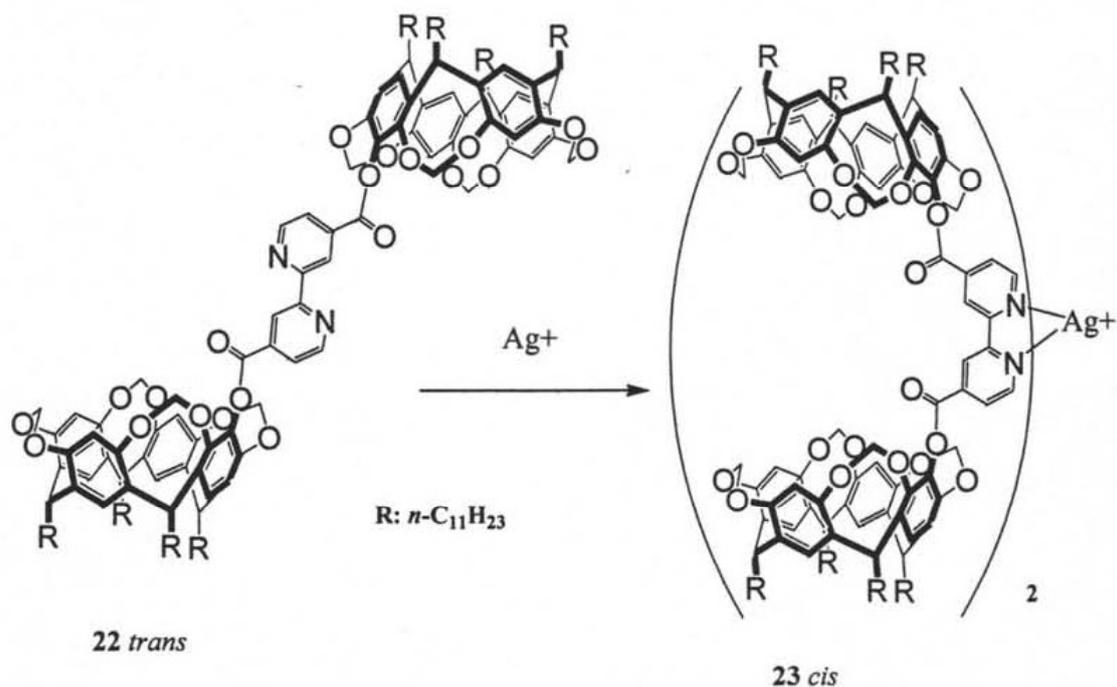
La presencia de ocho grupos hidroxilo en la molécula de los resorcinarenos hace que estas moléculas sean capaces de complejar moléculas orgánicas que contengan sustituyentes polares. Los resorcinarenos con cadenas alquílicas largas ($C_{11}H_{23}$) sobre el carbono puente, son solubles en disolventes orgánicos no polares (CCl_4 y $CHCl_3$). Esta solubilidad ha permitido al resorcinareno formar complejos supramoleculares con moléculas orgánicas solubles en agua. El complejo formado, tiene una gran afinidad por el disolvente orgánico por lo cual, es un aditivo óptimo para extracciones de moléculas en condiciones bifásicas.

Un ejemplo es la extracción de D-ribosa con una concentración 5.5 M en agua mediante la adición de una disolución del resorcinareno en CCl_4 ⁽⁴⁾ (esquema 1.3).



Esquema 1.3. Reacción de complejación con D- ribosa.

Otro caso singular de formación de complejos de los derivados de los resorcinarenos es el estudiado por Lützen et. al.⁽²¹⁾ el cual consiste en la complejación selectiva del adamantilcarboxilato de adamantilo utilizando como molécula anfitrión un bis cavitando. La estabilidad de formación del complejo entre el adamantilcarboxilato de adamantilo, y el biscavitando se debe a la fijación de la conformación de la biperidina que une las dos mitades del biscavitando mediante la formación de un complejo tetraédrico de coordinación con el catión Ag^+ , el cual, conserva la conformación *cis* de los nitrógenos de las biperidinas en el biscavitando. El cambio conformacional de la molécula huésped se ilustra en el esquema 1.4. La formación del complejo, se comprobó utilizando resonancia nuclear magnética de protón de difusión.



Esquema 1.4. Cambio conformacional del biscavitando.

Además de funcionalizar a los resorcinarenos para obtener anfitriones, también se han hecho algunos estudios de complementariedad molecular mediante estudios de dinámica molecular⁽²²⁾ para contribuir a la formación de complejos y establecer un modelo más formal de selectividad del anfitrión, estabilidad del complejo y orientación del huésped.

1.3.5. Aplicaciones.

Debido al impacto que han tenido los resorcinarenos, por presentar una cavidad de tamaño considerable y una gran versatilidad en cuanto a la funcionalización de los anillos aromáticos, los grupos hidroxilo y los sustituyentes en los carbonos puente, son de gran interés para aplicaciones, como plantillas (templates) para síntesis de macrociclos de mayor tamaño^(20b) detectores de carbohidratos^(23, 24) como el derivado con boratos para acomplejar un carbohidrato (figura 1.15), reconocimiento molecular,⁽²⁵⁻²⁹⁾ fotoresistores y materiales fotoresponsivos,^(30, 31) bloques de

construcción para nanoestructuras,⁽³²⁾ recubrimientos de electrodos,⁽³³⁾ cromatografía,^(34,35) entre otras.

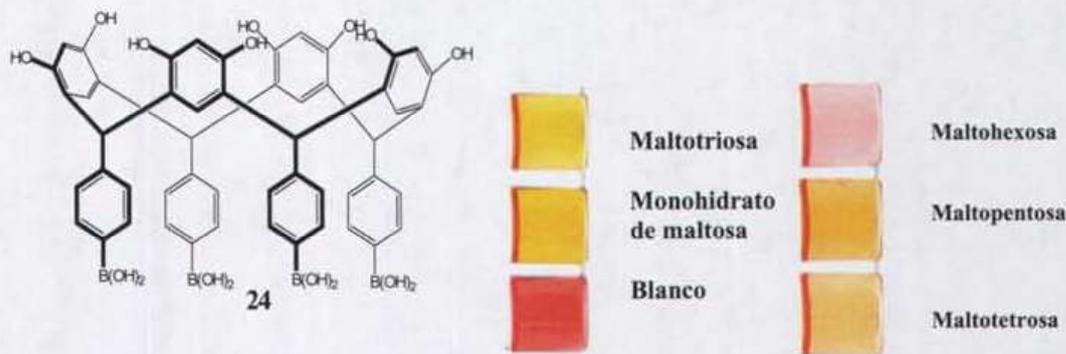


Figura 1.15. Detección colorimétrica del complejo entre el resorcinareno funcionalizado (izq.) y el carbohidrato indicado a la derecha de la celda.⁽²⁴⁾

1.4. Dendrimeros.

En los últimos años, una nueva familia de macromoléculas ha llamado la atención de un gran número de investigadores no sólo por sus propiedades físicas y químicas, sino también por la forma en que se diseñan, ya que su síntesis involucra un gran número de etapas de protección y activación. Esta nueva familia de macromoléculas posee propiedades en común con los polímeros. Este tipo de macromoléculas se denomina dendrimeros. Su nombre proviene de las palabras griegas *dendros* (árbol) y *meros* (parte).⁽³⁷⁾

1.4.1. Diferencias entre dendrimeros y un polímero hiperramificado:

Un polímero ramificado es el producto de un procedimiento iterativo de polimerización, el cual tiene una arquitectura irregular y varios puntos de ramificación incompletos a lo largo de su estructura.⁽³⁸⁾

Por el contrario, si se fija como objetivo el obtener compuestos con una estructura definida, manteniendo en cada etapa un estricto control sobre el producto que se desea obtener el producto obtenido es un dendrimer, el cual tiene una estructura ordenada, globular, ramificada regularmente y sintetizado por etapas. Los dendrimeros presentan tres regiones arquitectónicas importantes: (1) la unidad central o núcleo, (2) capas de unidades repetidas emanantes de la unidad central y (3) el grupo de unidades

repetidas de la capa exterior. Enfatizando en estas marcadas diferencias, los dendrímeros se diferencian de los polímeros hiperramificados por su perfección estructural.⁽³⁸⁾ (ver figura 1.16).

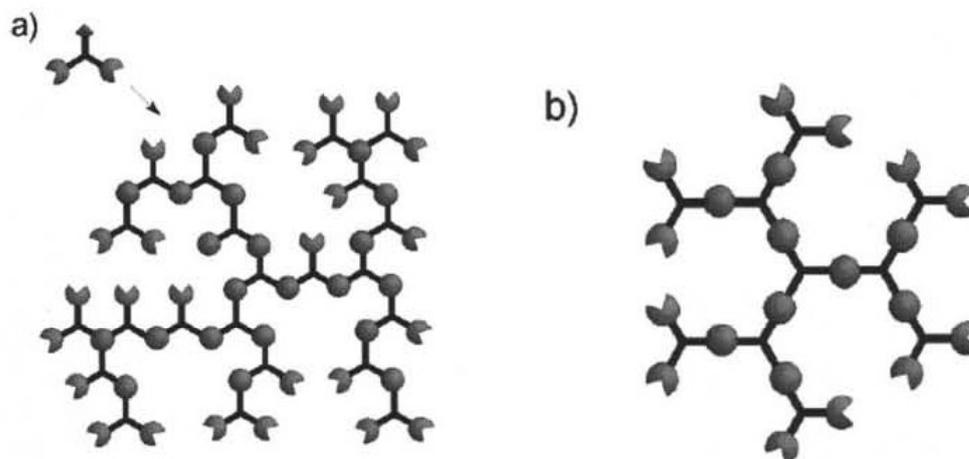


Figura 1.16. a) Polímero ramificado; b) Dendrímtero.

1.6.2. Síntesis

La síntesis de la primera familia de estos compuestos fue realizada por Tomalia et. al. entre 1984 y 1985.⁽³⁷⁻⁴⁰⁾ La síntesis inició con una adición de Michael a una molécula base de amoníaco y tres moléculas de acrilato de metilo, seguido de una aminación exhaustiva del aducto triéster utilizando un exceso de etilendiamina. Este proceso que genera una molécula con tres grupos amino terminales, cada uno con dos sitios posibles de sustitución (figura 1.17).

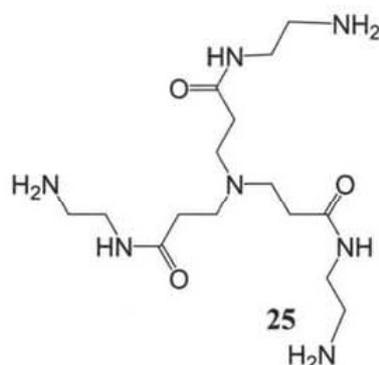
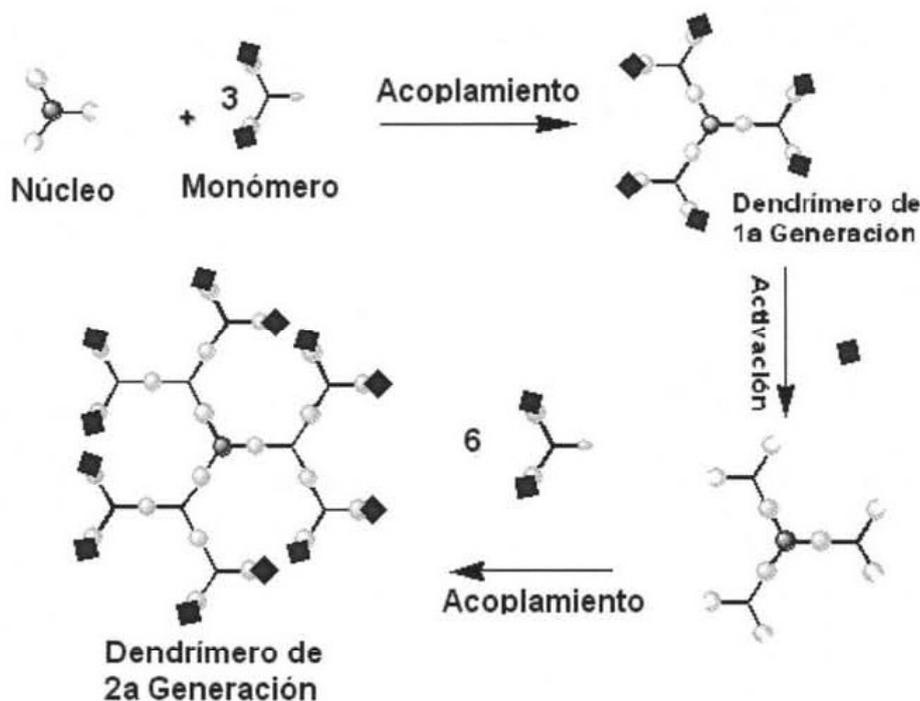


Figura 1.17: Dendrímtero con un nitrógeno como unidad central.

Para entrar más a detalle en la síntesis de dendrímeros, las estrategias sintéticas se encuentran divididas en dos grupos. En algunos casos, una es complementaria de la otra. Una breve descripción de cada método de síntesis se explica a continuación.

1.4.2.1. Método divergente:

Tomalia^(39, 40) y Vögtle, propusieron una nueva estrategia sintética iniciando la síntesis con una molécula denominada base a partir de la cual se adicionan otras moléculas que permiten el crecimiento uniforme hacia el exterior.^(37, 38, 41)



Esquema 1.5. Método divergente

La ruta sintética (esquema 1.5) consiste en la sucesión alternada de 2 pasos: la activación y el acoplamiento. La reacción de las partes funcionales con el grupo reactivo complementario del monómero introduce un nuevo punto de ramificación latente en cada sitio de acoplamiento, que resulta en un incremento del número de funcionalidades periféricas. Las funcionalidades de la periferia de cada monómero están diseñadas para ser inertes y prevenir una hiperramificación sin control. Seguido de este paso de reacción, los grupos periféricos del monómero pueden activarse para obtener una nueva capa de grupos reactivos capaces de acoplarse a otros monómeros. Este último paso se denomina el paso de acoplamiento.

Este método es sin duda el más adecuado para la síntesis de dendrímeros en grandes cantidades, pero tiene las siguientes desventajas: Al aumentar la generación, la probabilidad de obtener un producto de funcionalización incompleta aumenta exponencialmente. Esta cantidad de moléculas “imperfectas” son inseparables del dendrímero debido a que tienen casi las mismas polaridades, volúmenes hidrodinámicos y tamaños. Esto resalta el riguroso control que se debe tener para prevenir la obtención de los productos no deseados.

A pesar de éstas desventajas, dendrímeros como el poliamidoamina (PAMAM) polipropilenoamidoamino (PIM) y poliglicerol (PG) de generaciones grandes se sintetizan mediante ésta estrategia sintética y son disponibles de manera comercial (figura 1.18).

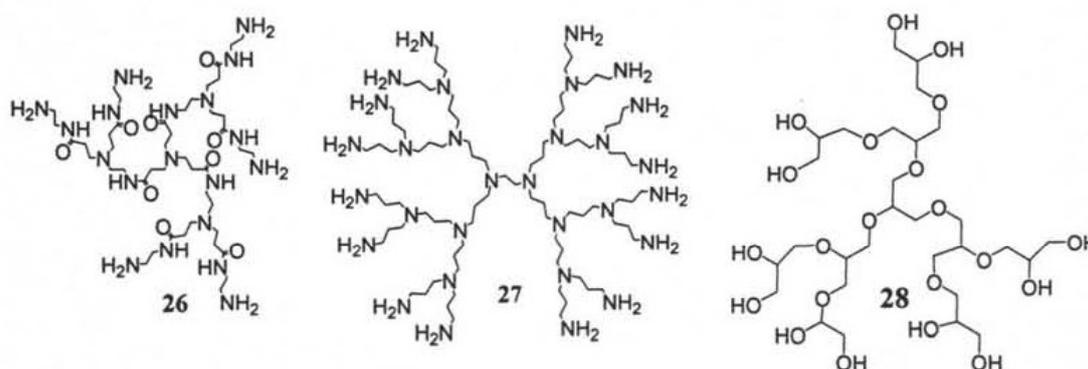


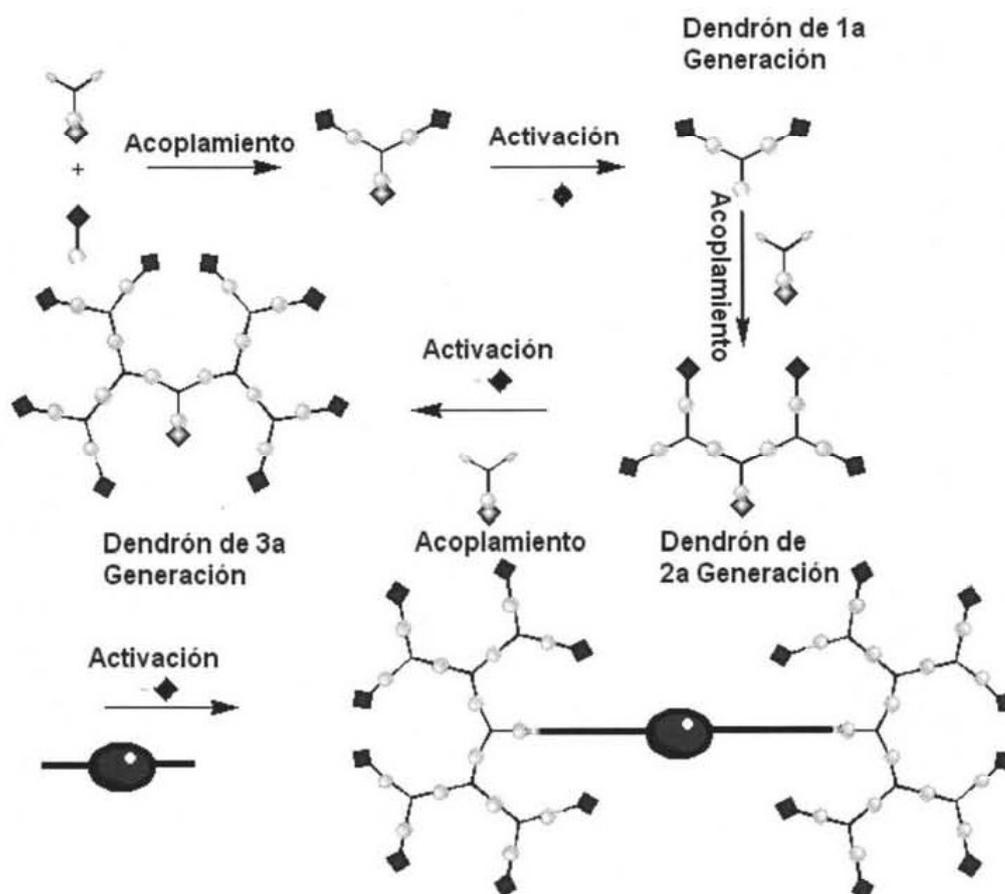
Figura 1.18. Dendrímeros de PAMAM (15) y PIM (16) y PG(17).

Con la idea de resolver los problemas generados por estas desventajas en la síntesis de los dendrímeros, J.F. Fréchet, propuso otra estrategia de síntesis que consiste en comenzar a construir el dendrímero desde la periferia hasta el núcleo. Este método es denominado como método convergente, el cual se explica a continuación.

1.4.2.2. Método convergente.

Este método fue publicado por primera vez por Hawker y Fréchet entre 1989 y 1990,^(37, 38, 41) el cual inicia con el crecimiento de lo que será la periferia del dendrímero y “progresar” hacia el interior por el acoplamiento de los grupos terminales de cada rama de un monómero, el cual es el bloque esencial de construcción (esquema 1.6). Después de completarse esta etapa, el único grupo funcional localizado en el punto focal del fragmento dendrítico, también denominado como dendrón, que puede ser activado

mediante una reacción química (paso de activación). Este dendrón activado, puede acoplarse a grupos funcionales complementarios de una unidad monomérica adicional y obtener una siguiente generación de dendrón. Después de repetir este conjunto de reacciones, y obtener la generación deseada del dendrón, este producto se une a una unidad polifuncional a través de su punto focal para formar un dendrímero globular.⁽³⁸⁾



Esquema 1.6. Métodos de síntesis de dendrímeros: Método convergente.

Esta metodología contrasta notablemente con el método divergente debido a que involucra pocas reacciones por molécula a lo largo de los pasos de activación y acoplamiento. Además, este método presenta una gran versatilidad en el diseño de los dendrones, abriendo un horizonte de posibilidades para la obtención de un dendrón con un grupo funcional específico.

Al trabajar con un número limitado de reacciones para sintetizar los dendrones, las reacciones requieren una menor proporción de producto que el necesario para el

método divergente y la purificación del producto es más sencilla debido al pequeño número de impurezas de la mezcla de reacción y a la diferencia notable en el peso molecular del producto. El cual es mayor en el caso de generaciones grandes. El método de purificación más adecuado para esta metodología es la cromatografía debido a que los dendrones son uno de los tipos de macromoléculas sintéticas más puras.⁽³⁸⁾ En otras palabras, el número de subproductos de la reacción de acoplamiento se reduce a la cantidad de centros reactivos del monómero, además si se optimiza el proceso, la cantidad los reactivos que no reaccionaron es mínima o nula.

La gran desventaja de este método es la acentuada disminución del rendimiento en la síntesis de dendrones de generaciones grandes debido al aumento del impedimento estérico del punto focal del dendrón homólogo anterior.⁽³⁸⁾

Dos de las clases de dendrones más conocidas dentro de los grupos de investigación de dendrímeros son los dendrones de polibenciléter y los de polialquinarilo. El primero tiene átomos de carbono móviles, lo que le permiten tener una estructura flexible. Por el contrario, los dendrones de polialquinarilo, también conocidos como dendrones de Moore, tienen una estructura rígida. Estos dos tipos de estructuras dendríticas se ilustran en la figura 1.25.

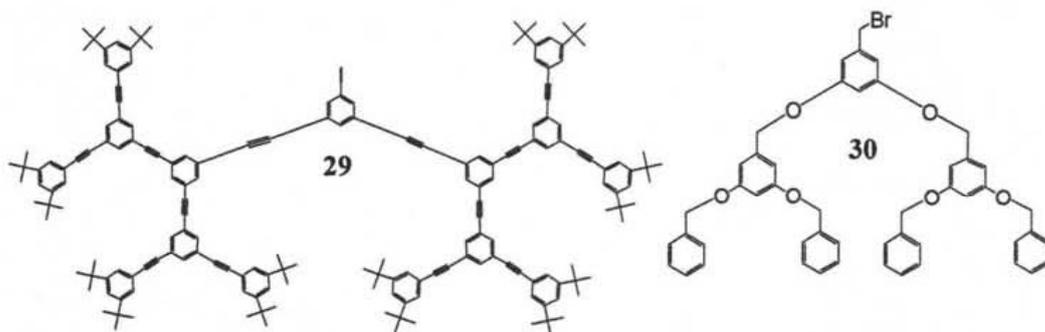
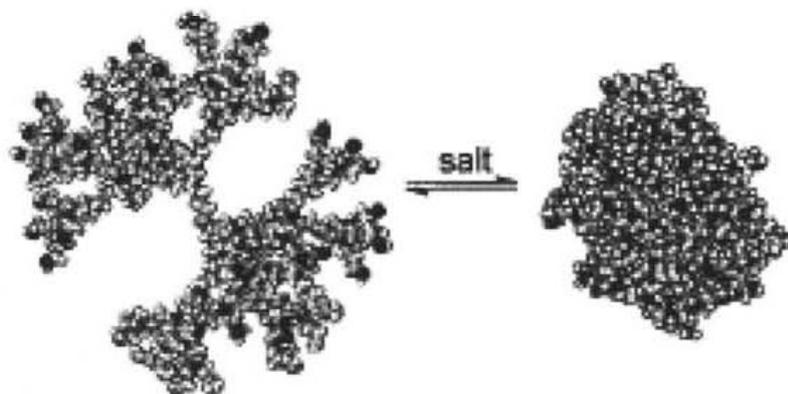


Figura 1.19. Dendrones de alquinarilo de Moore (29) y de polibenciléter de Fréchet (30).

1.4.3. Propiedades Físicas.

Los dendrímeros pueden variar su estructura dependiendo de las condiciones del medio en el que se encuentren (concentración salina, hidrofobicidad, etc.). Estos, conforme van aumentando de tamaño o generación, adoptan una estructura globular (ver esquema 1.7), este hecho, también depende de la arquitectura de las arborescencias y el núcleo, ya que, si la estructura dendrítica es rígida (sistemas poliénicos o poliínicos

como el compuesto **29** de la fig. 1.25) no tiene tanta libertad de acomodo como las estructuras con carbonos saturados.



Esquema 1.7: Cambio conformacional de un dendrímero con respecto a la concentración salina del medio

Debido a su tamaño, los dendrímeros pueden ser vistos como estructuras globulares o incluso como arborescencias mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM).^(41, 42) En el trabajo reportado por Newkome y colaboradores,⁽⁴²⁾ se realizó la síntesis de dos dendrímeros (figura 1.20) Los agregados formados por estos compuestos se observaron utilizando microscopía TEM, los cuales presentan un arreglo triangular visibles en la superficie del cúmulo.⁽⁴²⁾

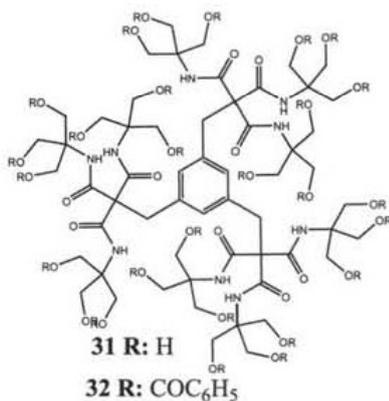


Figura 1.20: [9]³-Arbores.

Sus masas moleculares se determinan utilizando una técnica de espectrometría de masas muy común en los grupos de investigación en proteínas. Este método se denomina Ionización por electro spray. (ESI-MS).^(29, 31)

1.4.4. Funcionalización:

Debido a las diferencias dentro de la estructura dendrítica, se puede funcionalizar al dendrímero para que responda a una cualidad que se requiere. Las funcionalizaciones pueden realizarse en el núcleo, en el punto focal, en las arborescencias o en la periferia.⁽²⁵⁾ Una representación de de funcionalización de dendrímeros se ilustra en la figura 1.21.

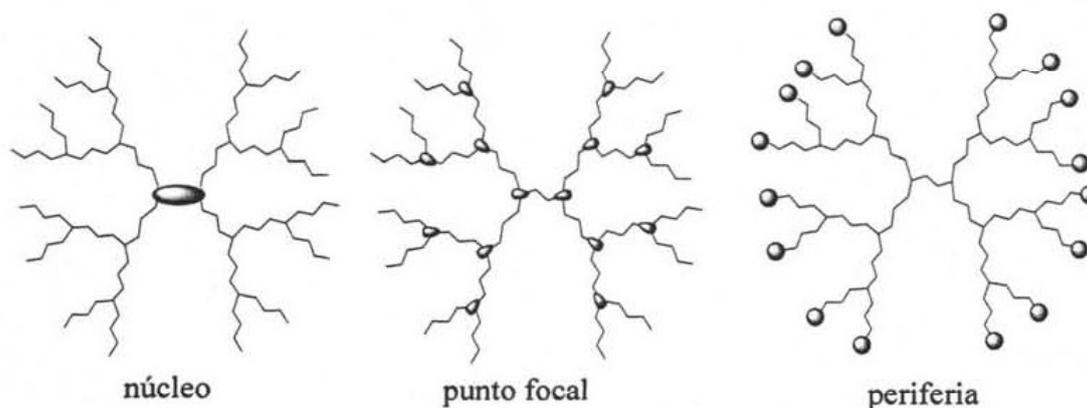
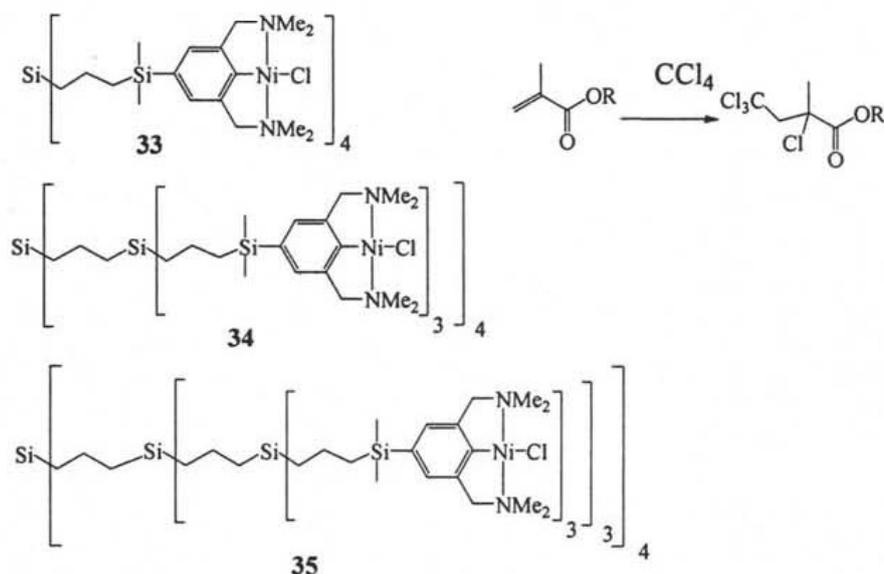


Figura 1.21. Esquematización que indica la parte funcionalizada del dendrímero.

1.4.5. Aplicaciones:

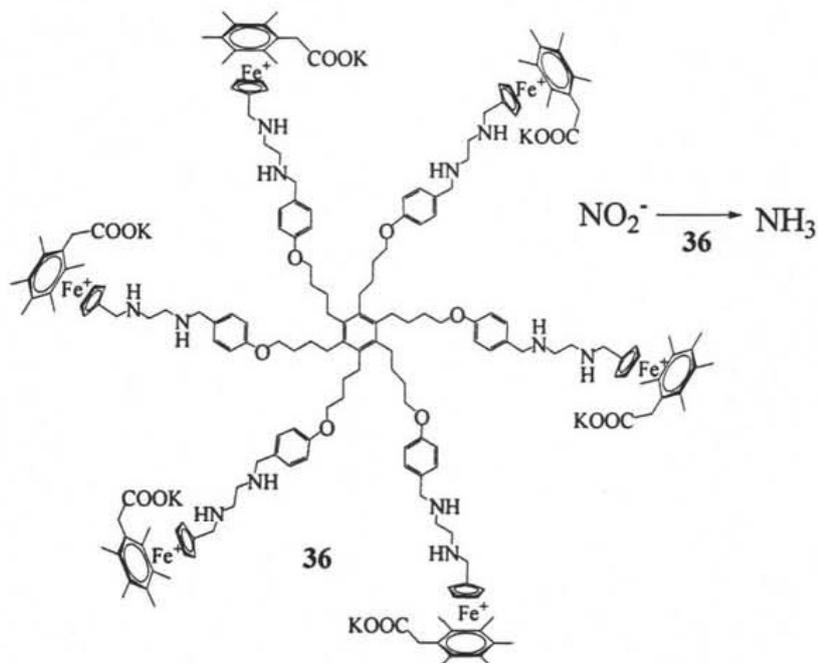
Una de las ramas de la química que más ha buscado aplicación de este tipo de compuestos es la catálisis. Como ejemplo, a partir de un metalodendrímero con níquel como metal y una base de organosilanos, mostró actividad catalítica de la reacción de Kharash^(43, 44) (esquema 1.8). Van Koten et al. son uno de los grupos con mayor contribución en lo referente a la síntesis de dendrímeros funcionalizados con metales en la periferia. Uno de sus dendrímeros reportado es un detector de dióxido de azufre. Los dendrímeros han sido objeto de numerosas aplicaciones tales como soportes para

catalizadores como el grupo de Reek y Van Leeuwen,⁽³²⁾ quienes han centrado gran parte de su investigación en estructuras dendríticas para reactores con membranas de procesos continuos.



Esquema 1.8. Dendrimeros de Van Koten utilizados para catalizar la reacción de Kharash (der.).

El grupo de Didier Astruc⁽⁴⁵⁾ sintetizó un dendrímtero que tiene propiedades redox que se aprovecharon en la reducción de el ion nitrito a amoniaco (esquema 1.9).



Esquema 1.9. dendrímtero⁽⁴⁵⁾ utilizado en la reacción de reducción de nitrito.

Este mismo grupo de investigación sintetizó otro dendrímero para catalizar la reacción de oxidación del tetrahidrotiofeno a su respectivo sulfóxido utilizando peróxidos de terbutilo e hidrógeno.⁽⁴⁶⁾

En el campo de la medicina, los dendrímeros, mas que un compuesto, son una estrategia para la entrega selectiva de moléculas activas, ya sea formando complejos supramoleculares⁽⁴⁷⁾ o simplemente, funcionalizando la periferia para poder liberarla mediante algún impulso químico⁽⁴⁸⁾ o fotónico, además de utilizarse como contrastante⁽⁴⁹⁾ (figura 1.22) y mostrar gran afinidad por el ADN.^(49, 50)

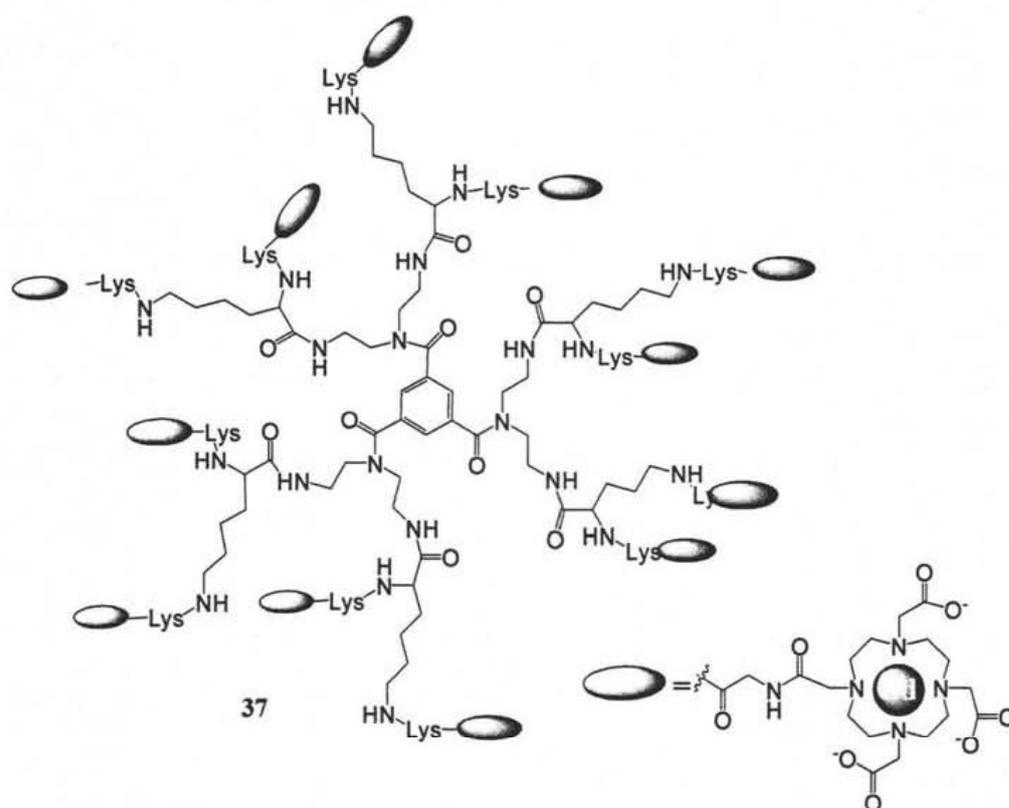
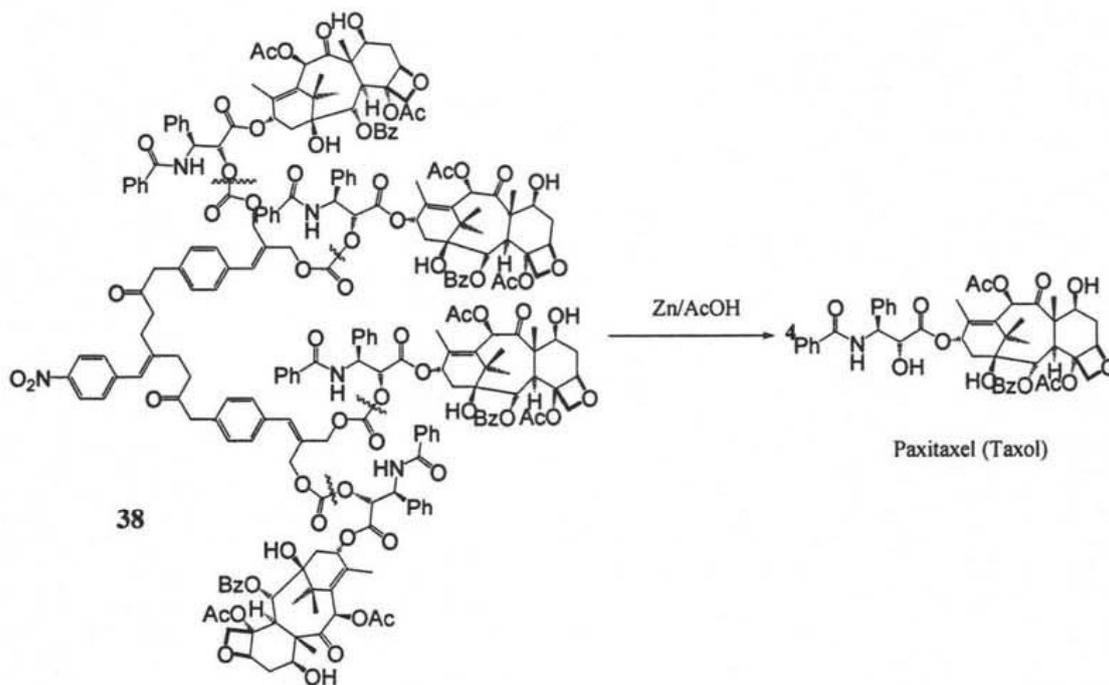


Figura 1.22. Dendrímero con funcionalización de la periferia con complejos de Gadolinio (Gadomer).

Otro ejemplo interesante es el reportado por De Groot y colaboradores⁽⁴⁸⁾ que consiste en la liberación de 4 moléculas de Paxitaxel o Taxol, un conocido antitumoral mediante una reducción del grupo nitro de la molécula central. (esquema 1.10). La tautomería ocasionada por el ahora grupo amino, permite una eliminación del enlace carbono oxígeno de los grupos carbonato.



Esquema 1.10: Dendrmero quimiodesensamblable funcionalizado con Paxitaxel en la periferia y un centro reactivo en la parte central.

Si el dendrmero contiene o incluso es un sistema de enlaces π conjugados que tenga propiedades luminiscentes como el compuesto (39) (figura 1.23),⁽⁵¹⁾ o grupos cromóforos como diazobenceno que posee fotoisomerismo como el compuesto (40) (figura 1.24),⁽³⁶⁾ puede ser utilizado en la elaboración de materiales fluorescentes o dentro del campo de la electrónica. Haba y colaboradores,⁽²⁹⁾ reportaron que la utilización de una resistencia hecha de resinas tipo novolac cresol-formaldehído funcionalizada con diazonaftoquinona, debido a su alta resolución, alta resistencia térmica, y resistencia a condiciones de alta sequedad, esta no es mas que un resorcinareno funcionalizado con dendrones de polibenciléter.

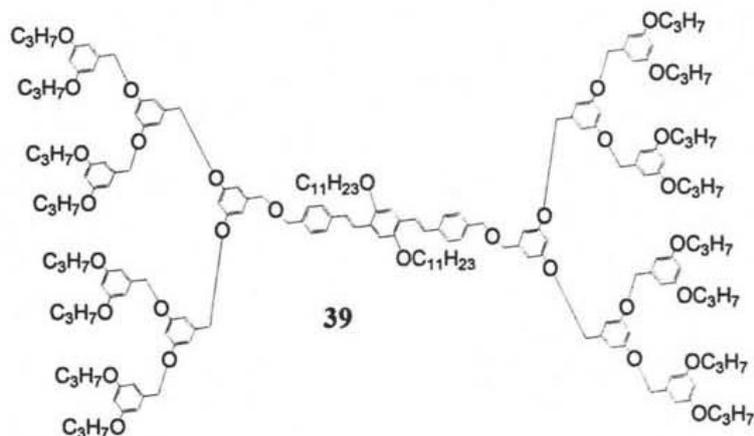


Figura 1.23: Dendrmero con sistema π conjugado en la unidad central.

Otro trabajo en el que se encuentran reportado derivados dendríticos de los resorcinarenos es el de Yamakawa y colaboradores, en el cual se sintetizan 2 generaciones de dendrímeros vía divergente.⁽²⁸⁾

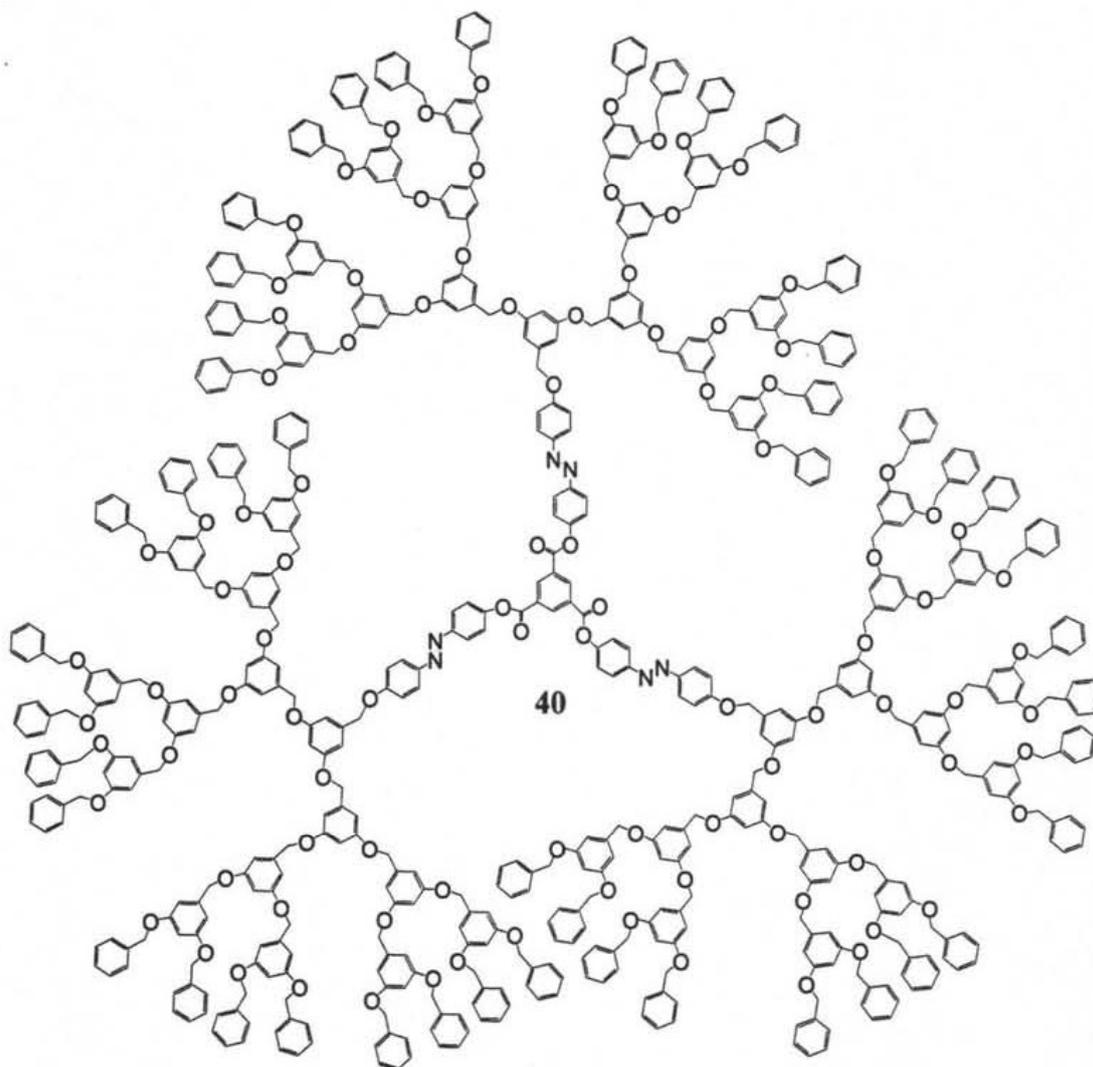


Figura 1.24: Dendrimeros con diazobenceno como punto focal.

Con base en lo mencionado anteriormente sobre las propiedades físicas y químicas de los resorcinarenos y su capacidad para hospedar moléculas de gran tamaño, y de los dendrímeros los cuales presentan propiedades únicas, es que en el presente trabajo de investigación nos propusimos realizar la síntesis de dendrímeros a partir de

moléculas como los resorcinarenos, no sólo en el aspecto sintético sino también por la capacidad que estos presentan como encapsuladores o receptores moleculares.

2. Objetivos

- Realizar la síntesis de resorcinarenos con una conformación de corona.
- Sintetizar halogenuros de bencilo correspondientes a los dendrones de primera, segunda y tercera generación y caracterizarlos.
- Sintetizar y caracterizar nuevos resorcinaren-dendrimeros mediante el método convergente.
- Obtener complejos supramoleculares con fulereno C_{60} y dos generaciones distintas de dendrimeros por presentar una cavidad del tamaño necesario para encapsularlo.

3. Hipótesis

Los resorcinarenos obtenidos con sustituyentes de cierto tamaño y por poseer ocho grupos hidroxilo en su estructura, pueden ser modificados mediante reacciones de alquilación con halogenuros de bencilo. Por otro lado, al ser funcionalizados con sustituyentes como los dendrones de polibenciléter se pueden modificar propiedades físicas y conformacionales del resorcinareno base. En caso de conservarse la conformación del resorcinareno base, el resorcinareno será arquitectónicamente apto para hospedar al fulereno C_{60} .

2. Objetivos

- Realizar la síntesis de resorcinarenos con una conformación de corona.
- Sintetizar halogenuros de bencilo correspondientes a los dendrones de primera, segunda y tercera generación y caracterizarlos.
- Sintetizar y caracterizar nuevos resorcinaren-dendrimeros mediante el método convergente.
- Obtener complejos supramoleculares con fullereno C_{60} y dos generaciones distintas de dendrimeros por presentar una cavidad del tamaño necesario para encapsularlo.

3. Hipótesis

Los resorcinarenos obtenidos con sustituyentes de cierto tamaño y por poseer ocho grupos hidroxilo en su estructura, pueden ser modificados mediante reacciones de alquilación con halogenuros de bencilo. Por otro lado, al ser funcionalizados con sustituyentes como los dendrones de polibenciléter se pueden modificar propiedades físicas y conformacionales del resorcinareno base. En caso de conservarse la conformación del resorcinareno base, el resorcinareno será arquitectónicamente apto para hospedar al fullereno C_{60} .

4. Experimental:

4.1. Equipos:

UV:

Shimadzu UV 160 U

Shimadzu UV 3130PC-MPC-3100. Procesamiento de datos mediante Microsoft Excel.

IR:

Bruker Tensor 27

Perkin Elmer 2000 FT-IR

RNM:

Jeol Eclipse 300 MHz

Bruker advance 300 MHz

Varian Unity 300 MHz

Espectrometría de masas:

Jeol JMS-AX505HA (IE)

Jeol JMS-SX102A (FAB)

GPC:

Cromatógrafo Varian

Bomba 9002 monopistón

Detector de índice de refracción RI4. Integrador 4400.

Columna Styragel.

4.2. Reactivos y material:

4.2.1 Reactivos y material

Agua

Hexano

Acetona

Diclorometano

THF

Cloroformo (grado HPLC)

Aldrich

Metanol Absoluto

Resorcinol

Hidrocinaldehído

Aldrich

Hexilaldehído

Aldrich

Octilaldehído

Aldrich

Dodecilaldehído

Aldrich

Ácido 3,5-dihidroxibenzóico (99 %)

Aldrich

Bromuro de n-propilo (99 %)

Aldrich

Yoduro de potasio (99.9 %)

Aldrich

Carbonato de potasio (99.9 %)

Aldrich

Celita

Aldrich

18-corona-6 (99 %)

Aldrich

Bromotrimetilsilano (97 %)

Aldrich

Tetrabromuro de carbono (99 %)

Aldrich

Tolueno (grado HPLC)

Aldrich

Hidruro de litio y aluminio (95%)

Aldrich

Malla molecular de 4 Angstroms

Aldrich

Fulereo C₆₀ (99.9%)

Aldrich

4.2.2. Especificaciones de los disolventes.

El agua utilizada es de la llave.

El hexano se calentó a reflujo utilizando como secante hidróxido de potasio grado industrial. El disolvente se hizo refluir por 6 horas y luego se destiló.

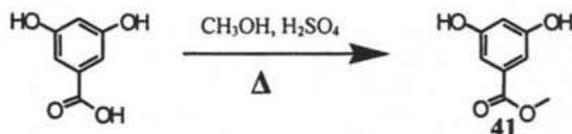
Se utilizó acetona grado técnico para los lavados, mientras que para las reacciones la acetona se secó poniéndola a reflujo en presencia de carbonato de sodio por 6 horas. Posteriormente, ésta se destiló y se recibió en un matraz bola con malla molecular de 4 ángstrom, previamente activada y una vez destilada, se almacenó en atmósfera de nitrógeno hasta su uso.

El diclorometano utilizado en los lavados y purificaciones, se secó poniéndolo a reflujo con cloruro de calcio seco por 24 horas y posteriormente se destiló.

El THF se secó poniéndolo a reflujo con sodio y se adicionó benzofenona como indicador, cuando la mezcla se tornó de color azul, el THF se recibió en un matraz seco con sodio y atmósfera de nitrógeno para su uso.

4.3. Síntesis del dendrón de primera generación:

4.3.1. 3,5-dihidroxibenzoato de metilo (41):



Se adicionaron 10 g (64.9 mmol) de ácido 3,5-dihidroxibenzóico y se disolvieron en 60 mL de metanol absoluto. Una vez disuelto el ácido, se adicionaron 0.5 mL de ácido sulfúrico concentrado. La reacción se calentó a temperatura de reflujo por 18 h. Una vez concluida la reacción, la mezcla reaccionante se llevó a sequedad, obteniéndose un polvo blanco, 10.8 g (98 %).

UV CHCl₃ (nm): 251, 308.

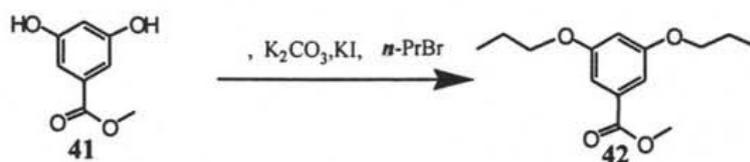
IR(cm⁻¹): 3375, 3250, 1695, 1603, 1487, 1444, 1347, 1302, 1264, 1167, 1000, 767.

¹H-RMN (300 MHz, CD₃OD) δ (ppm): 3.85 (s, 3H, CH₃), 4.85 (s, 2H, OH), 6.47 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H Ar-H), 6.92 (d, *J* = 2.34 Hz, 2H, Ar-H).

¹³C-RMN (75 MHz, CD₃OD) δ (ppm): 52.7 (CH₃-O) 108.4 (Ar), 108.9 (Ar), 109.2 (Ar), 133.2 (Ar_{ipso}), 159.7 (Ar-OH), 168.9, (C=O).

EM (IE⁺): 168 m/z.

4.3.2. 3,5-dipropoxibenzoato de metilo (42):



Se mezclaron 43 g (311.10 mmol) de carbonato de potasio, 10.8 g (64.29 mmol) de 3,5-dihidroxibenzoato de metilo **41** en 100 mL de acetona seca, enseguida, se adicionaron 20 mg (0.12 mmol) de yoduro de potasio y 25 mL (192.88 mmol) de bromuro de *n*-propilo. La mezcla se calentó a reflujo por 24 h. Una vez concluida la reacción, se filtró en celita. El filtrado se secó con sulfato de sodio y se volvió a filtrar en un embudo estriado. El filtrado se concentró en un rotavapor obteniéndose un aceite amarillo, 13.8 g (98 %).

UV $CHCl_3$ (nm): 254, 308.

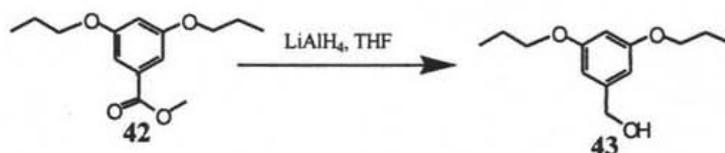
IR(cm^{-1}): 3907, 2966, 2940, 2878, 2768, 1725, 1598, 1448, 1352, 1327, 1299, 1234, 1172, 1065, 1019, 845.

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.03 (t, $J=7.3$ Hz, 6H, CH_3), 1.80 (h, $J=7.0$ Hz, 4H, CH_2), 3.89 (s, 3H, CH_3O), 3.94 (t, $J=6.5$ Hz, 4H, CH_2O), 6.64 (t, $J=2.4$ Hz, 1H, Ar), 7.16 (d, $J=2.1$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 10.4 (CH_3), 22.4 (CH_2), 52.0 (CH_3-O), 69.7 (CH_2-O), 106.5 (Ar), 107.6 (Ar), 131.2 (Ar- $COOCH_3$), 160.1 (Ar-OH), 166.9 (C=O).

EM (IE^+): 252 m/z.

4.3.3. Alcohol 3,5-dipropoxibencílico (43):



En un matraz erlenmeyer de 150 mL se suspendieron 0.9 g (24.39 mmol) de hidruro de litio y aluminio al 97% en 40 mL de THF seco. A esta suspensión, se le adicionó una dilución de 5 g (19.84 mmol) de 3,5-dipropoxibenzoato de metilo **42** en 15 mL de THF seco gota a gota utilizando un embudo de adición. La reacción se dejó en baño de hielo-acetona por 4 h. Al término de este tiempo, se adicionaron 10 mL de agua y la suspensión resultante se filtró en un embudo Büchner. El filtrado se concentró en un rotavapor y se redisolvió en 100 mL de diclorometano. Este se secó con sulfato de sodio y se filtró en celita. El filtrado se llevó a sequedad en un rotavapor, obteniéndose un sólido blanco, 3.3 g (74 %).

UV CHCl₃ (nm): 244, 281.

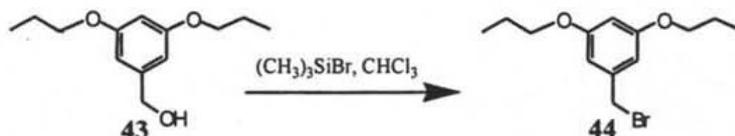
IR (cm⁻¹): 3662, 3286, 2965, 2922, 2873, 2764, 2639, 2510, 2451, 1836, 1815, 1722, 1603, 1455, 1384, 1346, 1292, 1255, 1170, 1128, 1062, 1020, 952, 907, 864, 825, 761, 691, 585, 547, 464.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.02 (t, *J*=7.4 Hz, 6H, CH₃), 1.77 (h, *J*=7.3 Hz, 4H, CH₂), 2.44 (s, 1H, OH), 3.88 (t, *J*=6.6 Hz, 4H, CH₂O), 4.57 (s, 2H, PhCH₂OH), 6.37 (t, *J*=2.2 Hz, 1H, Ar), 6.48 (d, *J*=2.2 Hz, 2H, Ar).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.4 (CH₃), 22.5 (CH₂), 65.1 (Ar-CH₂-O), 69.5 (CH₂-O), 100.4 (Ar), 104.9 (Ar), 143.2, (Ar_{ipso}), 160.1 (Ar-O).

EM (IE⁺): 224 m/z.

4.3.4. Bromuro de 3,5-dipropoxibencilo (44):



Se disolvieron 3.3 g (14.73 mmol) de alcohol 3,5-dipropoxibencílico **43** en 40 mL de cloroformo grado HPLC, a esa disolución, se adicionaron 2.01 mL (14.73 mmol) de bromotrimetilsilano (97%) gota a gota. La reacción se mantuvo en baño de agua-hielo por 8 h, Posteriormente, la mezcla reaccionante se concentró en un rotavapor y se purificó en una columna cromatográfica de sílica gel (60-240) con una mezcla eluyente hexano-diclorometano 6:1 obteniéndose un aceite incoloro, 3.2 g (77 %)

UV CHCl_3 (nm): 244, 283.

IR(cm^{-1}): 2966, 2936, 2877, 1599, 1458, 1388, 1350, 1326, 1295, 1173, 1064, 1034, 835, 693.

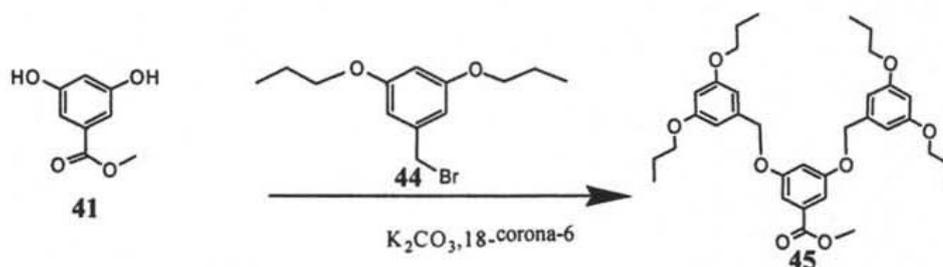
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.02 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, CH_3), 1.78 (h, $J=7.2$ Hz, 4H, CH_2), 3.89 (t, $J=6.4$ Hz, 4H, CH_2O), 4.40 (s, 2H, PhCH_2Br), 6.39 (t, $J=2.4$ Hz, 1H, Ar), 6.51 (d, $J=2.4$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 22.5 (CH_2), 33.7 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 69.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 101.4 (Ar), 107.4 (Ar), 139.2 (Ar_{ipso}), 160.3 (Ar-O).

EM (IE^+): 286 m/z.

4.4. Síntesis del dendrón de segunda generación.

4.4.1. 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)benzoato de metilo (45):



Se adicionaron 1 g de carbonato de potasio, 0.43 g (2.56 mmol) de 3,5-dihidroxibenzoato de metilo **41** y 2.2 g (7.69 mmol) de bromuro de 3,5-dihidroxibencilo **44** en atmósfera de nitrógeno, agitación magnética y cantidades catalíticas de 18-corona-6 en acetona seca. La mezcla reaccionante se calentó a reflujo por 72 horas. Al término de este lapso de tiempo, el contenido del matraz se filtró y el sólido se lavó con acetona. Tanto el filtrado como los lavados se concentran en un rotavapor hasta que quedó un aceite, el cual fue purificado en una columna cromatográfica sílica gel (60-240) con una mezcla eluyente diclorometano-hexano 1:4, obteniéndose un líquido incoloro que solidificó con el tiempo 1.04 g (68 %)

UV $CHCl_3$ (nm): 246, 284, 308.

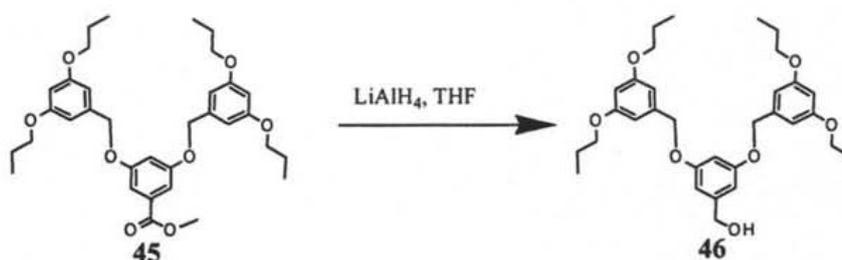
IR (cm^{-1}): 2968, 2939, 2876, 1719, 1599, 1463, 1440, 1360, 1301, 1238, 1178, 1062, 1022, 831, 765, 682.

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.02 (t, $J=7.5$ Hz, 12H, CH_3), 1.79 (h, $J=7.5$ Hz, 8H, CH_2), 3.89 (s, 3H, CH_3-O), 3.90 (t, $J=6.6$ Hz, 8H, CH_2-O), 4.98 (s, 4H, Ar- CH_2-O), 6.41 (t, $J=2.1$ Hz, 2H, Ar), 6.56 (d, $J=2.4$ Hz, 4H, Ar), 6.79 (t, $J=2.4$ Hz, 1H, Ar), 7.28 (d, $J=2.4$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 22.5 (CH_2), 52.2 (CH_3-O), 69.5 (CH_2-O), 70.2 (-Ar- CH_2-O), 100.9 (Ar), 105.7 (Ar), 107.1 (Ar), 108.3 (Ar), 131.9 (Ar- $COOCH_3$), 138.6 (Ar- CH_2O-Ar), 159.7 (Ar-O- CH_2-Ar), 160.5 (Ar-O- nPr), 166.6 ($COOCH_3$).

EM (IE^+): 580 m/z.

4.4.2. Alcohol 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)bencílico (46):



En un matraz erlenmeyer de 150 mL se suspendieron 0.5 g (13.55 mmol) de hidruro de litio y aluminio al 97 % en 40 mL de THF seco. A esta suspensión, se le adicionó una solución de 1.5 g (2.59 mmol) de 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)benzoato de metilo en 15 mL de THF seco gota a gota utilizando un embudo de adición. La reacción se dejó en baño de hielo-acetona por 2 h. Al término de este tiempo, se adicionaron 10 mL de agua y se filtró en un embudo Büchner. El filtrado se concentró en un rotavapor y se redisolvió en 100mL de diclorometano. Este se secó con sulfato de sodio y se filtró en celita. El filtrado se llevó a sequedad en un rotavapor, obteniéndose un aceite amarillento, 0.68 g (69 %).

UV CHCl₃ (nm): 244, 282.

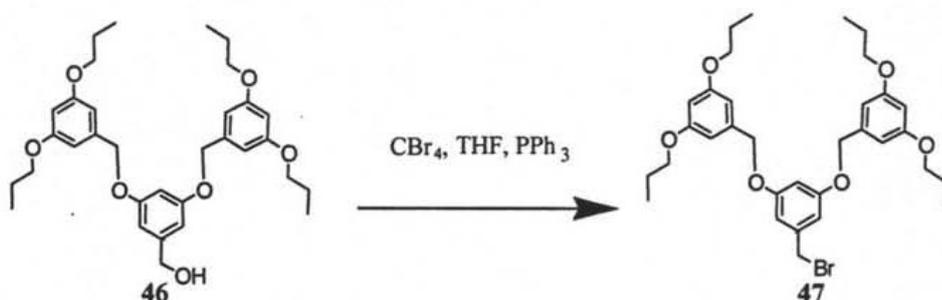
IR (cm⁻¹): 3420, 2965, 2936, 2877, 1598, 1453, 1383, 1325, 1295, 1171, 1065, 1019, 832, 684.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.02 (t, *J*=7.6 Hz, 12H, CH₃) 1.78 (h, *J*=7.2 Hz, 8H, CH₂), 2.22 (s, 1H, OH), 3.88 (t, *J*=6.6 Hz, 8H, CH₂-O), 4.61 (s, 2H, Ar-CH₂-O); 4.95 (s, 4H, G2- Ar-CH₂-O), 6.40 (t, *J*=2.3 Hz, 2H, Ar), 6.53 (t, *J*=2.3 Hz, 1H, Ar), 6.55 (d, *J*=2.3 Hz, 4H, Ar), 6.59 (d, *J*=2.9 Hz, 2H, Ar).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.3 (CH₃), 22.4 (CH₂), 65.0 (Ar-CH₂-OH), 69.4 (CH₂-O), 69.9 (-Ar-CH₂-O), 100.7 (Ar), 101.2 (Ar), 105.5 (Ar), 105.6 (Ar), 139.0 (Ar-CH₂O-Ar), 143.5 (Ar-CH₂-OH), 160.0 (Ar-O-CH₂-Ar), 160.4 (Ar-O-*n*Pr).

EM (IE⁺): 552 m/z.

4.4.3. Bromuro de 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)bencilo (47):



Se disolvieron 1.6 g (2.90 mmol) de alcohol 3,5-di(3,5-dipropoxibenciloxi)bencílico y 1.15 g (3.5 mmol) de tetrabromuro de carbono en 100 mL de THF seco, esta disolución se enfrió a 0° C, y se adicionaron 0.91 g (3.5 mmol) de trifenilfosfina. La reacción se mantuvo en baño de agua-hielo por 8 h. Posteriormente, la mezcla reaccionante se concentró en un rotavapor y se purificó en una columna cromatográfica de sílica gel (60-240) con una mezcla eluyente hexano-diclorometano 2:1, obteniéndose un líquido incoloro, 1.2 g (60 %)

UV CHCl₃ (nm): 244, 283.

IR (cm⁻¹): 2964, 2933, 2876, 1601, 1460, 1386, 1344, 1322, 1290, 1166, 1069, 952, 903, 831, 767.

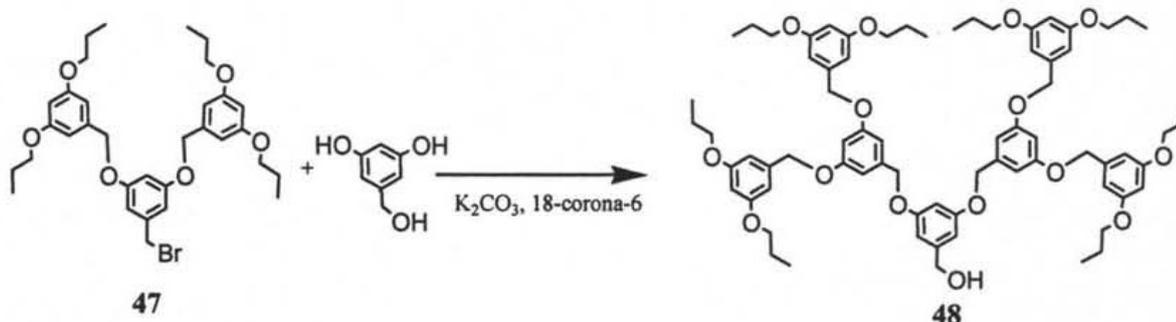
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.02 (t, *J*=7.5 Hz, 12H, CH₃), 1.79 (h, *J*=7.4 Hz, 8H, CH₂), 3.90 (t, *J*=6.6 Hz, 8H, CH₂-O), 4.40 (s, 2H, Ar-CH₂-Br); 4.94 (s, 4H, Ar-CH₂-O), 6.41 (t, *J*=2.3 Hz, 2H, Ar), 6.53 (t, *J*=2.2 Hz, 1H, Ar), 6.55 (d, *J*=2.3 Hz, 4H, Ar), 6.62 (d, *J*=2.2 Hz, 2H, Ar).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.5 (CH₃), 22.6 (CH₂), 33.5 (Ar-CH₂-Br), 69.7 (CH₂-O), 70.3 (-Ar-CH₂-O), 101.1 (Ar), 102.4 (Ar), 105.9 (Ar), 108.3 (Ar), 138.9 (ArCH₂O-Ar), 139.7 (Ar-CH₂-Br), 160.1 (Ar-O-CH₂-Ar), 160.6 (Ar-O-*n*Pr).

EM (IE⁺): 615 m/z.

4.5. Síntesis del dendrón de tercera generación.

4.5.1. Alcohol 3,5-di-((3,5-dipropoxibenciloxi)benciloxi)bencilico (48).



Se disolvieron 0.43 g de alcohol 3,5-dihidroxi-bencilico y cantidades catalíticas de 18-crown-6 en 20 mL de acetona seca. Posteriormente se adicionaron 3.2 g de (bromuro) disueltos en 20 mL de acetona. La mezcla se calienta a reflujo por 24 h. Al término de este período, la mezcla reaccionante se filtró y el filtrado se llevó a sequedad. El residuo se soportó en sílica gel y se purificó por columna con una mezcla eluyente hexano- acetona 7:3 obteniéndose un aceite amarillo 1.3 g (35 %).

UV $CHCl_3$ (nm): 251, 308.

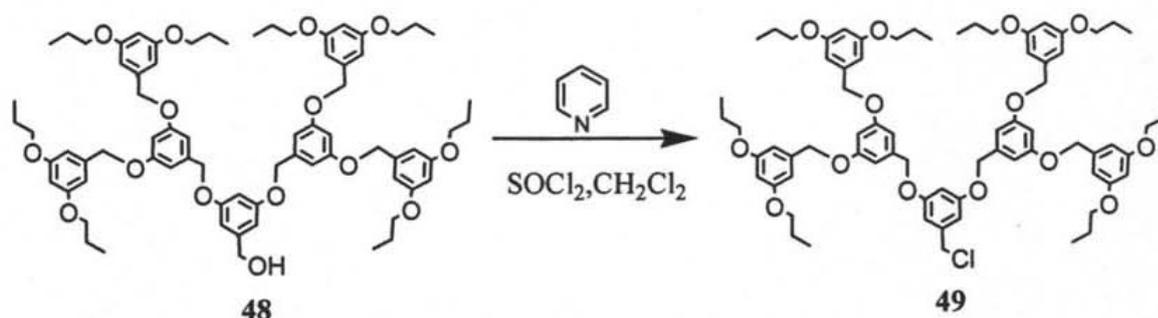
IR(cm^{-1}): 3514, 2965, 2936, 2877, 1598, 1453, 1374, 1325, 1295, 1171, 1062, 1019, 959, 918, 832, 757, 682.

1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 1.01 (t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, CH_3), 1.78 (s, $J = 7.2$ Hz, 16 H, CH_2), 3.85 (s, 3H, CH_3), 3.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 16 H, CH_2-O), 4.61 (s, 2 H, CH_2-OH) 4.95 (s, 8 H, Ar- CH_2-O), 4.96 (s, 4 H, Ar- CH_2-O), 6.40 (t, $J = 2.4$ Hz, 4 H Ar-H), 6.52 (t, $J = 2.1$ Hz, 1 H Ar-H) 6.55 (d, $J = 2.1$ Hz, 8H, Ar-H). 6.59 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 6.66 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H, Ar-H).

^{13}C -RMN (50 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 22.6 (CH_2), 65.3 (Ar- CH_2-OH), 69.7 (CH_2-O), 70.3 (-Ar- CH_2-O), 100.1 (Ar), 100.5 (Ar), 101.7 (Ar), 105.4 (Ar), 106.3 (Ar), 138.9 (Ar_{ipso}), 139.3 (Ar_{ipso}), 160.1 (Ar-O- CH_2 -Ar), 160.5 (Ar-O-*n*Pr).

EM: (ESI): 1226 M+Na

4.5.2. Cloruro de 3,5-di-((3,5-dipropoxibenziloxi)benziloxi)bencilo (**49**).



Se disolvieron 1.3 g del compuesto **48** y 0.11 mL de piridina en 100 mL de diclorometano con agitación magnética. La mezcla se enfrió a 0° C y posteriormente se adicionaron 0.12 mL de cloruro de tionilo y se dejó reaccionar por 8 h. Al término de este período, la mezcla reaccionante fue evaporada a sequedad y al residuo se le adicionó hexano observándose la aparición de un sólido que se separó por decantación y el lavado se evaporó a sequedad, obteniéndose un aceite café 1.2 g (98%).

UV CHCl_3 (nm): 251, 308.

IR(cm^{-1}): 2965, 2935, 2877, 1598, 1453, 1374, 1343, 1343, 1324, 1296, 1170, 1059, 939, 832, 752, 713, 681.

$^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 24 H, CH_3), 1.78 (s, $J = 4.8$ Hz, 16 H, CH_2), 3.85 (s, 3H, CH_3), 3.89 (t, $J = 4.4$ Hz, 16 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.61 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.95 (s, 8 H, Ar- $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.96 (s, 4 H, Ar- $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.40 (t, $J = 2.4$ Hz, 4 H Ar-H), 6.52 (t, $J = 2.1$ Hz, 1 H Ar-H), 6.55 (d, $J = 2.1$ Hz, 8H, Ar-H), 6.59 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H, Ar-H), 6.66 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H, Ar-H).

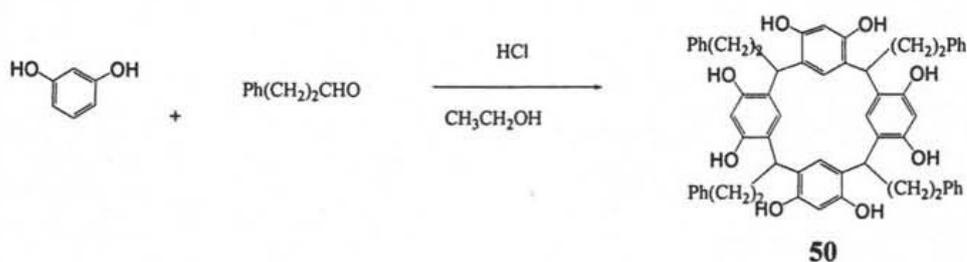
$^{13}\text{C-RMN}$ (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 22.6 (CH_2), 48.4 (Ar- $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 69.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 70.3 (Ar- $\text{CH}_2\text{-O}$), 100.1 (Ar), 100.5 (Ar), 101.7 (Ar), 105.4 (Ar), 106.3 (Ar), 138.9 (Ar_{ipso}), 139.3 (Ar_{ipso}), 160.1 (Ar-O- $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 160.5 (Ar-O-*n*Pr).

EM: 1225 m/z.

4.6. Metodología General para la Síntesis de los Resorcinarenos:

Se disolvieron 5 g (46.3 mmol) de resorcinol en etanol, posteriormente, se adicionaron 46.3 mmol del aldehído gota a gota. Al término de esta adición, se adicionó 1 mL ácido clorhídrico concentrado gota a gota. La mezcla reaccionante se mantuvo a reflujo 1 día. Enseguida se adicionó agua, formándose un precipitado que se filtró y se secó.

4.6.1. Compuesto (50):



Se obtuvo un polvo amarillo (95 %).

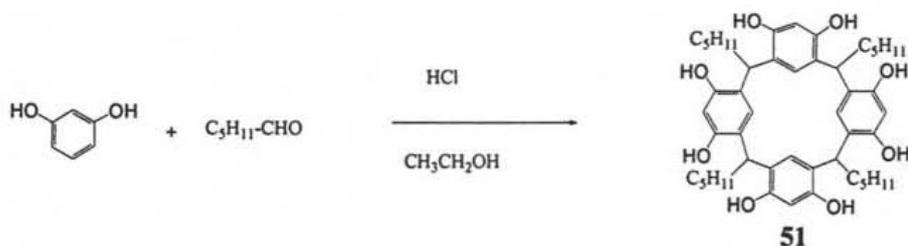
IR (KBr) cm⁻¹: 3250, 3025, 2936, 2864, 1615, 1500, 1448, 1293, 1166, 1089, 905, 844, 750, 699.

¹H-RMN (300 MHz, Acetona-*d*₆) δ (ppm): 2.8-3.0, 2.5-2.6 (m, 16H, CH₂), 4.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, Ph-(CH₂)₂-CH-Ar₂), 6.27 (s, 4H, Ar), 7.1-7.2 (m, 20H, Ph), 7.71 (s, 4H, Ar), 8.55 (s, 8H, OH).

¹³C-RMN (75 MHz, Acetona-*d*₆) δ (ppm): 34.6 ((CH₂)₂), 35.5 (Ph(CH₂)₂-CH-Ar₂), 102.9 (Ar), 123.7 (Ar_{ipso}), 124.7 (Ar), 126.0 (Ar), 128.5 (Ar), 128.6 (Ar), 141.6 (Ar_{ipso}), 150.6 (Ar-OH).

EM (FAB⁺) = 904.

4.6.2. Compuesto (51):



Se obtuvo un polvo anaranjado 12.0 g (90 %).

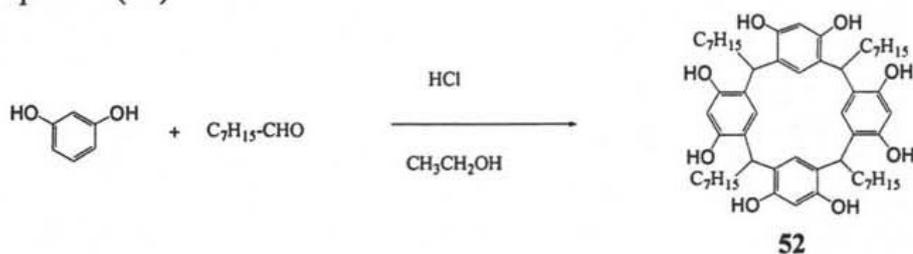
IR (cm^{-1}): 3252, 2929, 2861, 1619, 1499, 1449, 1292, 1168.

1H -RMN (300 MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 1.29 (m, 24H, CH_2), 2.14 (m, 8H, CH_2), 4.22 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, n-pent-CH- Ar_2), 6.30 (s, 4H, Ar), 7.09 (s, 4H, Ar), 7.35 (s, 8H, OH).

^{13}C -RMN (75 MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 13.96 (CH_3), 22.52-31.78 (CH_2), 33.19 (C_5H_{11} -CH- Ar_2), 103.31 (Ar), 123.04 (Ar), 124.17 (Ar_{ipso}), 151.47 (Ar-OH).

EM (FAB $^+$) = 768.

4.6.3. Compuesto (52):



Se obtuvo un polvo pardo 7.8 g (80 %).

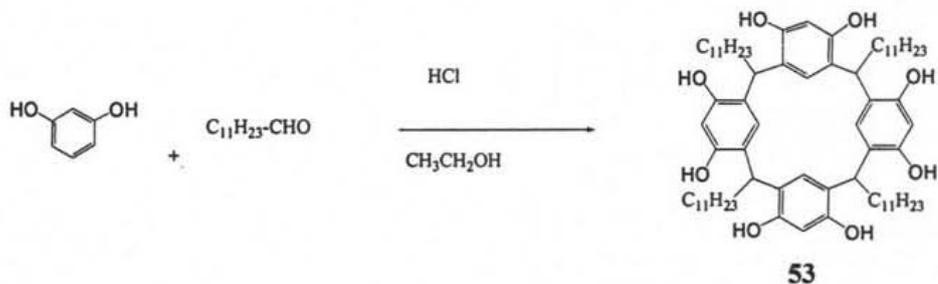
IR (cm⁻¹): 3256, 2929, 2856, 1606, 1502, 1454, 1294.

¹H-RMN (300 MHz, Acetona-*d*₆) δ (ppm): 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 1.28 (m, 40H, CH₂), 2.27 (m, 8H, CH₂), 4.30 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H, n-hept-CH-Ar₂), 6.25 (s, 4H, Ar), 7.53 (s, 4H, Ar).

¹³C-RMN (300 MHz, Acetona-*d*₆) δ (ppm): 14.37 (CH₃), 23.34-32.66 (CH₂), 34.28 (CH-Ar), 103.67 (Ar), 125.15 (Ar_{ipso}), 125.29 (Ar), 150.62 (Ar-OH).

EM (FAB⁺) = 872.

4.6.4. Compuesto (53):



Se obtuvo un polvo Amarillo 11.7 g (95 %).

1H -RMN (300 MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 1.25 (m, 36H, CH_2), 2.21 (m, 8H, CH_2), 4.30 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, $CH-Ph_2$), 6.12 (s, 4H, Ar), 7.26 (s, 4H, Ar), 9.54 (s, 8H, OH).

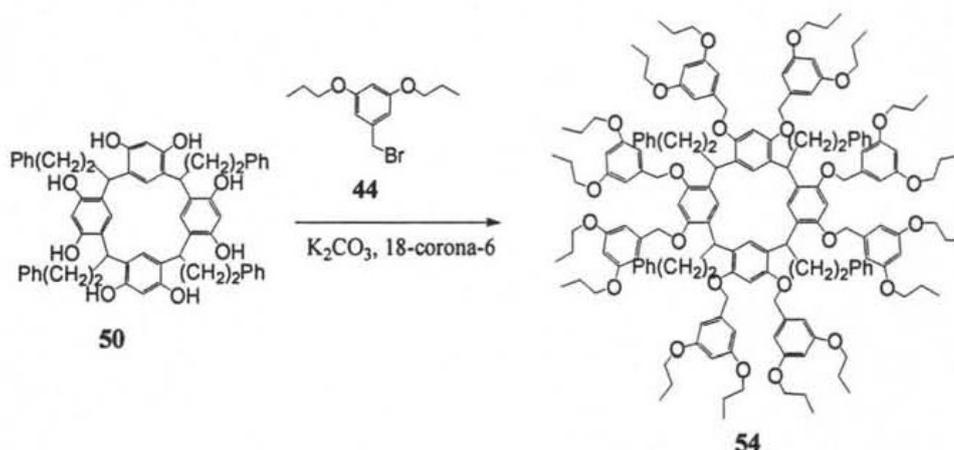
^{13}C -RMN (300 MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 14.10 (CH_3), 22.68-33.69 (CH_2)₂, 33.28 ($CH-Ar_2$), 102.64 (Ar), 123.83 (Ar), 124.82 (Ar_{ipso}), 128.48 (Ar), 128.56 (Ar), 150.34 (C-OH).

EM (FAB⁺) = 1104.

4.7. Metodología General para la Síntesis de los dendrímeros de 1ª generación:

Se hizo reaccionar el resorcinareno disuelto en acetona seca, adicionando carbonato de potasio al 99 % y cantidades catalíticas de 18-corona-6. Una vez disuelto el resorcinareno, se adicionó el bromuro (**44**). La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno y a reflujo por 72 horas. Una vez concluida, la mezcla reaccionante se filtró y se soportó en sílica gel (60-240) para purificarse. El producto eluyó con una fase móvil CH₂Cl₂-Hexano 3:1.

4.7.1. Dendrímero (**54**):



Resorcinareno **50** 0.53 g (0.58 mmol); compuesto **44**: 2.0 g (6.99 mmol). Aceite rojizo, 0.48 g (26 %):

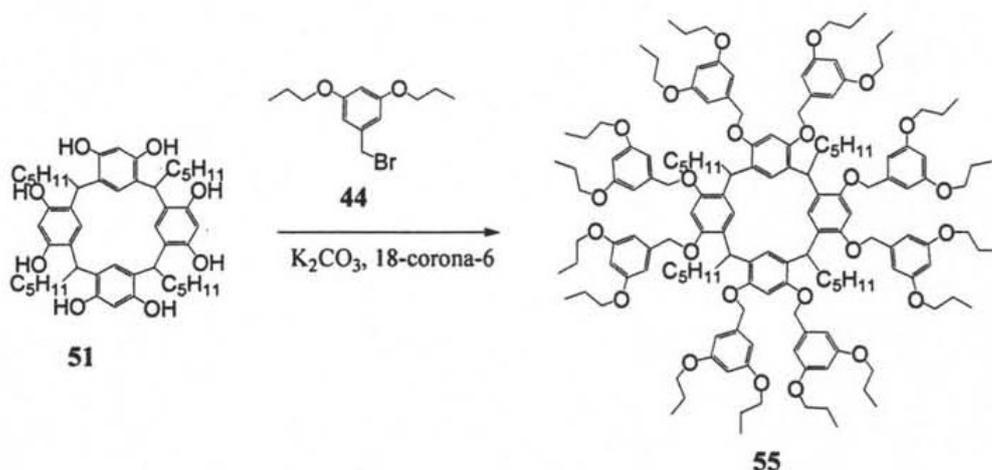
UV CHCl₃ (nm): 246, 282.

IR KBr (cm⁻¹): 3083, 3060, 3024, 2965, 2936, 2877, 2764, 1600, 1498, 1457, 1383, 1324, 1295, 1262, 1170, 1106, 1068, 1031, 1010, 913, 833, 757, 700, 683.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.95 (t, *J*=7.5 Hz, 48 H, CH₃), 1.75 (h, *J*=7.5 Hz, 32H, CH₂), 2.2 (sa, 8H, CH₂), 2.65 (sa, 8H, CH₂-Ph), 3.74 (t, *J*=6.6 Hz, 32H, CH₂-O), 4.62, (sa, 16H, Ar-CH₂-O), 4.85 (t, *J*=7.5 Hz, 4H, Ar-CHR-Ar), 6.31 (t, *J*=2.1 Hz, 8H, Ar), 6.38 (d, *J*=1.5 Hz, 16H, Ar), 6.49 (s, 4H, Ar), 7.04 (sa, 24H, Ph).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.5 (CH₃), 22.5 (CH₂), 34.9 (CH₂), 36.3 (CH), 69.4 (CH₂-O), 71.0 (CH₂-O), 100.2 (Ar), 105.5 (Ar), 125.2 (Ar), 126.1 (Ar), 128.1 (Ar), 128.3 (Ar), 140.1 (Ar_{ipso}), 143.0 (Ar_{ipso}), 155.2 (Ar-O), 160.2 (Ar-O).

4.7.2. Dendrímero (55)



Resorcinareno **51** 0.48 g (0.58 mmol); compuesto **44**: 2.00 g. (7.69 mmol) Aceite café 0.46 g (33 %):

UV CHCl_3 (nm): 236, 282.

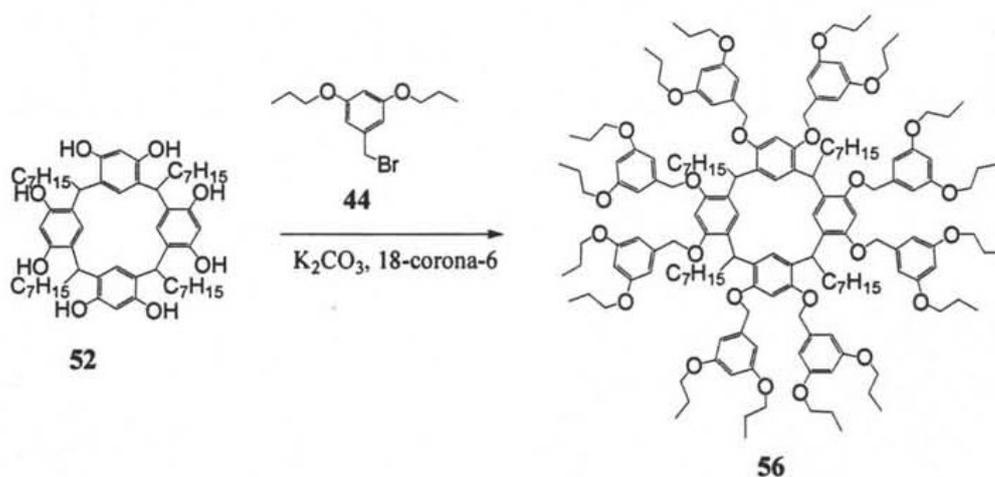
IR KBr (cm^{-1}): 2963, 2930, 2876, 1739, 1599, 1499, 1459, 1384, 1324, 1295, 1170, 1105, 1067, 1033, 937, 832, 763.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.80 (t, $J=7.2$ Hz, 12 H, CH_3), 0.98 (t, $J=7.5$ Hz, 48 H, CH_3), 1.17 (sa, 40H, CH_2), 1.70 (h, $J=7.2$ Hz, 32H, CH_2), 1.90 (sa, 8H, CH_2), 3.74 (t, $J=6.6$ Hz, 32H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.65 (sa, 16H, $\text{Ar-CH}_2\text{-O}$), 4.71 (sa, 4H, Ar-CHR-Ar), 6.27 (t, $J=2.1$ Hz, 8H, Ar), 6.35 (sa, 16H, Ar), 6.47 (s, 4H, Ar).

$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 28.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 30.1 (CH_2), 32.0 (CH_2), 34.6 (CH_2), 36.3 (CH), 69.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 71.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 100.2 (Ar), 105.4 (Ar), 126.4 (Ar_{ipso}), 140.1 (Ar_{ipso}), 155.1 (Ar-O), 160.1 (Ar-O).

EM (MALDI TOF): M calc. 2417, obt 2431.

4.7.3. Dendrímero (56)



Resorcinareno **52** 0.56 g (0.64 mmol); compuesto **44**: 2.2 g (7.69mmol). Aceite amarillo 0.68 g (42 %):

UV CHCl_3 (nm): 246, 282.

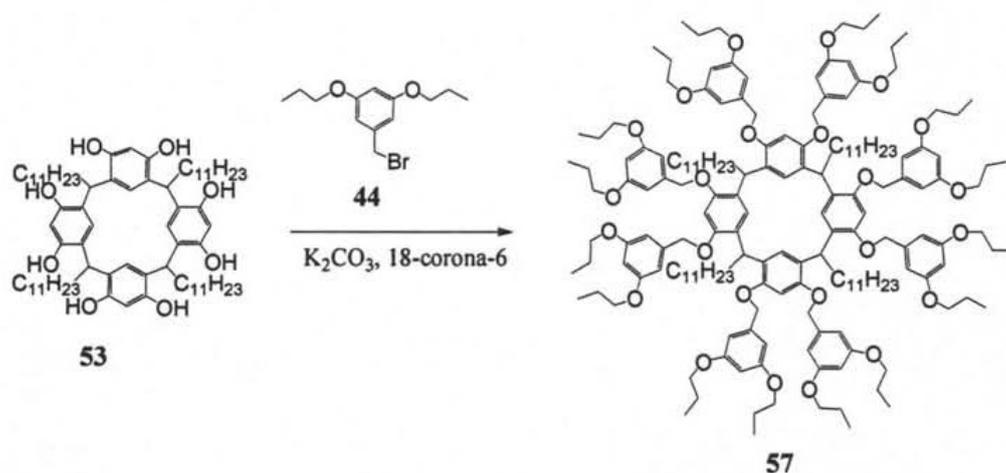
IR ($\text{KBr}(\text{cm}^{-1})$), 2963, 2929, 2875, 1600, 1499, 1459, 1382, 1323, 1170, 1104, 1068, 1011, 914, 831, 763, 682.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.82 (t, $J=7.2$ Hz, 12 H, CH_3), 0.98 (t, $J=7.5$ Hz, 48 H, CH_3), 1.18 (sa, 40H, CH_2), 1.72 (h, $J=7.5$ Hz, 32H, CH_2), 1.93 (sa, 8H, CH_2), 3.76 (t, $J=6.6$ Hz, 32H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.67, (sa, 16H, $\text{Ar-CH}_2\text{-O}$), 4.73 (t, $J=7.2$ Hz, 4H, Ar-CHR-Ar), 6.30 (t, $J=1.8$ Hz, 8H, Ar), 6.38 (sa, 16H, Ar), 6.49 (s, 4H, Ar).

$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 14.1 (CH_3), 22.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 28.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 30.1 (CH_2), 32.0 (CH_2), 34.6 (CH_2), 36.3 (CH), 69.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 71.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 100.2 (Ar), 105.3 (Ar), 126.4 (Ar_{ipso}), 127.21 (Ar_{ipso}), 140.1 (Ar_{ipso}), 155.1 (Ar-O), 160.1 (Ar-O).

EM (MALDI TOF): $\text{M}+\text{Na}$ 2552.68, $\text{M}+\text{K}$ 2568.69.

4.7.4. Dendrímero (57):



Resorcinareno **53**: 0.71 g (0.64 mmol); compuesto **44**: 2.2 g (7.69 mmol). Aceite amarillo 0.57 g (32 %):

UV CHCl_3 (nm): 247, 282.

IR ($\text{KBr}(\text{cm}^{-1})$), 3020, 3024, 2963, 2926, 2875, 2854, 1600, 1499, 1460, 1382, 1324, 1216, 1170, 1106, 1068, 1011, 915, 832, 758, 671.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.85 (t, $J=6.9$ Hz, 12 H, CH_3), 0.96 (t, $J=7.5$ Hz, 48 H, CH_3), 1.21 (sa, 48H, CH_2), 1.5 (sa, 8H, CH_2), 1.75 (h, $J=6.9$ Hz, 32H, CH_2), 1.98 (sa, 8H, CH_2), 3.74 (t, $J=6.6$ Hz, 32H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.65 (sa, 16H, $\text{Ar-CH}_2\text{-O}$), 4.71 (t, $J=7.2$, 4H, Ar-CHR-Ar), 6.28 (t, $J=1.8$ Hz, 8H, Ar), 6.36 (sa, 16H, Ar), 6.47 (s, 4H, Ar).

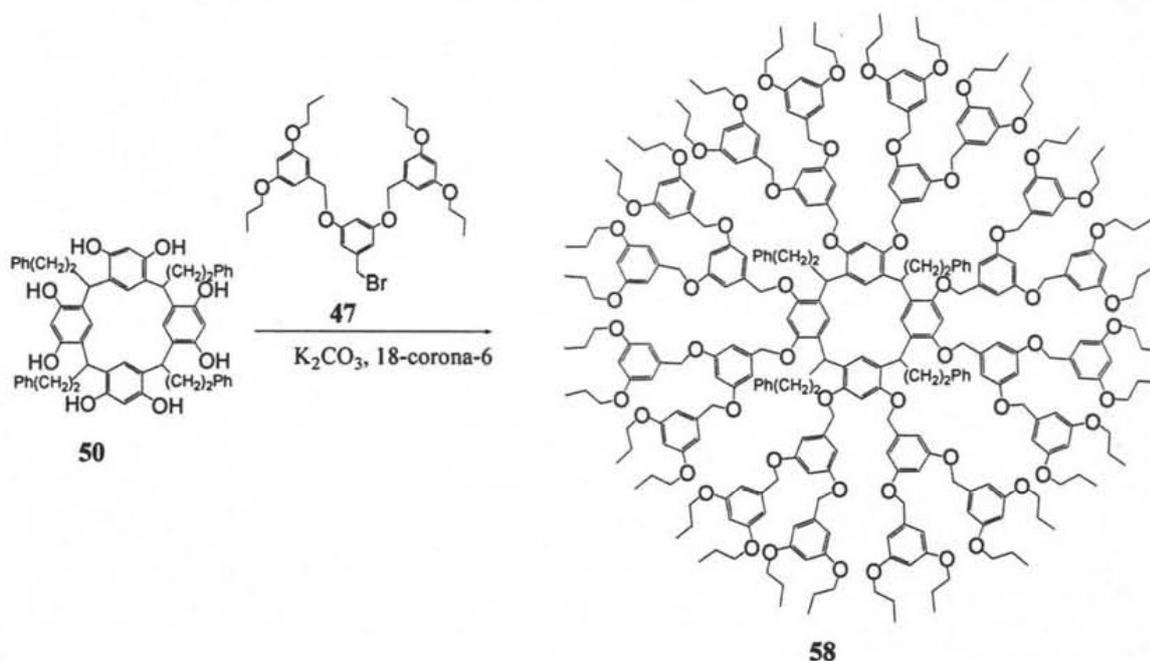
$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 22.7 (CH_2), 28.7 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.9 (CH_2), 30.3 (CH_2), 31.9 (CH_2), 34.6 (CH_2), 36.3 (CH), 69.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 71.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 100.2 (Ar), 105.4 (Ar), 126.4 (Ar_{ipso}), 140.1 (Ar_{ipso}), 155.1 (Ar-O), 160.2 (Ar-O).

EM (MALDI ToF): $\text{M}+\text{Na}$ calc. 2776.78, obs 2777.08.

4.8. Metodología general para la Síntesis de los dendrímeros de segunda generación.

Se hizo reaccionar el resorcinareno disuelto en acetona seca, adicionando carbonato de potasio al 99% y cantidades catalíticas de 18-corona-6. Una vez disuelto el resorcinareno, se adicionó el bromuro (47). La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno y a reflujo por 72 horas. Una vez concluida, la mezcla reaccionante se filtró y se soportó en silica gel (60-240) para purificarse. El producto eluyó con una fase móvil CH_2Cl_2 -Hexano 3:1.

4.8.1. Dendrímero (58):



Resorcinareno **50**: 0.196 g (0.22 mmol); compuesto **47**: 1.6 g (2.60 mmol). Aceite rojizo, 0.25 g (23 %):

UV CHCl_3 (nm): 227, 282.

IR KBr (cm^{-1}) 2965, 2934, 2876, 1728, 1598, 1496, 1455, 1376, 1324, 1295, 1169, 1108, 1064, 1031, 1010, 940, 915, 832, 753.

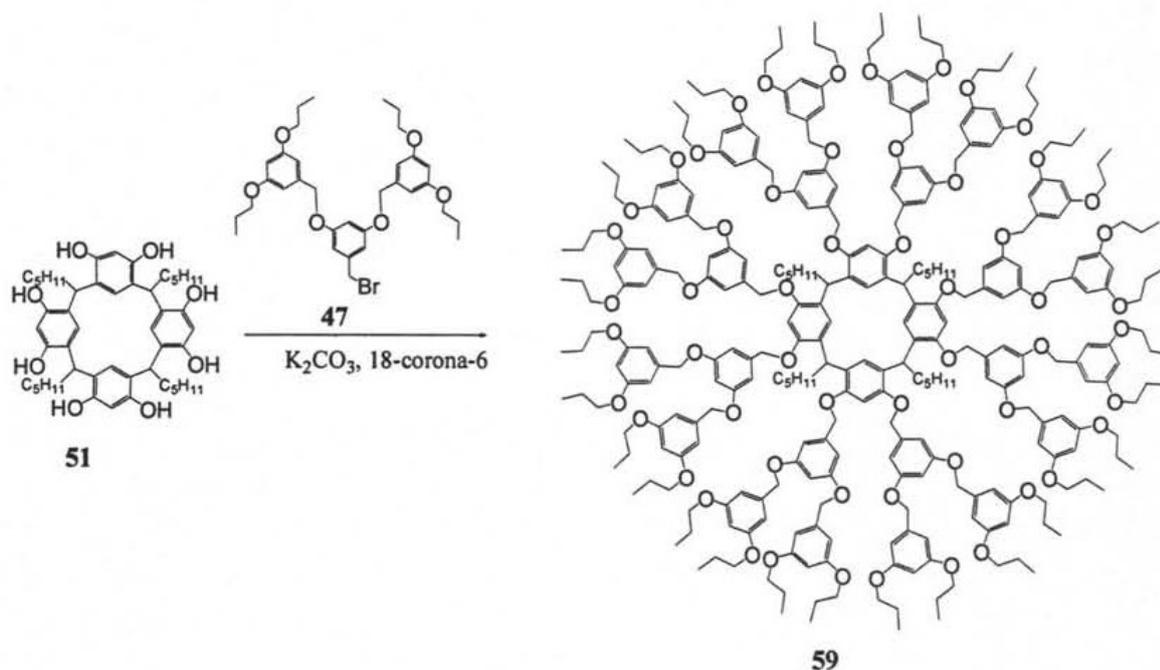
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.96 (sa, 48 H, CH_3), 1.69 (sa, 32H, CH_2), 2.25 (sa, 8H, CH_2), 2.66 (sa, 8H, CH_2 -Ph), 3.77 (t, $J=7.2$ Hz, 32H, CH_2 -O), 4.69 (sa, 16H, Ar- CH_2 -

O, 4H, Ar-CHR-Ar), 6.32 (sa, 8H, Ar), 6.42 (sa, 16H, Ar), 6.49 (sa, 4H, Ar), 6.96 (sa, 24H, Ph).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 22.5 (CH_2), 34.9 (CH_2), 36.3 (CH), 37.2 (CH), 69.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 69.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 100.7 (Ar), 105.8 (Ar), 125.2 (Ar), 126.1 (Ar), 128.1 (Ar), 128.3 (Ar), 139.1 (Ar_{ipso}), 159.9 (Ar-O), 160.4 (Ar-O).

Anal. Calc. para $\text{C}_{324}\text{H}_{392}\text{O}_{56}$ C: 75.09 %; H: 7.62 %. Experimental C: 75.12 %; H: 7.63 %.

4.8.2. Dendrímero (59)



Resorcinareno **51**: 0.17 g (0.22 mmol); compuesto **47**: 1.6 g. Aceite café (2.6 mmol) 0.16 g (15 %):

UV CHCl₃ (nm): 230, 282.

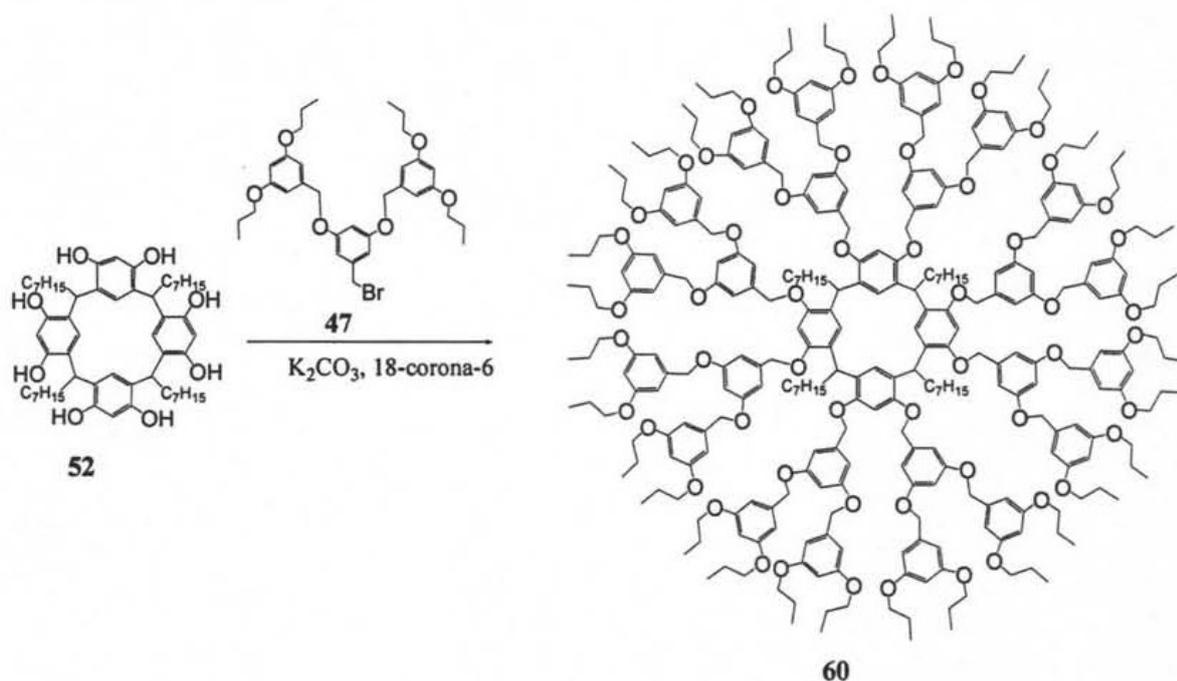
IR (KBr(cm⁻¹)) 2963, 2931, 2876, 1743, 1599, 1498, 1458, 1382, 1323, 1295, 1170, 1107, 1066, 1014, 938, 832, 762.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.80 (sa, 12 H, CH₃), 0.98 (sa, 48 H, CH₃), 1.17 (sa, 40H, CH₂), 1.70 (sa, 32H, CH₂), 1.90 (sa, 8H, CH₂), 3.74 (sa, 32H, CH₂-O), 4.65, (sa, 16H, Ar-CH₂-O), 4.71 (sa, 4H, Ar-CHR-Ar), 6.27 (sa, 8H, Ar), 6.35 (sa, 16H, Ar); 6.47 (sa, 4H, Ar).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.5 (CH₃), 14.1 (CH₃) 22.6 (CH₂), 29.5 (CH₂), 30.1 (CH₂), 32.0 (CH₂), 34.6 (CH₂), 36.3 (CH), 69.3 (CH₂-O), 69.5 (CH₂-O), 100.1 (Ar), 105.4 (Ar), 126.4 (Ar_{ipso}), 139.1 (Ar_{ipso}), 155.1 (Ar-O), 159.1 (Ar-O), 160.1 (Ar-O).

Anal. Calc. para C₃₁₂H₄₀₀O₅₆ C: 74.26 %; H: 7.99 %. Experimental C: 74.24 %; H: 8.01 %.

4.8.3. Dendrímero (60):



Resorcinareno **52**: 0.19 g (0.22 mmol); compuesto **47**: 1.6 g (2.6 mmol). Aceite amarillo 0.30 g (27 %):

UV $CHCl_3$ (nm): 234, 282.

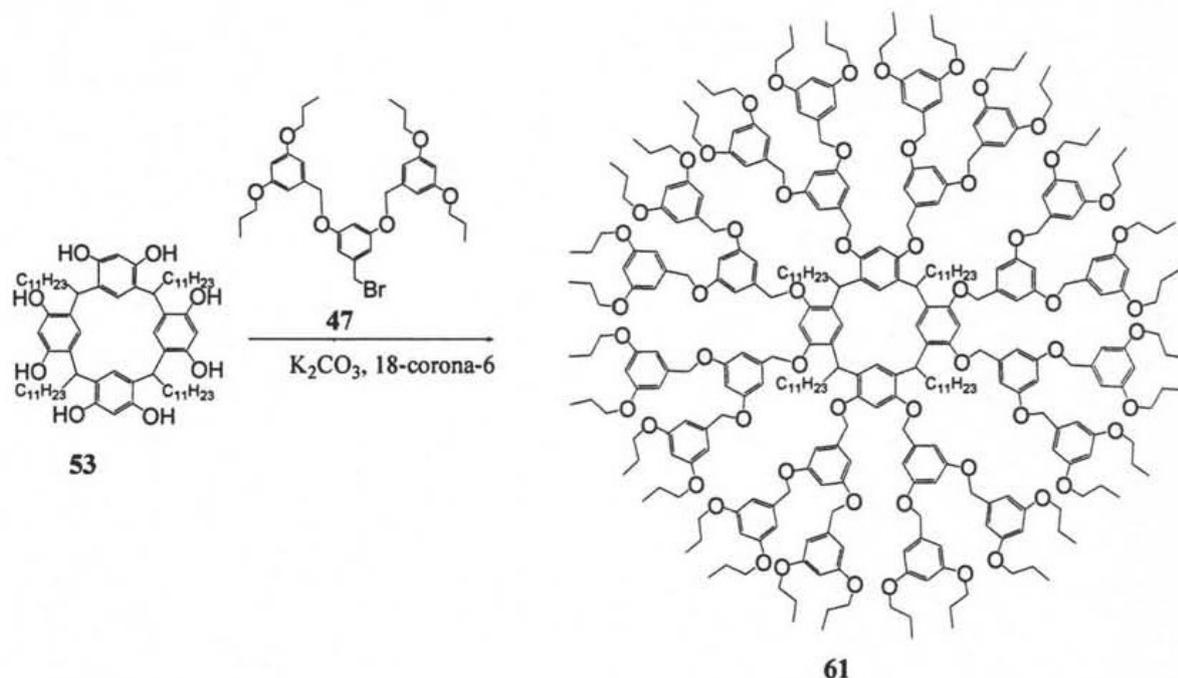
IR (KBr/cm^{-1}) 3422, 2964, 2930, 2876, 1706, 1599, 1459, 1381, 1322, 1295, 1168, 1065, 832, 757.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0.82 (sa, 12 H, CH_3), 0.96 (sa, 48 H, CH_3), 1.25 (sa, 48H, CH_2), 1.5 (sa, 8H, CH_2), 1.72 (sa, 32H, CH_2), 1.98 (sa, 8H, CH_2), 3.84 (sa, 32H, CH_2 -O), 4.76 (sa, 16H, Ar- CH_2 -O), 4.86 (sa, 4H, Ar-CHR-Ar), 6.37 (sa, 8H, Ar), 6.46 (sa, 16H, Ar), 6.53 (s, 4H, Ar).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 14.1 (CH_3) 22.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 28.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 30.1 (CH_2), 32.0 (CH_2), 34.6 (CH_2), 36.3 (CH), 37.2 (CH), 69.3 (CH_2 -O), 71.00 (CH_2 -O), 100.2 (Ar), 105.3 (Ar), 126.4 (Ar_{ipso}), 127.2 (Ar_{ipso}), 140.1 (Ar_{ipso}), 155.1 (Ar-O), 160.1 (Ar-O).

Anal. Calc. para $C_{320}H_{416}O_{56}$ C: 74.50 %; H: 8.13 %. Experimental C: 74.49 %; H: 8.11 %.

4.8.4. Dendrímero (61):



Resorcinareno **53**: 0.18 g (0.16 mmol); compuesto **47**: 1.2 g (1.95 mmol). Aceite amarillo 0.22 g (25 %):

UV $CHCl_3$ (nm): 231, 282.

IR KBr (cm^{-1}): 2964, 2926, 2876, 2855, 1699, 1598, 1456, 1375, 1341, 1324, 1295, 1169, 1108, 1064, 1021, 940, 917, 832, 759.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0.85 (sa, 12 H, CH_3), 0.99 (sa, 48 H, CH_3), 1.23 (sa, 40H, CH_2), 1.76 (sa, 32H, CH_2), 2.15 (sa, 2H, CH_2), 3.85 (sa, 32H, CH_2-O), 4.93 (sa, 16H, Ar- CH_2-O , Ar-CHR-Ar), 6.35 (sa, 8H, Ar), 6.39 (sa, 8H, Ar), 6.48 (sa, 16H, Ar), 6.54 (s, 4H, Ar).

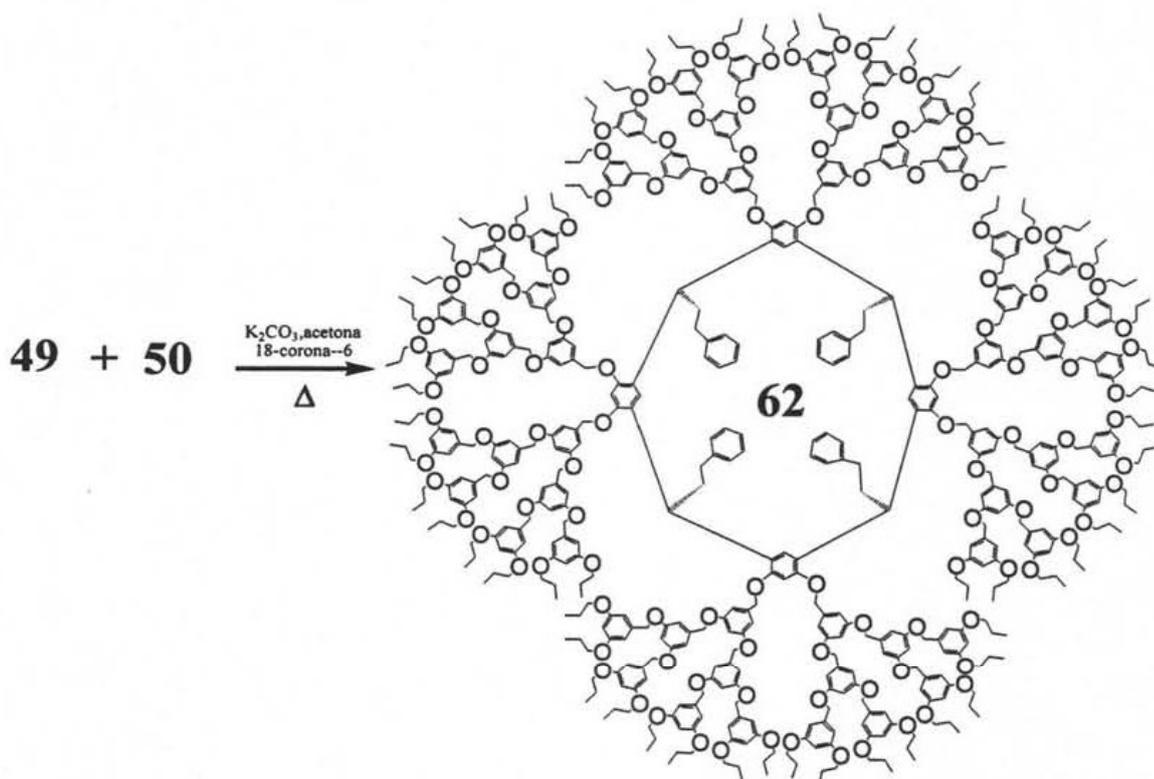
^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 14.1 (CH_3) 22.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.8 (CH_2), 31.9 (CH_2), 69.4 (CH_2-O), 69.9 (CH_2-O), 100.7 (Ar), 105.7 (Ar), 139.1 (Ar_{ipso}), 159.8 (Ar-O), 160.4 (Ar-O).

Anal. Calc. para $C_{336}H_{448}O_{56}$ C: 74.97 %; H: 8.39 %. Experimental C: 74.95 %; H: 8.37 %.

4.9. Metodología general para los dendrímeros de tercera generación.

Se hizo reaccionar el resorcinareno disuelto en acetona seca, adicionando carbonato de potasio al 99 % y cantidades catalíticas de 18-corona-6. Una vez disuelto el resorcinareno, se adicionó el cloruro (**49**). La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno y a reflujo por 1 semana. Una vez concluida, la mezcla reaccionante se filtró y se soportó en sílica gel (60-240) para purificarse. El producto eluyó con una fase móvil CH_2Cl_2 .

3.9.1. Dendrímero (**62**):



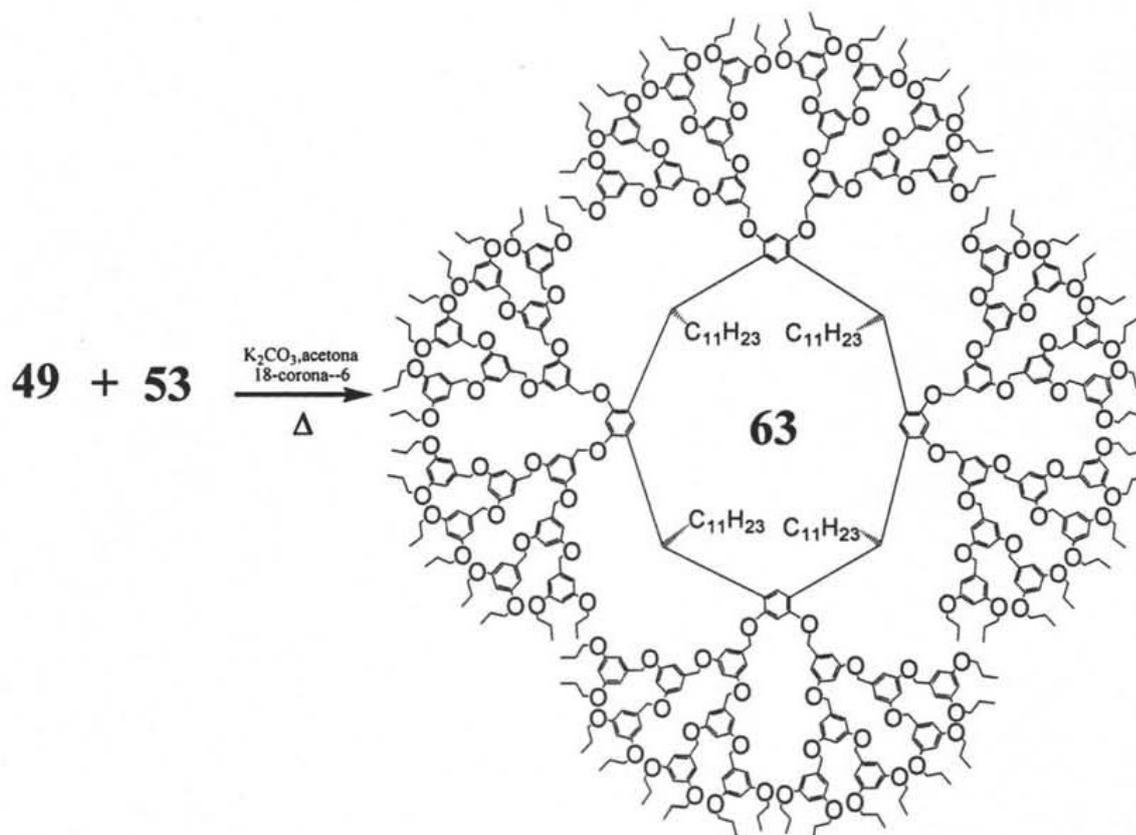
Resorcinareno **50**: 0.019 g (0.021 mmol); compuesto **49**: 1.0 g (8.34 mmol). Aceite rojizo, 0.04 g (30 %):

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.01 (sa, 192 H, CH_3), 1.76 (sa, 128 H, CH_2), 3.85 (sa, 128 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.95 (sa, 16H, $\text{Ar-CH}_2\text{-O}$, Ar-CHR-Ar), 6.40 (sa, 64 H, Ar), 6.55 (sa, 148 H, Ar), 6.66 (sa, 64 H, Ar).

^{13}C RMN (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.5 (CH_3), 22.5 (CH_2), 29.3 (CH_2) 69.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 70.1 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 100.8 (Ar), 101.6 (Ar), 105.7 (Ar), 107.6 (Ar), 128.3 (Ar), 138.9 (Ar_{ipso}), 139.5 (Ar_{ipso}), 160.1 (Ar-O), 160.5 (Ar-O).

Anal. Calc. para $\text{C}_{644}\text{H}_{766}\text{O}_{120}$ C: 74.11 %; H: 7.49 %. Experimental C: 74.13 %; H: 7.47 %.

4.9.2. Dendrímero (63):



Resorcinareno **53**: 0.018 g (0.016 mmol); compuesto **49**: 1.0 g (0.84 mmol). Aceite café 0.05 g (31 %):

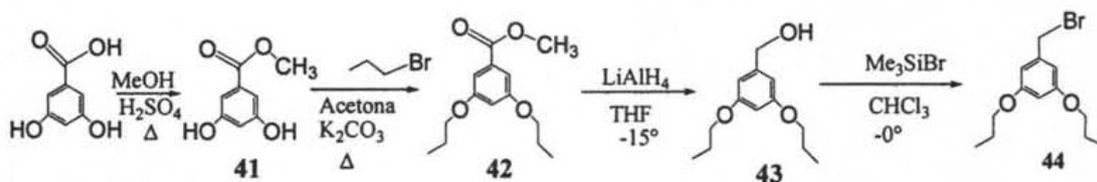
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.78 (t, 12 H, CH_3), 0.99 (sa, 192 H, CH_3), 1.31 (sa, 40H, CH_2), 1.76 (sa, 128 H, CH_2), 2.00 (sa, 8H, CH_2), 3.72, 3.84 (sa, 128 H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.66 (sa, 48 H, $\text{Ar-CH}_2\text{-O}$), 4.79 (sa, 48 H, $\text{Ar-CH}_2\text{-O}$), 5.00 (16, 16H, $\text{Ar-CH}_2\text{-O}$), 6.46 (sa, 176 H, Ar).

Anal. Calc. para $\text{C}_{656}\text{H}_{832}\text{O}_{120}$ C: 74.07 %; H: 7.88 %. Experimental C: 74.08 %; H: 7.86 %.

5. Discusión y análisis de resultados

5.1. Ruta Sintética del Dendrón de Primera Generación

Esquema de la ruta sintética se muestra en el esquema 5.1.



Esquema 5.1. Ruta de síntesis del dendrón de 1ª generación

De acuerdo con el esquema 5.1 la síntesis de los dendrones se inició a partir del ácido 3,5-dihidroxi benzoico. A este compuesto se le hizo una reacción de esterificación en medio ácido, para lo cual el ácido se hizo reaccionar con metanol y cantidades catalíticas de ácido sulfúrico obteniéndose el compuesto **41** con un rendimiento del 98%. Una vez seco, fue caracterizado inicialmente por RMN de ^1H en donde la señal mas importante es la perteneciente al grupo éster que se observó a 3.85 ppm como un singulete que integra para tres protones, de igual manera en el espectro de masas se observó una señal a 168 m/z el cual corresponde al peso molecular del compuesto **41**.

Una vez caracterizado el 3,5-dihidroxi benzoato de metilo **41**, este se hizo reaccionar con 1-bromopropano en acetona en presencia de K_2CO_3 , atmósfera de nitrógeno y utilizando yoduro de potasio como catalizador. La reacción se calentó a temperatura de reflujo por 24 horas, obteniéndose el compuesto **42** con un rendimiento del 98 %. Una vez purificado, fue caracterizado por RMN de ^1H en donde las señales para los grupos propoxilo se observaron como un triplete a 1.03 ppm que integró para seis protones correspondientes a los grupos CH_3 de la cadena alifática, con una constante de acoplamiento de 7.3 Hz, de igual manera se observó un sexteto a 1.80 ppm que integró para cuatro protones pertenecientes a los grupos CH_2 con una constante de acoplamiento de 7 Hz. También se observó un singulete a 3.89 ppm que integró para tres protones correspondiente al grupo $\text{CH}_3\text{-O}$ del grupo funcional éster. Otra de las señales observadas fue un triplete a 3.94 ppm que integró para cuatro protones pertenecientes a los grupos $\text{CH}_2\text{-O}$ con una constante de acoplamiento de 6.5 Hz. El compuesto **42** fue caracterizado por espectrometría de masas y en la figura 5.1 se

presenta el espectro en donde se puede observar el pico correspondiente a la masa molecular esperada a 252 uma.

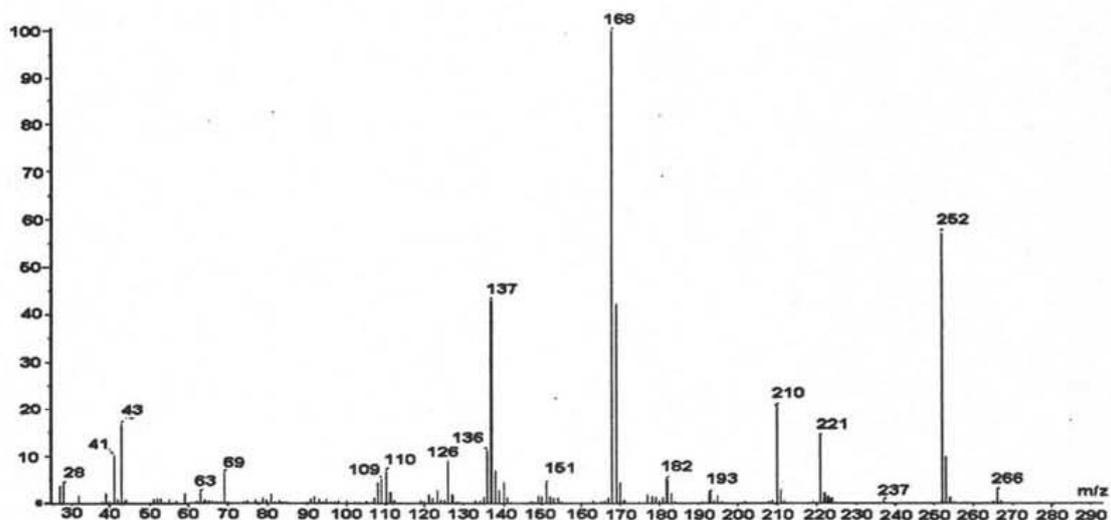
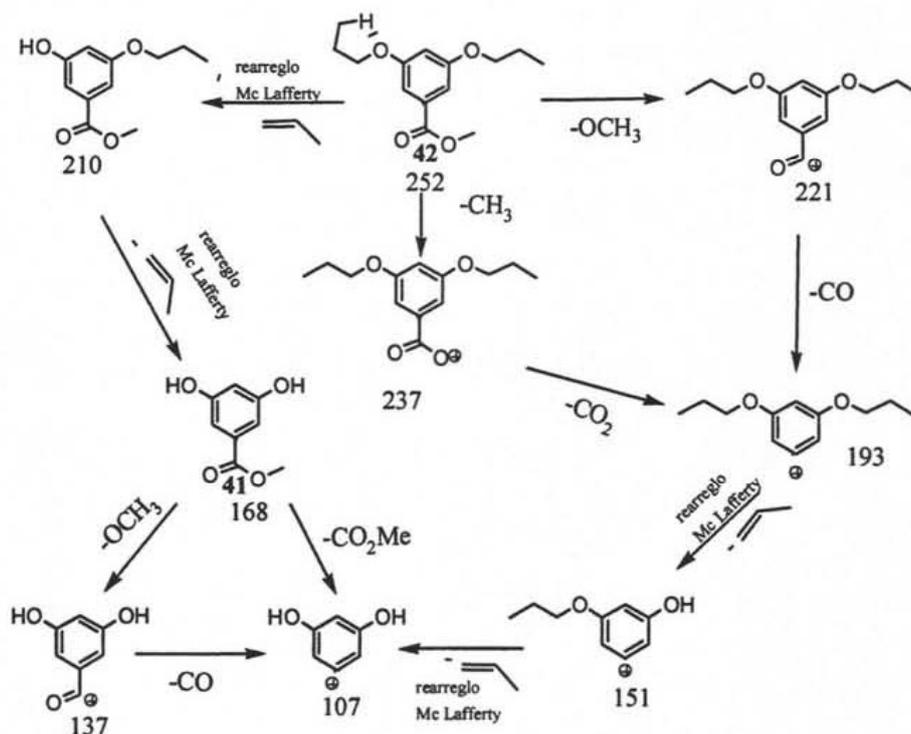


Figura 5.1: Espectro de masas del 3,5-dipropoxibenzoato de metilo 42.

Un análisis del espectro de masas permite observar inicialmente, una pérdida del grupo O-CH₃, por lo cual se observa una señal a 221 m/z. Posteriormente se observa la pérdida de monóxido de carbono como una señal a 193 m/z. o bien, esta señal también puede provenir de una pérdida sucesiva del grupo metilo del éster (237 m/z) y dióxido de carbono.

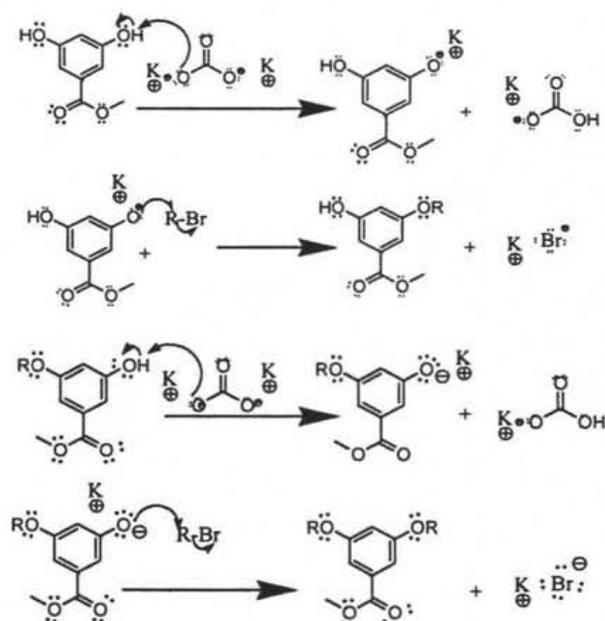


Esquema 5.2: Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto 42⁽⁵²⁾.

A partir del fragmento con masa 193 m/z, se pueden eliminar sucesivamente las dos cadenas de n-propilo debido a un rearrreglo de Mc Lafferty, observando las dos señales una a 151 m/z y la otra a 107 m/z respectivamente.

Por otra parte, es posible también un rearrreglo de Mc Lafferty del compuesto **42** observándose una señal a 210 m/z como la pérdida de una cadena n-propilo de los grupos propoxilo como propeno. Este fragmento, pierde también la otra cadena n-propil (señal a 168 m/z) para dar el compuesto **41**. Éste a su vez, presenta dos posibilidades de fragmentación; si pierde un grupo metoxilo, se observa una señal a 137 m/z y posteriormente, una pérdida de monóxido de carbono que se observa como una señal a 107 m/z. La otra posibilidad es la pérdida del grupo éster de metilo como acetato, Ésta perdida también corresponde a la señal a 107 m/z.

El mecanismo de reacción propuesto para la formación del compuesto **42** se muestra en el esquema 5.2. En un medio básico, el carbonato de potasio abstrae el protón de uno de los grupos hidroxilo y forma un anión fenoxi con tres pares libres y con un contraión potasio e hidrogenocarbonato de potasio (en la figura 4.4 se muestran los aniones correspondientes). Posteriormente el ataque del nucleófilo (anión fenoxi) mediante una sustitución nucleofílica de segundo orden (S_N2) al bromuro, forma el derivado monosustituido. La repetición de estos pasos en el grupo hidroxilo restante forma el derivado disustituido.



Esquema 5.3. Mecanismo de reacción propuesto.

Una vez caracterizado el 3,5-dipropoxibenzoato de metilo **42**, (ver esquema 5.1, pág 57) éste se disolvió en THF y se hizo reaccionar con hidruro de litio y aluminio a 0° C por 4 h, obteniendo así el compuesto **43** con un rendimiento del 74 %. El compuesto **43** fue caracterizado por RMN de ¹H en donde las señales mas importantes que se observaron son un singlete a 2.44 ppm que integró para un protón, asignado al grupo OH. También se observó un singlete a 4.57 ppm que integró para dos protones perteneciente al grupo CH₂-OH. En el espectro de masas se observó una señal a 224 m/z correspondiente al peso molecular del compuesto **43**.

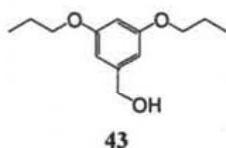
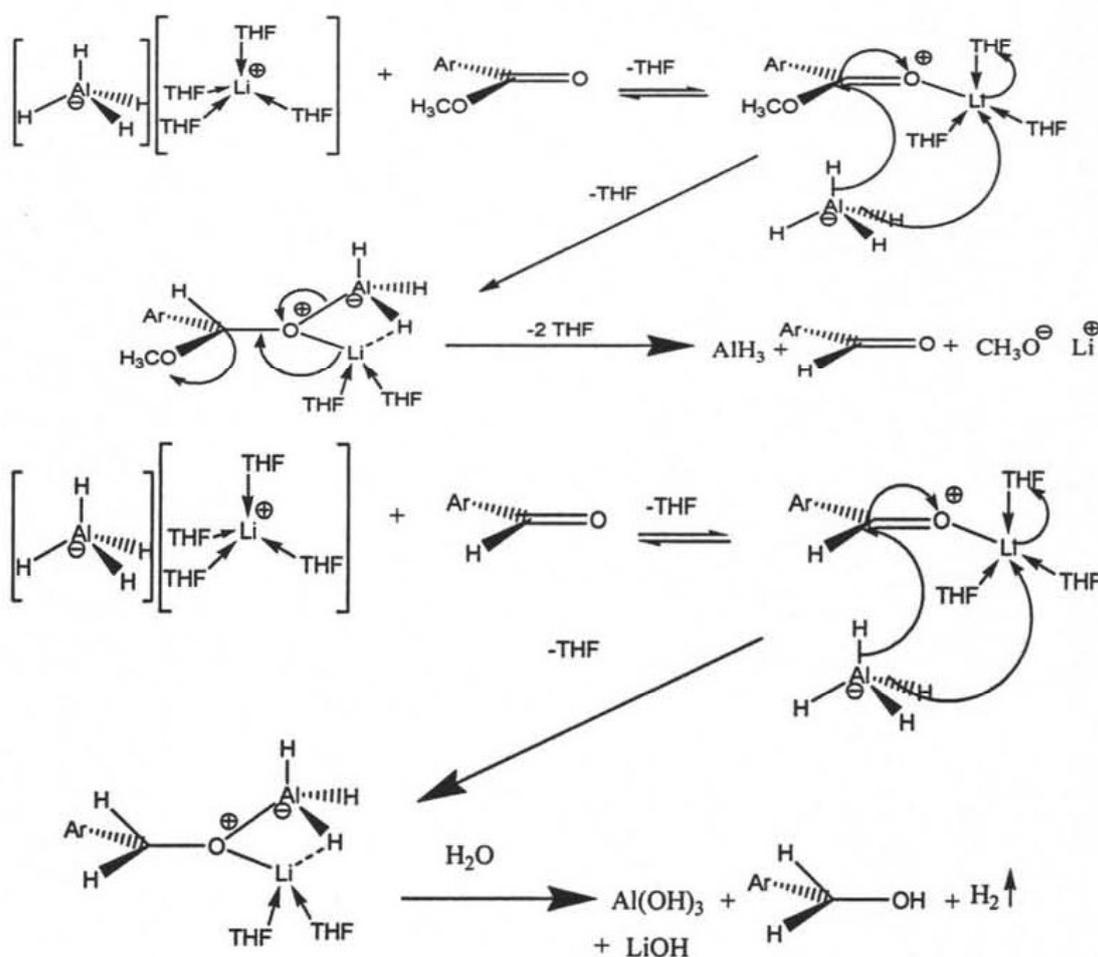


Figura 5.2. Compuesto **43**.

En este caso, el mecanismo de reducción⁵⁴ para obtener el compuesto **43**, se muestra en el esquema 5.4.



Esquema 5.4. Mecanismo de reducción propuesto para el compuesto **43**.

Debido a la naturaleza de los elementos involucrados y a las propiedades del compuesto reductor (diseñado originalmente por Olah para optimizar la explosión de una bomba), el mecanismo es una aproximación a lo que puede suceder. Partiendo del catión litio solvatado con 4 moléculas de THF, el primer paso consiste en la coordinación del litio al oxígeno del carbonilo, desplazando a una de las moléculas de la esfera íntima de solvatación. El tetrahidruro de aluminio (AlH_4^-), forma un enlace puente con el litio mediante uno de sus hidrógenos, sustituyendo otra molécula del disolvente coordinado. Simultáneamente, es atacado por otro par libre del oxígeno del carbonilo, el cual desplaza a un hidruro que se enlaza al carbono del carbonilo, observándose la formación de un ciclo de 4 miembros aluminio-oxígeno-litio-hidrógeno. El regreso de los pares electrónicos del oxígeno, regenerará el carbonilo y permitirá la pérdida del grupo metoxilo del éster, formándose así el aldehído correspondiente, metóxido de litio e hidruro de aluminio.

El ataque de otra molécula de hidruro de litio y aluminio a este compuesto, forma otro intermediario parecido al de los pasos anteriores obteniéndose el alcóxido correspondiente. Al adicionar agua al medio se forma hidrógeno, hidróxido de aluminio, hidróxido de litio y el alcohol correspondiente.

El alcohol 3,5-dipropoxibencílico **43** se disolvió en cloroformo y se hizo reaccionar con bromotrimetilsilano en atmósfera de nitrógeno por 8 h. Obteniendo el dendrón de primera generación compuesto **44** con un rendimiento del 77 %. El compuesto **44** fue caracterizado por RMN de ^1H en donde la señal más importante que se observó fue; un singulete a 4.40 ppm que integra para dos protones correspondiente al grupo $\text{CH}_2\text{-Br}$. Y las señales más importantes en RMN de ^{13}C son: una señal a 10.49 ppm correspondiente a los grupos CH_3 , una señal a 22.53 ppm correspondiente a los grupos CH_2 , una señal a 33.74 ppm correspondiente al grupo $\text{-CH}_2\text{-Br}$.

Una vez caracterizado el bromuro de 3,5-dipropoxibencílico **44** se guardó a bajas temperaturas para su empleo en la síntesis de los dendrímeros y en la de los dendrones de generaciones mayores.

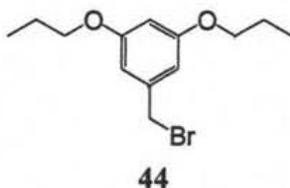


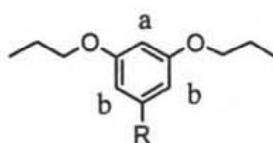
Figura 5.3. Compuesto 44.

En la tabla 5.1 se presentan los desplazamientos químicos de resonancia magnética nuclear de protón para los compuestos 42-44.

Tabla 5.1: Desplazamientos en ppm. de ^1H -RNM de los grupos propoxilo y bencilo para los compuestos 42-44.

Compuesto	$\delta(\text{Ar-CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2\text{O})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$
42	----	3.89	1.80	1.03
43	4.57	3.88	1.77	1.02
44	4.40	3.89	1.78	1.02

En la tabla 5.2 se muestran los desplazamientos químicos de ^{13}C RMN de los compuestos 42-44 y en la figura 5.4 se muestran los carbonos del sistema aromático.



- 42: R= COOCH₃;
 43: R= CH₂OH;
 44: R= CH₂Br.

Figura 5.4. Topografía de los compuestos 42-44

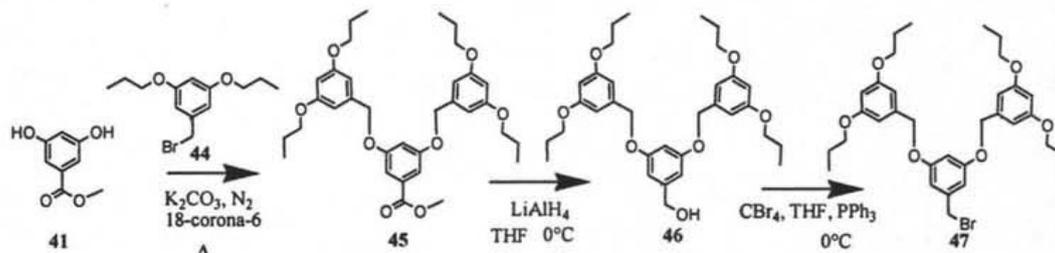
Tabla 5.2: Desplazamientos en ppm de ^{13}C RNM de los grupos propoxilo y bencilo para los compuestos 42-44.

Compuesto	CH ₃	CH ₂	CH ₂ O	Ar-R	ArHa	ArHb	Ar _{ipso} R	ArOPr
42	10.4	22.4	69.7	166.9	106.4	107.6	131.2	160.1
43	10.4	22.5	69.5	65.1	100.4	104.9	143.2	160.1
44	10.5	22.5	69.6	33.7	101.4	107.4	139.2	160.3

Como se puede observar en las tablas 5.1 y 5.2, los desplazamientos más significativos se observaron para los protones CH₂-X de acuerdo al grupo sustituyente X vecino. En los desplazamientos de ¹³C este mismo efecto se observó para los carbonos CH₂-X y Ar_{ipso}R.

5.2. Ruta Sintética del Dendrón de Segunda Generación

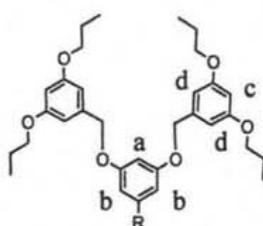
De acuerdo con el método convergente, se empleó el compuesto **44** como materia prima para obtener la segunda generación de dendrón como se muestra en el siguiente esquema:



Esquema 5.5. Ruta sintética del dendrón de 2ª generación.

Partiendo de los compuestos **41** y **44**, se obtuvo el compuesto **45** mediante una reacción de Williamson, utilizando como base carbonato de potasio, como disolvente acetona seca y catalizando con 18-corona-6. La reacción se mantuvo a reflujo por 72 horas obteniendo el compuesto **45** con un rendimiento del 68 %. Una vez caracterizado, el compuesto **45** se disolvió en THF seco y se adicionó gota a gota a una suspensión de hidruro de litio y aluminio para obtener el compuesto **46** con un rendimiento del 69 %.

Una vez caracterizado, el compuesto **46** se disolvió en THF seco junto con tetrabromuro de carbono. La mezcla se enfrió a 0° C y posteriormente se le adicionó trifenilfosfina. Esta reacción se mantuvo a 0° C por 8 horas y posteriormente se soportó en sílica gel para ser purificada por cromatografía en columna, obteniendo el compuesto **47** con un rendimiento del 60 %. El rendimiento global fue del 55 %.



45: R: COOCH₃; 46: R: CH₂OH; 47: R: CH₂Br.

Figura 5.4. Topografía de los compuestos 45-47

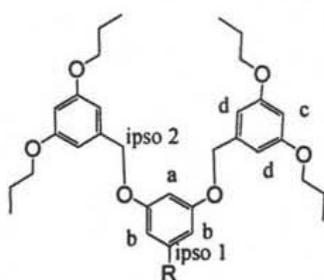
Una tabla comparativa de los desplazamientos se muestra a continuación.

Tabla 5.3: Desplazamientos de los espectros de RNM -¹H.

Compuesto	δ (R)	δ (CH ₂ ')	δ (Ar-Ha)	δ (Ar-Hb)	δ (Ar-Hc)	δ (Ar-Hd)	δ (CH ₂ -O)	δ (CH ₂)	δ (CH ₃)
45	---	4.98	6.79	7.28	6.41	6.56	3.89	1.79	1.02
46	4.58	4.92	6.51	6.58	6.41	6.53	3.88	1.78	1.02
47	4.40	4.94	6.53	6.62	6.41	6.55	3.90	1.79	1.02

En el caso de las señales correspondientes a los protones del grupo propoxilo de los compuestos **45-47**, como era de esperarse, no hay cambios significativos en los desplazamientos químicos. Por otro lado, las señales de los grupos benciléter δ (CH₂') sólo se observa un cambio pequeño en el desplazamiento de las señales, siendo la más desprotegida la del éster **45**. En el caso de los protones aromáticos Ar-Ha y Ar-Hb, se mantienen sin un cambio significativo en el caso de los compuestos **46** y **47**, mientras que en el caso del compuesto **45**, la señal se encuentra a campos más altos (6.79 ppm). Esto se debe al efecto polarizante del grupo electroatrayente (éster de metilo).⁵⁴

En el caso de los espectros de RMN-¹³C, se observa un comportamiento similar en los desplazamientos de los carbonos asignados a los grupos propoxilo de los compuestos **45-47**, en contraste, se observa un desplazamiento significativo en las señales asignadas a los carbonos del grupo R, iniciando con un desplazamiento a 166.6 ppm en el caso del éster **45** y desplazándose a 65.0 ppm en caso del alcohol bencilico **46**, y finalmente, para el compuesto **47**, el desplazamiento del metileno es a 33.5 ppm. Para los carbonos aromáticos de la serie, se observan los siguientes desplazamientos:



45: R: COOCH₃; **46:** R: CH₂OH; **47:** R: CH₂Br.

Figura 5.5. Topografía de los compuestos **45-47**

Tabla 5.4. Desplazamientos de los espectros de RNM -¹³C.

Compuesto	Ar-Ha	Ar-Hb	Ar-Hc	Ar-Hd	Ar _{ipso1}	Ar _{ipso2}	Ar-OBn	Ar-OPr
45	108.3	107.1	100.9	105.7	131.9	138.6	159.7	160.5
46	101.2	105.5	100.7	105.6	143.5	139.0	160.0	160.4
47	102.4	108.3	101.1	105.9	139.7	138.9	160.1	160.6

En el caso de los carbonos Ar-Hc, Ar-Hd, Ar ipso 2, Ar-OBz y Ar-OPr no se observa un cambio significativo con respecto al cambio de sustituyente R para todos los compuestos. Sin embargo, para los carbonos Ar-Ha se observa un desplazamiento hacia campos más bajos conforme cambia el sustituyente. En el caso del éster **45**, el desplazamiento de la señal de Ar-Ha se encuentra a 108.3 ppm, la señal Ar-Ha del compuesto **46**, se encuentra a 101.2 ppm y la señal correspondiente al bromuro bencílico **47** aparece a a campos más altos a 102.4 ppm. La tendencia observada es la siguiente: δ (**45**) > δ (**47**) > δ (**46**).

En el caso de los carbonos Ar-Hb, la señal a mayor desplazamiento es la del compuesto **47** a 108.3 ppm, siguiendo en orden decreciente la del éster **45**, a 107.1, y a menor desplazamiento la del alcohol bencílico **46**. Esta tendencia es: δ (**47**) > δ (**45**) > δ (**46**).

Por último, en el caso de las señales de los carbonos Ar_{ipso} 1, el compuesto cuya señal es la de mayor desplazamiento es la del compuesto **46**, situada a 143.5 ppm, seguida por la del compuesto **47** a 139.7 ppm y por último la del compuesto **45** a 131.9 ppm. Esto se debe a la naturaleza del sustituyente, ya que si es electroattractor, el desplazamiento de la señal del carbono se encontrará a campos más bajos.

La obtención de los compuestos, se confirmó también mediante espectrometría de masas, infrarrojo y ultravioleta.

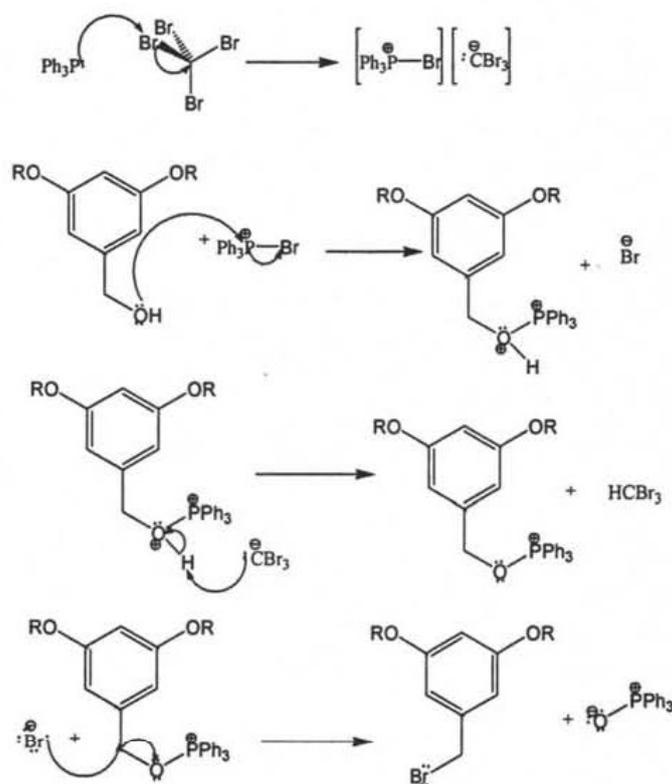
En el caso del espectro de infrarrojo del compuesto **45**, la señal asignada al grupo funcional carbonilo aparece a 1719 cm⁻¹, en el caso del alcohol **46**, se observa la señal a 3420 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace O-H del grupo funcional alcohol. Por último, para el compuesto **47** se observa una señal a 767 cm⁻¹ correspondiente a la elongación del enlace C-Br.

En los espectros de masas obtenidos por impacto electrónico de los compuestos **45**, **46**, **47**, se observaron los iones moleculares esperados correspondientes a 580, 552 y 615 m/z respectivamente, las cuales concuerdan con las masas calculadas.

El mecanismo propuesto para la bromación del compuesto **46** se muestra en el esquema 5.6. Éste consiste en una sustitución nucleofílica de orden 2, donde la ruptura del enlace depende de la formación previa de un enlace oxígeno fósforo, el cual está termodinámicamente favorecido.

El primer paso consiste en la formación de un enlace bromo fósforo mediante la polarización de uno de los bromos del tetrabromometano formando así el carbanión

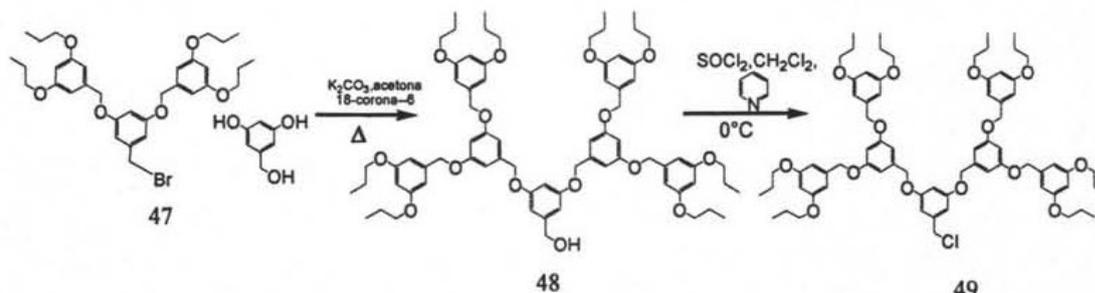
tribromometiluro y el catión bromotrifenílfosfonio. El fósforo del bromotrifenílfosfonio formado en el paso anterior sufre una sustitución nucleofílica por parte del oxígeno del alcohol bencílico. Posteriormente, el anión tribromometiluro abstrae el protón del grupo O-P formándose bromoformo. Como paso subsecuente sucede la escisión del enlace carbono-oxígeno mediante la formación simultánea de el enlace carbono-bromo a partir del ataque nucleofílico del bromuro formado durante el proceso.



Esquema 5.6. Mecanismo de bromación del compuesto 47.

5.3. Ruta Sintética del Dendrón de 3ª generación.

Una vez obtenido y caracterizado el dendrón de 2ª generación, se procedió a la síntesis del dendrón de 3ª generación. En este caso, se empleó el compuesto (47) y el alcohol 3,5-dihidroxibencílico. La ruta sintética se muestra en el siguiente esquema:



Esquema 5.7. Ruta sintética del dendrón de 3ª generación.

La obtención del compuesto 48, se realizó mediante una reacción de síntesis de éteres de Williamson, como en el caso de los compuestos 42 y 45, utilizando como materias primas, el compuesto 47 y el 3,5-dihidroxibencilalcohol disueltos en acetona seca, utilizando como base K₂CO₃ a reflujo durante 48 h. El producto obtenido se purificó por cromatografía en columna y se caracterizó por las técnicas espectroscópicas tradicionales en la química orgánica. Los desplazamientos más importantes observados en el espectro de RMN-¹H fueron: una señal a 4.61 ppm asignada a los protones del metileno vecino del grupo hidroxilo y otros dos singuletes a 4.94 y 4.96 ppm correspondientes a los grupos benciloxi. Las proporciones de estas señales son 2:4:1 respectivamente, lo que indica la existencia de 3 diferentes grupos bencilo en la molécula.

Por otra parte, en la Figura 5.6 se muestra únicamente las señales de los protones aromáticos del compuesto 48 ya que esto, nos permitió confirmar la formación de este compuesto. Se observa un triplete a 6.40 ppm con una $J=2.4$ Hz correspondiente a los protones en posición *orto* a los grupos propoxilo, de igual manera se observa un triplete a 6.52 ppm con una $J=2.1$ Hz correspondiente al protón aromático en posición *orto* a los grupos aromáticos del anillo en el que se sitúa el grupo bencilalcohol; un doblete a 6.55 ppm con una $J=2.1$ Hz correspondiente a los protones *orto* a los grupos benciloxi de los anillos de la primera generación. Una señal a 6.56 ppm correspondiente a los protones en posición *orto* a los grupos hidroxilo de la segunda generación; un doblete a 6.59 ppm con una $J=2.1$ Hz ppm asignado a los protones en posición *orto* al metileno unido a hidroxilo y finalmente, un doblete a 6.66 ppm con una $J= 2.1$ Hz correspondiente a los

protones aromáticos de los anillos de segunda generación. Al tener tres tipos de sistemas aromáticos en esta región con una proporción 4:2:1 permite concluir que tenemos 3 tipos de anillos aromáticos que corresponden con el número de anillos de nuestro compuesto.

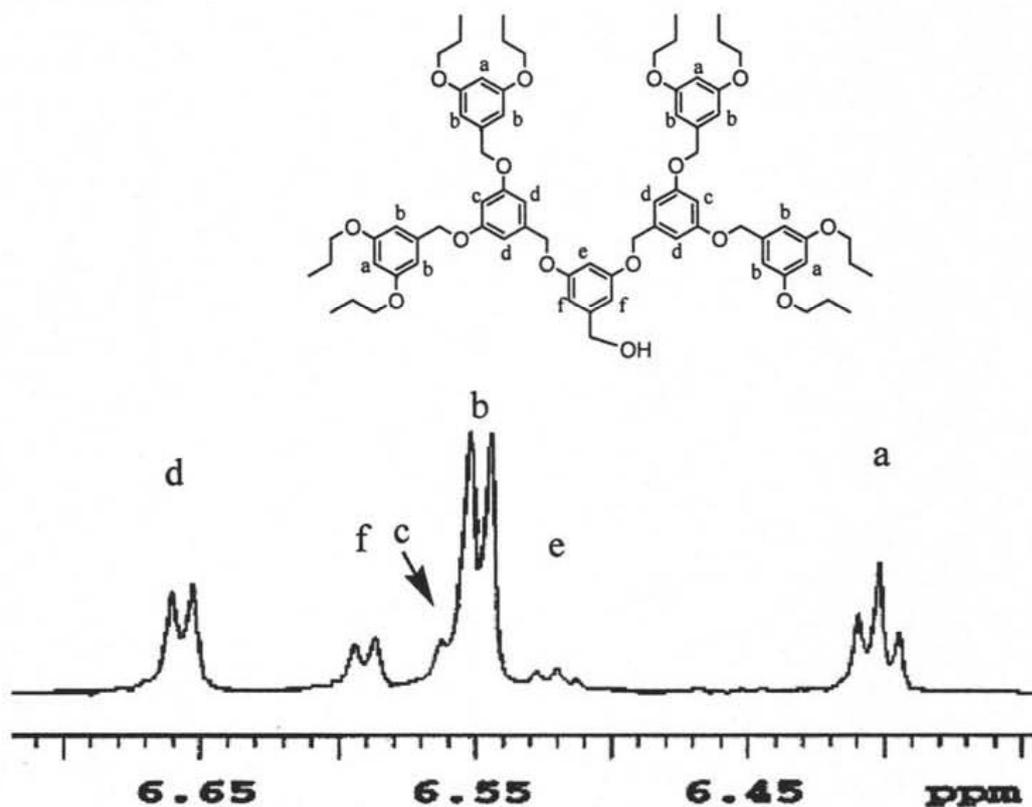


Figura 5.6. Región aromática del espectro de RMN ¹H del compuesto 48.

Una vez sintetizado y caracterizado el compuesto 48, se procedió a la síntesis del cloruro 49 disolviendo el compuesto 48 en diclorometano seco y adicionando cloruro de tionilo y piridina en baño de hielo durante 6 h. Una vez purificado, el compuesto 49 se caracterizó por las técnicas espectroscópicas tradicionales en la química orgánica.

Mediante la técnica de infrarrojo, fue posible comprobar la formación del compuesto 49 ya que la señal a 3513 cm⁻¹ correspondiente al grupo hidroxilo del compuesto 48 no es observada en el espectro del cloruro 49 (Figura 5.7).

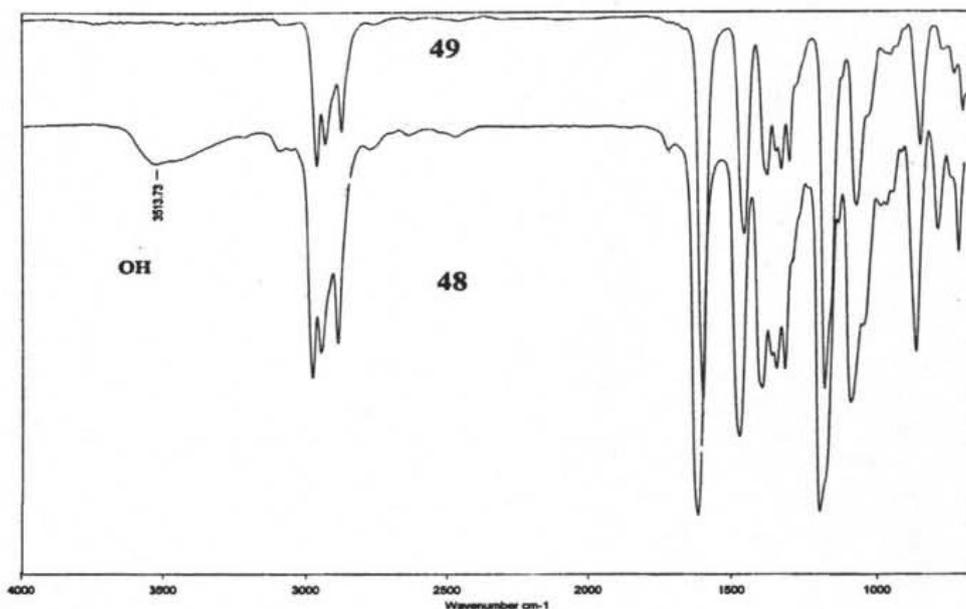


Figura 5.7. Espectros de FT-IR de los compuestos 48 y 49.

Un análisis de los desplazamientos químicos en RMN ^1H de los compuestos se muestra en la siguiente tabla.

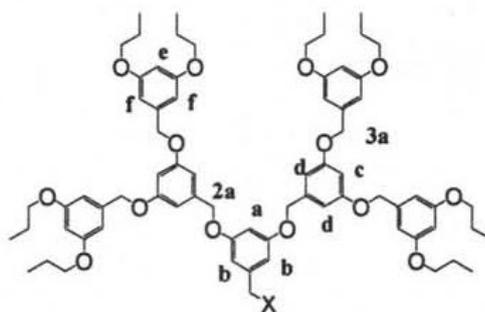


Figura 5.8. Topografía de los compuestos 48 y 49.

Tabla 5.5. Desplazamientos de los compuestos 48 y 49.

Compuesto	CH ₃	CH ₂	CH ₂ O	CH ₂ X	3a	2a	e	a	f	c	b	d
48 X=OH	1.02	1.78	3.89	4.61	4.95	4.96	6.40	6.52	6.55	6.56	6.59	6.66
49 X=Cl	1.02	1.80	3.92	4.53	4.97	-----	6.43	----	6.57	-----	6.65	6.68

Como se puede apreciar, los desplazamientos para los protones de segunda generación (2a) y los protones aromáticos a y c, no se pudieron apreciar en el espectro de RMN ^1H del cloruro de bencilo 49. En el caso de los metilenos bencílicos, éstos tienen el mismo desplazamiento de los protones bencílicos de 3a generación. Por otro

lado, las señales esperadas para los protones a y c tienen el mismo desplazamiento de los protones f ocasionando un traslape de señales.

La síntesis de los dendrones de primera y segunda generación activados obtenidos partir de los alcoholes usando tetrabromuro de carbono no presentaron grandes problemas durante su síntesis y los rendimientos fueron aceptables, sin embargo cuando esta misma reacción se realizó para la obtención del dendrón de tercera generación los rendimientos fueron muy bajos, consideramos que esto fue ocasionado por un impedimento estérico con la trifenil fosfina, es por esta razón que después de probar otras metodogías se obtuvieron los mejores resultados al emplear el cloruro de tionilo.

Una vez obtenidas y caracterizadas cada una de las generaciones de los dendrones estos se colocaron a bajas temperaturas para ser empleadas en la síntesis de los dendrímeros para los cual fue necesario inicialmente obtener los centros.

5.4. Resorcinarenos.

La síntesis de la unidad central de los dendrímeros, los cuales, de acuerdo con los objetivos que, deberían presentar una conformación de corona y una isomería *rccc* para evitar los posibles problemas de impedimento estérico se realizó la síntesis de los resorcinarenos empleando aldehídos de cadenas largas, lo que ayuda a orientar la formación del conformero esperado. Si el isómero *rccc* presenta una alta simetría (grupo puntual C_4), es de esperarse que en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón se observen únicamente las señales correspondientes a la unidad monomérica del macrociclo, es decir, una sola señal para todos y cada uno de los protones del monómero, de lo contrario, se esperarían más señales, dependiendo de la conformación del resorcinareno.

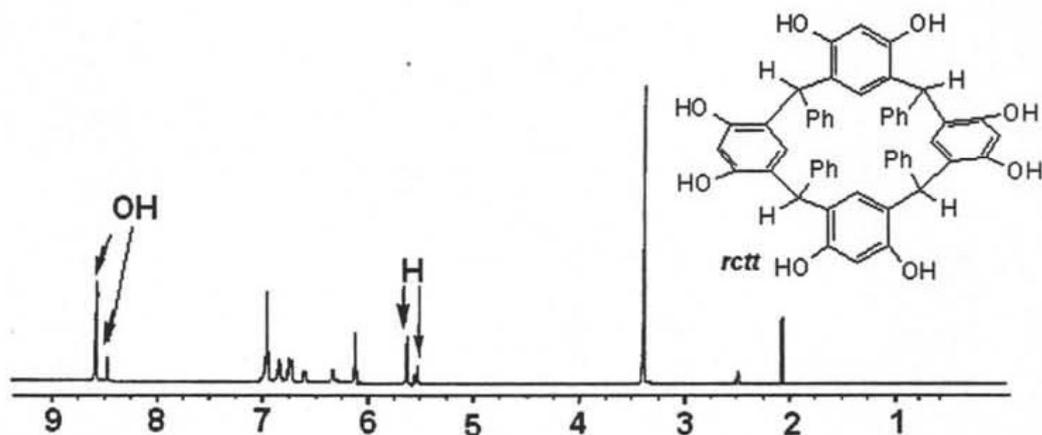


Figura 5.9. Espectro de RMN ^1H de un resorcinareno con conformación *rctt*.

En la figura 5.9⁵⁵ se muestra un espectro de resonancia de un resorcinareno con una conformación *rctt*. Como se puede apreciar, dos señales correspondientes a los metinos puente y también dos señales correspondientes a los protones de los grupos hidroxilo en ambos casos, debido a la diferencia de ambiente magnético entre ellos mientras que en un espectro de un isómero con conformación *rccc*, el número de señales esperadas para estos protones es uno para cada tipo de protón.

5.4.1. Síntesis del resorcinareno 50.

En la síntesis de macrociclos a partir del resorcinol con aldehidos alifáticos y aromáticos se ha reportado la obtención de diferentes conformeros. La conformación de los macrociclos en la síntesis de los resorcinarenos depende del tamaño o volumen del aldehído y de las condiciones de reacción como son la temperatura, el disolvente empleado, etc.² En este trabajo, se decidió utilizar como materias primas, aldehídos de cadena larga para hacer la reacción estereoselectiva y así, obtener sólo el estereoisómero *rac*.^{2, 11}

La síntesis del resorcinareno 50 consistió en disolver 5 g de resorcinol en 65 mL de etanol, posteriormente se adicionaron 7.2 mL de hidrocinaldehído (3-fenilpropanal). La reacción fue catalizada con ácido clorhídrico concentrado y la mezcla fue calentada a reflujo, monitoreando el avance de reacción por medio de cromatografía en capa fina (CCF).

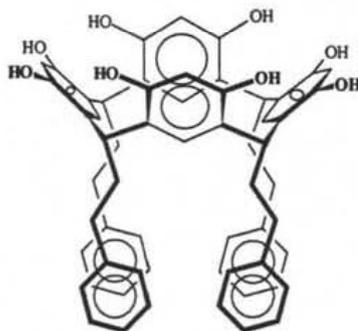


Figura 5.10. Resorcinareno 50.

La formación del resorcinareno 50 se comprobó mediante espectrometría de masas, técnica FAB⁺ observándose la señal del ión molecular a 904 m/z.

En el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN-¹H) del resorcinareno 50 (Figura 5.11) se observan: dos señales anchas en los intervalos 2.56 y 2.95 ppm, asignados a los protones de los metilenos de las cadenas del metino puente; un triplete a 4.36 ppm ($J = 7.2$ Hz), correspondiente a los protones del metino puente; un singulete a 6.27 ppm, asignado a los protones en posición *orto* a los grupos hidroxilo; un multiplete entre 7.1 y 7.2 ppm, correspondiente a los protones de los grupos fenilo; un singulete a 7.71 ppm, correspondientes a los protones en posición *meta* a los grupos hidroxilo y por último, un singulete a 8.55 ppm asignado a los protones de los grupos OH.

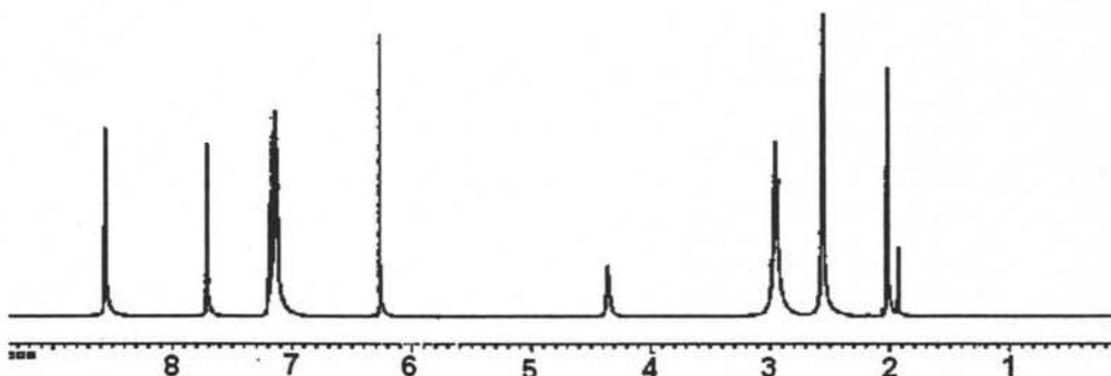


Figura 5.11: Espectro de RNM-¹H del compuesto 50 en acetona deuterada.

De acuerdo a los datos de ¹H-RMN, donde se observa un singulete para los 4 metilenos de unión y un singulete para los 8 protones de los grupos hidroxilos se concluyó que la conformación del resorcinareno es la de corona.

5.4.2. Síntesis del resorcinareno 51.

En la síntesis del resorcinareno 51 se empleó la misma metodología del resorcinareno anterior.

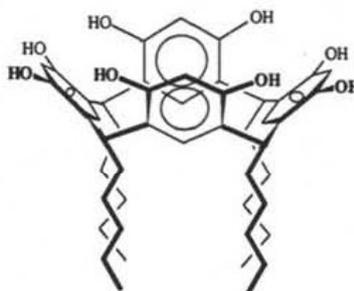


Figura 5.12. Resorcinareno 51.

La formación del resorcinareno 51 se comprobó mediante espectrometría de masas, técnica FAB⁺, observando la señal del ión molecular a 768 m/z.

En el espectro de ¹³C-RMN (Figura 5.13), se observan las señales siguientes: a 14.0 ppm, correspondiente a los grupos metilo; señales de 22.5 a 31.8 ppm, correspondientes a los metilenos; 33.2 ppm, señal asignada a los metinos puente; a 103.3 ppm, asignada a los CH *orto* a los grupos hidroxilo; a 123.0 ppm, asignada a los carbonos *meta* a los hidroxilos; a 124.2 ppm, asignada a los carbonos aromáticos unidos

a metinos puente y una señal a 151.5 ppm correspondiente a los carbonos aromáticos base de oxígeno.

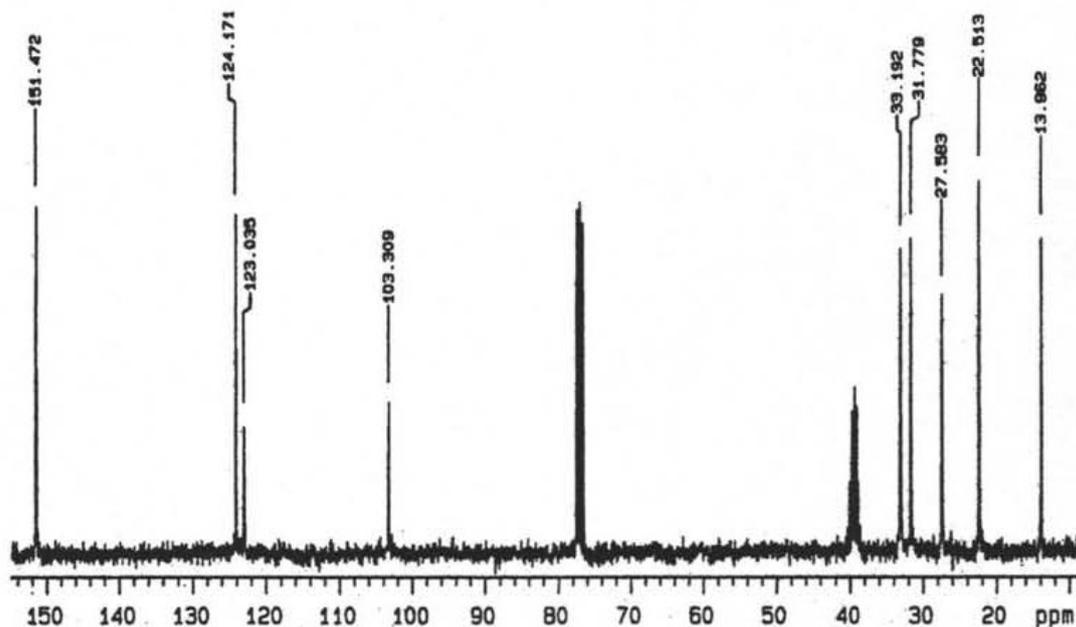


Figura 5.13. Espectro de RMN-¹³C del compuesto 51.

De acuerdo a los datos de ¹³C-RMN, donde se observa una señal para el carbono de los metinos puente a 33.2 ppm y una señal a 151.5 ppm correspondiente a los carbonos base de oxígeno de los grupos hidroxilo, se concluyó que la conformación del resorcinareno es la de corona.

5.4.3. Síntesis del resorcinareno 52.

En la síntesis del resorcinareno 52 se empleó la misma metodología de los resorcinarenos anteriores.

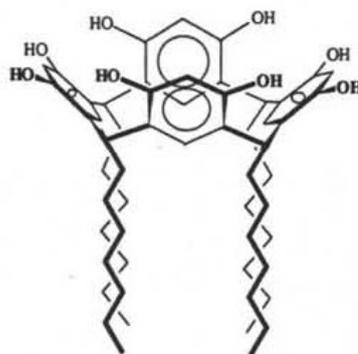


Figura 5.14. Resorcinareno 52.

En el espectro de ^1H -RMN del resorcinareno **52** se observan: Un triplete a 0.87 ppm ($J = 5.7$ Hz) correspondiente a los protones de los grupos metilo; multipletes en 1.2-1.5 ppm, 2.1-2.3 ppm, y 3.4-3.5 ppm, asignados a los protones de los metilenos de las cadenas alifáticas; un triplete a 4.29 ppm ($J = 7.8$ Hz), correspondiente a los protones del metino puente; un singulete a 6.23 ppm, asignado a los protones en posición *orto* a los grupos hidroxilo; un singulete a 7.51 ppm, correspondiente a los protones en posición *meta* a los grupos hidroxilo y por último, un singulete a 8.60 ppm asignado a los protones de los grupos OH.

La formación del resorcinareno **52** se comprobó mediante espectrometría de masas, técnica FAB⁺, observando la señal del ión molecular a 880 m/z (Fig. 5.15).

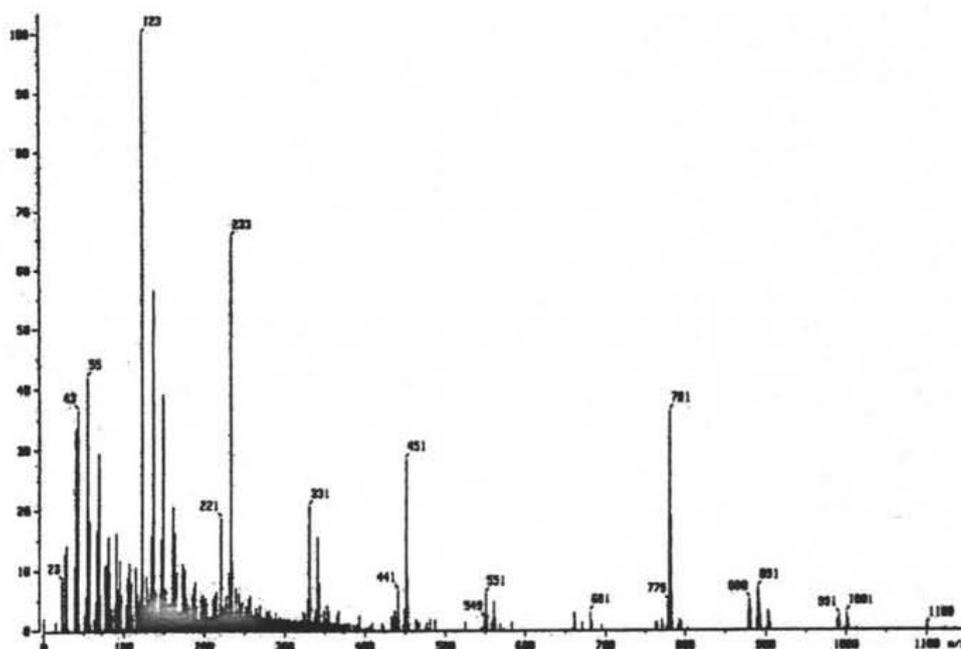


Figura 5.15. Espectro de masas del resorcinareno **52**.

De acuerdo a los datos de ^1H -RMN, donde se observa un singulete para los 4 metilenos de unión y un singulete para los 8 protones de los grupos hidroxilos se concluyó que la conformación del resorcinareno es la de corona.

5.4.4. Síntesis del resorcinareno **53**.

En la síntesis del resorcinareno **53** se empleó la misma metodología de los resorcinarenos anteriores.

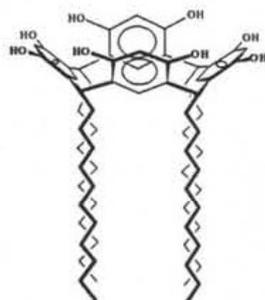


Figura 5.16. Resorcinareno 53.

El espectro de ^1H -RMN del resorcinareno 53 (figura 5.17) se observan: un triplete a 0.80 ppm ($J = 6.8$ Hz), correspondiente a los protones de los grupos metilo; multiplete en 1.2-1.5 ppm, 2.1-2.3 ppm y 3.6-3.8 ppm asignados a los protones de los metilenos de las cadenas alifáticas; un triplete a 4.30 ppm ($J = 7.2$ Hz), correspondiente a los protones del metino puente; un singulete a 6.12 ppm, asignado a los protones en posición *orto* a los grupos hidroxilo; un singulete a 7.21 ppm, correspondiente a los protones en posición *meta* a los grupos hidroxilo y por último, un singulete a 9.64 ppm asignado a los protones de los grupos OH.

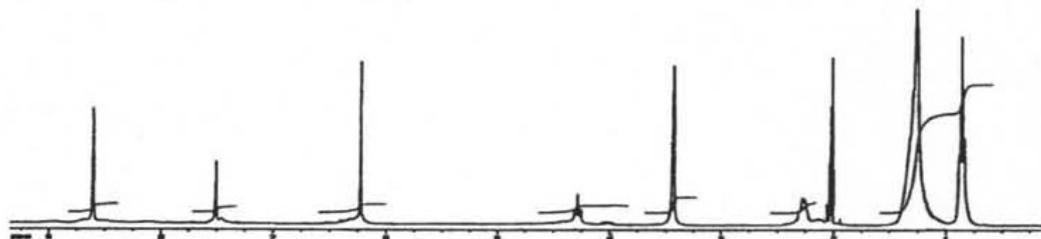


Figura 5.17. Espectro de ^1H -RMN del resorcinareno 53.

La formación del resorcinareno 53 se comprobó mediante espectrometría de masas, técnica FAB⁺ observando la señal del ión molecular a 1104 m/z.

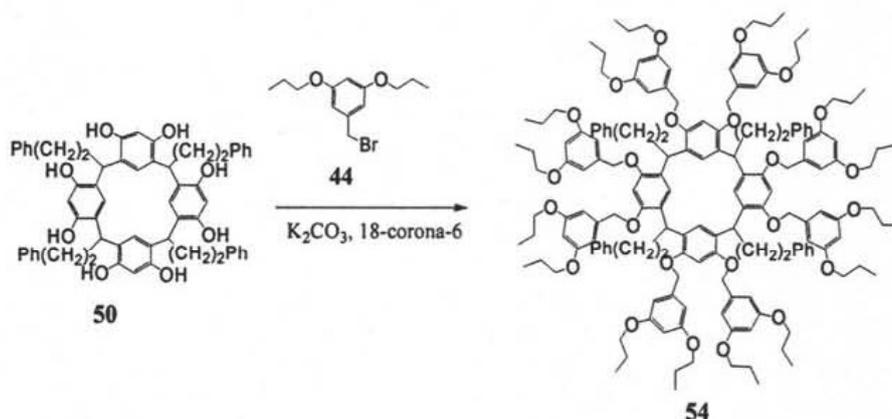
Con base en los resultados obtenidos a partir de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de ^{13}C , en donde se observó una señal para los 4 metinos, una señal para los 8 protones de los hidroxilos, así como una señal para los carbonos base de oxígeno de los grupos hidroxilos, se puede concluir que la conformación de los resorcinarenos 50-53 es la de corona. Dicha conformación está favorecida por la presencia de los puentes de hidrógeno intramoleculares de los grupos $\text{OH}\cdots\text{OH}$ y por la longitud de la cadena del metino puente, proveniente de los aldehídos empleados en su síntesis.⁽²⁾

5.5. Dendrimeros de primera generación.

Una vez sintetizados y caracterizados tanto el dendrón de primera generación como los resorcinarenos, se procedió a la síntesis de los resorcinarendendrimeros de primera generación mediante la reacción de Williamson.

5.5.1 Síntesis del dendrimero 54.

El dendrimerio 54 se obtuvo a partir del resorcinareno 50 y el bromuro de bencilo 44 disueltos en acetona a ebullición con K_2CO_3 , 18-corona-6 y agitación constante durante 72 h. El avance de la reacción se monitoreo mediante cromatografía en capa fina.



Esquema 5.8. Síntesis del dendrimerio 54.

Inicialmente, el compuesto 54 fue caracterizado por RMN- 1H y ^{13}C . En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 del dendrimerio 54 (Figura 5.18) se observan: una señal a 10.5 ppm asignado al metilo de los grupos propoxilo de la periferia, otra a 22.5 ppm correspondiente a los metilenos de las cadenas de la periferia, dos señales a 34.9 y 37.2 ppm, asignadas a los metilenos del sustituyente del esqueleto resorcinarénico, una señal a 36.3 ppm asignada al metino puente de la unidad central (resorcinareno). A 69.4 ppm se observó una señal correspondiente a los metilenos base de oxígeno de los grupos propoxilo, a 71.0 ppm a los metilenos bencílicos. A 100.2 ppm una señal correspondiente a los carbonos *orto* a los grupos propoxilo de los anillos aromáticos del dendrimerio; a 105.5 ppm una señal correspondiente a los carbonos de los protones *orto* a los metilenos bencílicos, señales a 125.2, 128.1 y 128.3 ppm correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos de

los sustituyentes de la unidad central. Dos señales, una a 140.1 ppm y otra a 142.9 ppm correspondientes a los carbonos ipso a los metilenos bencílicos y los carbonos ipso a los metinos respectivamente. A 155.2 ppm se observa la señal asignada a los carbonos aromáticos base de oxígeno del resorcinareno, y finalmente, a 160.20 ppm una señal asignada a los carbonos aromáticos base de oxígeno de los grupos propoxilo.

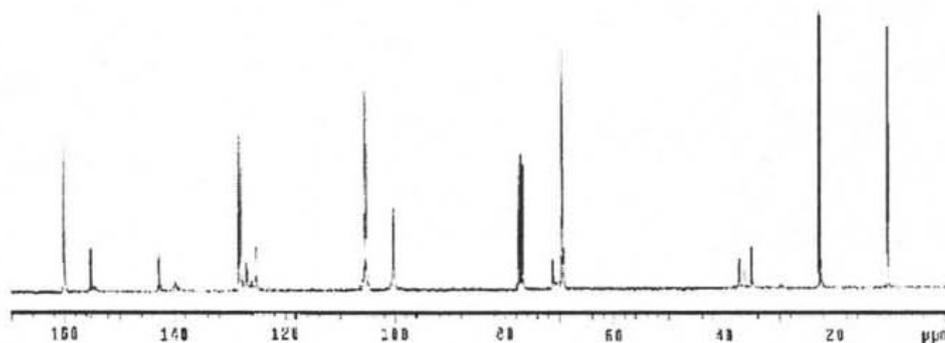
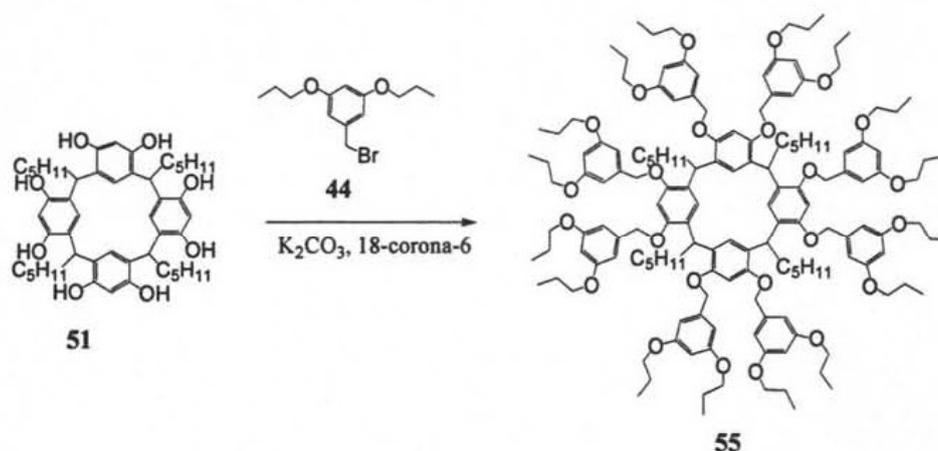


Figura 5.18. Espectro de RNM-¹³C del dendrímero 54.

La formación del dendrímero 54 se comprobó por espectrometría de masas, técnica de desorción de ionización láser asistida por matriz (MALDI TOF) observando un ión molecular del dendrímero más un átomo de sodio a 2576.58 m/z.

5.5.2. Síntesis del dendrímero 55.

La síntesis del dendrímero 55 se realizó empleando la misma metodología que el dendrímero anterior.



Esquema 5.9. Síntesis del dendrímero 55.

En el espectro de resonancia nuclear magnética de protón del dendrímero 55, (figura 5.19) se observó un triplete a 0.80 ppm con una $J=7.2$ Hz asignado al metilo de la cadena alifática del resorcinareno, otro triplete a 0.98 ppm con una $J=7.5$ Hz asignado a los protones del metilo de los grupos propoxilo de la periferia. Una señal ancha a 1.17 ppm asignada a los metilos de la cadena alifática del resorcinareno, Un sextuplete a 1.70 ppm con una $J=7.2$ Hz, correspondiente a los metilenos vecinales al metilo de las cadenas propoxilo, una señal ancha a 1.90 ppm asignada a los protones del metileno de la cadena alifática vecinales al metino puente del esqueleto del resorcinareno. Un triplete a 3.74 ppm con $J=6.6$ Hz asignado a los protones de los metilenos base de oxígeno de las cadenas propoxilo una señal ancha a 4.65 ppm correspondiente a los protones bencílicos de las arborescencias. Un triplete a 4.71 ppm con una $J=7.2$ Hz, asignados a los protones del carbono puente del esqueleto del resorcinareno, un triplete a 6.27 ppm con una $J=2.1$ Hz, asignada a los protones en posición *orto* de los grupos benciloxi de los anillos aromáticos de la parte dendrítica, un singulete a 6.35 ppm asignado a los protones *orto* a los metilenos bencílicos, un singulete a 6.48 ppm asignado a los protones de los anillos aromáticos del esqueleto resorcinarénico.

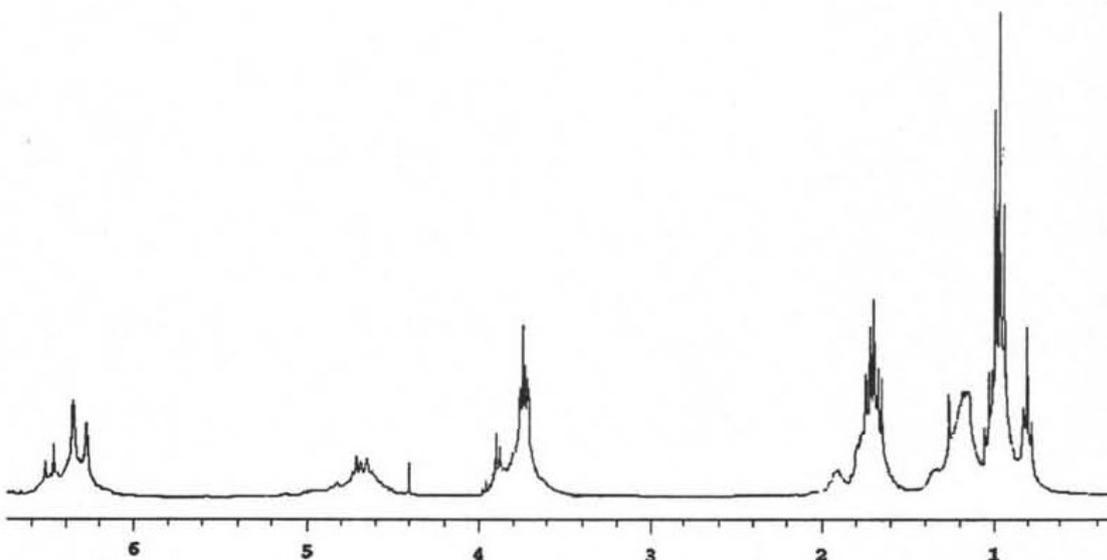
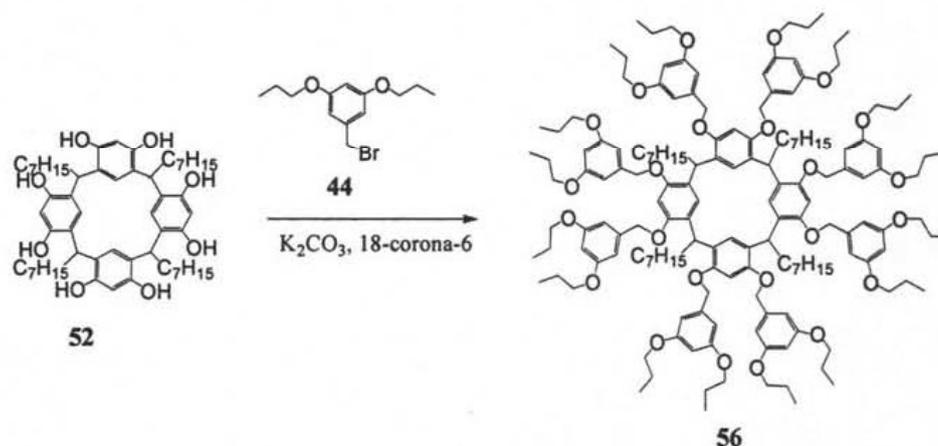


Figura 5.19. Espectro de RNM-¹H del dendrímero 55.

La formación del dendrímero **55** se comprobó por espectrometría de masas, técnica de desorción de ionización láser asistida por matriz (MALDI TOF) observando un ión molecular mas un átomo de sodio a 2431 m/z.

5.5.3. Síntesis del dendrímero **56**.

La síntesis del dendrímero **56** se realizó de la misma manera que los dendrímeros anteriores.



Esquema 5.10. Dendrímtero **56**.

La formación del dendrímero **56** se comprobó por espectrometría de masas, técnica de desorción de ionización láser asistida por matriz (MALDI TOF) observando un ión molecular mas un átomo de sodio a 2552 m/z y el ión molecular más un átomo de potasio a 2568 m/z (figura 5.19).

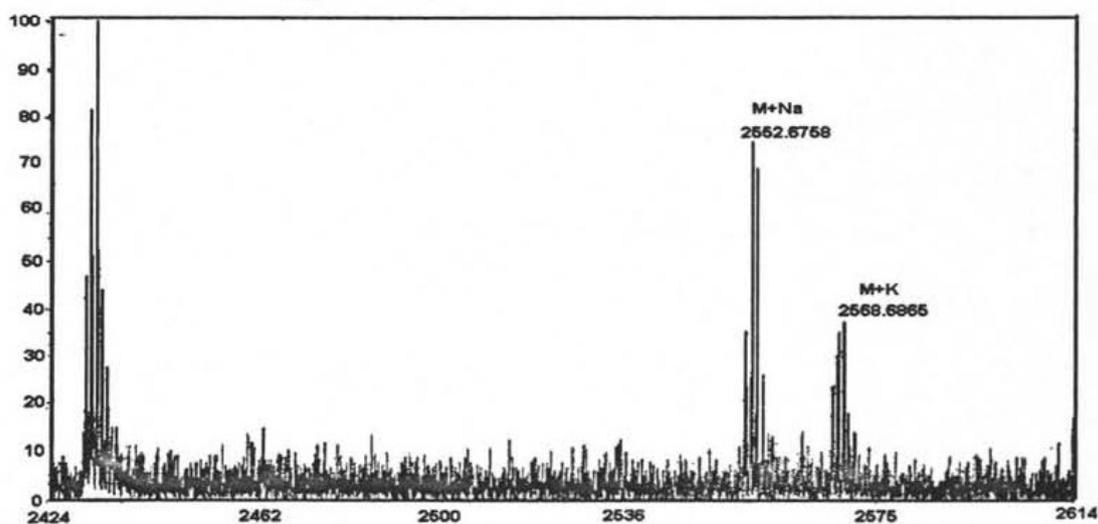
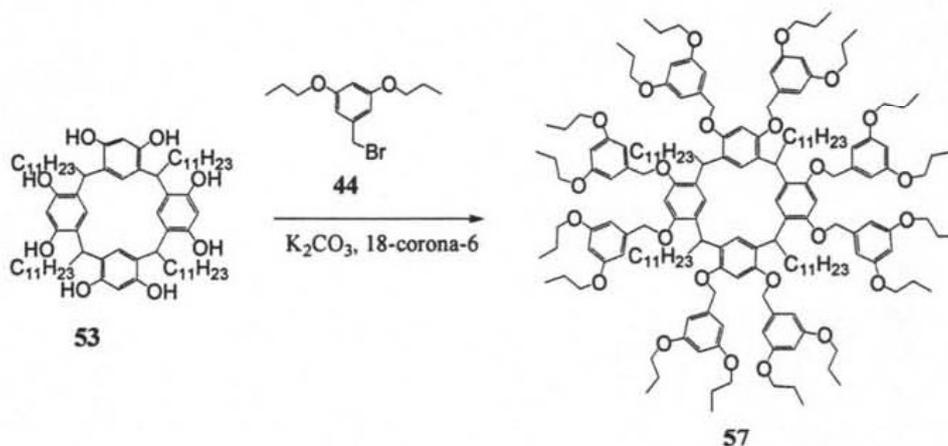


Figura 5.20. Espectro de MALDI TOF del dendrímero **56**.

La presencia de los átomos de sodio y potasio en el espectro de masas se debe principalmente a que estos elementos se encuentran presentes en la matriz y se pueden encontrar también coordinados a los oxígenos de la cavidad de la molécula.

5.5.4. Síntesis del dendrímero 57.

La síntesis del dendrímero 57 se realizó de la misma manera que los dendrímeros anteriores.



La formación del dendrímero 57 se comprobó por espectrometría de masas, MALDI TOF, observando el ión molecular más un átomo de sodio a 2777 m/z.

Un análisis de los desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C de los dendrímeros con cadenas alifáticas compuestos 55, 56 y 57 se muestra en la tabla 5.6. Como se puede apreciar, no hay cambio significativo en los desplazamientos correspondientes a las señales de las cadenas alifáticas del esqueleto del resorcinareno.

De igual manera se puede observar que la señal correspondiente a los metinos puente de la parte del resorcinareno presenta un desplazamiento a 36.3 ppm.

Tabla 5.6: Desplazamientos de RNM- ^1H de los compuestos 55-57.

	CH ₃	R(CH ₃)	CH ₂	R(CH ₂) _n	CH	CH ₂ O	BzO	Ar 1	Ar 2	Ipsobn Ipsoc CHR	ArOBz	ArOPr
55	10.5	14.1	22.6	28.6, 29.4, 30.1, 32.0, 34.6	36.3	69.3	71.0	100.2	105.4	126.4, 140.1	155.1	160.1

56	10.5	14.1	22.5	22.7, 28.6, 29.4, 30.1, 32.0, 34.6	36.3	69.3	71.0	100.2	105.3	126.4, 140.1	155.1	160.1
57	10.5	14.1	22.6	22.7, 28.7, 29.4, 29.7, 29.8, 29.9, 30.3, 31.9, 34.6	36.3	69.3	71.0	100.2	105.4	126.4, 140.1	155.1	160.2

Por otra parte, también se observa la presencia de una señal correspondiente a los carbonos *ipso* del resorcinareno a 140.1 ppm.

De acuerdo con el análisis de RMN de ^1H y ^{13}C para todos los resorcinarendendrimeros de primera generación obtenidos, en donde se puede observar una sola señal para los protones de los metinos puente de la unidad central, así como las señales del propio metino y de los carbonos *ipso* al metino puente correspondientes al resorcinareno, nos permite concluir que se conserva la conformación *recc* del resorcinareno. En la figura siguiente, se muestra la representación tridimensional del dendrimer 54.

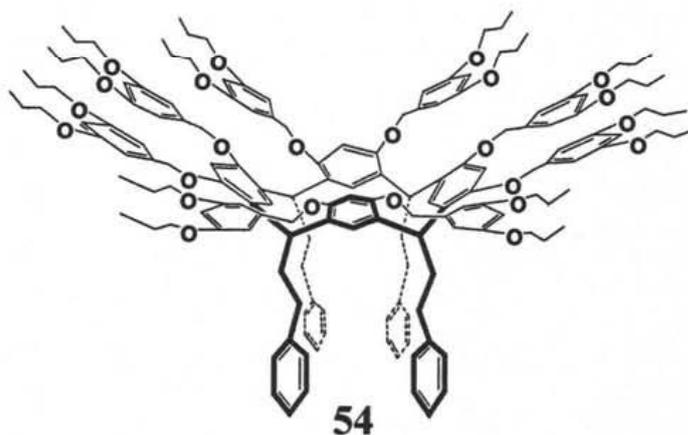


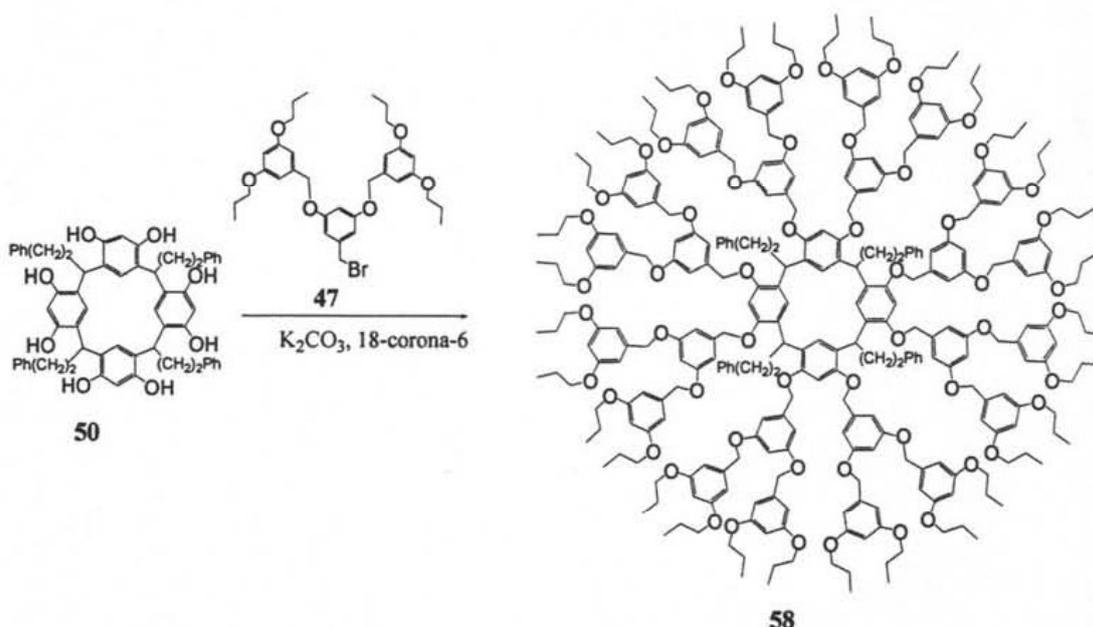
Figura 5.21. Estructura del dendrimer 54.

5.6. Dendrimeros de segunda generación.

Una vez sintetizados y caracterizados el dendrón de segunda generación así como los resorcinarenos, se procedió a realizar la síntesis de los dendrimeros de segunda generación a partir del dendrón de segunda generación **47** y los resorcinarenos **50-53** mediante una reacción de éteres de Williamson.

5.6.1. Síntesis del dendrimer **58**.

La reacción de obtención y la purificación del dendrimer **58** se realizaron de la misma manera que los dendrimeros anteriores, utilizando como materias primas los compuestos **47** y **50**.



Esquema 5.12. Dendrimer **58**.

Inicialmente el dendrimer de segunda generación **58** se caracterizó por RMN de ^1H , (figura 5.22) en donde se puede observar una señal ancha a 0.95 ppm asignada a los protones del metilo de los grupos propoxilo de la periferia. Una señal ancha a 1.69 ppm correspondiente a los metilenos vecinales al metilo de las cadenas propoxilo dos señales anchas a 2.25 y 2.66 ppm asignadas a los metilenos del grupo sustituyente del esqueleto del resorcinareno. Otra señal ancha a 3.77 ppm correspondiente a los protones de los

metilenos base de oxígeno de las cadenas propoxilo, una señal ancha a 4.69 ppm correspondiente a los protones bencílicos de las arborescencias y a los protones del carbono puente del esqueleto del resorcinareno. Un singulete a 6.32 ppm asignado a los protones en posición *orto* de los grupos benciloxi de los anillos aromáticos de la parte dendrítica, una señal a 6.42 ppm asignado a los protones aromáticos *orto* a los bencilos de las ramas dendríticas, un singulete a 6.49 asignado a los protones de los anillos aromáticos del esqueleto resorcinarénico y una señal fina a 6.96 ppm asignado a los protones fenilo de los anillos aromáticos del grupo sustituyente del esqueleto resorcinarénico.

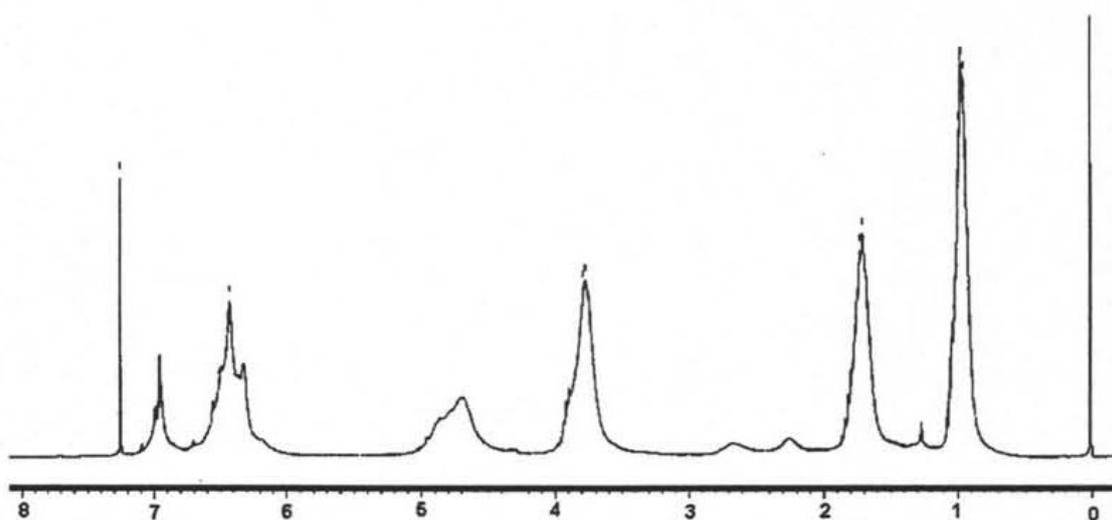
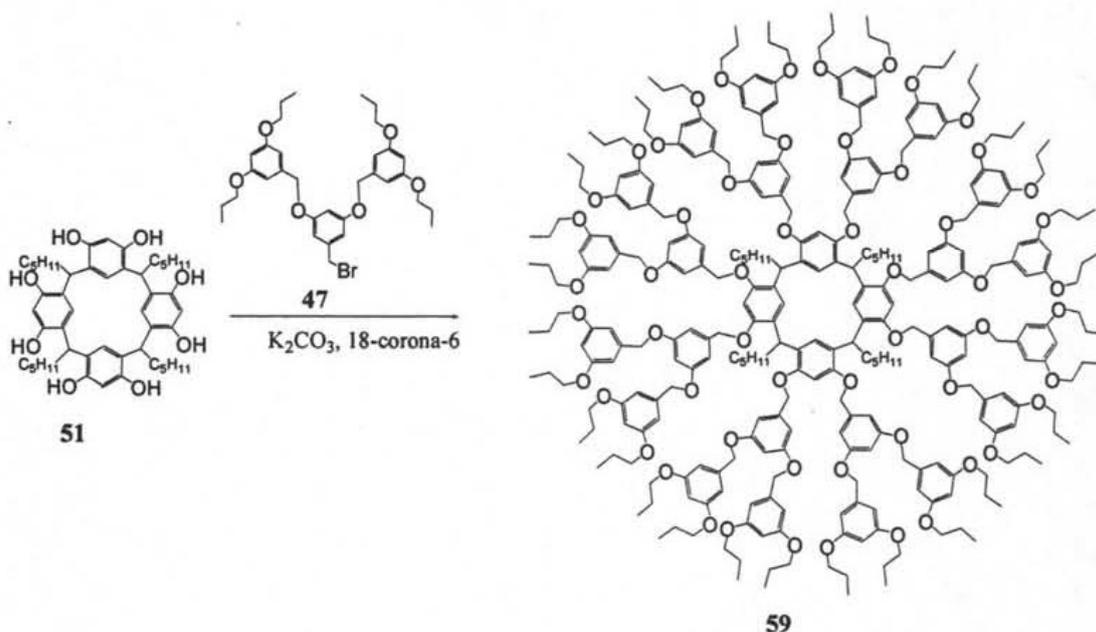


Figura 5.22. Espectro de RNM-¹H del compuesto 58.

Debido a que el resorcinarendrímico de segunda generación presenta una pobre volatilidad, no fue posible caracterizarlo por ninguna técnica de espectrometría de masas (FAB+, MALDI TOF) por lo que la pureza de nuestro resorcinarendrímico se confirmó mediante análisis elemental y por cromatografía de permeabilidad de gel (GPC). En el cromatograma obtenido se observó una señal a los 9.3 minutos de elusión, lo que indica que se tiene un solo compuesto

5.6.2. Síntesis del dendrímero 59.

La síntesis y purificación del dendrímero 59 se realizó de la misma manera que el dendrímero anterior, utilizando como materias primas los compuestos 47 y 51.



Esquema 5.13. Síntesis del dendrímero 59.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 del dendrímero 59, (figura 5.23) se aprecia una señal a 10.5 ppm asignado al metilo de los grupos propoxilo de la periferia, a 14.1 ppm una señal asignada al metilo de la cadena alifática del resorcinareno, una señal a 22.6 ppm asignada al metileno de las cadenas alifáticas *n*-propoxilo, señales a 29.5, 30.1, 32.0 y 34.6 asignadas a los metilenos del sustituyente del esqueleto resorcinarénico una señal a 36.3 ppm asignada al metino puente de la unidad central. A 69.3 se observó una señal correspondiente a los metilenos base de oxígeno de los grupos propoxilo, a 70.1 ppm una señal asignada a los metilenos bencílicos. A 100.2 ppm una señal correspondiente a los carbonos orto a los grupos propoxilo de los anillos aromáticos del dendrímero a 105.4 ppm una señal correspondiente a los carbonos de los protones *orto* a los metilenos bencílicos, señales a. Dos señales, una a 126.4 ppm y otra a 140.1 ppm a los carbonos *ipso* a los metilenos bencílicos y los carbonos *ipso* a los metinos respectivamente. A 155.1 ppm se observa la señal asignada a los carbonos aromáticos base de oxígeno del resorcinareno, y

finalmente, a 160.1 ppm una señal asignada a los carbonos aromáticos base de oxígeno de los grupos propoxilo.

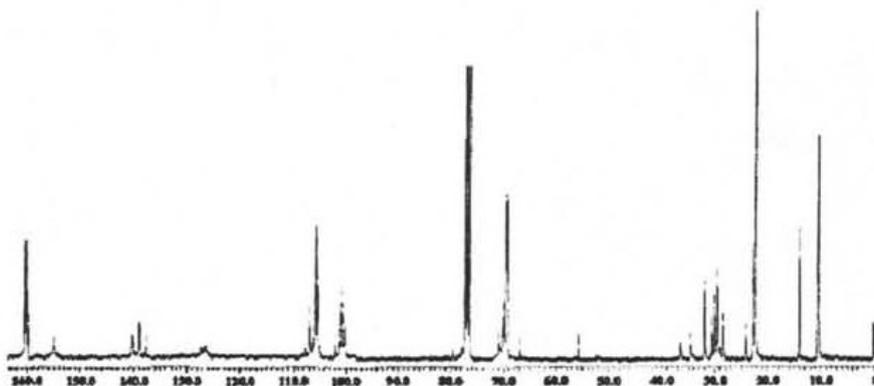
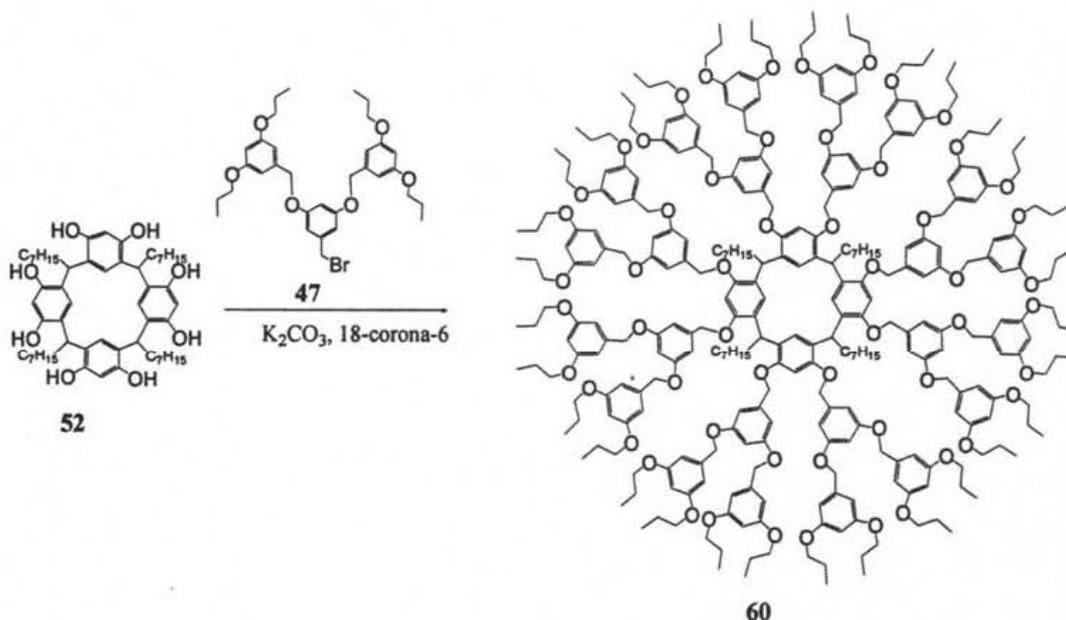


Figura 5.23. Espectro de RNM-¹³C del compuesto 59.

Debido a que el resorcinarendrímico de segunda generación presentó una pobre volatilidad, no fue posible caracterizarlo por ninguna técnica de espectrometría de masas (FAB+, MALDI TOF) por lo que la pureza de nuestro resorcinarendrímico se confirmó mediante análisis elemental y por GPC obteniendo una sola señal a los 9.2 minutos de elución.

5.6.3. Síntesis del dendrímico 60.

La síntesis y purificación del dendrímico 60 se realizó de la misma manera que los dendrímicos anteriores, utilizando como materias primas los compuestos 47 y 52.



Esquema 5.14. Síntesis del dendrímico 60.

La formación del dendrímero **60** se comprobó mediante cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) debido a la baja volatilidad del compuesto, que impide observar el ion molecular en espectrometría de masas. En el cromatograma obtenido (figura 5.24) se observa una señal a los 9 minutos de elución (**57**) y otra aproximadamente a 10 minutos correspondiente a una impureza del disolvente empleado (THF).

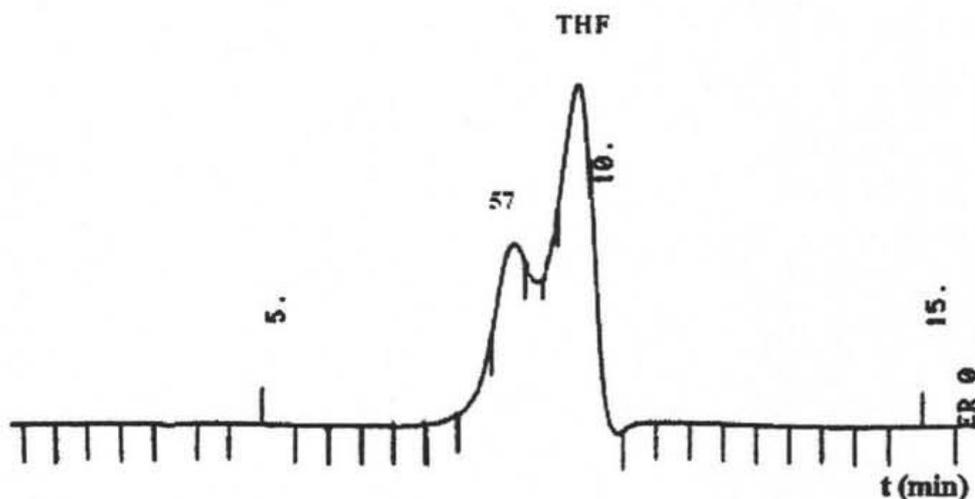
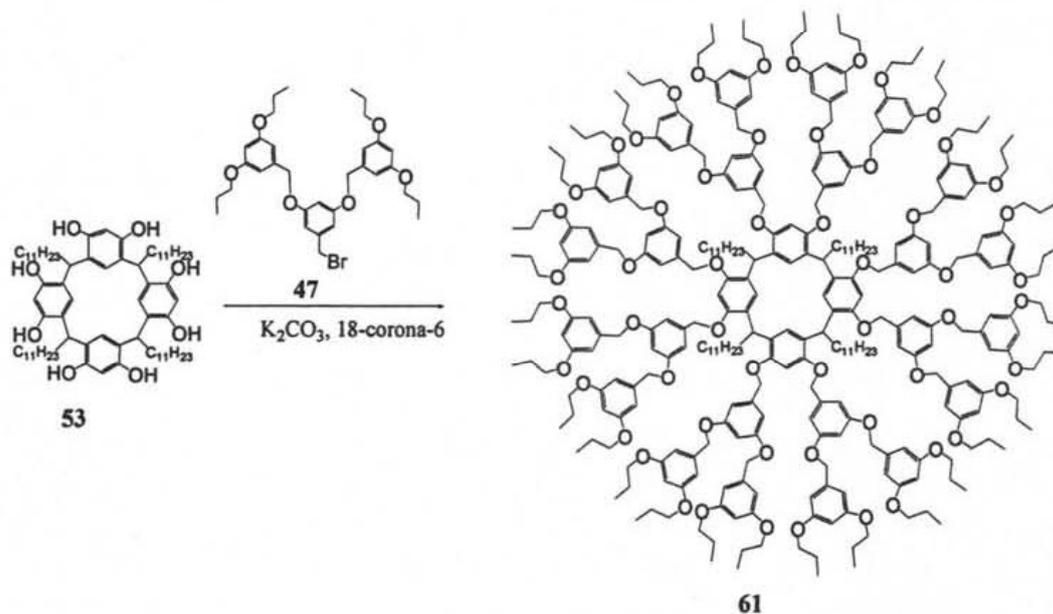


Figura 5.24. Cromatograma de GPC del dendrímero **60**.

5.6.4. Síntesis del dendrímero **61**.

La síntesis y purificación del dendrímero **61** se realizó de la misma manera que los dendrímeros anteriores, utilizando como materias primas los compuestos **47** y **53**.



Esquema 5.15. Síntesis del dendrímero **61**.

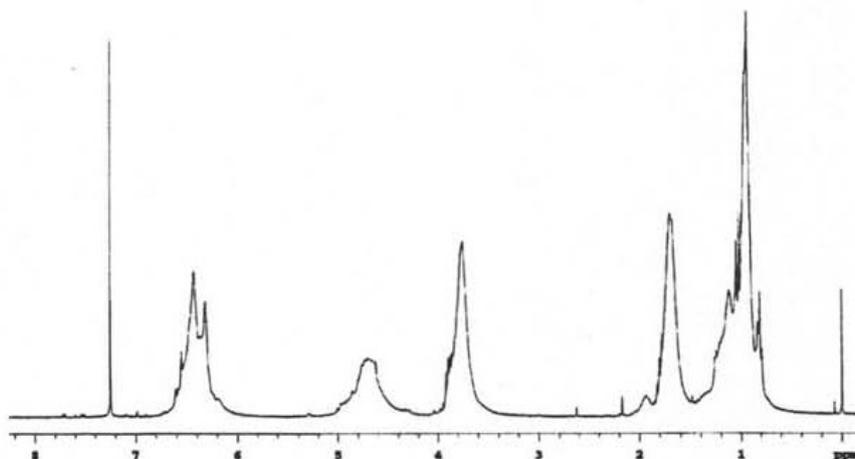


Figura 5.25. Espectro de RNM-¹H del compuesto **61**.

En el espectro de resonancia magnética nuclear del dendrímero **61** (Figura 5.25), se observó un triplete a 0.81 ppm asignado al metilo de la cadena alifática del sustituyente de los carbonos puente del esqueleto resorcinareno, una señal ancha a 0.96 ppm asignada a los protones del metilo de los grupos propoxilo de la periferia. Una señal ancha a 1.21 ppm asignada a los metilos de la cadena alifática del sustituyente del resorcinareno, Una señal a 1.70 ppm correspondiente a los metilenos vecinales al metilo de las cadenas propoxilo, una señal ancha a 1.90 ppm asignada a los protones del metileno de la cadena alifática vecinales al metino puente del esqueleto del resorcinareno. Otra señal ancha a 3.78 ppm asignada a los protones de los metilenos base de oxígeno de las cadenas propoxilo una señal ancha a 4.74 ppm asignada a los protones del carbono puente del esqueleto del resorcinareno y a los protones bencílicos de las arborescencias, una señal ancha con puntos intensos en a 6.32 y 6.45 ppm asignados a los protones de los anillos aromáticos de la parte dendrítica y dos señales a 6.55 y 6.56 ppm asignadas a los protones de los anillos aromáticos del esqueleto resorcinarénico.

La formación del dendrímero **61** se comprobó mediante cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) debido a la baja volatilidad del compuesto. En el cromatograma obtenido se observa una sola señal a los 10 minutos de elución.

Si bien para los resorcinarendrimeros **58-61** los espectros de resonancia magnética nuclear de protones se observan señales anchas, en los espectros de RMN de ^{13}C estas están bien definidas y en la tabla 5.7 se presentan los desplazamientos para los compuestos **59-61**.

Tabla 5.7: Desplazamientos de RNM- ^{13}C de los compuestos **59-61**.

	CH ₃	R(CH ₃)	CH ₂	R(CH ₂) _n	CH	CH ₂ O	BzO	Ar 1	Ar 2	Ipsobz Ipsobz CHR	ArOBz	ArOPr
59	10.5	14.1	22.6	29.5, 30.1, 32.0, 34.6	36.3	69.3	70.1	100.1	105.4	126.4, 139.1	155.1 159.1	160.1
60	10.5	14.1	22.5	22.7, 28.6, 29.4, 30.1, 32.0, 34.6	36.3	69.3	71.0	100.2	105.3	126.4 y 127.2, 140.1	155.1	160.1
61	10.5	14.1	22.5	22.7, 29.4, 29.7, 29.8, 31.9,	-----	69.4	69.9	100.7	105.7	-----, 140.1	159.1	160.4

Como se puede observar en la tabla 5.6 la señal para los carbonos metino pertenecientes a los puentes existe una sola señal lo que los permite concluir que el dendrímico presenta una conformación *rccc* al igual que el caso anterior el resorcinareno conserva su conformación.

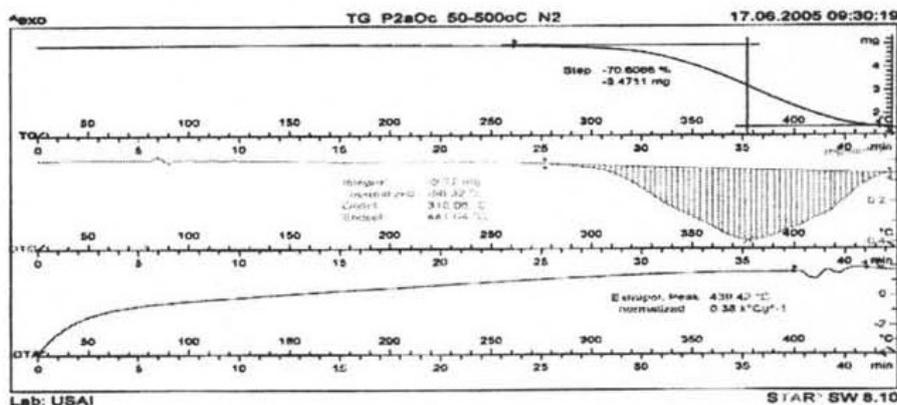


Figura 5.26. Análisis Térmicos del compuesto **60**

Para comprobar la estabilidad térmica del compuesto, se realizó un análisis térmico. En la figura 5.26, se muestra el TG, el DTG y el DTA del compuesto **61**. Como puede apreciarse, la pérdida de masa se observa a mas de 300°C lo que confirma la baja volatilidad del compuesto.

A continuación, se propone la estructura tridimensional del compuesto **58**.

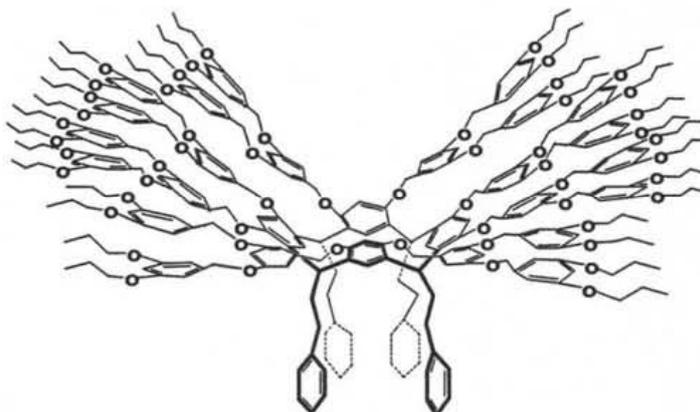


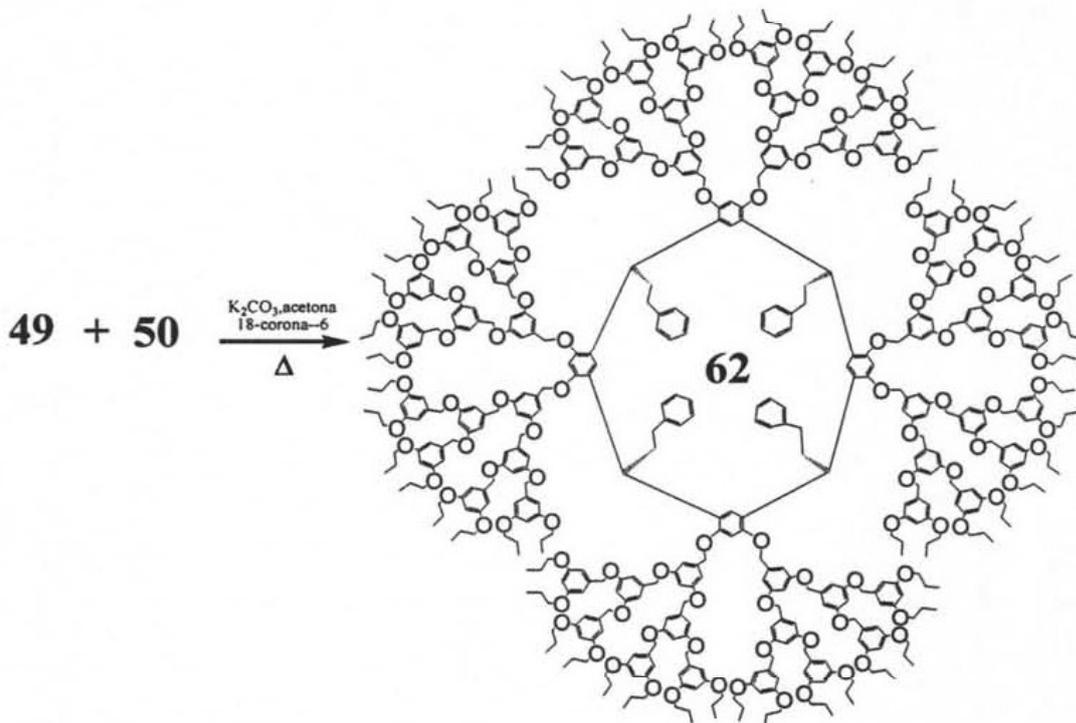
Figura 5.27. Estructura del dendrímereo **58**.

4.7. Dendrimeros de tercera generación.

Una vez sintetizados y caracterizados el dendrón de tercera generación y los resorcinarenos, se procedió a la síntesis de los dendrimeros de tercera generación.

5.7.1. Síntesis del resorcinareno 62

La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que los dendrimeros anteriores, utilizando como materias primas los compuestos 49 (Esquema 5.5, pag 64) y el resorcinareno 50.



Esquema 5.16. Síntesis del dendrimer 62

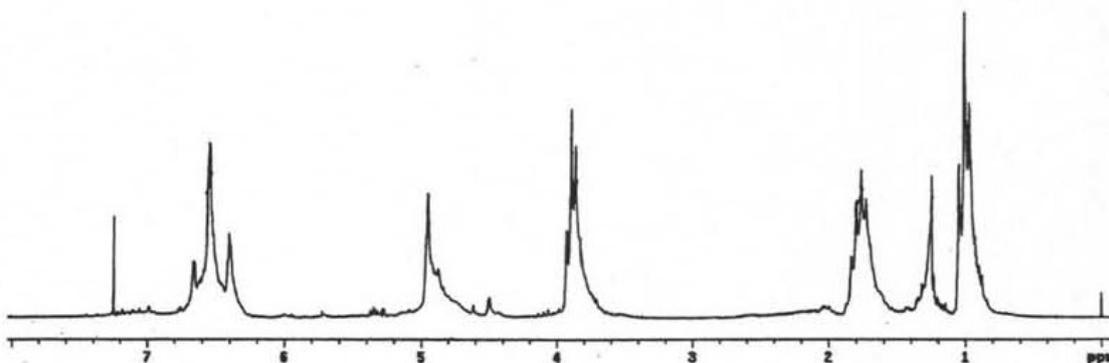


Figura 5.28. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 62.

El dendrímero **62** se caracterizó por RMN. En el espectro de RMN ^1H (figura 5.28) se aprecian un triplete en 1.01 ppm asignado a los protones de los metilos de la molécula, un multiplete a 1.77 ppm correspondiente a los grupos metileno de las cadenas *n* propoxilo; un multiplete a 3.89 ppm asignado a los metilos base de oxígeno de las cadenas *n*-propoxilo. Una señal ancha a 4.95 ppm asignada a los grupos benciloxi de las ramificaciones dendríticas y finalmente, un grupo de singulete a 6.40, 6.55 y 6.66 ppm correspondientes a los protones aromáticos de las ramificaciones polibenciléter de la molécula.

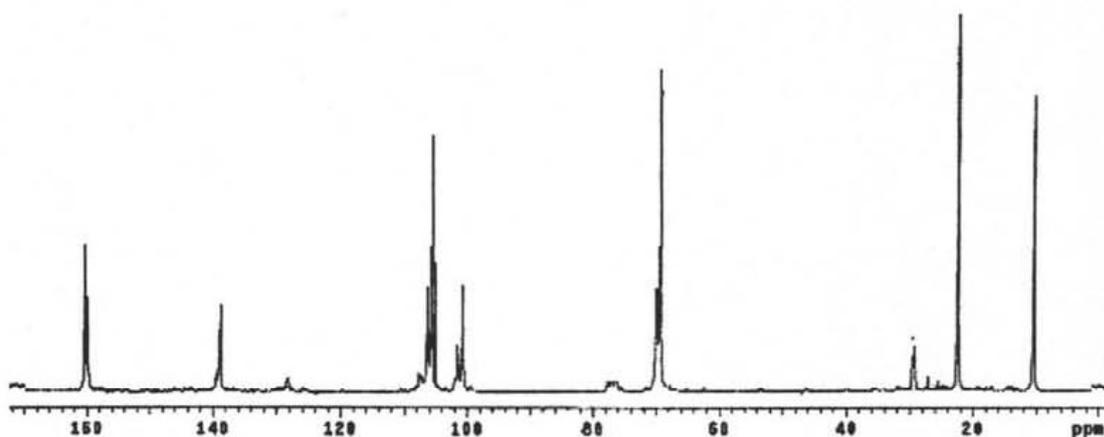


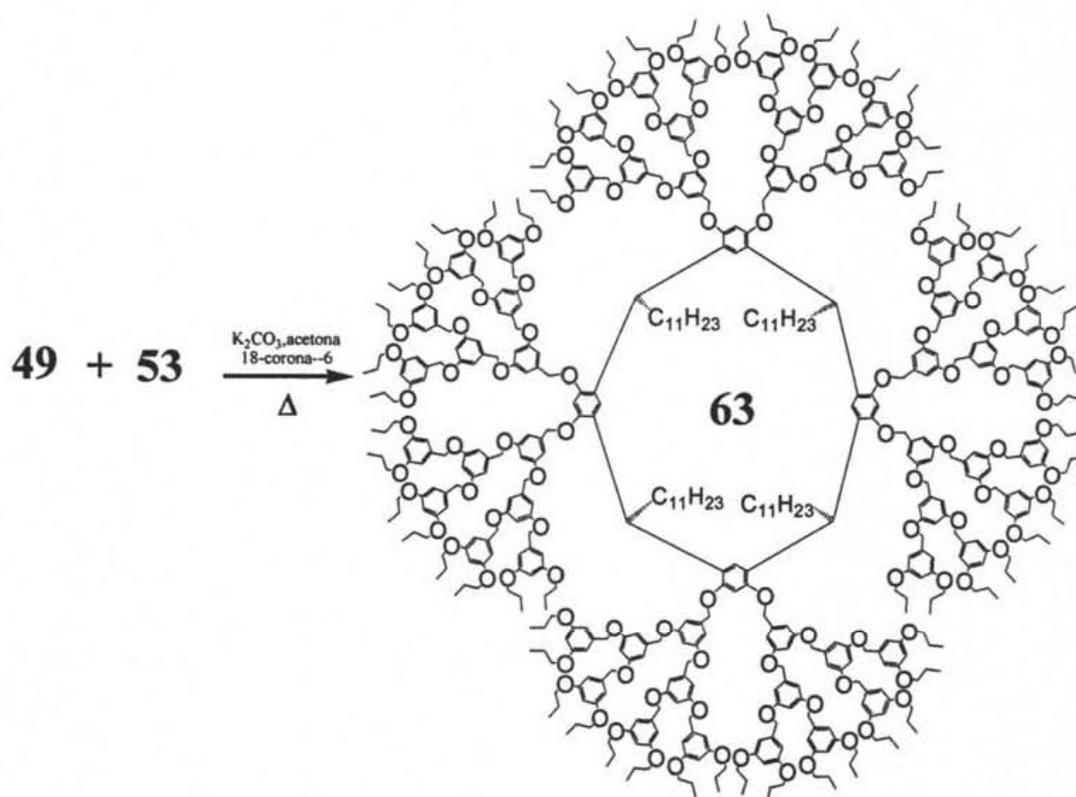
Figura 5.29. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **62**.

En el espectro de RMN ^{13}C del compuesto **62** (Figura 5.29) se aprecian: una señal a 10.5 ppm correspondiente a los metilo de las cadenas alifáticas *n*-propoxilo, una señal a 22.5 ppm asignada a los grupos metileno de las cadenas alifáticas *n*-propoxilo, una señal ancha a 29.3 ppm correspondiente a los metilenos del grupo sustituyente del esqueleto resorcinarénico, un par de señales a 69.5 y 70.1 ppm correspondientes a los metilenos de las cadenas *n*-propoxilo y los bencilícos de las ramas dendríticas. Señales a 100.8 y 101.6 ppm correspondientes a los protones en posición orto de los grupos alquiloxi y benciloxi de las ramas dendríticas, otro conjunto de señales con máximos en 105.7 y 106.3 ppm correspondientes a los carbonos en posición alfa al carbono *ipso* de las ramificaciones dendríticas, una señal ancha a 128.3 ppm asignada a los carbonos de los anillos aromáticos del sustituyente del esqueleto resorcinarénico. Los carbonos *ipso* de los anillos aromáticos de las ramas dendríticas se observan como una señal a 138.9 ppm y los carbonos *ipso* de los aromáticos del sustituyente del esqueleto resorcinarénico se aprecian a 139.5 ppm. Finalmente, los carbonos aromáticos base de oxígeno unidos a los grupos bencilo y a los grupos propilo se observan a 160.1 y 160.5 ppm

respectivamente. En este caso, debido a que sólo se aprecia una señal para los carbonos del esqueleto resorcinarénico (metilenos y anillos aromáticos) la conformación de este dendrímero es *rccc*. Cabe mencionar que los carbonos del metino puente no se observaron en el espectro debido a la proporción 1:32 con los carbonos de las cadenas de la periferia.

5.7.2. Síntesis del resorcinareno 63.

La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que los dendrímeros anteriores, utilizando como materias primas los compuestos 49 (Esquema 5.5, pag 64) y el resorcinareno 53 .



Esquema 5.17. Síntesis del resorcinareno 63.

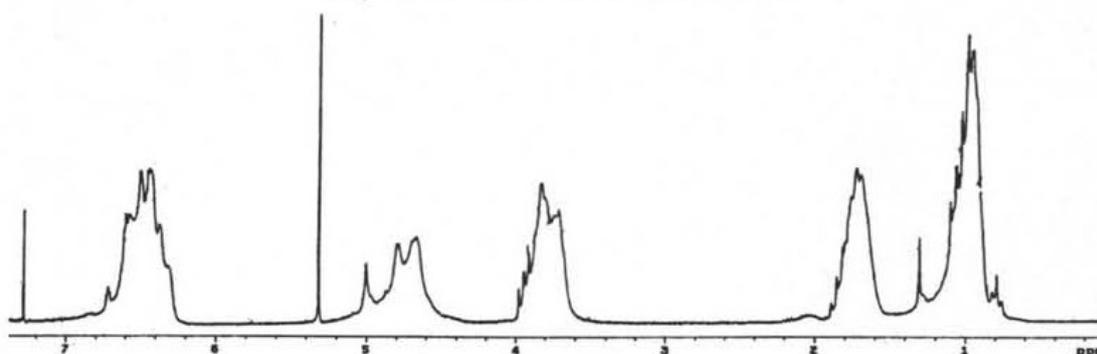


Figura 5.30. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 63.

En el espectro de RMN ^1H del compuesto **63** (figura 5.30) se observaron las siguientes señales: un triplete a 0.78 ppm asignada a los grupos metilo de las cadenas undecilo de la molécula, una señal ancha a 0.99 ppm correspondiente a los grupos metilo de las cadenas *n*-propoxilo de las ramas dendríticas, una señal a 1.31 ppm asignada a los metilenos de la cadena undecílica de las moléculas, otra señal ancha a 1.73 ppm correspondiente a los grupos metileno de las cadenas *n*-propoxilo de la molécula, otra señal pequeña a 2.00 ppm asignada a los metilenos unidos a metino del esqueleto resorcinarénico dos señales anchas a 3.72 y 3.84 ppm asignadas a los metilenos base de oxígeno de las cadenas *n*-propoxilo, otras tres señales anchas correspondientes a los metilenos bencílicos de la molécula a 4.66, 4.79 y 5.00 ppm. Por último, se observa una señal ancha correspondiente a los protones aromáticos de la molécula a 6.46 ppm.

En este caso, de acuerdo con las señales observadas tanto en la región de los metilenos bencílicos y aromáticos, sugiere una estructura dendrítica desordenada, pero con una conformación *rac*, debido a que sólo se observa una sola señal correspondiente a los metilos y metilenos de los grupos undecilo del esqueleto resorcinarénico.

5.8. Análisis Generacional:

A continuación se muestra una tabla comparativa de rendimientos de reacción.

Tabla 5.8. Rendimientos de las síntesis de dendrímeros.

Rendimiento (%)	R=(CH ₂) ₂ Ph	R=(CH ₂) ₄ CH ₃	R=(CH ₂) ₆ CH ₃	R=(CH ₂) ₁₀ CH ₃
Gen 1	26	33	42	32
Gen 2	23	15	27	25
Gen 3	30	-----	-----	31

Salvo el caso de los compuestos obtenidos a partir del resorcinareno **50**, se observa un decremento notable en el rendimiento de la reacción, lo que puede deberse al aumento del impedimento estérico del sitio reactivo del dendrón, lo que impide que esté próximo a un grupo hidroxilo del resorcinareno.

Con el objetivo de observar si existían diferencias con respecto al aumento de generación se realizó un estudio de UV-visible de los resorcinarenos y las dos primeras generaciones de dendrímeros. En los espectros de ultravioleta visible de los dendrímeros (figura 5.31), al normalizar el máximo de absorción, se apreció un desplazamiento pequeño hacia el rojo del máximo de la señal de mayor intensidad. Esto puede deberse al incremento de anillos aromáticos en la estructura. En el esquema, se ilustra los cambios en el desplazamiento de las señales del resorcinareno **53**, el dendrímero de primera generación **58**, y el dendrímero de segunda generación **61**. Los tres tienen cadena alifática puente de *n*-undecilo.

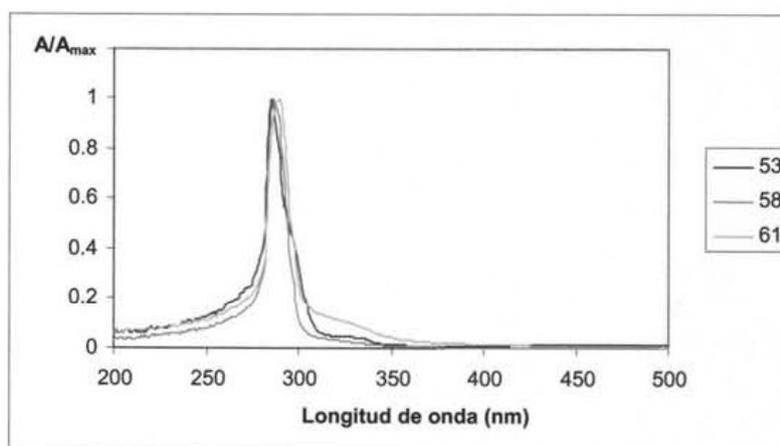


Figura 5.31. Curvas normalizadas de la serie de compuestos con cadena alifática de undecilo. El disolvente utilizado fue tolueno. La concentración en cada caso fue 10⁻⁴ M.

Una comparación de los espectros de resonancia nuclear magnética de protón (figura 5.32), indicó una pérdida en la multiplicidad de las señales de los espectros con respecto a la generación anterior. En el caso de los dendrímeros de primera generación, las señales del espectro presentan multiplicidad, mientras que con sus homólogos, las señales apreciadas no tienen multiplicidad y en el caso del de tercera generación no se aprecian algunas señales del esqueleto del resorcinareno. Este efecto puede deberse a la fluxionalidad de la molécula. Se proponen dos modelos para explicar este fenómeno.

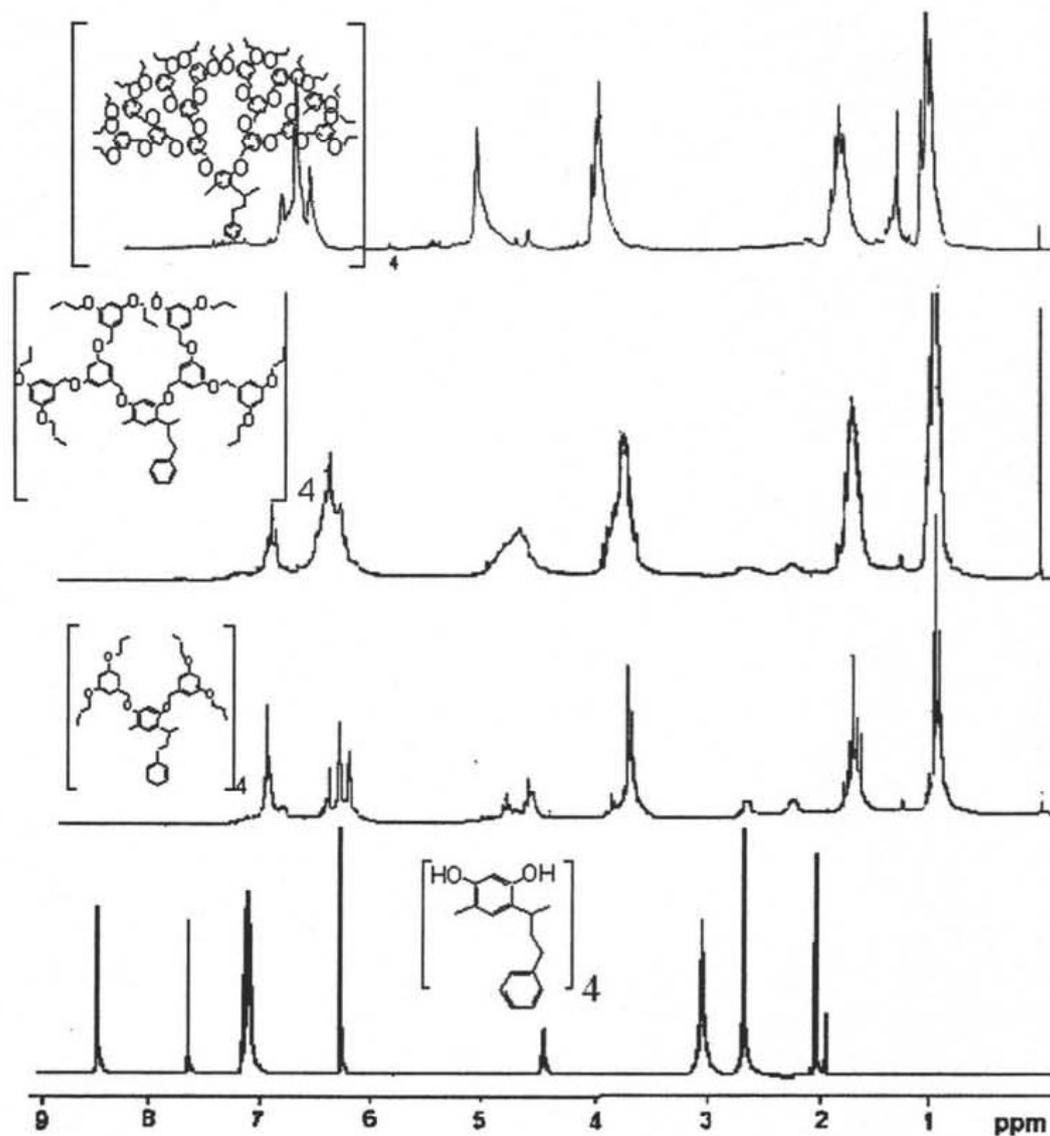


Figura 5.32. Espectros de RNM-¹H del resorcinareno (50) y dos series homólogas de dendrímeros (54) y (58).

1: Movilidad restringida de las moléculas y pérdida de la equivalencia:

En este caso, debido al gran volumen de las ramificaciones dendríticas del resorcinarendrímico, este no puede interconvertirse en sus dos conformaciones de corona y bote¹¹ por lo cual, podemos tener varias especies distintas, las cuales muestran un promedio de especies, observando un solapamiento de varios estados de transición. Por otro lado, en el espectro de resonancia magnética de protón del dendrímico **57**, se observan dos señales para los metilenos base de oxígeno de las cadenas alifáticas, lo que nos indica que el acomodo de los dendrones en el espacio varía, ocasionando que haya dos desplazamientos distintos para un mismo tipo de protones de un mismo grupo funcional.

2. Modelo estático y no equivalencia de las señales:

Ahora, si consideramos a la molécula como una especie sin movimiento, los grupos de las ramas dendríticas, no son magnéticamente equivalentes, por lo que su desplazamiento cambia. Considerando las posiciones que los protones pueden adoptar en el espacio, esto permite varios desplazamientos para un mismo tipo de protón, dependiendo del campo en el que se encuentre.

5.9. Complejos Supramoleculares con Fullereno C₆₀:

Una vez sintetizados y caracterizados los dendrímeros **54** y **58**, se procedió a la síntesis de los complejos supramoleculares con fullereno C₆₀. La síntesis consistió en disolver al fullereno C₆₀ en tolueno y adicionar cantidades equimolares de los dendrímeros correspondientes. La reacción se mantuvo a reflujo por 2 semanas y al término de éste período, el disolvente fue evaporado.

5.9.1. Formación del complejo C₆₀-**54** 1:1.

La formación de éste complejo se confirmó mediante resonancia magnética nuclear de carbono 13 de ángulo mágico de espín con polarización cruzada (¹³C CP MAS RMN). En este caso, la preparación de la muestra se realizó soportando al compuesto en malla molecular de 4 angstroms (MS4A). Un comparativo de los espectros del complejo y del resorcinarendendrímero se muestran en la siguiente figura.

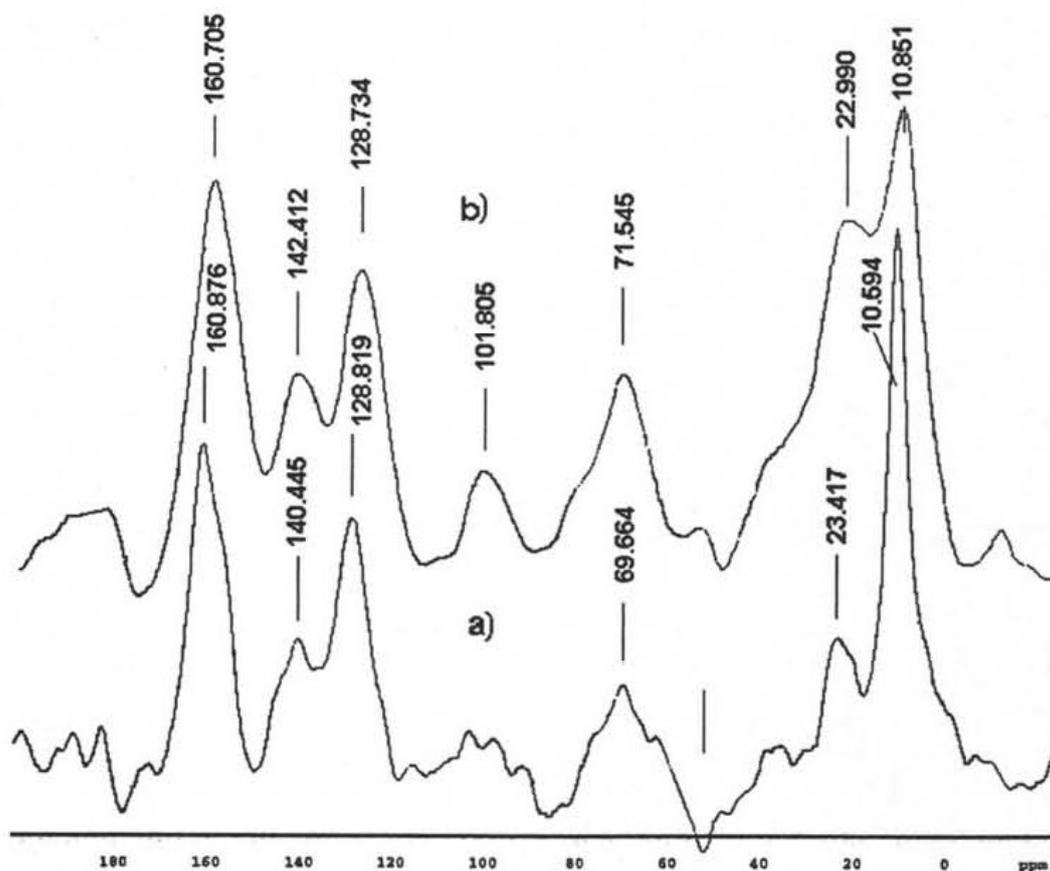


Figura 5.33. Espectros de ¹³C CP MAS RMN del dendrímero **54** (a) y el complejo supramolecular con fullereno C₆₀ (b).

En la figura 5.33 se muestran los espectros de ^{13}C CP MAS RMN del dendrímero 54 (a) y el complejo supramolecular (b). En el caso del dendrímero 54 (ilustrado en la figura 5.21, página 83), se observan señales a 10.6, 23.4 y 69.7 ppm correspondientes a los metilos, metilenos y metilenos base de oxígeno respectivamente, de las cadenas alifáticas n-propoxilo, a 128.8 ppm, se aprecia una señal asignada a los grupos fenilo de los sustituyentes de los metinos puente de la unidad central; a 140.4 ppm una señal correspondiente a los carbonos *ipso* de los anillos aromáticos de los dendrones y a 160.9 ppm, una señal correspondiente a los carbonos base de oxígeno del anfitrión.

Por otro lado, el espectro del complejo supramolecular presenta las siguientes diferencias: En el caso de la señal para los metilenos de las cadenas n-propoxilo situada a 23.0 ppm, se observa un aumento de intensidad, la señal correspondiente a los metilenos base de oxígeno, presenta un desplazamiento de 2 ppm con respecto al dendrímero 54, sugiriendo interacciones $n-\pi$ con los pares libres del oxígeno. Se aprecia también, otra señal definida a 101.8 ppm correspondiente a los carbonos aromáticos en posición alfa a los grupos hidroxilo de los anillos aromáticos de las ramas dendríticas. A 142.4 ppm se observa otra señal que se asignó al fullereno C_{60} y a los carbonos *ipso* de los anillos aromáticos. En el caso de las demás señales se observaron desplazamientos de 0.1 a 0.3 ppm con respecto al dendrímero 54.

La estabilidad de éste complejo, puede atribuirse a las interacciones $\pi-\pi$ de ambas moléculas, ya que el fullereno es un excelente sistema π aceptor y los anillos tanto de la unidad central como de las ramas dendríticas son sistemas π ricos en electrones.^{12 d), 13, 15} A pesar de su aparente formación, los complejos no son muy estables en disolución en disolventes que favorezcan interacciones CH- π o puente de hidrógeno, por lo que resultaría difícil caracterizarlo por métodos en solución.

5.9.2. Formación del complejo C_{60} - 58 1:1.

La formación de éste complejo se confirmó mediante infrarrojo (Figura 5.34) y ^{13}C CP MAS RMN (Figura 4.40). En el caso del espectro de infrarrojo del compuesto 58 (Ilustrado en la figura 2.28 página 91), se asignaron las siguientes señales: A 2964, 2933, 2876, 1598, 1496 y 1454 cm^{-1} , vibraciones asociadas a los metilos y metilenos de la molécula. Por otro lado, las vibraciones observadas en el espectro de infrarrojo del fullereno C_{60} son: dos señales muy intensas a 1429 y 1181 cm^{-1} asignadas a los modos

de vibración F_{1u} de la molécula⁵⁶ y otras tres señales a 2349, 2329 y 692 cm^{-1} asociadas combinaciones de segundo orden, las cuales tienen mucho menor intensidad a las anteriores.

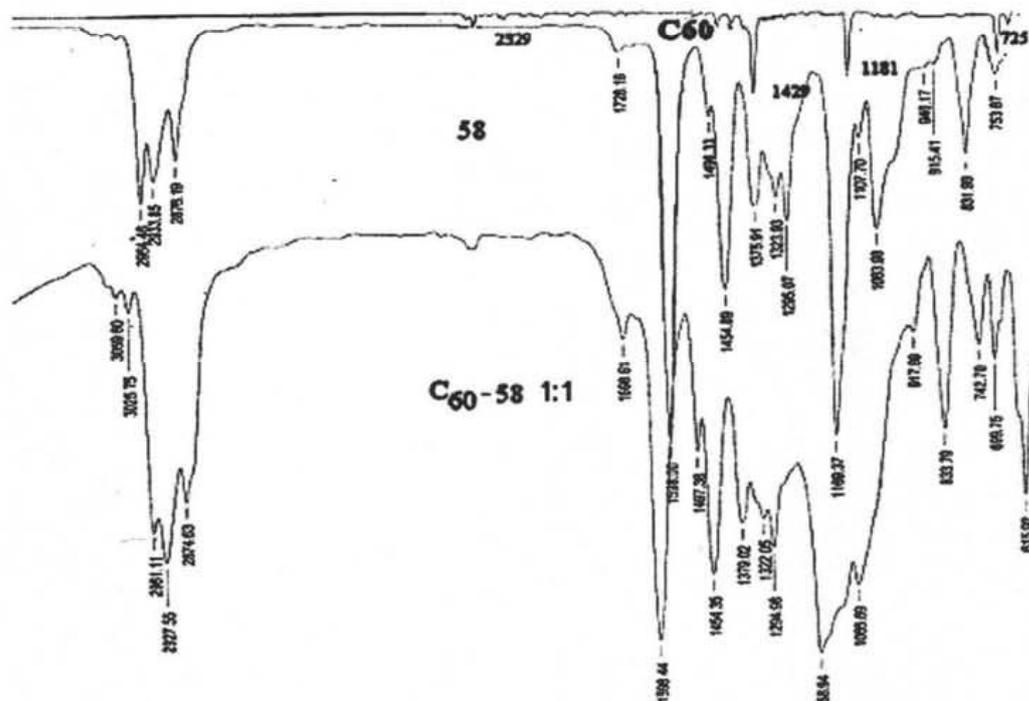


Figura 5.34. Espectros de FTIR en orden descendente: del fullereno C_{60} , el dendrímero **58** y el complejo supramolecular.

Sorprendentemente, el espectro de IR, del complejo supramolecular, además de observar las vibraciones correspondientes al macrociclo, muestra la aparición de dos señales a 3059 y 3025 cm^{-1} y una señal ancha a 2329 cm^{-1} , esta última, asignada al fullereno. La señal esperada para el fullereno a 1429 cm^{-1} , no se observa, lo que podría indicar que hay interacciones fullereno-dendrímico que hacen al fullereno ocluido menos simétrico. El cambio más importante, se observa a 1168 cm^{-1} , donde en lugar de observar una señal a 1181 cm^{-1} correspondiente al fullereno, se observa esta señal ancha.

En el espectro de ^{13}C CP MAS RMN de éste complejo (figura 5.35), se observan las siguientes señales: A 10 , 23 y 69 ppm , las señales correspondientes a los grupos propoxilo y los metilenos bencílicos de la molécula anfitrión. A 105 ppm una señal correspondiente a los carbonos aromáticos unidos a hidrógeno de las ramas dendríticas, a 128 ppm los carbonos de los grupos fenilos del sustituyente de la unidad resorcinarénica, a 138 ppm , la señal asignada a los carbonos *ipso* del anfitrión. La señal

a 143 ppm correspondiente al fullereno C_{60} . La otra señal a 160 ppm corresponde a los carbonos aromáticos base de oxígeno del anfitrión.

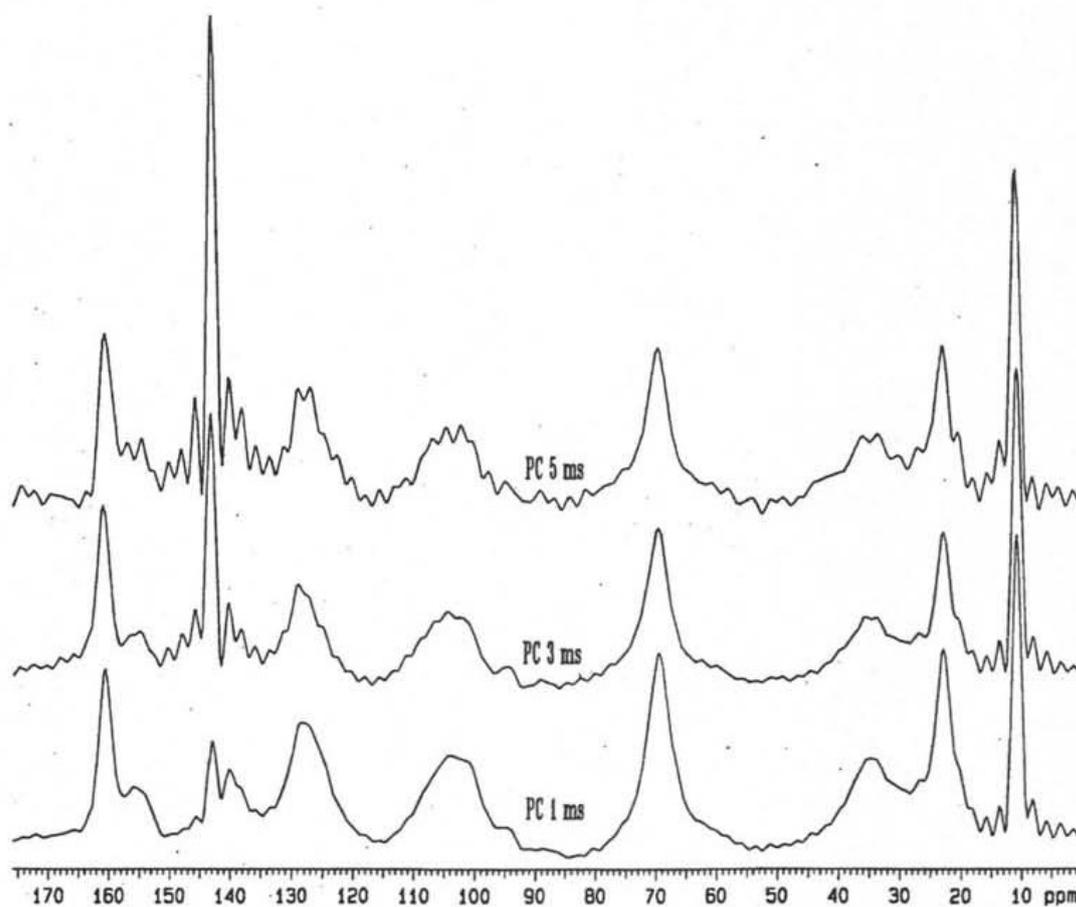


Figura 5.35. Espectro de ^{13}C CP MAS RMN del complejo supramolecular variando el pulso de contacto.

La señal del fullereno se asignó mediante dos metodologías empleadas en ^{13}C MAS RMN la primera, es variando el pulso de contacto para observar la relajación de largo alcance del fullereno, y la otra es no hacer la polarización cruzada para obtener solamente, la respuesta de los carbonos cuaternarios.

En este caso, las posibles interacciones fullereno C_{60} -58, son π - π , debido a las propiedades π aceptor del fullereno y los anillos tanto de la unidad central como de las ramas dendríticas, los cuales son sistemas π ricos en electrones.^{12 d), 13, 15}

6. Conclusiones

- ⊙ Se realizó la síntesis de dendrones de polibencileter tipo Fréchet de primera, segunda y tercera generación.
- ⊙ 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.
- ⊙ Se sintetizaron por primera vez por el método convergente resorcinarendrimeros de primera, segunda y tercera generación. Obteniéndose solamente el estereoisómero *rccc*.
- ⊙ Por resonancia magnética nuclear de protones se observó que los grupos CH₂ unidos a oxígeno de las ramas dendríticas se acomodan en el dendrímero en diferentes posiciones.
- ⊙ Por espectroscopia de ultravioleta se observó un desplazamiento del máximo hacia el rojo, lo que indica la contribución dendrítica al centro de la macromolécula.
- ⊙ Debido a sus largas cadenas alifáticas y sus cadenas de polibenciléter, estos pueden presentar propiedades de cristales líquidos.
- ⊙ Se obtuvieron por primera vez los complejos supramoleculares entre dos resorcinarendrimeros y el fullereno C₆₀, observándose interacciones tipo $\pi-\pi$, $n-\pi$ por ¹³C CP-MAS e IR.

Referencias.

1. a) Diederich, F. "Cyclophanes". Monographs in Supramolecular Chemistry. Royal Society of Chemistry. 1991. b) Hama, F., Sakata, Y., Misumi, S., Aida, M., Nagata, C. *Tett. Lett.* **1982**, 23, 3061. c) Akahori, K., Hama, F., Sakata, Y., Misumi, S. *Tett. Lett.* **1984**, 25, p. 2379. d) Benson, D. R. buscar e) Zipplies, M. F., Staab, H. A. *Tett. Lett.* **1984**, 25, p. 1035.
2. Gutsche, David S. "Calixarenes". Monographs in Supramolecular Chemistry. Royal Society of Chemistry. 1991.
3. <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1905/baeyer-bio.html>.
4. Timmerman, P., Verboom, W., Reinhoudt, D. N.. "Resorcinarenes". *Tetrahedron* **1996**, 52, p.p 2663-2704.
5. a) Weinelt, Frank, Schneider, Hans-Jörg. "Mechanisms of Macrocyclic Genesis. The Condensation of Resorcinol with Aldehydes". *J. Org. Chem.* **1991**, 56, p.p. 5527-5535. b) Klimova, T.; Klimova, E.; Vázquez, R. A.; Gutiérrez, N. M.; Martínez G. M. "Synthesis of Calix[4, 5,6]resorcinarenes Using Fullerene C₆₀ as Template". *Full Sci. Tech.* **2003**, 11, 3, pp 269-281.
6. Vincenti, M., Irico, A. "Gas-phase interactions of calixarene- and resorcinarene-cavitands with molecular guests studied by mass spectrometry". *Int. J. of Mass Spect.* **2002**, 214, p.p. 23-36.
7. Tunstad, Linda M. "Host-Guest Complexation. Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands". *J. Org. Chem.* **1989**, 54, p.p. 1305-1312.
8. Abis, L., Dalcanale, E., Du vosel, A., Spera, S. "Nuclear Magnetic Resonance Elucidation of Ring-Inversion Processes in Macrocyclic Octaols". *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, p.p. 2075-2080.
9. Böhmer, Volker. "Calixarenes, Macrocycles with (almost) Unlimited Possibilities". *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, 34, p.p. 713-745.
10. Cram, D. J., Karbach, S., Kim, H., Knobler, C. B., Maverick, E. F., Ericson, J.L., Helgeson R.C. "Host-Guest Complexation. Cavitands as Open Molecular Vessels Form Solvates". *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, p.p. 2229-2237.
11. Kondyurin, A., Rautenberg, C., Steiner, G., Habicher, W. D., Salzer, R. Vibrational spectra of calix[4]resorcinarene isomers. *J. of Mol. Structure.* 563-564, **2001**, p.p. 503-511.

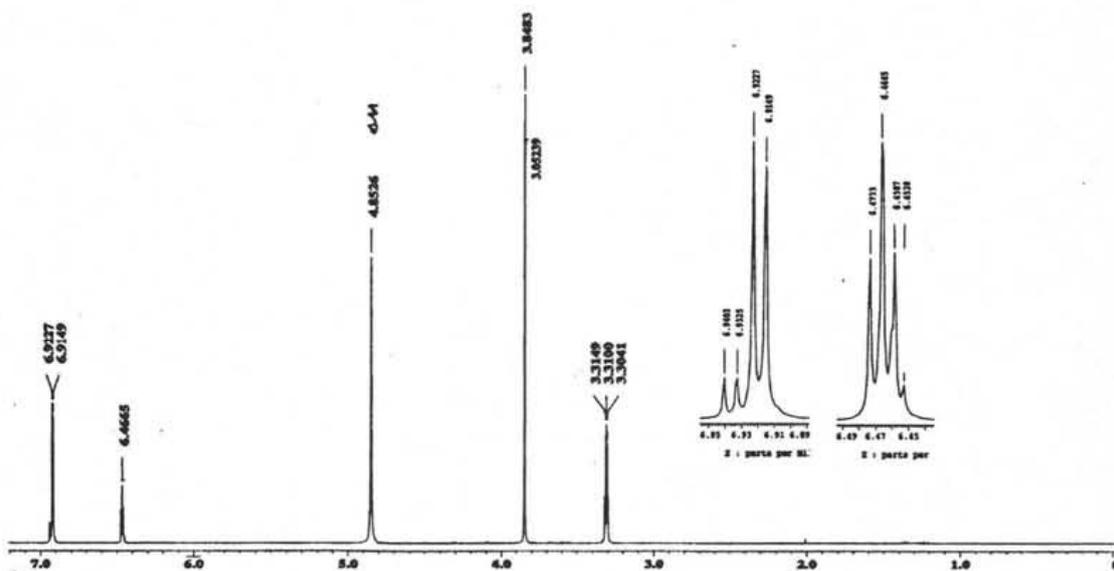
12. a) C.Mannich, W. Krosche, *Arch. Pharm.* **1912**, 250, p. 647. b) Airola, K. Böhmer, V.; Paulus, E. F.; Rissanen, K. Schmidt, C.; Thondorf, I.; Vogt, W.; "Selective Derivatisation of resorcarenes: 1. The Regioselective Formation of Tetra-Benzoxazine Derivatives". *Tetrahedron*, **1997**, 53, 13, 10709-10724. c) Woodgate, P. D.; Horner, G. M.; Maynard, N. P. "A Novel Method for Functionalising Resorcinarenes". *Tett. Lett.* **1999**, 40, 6507-6510. d) Garcia, M.A. Klimova, E.I.; Klimova, B.T.; Hernandez, O. S.; Martinez, G.M. Synthesis of Tetrabenzoxazines and their Supramolecular Complexes with Fullerene C₆₀. *Full. and Carb. Nanostruct.* **2005**, 13, No 2. 171.
13. Shivanyuk, A. Selective formation of heterodimeric resorcinarene capsules. *Tetrahedron*. **61**, **2005**, p.p. 349-352.
14. Shivanyuk, A., Paulus, E. F., Böhmer, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, **2005**, 2906-2909.
15. Adams, H., Hunter, C., Lawson, K. R., Perkins, J., Spey, S. H., Urch, C. J., Sanderson, J. M. A Supramolecular System for Quantifying Aromatic Stacking Interactions. *Chem. Eur. J.* **7**, **2001**, No. 22, p.p. 4863-4877.
16. Rechavi, D., Scarso, A., Rebek, J. Isotopomer Encapsulation in a Cylindrical Molecular Capsule: A Probe for Understanding Noncovalent Isotope Effects on a Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 25, p.p. 7738-7739.
17. Phillip, I. E., Kaifer, A. E. Electrochemically Driven Formation of a Molecular Capsule around Ferrocenium Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 43, p.p. 12678-12679.
18. Shivanyuk, A. Rebek, J. Assembly of Resorcinarene Capsules in Wet Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12, p.p. 3432-3433.
19. MacGillivray, L.R., Atwood, L. A Chiral spherical molecular assembly held together by 60 hydrogen bonds. *Nature* **389**, p.p. 469-472.
20. a) Gibb, C. L. D., Gibb, B. C. Well-Defined Organic Nanoenvironments in Water: The Hydrophobic Effect Drives a Capsular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 126, 37, p.p. 11408-11409. b) Li, X., Upton, T. G.; Gibb, C. L. D., Gibb, B. C. Resorcinarenes as Templates: A General Strategy for the Synthesis of Large Macrocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 125, 3, p.p. 650-651.
21. Lützen, A. Haß, O., Bruhn, T. Synthesis and recognition behaviour of allosteric hemicarcerands. *Tett. Lett.* **2002**, 43, p.p. 1807-1811.

22. Thondorf, I., Broda, F., Vysotsky, M., Böhmer, V. Orientational preferences of small molecule guests in calixarene capsules-MD and NMR investigations. *13th International Symposium on Supramolecular Chemistry Program and abstracts. 2004*, P 4-44.
23. Tbeur, N., Rhlalou, T., Hlaïbi, M., Langevin, D., Metayer, M., Verchère, J. Molecular recognition of carbohydrates by a resorcinarene. Selective transport of alditols through a supported liquid membrane. *Carb. Res.* **2000**, 329, 409-422.
24. He, M. Johnson. R. J., Escobedo, J.O. Beck, P.A., Kim, K. K., St. Luce, N. N., Davis, C. J., Lewis, P. T., Fronczek, F.R., Melancon, B. J., Mrse, A. A., Treleaven, W. D. Strongin, R. M. Chromophore Formation in Resorcinarene Solutions and the Visual Detection of Mono- and Oligosaccharides. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 18, p.p. 5000-5009.
25. Jain, A.K.; Gupta, V.K.; Singh, L.P.; Srivastava, P.; Raison, J.R. "Anion recognition through novel C-thiophenecalix[4]resorcinarene: PVC based sensor for chromate ions" *Talanta*, **2005**, 65, 716-721.
26. Demura, M.; Yoshida, T.; Hirokawa, T.; Kumaki, Y.; Aizawa, T.; Nitta, Bitter, I.; Tóth, K. "Interaction of dopamine and acetylcholine with an amphiphilic resorcinarene receptor in an aqueous micelle system". *Bioorg. An Med. Chem lett.* **2005**, 15, 1367-1370.
27. Demirel, N.; Merdivan, M.; Pirinccioglu, N.; Hamamci, C. "Thorium(IV) and uranium(VI) sorption studies on octacarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinarene impregnated on a polymeric support". *Anal. Chim. Acta.* **2003**, 485, 213-219.
28. Cao, Z.; Murayama, K.; Aoki, K. "Thickness-shear-mode acoustic wave sensor for acetone vapour coated with C-ethylcalix[4]resorcinarene and C-H... π interactions as a molecular recognition mechanism". *Anal Chim Acta.* **2001**, 448, 47-59.
29. Prus, P.; Pietraszkiewicz, M.; Bilewicz, R.; Calix[4]resorcinarene: molecular recognition in Langmuir films. *Mat. Sci. Eng. C.* **2004**, 18, pp 157-159.
30. Yamakawa, Y., Ueda, M., Nagahata, R., Takeuchi, K., Asai, M. Rapid Synthesis of dendrimers based on calix[4]resorcinarenes. *J. Chem Soc. Prekin Trans.1* . **1998**, p.p. 4135-4139.
31. Haba, O., Haga, K., Ueda, M., Morikawa, O., Konishi, H. A New Photoresist Based on Calix[4]arene Dendrimer. *Chem. mater.* **1999**, 11, 427-432.

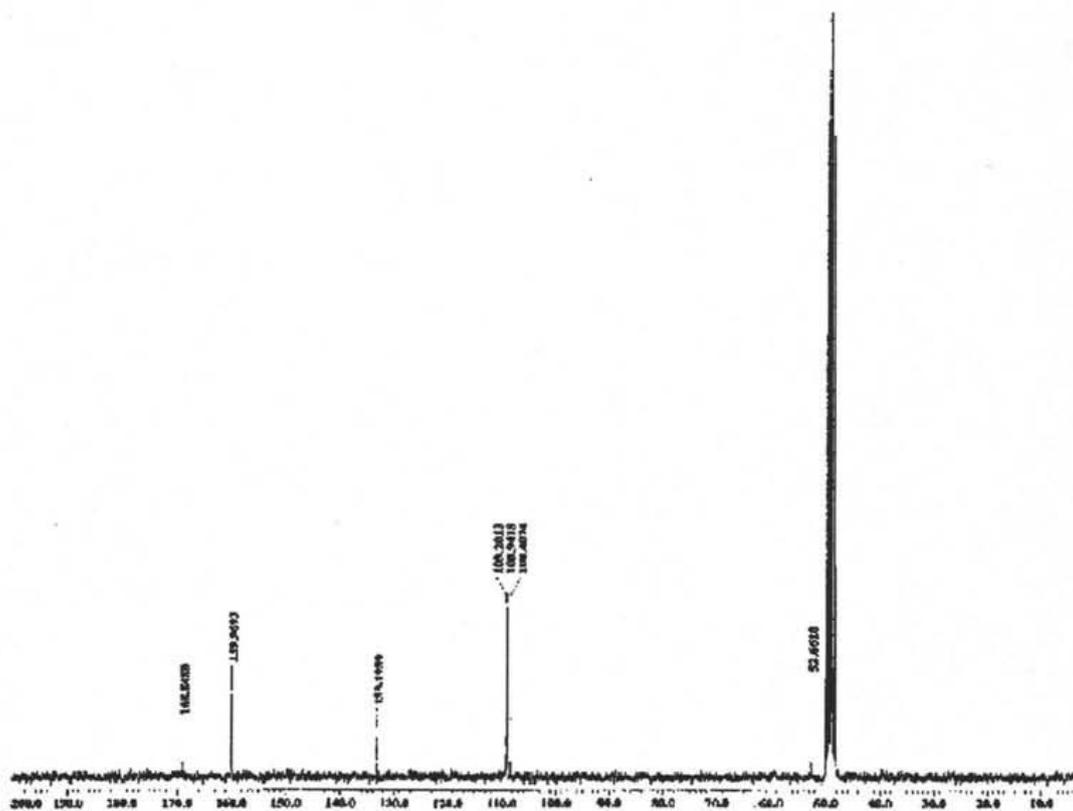
32. Husaru, L.; Gruner, M.; Wolff, T.; Habicher, W. D.; Salzer, R. "Photoresponsive upper-rim azobenzenesubstituted calix[4]resorcinarenes" *Tett. Lett.* **2005**, 46. In Press
33. Wei, A.; Kim, B.; Puztay, S. V.; Tripp, S. L.; Balasubramanian, R. "Resorcinarene-Encapsulated Nanoparticles: Building Blocks for Self-Assembled nanostructures". *J. Incl. Phen. And Macrocyclic Chem.* **2001**, 41, 83-86.
34. Collyer, S.D.; Davis, F.; Lucke, A. Stirling, C. J. M.; Higson, S. P. J." The electrochemistry of the ferri/ferrocyanide couple at a calix[4]resorcubarenetetra-thiol-modified gold electrode as a study of novel electrode modifying coatings for use within electro-analytical sensors" *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 549, 119-127.
35. Ruderisch, A.; Pfeiffer, J.; Schurig, V. "Synthesis of an enantiomerically pure resorcinarene with pendant L-valine residues and its attachment to a polysiloxane (Chirasil-Calix). *Tett. Asym.* **2001**, 12 2025-2030.
36. Ruderisch, A.; Pfeiffer, J.; Schurig, V. "Mixed chiral stationary phase containing resorcinarene β -cyclodextrin selectors bonded to a polysiloxane for enantioselective gas chromatography" *J. Chrom. A.* **2003**, 994, 127-135.
37. Vögtle, F.; Gestermann, R.; Hesse, R.; Schwierz, H. Windisch, B. "Functional Dendrimers" *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 987-1041.
38. Grayson. S., Fréchet, J. M. J. "Convergent Dendrimers: from Synthesis to Applications". *Chem. Rev.* **2001**, 101, p.p. 3819-3867.
39. Tomalia, D. A.; Dewald, J.; Hall, M.; Martin, S.; Smith, P. *Prepr. 1st SPSJ Int. Polym. Conf., Soc. Polym. Sci. Jpn. (Kyoto)* **1984**, p. 65.
40. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, 17, p.p. 117-132.
41. Bosman, A. W.; Jansen, H. M.; Meijer, E. W. "About Dendrimers, Structure, Physical Properties, and Applications". *Chem Rev.* **1999**, 99, 1665-1688.
42. Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K.; Russo, P. S.; Saunders, M. J. "Cascade molecules: Synthesis and Characterization of a Benzene[9]³-Arborol". *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 849-850. El nombre de cascada se describe en el artículo Newkome, et. al. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.
43. Astruc, D., Chardac, F. "Dendritic Catalysts and Dendrimers in Catalysis". *Chem Rev.* **2001**, 101, p.p. 2991-3023.

44. Kleij, A. W.; Gossage, R. A.; Jastrebski, J. T. B. H.; Boersma, J.; Van Koten, G. "The "Dendritic Effect" in Homogeneous Catalysis with Carbosilane-Supported Arylnickel(II) Catalysts: Observation of Active-Site Proximity Effects in Atom-Transfer Radical Addition" *Angew. Chem. Intl. Engl.* **2000**, 39, p.p. 176-178.
45. Oosterom, G. E., Reek, J. N. H., Kamer, P. C. J, van Leeuwen P. W. N. M. "Transition Metal Catalysts Using Functionalized Dendrimers" *Angew. Chem. Intl. Engl.* **2001**, 40, p.p. 1828-1849.
46. Plault, L.; Hauseler, A.; Nlate, S.; Astruc, D.; Ruiz, J.; Gatard, S.; Neumann, R. "Synthesis of Dendritic Polyoxometalate Complexes Assembled by Ionic Bonding and Their Function as Recoverable and Reusable Oxidation Catalysts" *Angew. Chem. Intl. Ed. Eng.* **2004**, 43, p.p. 2924-2928.
47. Haag, R. "Supramolecular Drug Delivery Systems Based on Polymeric Core-Shell Architectures" *Angew. Chem. Intl. Ed. Eng.* **2004**, 43, p.p. 278-282.
48. De Groot, F. M. H. ; Albrecht, C.; Koekkoek, R.; Beusker, P. H. ; Scheeren, H. W. "Cascade Release Dendrimers" Liberate All End Groups upon a Single Triggering Event in the Dendritic Core" *Angew. Chem. Intl. Ed. Eng.* **2004**, 42, p.p. 4490-4494.
49. Stiriba, S; Frey, H.; Hagg, R. "Dendritic Polymers in Biomedical Applications: From Potential to Clinical Use in Diagnostics and Therapy" *Angew. Chem. Intl. Ed. Eng.* **2002**, 41, 8, p.p. 1329-1334.
50. Kostianen, M. A.; Hardy, J. G.; Smith, D. K.; High Affinity Multivalent DNA Binding by Using Low-Molecular-Weight Dendrons. *Angew. Chem. Intl. Ed. Eng.* **2005**, 44, p.p. 2-5.
51. Gutiérrez N. M., et al. *Tetrahedron*, In press.
52. Mc Lafferty, "Interpretation of Mass Spectra". Tercera edición.
53. Pretsch, Clerc, Setbl, Simon. "Tables of Spectral Data Structure Determination of Organic Compounds". Chemical Laboratory Practice. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Nueva York. 1983.
54. Treubig Jr., J.M., Brown, P. R. "Analysis of C₆₀ and C₇₀ fullerenes using high performance liquid chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy". *J. Chrom. A.* **2002**, 960 p.p. 135-142.

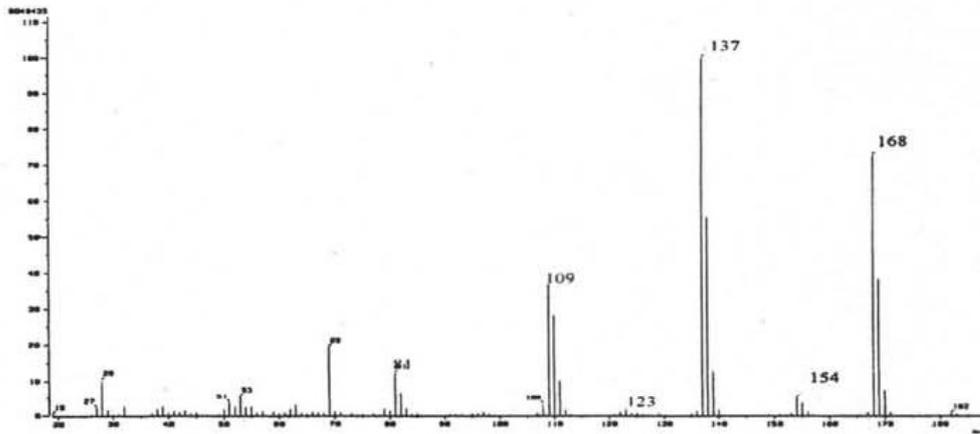
Anexo 1: Espectros



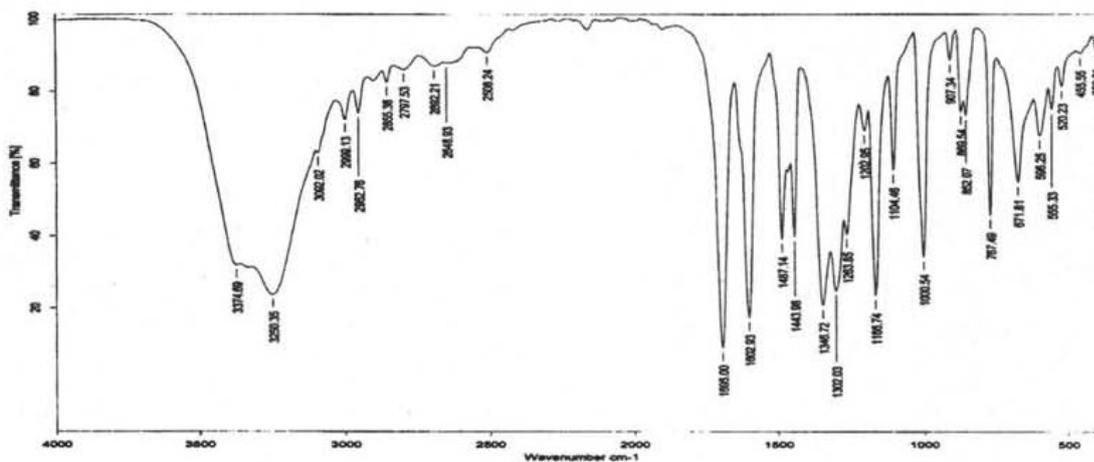
Anexo 1: Espectro de RMN-¹H del compuesto 41.



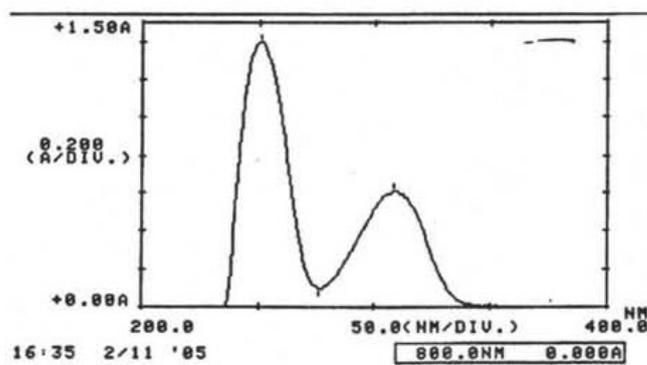
Anexo 2: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 41.



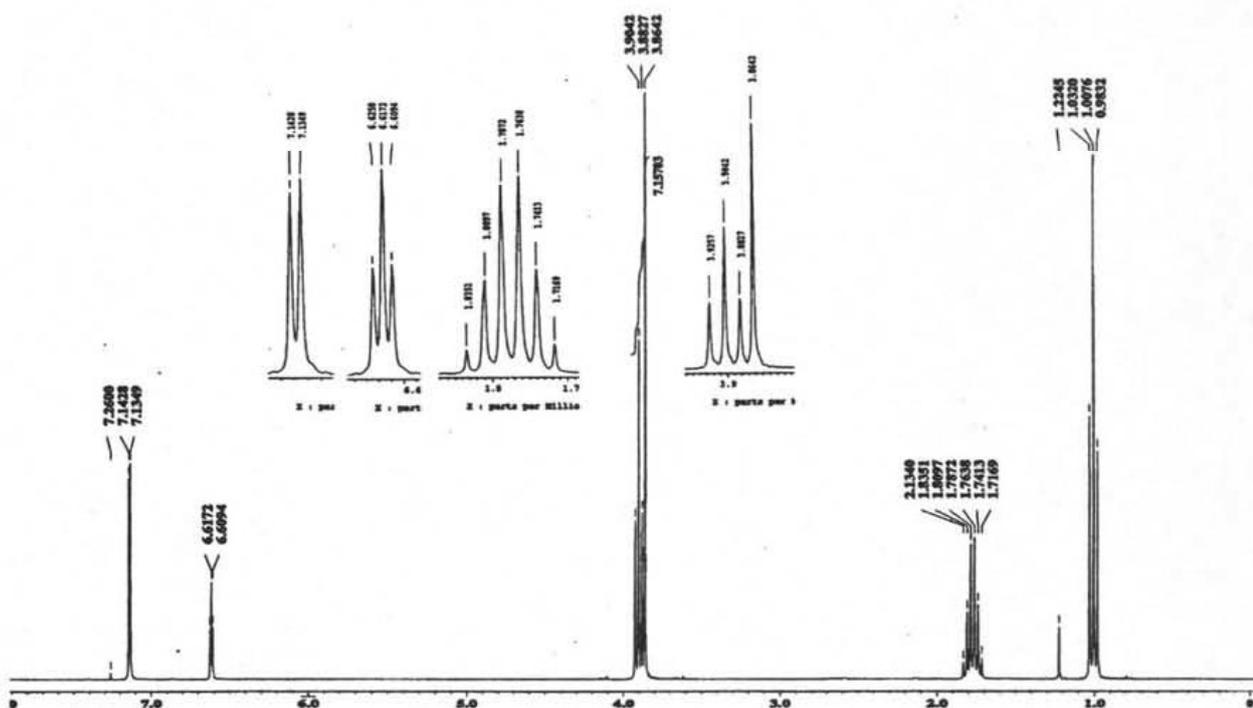
Anexo 3: Espectro de masas del compuesto 41.



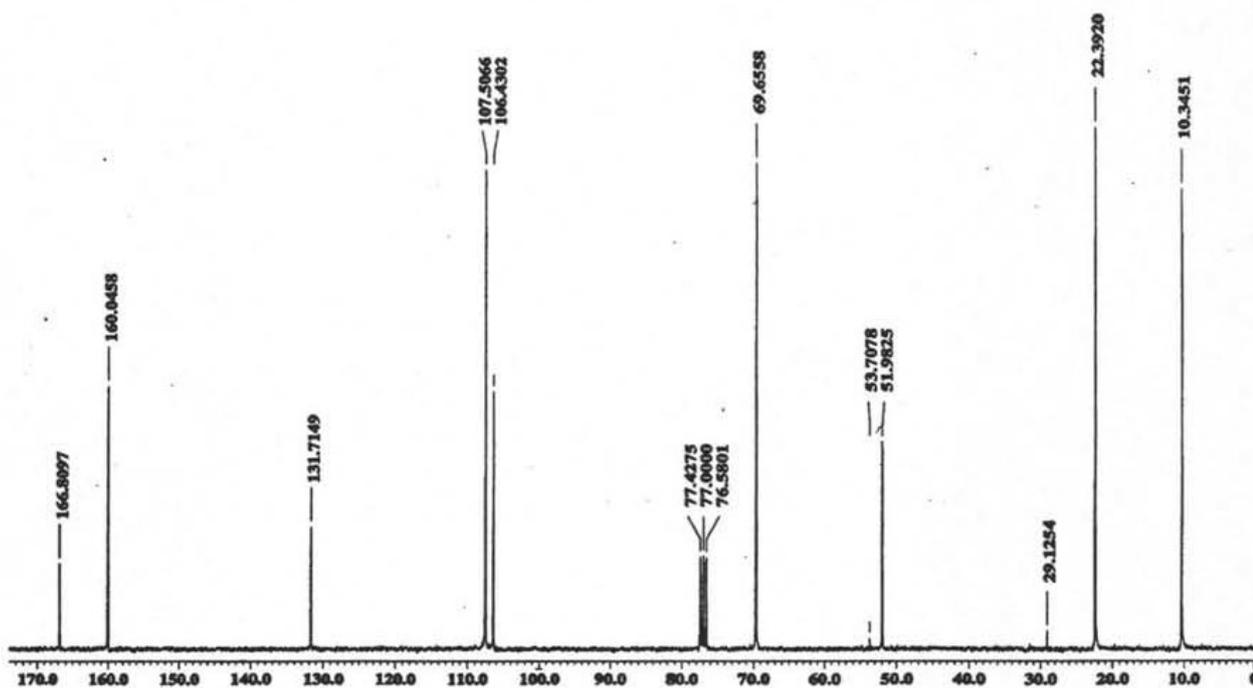
Anexo 4: Espectro de IR del compuesto 41.



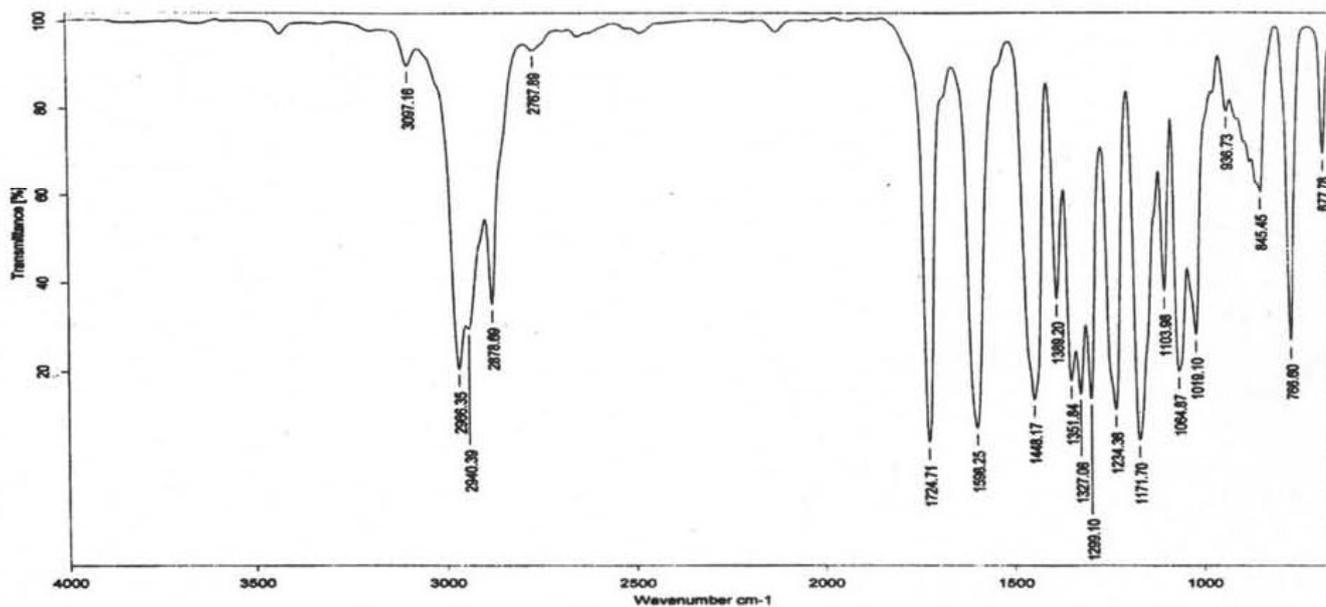
Anexo 5: Espectro de UV del compuesto 41.



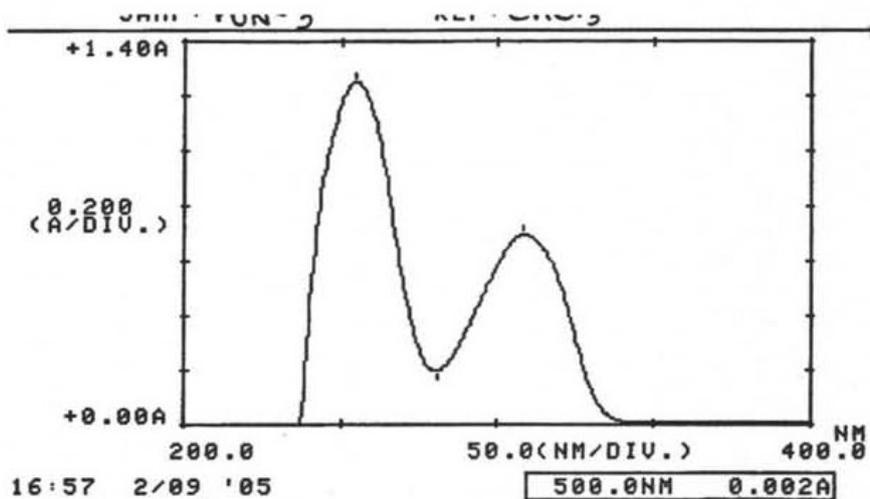
Anexo 6: Espectro de RMN-¹H del compuesto 42.



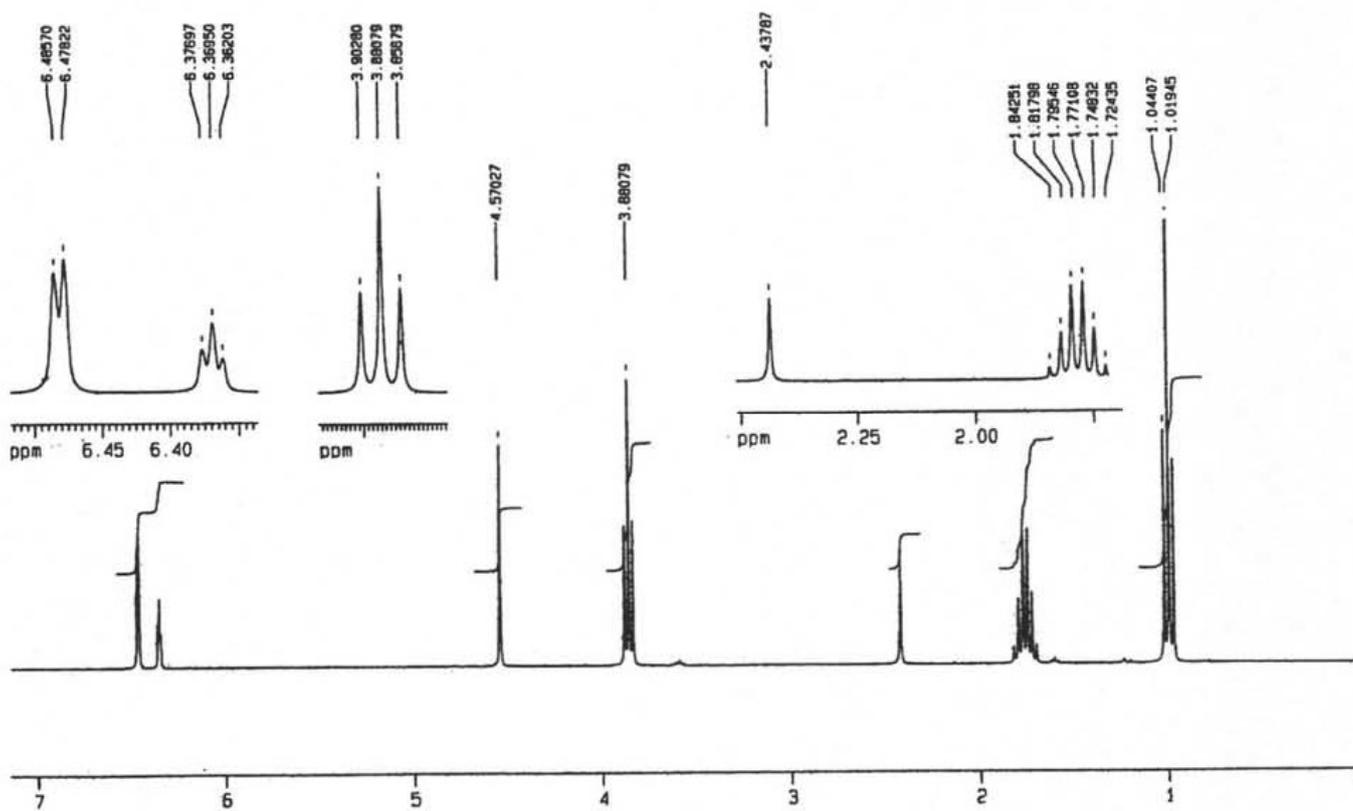
Anexo 7: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 42.



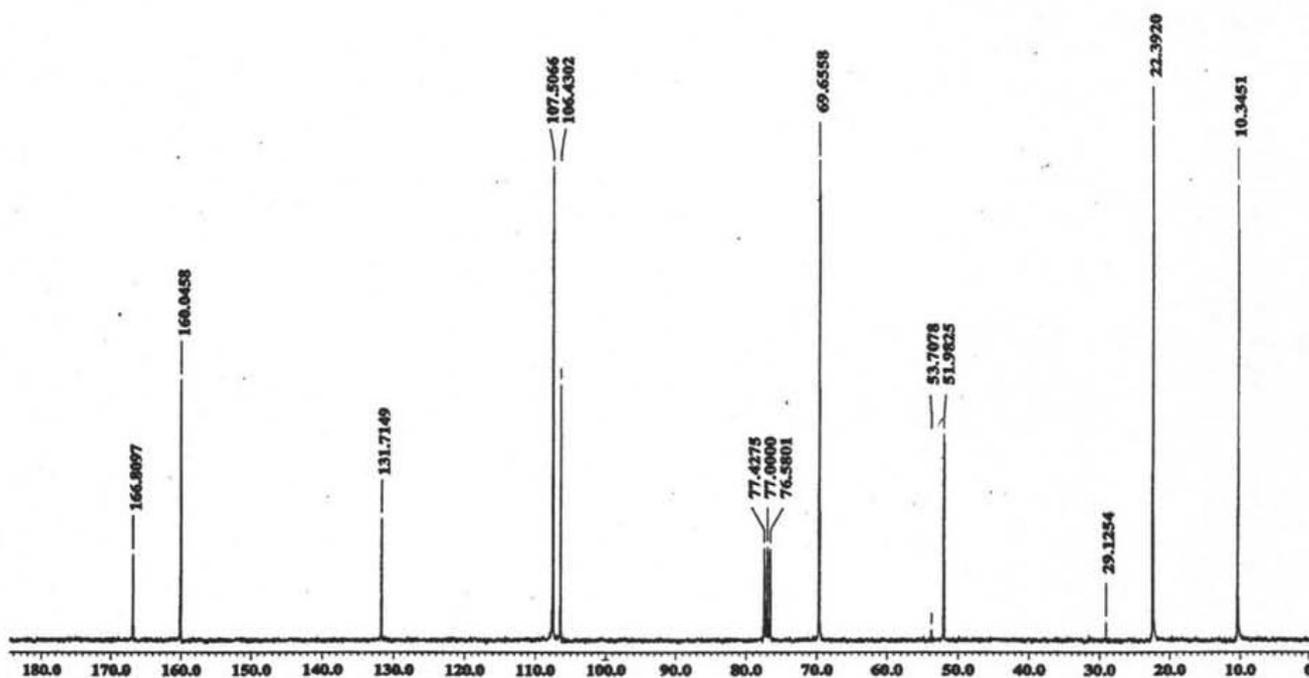
Anexo 8: Espectro de IR del compuesto 42.



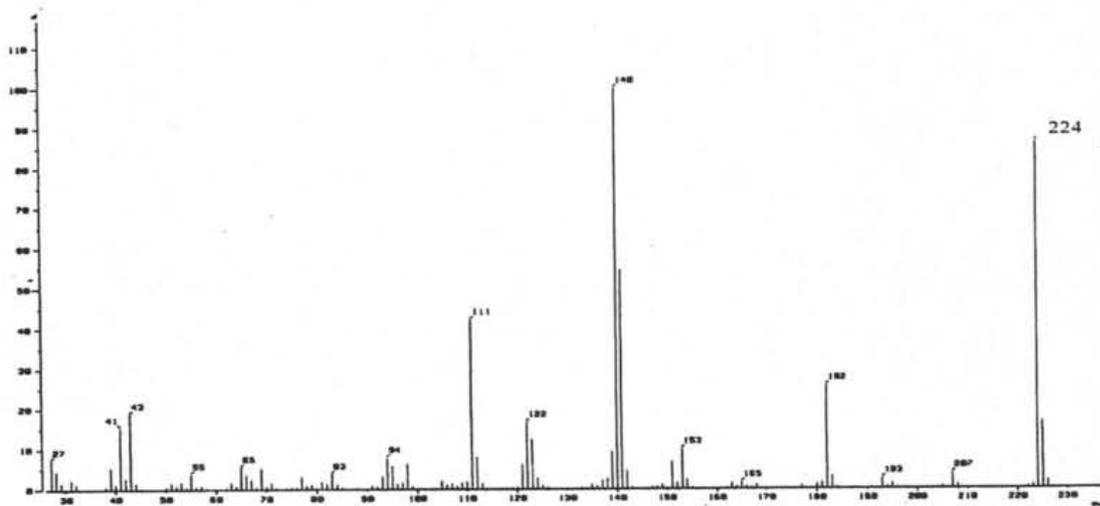
Anexo 9: Espectro de UV del compuesto 42.



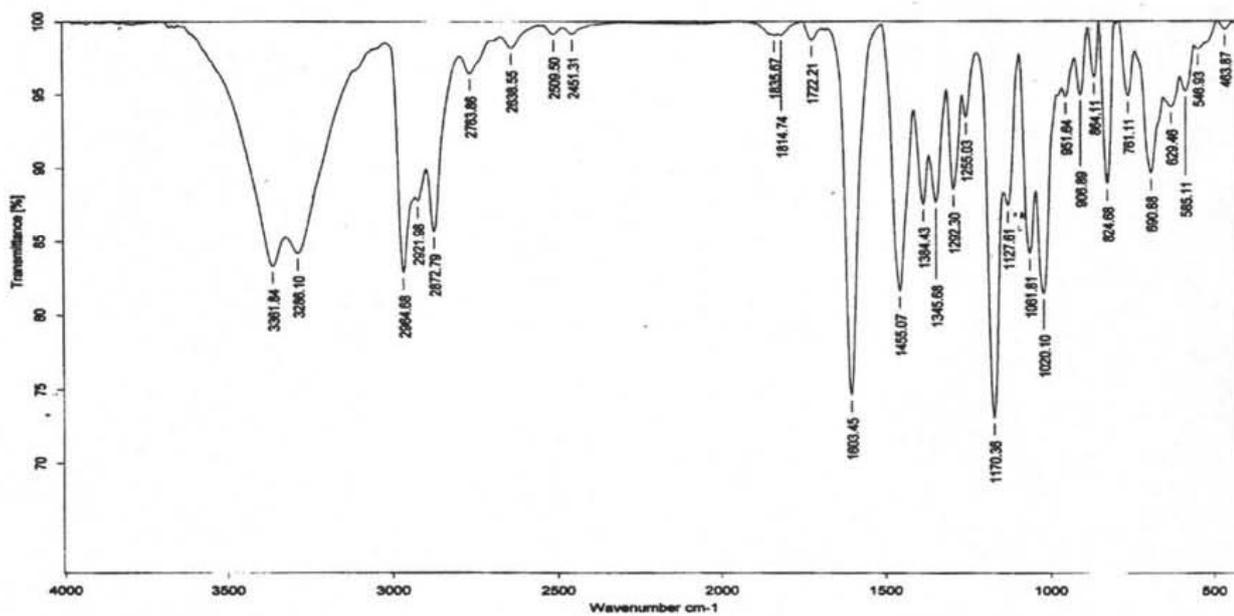
Anexo 10: Espectro de RMN-¹H del compuesto 43.



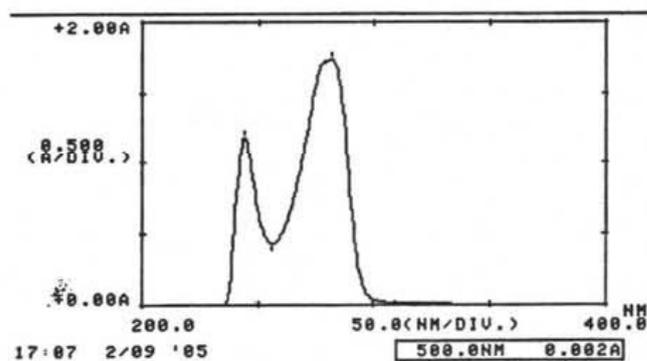
Anexo 11: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 43.



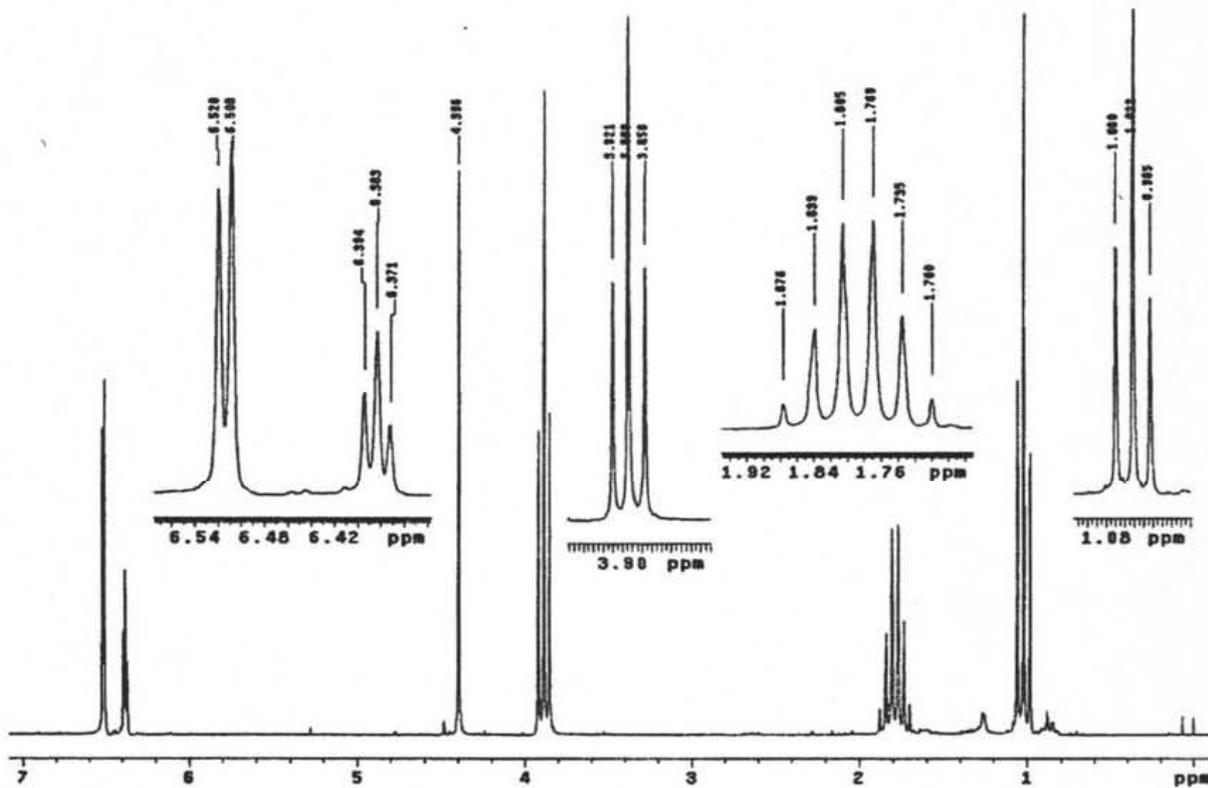
Anexo 12: Espectro de masas del compuesto 43.



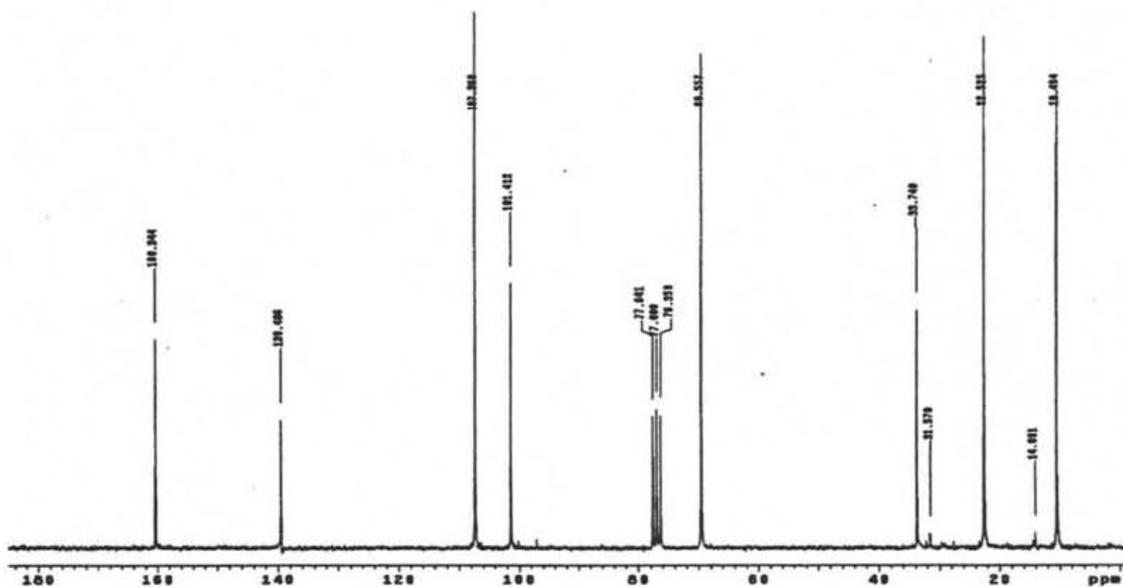
Anexo 13: Espectro de IR del compuesto 43.



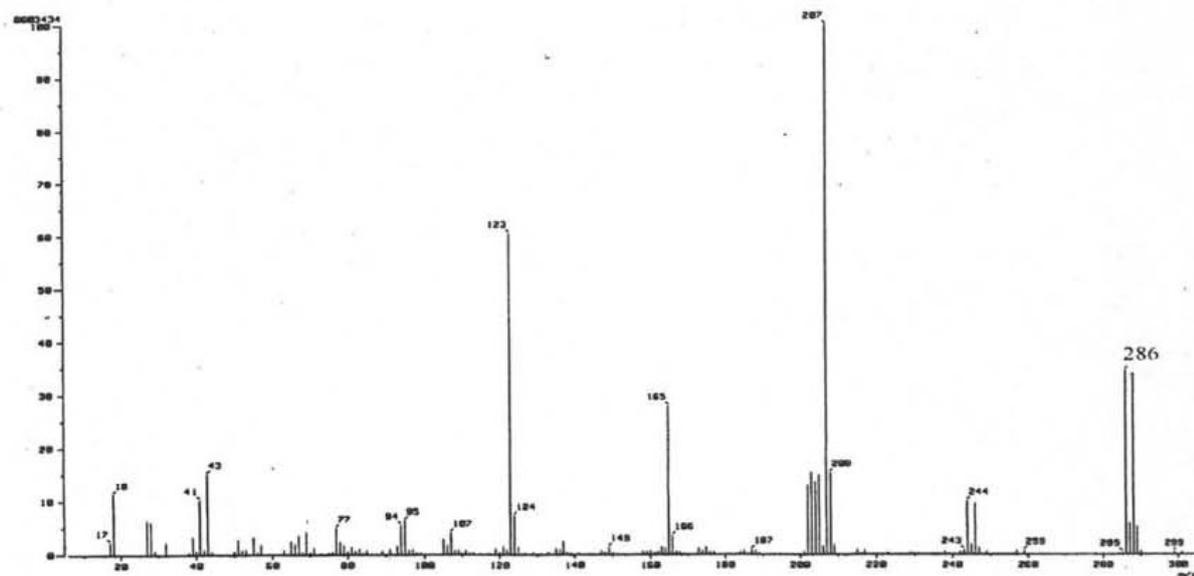
Anexo 14: Espectro de UV del compuesto 43.



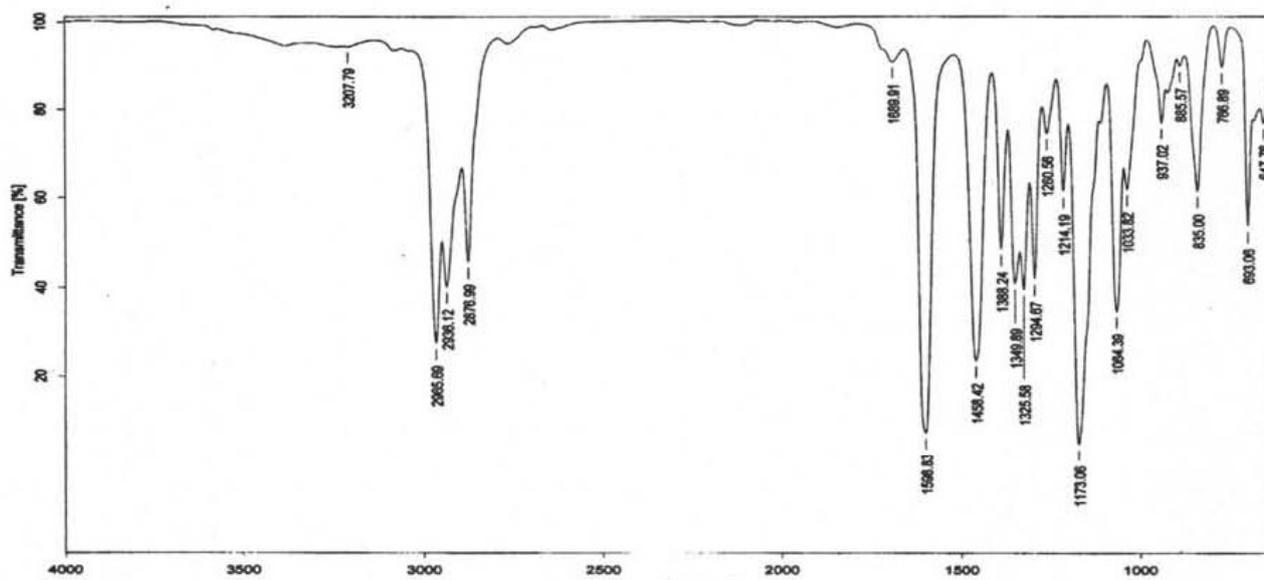
Anexo 15: Espectro de RMN-¹H del compuesto 44.



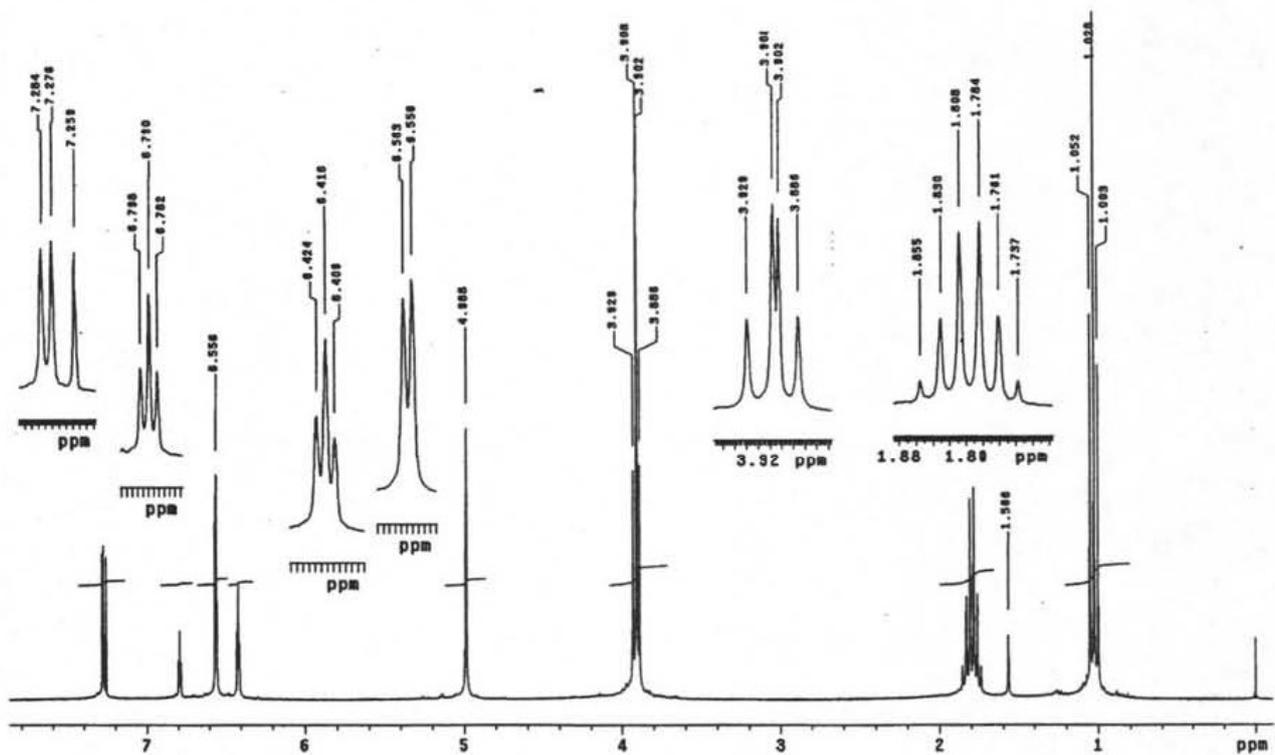
Anexo 16: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 44.



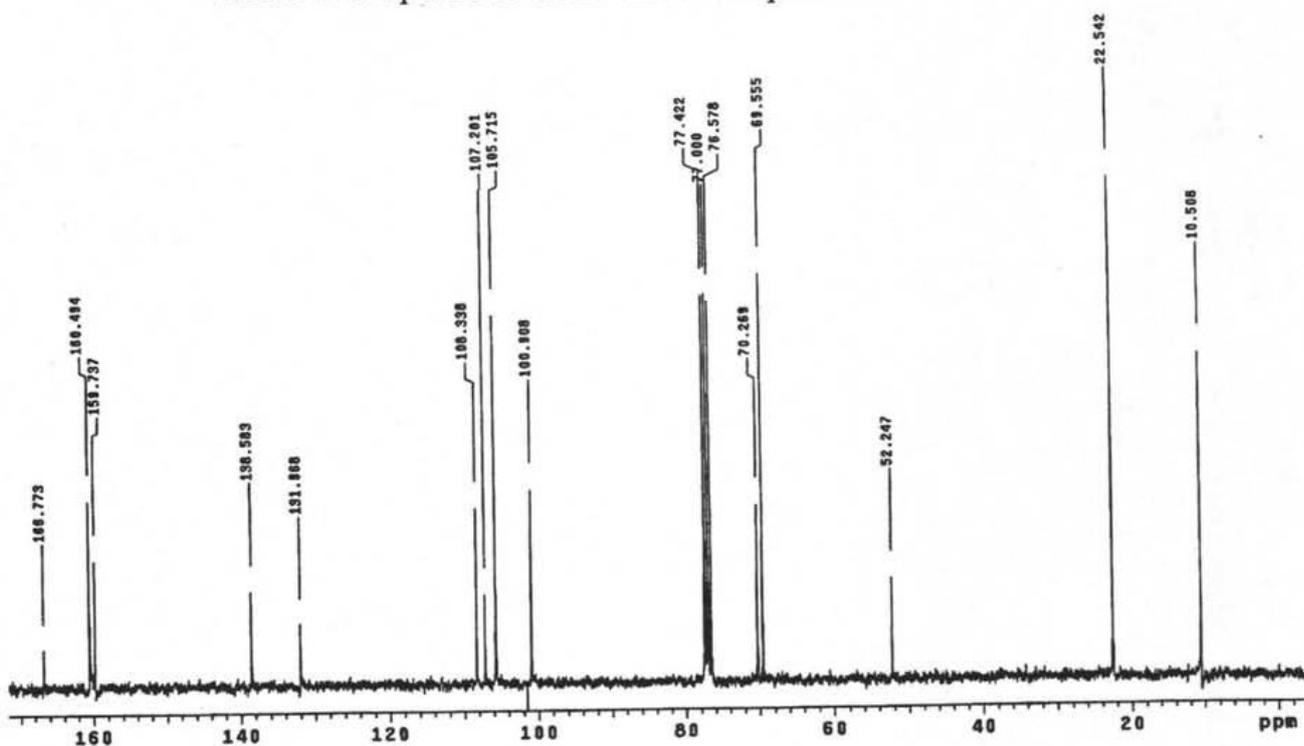
Anexo 17: Espectro de masas del compuesto 44.



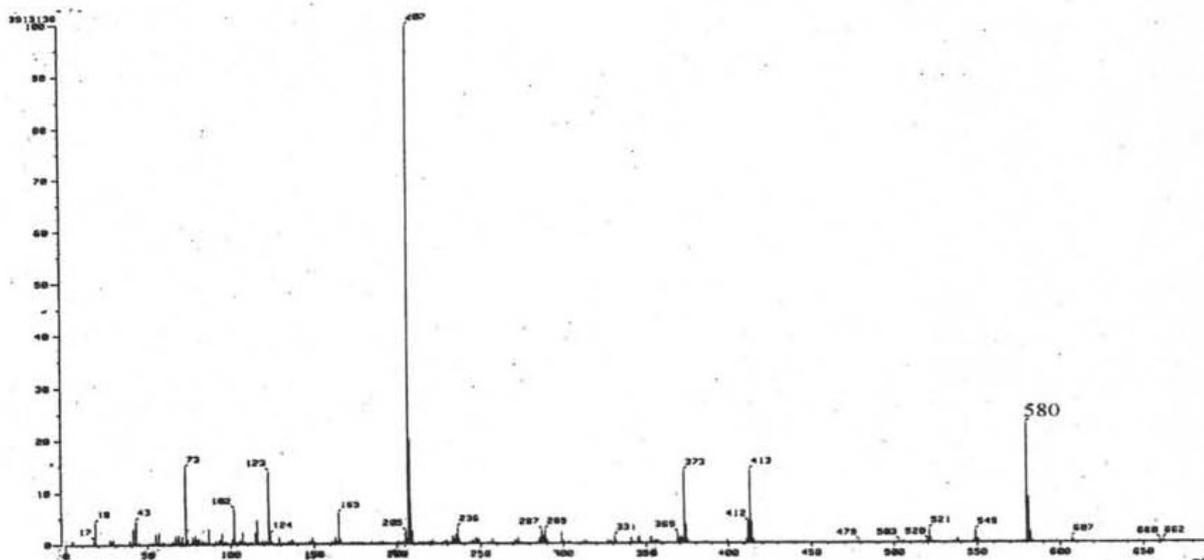
Anexo 18: Espectro de IR del compuesto 44.



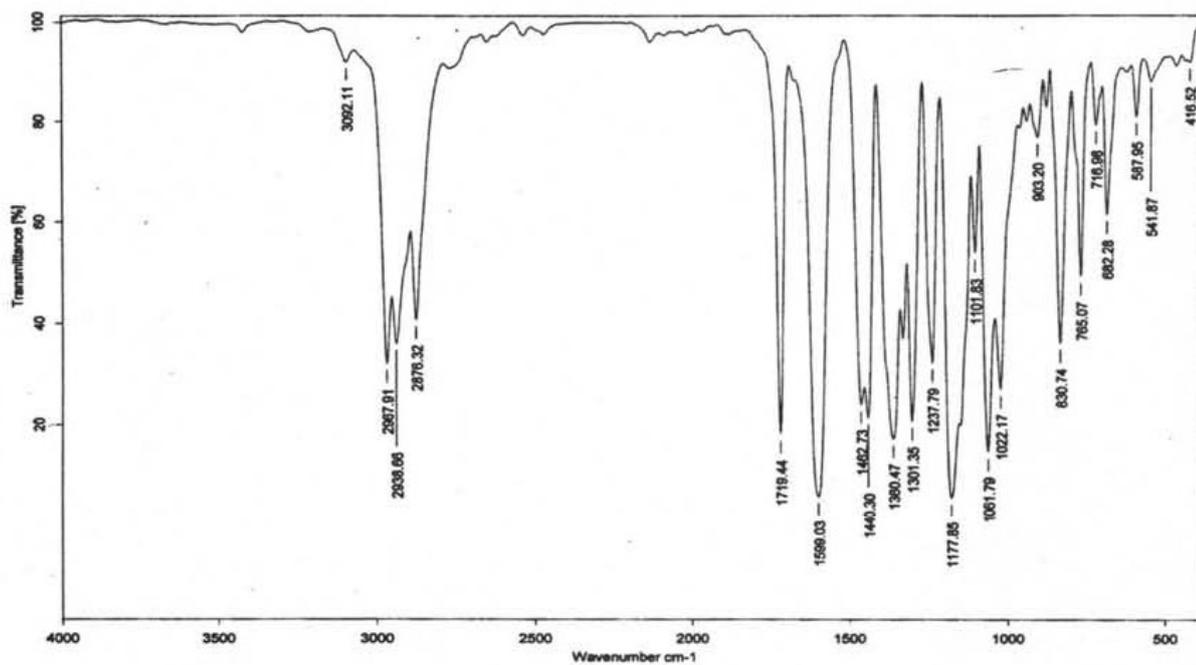
Anexo 19: Espectro de RMN-¹H del compuesto 45.



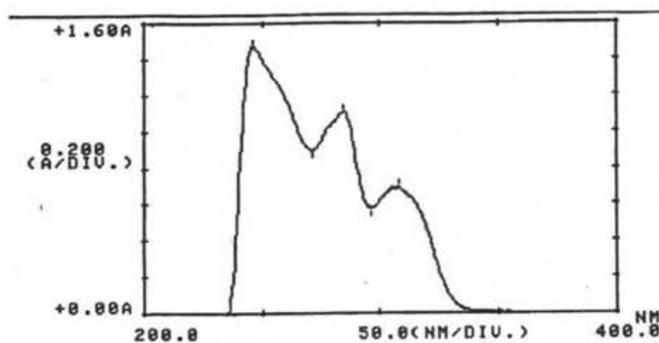
Anexo 20: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 45.



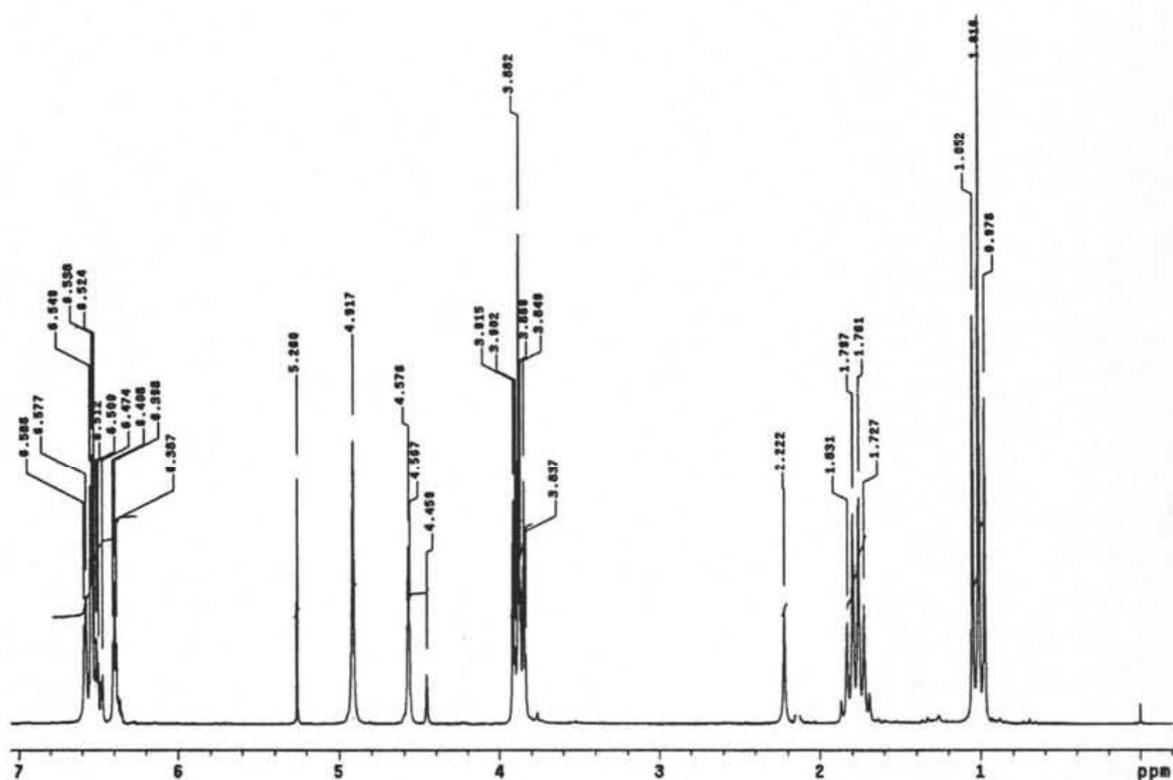
Anexo 21: Espectro de masas del compuesto 45.



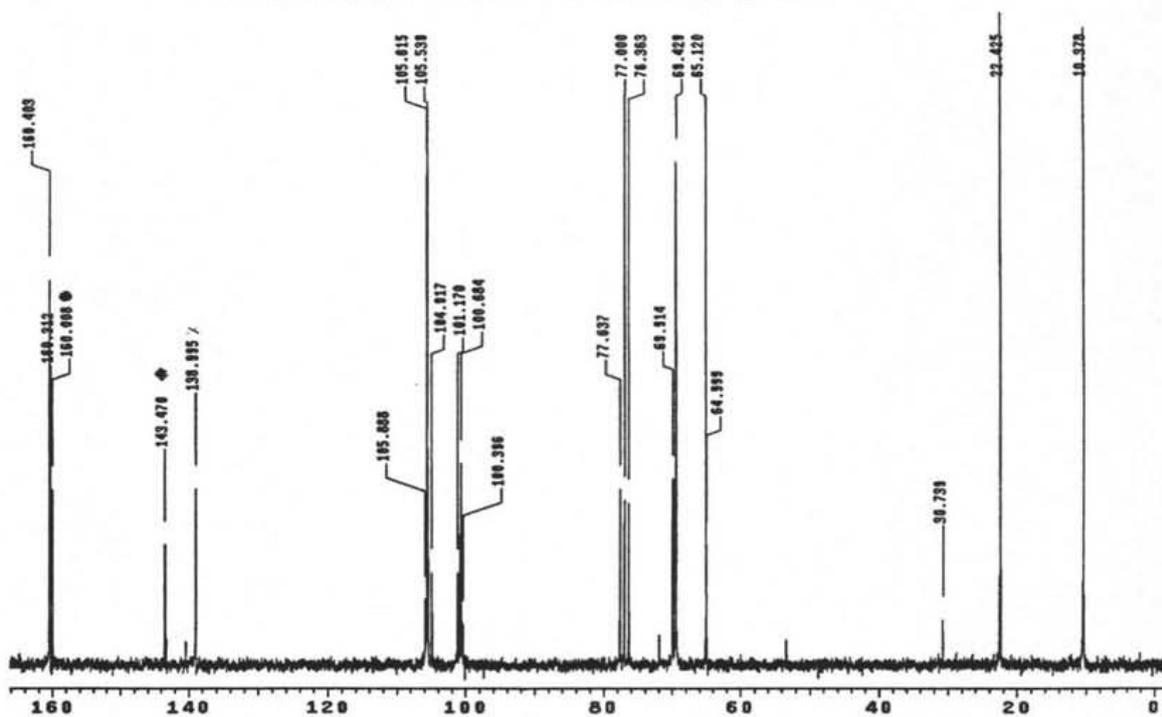
Anexo 22: Espectro de IR del compuesto 45.



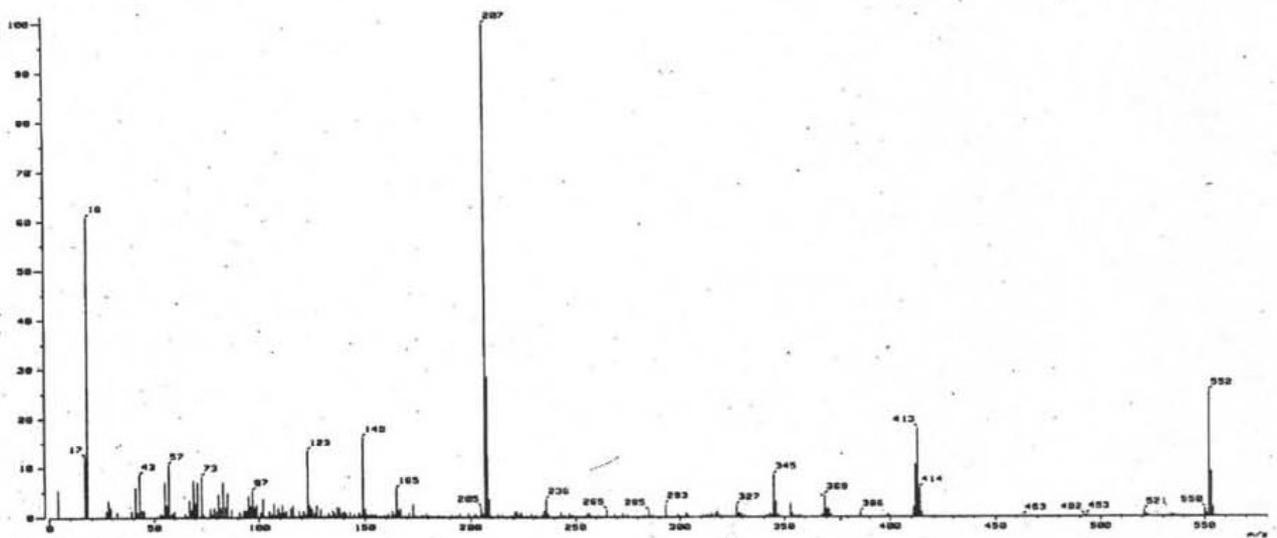
Anexo 23: Espectro de UV del compuesto 45.



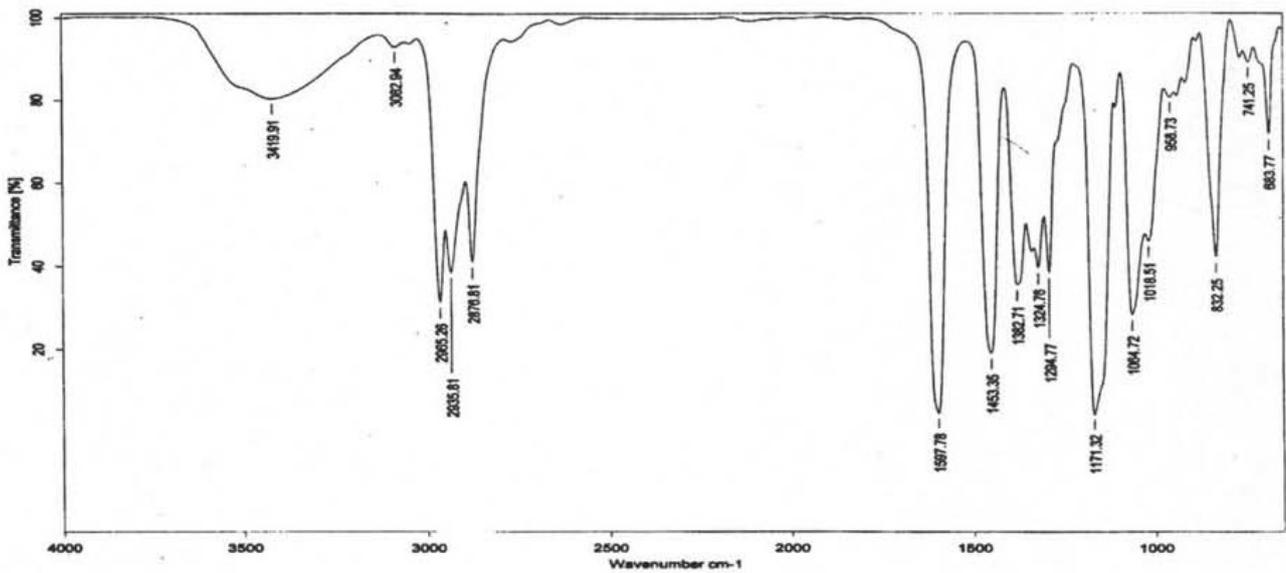
Anexo 24: Espectro de RMN-¹H del compuesto 46.



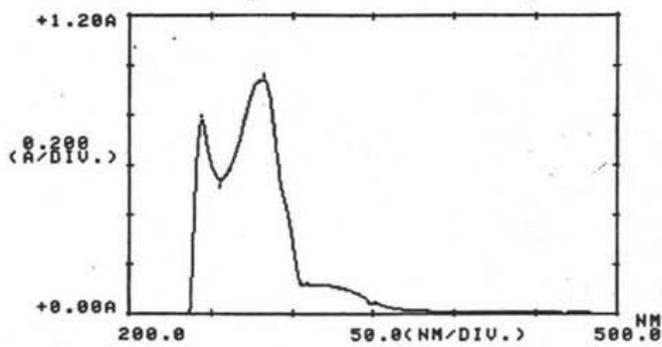
Anexo 25: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 46.



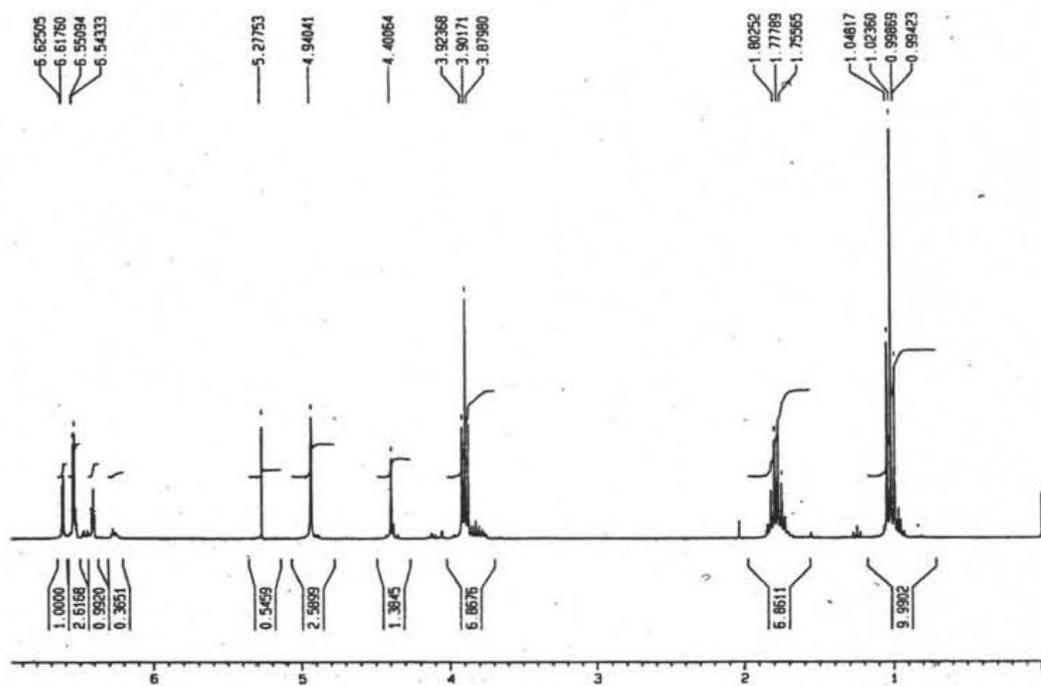
Anexo 26: Espectro de masas del compuesto 46.



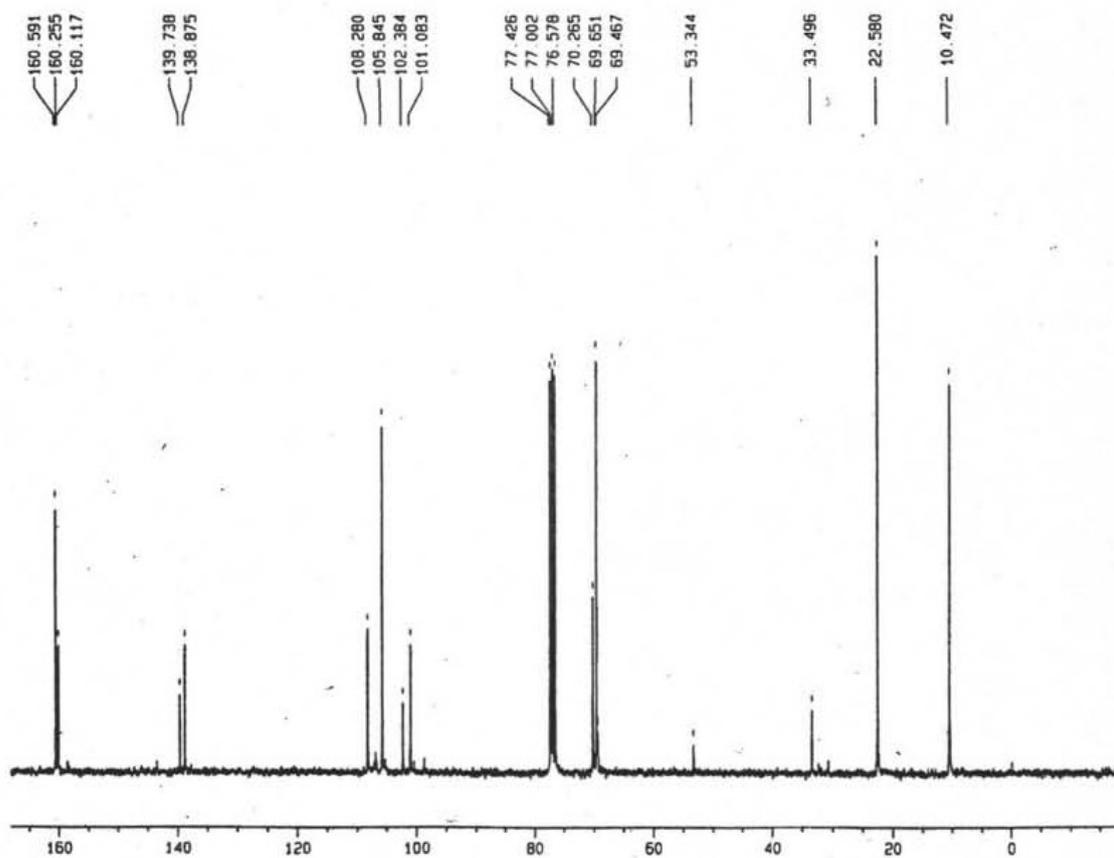
Anexo 27: Espectro de IR del compuesto 46.



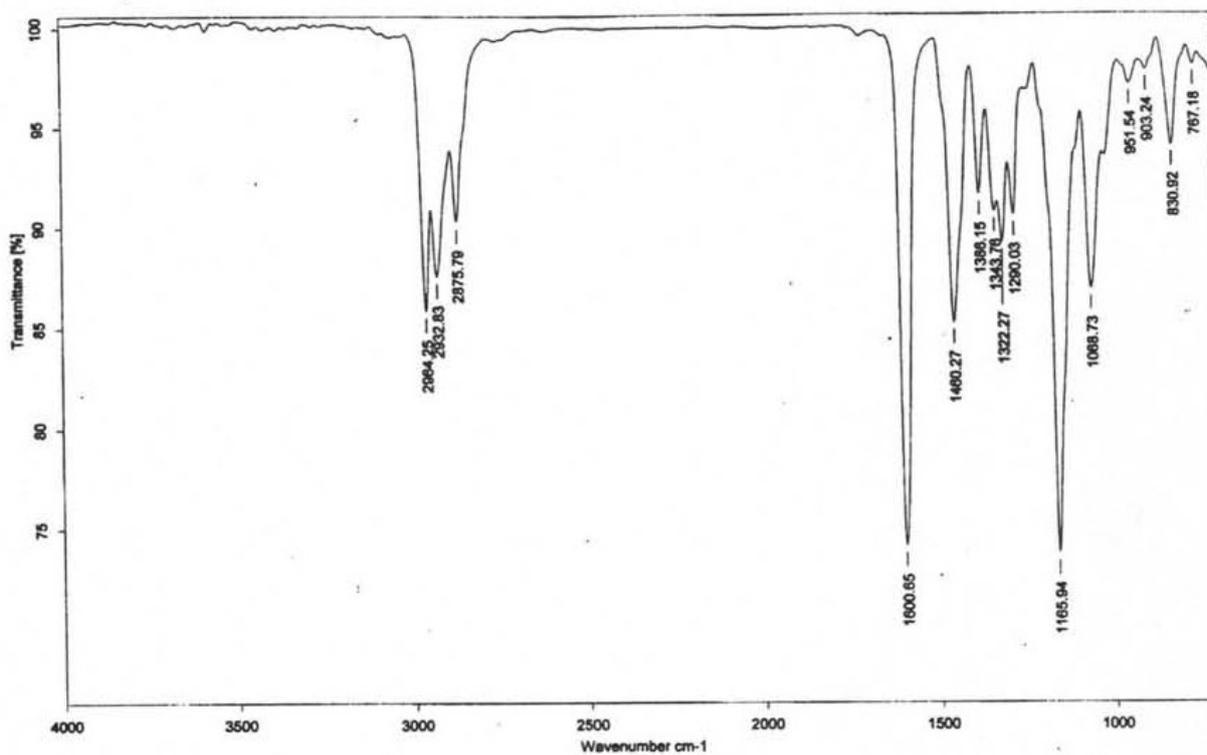
Anexo 28: Espectro de UV del compuesto 46.



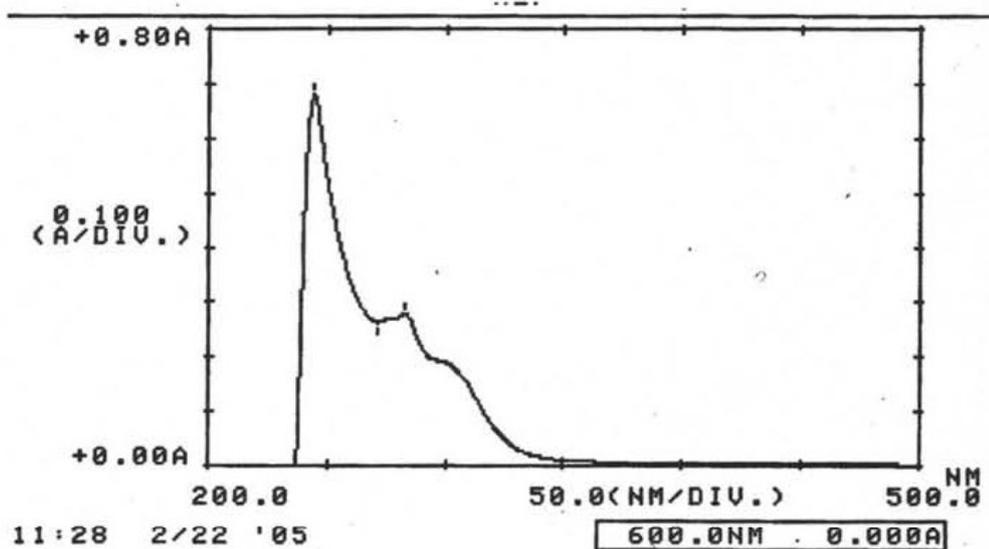
Anexo 29: Espectro de RMN-¹H del compuesto 47.



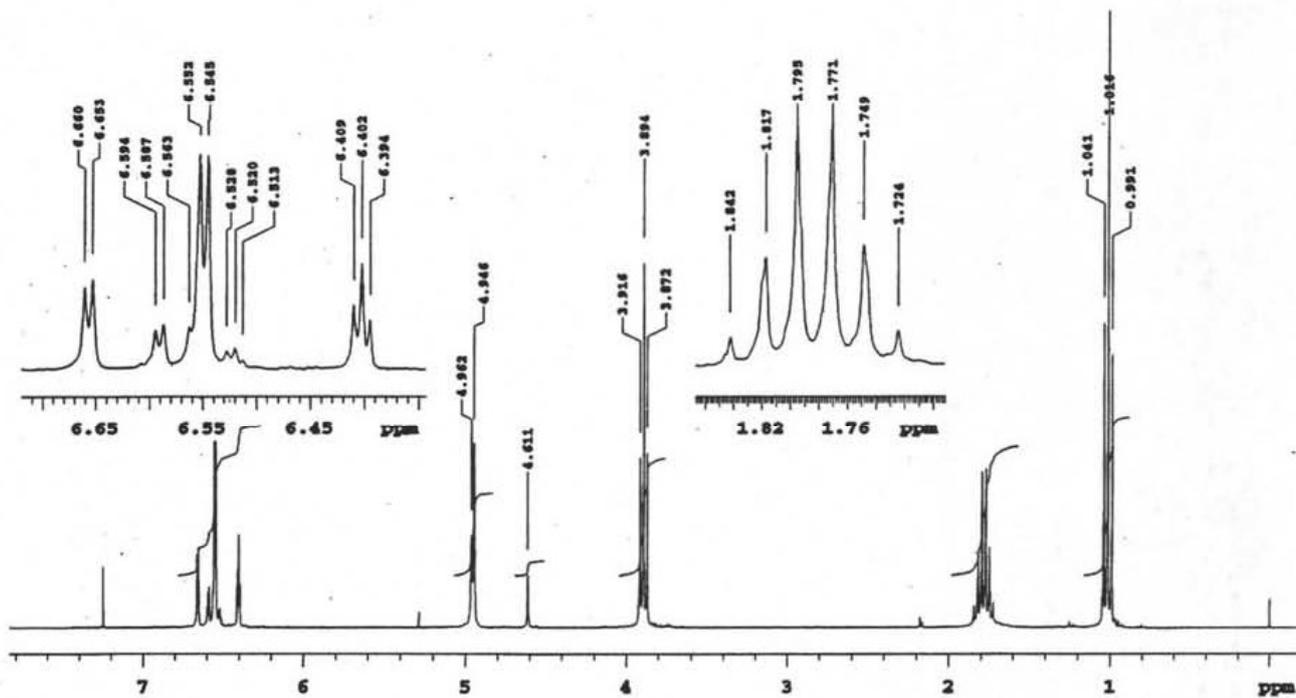
Anexo 30: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 47.



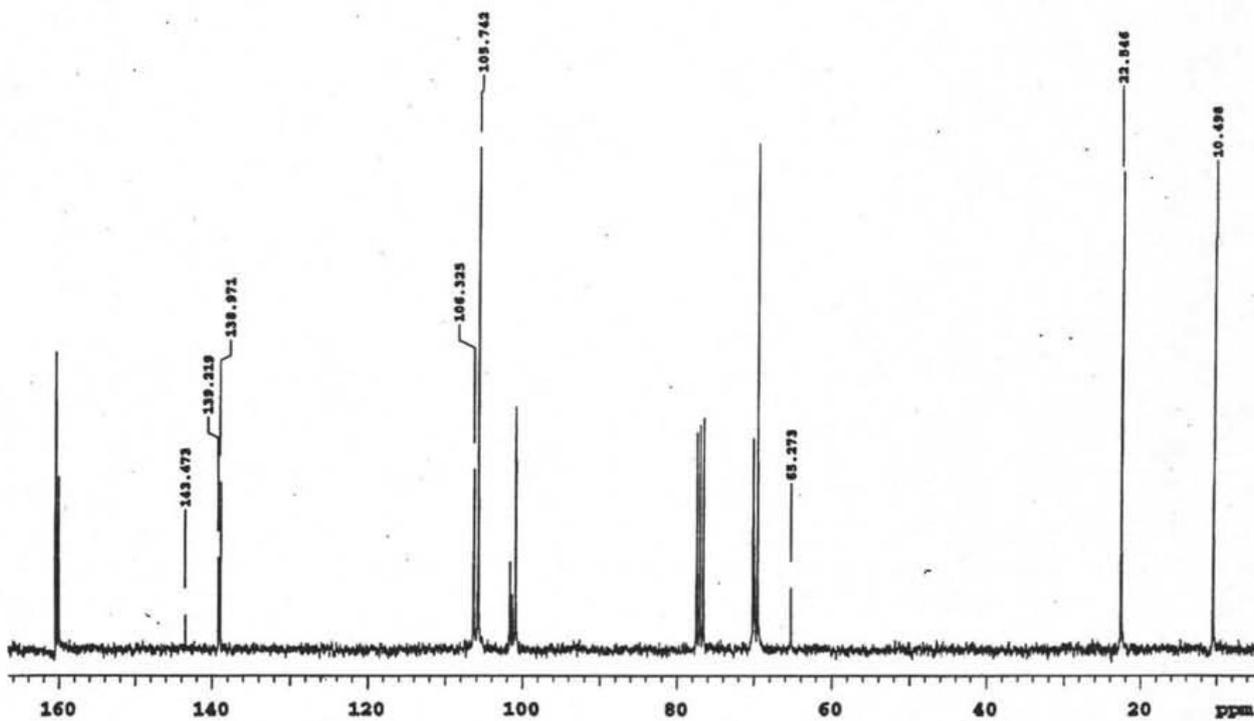
Anexo 31: Espectro de IR del compuesto 47.



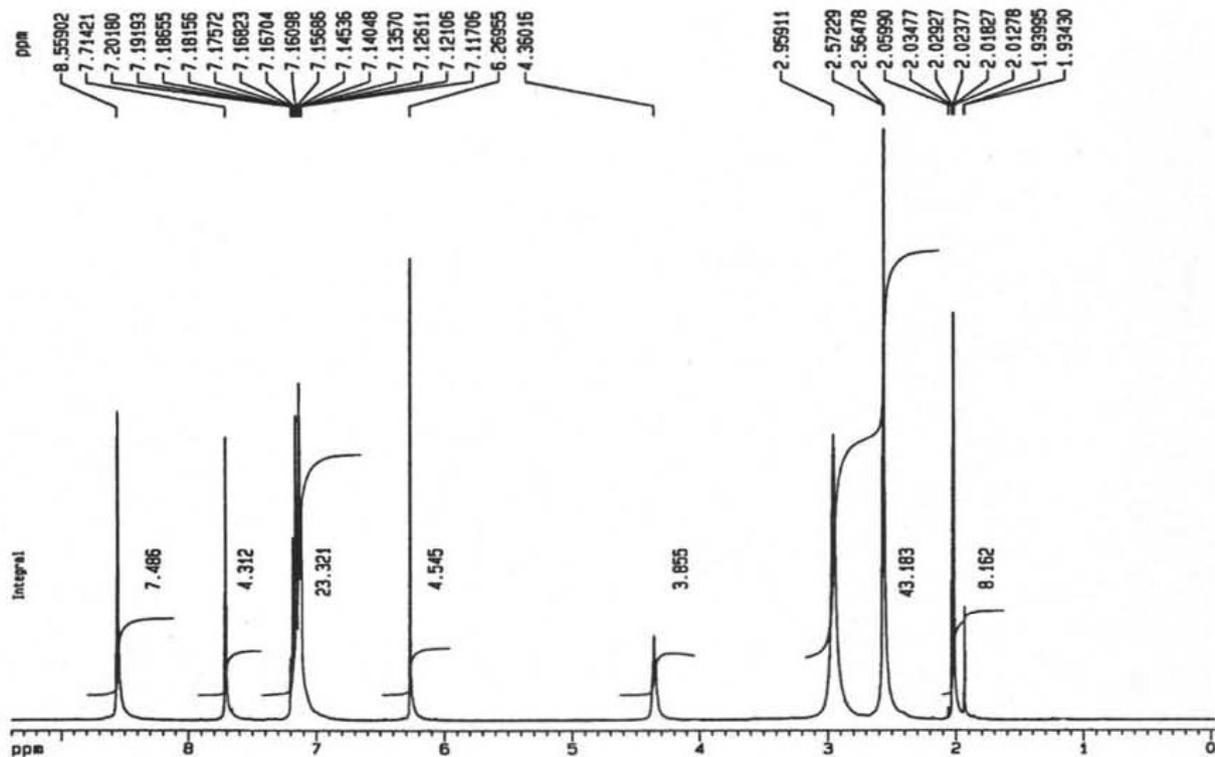
Anexo 32: Espectro de UV del compuesto 47.



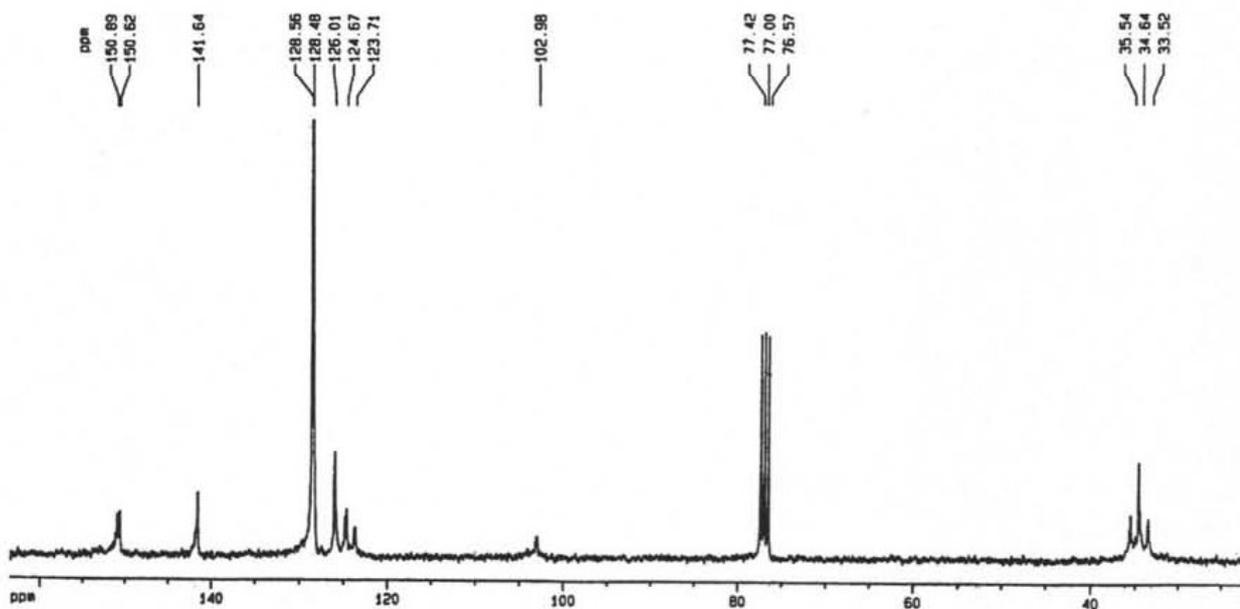
Anexo 33: Espectro de RMN- ^1H del compuesto 48.



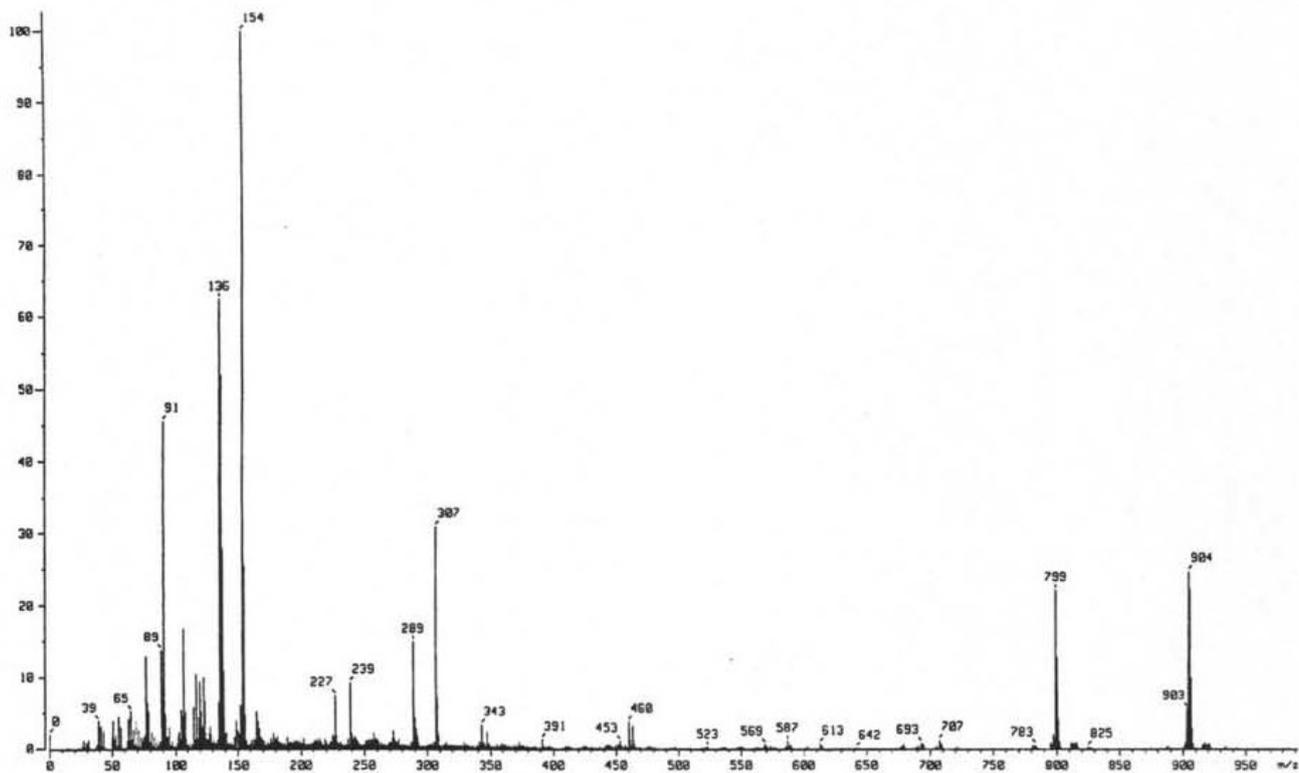
Anexo 34: Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto 48.



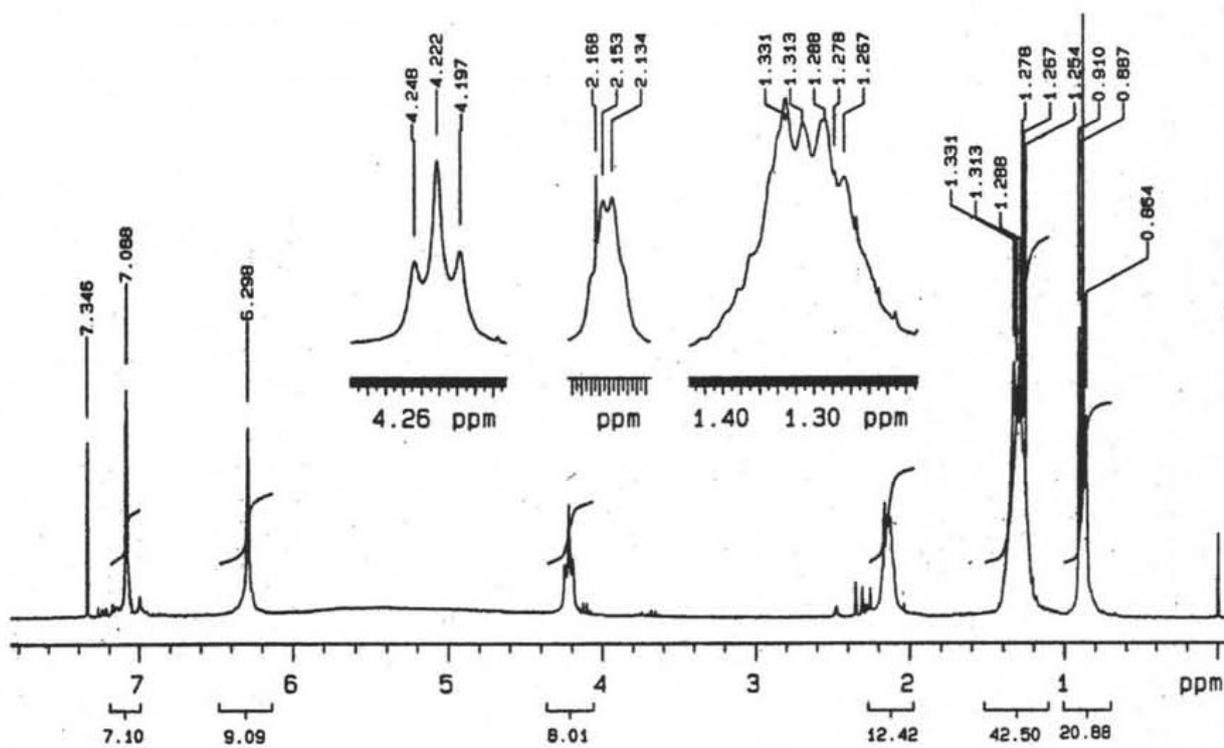
Anexo 37: Espectro de RMN-¹H del Resorcinareno 50.



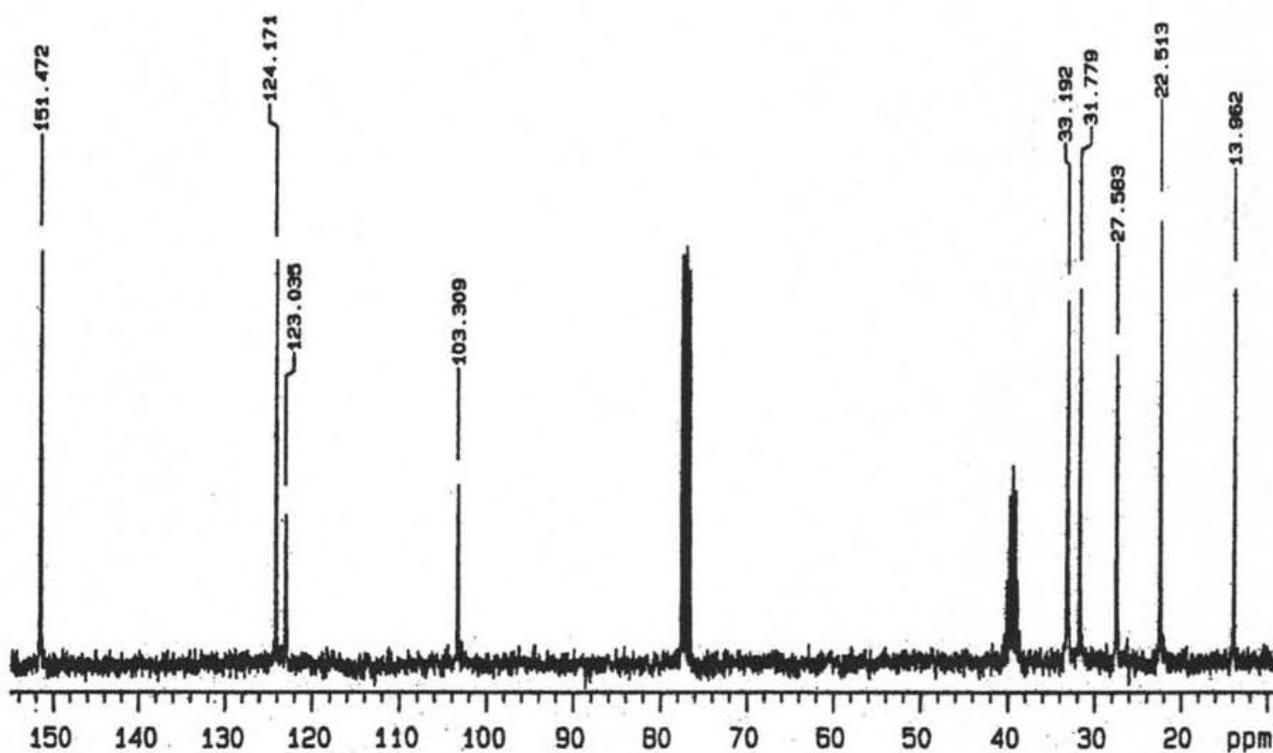
Anexo 38: Espectro de RMN-¹³C del resorcinareno 50.



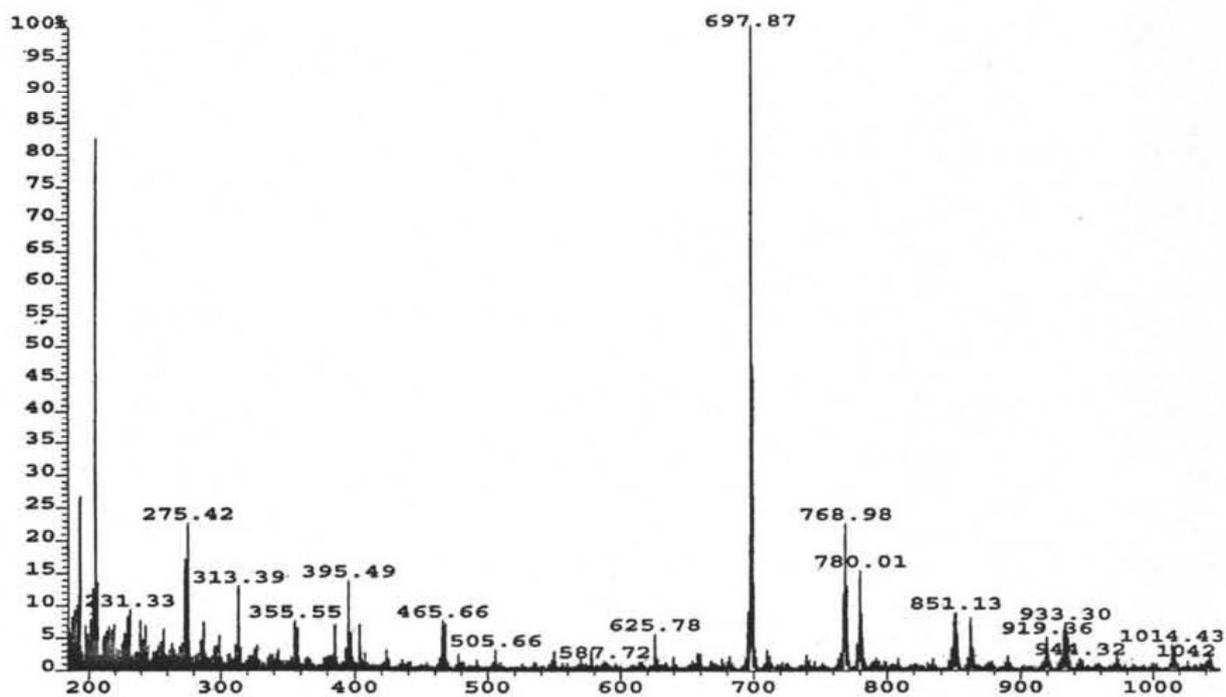
Anexo 39: Espectro de masas del resorcinareno **50**.



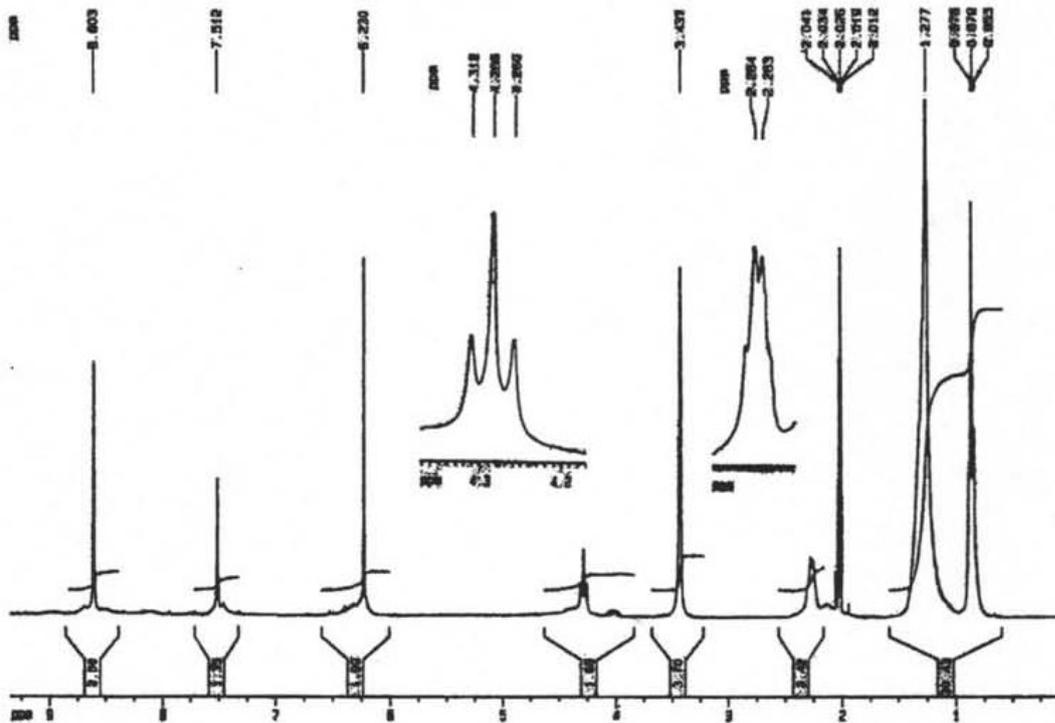
Anexo 40: Espectro de RMN-¹H del resorcinareno 51.



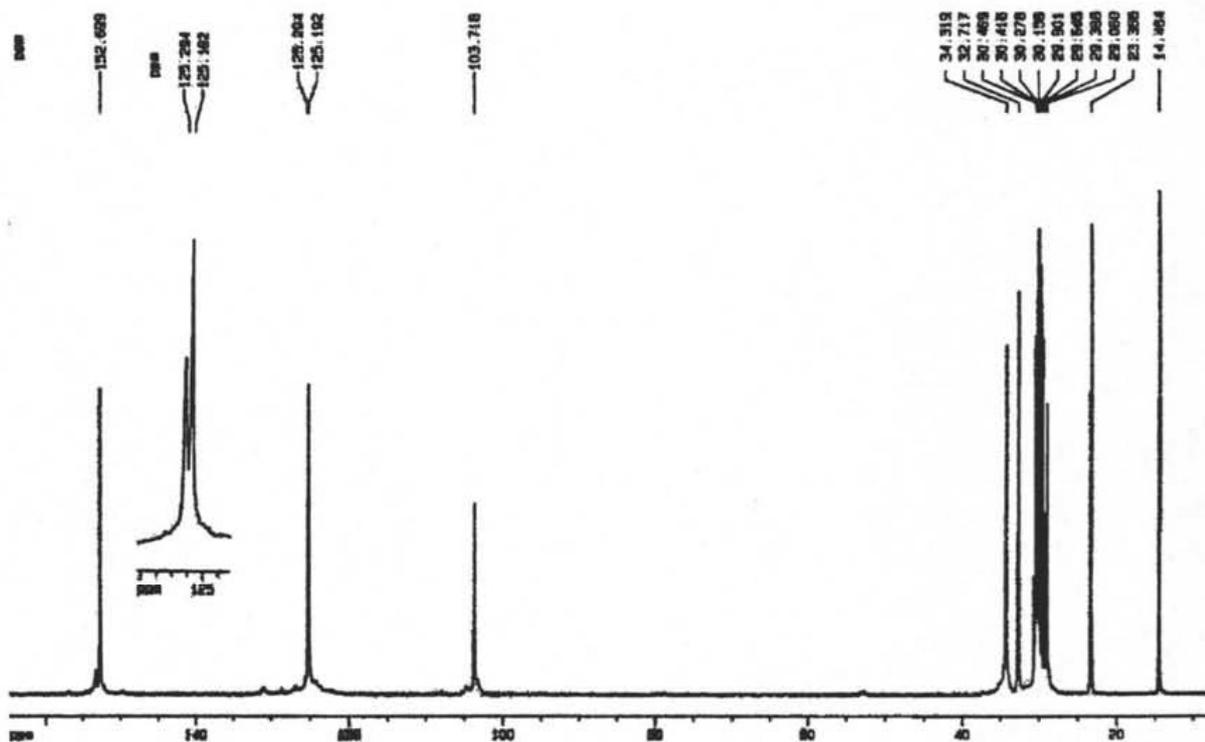
Anexo 41: Espectro de RMN-¹³C del resorcinareno 51.



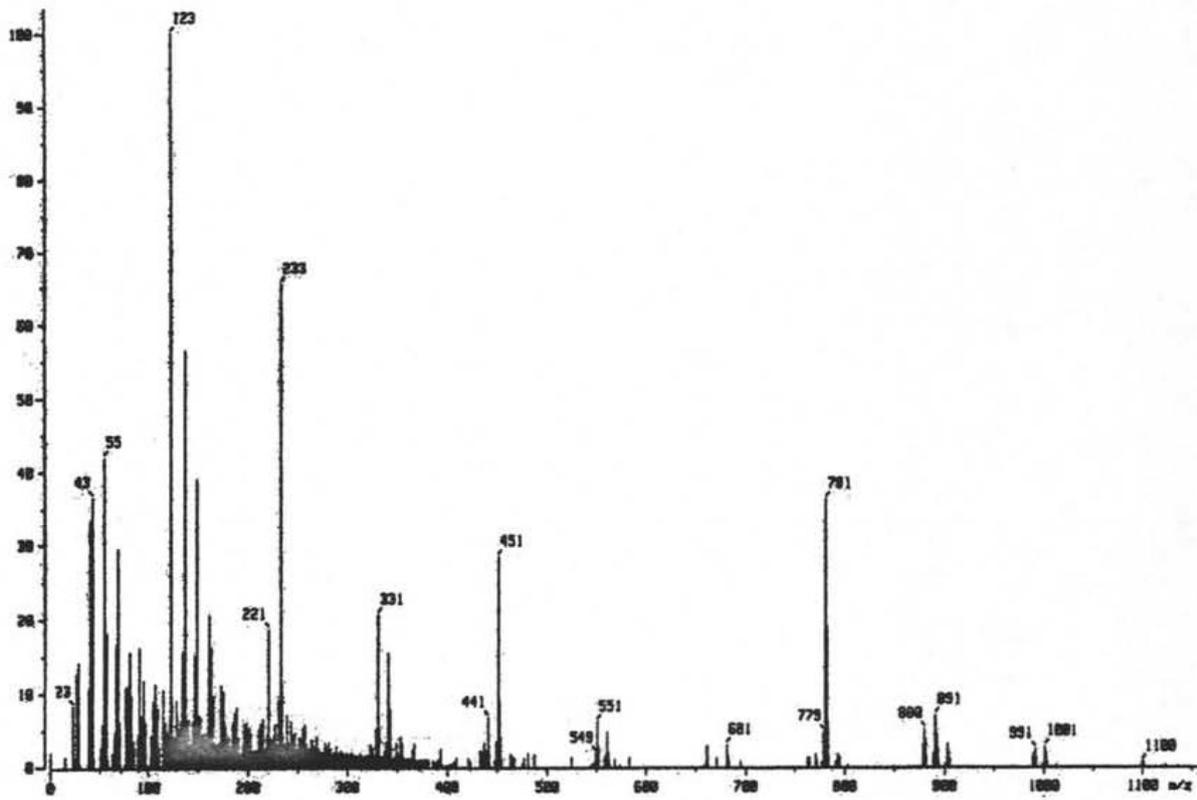
Anexo 42: Espectro de masas del resorcinareno 51.



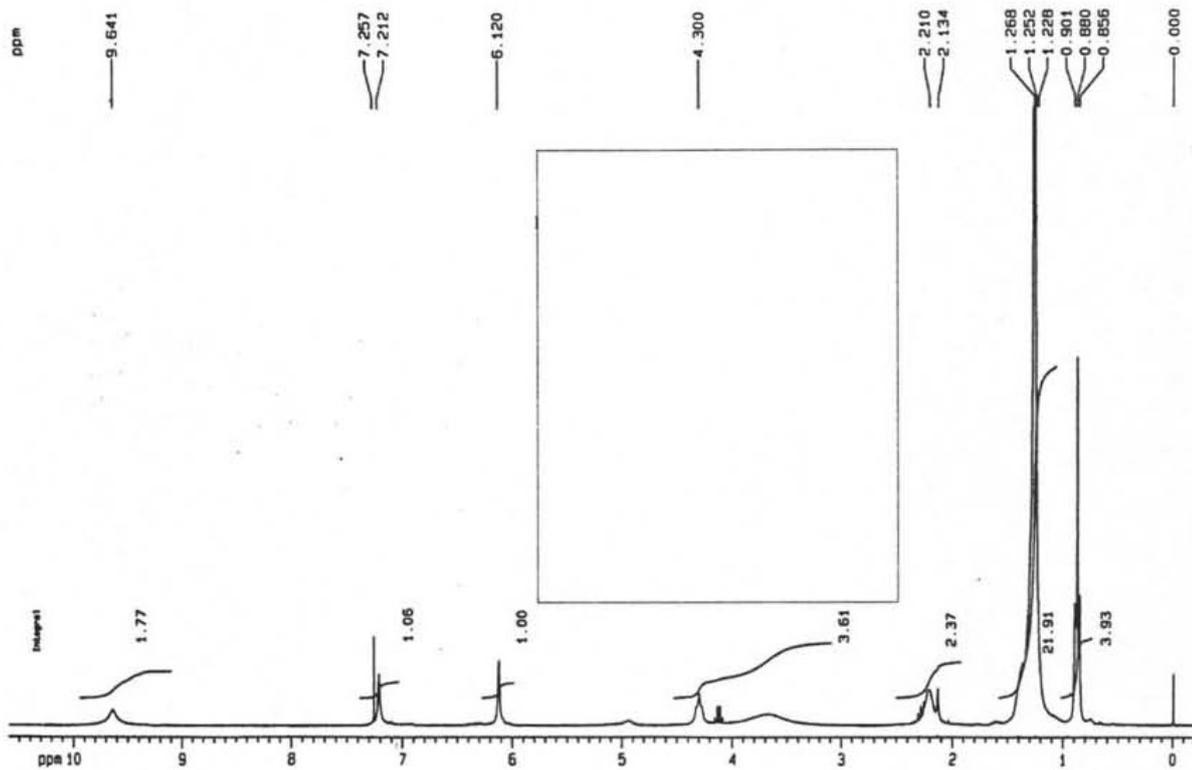
Anexo 43: Espectro de RMN-¹H del resorcinareno 52.



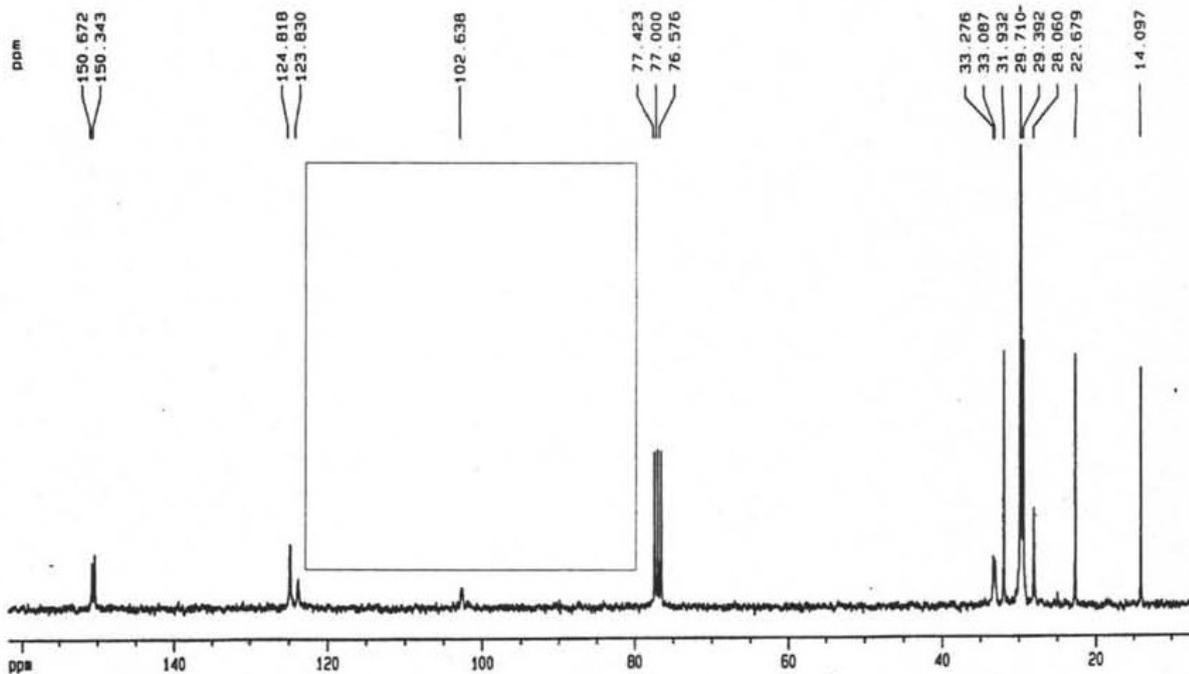
Anexo 44: Espectro de RMN-¹³C del resorcinareno 52.



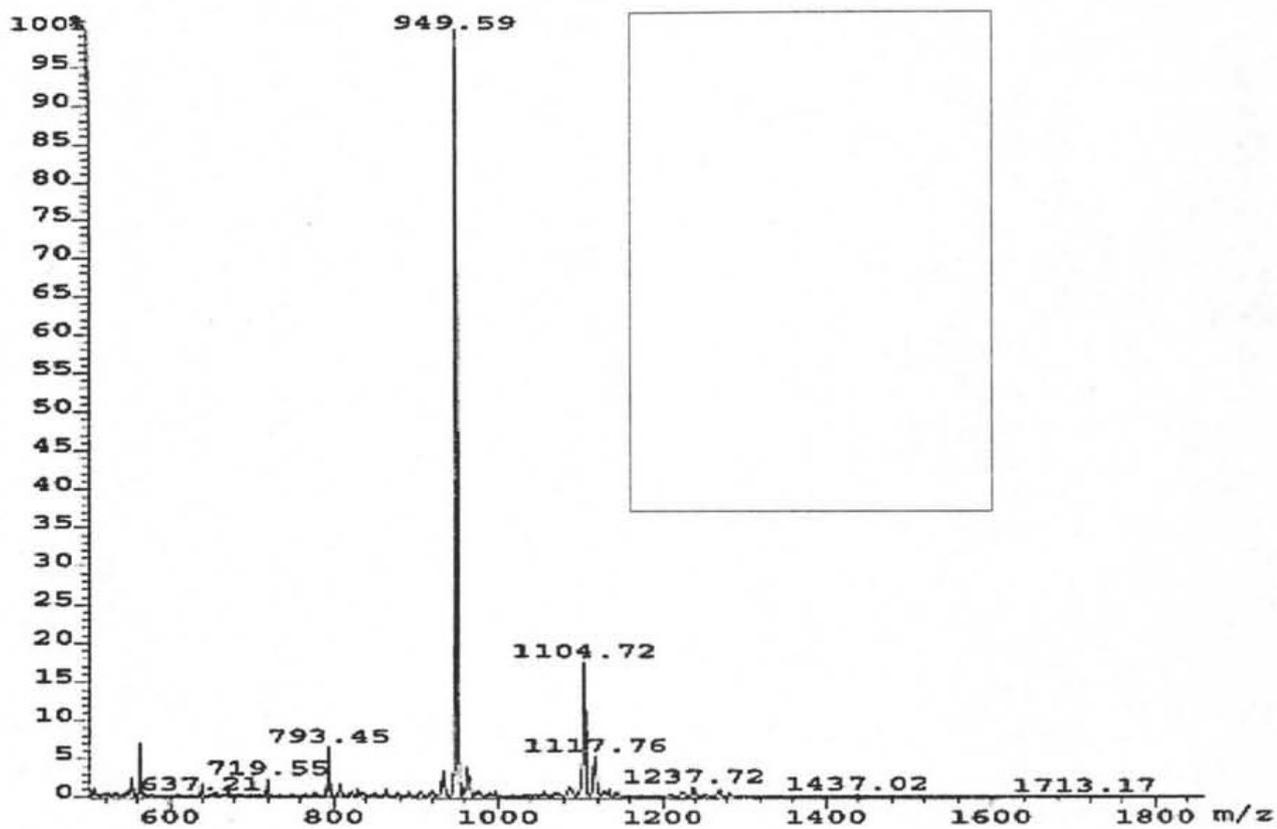
Anexo 45: Espectro de masas del resorcinareno 52.



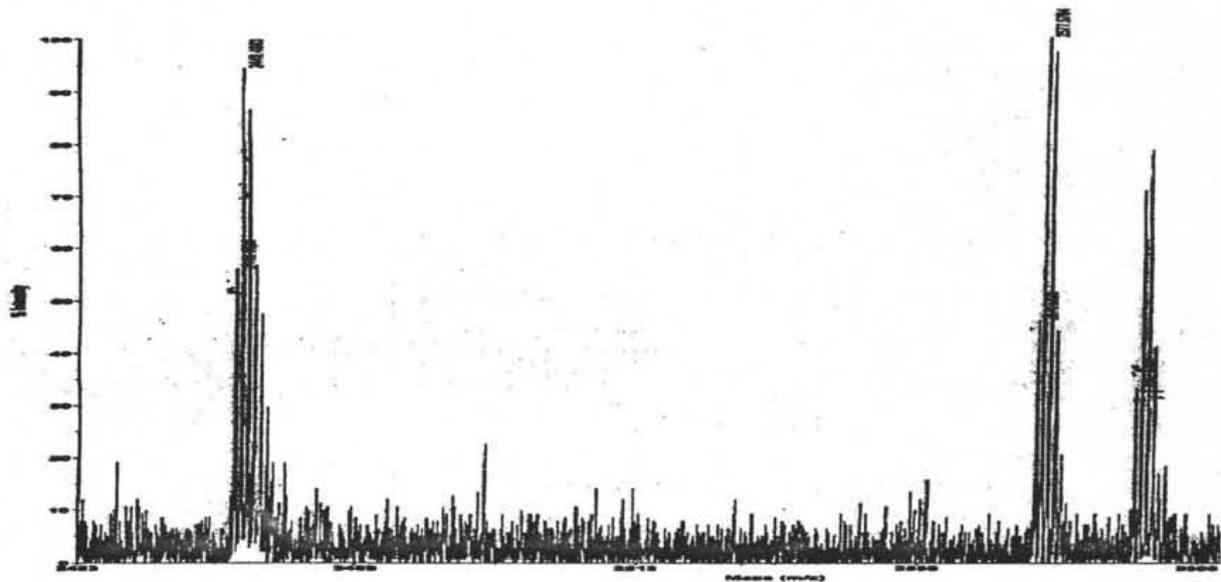
Anexo 46: Espectro de RMN-¹H del resorcinareno 53.



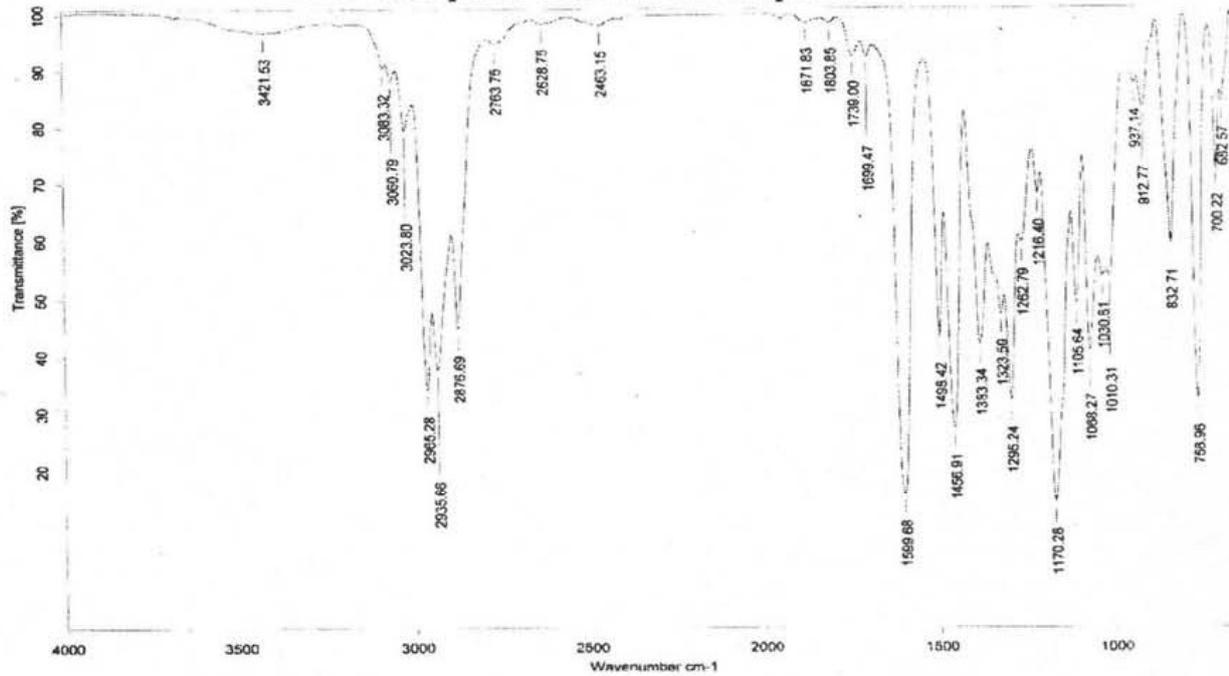
Anexo 47: Espectro de RMN-¹³C del resorcinareno 53.



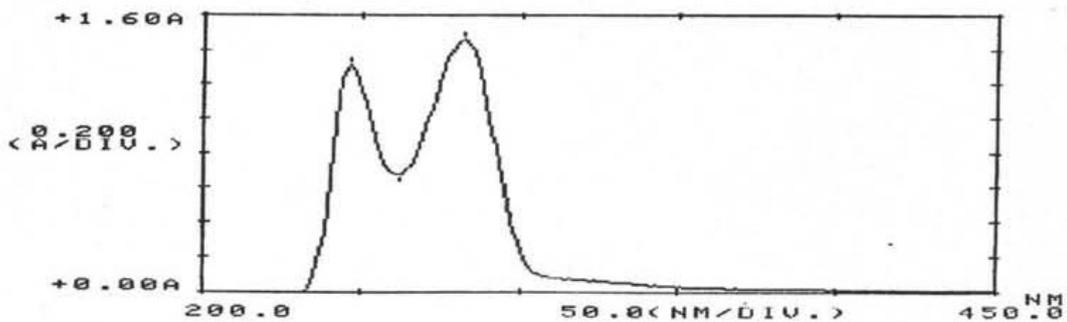
Anexo 48: Espectro de masas del resorcinareno 53.



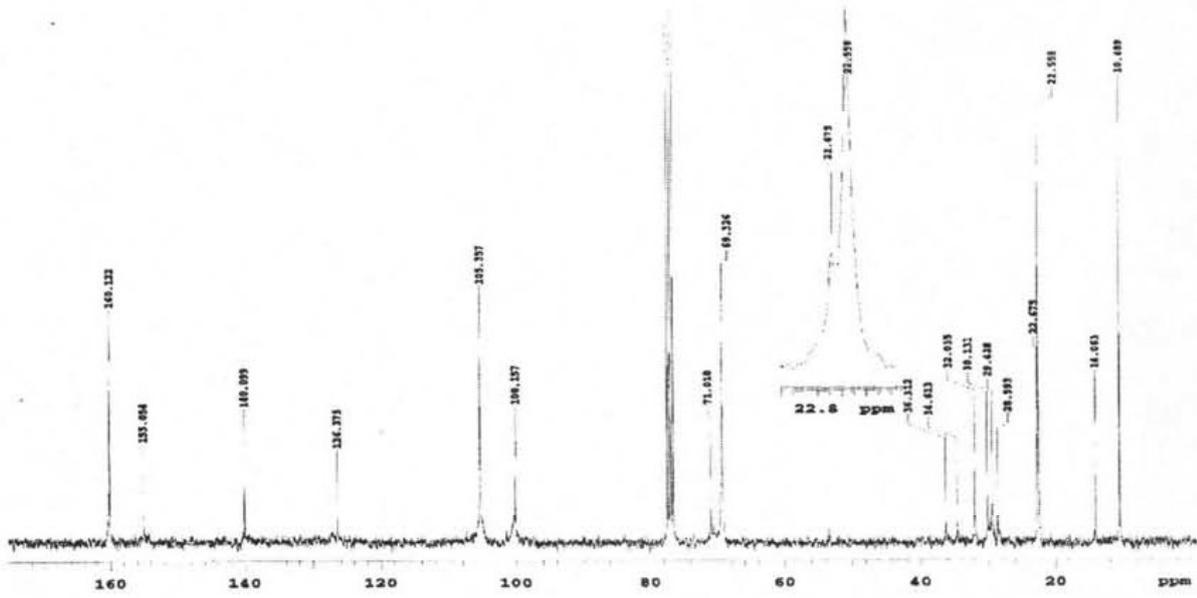
Anexo 49: Espectro de masas del compuesto 54.



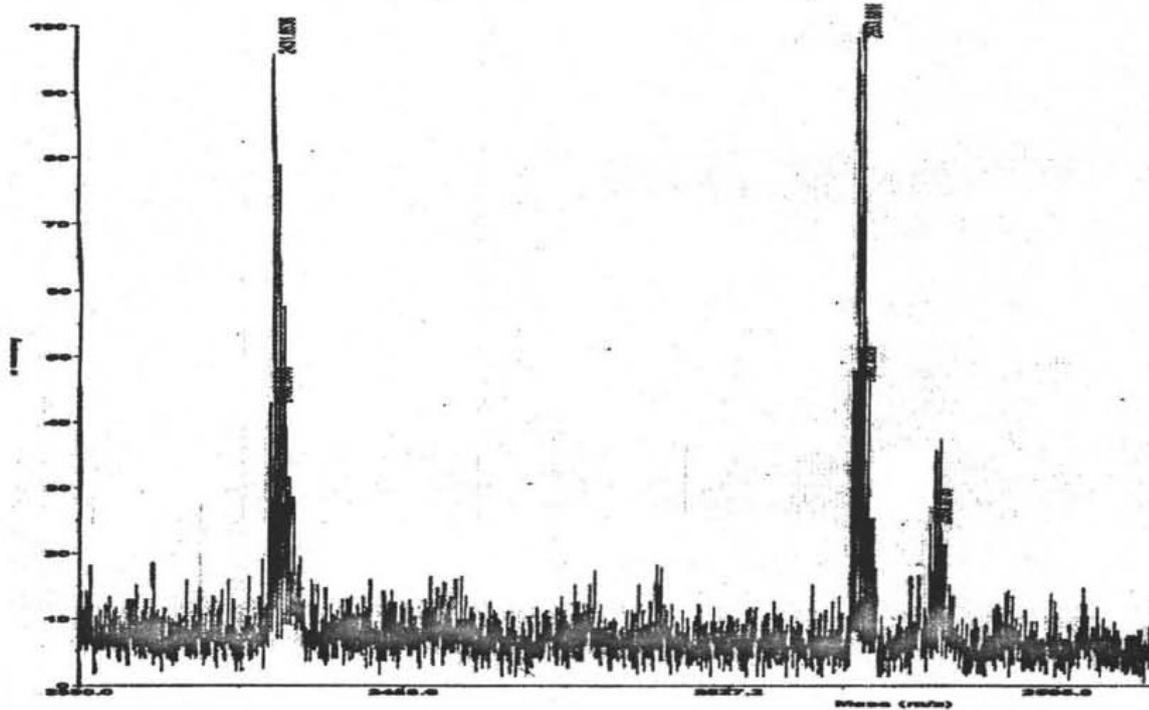
Anexo 50: Espectro de IR del compuesto 54.



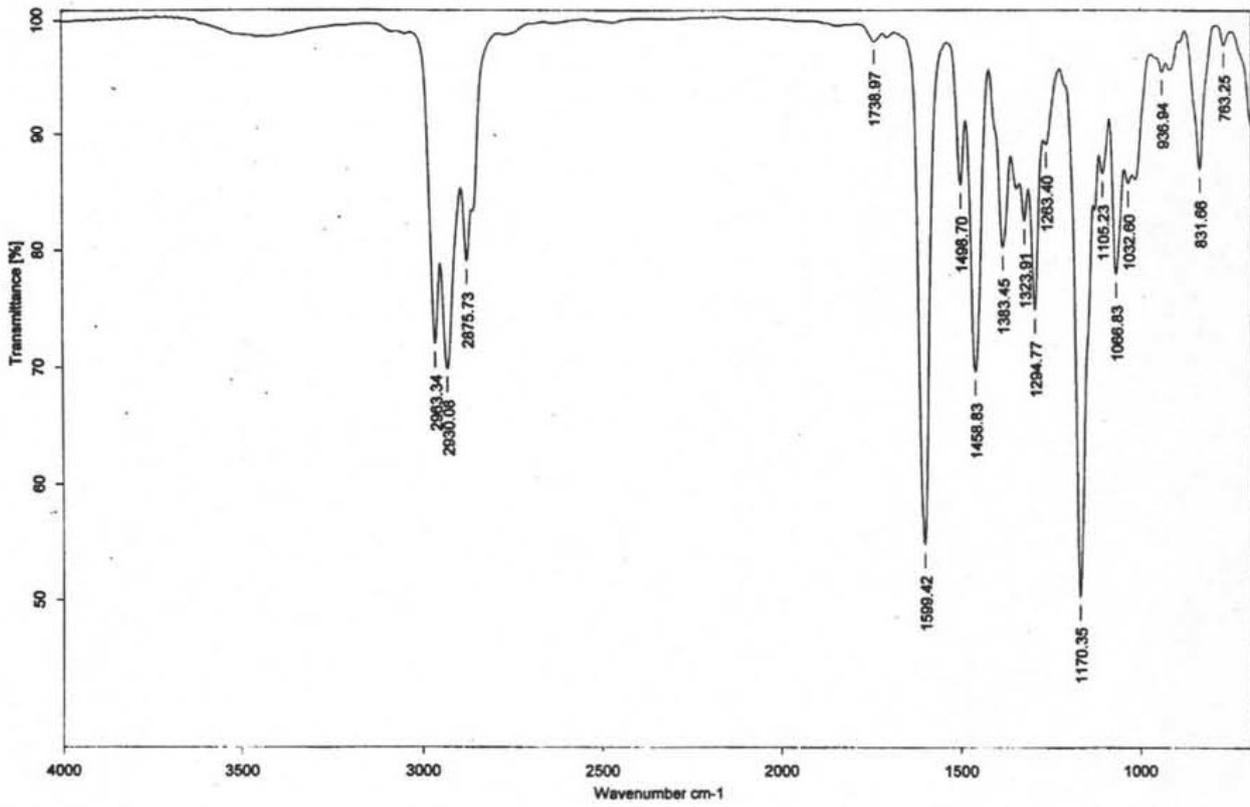
Anexo 51: Espectro de UV del compuesto 54.



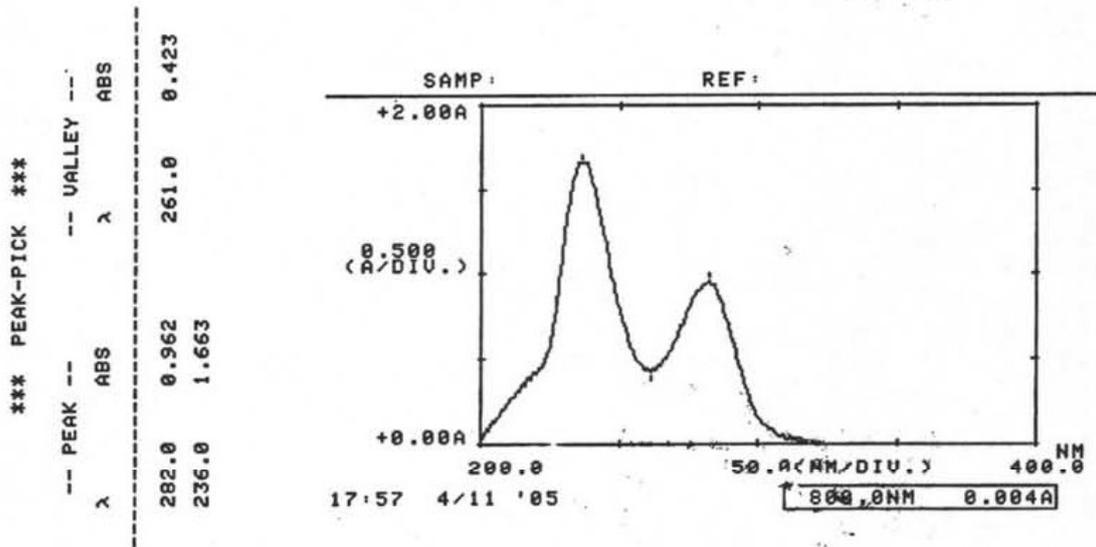
Anexo 52: Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 55.



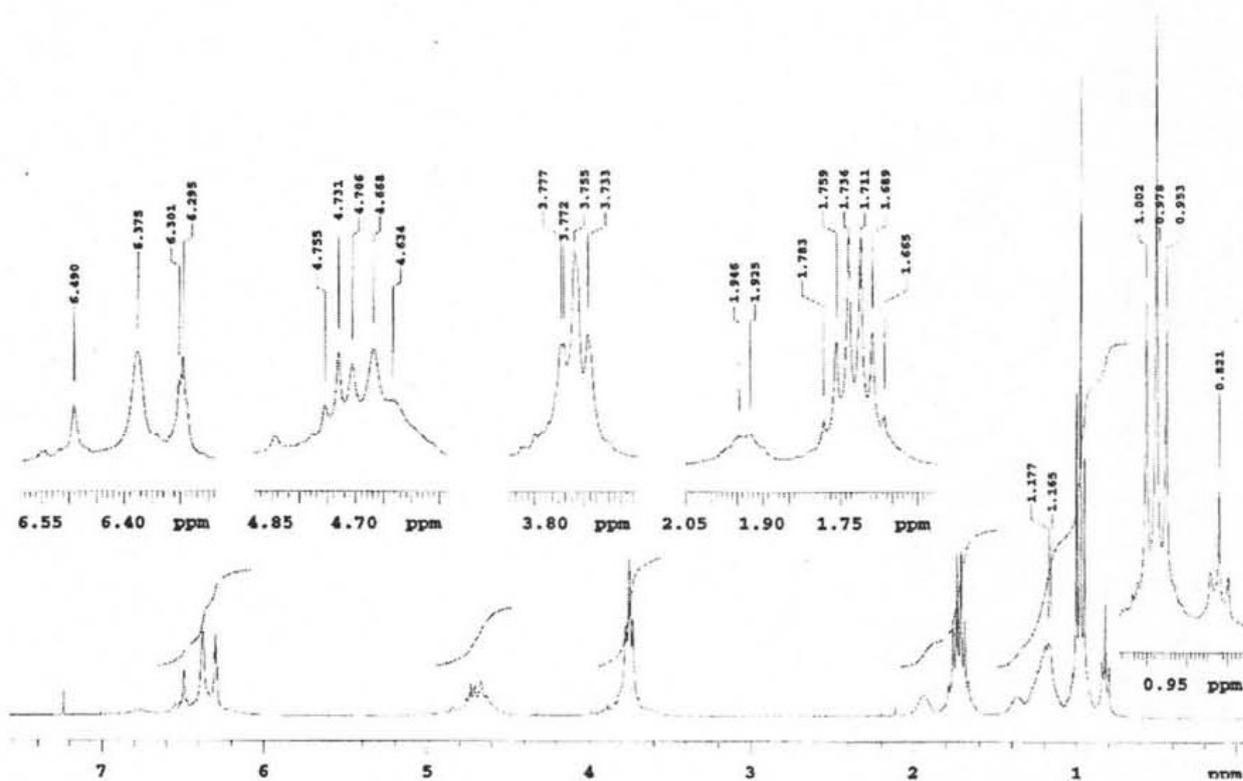
Anexo 53: Espectro de masas del compuesto 55.



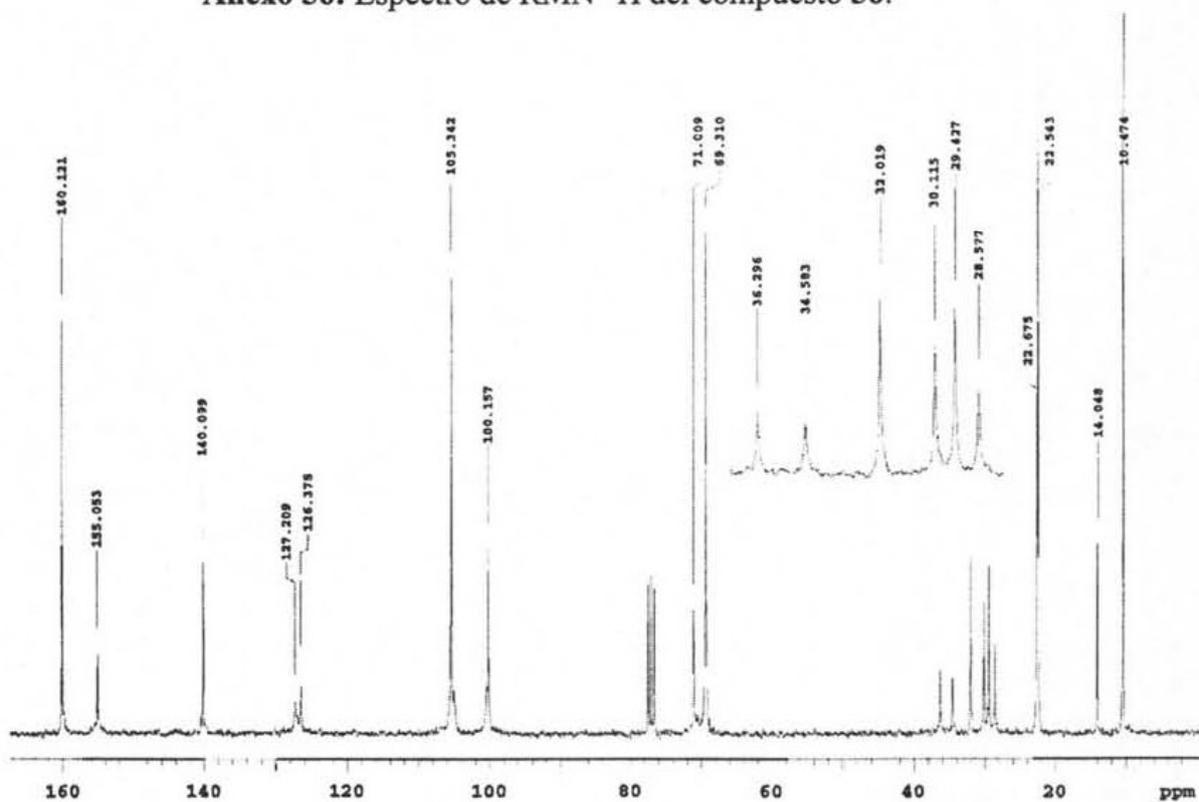
Anexo 54: Espectro de IR del compuesto 55.



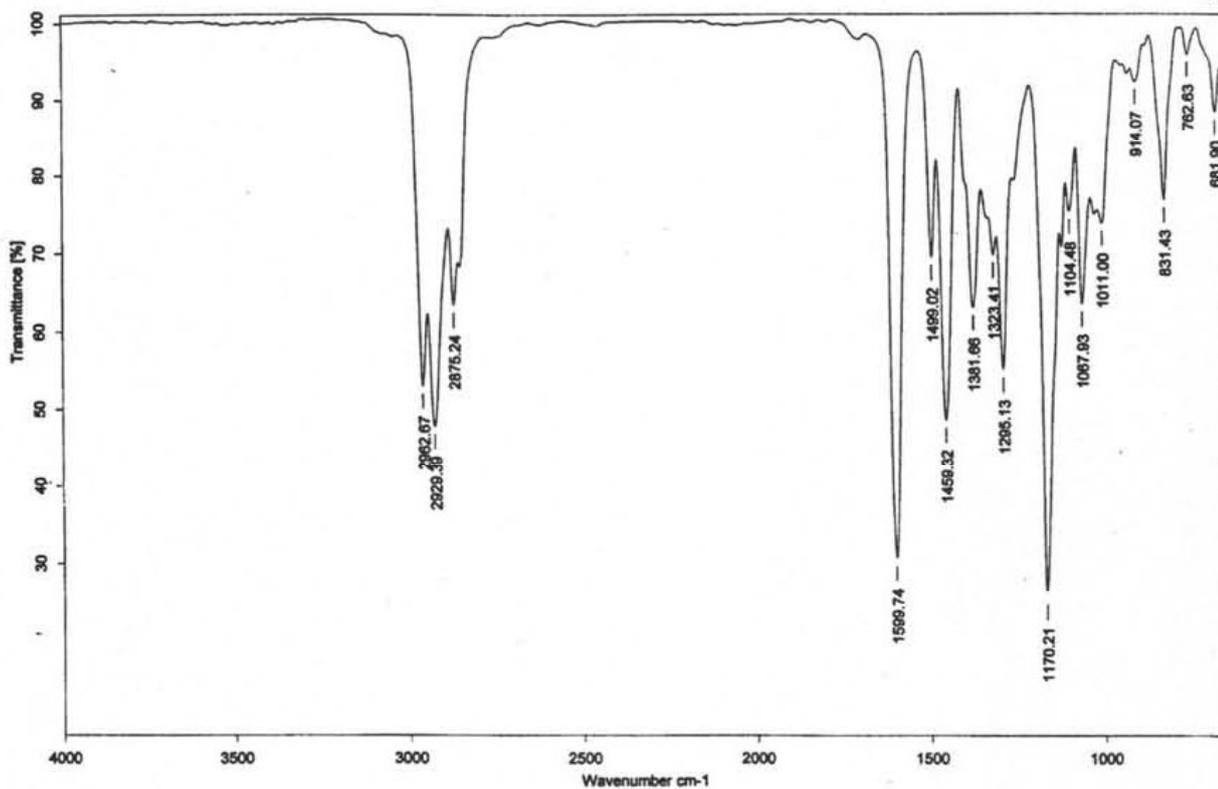
Anexo 55: Espectro de UV del compuesto 55.



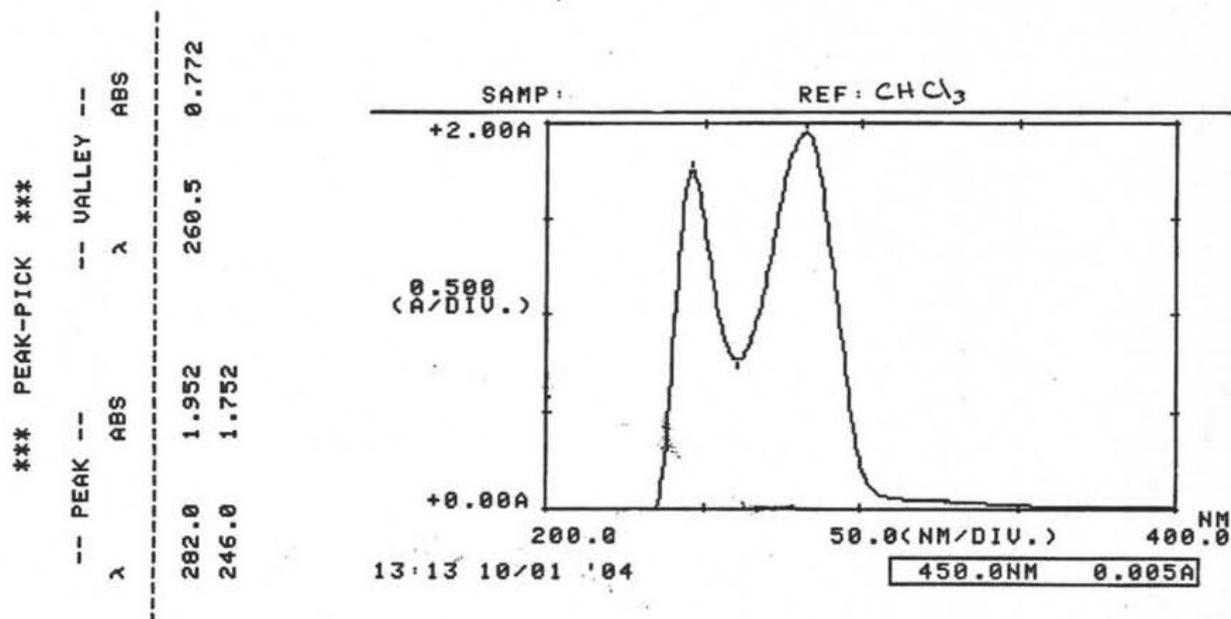
Anexo 56: Espectro de RMN-¹H del compuesto 56.



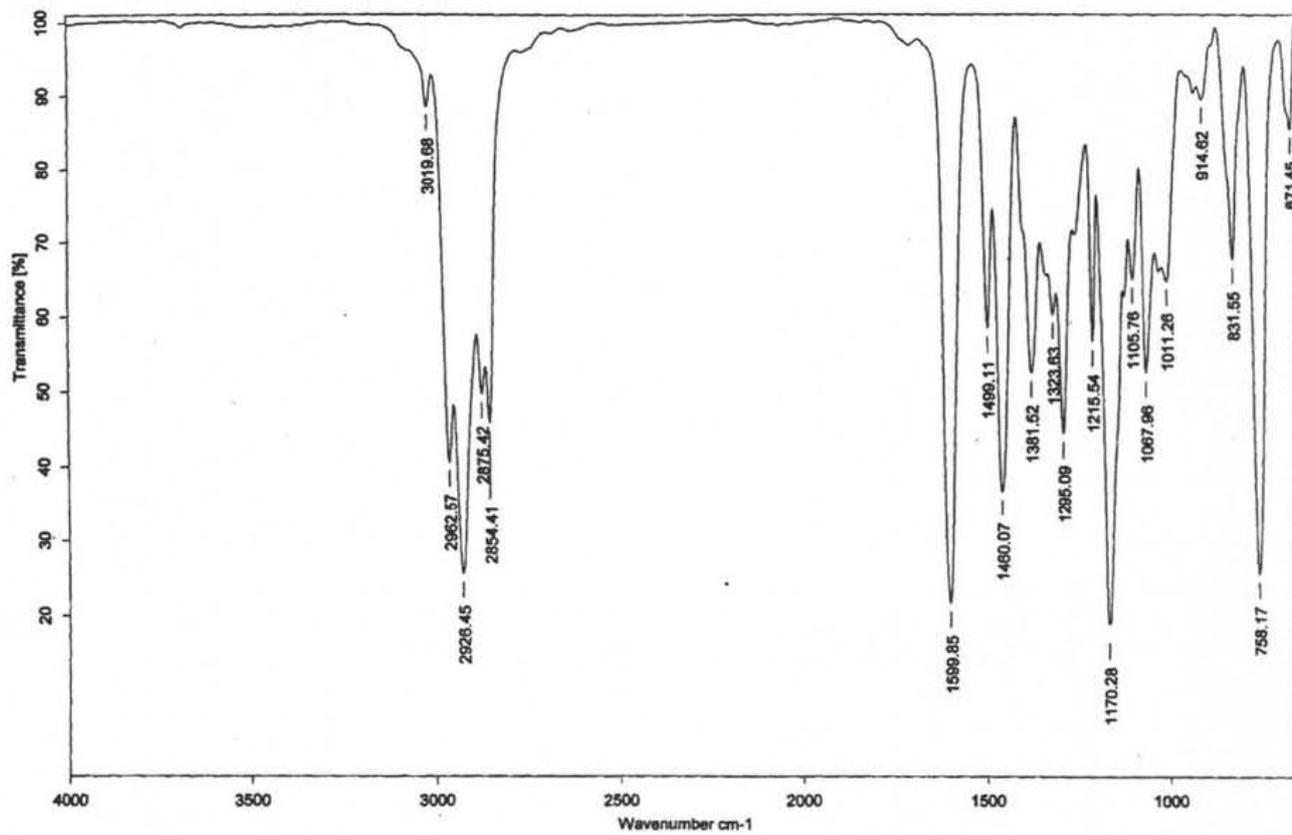
Anexo 57: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 56.



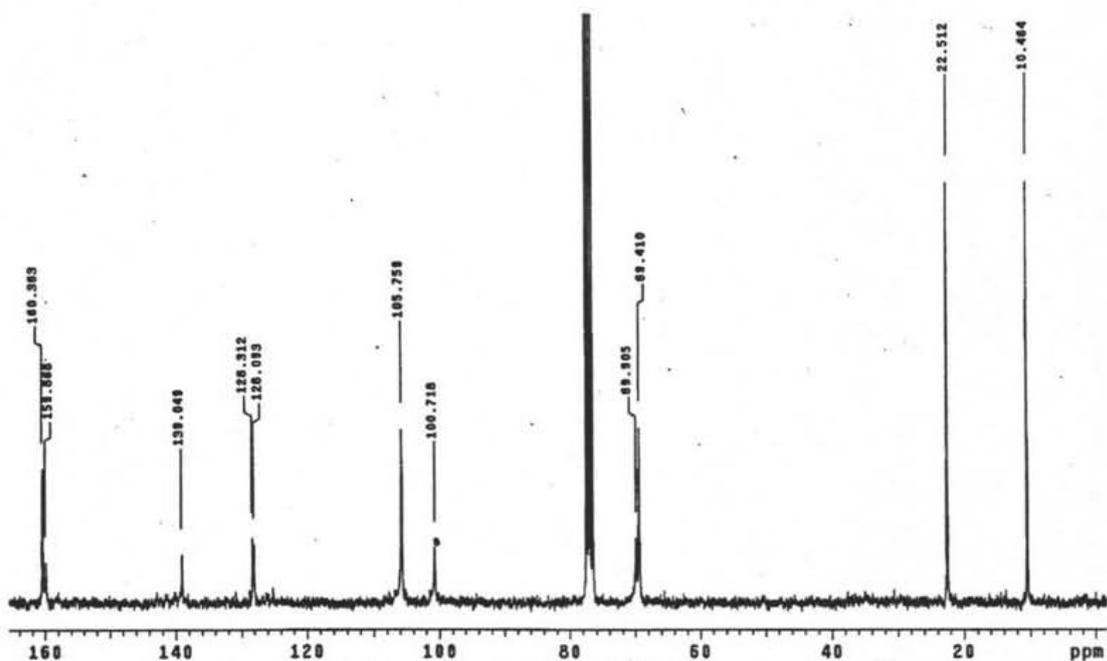
Anexo 58: Espectro de IR del compuesto 56.



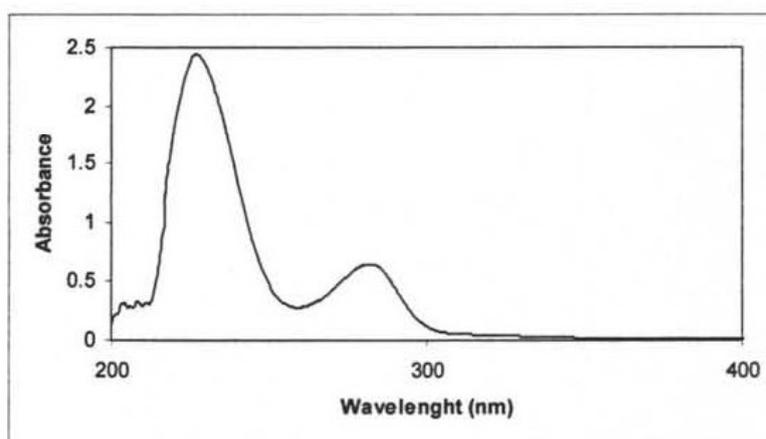
Anexo 59: Espectro de UV del compuesto 56.



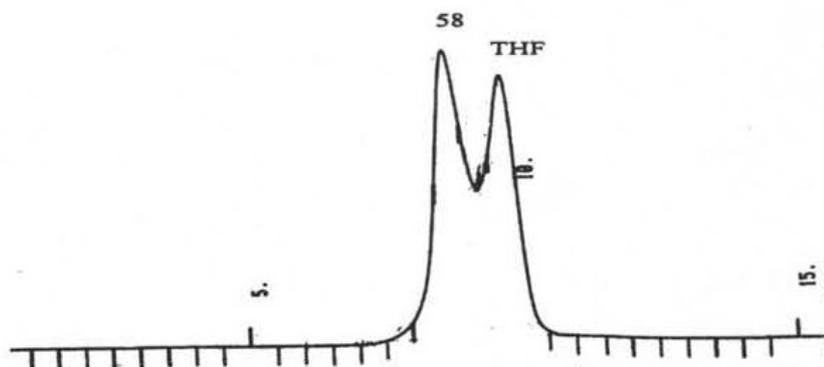
Anexo 63: Espectro de IR del compuesto 56.



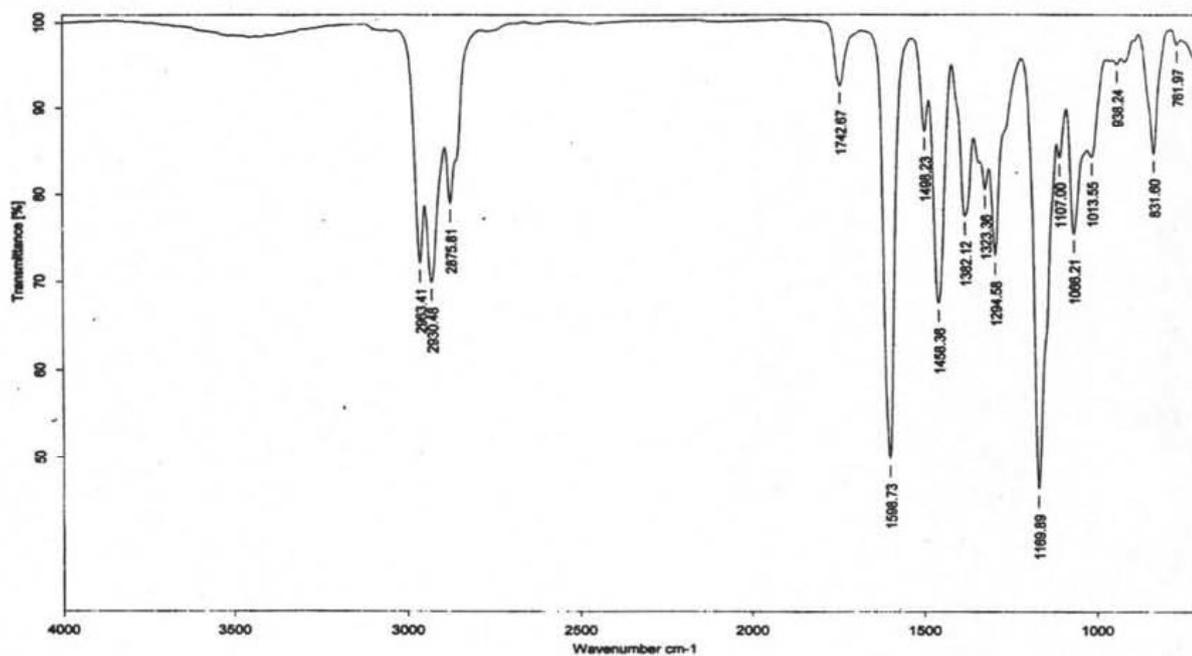
Anexo 64: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 58.



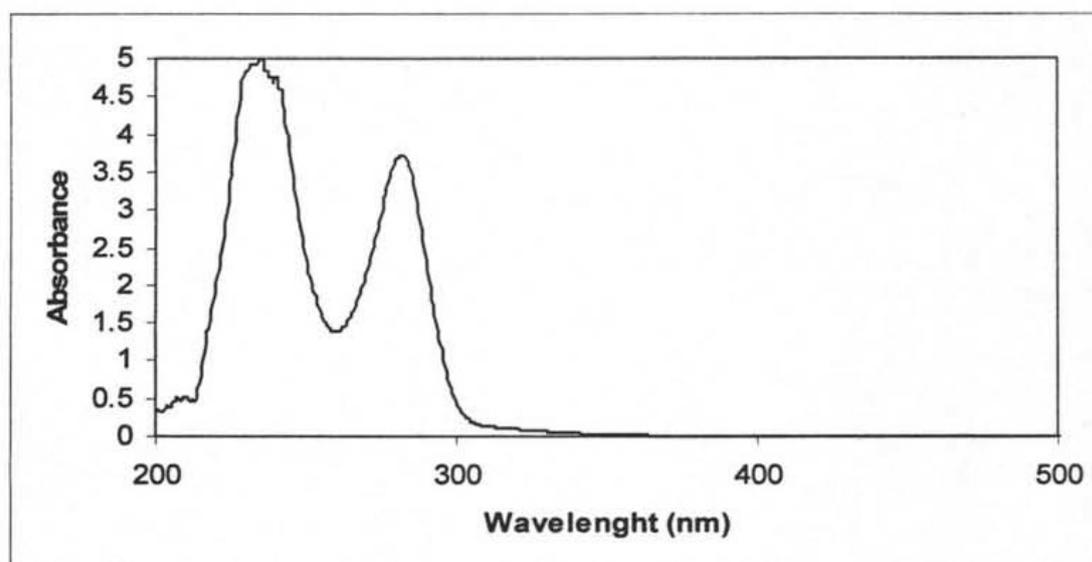
Anexo 65: Espectro de UV del compuesto 58.



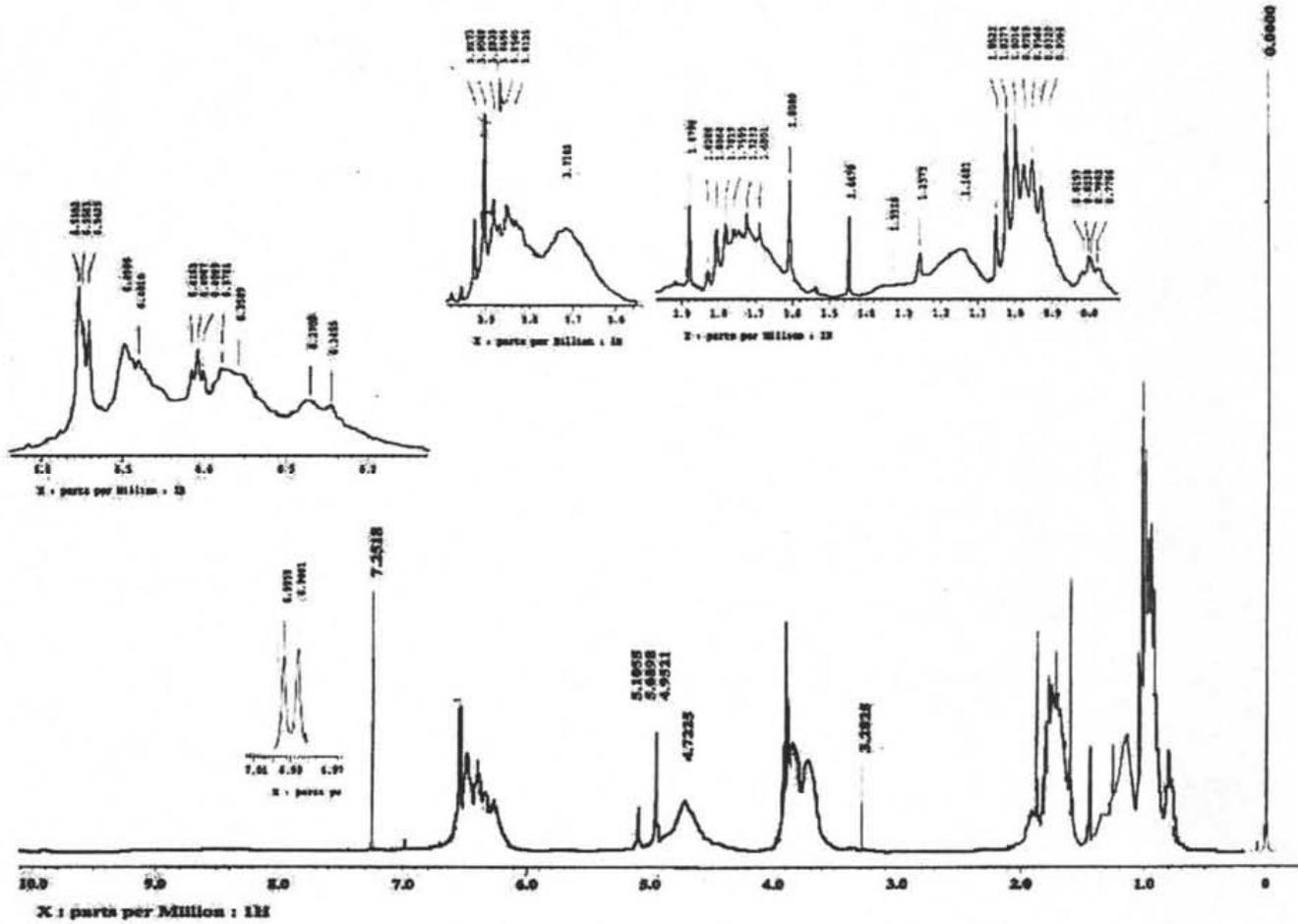
Anexo 66: Cromatograma (GPC) del compuesto 58.



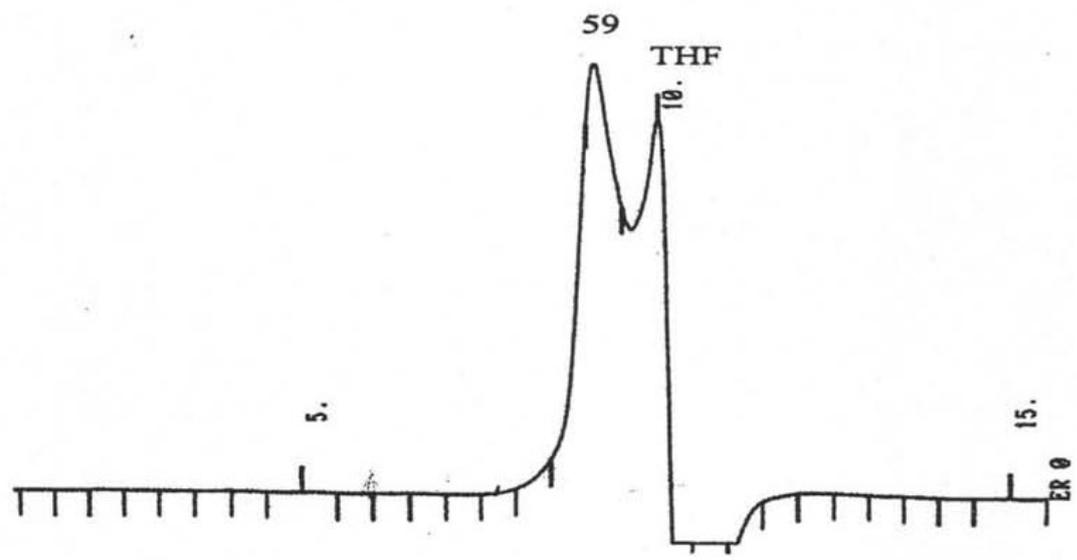
Anexo 67: Espectro de IR del compuesto 59.



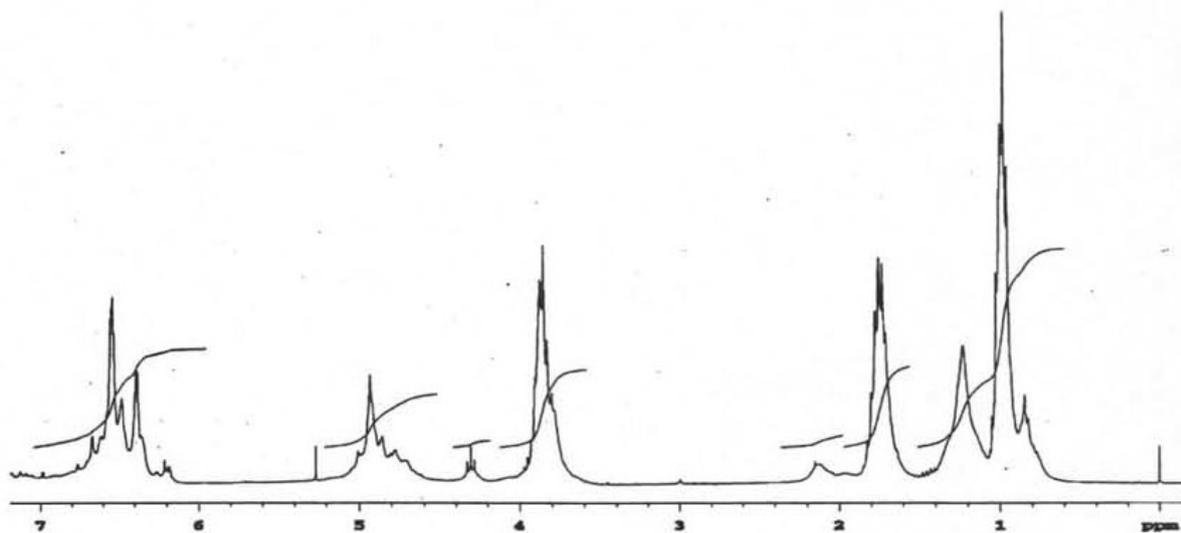
Anexo 68: Espectro de UV del compuesto 59.



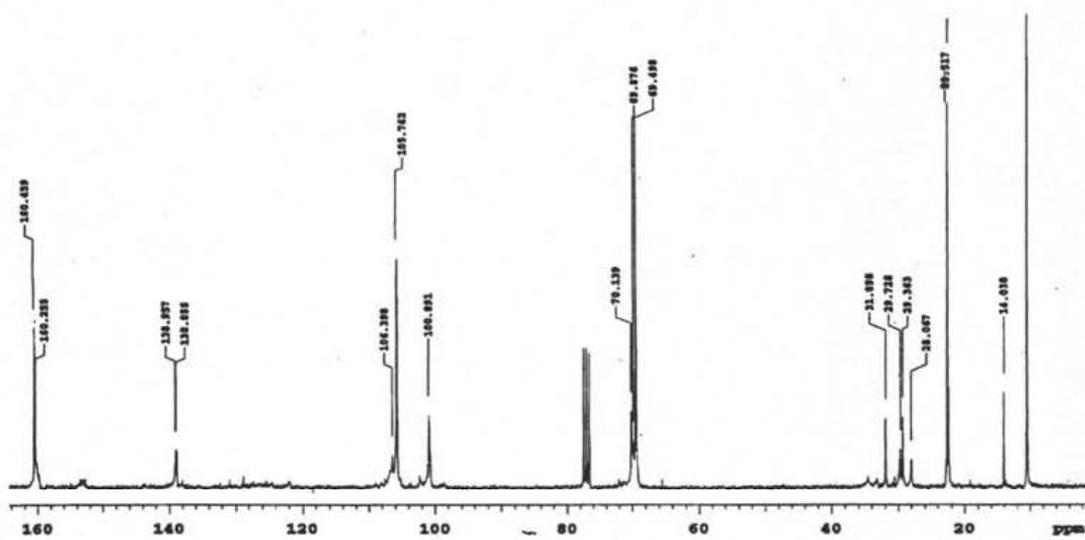
Anexo 69: Espectro de RMN-¹H del compuesto 59.



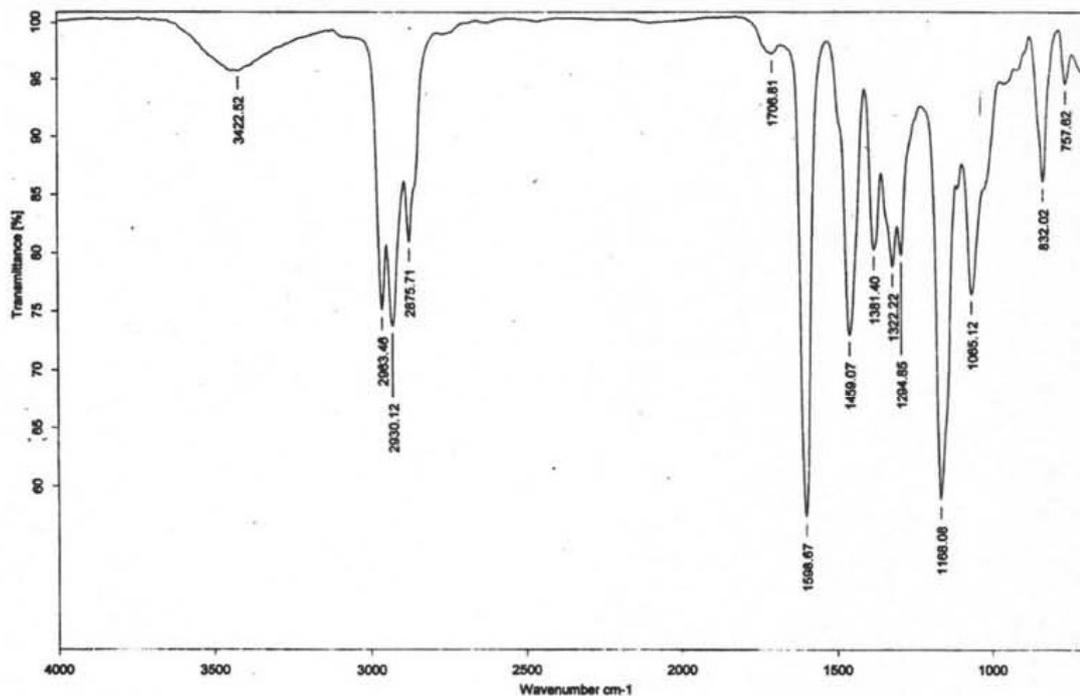
Anexo 70: Cromatograma (GPC) del compuesto 59.



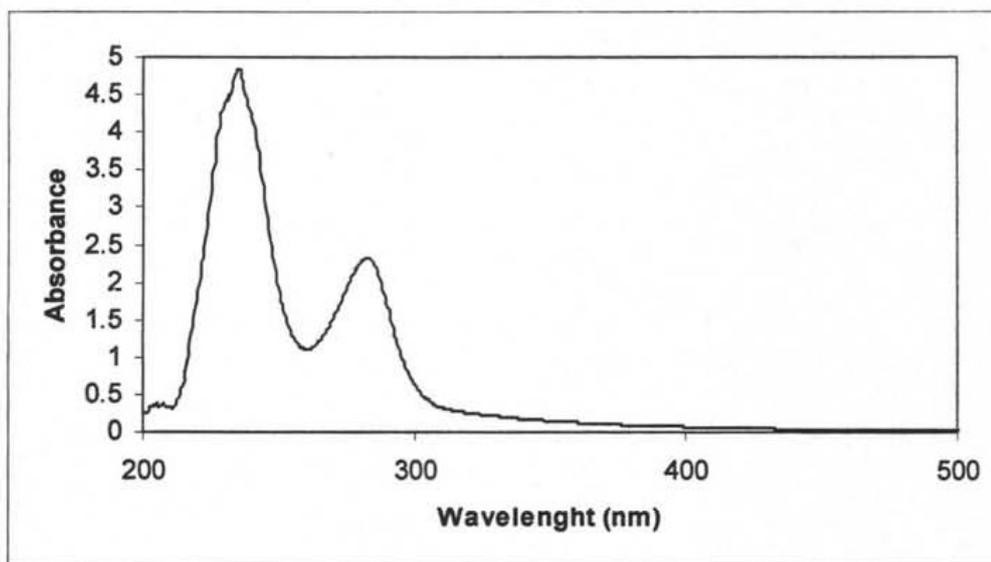
Anexo 71: Espectro de RMN-¹H del compuesto 60.



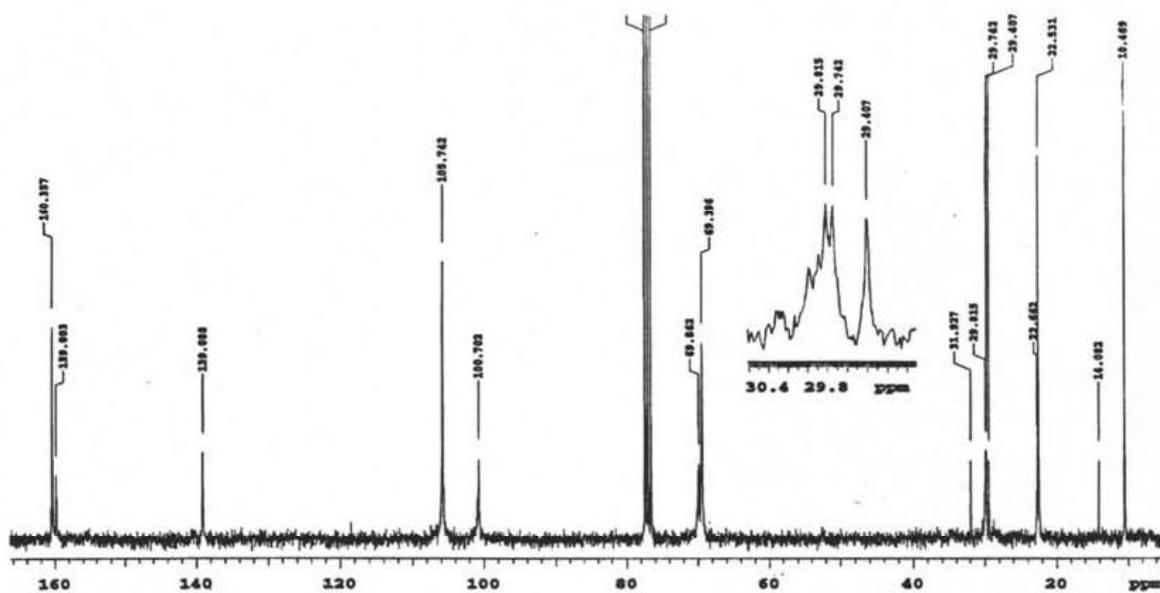
Anexo 72: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 60.



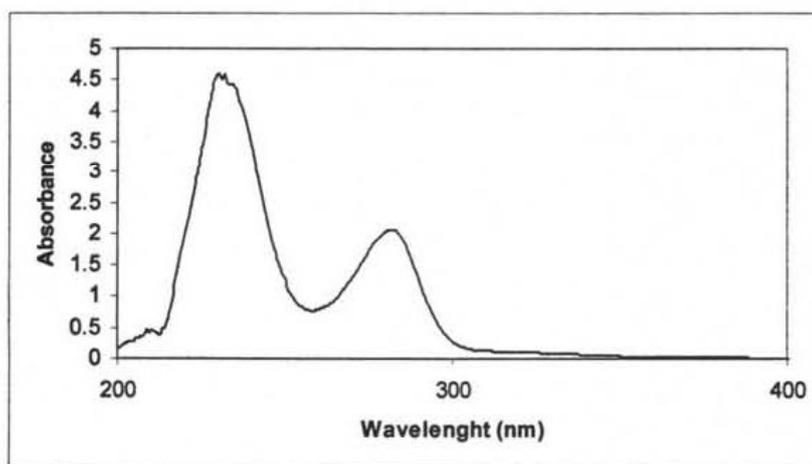
Anexo 73: Espectro de IR del compuesto 60.



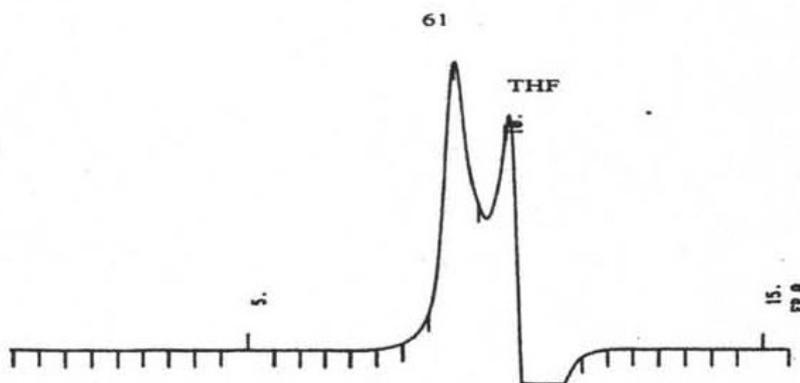
Anexo 74: Espectro de UV-vis del compuesto 60.



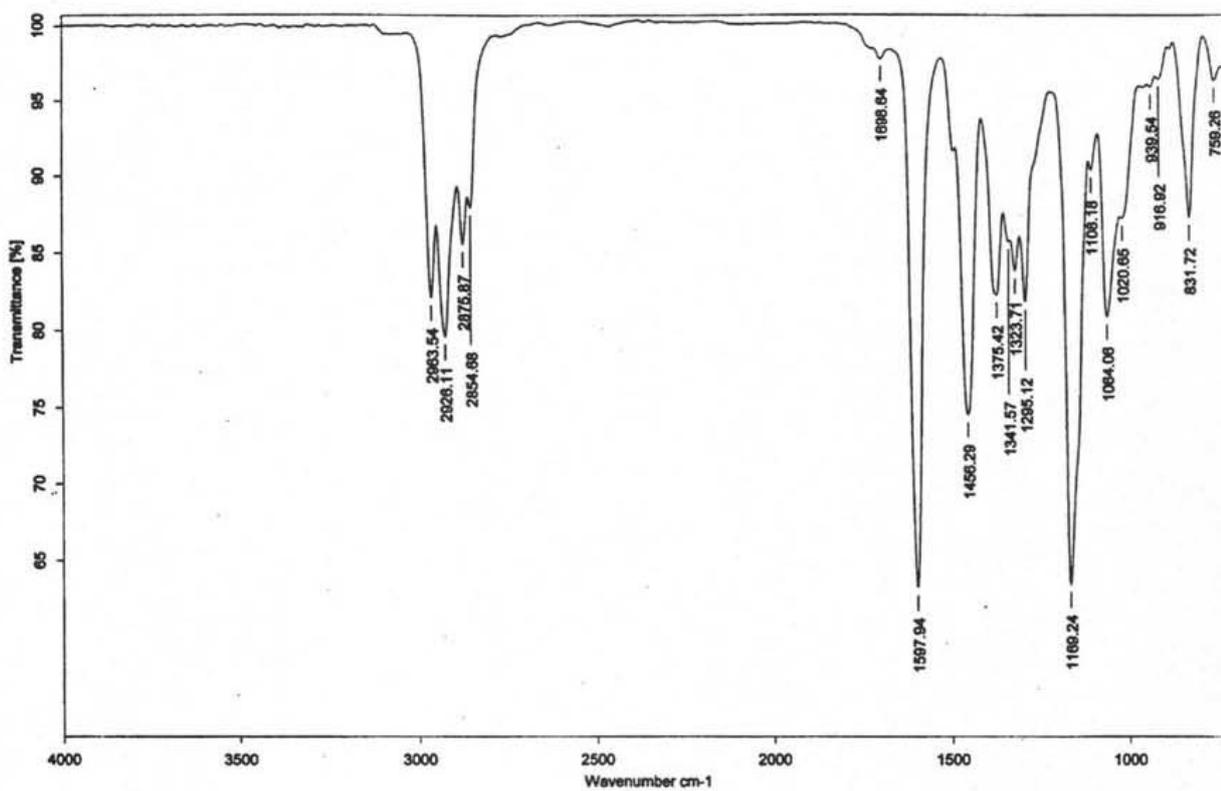
Anexo 75: Espectro de RMN-¹³C del compuesto 61.



Anexo 76: Espectro de UV-vis del compuesto 61.



Anexo 77: Cromatograma (GPC) del compuesto 61.



Anexo 78: Espectro de IR del compuesto 61.

Anexo 2: Estudios Generacionales en UV-Vis

El disolvente empleado fue tolueno HPLC, la concentración en cada caso es 10^{-4} M. Las figuras del lado izquierdo son las curvas normalizadas y las del lado derecho son las obtenidas.

