

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO TEORICO
DE COMPUESTOS HIPER-RAMIFICADOS
POLI-INSATURADOS.**

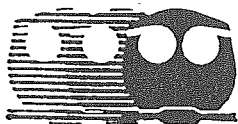
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS
(QUIMICA ORGANICA)**

P R E S E N T A :

Q. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA



MEXICO, D. F.

1997

M-255505



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mi familia:
Por contar siempre con ustedes de uno u otro modo.

A Luis:
Gracias por estar tan cerca de mi .
Y como los sentimientos a veces rebasan al lenguaje
y no quiero desvirtuar todo lo que siento, no diré más.

A Roberto:
Otra vez yo. Gracias por todo el apoyo pero
sobre todo, gracias por tu amistad.

A todos mis amigos (los de siempre y no en tono
de aburrimiento sino en el sentido del tiempo):
Estrella, Xóchitl, Julio, Toño, Monse y Ernesto.

Y a los mas nuevos: Susana, Carlos y Ernesto R.

Agradecimientos:

Agradezco a Mila y Serguei por su gran apoyo en el laboratorio y fuera de él.

Al Dr. Enrique Sansores por su comprensión en todo momento.

A Miguel Angel Canseco y Rubén Gaviño por su gran ayuda.

A todos los integrantes del jurado por sus observaciones al presente trabajo.


Jurado asignado.

Presidente: Dr. Joaquín Palacios Alquisira.
Vocal: Dr. Gabriel Cuevas González Bravo.
Secretario: Dr. Sergei Fomine.
1er suplente: Dr. Carlos Rius Alonso.
2do suplente: Dr. Roberto Martínez.

Sitio donde se desarrollo el tema:
Instituto de Investigaciones en Materiales, Depto. de Polímeros.
Ciudad Universitaria, UNAM.

Asesor técnico: Dra. Lioudmila Fomina.

Asesor: Dr. Roberto R. Salcedo Pintos.



Sustentante: Q. Patricia Guadarrama Acosta.



Índice.

	Página
Introducción	1
Capítulo I. Antecedentes	4
Capítulo II. Objetivos y Estrategia sintética	10
II.1. Ruta sintética	13
Capítulo III. Desarrollo experimental	18
III.1. Espectros de IR y RMN	29a-k
Capítulo IV. Discusión de resultados (primera parte)	30
Capítulo V. Espectroscopia de absorción, emisión y excitación	37
Capítulo VI. Resultados y discusión (segunda parte)	43
Espectros de absorción, emisión y excitación	45a-i
Capítulo VII. Estudio teórico	46
VII.1. Cálculos realizados	47
VII.2. Metodología	49
VII.3. Resultados y discusión	49
VII.3.1. Optimización de geometrías	49
Geometrías	49a-d
Orbitales frontera	50a-d
VII.3.2. Cálculo de barrera rotacional	51
VII.3.3. Interacción de configuraciones	52
Geometría del comp. 8 (Edo. basal)	56a
Geometría del comp. 8 (Edo. excitado)	56b
Capítulo VIII. Conclusiones	57

Anexo I. Más acerca de la reacción de Heck	59
Anexo II. La reacción de Wittig	65
Referencias	69

Índice de figuras.

	Página
Introducción	
I. Aproximación divergente	2
II. Aproximación convergente	2
Capítulo I. Antecedentes.	
I.1. 12-Cascada:bencen[3-1,3-5]:(1,3,5-fenilén)benceno	4
I.2. Arquitectura de un polímero ramificado (Flory)	5
I.3. Polifenileno hiper-ramificado	6
I.4. Monómero tipo AB ₂	7
I.5. Polímeros emisores de luz azul	8
Capítulo IV. Discusión (primera parte).	
IV.1. Comparación vía RMN ¹ H. Compuestos 2 y 4	33
IV.2. RMN ¹³ C. Compuesto 4	34
IV.3. Análisis comparativo vía RMN ¹ H. Compuestos 5 y 12	35
IV.4. Análisis comparativo vía RMN ¹³ C. Compuestos 5 y 12	36
Capítulo V. Espectroscopia de absorción, emisión y excitación.	
V.1. Transiciones electrónicas	37
V.2. Multiplicidad	39
V.3. a) Secuencia de pasos que dan lugar a la fluorescencia b) Promoción y fluorescencia entre los estados S ₁ y S ₀	40
V.4. Secuencia de pasos que dan lugar a la fosforescencia	41
V.5. Diagrama de Jablonski	42
Capítulo VII. Estudio teórico.	
VII.3.2.1. Compuesto 8	51
VII.3.3.1. Espectro de absorción del compuesto 8	53
Anexo I. Reacción de Heck	
A.I.1. Sustitución nucleofílica aromática	60
A.I.2. S.N.A. Nucleófilo: Pd(O)	61
A.I.3. Propuesta tricéntrica luego de la adición oxidativa	61
A.I.4. Mecanismo combinado: S.N.A. y asistencia vía tres centros	63
A.I.5. Ciclo catalítico para el acoplamiento C-C	64
Anexo II. Reacción de Wittig.	
A.II.1. Formación del iluro de fósforo (fosforano)	65
A.II.2. Conversión del grupo aldehído al alqueno	66
A.II.3. Oxafosetano como intermediario observado en la reacción de Wittig	67

Índice de Tablas.

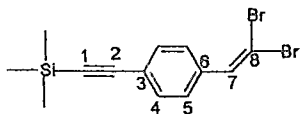
Capítulo IV. Discusión (primera parte).	
IV.1. Compuestos con terminación CHO	30
IV.2. Compuestos dibromados	31
IV.3. Compuestos protegidos con TMS	31
IV.4. Compuestos desprotegidos	31
Capítulo VI. Resultados y discusión (segunda parte)	
VI.1. Absorción, emisión y excitación	43
Capítulo VII. Estudio teórico.	
VII.3.1.1. Optimización de geometría (HF/6-31G*) (Estado basal)	49
VII.3.1.2. Accesibilidad de orbitales	50
VII.3.3.1. Transiciones electrónicas. Compuesto 8	52
VII.3.3.2. Resultados teóricos vs. datos experimentales	54
VII.3.3.3. Comparación (Edo. basal/Edo. excitado). Comp.8	55
Gráficas:	
VII.3.2.1. Barrera rotacional del enlace C ₆ -C ₇ . Compuesto 8	52

Índice de siglas.

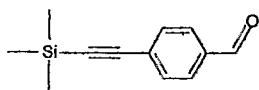
UV-VIS	Ultravioleta-visible
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de ¹ H
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C
FT-IR	Infrarrojo (Transformada de Fourier)
TGA	Análisis termogravimétrico
nm	Nanómetros
atm	Atmósfera
esu	Unidades electrostáticas
uma	Unidades de masa atómica
TA	Temperatura ambiente
λ_{max} .	Longitud de onda máxima
λ_{exc} .	Longitud de onda de excitación
p.f.	Punto de fusión
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetilformamida
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamina
TMS	Tetrametilsilil
PPh ₃	Trifenilfosfina

Lista de compuestos preparados.

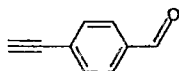
(1): β,β -Dibromo-4-[(trimetilsilil)etnil]estireno.



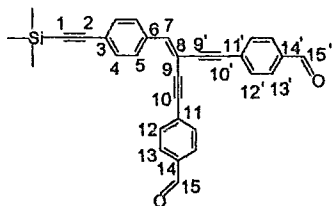
(2): 4-(Trimetilsililetinil)benzalhído.



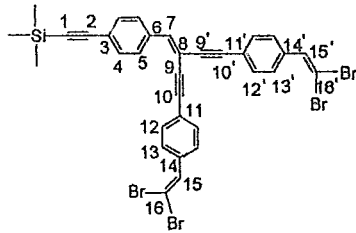
(3): 4-Etinilbenzalhído.



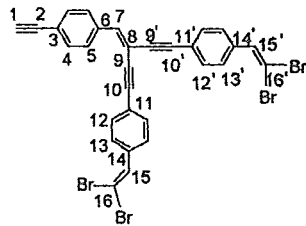
(4): β,β -Di(4'-formilfeniletinil)-4-((trimetilsilil)etnil)estireno.



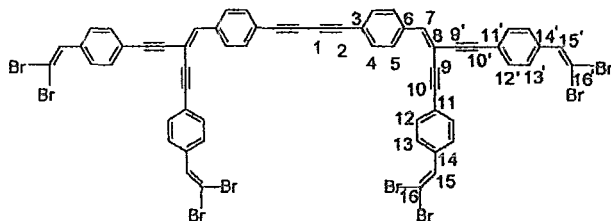
(5): β,β -Bis(β',β' -dibromoestiril-4'-etiril)-4-(trimetilsilil)etinilestireno.



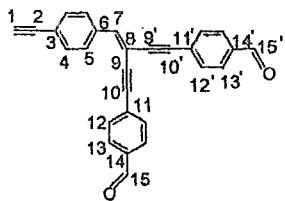
(6): β,β -Bis(β',β' -dibromoestiril-4'-etiril)-4- etinilestireno.



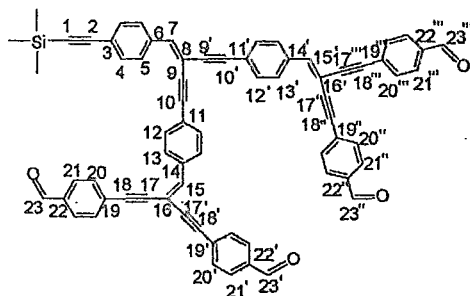
(7): Bis[β,β -di(β',β' -dibromoestiril-4'-etiril)-4-estiril]butadiino.



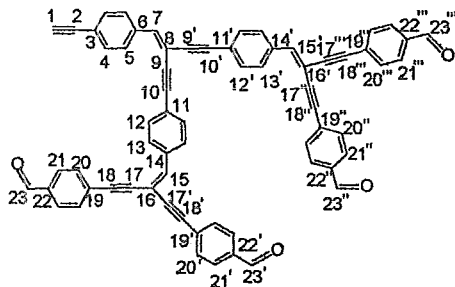
(8): β,β -Di(4'-formilfeniletinil)-4-etinilestireno.



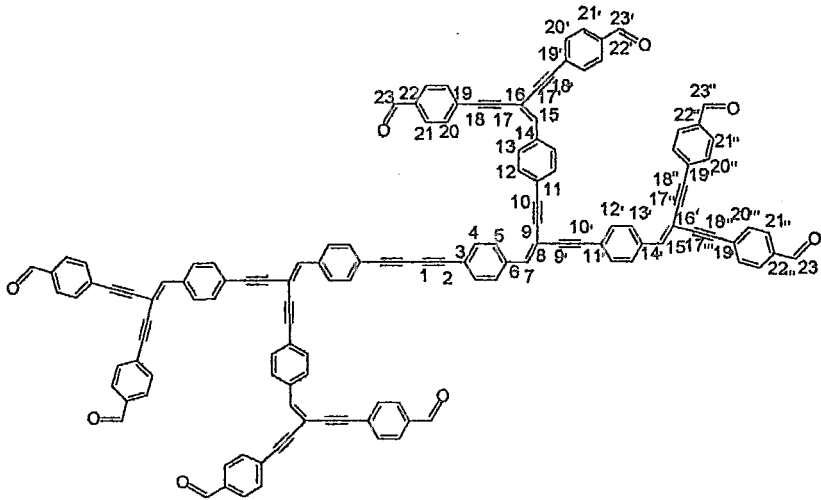
(9): β,β -Bis(β,β -di(4''-formilfeniletinil)estiril-4'-etinil)-4-(trimetilsilil)etinilestireno.



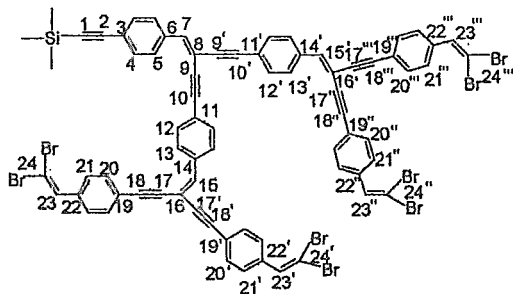
(10) : β,β -Bis(β,β -di(4''-formilfeniletinil)estiril-4'-etinil)-4-etinilestireno.



(11): Bis[β,β -di(β',β' -di(4''-formilfeniletinil)estiril-4'-etiril)-4'-estiril]-4'-etiril)-4-
butadiino.



(12): β,β -Bis(β',β' -di(β'',β'' -dibromoestiril-4''-etiril)estiril-4'-etiril)-4'-
etinilestireno.



Introducción.

Recientemente un nuevo tipo de macromoléculas conocidas como moléculas dendriméricas han llamado la atención de manera creciente. Estas moléculas tienen un patrón muy regular y controlable de ramificación, no presentan fase cristalina, no hay entrecruzamiento de cadenas a pesar de sus pesos moleculares altos, y son monodispersas; es decir, todas las moléculas tienen exactamente el mismo peso molecular, estructura y dimensiones. Tal grado de control de la estructura en tres dimensiones generalmente es imposible de conseguir en polímeros convencionales.

Debido a su conectividad, estas macromoléculas han encontrado aplicaciones diversas, por ejemplo en el diseño de sistemas micelares, en sistemas catalíticos y en el caso de estar presentes entidades insaturadas, se puede pensar en generar sistemas con propiedades ópticas (luminiscencia por ejemplo), materiales procesadores de información ó bien, en polímeros dendríticos eléctricamente conductores.

Las macromoléculas dendriméricas se presentan en dos tipos estructurales básicos:

1) **Dendrímeros;**¹ que son estructuras globulares en las que se tiene un núcleo del cual crecen ramificaciones bien definidas hacia la periferia. Algunos dendrímeros tienen diámetros de más de 10 nm y pesos moleculares de 10^3 - 10^4 uma. Conforme ocurre el crecimiento consecutivo por generaciones, se observa un patrón fractal entre ellas; es decir, un patrón repetitivo entre ramificaciones al pasar de una generación a la siguiente.^{2,3} La estructura de estos compuestos es responsable de propiedades tales como baja viscosidad intrínseca, alta solubilidad, miscibilidad y alta reactividad por la presencia de muchas funcionalidades terminales.

2) **Macromoléculas hiper-ramificadas.**⁴ Este tipo de macromoléculas también tienen un patrón fractal de crecimiento pero sus ramificaciones no emanan de un núcleo central. La estructura de estos compuestos no está tan controlada como en el caso de los dendrímeros, lo que da como resultado que sus propiedades (viscosidad, solubilidad, etc.) estén entre lo observado para polímeros lineales y dendrímeros.

Se han desarrollado tres aproximaciones sintéticas generales para la preparación de moléculas dendriméricas:

i) **Síntesis divergente;**⁵ que consiste en la construcción secuencial de ramificaciones a partir de un núcleo polifuncional, multiplicándose esas funcionalidades en cada paso:

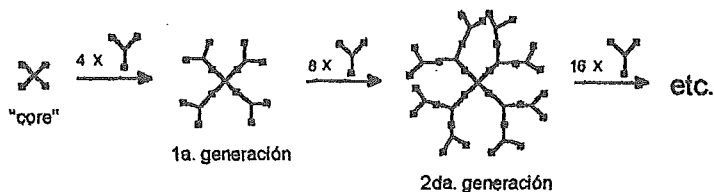


Figura 1. Aproximación divergente.

El crecimiento está restringido a cierto límite de generaciones y conforme aumenta el peso molecular, el gran número de funcionalidades en la periferia aumenta la probabilidad de que ocurran imperfecciones en pasos subsecuentes. En este tipo de síntesis se requieren excesos importantes de reactivos para forzar a que la reacción sea completa. El excedente de reactivos debe removerse para evitar el crecimiento de nuevos centros.

ii) **Síntesis convergente;**⁶ que consiste en la preparación de precursores dendríticos para ser acoplados posteriormente dando productos esencialmente monodispersos. Conforme aumenta el tamaño del dendrímoro es más susceptible a inhibición estérica lo cual limita el tamaño de las macromoléculas.

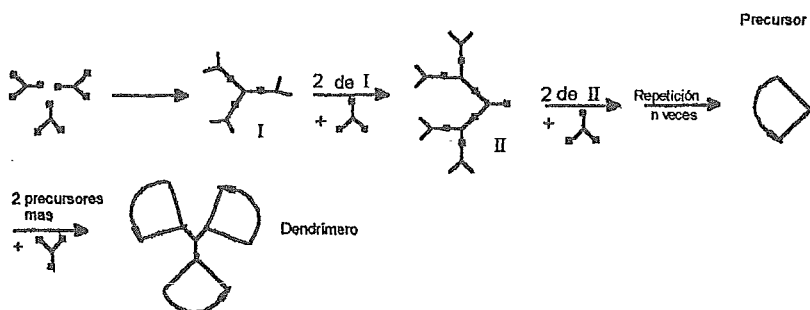


Figura 2. Aproximación convergente.

iii) **Polimerización de monómeros de tipo AB₂**. Esta síntesis da directamente macromoléculas altamente ramificadas pero con un grado de ramificación menor al 100%.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se plantea la síntesis de precursores dendriméricos a partir de un monómero de tipo AB₂ y su posterior acoplamiento vía reacción de Heck siguiendo la metodología convergente con el fin de lograr un grado de ramificación del 100% mediante el control más cercano de la construcción de estructuras.

Por otro lado, en busca de materiales aplicables en semiconducción, conducción y óptica no lineal, se incluye p-acetilénestireno como unidad molecular base, con la intención de generar sistemas poli-insaturados con una deslocalización electrónica importante.

Finalmente, con el afán de entender los mecanismos de deslocalización electrónica en estos sistemas, se decidió llevar a cabo un estudio teórico mediante cálculos ab initio (Gaussian94)⁷ empleando el paquete Cerius⁷ de Simulación Molecular como herramienta. El tratamiento teórico de este tipo de macromoléculas ha sido aplicado recientemente por varios grupos de investigación sobre todo a dendrímeros globulares, enfocando su atención a la simulación del crecimiento dendrimérico; sin embargo poco se ha hecho en cuanto a propiedades electrónicas ya que las unidades estructurales empleadas no se prestan para ese tipo de estudios.

Así, los puntos medulares del presente trabajo son: a) La síntesis de oligómeros bien definidos mediante la reacción de Heck como instancia para llevar a cabo uniones C-C entre precursores dendriméricos; b) el estudio de las propiedades ópticas de los compuestos preparados; y c) la discusión de resultados obtenidos al aplicar métodos de cálculo (semiempíricos y ab initio) a estos sistemas enfocando nuestra atención a las posibles transiciones electrónicas que den lugar a fenómenos como la luminiscencia.

En el siguiente capítulo se revisan una serie de trabajos que anteceden al presente y dan pie a los objetivos que se presentan más adelante.

Capítulo I. Antecedentes.

Luego de varios años de búsqueda enfocada a la síntesis de polímeros de cadena lineal, varios grupos de investigación en este campo han puesto su atención en topologías más elaboradas.⁸

Al respecto, los polímeros dendríticos han sido objeto de interés en años recientes.

Desde finales de los años 70's y principios de los 80's se comenzaron a desarrollar formas de preparación de macromoléculas basadas en un método iterativo que se ha convertido actualmente en el fundamento de la química dendrímica dando lugar al desarrollo de métodos sintéticos divergentes^{9,10,11,12,13,14} y convergentes^{15,16,17}. (figuras I y II en la introducción).

Una de las primeras síntesis de dendrímeros mediante la metodología convergente fue reportada por el grupo de Fréchet en 1990 para obtener un compuesto hiper-ramificado de tipo poli(ariléter).¹⁸ En el mismo año, Miller y Neenan¹⁹ describieron la síntesis convergente de las primeras series de dendrímeros totalmente aromáticos, a partir de benceno 1,3,5-trisustituido mediante el método de acoplamiento de Suzuki^{20,21,22}.

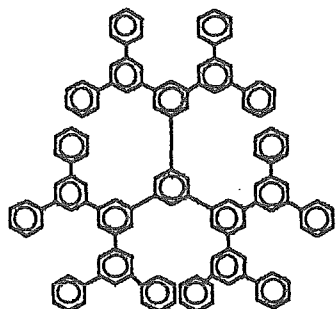


Figura I.1. 12-Cascada:bencen[3-1,3-5]:(1,3,5-fenilén)²³:benceno.

Moore y Xu^{24,25} por otro lado, informaron la síntesis convergente de dendrímeros con unidades de fenilacetileno mediante una estrategia repetitiva en la que se lleva a cabo el acoplamiento catalizado por Pd de un alquino terminal con un halogenuro de arilo que posee un alquino protegido. Se observó que el producto correspondiente a la tercera generación ya no es el deseado, aparentemente por baja solubilidad e inhibición estérica. Las soluciones propuestas a estos problemas fueron: 1) La introducción de grupos funcionales (MeOPh, C(CH₃)₂OMEM, nC₅H₁₁ y tBuPh) en la periferia (se obtuvo poca ganancia en el

rendimiento de la tercera generación) y 2) el aumento del tamaño del monómero de partida (esto si produjo mejoras notables en el rendimiento de la tercera generación, mostrando con esto que pesan más los factores estéricos).

Estos autores han propuesto el uso de sus dendrímeros de fenilacetileno como "antenas moleculares" para la transducción dirigida de energía. Este tipo de dendrímeros exhiben emisión a una λ de excitación de 132 nm correspondiente al máximo de absorción de los grupos periféricos arilo²⁶.

Mientras que los procedimientos divergentes y convergentes dan lugar a estructuras macromoleculares perfectas (ó casi perfectas) como consecuencia de la construcción paso por paso, la metodología de hiper-ramificación mediante la policondensación, en un solo paso, de monómeros del tipo AB_x da como resultado polímeros hiper-ramificados con imperfecciones significativas.

Desde 1941, P.J.Flory llevó a cabo trabajos estadísticos^{27,28,29} cuya consideración es que durante la polimerización los grupos funcionales polimerizables se unen de tal manera que la probabilidad de que algún grupo en particular reaccione, es una probabilidad independiente, derivando así distribuciones de tamaños moleculares en polímeros altamente ramificados en dos y tres dimensiones. Flory predijo y posteriormente demostró que a partir de monómeros AB_x ; donde x es igual ó mayor a dos, se podían producir polímeros altamente ramificados con un grupo funcional A sin reaccionar y un número $(x-1)n+1$ de grupos funcionales B también sin reaccionar, en la superficie del polímero; en donde n es el grado de polimerización^{30,31}.

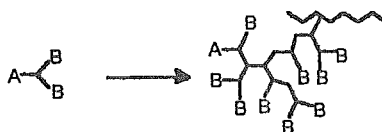


Figura I.2. Arquitectura de un polímero ramificado a partir de un monómero AB_2 (Predicción de Flory).

Sin duda esto representó un avance en la creación de sistemas dendríticos ideales y debido a su facilidad como método sintético y, en muchos casos, su menor costo, resulta en ocasiones mas atractivo frente a las otras metodologías.

Sin embargo, y a pesar de la hiper-ramificación que se logra obtener, el grado de ramificación de estos polímeros hiper-ramificados está generalmente en el rango de 55 a 70% independientemente de sus pesos moleculares.

Y.H.Kim y O.W. Webster^{4,32} reportaron la preparación de una serie de polifenileno hiper-ramificados en un solo paso a partir de monómeros tipo AB₂ (ácido (3,5-dibromofenil) borónico) en presencia de cantidades catalíticas de Pd(PPh₃)₄ en condiciones de reflujo en K₂CO₃ acuoso para obtener el polifenileno hiper-ramificado:

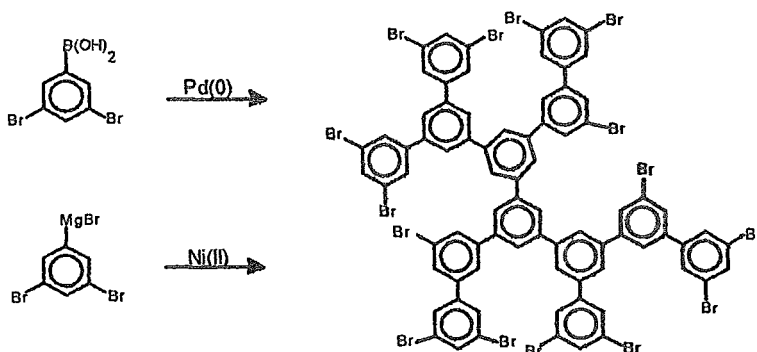


Figura I.3. Polifenileno hiper-ramificado (síntesis via metales de transición).

El resultado fue la obtención de polímeros altamente ramificados y totalmente aromáticos, observándose grados de ramificación de 70% y 40% (por RMN de ¹³C) para cuando A= B(OH)₃ ó Li respectivamente. Se observan polidispersidades de 1.26 a 2.02, dando cuenta del grado de imperfección en el proceso de ramificación. El peso molecular del polímero depende del disolvente orgánico empleado obteniéndose mejores resultados con 1-metilnaftaleno o difeniléter. La solubilidad aumenta y la viscosidad intrínseca disminuye como consecuencia de la presencia de ramificaciones.

Estos autores adjudican la limitación del peso molecular a la pérdida de reactividad de los centros de crecimiento debido a impedimentos estéricos.

Además del tratamiento estadístico de Flory a polímeros hiper-ramificados, existen varias publicaciones relacionadas con aspectos teóricos sobre todo de simulación de crecimiento generacional reiterativo empleando por ejemplo el algoritmo de simulación en tres dimensiones fuera de la red a partir de unidades trifuncionales, incluyendo efectos de volumen. El modelo empleado en este estudio es un modelo cinético más que termodinámico (no considera relajación molecular durante ó después del crecimiento dendrímérico).^{10,33.}

De los antecedentes observamos que en substratos aromáticos, las posiciones de sustitución y por lo tanto de crecimiento dendrimérico son casi siempre 1,3,5; sin embargo, el crecimiento en posición *para* (1,4) no se trata.

Al respecto, en el Instituto de Investigaciones en Materiales se ha desarrollado investigación tanto experimental como teórica que antecede de manera directa al presente trabajo.

En 1995, L. Fomina et al.³⁴ describieron la síntesis de diacetilenos altamente conjugados derivados del 4-etinilestilbeno y su polimerización que ocurrió en estado fundido (225°C) obteniéndose polímeros amorfos que permitieron preparar películas con una excelente transparencia. En TGA no se observa pérdida significativa de peso a la T de polimerización. Estos polímeros mostraron un máximo de absorción en la región del visible (500-550 nm), lo cual da cuenta de la conjugación presente.

La síntesis de los precursores se lleva a cabo mediante la reacción de Heck y se parte del β,β -Dibromo-4-[(trimetilsilil)etinil]-estireno:

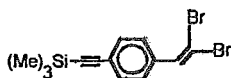


Figura I.4. Monómero tipo AB₂.

Posteriormente se llevan a cabo reacciones de acoplamiento oxidativo en presencia de CuCl/O₂ obteniéndose los compuestos diacetilénicos derivados del 4-etinilestilbeno. En el mismo año, se describió la síntesis, mediante la reacción de Heck, de polímeros con unidades conjugadas discretas de arilvinilidenetileno³⁵.

Se obtuvieron polímeros amorfos solubles en disolventes orgánicos comunes observándose entrecruzamiento térmico (por la presencia de triples enlaces) al calentar a 170-190°C.

Los polímeros son los siguientes (P12, P13 y P14 según el sustituyente R):

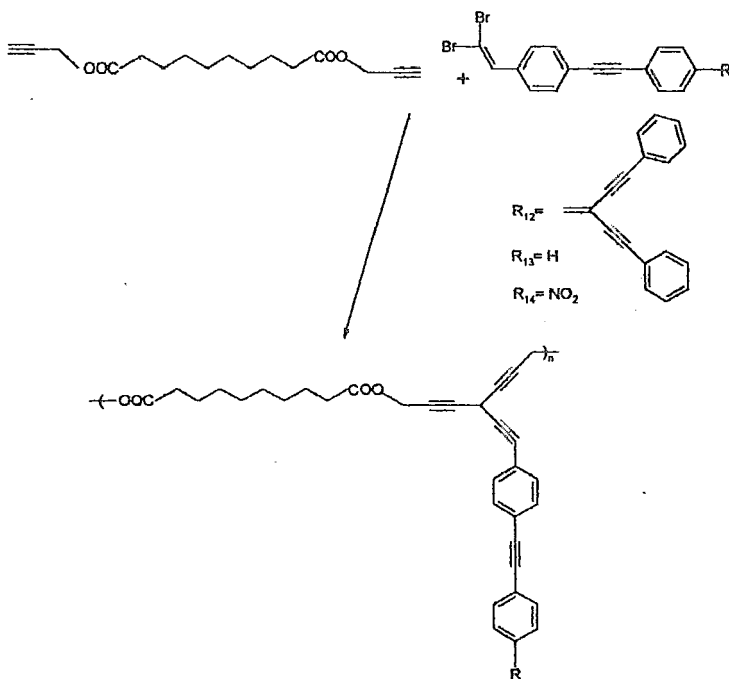


Figura I.5. Polímeros emisores de luz azul.

El polímero de 12 mostró considerable luminiscencia azul con un máximo de emisión alrededor de 380-390 y 470-480nm con λ de excitación de 320nm. Todos los polímeros mostraron óptica no lineal de tercer orden ($\chi^{(3)} \sim 10^{-10}$ esu).

En 1996, L.Fomina y R. Salcedo³⁶ informaron de la síntesis y polimerización del β,β -dibromo-4-etinilestireno mediante la reacción de Heck para obtener polímeros hiper-ramificados conjugados parcialmente solubles que exhiben fotoemisión intensa a 500nm ($\lambda_{\text{excit}}=420\text{nm}$) y una $\lambda_{\text{máx.}}$ de absorción de 377nm. Los cálculos teóricos (AM1)³⁷ mostraron que la conjugación en el polímero es parcial debido a torsión de los anillos aromáticos como respuesta al impedimento estérico presente.

Este artículo representa el antecedente directo al presente trabajo ya que la polimerización directa realizada a partir de un monómero de tipo AB₂ como lo es

el β,β -dibromo-4-etinilestireno dio como resultado un polímero hiper-ramificado cuyo grado de ramificación se podría optimizar mediante la aplicación de un método iterativo para su síntesis con el propósito de tener macromoléculas bien definidas. Esto redundaría en la eficiencia de la deslocalización electrónica de estos materiales.

Con base en lo anterior, se plantearon una serie de objetivos para este trabajo, así como una ruta sintética a seguir. Todo ello se presenta a continuación.

Capítulo II. Objetivos y estrategia sintética.

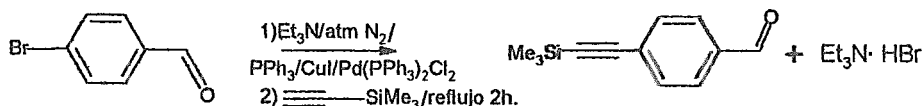
Objetivos:

- ◆ Sintetizar oligómeros bien definidos a partir de un monómero de tipo AB₂ pero con la filosofía de la metodología convergente de acoplamiento de precursores dendriméricos.
- ◆ Establecer relaciones entre la estructura y las propiedades que muestren estos compuestos.
- ◆ Llevar a cabo un estudio teórico empleando Gaussian94, con el propósito de tratar de explicar las propiedades ópticas observadas para los oligómeros preparados.

Estrategia sintética.

Las reacciones que se aplican de manera iterativa son las siguientes:

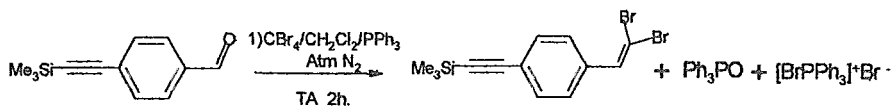
- Reacción de Heck como instancia para la formación de nuevos enlaces C—C.



Algunas consideraciones para el empleo de la reacción de Heck en el presente trabajo son las siguientes: El sistema catalítico de paladio ha sido ampliamente utilizado y ha demostrado ser eficiente. El orden de reactividad de los substratos para esta reacción es el siguiente: ArI > ArBr > ArCl, por lo que el derivado bromado es idóneo para que la unión C-C se lleve a cabo aún sin la presencia de sustituyentes electroatrayentes que favorecen normalmente el proceso de adición oxidativa. A pesar de que existen algunas otras reacciones que permiten llevar a

cabo uniones C-C como por ejemplo la síntesis propuesta por M. Miura et al.³⁰ para la formación de derivados de aril y vinil acetileno mediante la reacción de yoduros de arilo y vinilo con alquinos terminales empleando el sistema catalítico: CuI-PPh₃ en presencia de K₂CO₃ como base y DMF o DMSO como disolventes; o como el acoplamiento de Suzuki^{20,21,22} que propone el uso de cantidades estequiométricas de sales de Cu(I); aún no están muy bien establecidas las condiciones óptimas para que se lleve a cabo la reacción. Cabe mencionar que, al igual que en la reacción de Heck, en estas alternativas también se propone la formación inicial de especies coordinadas con el metal (cobre en este caso), lo cual deja la misma limitación de impedimentos estéricos en todos los casos.

- Reacción de Wittig como herramienta para la formación de la olefina funcionalizada a partir del grupo formilo:

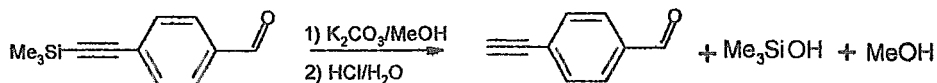


La reacción de Wittig es una instancia muy adecuada para llevar a cabo la funcionalización que se necesita para el crecimiento dendrítico de los sistemas aquí preparados. Aunque el resultado de esta reacción es similar al obtenido con la reacción de Reformatsky, la de Wittig es mas general ya que no requiere que un grupo éster u otros grupos estén α al halógeno. Otra ventaja importante de la reacción de Wittig es que la posición del nuevo doble enlace siempre es conocida en contraste a lo que resulta de la reacción de Reformatsky y en muchas otras reacciones de condensación catalizadas por bases.³⁹

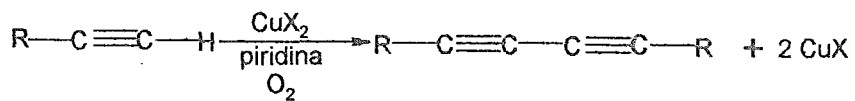
La reacción de Wittig permite que el sitio de ataque sea el carbono del carbonilo aún en la presencia de dobles o triples enlaces conjugados con el carbonilo.

También se emplearon las siguientes reacciones:

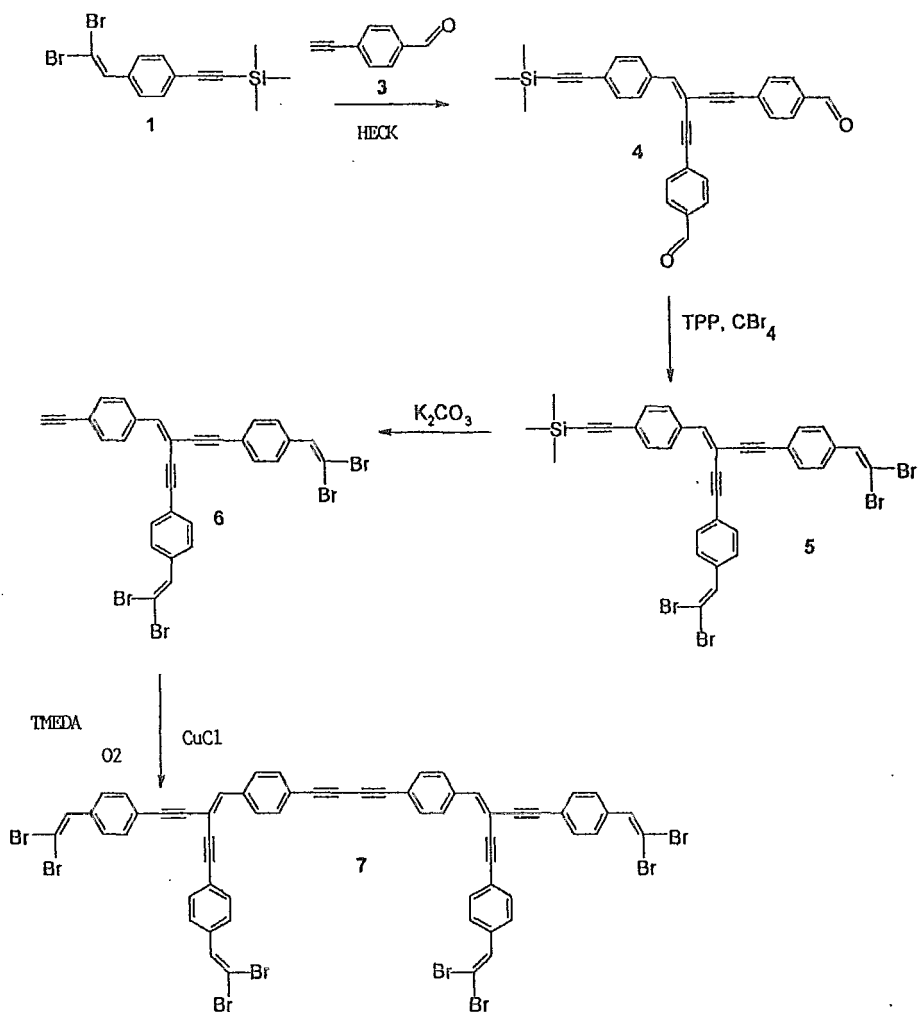
- Reacción de desprotección que permite tener grupos acetilenos terminales para llevar a cabo posteriores acoplamientos.

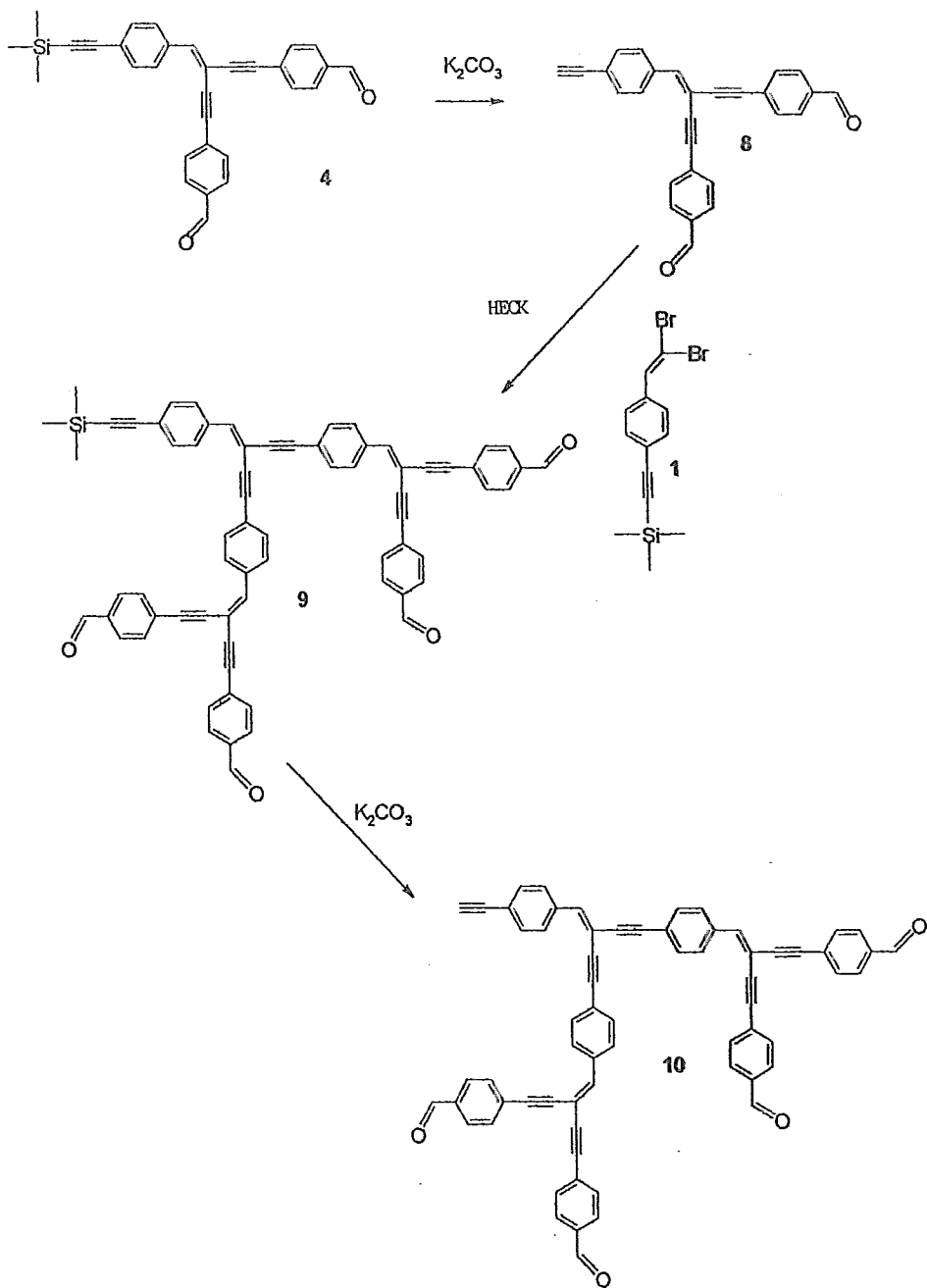


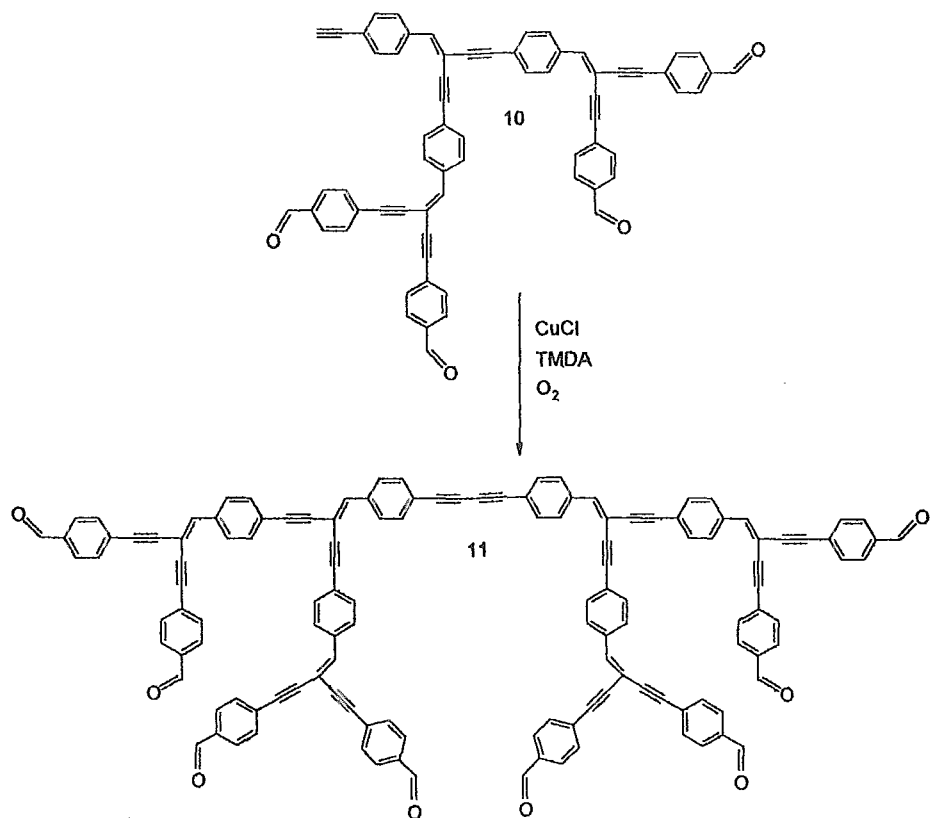
- Reacción de acoplamiento oxidativo (reacción de Glaser) mediante el uso de cantidades catalíticas de sales cuprosas en presencia de piridina y oxígeno como agente oxidante.

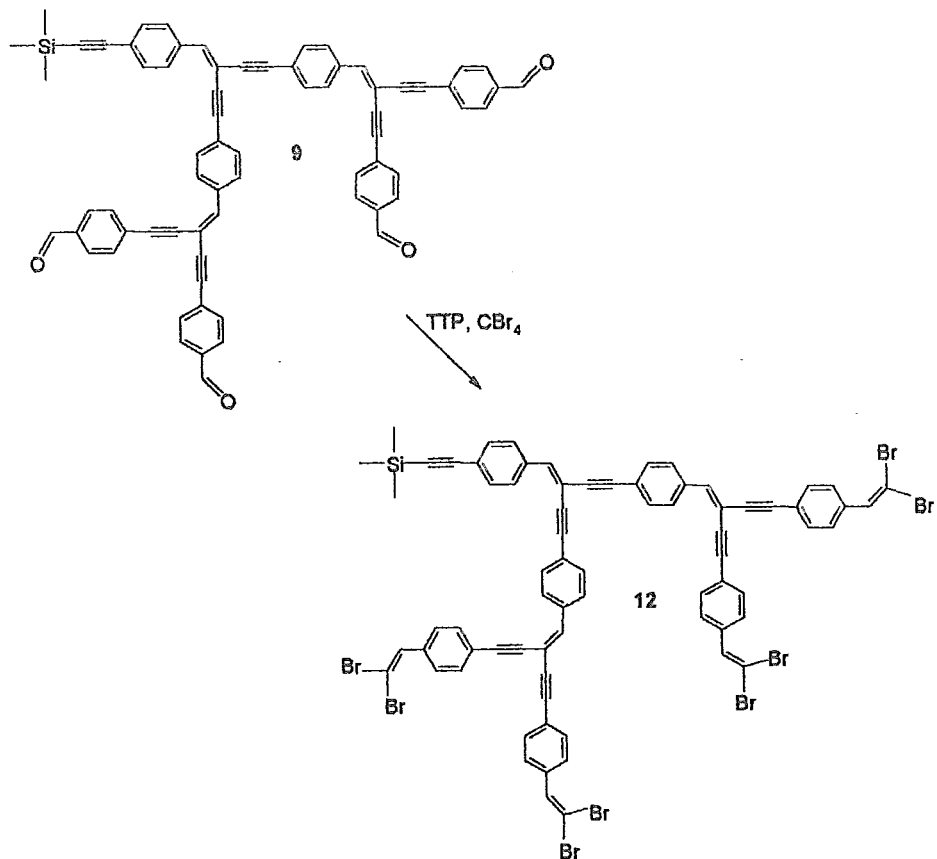


II.1. Ruta sintética.

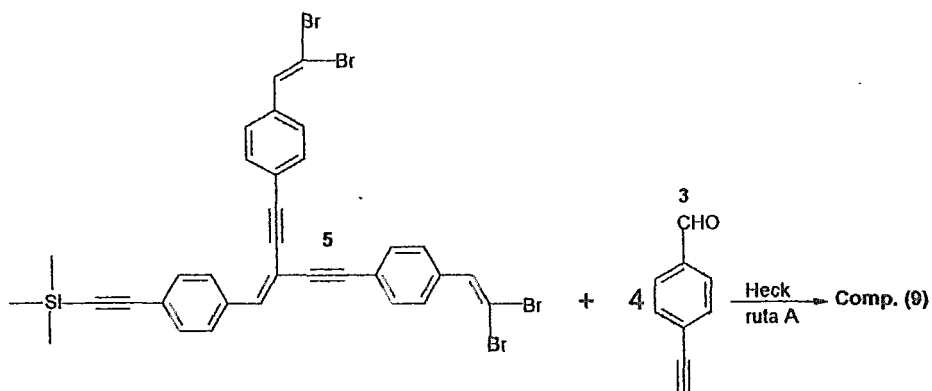








El oligómero (**9**) se preparó inicialmente por otra ruta (ruta A) que se muestra a continuación, pero los resultados no fueron muy buenos en cuanto a rendimiento:



ruta A.

En el siguiente capítulo se describen los procedimientos experimentales y se presentan los resultados obtenidos de caracterización para cada uno de los oligómeros preparados.

Capítulo III. Desarrollo experimental.

Reactivos. El cloruro de metileno usado para la reacción de Wittig se secó con CaH_2 . Los demás reactivos fueron empleados tal como se recibieron (Aldrich).

Equipo. La caracterización se llevó a cabo empleando los siguientes equipos:

- ◆ Espectros de IR (FT-IR): Espectrómetro Nicolet 510p.
Se prepararon pastillas de los compuestos con KBr.
El intervalo de análisis fue de 3500 a 400 cm^{-1} .
- ◆ Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C : Espectrómetro Varian a 300MHz y 75 MHz respectivamente. Disolvente: DMSO-D_6 ó CDCl_3 .
Estándar interno: TMS.

Material. Tanto para las reacciones de Heck como para las de Wittig se emplearon matraces bola de tres bocas de 500 mL o 1L , refrigerantes normales, parrilla con agitación (Thermolyne), barras magnéticas de aprox. 4 cm. , y tanque de nitrógeno.

Tratamiento de la mezcla de reacción: Kitasato (500 mL) y buchner; embudo de vidrio y vasos de precipitado (Pyrex) de 500 , 250 , 100 y 50 mL . Matraz bola de 500 mL o 1 L , matraz de 600 mL y línea de vacío.

Reacción de remoción del grupo TMS: Matraz bola de 500 mL o 1 L , agitador magnético con barra, vaso de precipitados de 1 L , probeta de 10 mL .

Acoplamiento oxidativo. Matraz bola de 100 mL , parrilla con agitación, barra magnética y pipeta pasteur conectada al tanque de O_2 .

Las evaporaciones a presión reducida se llevaron a cabo en un rotavapor Büchi B-480 con baño de agua ($T: 20\text{-}100^\circ\text{C}$).

Los puntos de fusión se midieron en un Fisher-Johns ($T: 10\text{-}100^\circ\text{C}$).

4-(Trimetilsilil)etil)benzaldehído; (2).

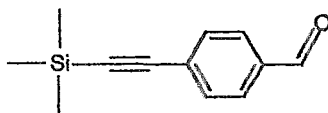
25 g (135mmol) de 4-Bromobenzaldehído se disolvieron en 300 mL de Et_3N bajo agitación y en atmósfera de N_2 . Se adicionaron 1.024g de PPh_3 , 0.3g de CuI y 0.4g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ como catalizadores. Se adicionaron posteriormente 25g de etiniltrimetilsilano (previamente enfriado en N_2 líquido). La mezcla de reacción se calentó a reflujo por dos horas en atm de N_2 (formación de precipitado). La sal de amonio precipitada se filtra y se lava con benceno al menos dos veces (100mL cada vez). La reacción es prácticamente cuantitativa. El producto crudo se

disuelve en hexano y se hace pasar a través de sílica gel (eluyente: hexano/benceno 2:1). Posteriormente se recristaliza de hexano.

Rendimiento: 87% (sólido amarillo claro; p.f. 66-67 °C)

IR (cm⁻¹) 3080 y 3100 (C-H arom. y olef.), 1600 (C=C arom.), 900-650 (C-H arom.), 2951 (C-H alif.), 2960 (SiC-H), 2737 (H-C=O), 2156 (SiC≡C), 1250 y 841 (Si-C), 1710 (C=O).

RMN(CDCI₃) ¹H (δ(ppm)): 0.21(s, 9H, SiMe₃), 7.70(dd, 4H, J=7.0 Hz, aromáticos), 9.9(s, 1H, CHO).



(2)

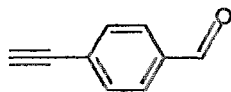
4-etinilbenzaldehído; (3).

5g (24.75mmol) de 4-(Trimetilsilietinil)benzaldehído (1) se disolvieron en 100 mL de MeOH y se añadió 0.7g de carbonato de potasio (K₂CO₃) bajo agitación a TA. Luego de tres horas de reacción, se adicionaron 3mL de HCl concentrado a la disolución y posteriormente se vertió la mezcla en 400mL de agua, precipitando inmediatamente el producto.

El producto crudo se recristalizó de hexano.

Rendimiento: 78.4% (sólido amarillo claro; p.f. 58-60 °C)

IR (cm⁻¹) 2741 (O=C-H), 2100 (C≡CH), 3310 (≡C-H), 1703 (C=O arom.), 1604 (C=C arom.), 800-900 (Deformación CH de CHO).



(3)

β,β -Dibromo-4-[(trimetilsilil)etnil]estireno; (1).

Se disuelve tetrabromuro de carbono (62 mmol) en 150 mL de CH_2Cl_2 (tratado previamente con CaH_2) y se adiciona PPh_3 (122 mmol) a la disolución, bajo atm de N_2 y agitación. Luego de 10 min. se adiciona a la disolución anaranjada 10g (49.5mmol) de 4-(Trimetilsililetinil)benzaldehído (2) a TA, siguiendo la reacción mediante c.c.f.

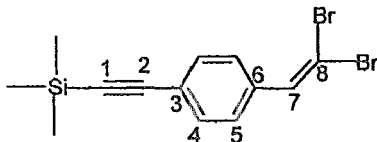
Luego de dos horas se evaporó el disolvente a vacío y se realizaron extracciones con 200 mL de hexano caliente c/u (3 a 5 veces). El extracto se evaporó a sequedad y se recrystalizó en hexano para obtener el producto.

Rendimiento: 78% (Sólido blanco, p.f. 55-57 °C)

IR (cm^{-1}) 3080 y 3100 (C-H arom. y olef.), 2951(C-H alif.), 2152 (SiC=C), 1591(C=C arom.), 800-900 (C-H fuera del plano de C=CH), 550.(C=C conjugado a arom.), 750 y sobretono cerca de 1900 (sustitución aromática 1,4), 1248 y 840 (Si-C), 698(C-Br).

RMN(CDCl_3) ^1H (δ (ppm)) 0.24(s, 9H, SiMe_3), 7.42-7.46(4H, arom.), 7.49(1H olef.)

^{13}C 123.8-135(C's arom.), 136.2 y 90.45(C_5 y C_6), 104.6 y 95.8 (C_7 y C_8).



(1)

β,β -Di(4'-formilfeniletinil)-4-((trimetilsilil)etnil)estireno; (4).

En 100mL de Et_3N /Piridina (1:1) se disolvieron 5.3g (14.8mmol) del compuesto (1) (β,β -Dibromo-4-[(trimetilsilil)etnil]estireno), 3.84g (29.5mmol) de etinil benzaldehido, trifetilfosfina (0.2g), CuI (0.03g) y 0.04 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, calentando a reflujo por tres horas bajo atmósfera inerte (N_2).

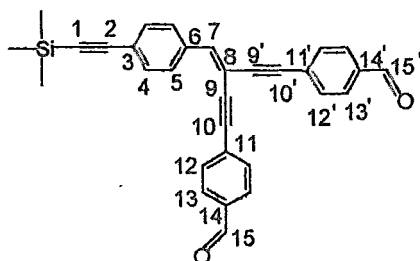
El disolvente se evaporó a vacío. El residuo se disolvió en benceno (aprox. 500mL), se adicionó silica gel y se llevó todo a sequedad a vacío. Se realizó la purificación por cromatografía en columna (eluyente: benceno/hexano 1:3) para obtener el producto de la reacción.

Rendimiento: 53% (sólido amarillo claro, p.f. 163-170°C).

IR (cm⁻¹) 3080 y 3100 (C-H arom. y olef.), 2960(C-H alif.), 2841(CH ald.), 2154(SiC≡C), 1693(C=O ald. arom.), 800-900(Deformación C-H de HCO), 1598(C=C arom.).

RMN(CDCI₃) ¹H (δ(ppm)) 10.03 y 10.01(2s, 2H, H₁₅ y H_{15'}), 7.88(d, 2H, J_o=8.4Hz, H₅), 7.85(d, 4H, J_o=8.1Hz, H₁₃, H_{13'}), 7.66(d, 4H, J_o=8.1Hz, H₁₂, H_{12'}), 7.49(d, 2H, J_o=8.4Hz, H₄), 7.23(s, 1H, H₇), 0.24(s, 9H, SiMe₃).

¹³C 191.34 y 191.28(C₁₅ y C_{15'}), 144.58(C₇), 136.09, 135.84, 135.27, 133.21(C₆, C₁₁, C_{11'}, C₁₄, C_{14'}), 132.30-129.10(C₄, C₅, C₁₂, C_{12'}, C₁₃, C_{13'}), 124.65(C₃), 104.78(C₂), 103.17(C₈), 94.35(C₁), 97.15, 92.52, 90.13, 88.42(C₉, C_{9'}, C₁₀, C_{10'}).



(4)

β,β-Bis(β',β'-dibromoestiril-4'-etinil)-4-(trimetilsilil)etinilestireno;
(5).

Se disolvieron 7.63g (23 mmoles) de CBr₄ en 100 mL de CH₂Cl₂ anhidro y se adicionaron 12.078g (46 mmol) de PPh₃ a la disolución bajo atmósfera inerte y agitación (se trabajó con un 50% de exceso tanto de CBr₄ como de PPh₃). Una vez formado el iluro (solución anaranjada), se adicionaron 3.5g (7.67mmol) del compuesto (4) previamente disuelto en CH₂Cl₂ (volumen total de reacción: 300mL). La reacción fue seguida vía c.c.f. Luego de 5 horas de reacción, el disolvente se evaporó a vacío y el residuo se purificó mediante cromatografía en sílica gel (eluyente: benceno/hexano 1:3) obteniéndose un sólido amarillo como producto.

Rendimiento: 69% (Sólido amarillo, p.f. 60-62°C).

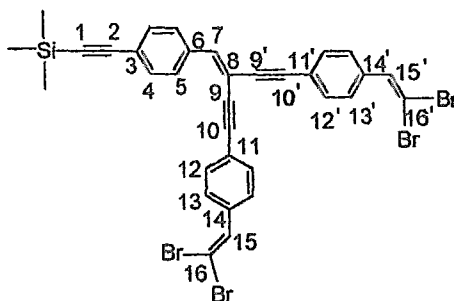
IR (cm⁻¹) 3080 (C-H arom. y olef.), 2960(C-H alif.), 2200(C≡C), 2150(Si-C≡C), 1250 (Si-CH₃) y 705 (C-Br).

RMN(CDCl₃) ¹H (δ(ppm)) 7.87(d, 2H, J_o=7.8Hz, H₅), 7.6-7.50(m, 10H, arom.), 7.49 y 7.48 (2s, 2H, H₁₅ y H_{15'}), 7.15(s, 1H, H₇), 0.24(s, 9H SiMe₃).

¹³C 142.7(C₇), 136.15 y 136.08(C₁₅ y C_{15'}), 135.65, 135.58, 135.27(C₆, C₁₄, C_{14'}), 131.96, 131.68, 128.80, 128.47, 128.35, 127.37(C₄, C₅, C₁₂, C_{12'}, C₁₃, C_{13'}), 123.89(C₃), 122.92 y 122.70(C₁₁ y C_{11'}), 104.87(C₂), 103.79(C₈), 94.98(C₁), 96.51, 90.87, 90.56, 90.27, 88.79, 87.98(C₉, C_{9'}, C₁₀, C_{10'}, C₁₆, C_{16'}).

Análisis elemental: (C₃₃H₂₄SiBr₄).

%Br calculado	%Br observado.
41.6	42.0



(5)

β,β-Bis(β',β'-dibromoestiril-4'-etinil)-4-etinilestireno; (6).

0.5g (0.650mmol) del compuesto (5) se disolvieron a reflujo en 50 mL de MeOH. Luego, a T A, se añadió 0.1g de K₂CO₃ y se mantuvo en agitación la mezcla de reacción durante dos horas. Una vez que se observó en IR la señal de C≡CH (2100cm⁻¹), se dió por terminada la reacción y luego de precipitar en medio ácido (~400mL de agua y 3mL de HCl) se obtuvo el compuesto desprotegido.

Rendimiento: 99% (Sólido amarillo, p.f. 95-97 °C).

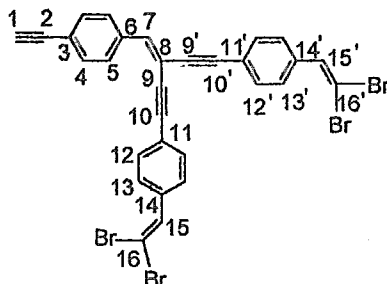
IR (cm⁻¹) 3290(=C-H), 2200(C=C), 2100(C≡CH), 1590 (C=C arom.), 705 (C-Br).

RMN(CDCl₃) ¹H (δ(ppm)) 7.87(d, 2H, J_o=8.4Hz, H₅), 7.6-7.5(m, 10H, arom.), 7.48 y 7.47(2s, 2H, H₁₅, H_{15'}), 7.15(s, 1H, H₇), 3.17(s, 1H, H₁).

¹³C 142.56(C₇), 136.24, 136.16(C₁₅, C_{15'}), 136.0, 135.81, 135.43(C₆, C₁₄, C_{14'}), 132.19, 131.75, 128.90, 128.52, 128.41, 127.44(C₄, C₅, C₁₂, C_{12'}, C₁₃, C_{13'}), 126.77(C₃), 122.93(C₁₁, C_{11'}), 104.25(C₈), 95.10, 90.96, 90.64, 90.27, 88.92, 87.96(C₉, C_{9'}, C₁₀, C_{10'}, C₁₆, C_{16'}), 83.56(C₂), 78.99(C₁).

Análisis elemental: (C₃₀H₁₆Br₄).

%Br calculado	%Br observado.
45.9	44.8



(6)

Síntesis de Bis[β,β-di(β',β'-dibromoestiril-4'-etiril)-4-estiril]butadieno (7).

0.252g (0.362mmol) del compuesto (6) se disolvieron en 100mL de una mezcla de *i*-propanol/acetona (1:1) bajo calentamiento y agitación. Luego a TA se añadió a la disolución 0.01g de CuCl y 1mL de N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamina (TMEDA) observándose de inmediato un cambio de color de amarillo a verde-azúl. Se burbujó O₂ a través de la disolución durante cuatro horas.

La mezcla de reacción se vertió en agua y el precipitado formado se filtró y recristalizó de tolueno.

Rendimiento: 10% (Sólido café p.f 143-145 °C)

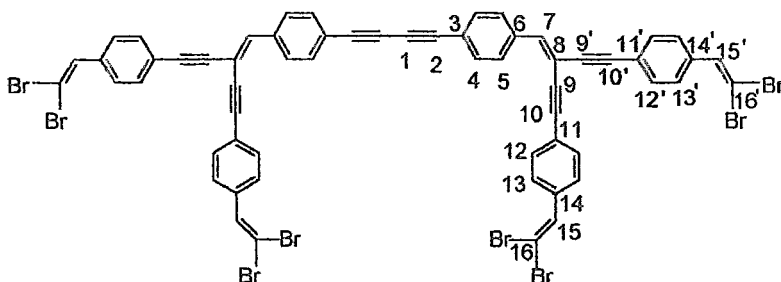
IR (cm⁻¹) 2160(Vibración C≡C-C≡C), 1600 (C=C arom.), 700 (C-Br), 860(p-sustitución arom.), 530 (C=C conjugado a arom.)

RMN(CDCI₃) ¹H (δ(ppm)) 7.9(d. 4H, J_o=9Hz, H₅), 7.6-7.50(m. 20H, arom.), 7.49 y 7.48(2s. 4H, H₁₅, H_{15'}), 7.15(s. 2H, H₇).

¹³C 142.32(C₇), 136.47(C₈), 136.19(C₁₅, C_{15'}), 135.45(C₁₄, C_{14'}), 136.1, 132.56, 131.71, 128.99, 128.53, 128.41(C₄, C₅, C₁₂, C_{12'}, C₁₃, C_{13'}), 122.91, 122.67(C₁₁, C_{11'}), 122.37(C₃), 104.5(C₈), 95.4, 91.0, 90.67, 90.26, 89.21, 87.94(C₉, C₉, C₁₀, C_{10'}, C₁₆, C_{16'}), 82.67(C₂), 76.0(C₁).

Análisis elemental: (C₆₀H₃₀Br₈):

%Br calculado	%Br observado
46.0	44.3



(7)

β,β-Di(4'-formilfeniletinil)-4-etinilestireno; (8).

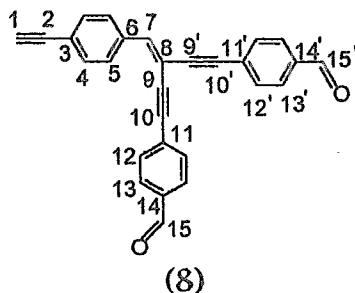
En 400 mL de MeOH/C₆H₆ se disolvieron 5g (10.96mmol) del compuesto (4) calentando a reflujo. Posteriormente se dejó enfriar a TA para añadir 0.3g de K₂CO₃ (disolución café-rojiza). Después de 2 horas de reacción se observa precipitado abundante. Se adicionó 1 mL de HCl concentrado, se evaporó el disolvente a vacío y el producto crudo se pasó por sílica gel eluyendo con benceno.

Rendimiento: 87% (Sólido café-amarillo, p.f. 155-157 °C)

IR (cm⁻¹) 3250(=C-H), 2840(C-H,ald.), 2200(C≡C), 2100(C≡CH), 1697(C=O, ald.), 1600(C=C arom), 820(C-H de olef. fuera del plano), 530(C=C conjugado a arom.)

RMN(CDCI₃) ¹H(δ(ppm)) 10.04 y 10.03(2s. 2H, H₁₅,H_{15'}), 7.90(d. 2H, J_o=8.4Hz, H₅), 7.88, 7.87(2d. 4H, J_o=8.4Hz y J_o=7.8Hz, H₁₃, H_{13'}), 7.687, 7.682(2d. 4H, J_o=8.4Hz y J_o=7.8Hz, H₁₂, H_{12'}), 7.537(d. 2H, J=8.4Hz, H₄), 7.24(s. 1H, H₇), 3.20(s. 1H, H₁).

¹³C 191.2(C₁₅, C_{15'}), 144.3(C₇), 136-133.10(C₆, C₁₁,C_{11'}, C₁₄, C_{14'}), 132.28-129.1(C₄, C₅, C₁₂, C_{12'}, C₁₃, C_{13'}), 123.54(C₃), 103.46(C₈), 97.20, 92.50, 90.10, 88.40(C₉, C_{9'}, C₁₀, C_{10'}), 83.3(C₂), 79.3(C₁).



β,β-Bis(β',β'-di(4''-formilfeniletinil)estiril-4'-etinil)-4-(trimetilsilil) etinilestireno (9).

A) 2.7g (3.51mmol) del compuesto (5), 0.1g de PPh₃, 0.03g de CuI y 0.04g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ se disolvieron en 200 mL de Et₃N/ Piridina (1:1) bajo atm. de N₂ y agitación. Se adicionó 1.83g (14.04mmol) de 4-etinilbenzaldehido a la disolución y se calentó a reflujo. La reacción se verificó por c.c.f. Después de aproximadamente 5 horas se adicionaron 3 mL de HCl concentrado a la mezcla de reacción, vertiéndola posteriormente en 300mL de agua obteniéndose un sólido café nada cristalino que se filtró y lavó con agua. El producto crudo, poco soluble en disolventes comunes, se solubilizó casi totalmente en aprox. 600mL de *p*-dioxano caliente. Se añadió sílica gel y se evaporó el disolvente a vacío. Posteriormente se llevó a cabo la purificación vía cromatografía en columna (eluyente: hexano/benceno 2:1 y benceno solo).

Rendimiento: 7.33% . (Sólido café; p.f. 135-140°C).

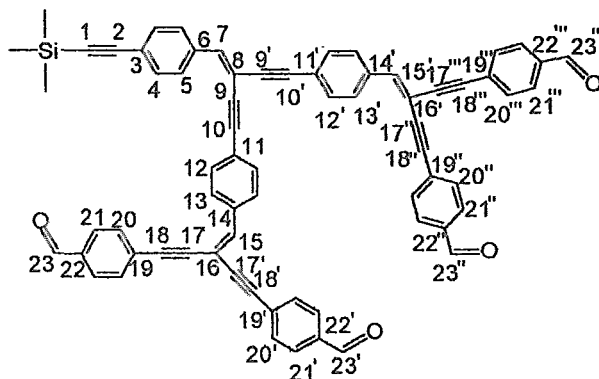
B) Se disolvieron 1.63g (4.55mmol) del compuesto (1) y 3.5g (9.11mmol) del compuesto (8) en 400 mL de Et₃N/Piridina (1:1) bajo calentamiento (solución rojiza transparente). A la disolución se adicionó 0.034g de PPh₃, 0.01g de CuI y 0.014g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ bajo atm. inerte (N₂) y agitación. Después de 5 minutos de reacción comienza a aparecer precipitado. Luego de 3 horas se dió por terminada la reacción. Se evaporó el disolvente a vacío casi a sequedad y se adicionaron 200 mL de agua / 30 mL de HCl conc. obteniéndose un precipitado café oscuro (3.918g de producto crudo). Se llevó a cabo la purificación vía cromatografía en columna (sobre silica gel) empleando *p*-dioxano como disolvente y hexano/C₆H₆ (1:4) como eluyente para así obtener el producto puro.

Rendimiento: 14% (Sólido amarillo mostaza, p.f. 130-132°C).

IR (cm⁻¹) 2960(C-H alif.), 2840(C-H ald.), 2150(Si-C≡C), 1700(C=O ald), 1600(C=C arom), 810(C-H de olef. fuera del plano), 510(C=C conjugado).

RMN (CDCl₃) ¹H(δ(ppm)) 10.05-10.03(m. 4H, H₂₃, H_{23'}, H_{23''}, H_{23'''}), 7.91(d. 6H, J_o=8.4Hz, H₅, H₁₃, H_{13'}), 7.88(d. 8H, J_o=8.4Hz, H₂₁, H_{21'}, H_{21''}, H_{21'''}), 7.68(d. 8H, J_o=8.1Hz, H₂₀, H_{20'}, H_{20''}, H_{20'''}), 7.55(d. 2H, J_o=8.4Hz, H₄), 7.47-7.40(m. 4H, H₁₂, H_{12'}), 0.24(s. 9H, SiMe₃).

¹³C 191.45-191.26(C₂₃, C_{23'}, C_{23''}, C_{23'''}), 144.18(C₇, C₁₅, C_{15'}), 136.41-121.67(C₃, C₆, C₁₁, C_{11'}, C₁₄, C_{14'}, C₁₉, C_{19'}, C_{19''}, C_{19'''}, C₂₂, C_{22'}, C_{22''}, C_{22'''}), 133.25-129.29(C₄, C₅, C₁₂, C_{12'}, C₁₃, C_{13'}, C₂₀, C_{20'}, C_{20''}, C_{20'''}, C₂₁, C_{21'}, C_{21''}, C_{21'''}), 104.42(C₂), 92.49(C₁), 103.8-82.31(C₈, C₉, C_{9'}, C₁₀, C_{10'}, C₁₆, C_{16'}, C₁₇, C_{17'}, C_{17''}, C_{17'''}, C₁₈, C_{18'}, C_{18''}, C_{18'''}).



(9)

β,β -Bis(β',β' -di(4''-formilfeniletinil)estiril-4'-etinil)-4-etinilestireno;
(10).

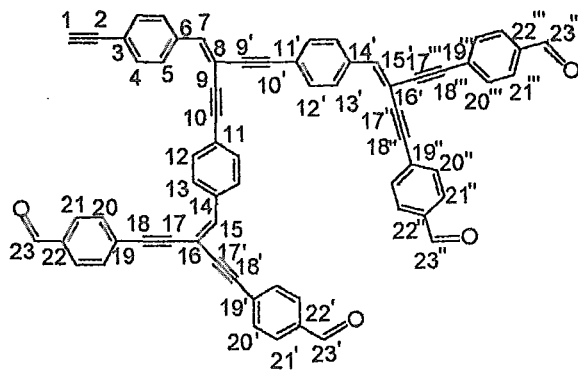
0.3g (0.311mmol) del compuesto (9) se disolvieron en 300mL de MeOH/C₆H₆ (1:1) bajo calentamiento y agitación. Se adicionaron 0.35g de K₂CO₃ y se dejó bajo agitación por 20 horas a T A. Posteriormente se evaporó el disolvente a vacío y el sólido obtenido se lavó HCl /agua y se secó en vacío.

Rendimiento: 94%

IR (cm⁻¹) 3240(C≡C-H), 2845(C-H, ald.), 2200(C≡C), 2100(C≡CH), 1700(C=O ald.), 1600(C=C arom.), 800(H-C fuera del plano C=CH).

RMN(CDCl₃) ¹H(δ(ppm)) 10.041-10.042(m. 4H, H₂₃, H_{23'}, H_{23''}, H_{23'''}), 7.89(d. 6H, J_o=8.4Hz, H₅, H₁₃, H_{13'}), 7.86(d. 8H, J_o=8.4Hz, H₂₁, H_{21'}, H_{21''}, H_{21'''}), 7.68 y 7.67(2d. 8H, J_o=8.4Hz, H₂₀, H_{20'}, H_{20''}, H_{20'''}), 7.55(d. 2H, J_o=8.4Hz, H₄), 7.5-7.45(m. 4H, H₁₂, H_{12'}), 7.26-7.24(m. 3H, H₇, H₁₅, H_{15'}), 3.2(s. 1H, H₁).

¹³C 191.23(C₂₃, C_{23'}, C_{23''}, C_{23'''}), 144.01(C₇, C₁₅, C_{15'}), 136.41-121.67(C₃, C₆, C₁₁, C_{11'}, C₁₄, C_{14'}, C₁₉, C_{19'}, C_{19''}, C_{19'''}, C₂₂, C_{22'}, C_{22''}, C_{22'''}), 133.25, 132.76, 132.39, 132.12, 129.85, 129.73, 129.29(C₄, C₅, C₁₂, C_{12'}, C₁₃, C_{13'}, C₂₀, C_{20'}, C_{20''}, C_{20'''}, C₂₁, C_{21'}, C_{21''}, C_{21'''}), 104.42(C₂), 92.49, (C₁), 103.8-82.31(C₈, C₉, C_{9'}, C₁₀, C_{10'}, C₁₆, C_{16'}, C₁₇, C_{17'}, C_{17''}, C_{17'''}, C₁₈, C_{18'}, C_{18''}, C_{18'''}).



(10)

Síntesis de Bis[β,β -di(β',β' -di(4''-formilfenil)etil)estiril-4'-etil]-4-estiril]butadiino (11).

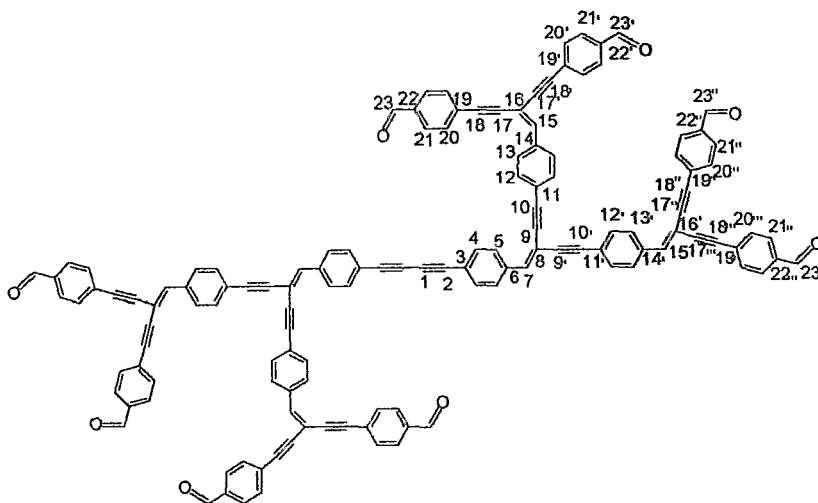
En 20 mL de N-metilpirrolidona se disolvió a T A 0.1g (0.112mmol) del compuesto (10). Se añadió 0.01g de CuCl y 1mL de TMEDA y se burbujó O₂ a través de la disolución durante 5 horas. El precipitado formado se filtró y se lavó con HCl/H₂O. Posteriormente se secó a vacío.

Rendimiento: 51% de rendimiento. (Sólido café).

IR (cm⁻¹) 2200(C=C), 1700(C=O ald.), 1600 (C=C arom.), 815(C-H fuera del plano HC=C).

Análisis elemental: (C₁₃₀H₇₀O₈):

	%C	%H
Calculado:	88.7	3.98
Observado:	87.5	3.77



(11)

**β,β -Bis(β',β' -di(β'',β'' -dibromoestiril-4''-etinil)estiril-4'-etinil)-4'-etinil)-4-
etinilestireno; (12).**

A una solución de CBr_4 (0.512g, 1.54mmol) y PPh_3 (0.809g, 3.08mmol) en CH_2Cl_2 (40 mL) se adicionó, bajo atm. inerte, 0.248g (0.257mmol) del compuesto (9). Luego de 8 horas de agitación a TA se evaporó el disolvente. Se realizaron extracciones con hexano caliente.

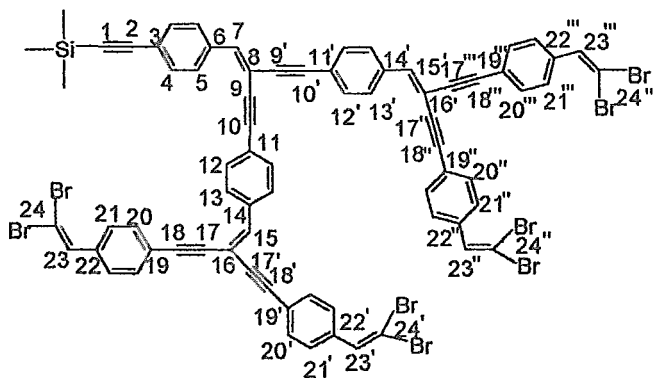
Posteriormente se evaporó el disolvente y el residuo fué purificado mediante cromatografía en columna sobre silica gel (eluyente: benceno-hexano).

Rendimiento: 6%.

IR (cm^{-1}) 2200($\text{C}\equiv\text{C}$), 2150($\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$), 1598 ($\text{C}=\text{C}$ arom.), 840($\text{C}-\text{H}$ olef. fuera del plano y también p-sustitución arom.), 700 ($\text{C}-\text{Br}$).

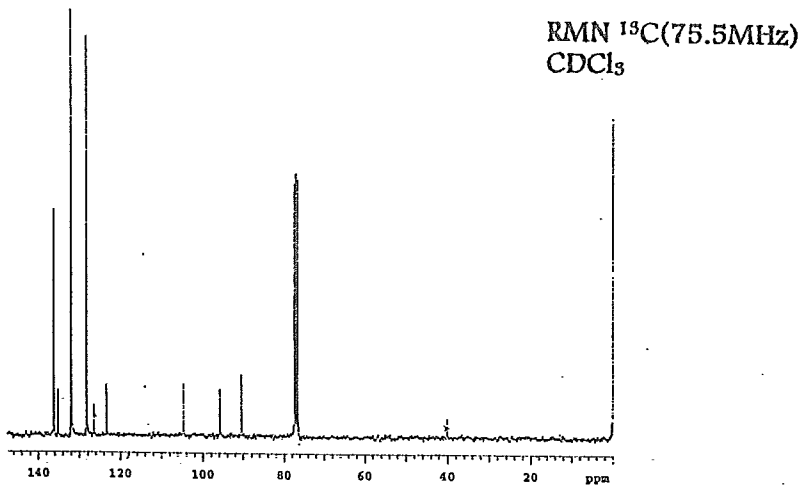
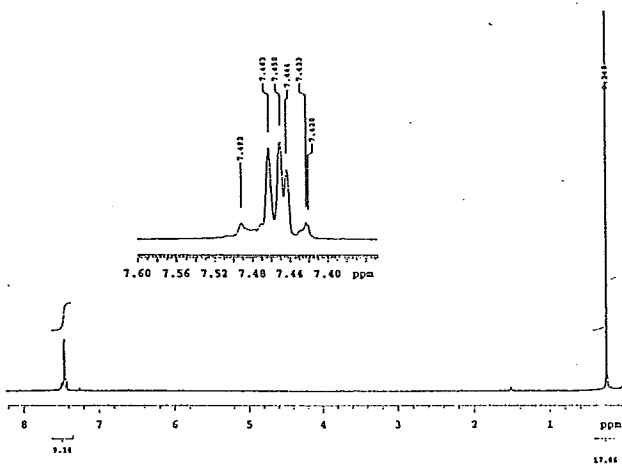
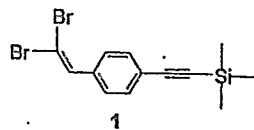
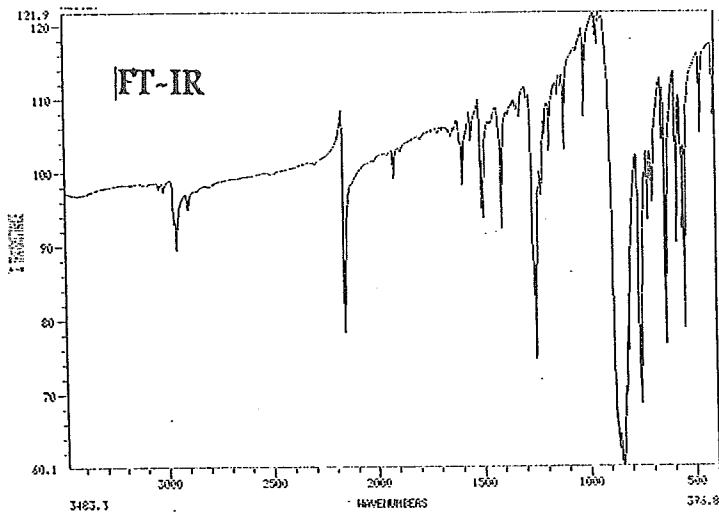
RMN(CDCl_3) ^1H (δ (ppm)) 7.96-7.83(m. 6H, H_5 , H_{13} , $\text{H}_{13'}$), 7.57-7.47(m. 28H arom.), 7.36-7.35(m. 4H, H_{23} , $\text{H}_{23'}$, $\text{H}_{23''}$, $\text{H}_{23'''}$), 7.17-7.15(m. 3H, H_7 , H_{15} , $\text{H}_{15'}$), 0.26(s. 9H, SiMe_3).

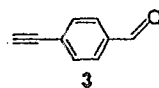
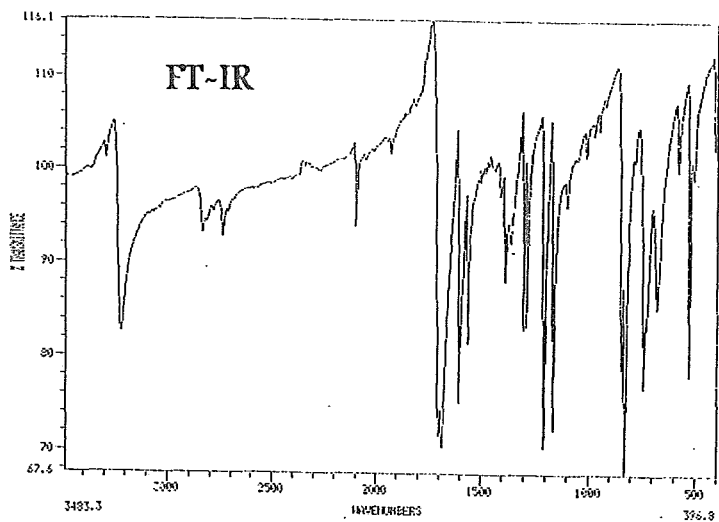
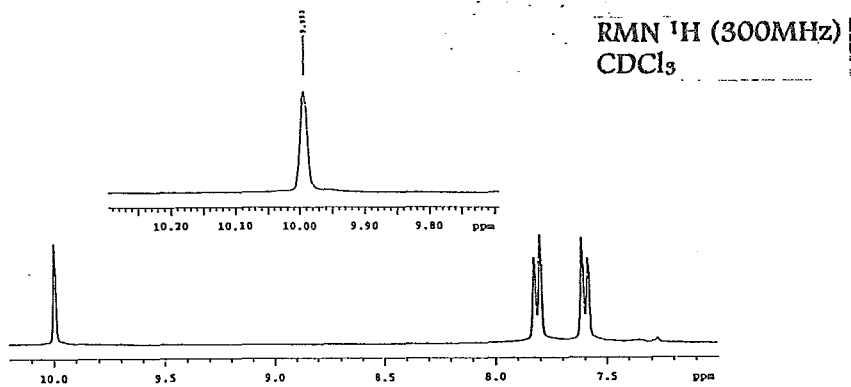
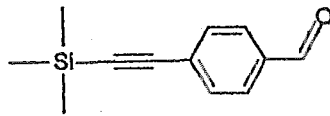
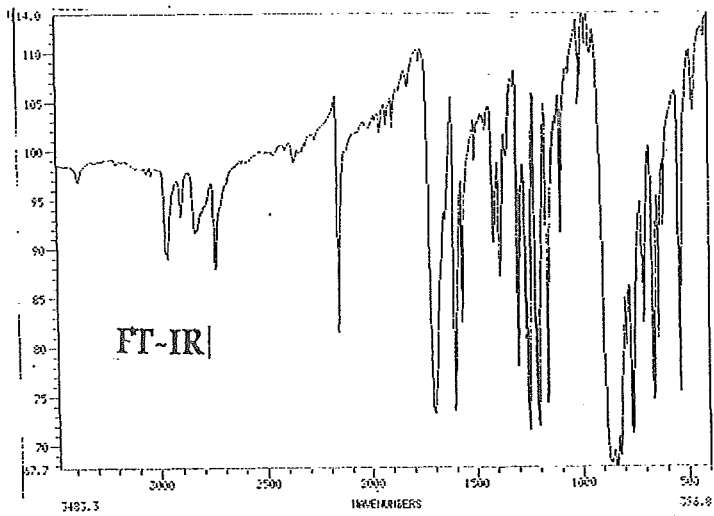
^{13}C 142.5-142(C_7 , C_{15} , $\text{C}_{15'}$), 136.2-135.7(C_6 , C_{14} , $\text{C}_{14'}$, C_{22} , $\text{C}_{22'}$, $\text{C}_{22''}$, $\text{C}_{22'''}$, C_{23} , $\text{C}_{23'}$, $\text{C}_{23''}$, $\text{C}_{23'''}$), 132.3-127.9(C_4 , C_5 , C_{12} , $\text{C}_{12'}$, C_{13} , $\text{C}_{13'}$, C_{20} , $\text{C}_{20'}$, $\text{C}_{20''}$, $\text{C}_{20'''}$, C_{21} , $\text{C}_{21'}$, $\text{C}_{21''}$, $\text{C}_{21'''}$), 124-122(C_3 , C_{11} , $\text{C}_{11'}$, C_{19} , $\text{C}_{19'}$, $\text{C}_{19''}$, $\text{C}_{19'''}$), 106.5-103.9(C_2 , C_8 , C_{16} , $\text{C}_{16'}$), 95.0(C_1), 96-88(C_9 , C_8 , C_{10} , $\text{C}_{10'}$, C_{17} , $\text{C}_{17'}$, $\text{C}_{17''}$, $\text{C}_{17'''}$, C_{18} , $\text{C}_{18'}$, $\text{C}_{18''}$, $\text{C}_{18'''}$, C_{24} , $\text{C}_{24'}$, $\text{C}_{24''}$, $\text{C}_{24'''}$).

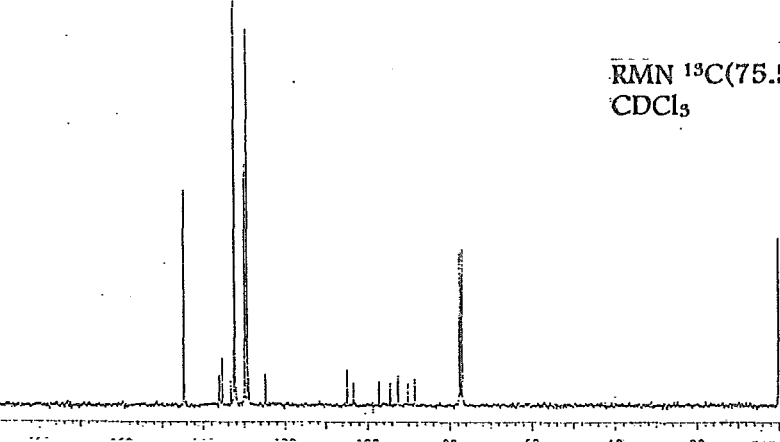
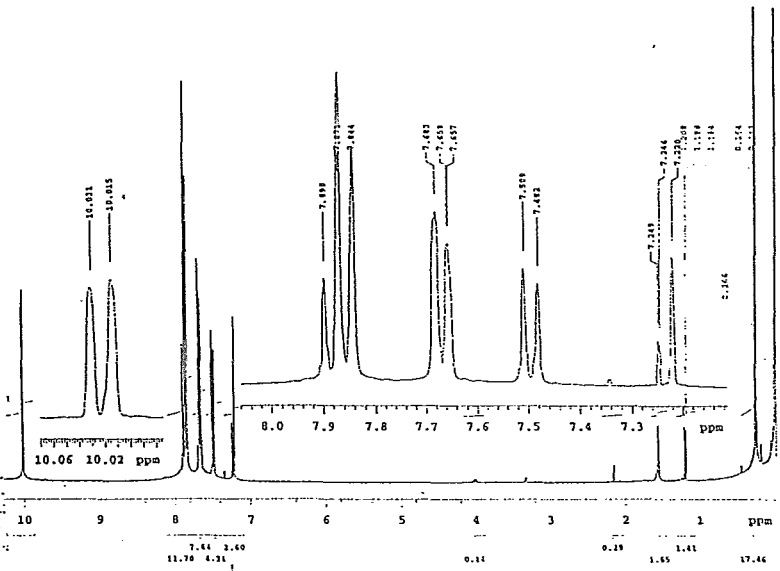
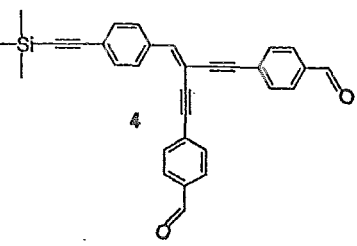
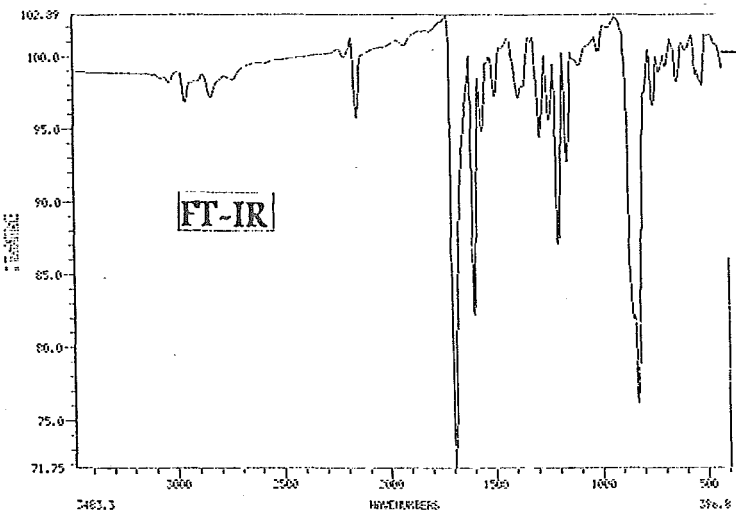


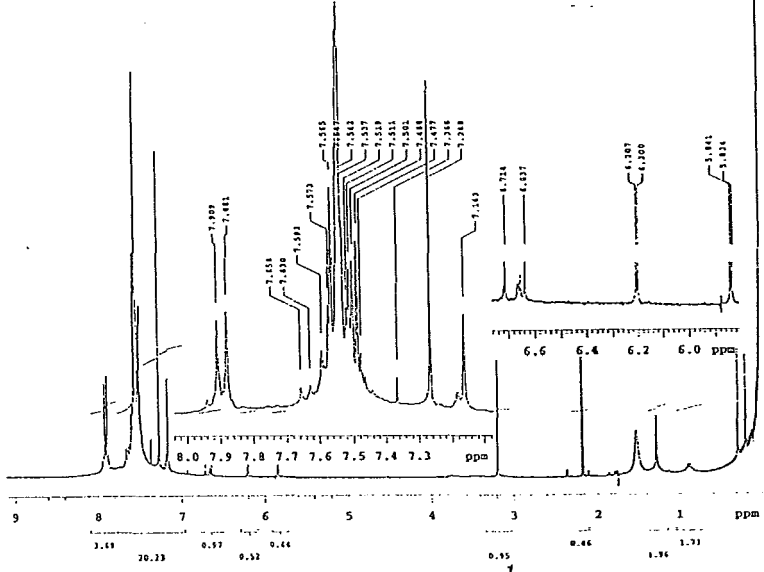
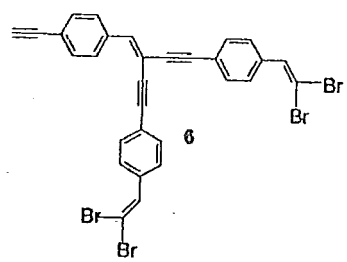
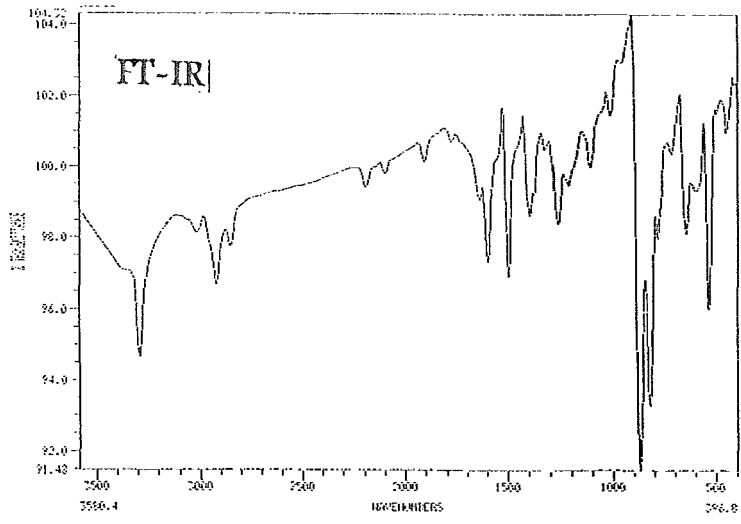
(12)

En seguida se muestran los espectros de IR, así como de RMN ^1H y ^{13}C correspondientes a cada uno de los oligómeros sintetizados.

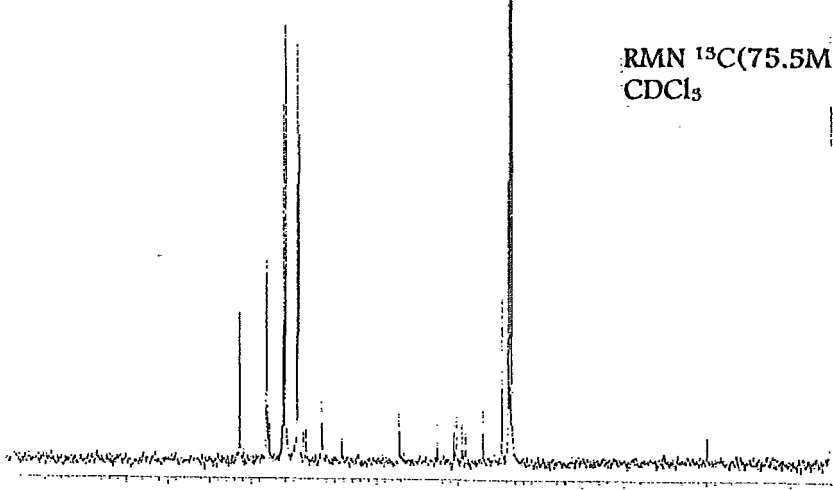




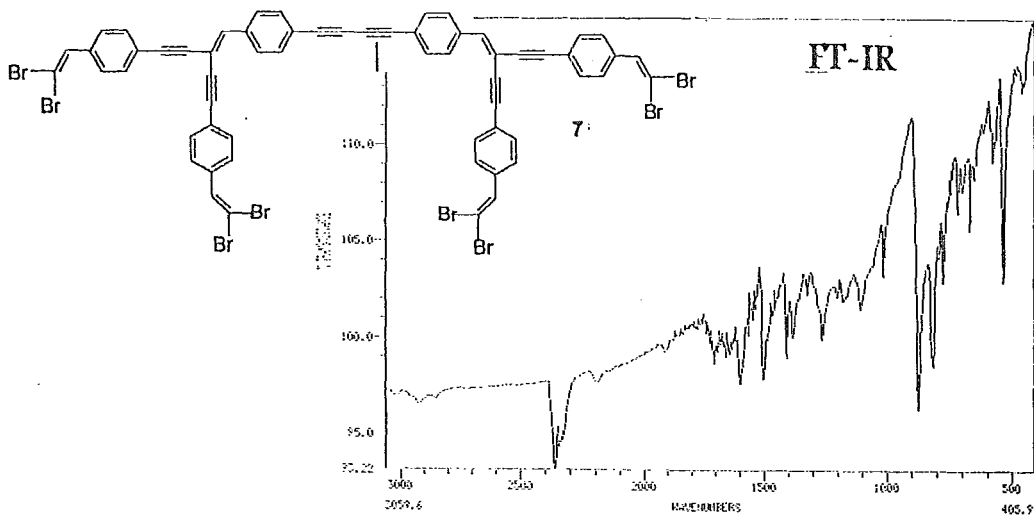




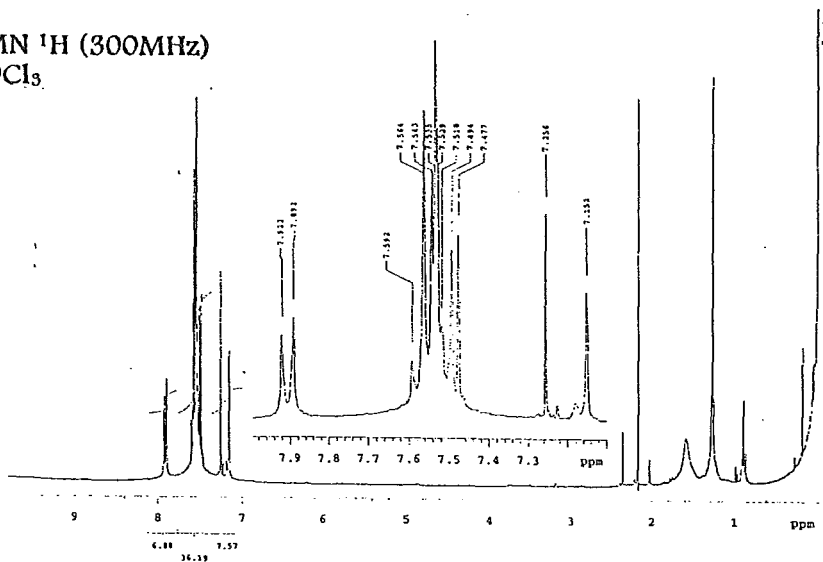
RMN ¹H (300MHz)
CDCl₃



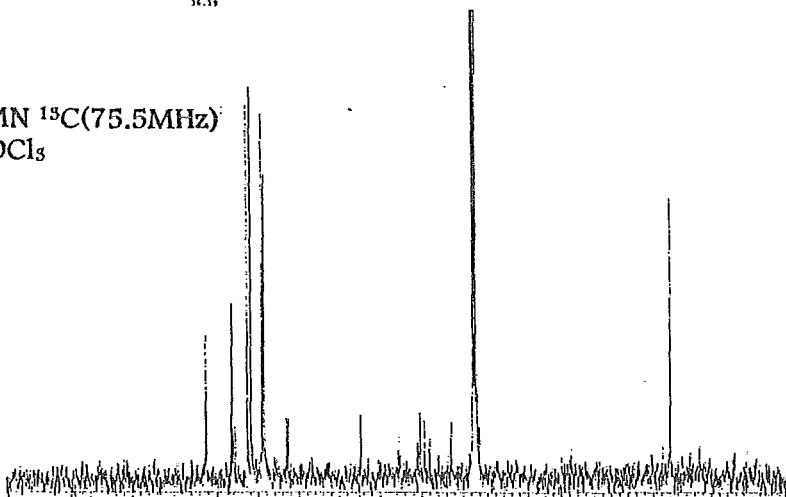
RMN ¹³C (75.5MHz)
CDCl₃

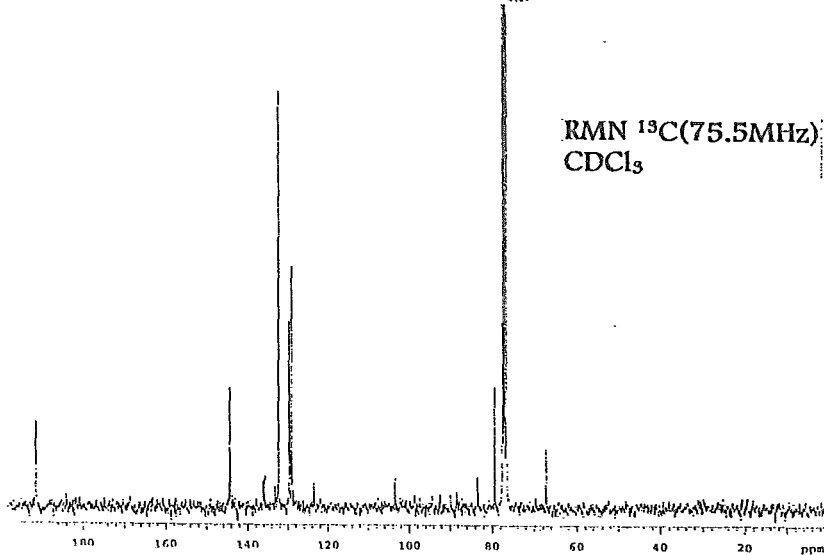
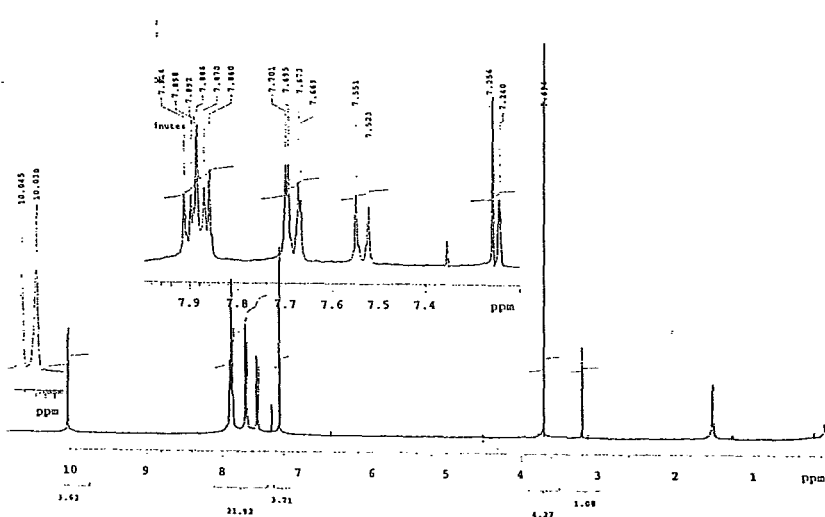
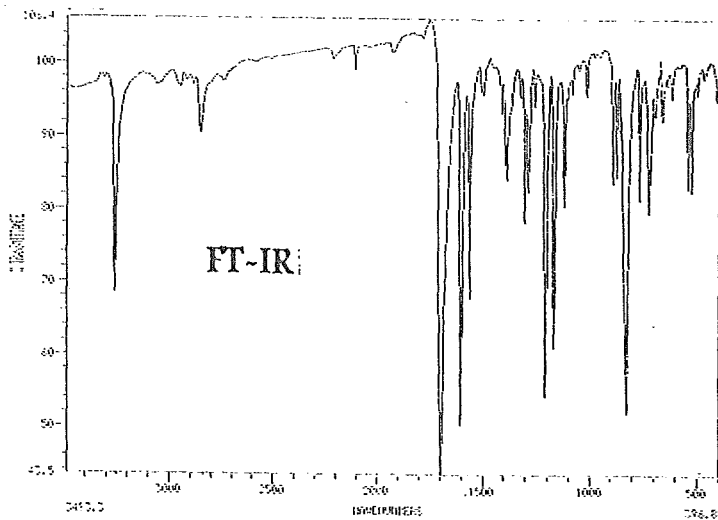
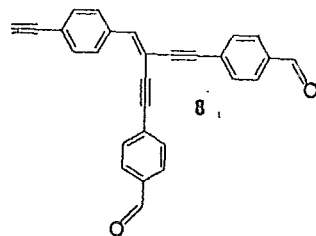


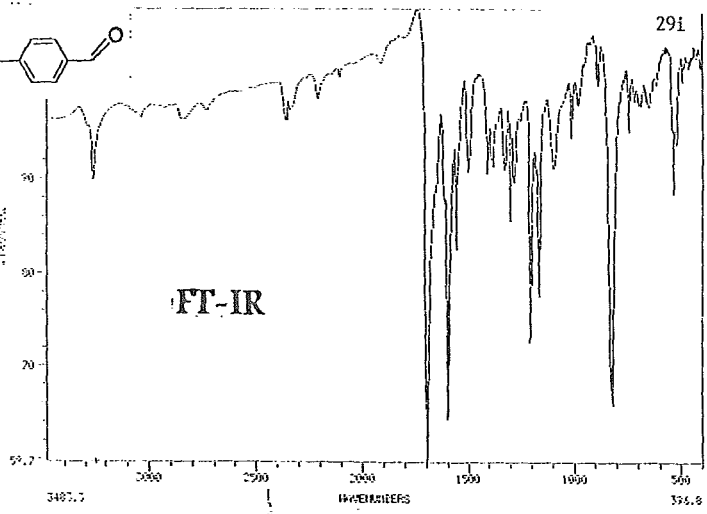
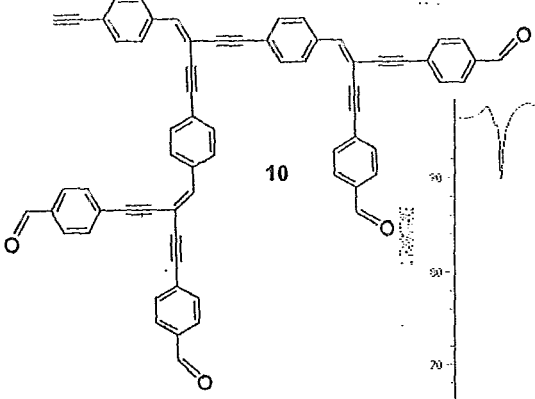
¹H RMN (300MHz)
CDCl₃



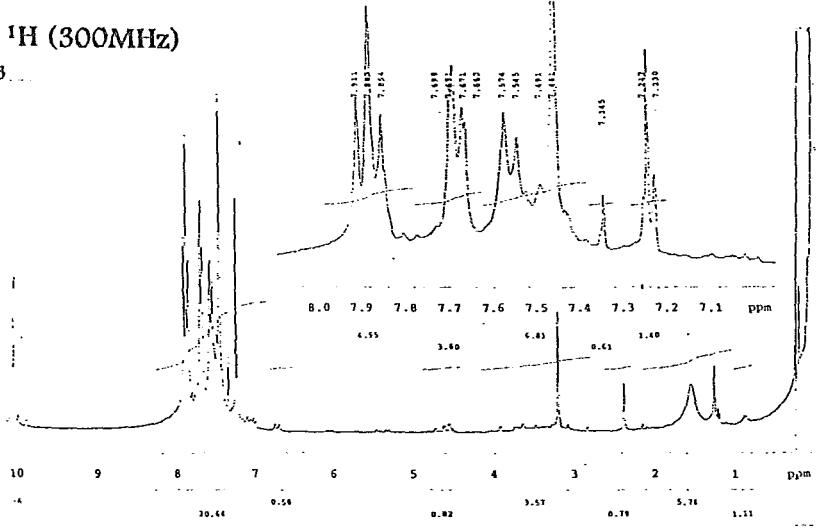
¹³C RMN (75.5MHz)
CDCl₃



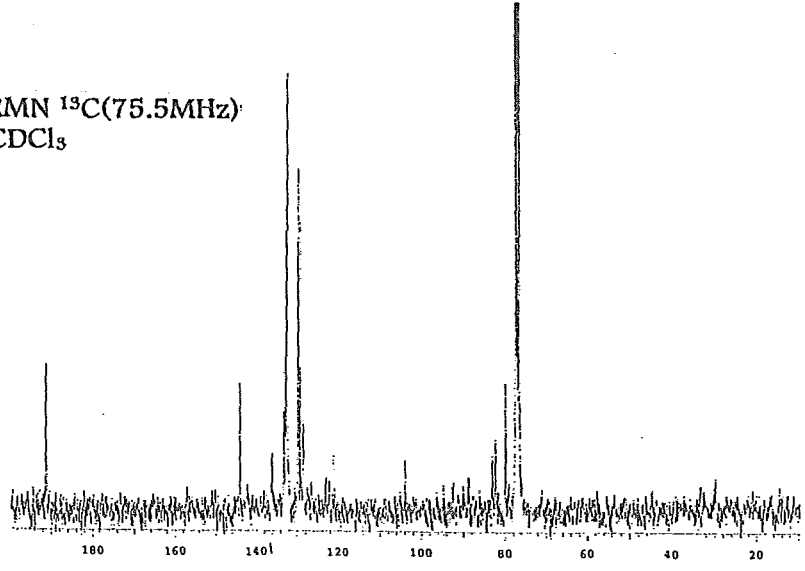




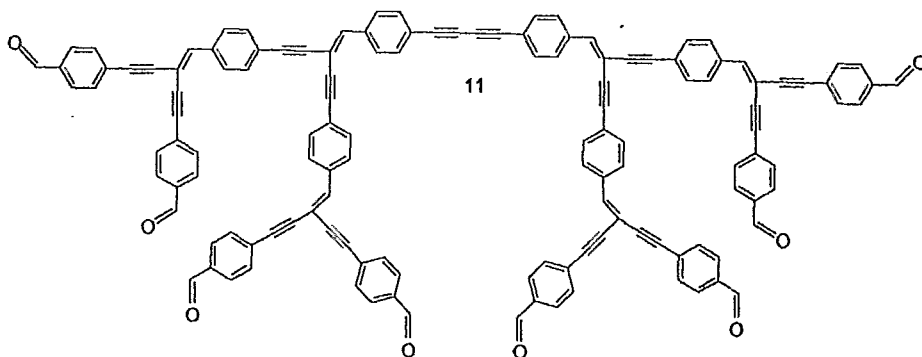
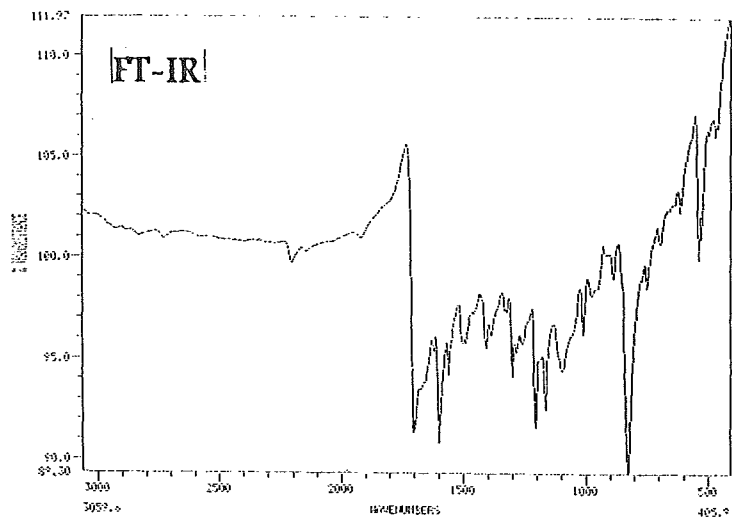
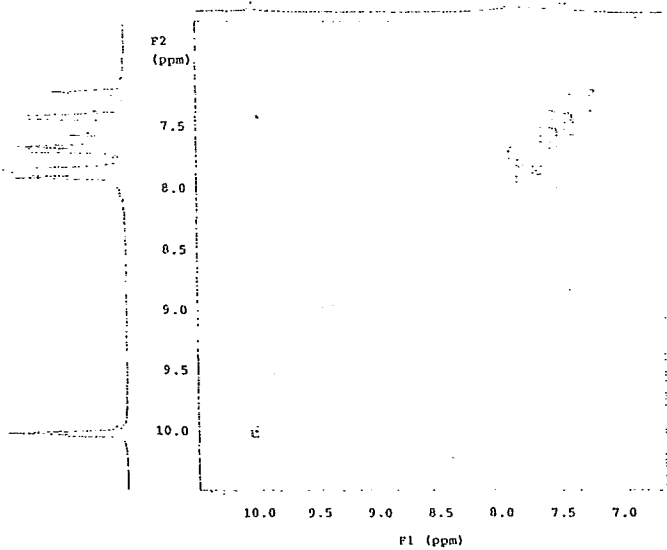
RMN ¹H (300MHz)
CDCl₃



RMN ¹³C (75.5MHz)
CDCl₃



COSY (Comp. 9)



Capítulo IV. Discusión de resultados. (primera parte)

Luego de seguir la ruta sintética antes presentada, se lograron sintetizar y caracterizar oligómeros de tipo etinilestireno con estructuras bien definidas que contienen grupos terminales tanto aldehído como β,β -dibromovinilo.

Los compuestos 2, 4 y 9 se prepararon mediante la reacción de Heck. Se observa que conforme aumenta el tamaño del dendrímero el rendimiento es notablemente menor (C_{12} (87%), C_{31} (53%), C_{69} (14%)), debido por una parte a que la reacción de Heck, al involucrar el proceso de adición oxidativa del paladio con ligantes voluminosos como lo son las trifenilfosfinas, se vuelve muy sensible a efectos estéricos que dan lugar a lo que se conoce como estequiometría controlada por impedimento estérico. Este argumento también se aplica a la reacción de Wittig, sobre todo después de la primera generación. Por otro lado, conforme se tienen generaciones mayores la solubilidad disminuye y esto dificulta la manipulación de la mezcla de reacción para los procesos posteriores de purificación.

El compuesto 9 se sintetizó de dos maneras y los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que se obtienen mejores resultados siguiendo la metodología convergente, que considera el acoplamiento de precursores previamente formados, en comparación con la aproximación divergente que consiste en manejar exceso de uno de los reactivos frente a un núcleo polifuncional. Así, La reacción del oligómero 5 con un exceso del compuesto 3 dio como producto el compuesto 9 luego de 5 horas de reacción y con un rendimiento de sólo el 7.3% mientras que mediante la reacción del compuesto 8 con el compuesto 1 (en proporción 2:1), se obtiene también el compuesto 9 pero en menor tiempo (3 horas) y con mejor rendimiento (14%).

La estructura de los oligómeros fue confirmada por IR, RMN de 1H y ^{13}C y en el caso de oligómeros bromados, también por análisis elemental.

Los espectros de IR fueron útiles sobre todo para distinguir entre grupos terminales CHO y β,β -dibromovinil y también para reconocer cuando el acetileno terminal estaba protegido o no por TMS. Algunas bandas características son las siguientes:

Tabla IV.1. Compuestos con terminación CHO.

Bandas características (cm^{-1})	C=C arom.	C=O	H-C=O
Compuesto			
2	1600	1710	2810 y 2737
3	1604	1703	2800 y 2730
4	1598	1693	2830 y 2730
8	1600	1700	2835 y 2730
9	1600	1700	2840 y 2730
10	1600	1700	2845 y 2720
11	1600	1700	2831 y 2730

Tabla IV.2. Compuestos dibromados

Bandas características (cm ⁻¹)	C=C _{arom.}	C-Br
Compuesto		
1	1591	698
5	1600	705
6	1590	705
7	1600	700
12	1598	700 (poco definida).

La desaparición de la banda en ~1700 cm⁻¹ típica del carbonilo nos permitía decidir que las reacciones de Wittig habían transcurrido.

Los compuestos 2, 4 y 9 que poseen grupos carbonilo de aldehído presentan bandas en 1710, 1693 y 1700 cm⁻¹ respectivamente. En el caso del compuesto 2, se presume mayor localización del doble enlace C=O requiriendo éste mayor energía de vibración en comparación con los otros dos casos en donde la deslocalización electrónica puede extenderse más y por ello se observa una tendencia a la disminución de la frecuencia de vibración. Comparando las frecuencias de los compuestos 4 y 9 observamos, sin embargo, que el incremento de la conjugación no tiene un efecto marcado en las frecuencias de vibración del grupo carbonilo^{40,41}.

Las bandas características de acetilenos protegidos o desprotegidos son las siguientes:

Tabla IV.3. Compuestos protegidos con TMS.

Bandas características: (cm ⁻¹)	C≡C	C≡C-Si
Compuesto		
1	2152	1250, 840
2	2156	1250, 840
4	2154	1250, 845
5	2154	1251, 830-860
9	2150	1250-1260, 840
12	2150-5	1250, 860

Tabla IV.4. Compuestos desprotegidos.

Bandas características: (cm ⁻¹)	≡C-H	C≡CH
Compuesto		
3	3310	2100
6	3290	2100
8	3250	2100
10	3240	2100

La banda en 2100 cm^{-1} característica del acetileno terminal daba cuenta de la eficiente desprotección de este grupo para posteriores acoplamientos oxidativos.

Por otro lado, por medio de RMN tanto de ^1H como de ^{13}C se pudieron asignar señales que permitieron confirmar las estructuras de los compuestos preparados. La asignación para compuestos pequeños fue útil como patrón para los compuestos superiores. Algunas observaciones se hacen a continuación:

Del espectro de RMN de ^1H del compuesto 4 se observan dos señales alrededor de 10 ppm (10.031 y 10.015) correspondientes a los hidrógenos de los aldehídos, que están separadas por 4 Hz e integran para un protón cada una.

La ausencia de un plano de simetría que bisecte el doble enlace $\text{C}_7\text{-C}_8$, conlleva a la no equivalencia de estos protones a pesar de que forman parte de grupos iguales. Aunado a esto, se suma el hecho de que el enlace formalmente sencillo $\text{C}_6\text{-C}_7$ posee una barrera rotacional que teóricamente corresponde a 5.9 Kcal/mol y que se atribuye a la deslocalización electrónica que le confiere a este enlace cierto carácter de doble enlace (el cálculo de esta barrera rotacional se describe en la parte teórica del presente trabajo). Entonces; si bien es cierto que la causa principal de la no equivalencia de los dos protones de los aldehídos es la configuración del doble enlace entre C_7 y C_8 , la cercanía o lejanía del grupo que se sostiene por el enlace $\text{C}_6\text{-C}_7$ podría contribuir también al diferente ambiente químico que rodea a los protones 15 y 15' en cuestión. Esta barrera rotacional podría ser mayor si no entrara en juego también la repulsión entre corrientes diamagnéticas propias de cada anillo bencénico. A continuación se comparan los espectros de ^1H de los compuestos 2 y 4 en donde se observa el singulete del protón del aldehído del primer caso y las dos señales en el segundo caso:⁴²

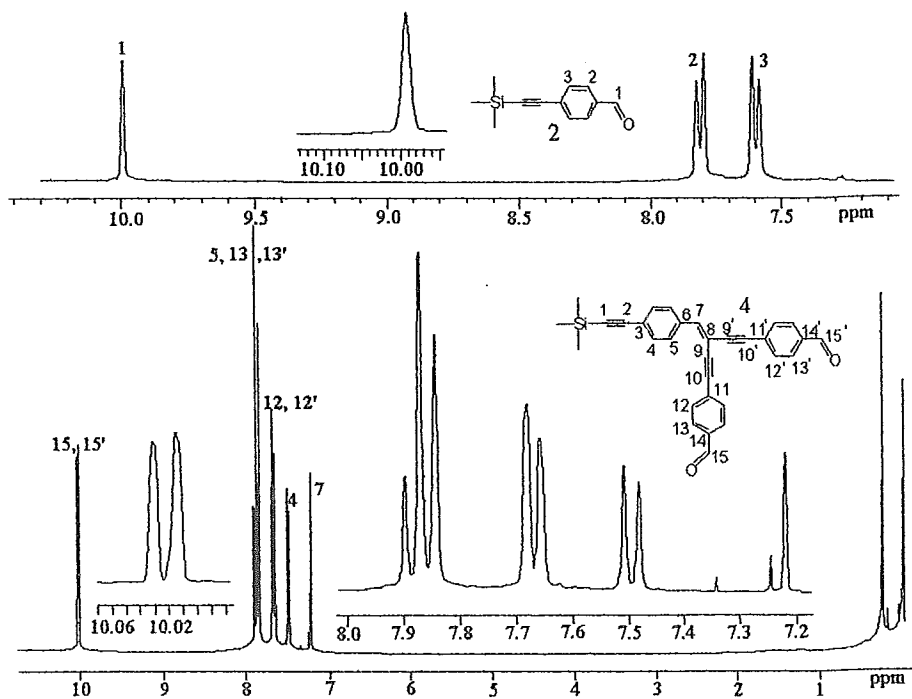


Fig. IV.1. Comparación vía RMN ¹H. Compuestos 2 y 4

La no equivalencia de los grupos aldehído se confirma en el espectro de ¹³C del compuesto 4 ya que aparecen 4 señales en 97.15, 92.52, 90.13 y 88.42 ppm correspondientes a los carbonos C⁹, C^{9'}, C¹⁰ y C^{10'} respectivamente.⁴²

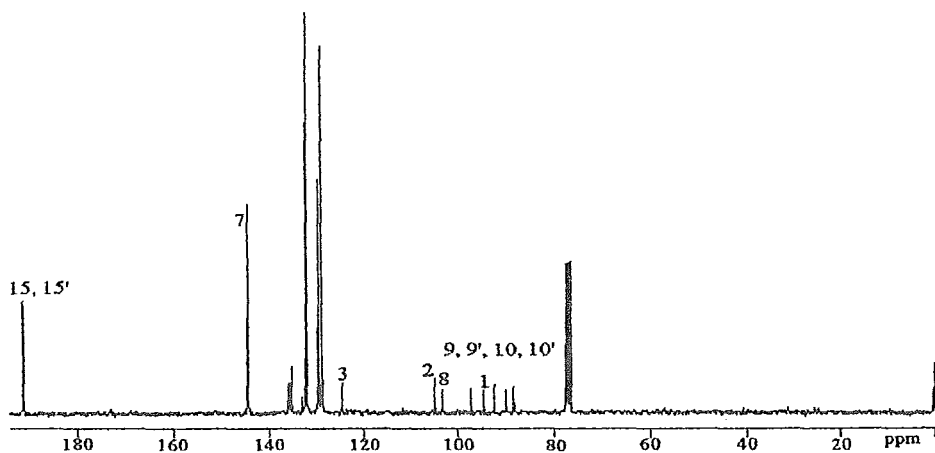


Fig. IV.2. RMN ^{13}C . Compuesto 4.

Los compuestos 1, 5 y 12 se sintetizaron via la reacción de Wittig (ver Anexo II). La primera y segunda generaciones dendriméricas están representadas por los oligómeros 5 y 12. Los rendimientos obtenidos fueron razonablemente buenos; sin embargo, en el caso del compuesto 12 (segunda generación), cuyo rendimiento fue solo del 6%, pudo ocurrir que la reacción de Wittig no se diera en todos los sitios deseados debido al impedimento estérico.

A continuación se presentan los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para los oligómeros 12 y 5:⁴²

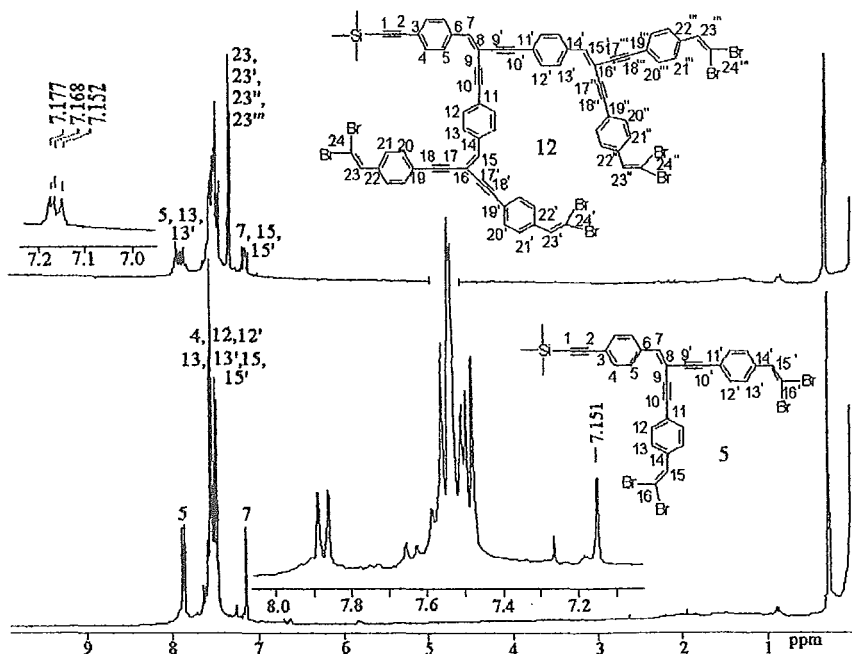


Fig. IV.3. Comparación vía RMN ^1H . Compuestos 5 y 12.

Se observan espectros similares, confirmando que se trata de estructuras similares.

Nuevamente se observa la no equivalencia entre protones; en este caso el H^7 del compuesto 5 aparece como una sola señal mientras que las señales correspondientes a los hidrógenos H^{15} y $\text{H}^{15'}$ se presentan como un pequeño multiplete y no como una señal única.

La comparación entre espectros de ^{13}C para los oligómeros 5 y 12 se presenta a continuación.⁴²

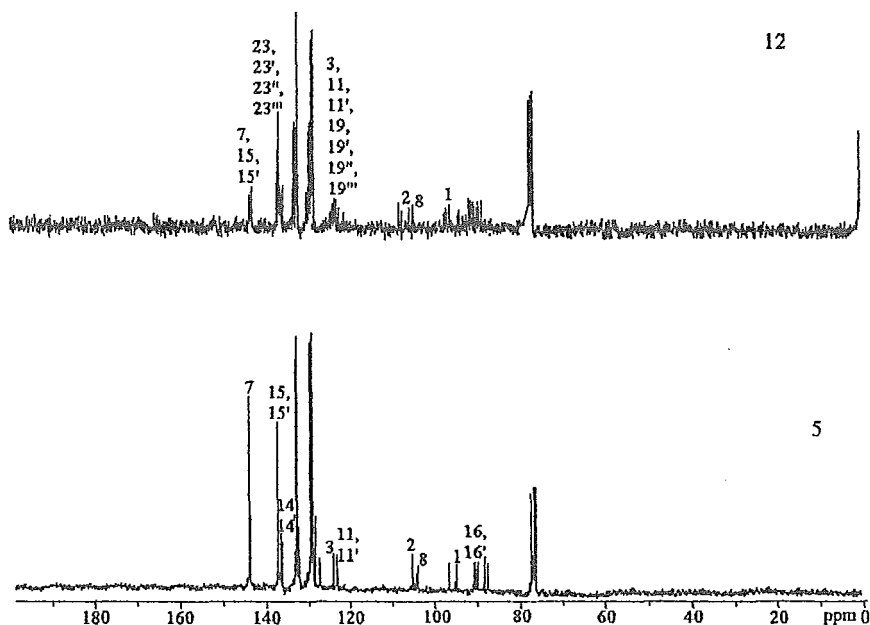


Fig. IV.4. Análisis comparativo vía RMN ^{13}C . Compuestos 5 y 12.

En cuanto a las reacciones de desprotección para preparar los compuestos 3, 6, 8 y 10, en general proceden muy bien. Como ya se mencionó antes, además de la banda alrededor de 2100 cm^{-1} en el IR correspondiente al acetileno terminal ($\text{C}\equiv\text{CH}$), la señal alrededor de 3 ppm en RMN de ^1H correspondiente al hidrógeno acetilénico también es característica de todos estos compuestos.

Los dímeros 7 ($\text{C}_{60}\text{H}_{30}\text{Br}_8$) y 11 ($\text{C}_{130}\text{H}_{70}\text{O}_8$) fueron sintetizados mediante la reacción de Glaser de acoplamiento de alquinos terminales empleando cantidades catalíticas de CuCl en presencia de una base (en este caso N,N,N',N' -tetrametiletiléndiamina) y O_2 como agente oxidante. El análisis elemental para estos dos dímeros corrobora sus estructuras.⁴²

En el siguiente capítulo se habla de las propiedades ópticas (luminiscencia) de los oligómeros sintetizados.

Capítulo V. Espectroscopia de absorción, emisión y excitación.

Estados electrónicamente excitados ^{43,44,45,46,47,48}.

La espectroscopia empleando radiación electromagnética en todas las regiones de longitudes de onda es una de las fuentes más importantes de información experimental.

La presencia de bandas de absorción en el espectro de una molécula normalmente se asocia con la presencia de grupos específicos de la misma, independientemente del resto de la molécula. A estos grupos moleculares que determinan una banda de absorción electrónica se les conoce como **cromóforos**. Un pico de absorción en la región de UV ó VIS (400 a 700 nm) es el resultado de la promoción de un electrón en un orbital (normalmente en estado basal) a otro orbital más alto en energía. La cantidad de energía requerida para esta transición dependerá principalmente de la naturaleza de los dos orbitales involucrados.

Los espectros de compuestos orgánicos en las regiones UV-VIS involucran electrones de valencia ó bien, electrones de no enlace localizados en átomos específicos como O, N, S ó X (electrones tipo "n").

La siguiente figura muestra el tipo de transiciones y su nivel energético:

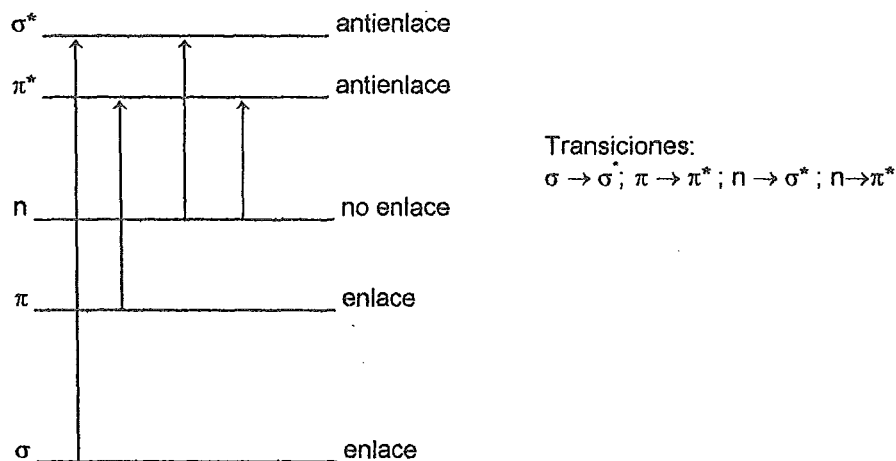


Fig. V.1. Transiciones electrónicas.

Transiciones $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

Este tipo de transiciones es común sobre todo cuando están presentes moléculas insaturadas. La energía requerida para estos procesos es tal que las bandas de absorción aparecen a longitudes de onda mayores a 200 nm. Una diferencia importante entre estas dos transiciones es el efecto de la polaridad del disolvente sobre las longitudes de onda de las bandas. Los picos provenientes de una transición $n \rightarrow \pi^*$ generalmente se desplazan hacia λ 's más cortas conforme la polaridad del disolvente se incrementa (desplazamiento ipsocrómico). Por otro lado, algunas veces se observa la tendencia inversa (es decir, desplazamiento batocrómico) para las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

En cuanto a efectos de conjugación, en general ocurren desplazamientos batocrómicos de las bandas de absorción. El efecto de la conjugación es bajar la energía del orbital π^* y es por eso que las longitudes de onda de ambas transiciones se desplazan.

Una vez que ocurre el proceso de absorción de luz y la subsecuente formación de especies electrónicamente excitadas, pueden ocurrir varios eventos.

Uno de ellos es la degradación térmica de la energía de excitación que se traduce en vibración, rotación y traslación de las moléculas vecinas y otra posibilidad es que la molécula excitada regrese a su estado basal emitiendo un fotón (decaimiento radiante).

Si una molécula excitada por absorción de radiación regresa a su estado electrónico basal con emisión de radiación, se dice que luminesce y la radiación emitida se conoce como luminiscencia.

Se han identificado dos mecanismos de luminiscencia: fluorescencia y fosforescencia.

En la fluorescencia la radiación emitida cesa una vez que se retira la fuente de excitación; pero en el caso de la fosforescencia, ésta persiste por períodos largos de tiempo (del orden de minutos). Esta diferencia en comportamiento sugiere que la fluorescencia es una conversión inmediata de la luz absorbida en energía re-emitida y en la fosforescencia, la energía se almacena en algún tipo de reservorio del cual decae lentamente.

Singuletes y tripletes. "Transiciones prohibidas" ³⁹

Cuando una molécula de capa cerrada se somete a algún tipo de estímulo y ocurre una excitación, el par de electrones que compartían el orbital se desaparean y, en principio, el electrón promovido puede tener el mismo espín ó espín opuesto en relación a su estado anterior. Si los dos electrones desapareados tienen el mismo espín, entonces se tiene un **estado triplete** y cuando todos los espines están apareados se conoce como **estado singulete** (ver siguiente figura):

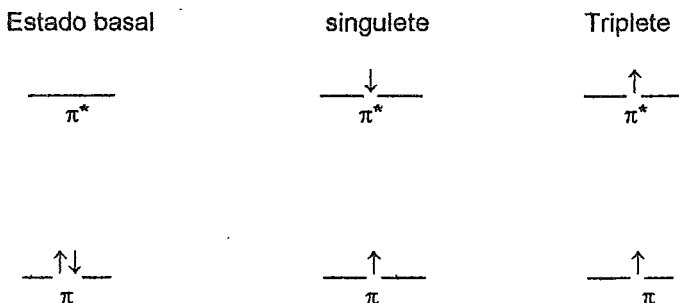


Fig. V.2. Multiplicidad: $2|S| + 1$; S = suma de espines.

Asumiendo que para moléculas de capa cerrada se parte de un estado basal singulete, pueden ocurrir en principio las transiciones $S \rightarrow S$ y $S \rightarrow T$. En muchos casos el estado triplete será de menor energía que el singulete debido a la energía de apareamiento adicional presente en este último; y, por lo tanto, se requieren energías diferentes para alcanzar estados excitados singuletes ó tripletes; y no solo eso ya que las transiciones entre niveles de energía están gobernadas por reglas de selección, las cuales establecen que ciertas transiciones son "prohibidas" (en el sentido de poco probables). Dos de las más importantes son:

1. Transiciones prohibidas por espín. Las transiciones en las que el espín de un electrón cambia, no son permitidas ya que esto involucraría un cambio en el momento angular y tal cambio violaría la ley de conservación del momento angular.

En base a lo anterior, las transiciones singulete-triplete y triplete-singulete son prohibidas mientras que las de singulete-singulete triplete-triplete son permitidas.

2. Transiciones prohibidas por simetría. Se refieren a moléculas con centro de simetría y, en tales casos, las transiciones $g \rightarrow g$ ó $u \rightarrow u$ son "prohibidas" mientras que las $g \rightarrow u$ ó $u \rightarrow g$ son permitidas. Los términos g (*gerade*) o u (*ungerade*) se refieren a la simetría de los orbitales con respecto a un centro de simetría. Un orbital *gerade* es aquél en el cual el signo o fase del orbital no cambia cuando es invertido a través de su centro de simetría. Un orbital *ungerade* cambia de signo cuando es invertido a través de su centro de simetría.

Fluorescencia.^{43,47} La secuencia de pasos involucrados es la siguiente:

La absorción inicial de luz lleva a la molécula a niveles vibracionales correspondientes a un estado superior de energía. En el estado excitado, la

molécula está sujeta a colisiones con moléculas vecinas (p.ej. de disolvente) y la energía térmica se disipa en forma de movimiento térmico de los alrededores; sin embargo, estas colisiones pueden ser insuficientes como para evitar que se produzcan diferencias importantes de energía electrónica, por lo que la molécula puede emitir espontáneamente el exceso de energía en forma de radiación y pasar así a un estado electrónico de menor energía.

El decaimiento es vertical de acuerdo al principio de Franck-Condon (que establece que la promoción de un electrón ocurre mucho más rápido que una vibración sencilla ($t_{\text{promoción}} \sim 10^{-15}$ seg. y $t_{\text{vibración}} \sim 10^{-12}$ seg.), dando lugar a una serie de líneas que forman el espectro de fluorescencia.

El mecanismo que explica que la radiación de fluorescencia tenga una frecuencia menor que la de la radiación incidente, consiste en considerar que la fluorescencia ocurre después de que parte de la energía ha sido disipada en el disolvente. El mecanismo también sugiere que la intensidad de la fluorescencia podría depender de la habilidad del disolvente para absorber la energía requerida para que la molécula pase a un estado electrónico más bajo.

De hecho se ha observado que la fluorescencia puede eliminarse seleccionando cierto disolvente (p.ej. agua) con niveles de energía vibracional muy espaciados. La fluorescencia casi siempre es resultado de transiciones del tipo: $S_1 \rightarrow S_0$ (aunque también existen casos de transiciones del tipo $S_2 \rightarrow S_0$):

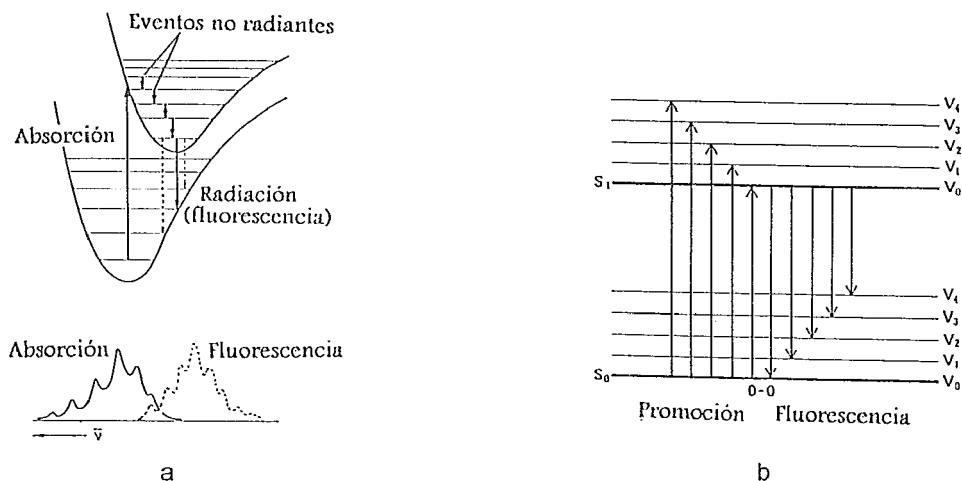


Fig. V.3. a) Secuencia de pasos que dan lugar a la fluorescencia⁴³; b) Promoción y fluorescencia entre los estados S_1 y S_0 ³⁹.

Fosforescencia. Los primeros pasos de la secuencia de eventos son iguales a lo que ocurre en la fluorescencia pero la presencia de un segundo estado excitado de la molécula juega un papel muy importante. Este otro estado excitado es un estado triplete y difiere del singulete porque los espines de dos de sus electrones

se encuentran paralelos. En el punto en que las curvas de los estados excitados se cruzan, los dos estados comparten una geometría común y esto permite que en la intersección, un estado pase al otro. El proceso no radiante mediante el cual se pasa de singulete a triplete se conoce como **cruzamiento intersistema**, ocurriendo un cambio de espín gracias al acoplamiento espín-órbita⁴⁷.

Esta interacción es un efecto relativista que podemos visualizar si imaginamos que el electrón es la Tierra y el núcleo del átomo es el Sol. Si nos situamos sobre el electrón, el núcleo aparentemente se movería alrededor de nosotros. Este movimiento aparente del núcleo produce un campo magnético que interacciona con el momento magnético (espín) intrínseco del electrón dando así la interacción espín-órbita como término extra del Hamiltoniano atómico.⁴⁶

En la teoría que no toma en cuenta la interacción espín-órbita las transiciones entre los estados singulete y triplete están prohibidas por el espín; sin embargo, cuando se considera esta interacción en el Hamiltoniano, el espín de los electrones ya no es una constante de movimiento (como lo era en el Hamiltoniano original) y los estados de la molécula ya no se pueden dividir rigurosamente en singuletes y tripletes y, en esas circunstancias las transiciones ocurren. A estas transiciones cuánticas permitidas por simetría entre estados de distinta multiplicidad ($S \rightarrow T$) se les conoce como transiciones de intercombinación. Su probabilidad es aproximadamente 10^{-6} veces menor que la de las transiciones permitidas por el espín ya que se deben a mezclas de estados de distinta multiplicidad.⁴⁸

A pesar de la baja probabilidad de estas transiciones, en ciertas condiciones experimentales (baja temperatura y un rango de barrido de longitudes de onda entre 600 y 1000 nm ó más) se pueden observar.

La probabilidad se incrementa por la presencia de átomos pesados dentro ó cerca de la molécula. Por ejemplo, el dibromonaftaleno presenta absorción $S \rightarrow T$ varios órdenes de magnitud más fuerte que el naftaleno.⁴⁷

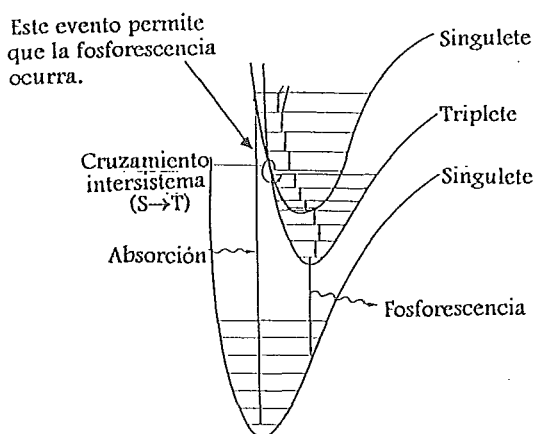


Fig. V.4. Secuencia de pasos que dan lugar a la fosforescencia.⁴³

Las energías de punto cero de las dos curvas están desplazadas debido a la excitación electrónica.

Se ha diseñado un diagrama conocido como **diagrama de Jablonski** que da cuenta de lo que pasa en moléculas en estados excitados. En este diagrama, las líneas sólidas representan procesos radiantes mientras que las líneas onduladas esquematizan los procesos no-radiantes. En este diagrama se encuentran los fenómenos de fosforescencia y fluorescencia entre otros como se muestra a continuación.⁴⁷

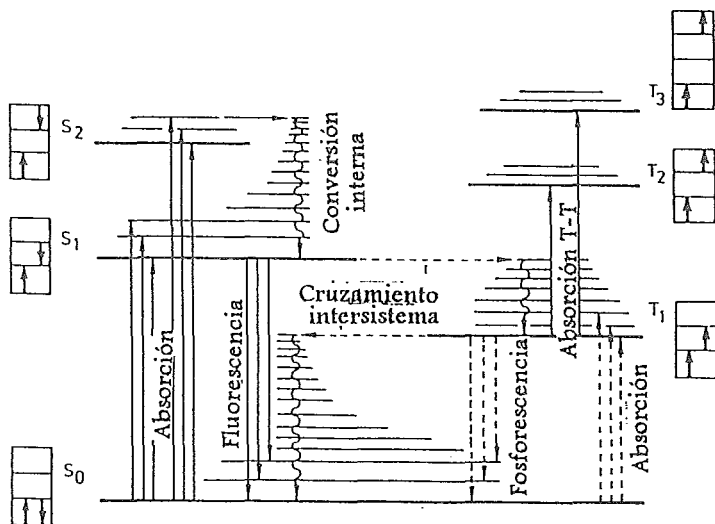


Fig. V.5. Diagrama de Jablonski.

A continuación se presentan resultados experimentales de absorción, emisión y excitación de los oligómeros preparados.

Capítulo VI. Resultados y discusión. (segunda parte).

Equipo: •Espectros de UV-VIS: Espectrofotómetro Shimadzu UV-260.
•Espectros de fotoluminiscencia: Fluorímetro Perkin-Elmer 630-10S.
Disolvente: CHCl_3

Los resultados se resumen en la siguiente tabla que contiene las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción, emisión y excitación.⁴²

Tabla VI.1 Absorción, emisión y excitación.

Compuesto	$\lambda(\text{max}), (\text{nm})$	$\lambda(\text{max}), (\text{nm})^{a)}$	$\lambda(\text{max}), (\text{nm})^{b)}$
	absorción	emisión	excitación
1	295	-	-
5	367	440	408, 440
12	383	499	465
7	409	476	392, 480
2	295	-	-
4	377	443	415, 440
11	390	478	447, 480
9	399	473	445, 475

- a) Los espectros de emisión fueron medidos a $\lambda_{\text{máx.}}=350\text{nm}$. El color de la emisión es azul intenso.
b) Los espectros de excitación se midieron a los respectivos máximos de emisión de cada compuesto.

Los compuestos 1, 5, 12 y 7 poseen grupos terminales β,β -dibromovinil mientras que los compuestos 2, 4, 11 y 9 tienen como terminales grupos formilo. En ambas series se observa un desplazamiento batocrómico en los máximos de absorción conforme aumenta el tamaño del oligómero y por lo tanto, conforme se extiende más la deslocalización electrónica; dando cuenta del menor requerimiento de energía para que ocurran las transiciones electrónicas.

Casi todos los compuestos a simple vista son de color amarillo brillante.

Comparando ambas series, observamos que los oligómeros con grupos terminales formilo muestran un ligero desplazamiento hacia el rojo en relación a los derivados dibromados, lo cual puede atribuirse a la contribución adicional del grupo carbonilo que por su naturaleza electroatrayente, tiene la capacidad de extender un poco más la conjugación. Así, por ejemplo, el compuesto 4 presenta una $\lambda_{\text{máx.}}=377\text{nm}$ mientras que su análogo dibromado (compuesto 5) muestra una $\lambda_{\text{máx.}}=367\text{nm}$.

Conforme el tamaño del oligómero aumenta, observamos bandas más anchas lo que podría significar que cada vez están involucrados mas orbitales y la combinación de transiciones posibles es mayor. El color de la emisión, cuando la hay, es azul y a la vista se ve prácticamente igual para todos los oligómeros.

Más adelante, en el estudio teórico, se discute el resultado de un cálculo de interacción de configuraciones (CI) particularmente para el compuesto 8.

Si el fenómeno de fosforescencia ocurriera en los oligómeros preparados (como lo predice el estudio teórico que se presenta más adelante), debido a su baja probabilidad de ocurrencia, sería difícilmente observable a temperatura ambiente por lo que se tendría que hacer otro tipo de experimento a baja temperatura (77K por ejemplo) para su observación. De acuerdo a la literatura,³⁹ cuando un compuesto fluoresce y también fosforece, el segundo proceso aparece a longitudes de onda mayores (menor energía) que el primero. Por lo anterior, se hizo un barrido a longitudes de onda de hasta 1000 nm; sin embargo, el equipo con el que se cuenta no permite trabajar a bajas temperaturas y, en esas condiciones no se encontraron bandas adicionales. Consideramos entonces que las transiciones observadas experimentalmente son de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ singulete-singulete.

A modo de comparación con el artículo publicado por L. Fomina et al.,³⁶ la homopolimerización directa del monómero β,β -dibromovinil estireno realizada en ese trabajo dio como resultado un polímero cuya $\lambda_{\text{máx}}$ fue de 377nm que cae justamente entre la primera y segunda generaciones de los oligómeros aquí preparados (compuestos 5 y 12).

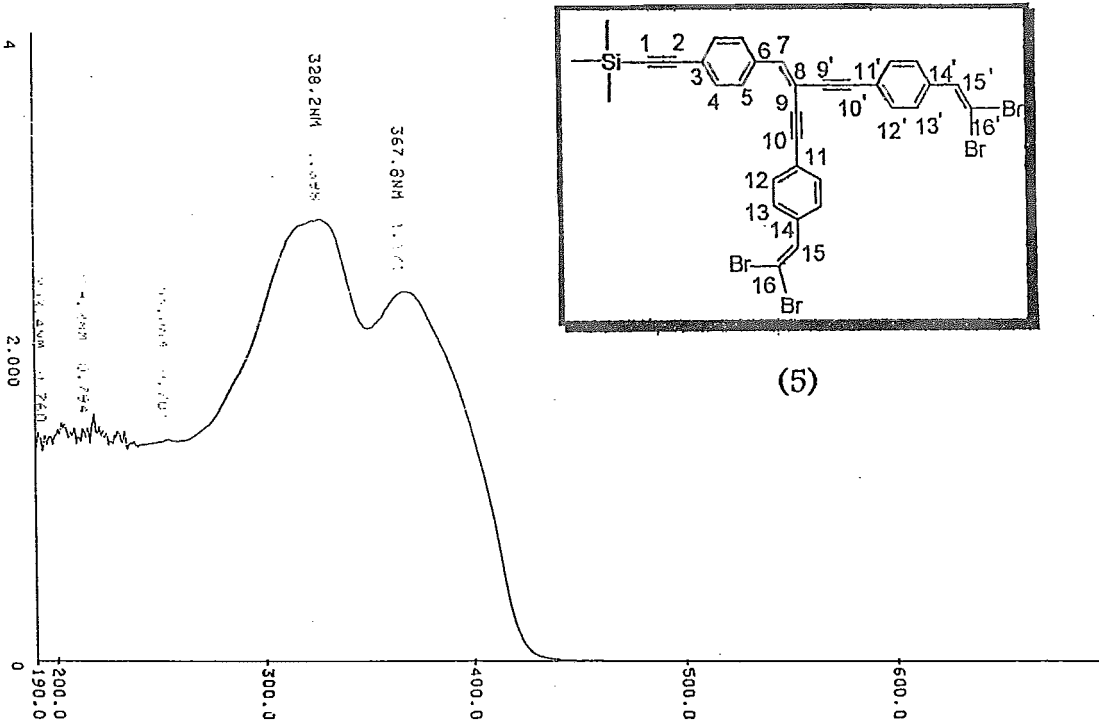
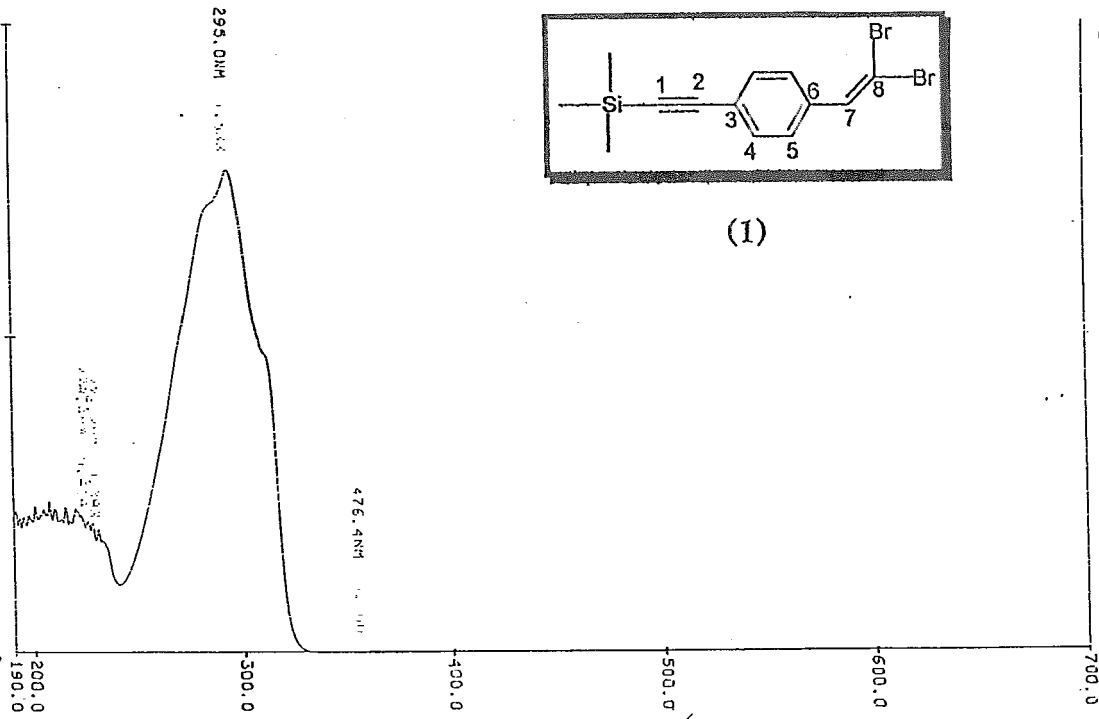
Del estudio teórico que se llevó a cabo para este polímero,³⁶ se observó que debido al impedimento estérico ocurre una torsión de los anillos bencénicos, concluyéndose en aquél artículo que la conjugación se podría ver disminuida por esa situación, aunado al hecho de que la ramificación pudiera no ser completa dando como resultado defectos estructurales que se reflejan también en la

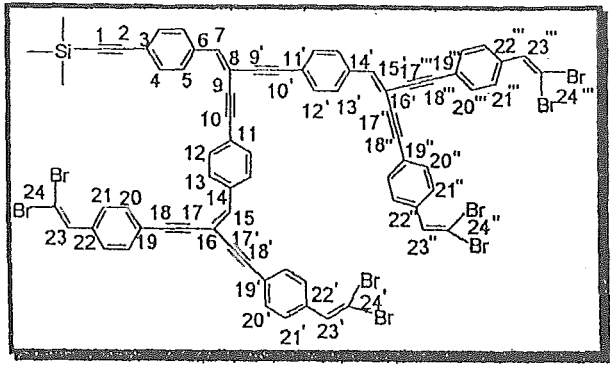
disminución de la conjugación. Tal es el caso ya que se observa una conjugación más eficiente en los oligómeros bien definidos (compuestos 12, 7, 11 y 9) a pesar del menor número de unidades dendríméricas en comparación con el polímero.

Todos los compuestos, excepto el 1 y 2, al ser excitados a una $\lambda = 350$ nm producen picos de emisión a λ 's =440-500 nm. Este tipo de emisión corresponde al fenómeno de fluorescencia ya que cesa una vez que se retira la fuente de excitación.

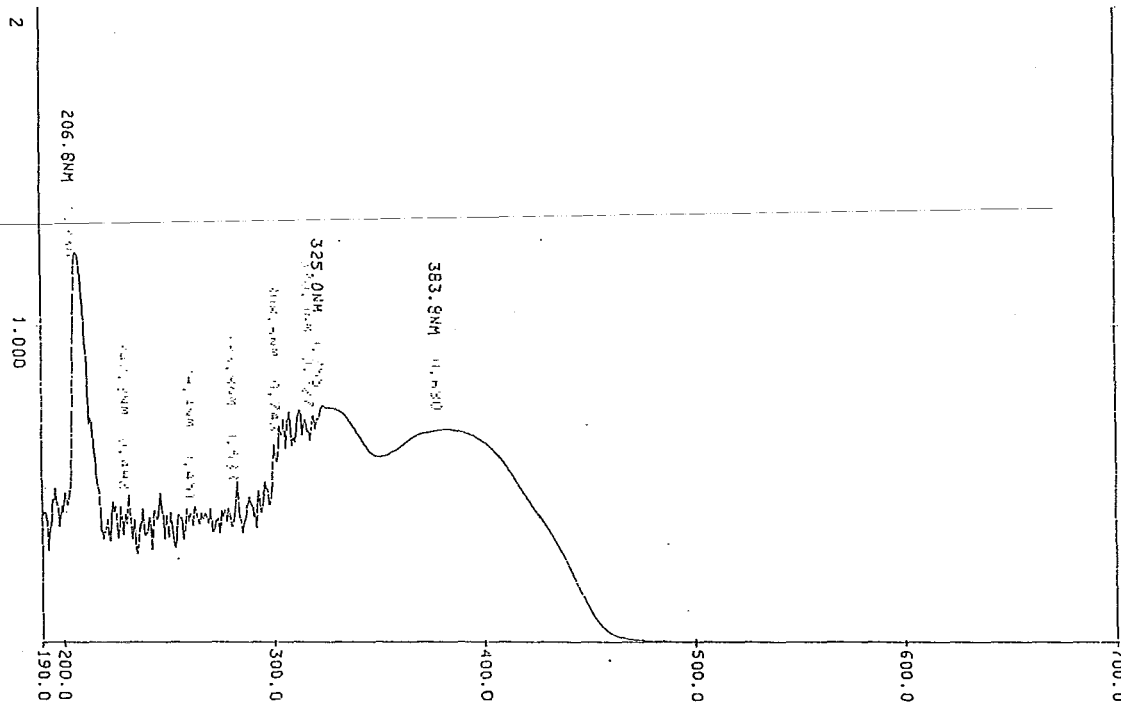
En los espectros de excitación (que se tomaron a las λ 's de emisión correspondientes a cada compuesto), se observa algo muy interesante. A excepción del compuesto 12, los demás oligómeros presentan dos picos. El primero es relativamente ancho y puede asociarse con la banda de absorción correspondiente; sin embargo, el segundo pico es más fino e intenso y prácticamente coincide en longitud de onda con el pico de emisión correspondiente y, aunque el origen de este pico todavía no es muy claro, en principio podría asociarse a un comportamiento tipo láser en el que, una vez excitada la molécula, la misma energía que emite es suficiente para autoexcitarse otra vez y así sucesivamente.

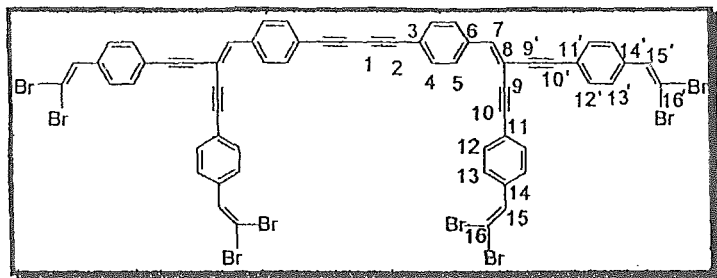
A continuación se presentan espectros de Absorción, emisión y excitación.



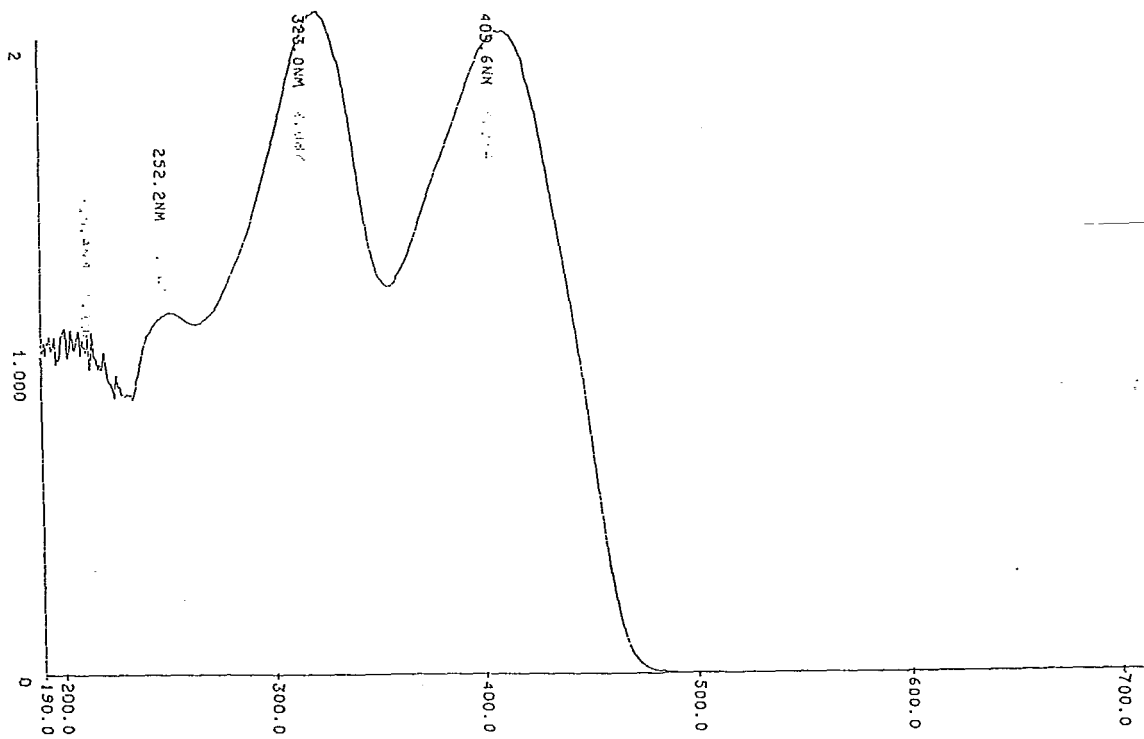


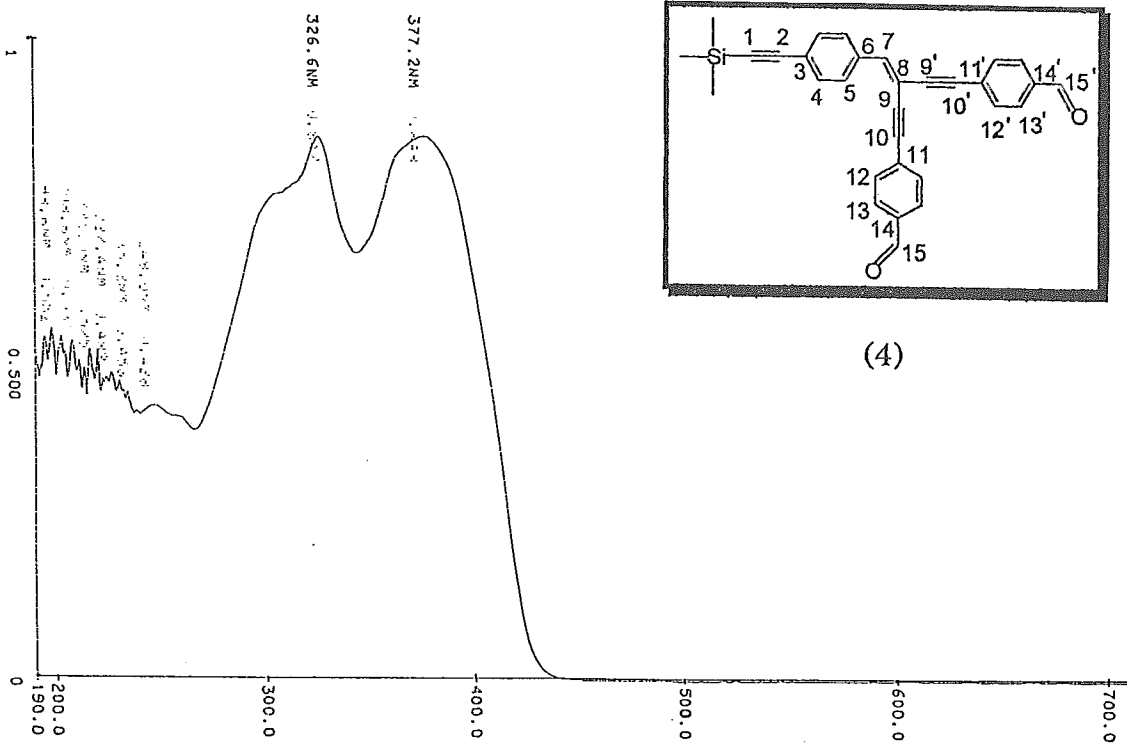
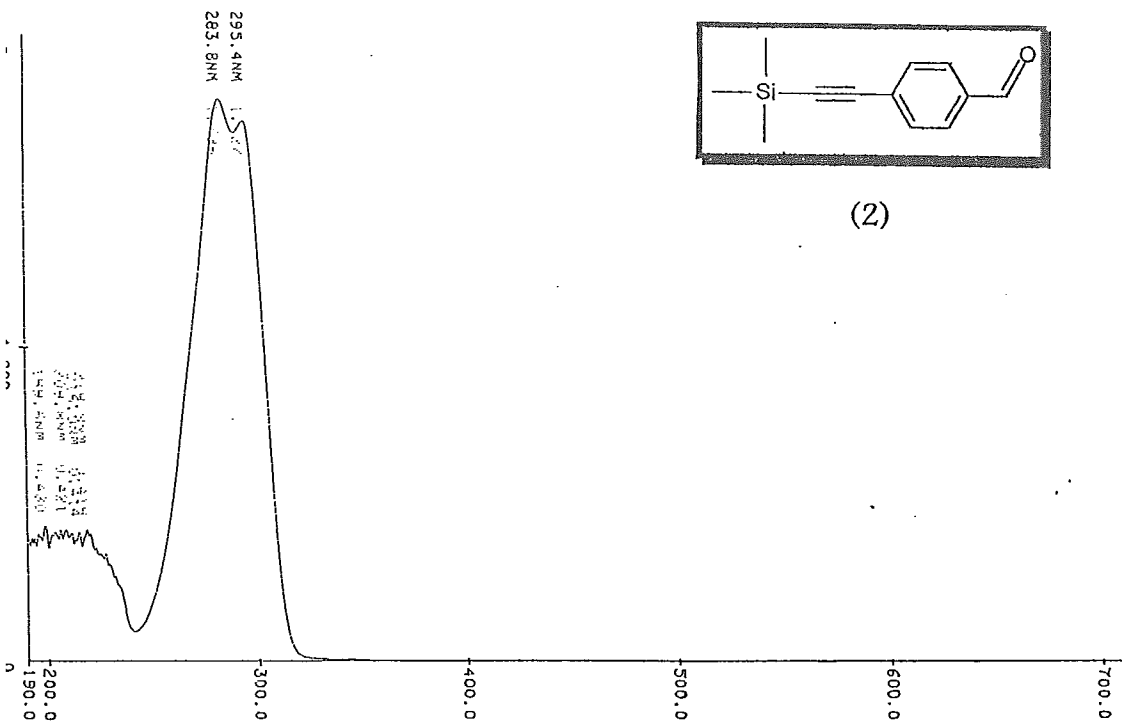
(12)

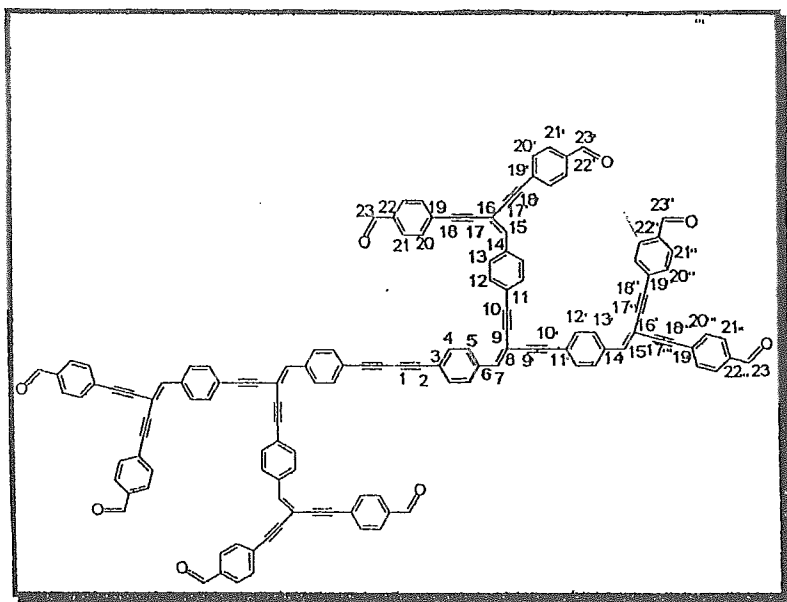




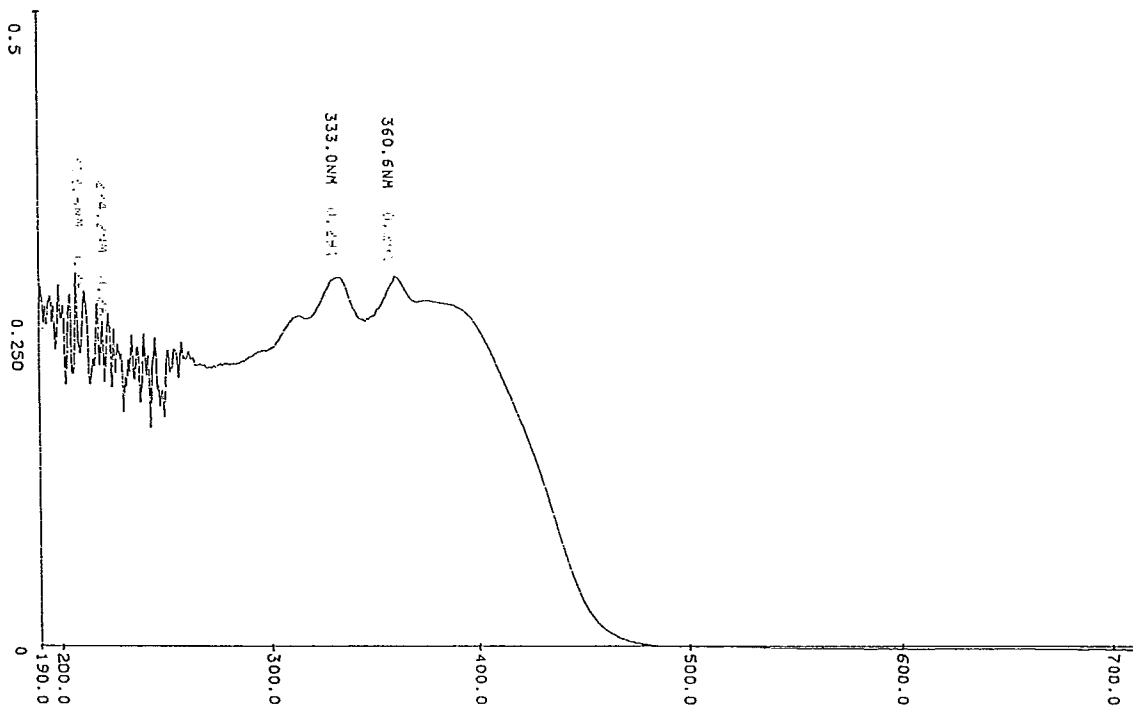
(7)

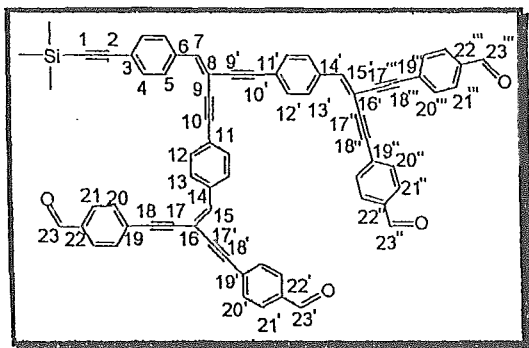




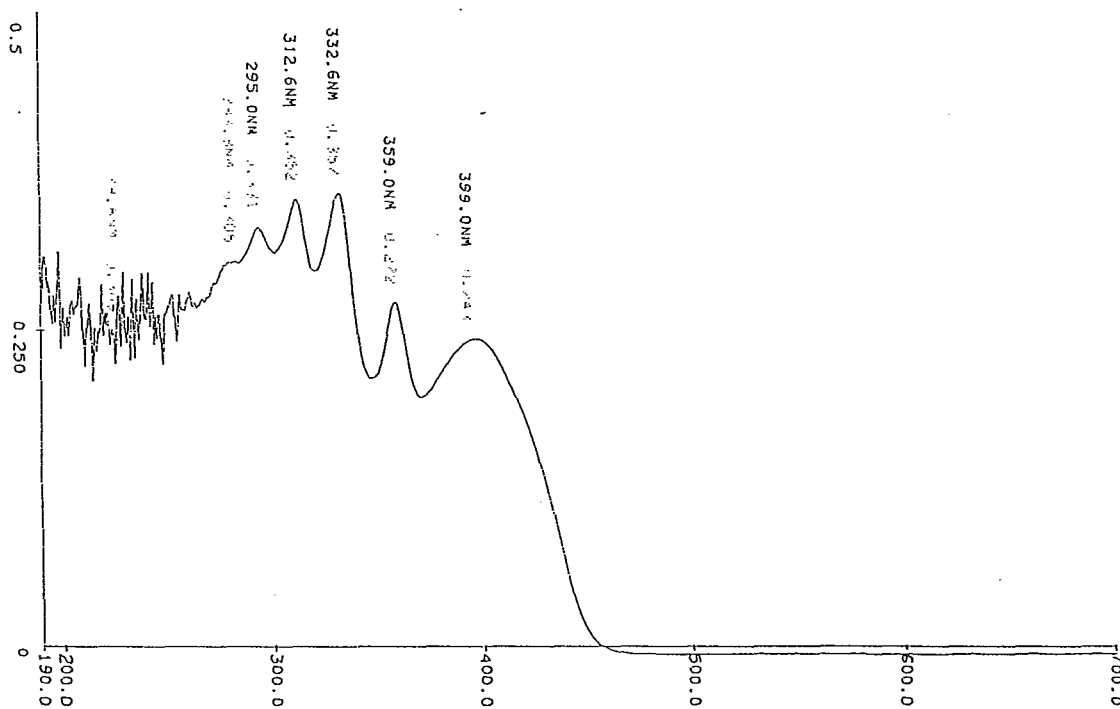


(11)

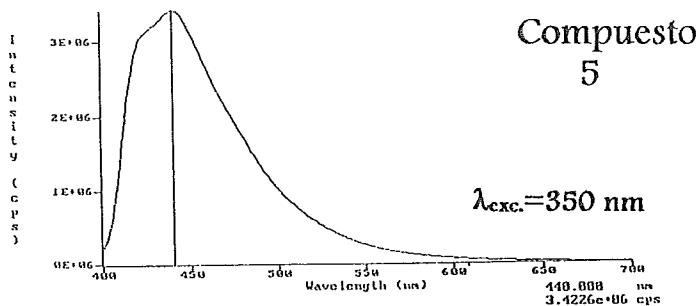




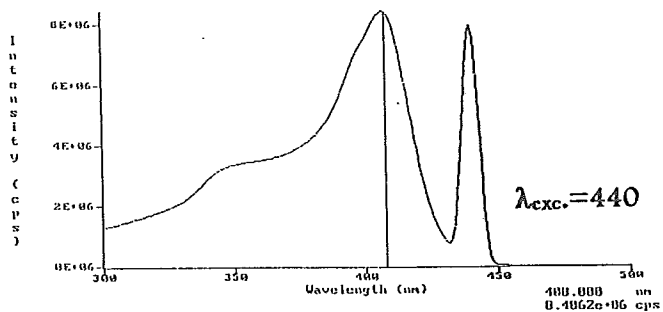
(9)



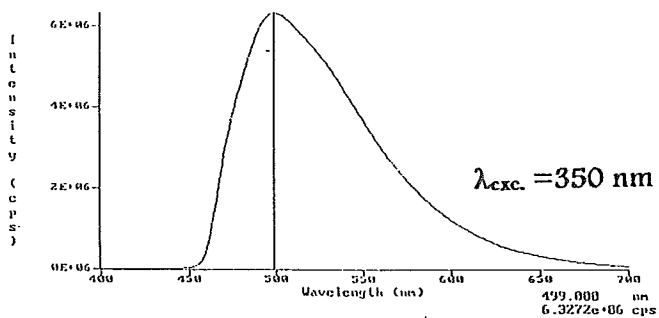
Emisión



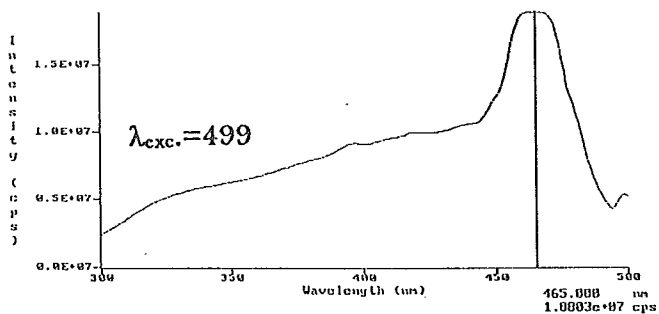
Excitación



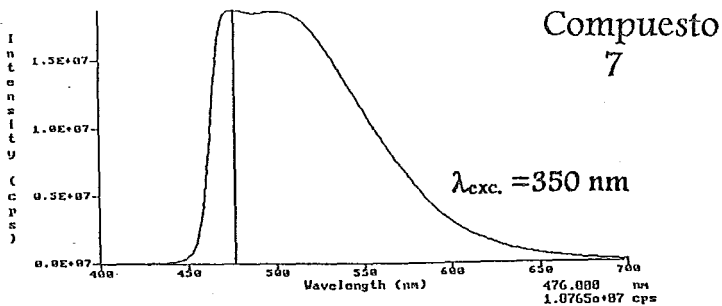
Emisión



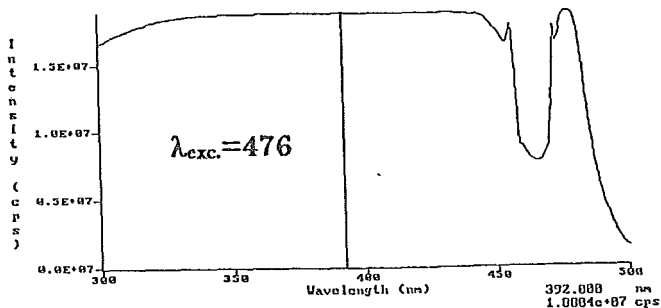
Excitación



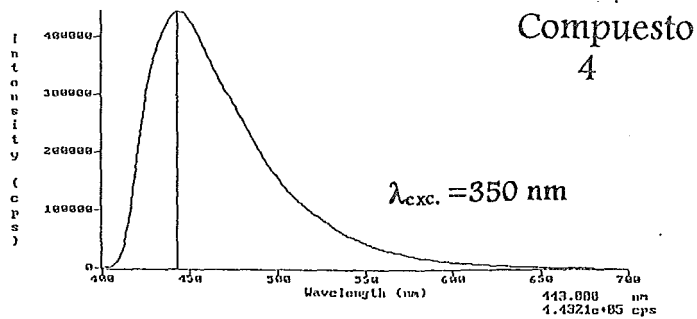
Emisión



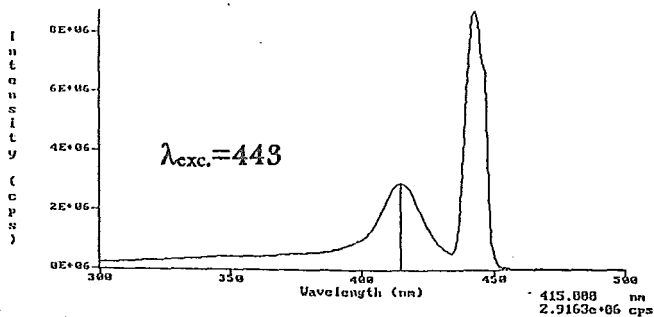
Excitación

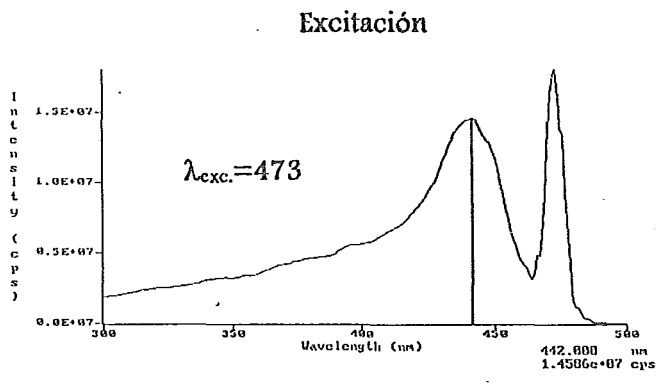
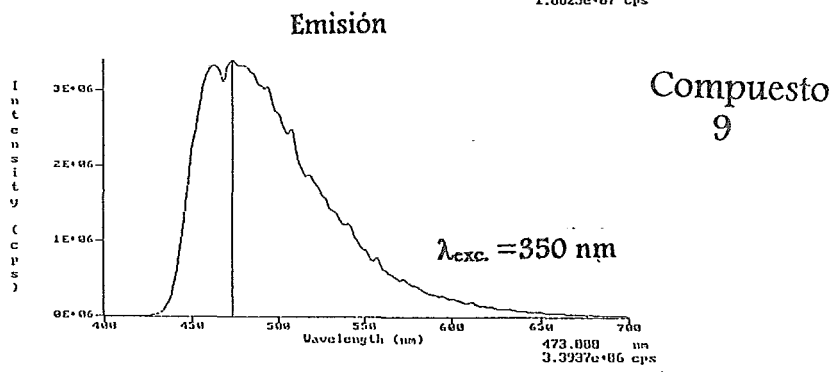
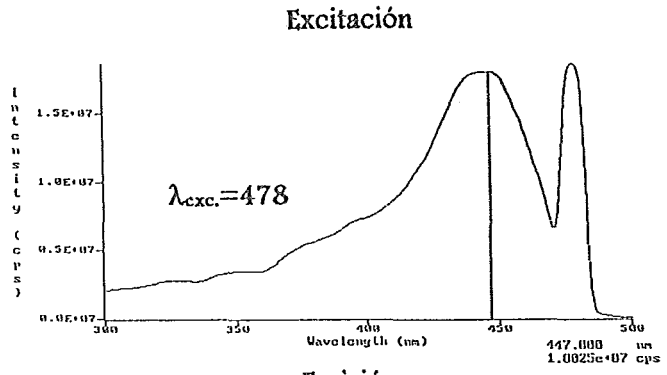
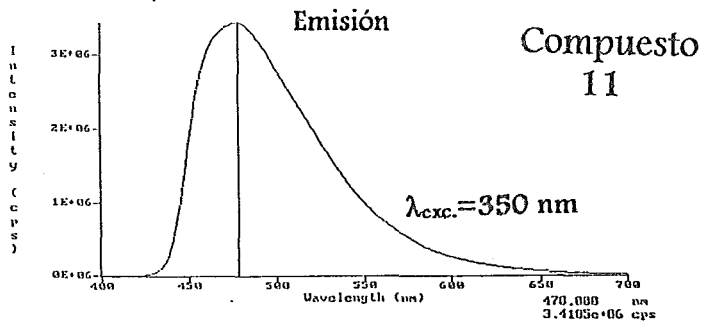


Emisión



Excitación





Capítulo VII. Estudio teórico.

Introducción.⁴⁹

En los últimos años, los métodos teóricos de cálculo han avanzado lo suficiente como para proporcionar resultados que concuerdan en gran medida con lo observado experimentalmente.

Algunos métodos pueden ser utilizados incluso para modelar especies químicas de vida corta como intermediarios inestables y hasta estados de transición.

Así, la química computacional se presenta tanto como un área independiente de investigación así como una herramienta complementaria muy valiosa para estudios experimentales.

Existen dos grandes ramas dentro de la química computacional enfocadas a la estructura de las moléculas y su reactividad: Mecánica molecular y Teoría de la estructura electrónica.

Ambos tratamientos dan un mismo tipo de resultados :

- ◆ Proporcionan la energía de una estructura molecular particular (arreglo espacial de los átomos).
- ◆ Llevan a cabo la optimización de geometría, localizando la estructura molecular de más baja energía. Estas optimizaciones dependen principalmente del gradiente de la energía (es decir, la primera derivada de la energía con respecto a las posiciones atómicas).
- ◆ Toman las frecuencias de vibración de las moléculas como resultado del movimiento interatómico dentro de las mismas. Las frecuencias dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a la estructura atómica.

Sin embargo, los cálculos de mecánica molecular no tratan explícitamente los electrones en un sistema molecular y consideran sólo la interacción de éstos con el núcleo. Esto limita a este tipo de cálculos ya que no se pueden estudiar procesos en los que los efectos electrónicos sean los que predominen.

Por otro lado, los métodos de estructura electrónica hacen uso de leyes mecánico-cuánticas en lugar de emplear física clásica y como no se puede resolver de manera exacta la ecuación de Schrödinger para moléculas distintas al hidrógeno ó similares, estos métodos se caracterizan por aplicar varias aproximaciones matemáticas para su solución. Las dos clases de métodos de este tipo son:

- Métodos semiempíricos tales como el AM1 (Austin Model 1), MINDO/3, etc, que utilizan parámetros obtenidos de datos experimentales. En este tipo de cálculos se resuelve de manera aproximada la ecuación de Schrödinger dependiendo de la disponibilidad de los parámetros apropiados para el sistema en cuestión.

- Métodos ab initio; que a diferencia de otros métodos, en principio no emplean parámetros experimentales (aunque las bases utilizadas los toman como criterios de convergencia), basándose únicamente en leyes mecánico-cuánticas y en constantes físicas tales como la velocidad de la luz, la masa y carga del núcleo y del electrón y la constante de Planck.

Existen varios niveles de teoría correspondientes a diferentes métodos de aproximación. En el presente trabajo se empleó por un lado la función de onda Hartree-Fock SCF (Self-Consistent-Field) que permite calcular de manera exacta la interacción entre electrones y el núcleo y de manera aproximada la interacción global entre electrones. Una función de onda HF en la que los electrones con espines apareados ocupan el mismo orbital, se conoce como RHF (restricted Hartree-Fock) y por medio de ella se llevó a cabo el cálculo de optimización de las geometrías de los oligómeros para el caso de capa cerrada.

Por otro lado, se usó el cálculo molecular CI (configuration interaction) como mejor instancia que HF para estudiar transiciones electrónicas.

VII.1. Cálculos Realizados.

▲ **Optimización de Geometría.** La manera en que la energía de un sistema molecular varía frente a ligeros cambios en su estructura está especificada por su superficie de energía potencial (esta superficie relaciona matemáticamente la estructura molecular con su energía). La optimización de geometría se enfoca a localizar un mínimo en dicha superficie de potencial para así, predecir la estructura en equilibrio del sistema molecular en cuestión. La optimización termina cuando el cálculo ha convergido.

Dependiendo de la base que se emplea es la exactitud en el valor que se obtiene de la energía. Una base es un conjunto de funciones matemáticas que describen a los orbitales dentro de la molécula. Mientras mayor es la base, se logra una aproximación más precisa de los orbitales al imponer menos restricciones para la localización de los electrones en el espacio.

Por ejemplo, la base STO-3G es una base mínima que usa tres gaussianas primitivas por cada función base (de ahí la abreviación "3G"). Las iniciales "STO" se refieren a "Slater Type Orbitals"; entonces, la base STO-3G aproxima orbitales de Slater mediante gaussianas y el resultado es mas bien cualitativo.

La base 6-31G* por otro lado, es una base mayor (y la más alta empleada en el presente trabajo) y pertenece a lo que se conoce como "polarized basis set" y viene a superar la limitación de otras bases que sólo se ajustan a cambios de tamaño de los orbitales pero no consideran cambios de forma. La manera de hacerlo es adicionando orbitales con momento angular superior al requerido para describir cada átomo en el estado basal. Así, por ejemplo, este tipo de bases adicionan orbitales "d" a los átomos de carbono y orbitales "f" a los metales de transición, etc.

♣ Estados Excitados. Después de examinar los sistemas moleculares en sus estados basales, se pretende considerar estados excitados que eventualmente podrían producirse por exposición frente a una fuente de luz en un espectrofotómetro de UV-VIS.

Para ello se hicieron las siguientes consideraciones en cuanto al método a utilizar:

En el tratamiento de Hartree-Fock cada electrón ve a todos los demás electrones como una distribución promedio y no se incluye una interacción electrón-electrón instantánea. Así, la teoría de Hartree-Fock da un tratamiento inadecuado a la correlación entre los movimientos de los electrones dentro de un sistema molecular; sobre todo tratándose de electrones con espín opuesto.

Para tratar apropiadamente el fenómeno de correlación electrónica existen métodos que lo abordan a diferentes niveles.

La aproximación que se utiliza en este trabajo es la de interacción de configuraciones (CI) que en primera instancia considera que la función de onda exacta ψ no puede ser expresada con un solo determinante como lo asume la teoría de Hartree-Fock. El método CI procede a construir otros determinantes reemplazando uno o mas orbitales ocupados por uno o mas orbitales virtuales dentro del determinante de Hartree-Fock. Se pueden tener entonces sustituciones sencillas que implica reemplazar un orbital ocupado por uno virtual, lo cual equivale a excitar un electrón a un orbital de mas alta energía. La doble sustitución correspondería a reemplazar dos orbitales ocupados por dos virtuales y así sucesivamente. En resumen, el método CI modela los estados excitados como combinaciones de sustituciones sencillas fuera del estado basal de Hartree-Fock.⁴⁶ Este método puede aplicarse a sistemas relativamente grandes.

Mediante el comando "CIS(NStates=5)" por ejemplo, se pueden predecir cinco estados excitados con la idea de incluir estados prohibidos y degenerados; y con el comando "50-50" se predicen tanto estados singuletes como tripletes.

Hay otros métodos (QCISD(T) o Full CI por ejemplo) que abordan de manera más eficiente la correlación electrónica; sin embargo, el empleo de estos métodos es impráctico para sistemas del tamaño de los oligómeros que aquí se trabajan.

VII.2. Metodología.

♦ Los cálculos se llevaron a cabo mediante el programa Gaussian94⁷ (incluido en el software CERIUS⁷ de simulación molecular). Las geometrías fueron optimizadas a nivel HF/6-31G* (pasando por STO-3G y 3-21G).

♦ Por otro lado, tomando al compuesto 8 como unidad representativa, se calculó su barrera rotacional mediante AM1³⁷ (Austin Model 1).

♦ El cálculo de interacción de configuraciones se llevó a cabo mediante el método CI también para el compuesto 8.

VII.3. Resultados y discusión.

VII.3.1. Optimización de geometrías.

En la siguiente tabla se presentan los resultados de optimización de las geometrías de los compuestos 3, 1(sin TMS), 8 y su dímero con diferentes bases hasta emplear la 6-31G*.

Tabla VII.3.1.1 Optimización de Geometría (HF/6-31G*).
(Estado Basal)

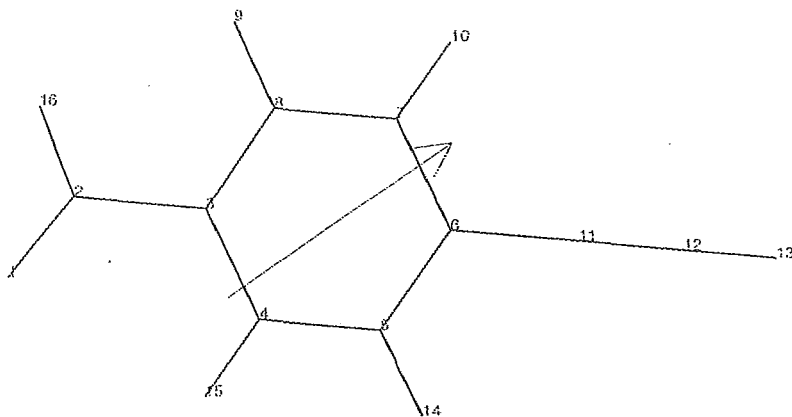
Compuesto	E(RHF) ^a	Momento ^b dipolar	HOMO ^c	LUMO ^c	ΔE ^c
3	-262994.25	3.1034	-9.03	1.74	10.77
1*	-3465025.02	1.7574	-8.48	2.082	10.56
8	-765051.580	6.456	-7.82	0.92	8.74
dímero de 8	-1529390.16	8.6055	-7.77	0.606	8.37

a: Energía total del sistema en Kcal/mol; b: Debyes(D); c: Diferencia energética entre el HOMO y el LUMO en eV.

1* : Compuesto 1 pero sin Me₃Si.

Se observa de la tabla anterior que la energía total disminuye conforme la conjugación se extiende. De los valores de los momentos dipolares podemos hacer notar la mayor contribución de los grupos formilo a la polarizabilidad de la molécula. Cuando están presentes los átomos de bromo (compuesto 1*), el momento dipolar es menor. Por otro lado, según el teorema de Koopman⁵⁰, los potenciales de ionización de los compuestos 8 y su dímero (7.82 y 7.77 eV respectivamente), nos hablan de la factible promoción electrónica a orbitales desocupados. En la siguiente página se presentan las geometrías optimizadas de los compuestos 3, 1*, 8 y su dímero:

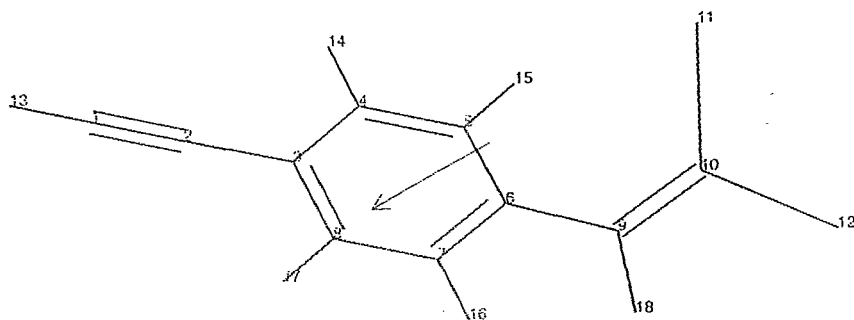
Compuesto 3



1: paty63

Enlace	Distancia (Å)	Ángulos diedros (°)
O ₁ -C ₂	1.190	O ₁ -C ₂ -C ₃ 124.4
C ₂ -C ₃	1.484	C ₂ -C ₃ -C ₄ 120.3
C ₃ -C ₄	1.392	C ₃ -C ₄ -C ₅ 120.1
C ₄ -C ₅	1.378	C ₇ -C ₆ -C ₁₁ 120.1
C ₅ -C ₆	1.396	C ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₃ 180.0
C ₆ -C ₁₁	1.442	C ₆ -C ₇ -H ₁₀ 119.6
C ₁₁ -C ₁₂	1.108	
C ₁₂ -H ₁₃	1.057	
C ₂ -H ₁₆	1.094	
C ₄ -H ₁₅	1.074	
C ₅ -H ₁₄	1.074	

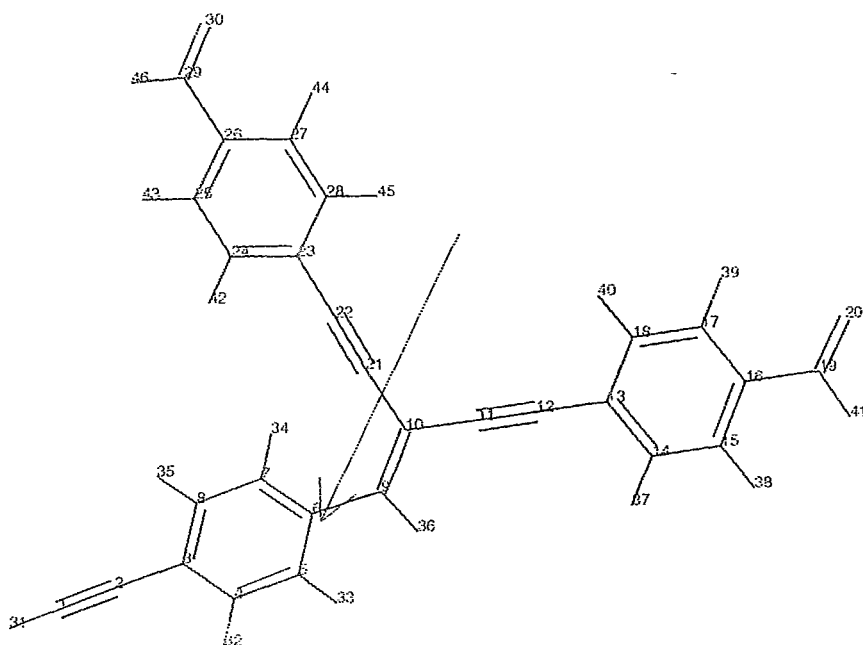
Compuesto 1*



1: patybr6

Enlace	Distancia (Å)	Ángulos diedros (°)	
C ₁ -C ₂	1.188	C ₂ -C ₃ -C ₈	120.5
C ₂ -C ₃	1.442	C ₃ -C ₄ -C ₅	120.6
C ₃ -C ₄	1.392	C ₅ -C ₆ -C ₉	123.3
C ₄ -C ₅	1.382	C ₉ -C ₁₀ -Br ₁₁	125.6
C ₅ -C ₆	1.391	C ₉ -C ₁₀ -Br ₁₂	120.6
C ₆ -C ₉	1.481	Br ₁₁ -C ₁₀ -Br ₁₂	113.7
C ₉ -C ₁₀	1.319	C ₆ -C ₉ -C ₁₀	129.5
C ₁₀ -Br ₁₁	1.884		
C ₁₀ -Br ₁₂	1.892		
C ₁ -H ₁₃	1.057		
C ₉ -H ₁₀	1.076		
C ₅ -H ₁₅	1.072		
C ₇ -H ₁₆	1.076		

Compuesto 8

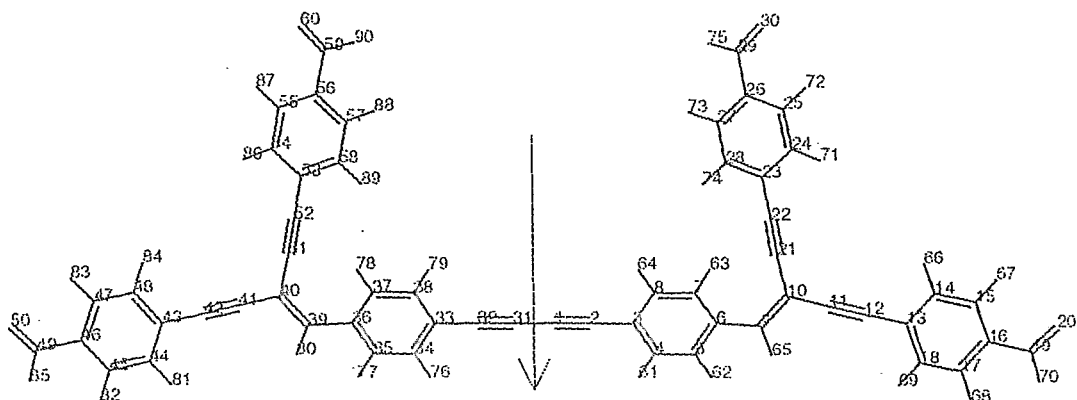


1: Paty35



Enlace	Distancia (Å)	Ángulos diedros (°)	
C ₁ -C ₂	1.188	C ₂ -C ₃ -C ₈	120.5
C ₂ -C ₃	1.441	C ₅ -C ₆ -C ₉	117.8
C ₃ -C ₄	1.392	C ₇ -C ₆ -C ₉	123.9
C ₄ -C ₅	1.380	C ₆ -C ₉ -H ₃₆	114.6
C ₅ -C ₆	1.395	C ₉ -C ₁₀ -Br ₁₂	120.6
C ₆ -C ₉	1.472	C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	119.5
C ₉ -C ₁₀	1.340	C ₉ -C ₁₀ -C ₂₁	125.0
C ₁₀ -C ₁₁	1.442	C ₁₀ -C ₂₁ -C ₂₂	177.5
C ₁₁ -C ₁₂	1.191	C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	179.9
C ₁₂ -C ₁₃	1.439	C ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₃	178.9
C ₁₃ -C ₁₄	1.392	C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	120.3
C ₁₄ -C ₁₅	1.388	C ₂₂ -C ₂₃ -C ₂₄	120.0
C ₁₆ -C ₁₉	1.483	C ₁₅ -C ₁₆ -C ₁₉	119.9
C ₁₉ -O ₂₀	1.190	C ₁₆ -C ₁₉ -O ₂₀	124.4
C ₁ -H ₃₁	1.057	O ₂₀ -C ₁₉ -H ₄₁	120.5

Dímero de 8



1: dimer3

Enlace	Distancia (Å)	Ángulos diedros (°)
C ₁ -C ₂	1.192	C ₃₂ -C ₃₁ -C ₁ 179.9
C ₁ -C ₃₁	1.384	C ₁ -C ₂ -C ₃ 179.9
C ₂ -C ₃	1.437	C ₂ -C ₃ -C ₈ 120.5
C ₃ -C ₄	1.393	C ₇ -C ₆ -C ₉ 123.9
C ₆ -C ₇	1.381	C ₆ -C ₉ -C ₁₀ 129.7
C ₆ -C ₉	1.472	C ₉ -C ₁₀ -C ₂₁ 125.1
C ₉ -C ₁₀	1.340	C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁ 119.5
C ₁₀ -C ₁₁	1.442	C ₁₀ -C ₂₁ -C ₂₂ 177.4
C ₁₁ -C ₁₂	1.191	C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂ 179.3
C ₁₂ -C ₁₃	1.439	C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₈ 120.3
C ₁₃ -C ₁₈	1.392	C ₁₃ -C ₁₈ -C ₁₇ 119.9
C ₁₈ -C ₁₇	1.383	C ₁₇ -C ₁₆ -C ₁₉ 119.9
C ₁₆ -C ₁₉	1.484	C ₁₆ -C ₁₉ -O ₂₀ 124.4
C ₁₉ -O ₂₀	1.190	
C ₁₉ -H ₇₀	1.094	

Tabla VII.3.1.2 . Accesibilidad de orbitales.

Compuesto	LUMO:1	LUMO:2	LUMO:3
8	39.2695	54.9008	78.5579
dímero de 8	21.4169	37.9078	38.0584

a: Energía en Kcal/mol.

Considerando la tabla VII.3.1.2, lo que se observa es que conforme la deslocalización electrónica es mayor, los orbitales virtuales se vuelven más accesibles energéticamente hablando, por lo que, las posibles transiciones electrónicas involucran un número mayor de orbitales.

Se calcularon los orbitales frontera para poder apreciar la distribución electrónica en este tipo de sistemas considerando que están presentes anillos bencénicos, dobles y triples enlaces, capaces de albergar densidad de carga. En general lo que se observa es que la densidad electrónica se puede distribuir en todas las zonas de las moléculas al ir del HOMO hasta el LUMO+3. En el caso del compuesto 3 vemos que la mayor contribución al HOMO es por parte del anillo bencénico que sería el sitio reactivo frente a un electrófilo. Los orbitales desocupados del anillo bencénico en este compuesto (LUMO y LUMO +1) pueden también tomar parte en la deslocalización electrónica.

El compuesto 1*, por otro lado, muestra en su orbital LUMO la intervención de toda la molécula dando cuenta de la capacidad de estabilización en este tipo de sistemas.

Por su parte, el HOMO del compuesto 8 muestra el efecto desactivante de los grupos formilo haciendo que los dos benzaldehídos terminales contribuyan poco a este orbital molecular. La naturaleza aceptora de este compuesto involucra de manera importante a los grupos CHO.

Finalmente, en el dímero del compuesto 8 nuevamente se concentra la densidad electrónica lejos de los grupos aldehído; sin embargo, en el caso del LUMO, a diferencia del compuesto 8, la planaridad presente entre el diacetileno y los anillos bencénicos adyacentes le confieren a esta parte de la molécula la capacidad de estabilizar densidad electrónica por medio de deslocalización y es hasta el LUMO +2 que se ven involucrados los grupos CHO en la contribución al orbital molecular.

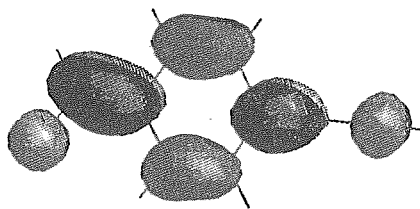
A continuación se muestran estas representaciones para las moléculas 3, 1*, 8 y dímero de 8. (Figuras VII.3.1.1 a VII.3.1.4).

Title:

Author:

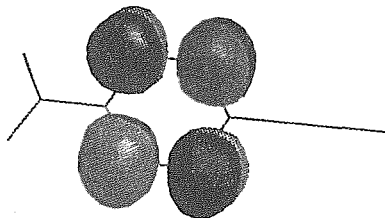
Date: Wed Oct 22 10:18:43 1997

COMPUESTO 3



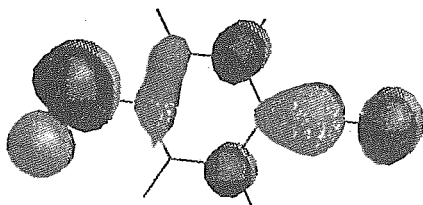
LUMO

2: paty63_1

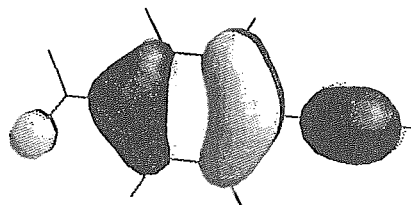


LUMO +1

3: paty63_2



LUMO +2



HOMO

4: paty63_3

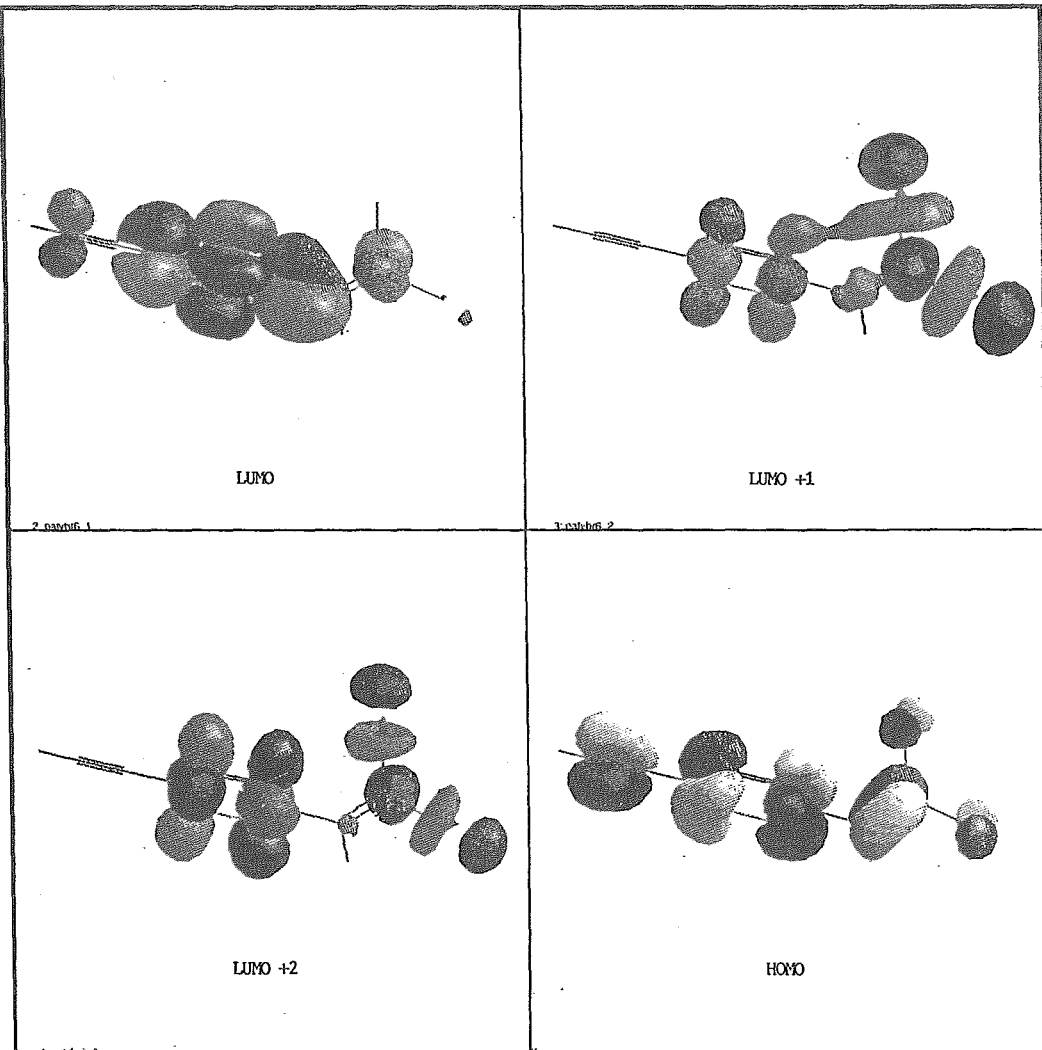
1: paty63

Title:

Author:

Date: Wed Oct 22 10:32:55 1997

COMPUESTO 1*





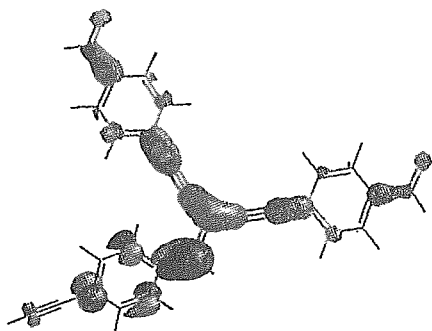
Cerius²

Title:

Author:

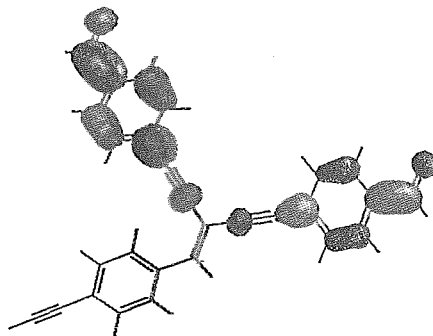
Date: Wed Oct 22 10:41:02 1997

COMPUESTO 8



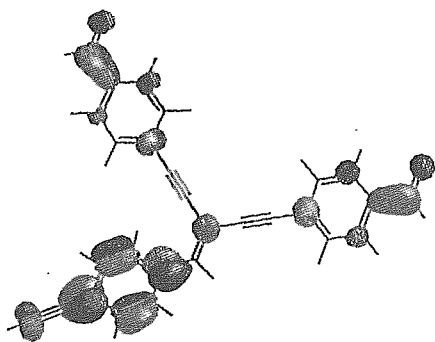
LUMO

2: Pbtv5.1

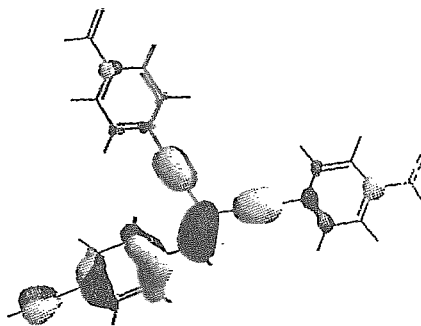


LUMO +1

1: Pbtv5.2



LUMO +2



HOMO

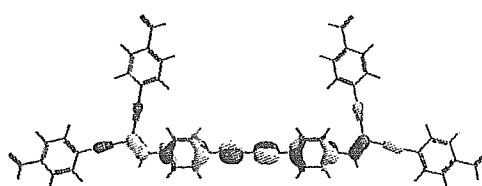
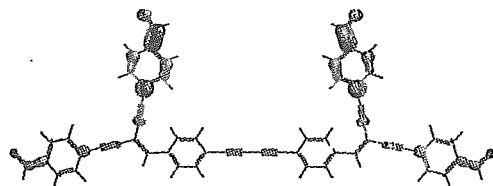
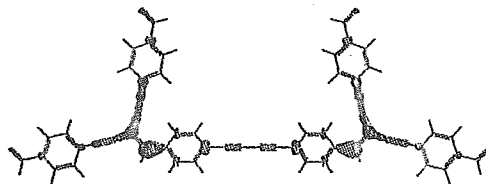
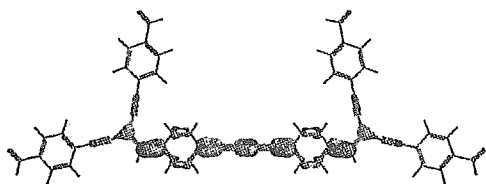
*Cerius²*

Title:

Author:

Date: Wed Oct 22 10:52:49 1997

DIMERO DE 8



VII.3.2. Cálculo de Barrera rotacional.

Debido al tipo de estructuras que poseen los oligómeros sintetizados, se presume la existencia de una alta deslocalización electrónica. Para corroborar esta idea, se tomó al compuesto 8 como modelo y se llevó a cabo un cálculo AM1 con el fin de conocer la barrera rotacional del enlace C₆-C₇ que es formalmente sencillo pero que se encuentra en un sitio "puente" entre enlaces que pueden estar poco localizados.

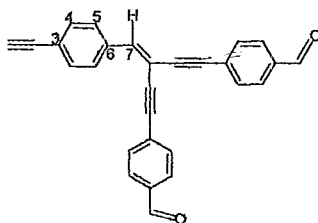
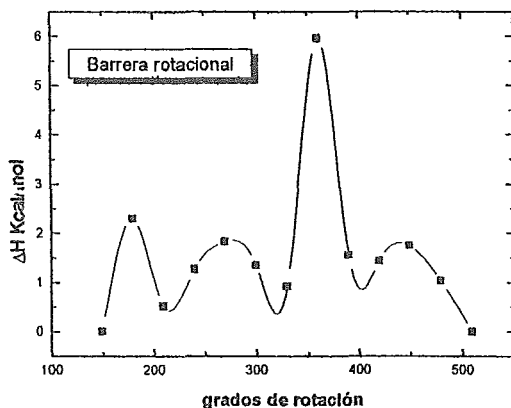


Figura VII.3.2.1. Compuesto 8

Se observó que este enlace presenta un cierto carácter de doble enlace. Este hecho puede visualizarse como una consecuencia de la resonancia electrónica entre el triple enlace y el anillo aromático. La energía correspondiente a la barrera rotacional calculada es de **5.9 kcal/mol** (el enlace C-C del etano presenta giro libre con una energía de 2.9 Kcal/mol).³⁹

A continuación se muestra una gráfica que esquematiza la barrera rotacional calculada:

Gráfica VII.3.2.1 Barrera rotacional del enlace C₆-C₇ para el comp.8.



VII.3.3. Interacción de configuraciones.

Una vez tratado el estado basal, y en vista de la luminiscencia observada experimentalmente, se realizó un cálculo de interacción de configuraciones (CI) para tratar de elucidar que tipo de transiciones ocurren y que orbitales están involucrados. La molécula modelo nuevamente es el compuesto 8. La base empleada fue 6-31G* y el nivel de teoría: CIS (Singlets y Triplets, Direct). Este cálculo dio los siguientes resultados:

Tabla VII.3.3.1 Transiciones electrónicas. Compuesto 8.

Energía	multiplicidad	Energía de excitación	λ (nm)	orbitales involucrados
-765051.56	S ₁	4.3881	282.55	98→103
	S ₂	4.8762	254.26	99→102
				100→101,103
				89→101,102,103 107,108,109 110,111.
S ₃	4.8840	253.86	90→101,102,103 107,108,109 110,111.	

Energía ^a	multiplicidad	Energía de ^b excitación	λ (nm)	orbitales ^c involucrados
-765051.56	T ₁	2.2752	544.94	94→101,107,106
				98→103
				99→102
				100→101,103,107
-765051.56	T ₂	2.9601	418.84	93→102
				94→102
				95→104
				96→105
				98→102
				99→101,103
-765051.56	T ₃	3.0490	406.63	100→102
				94→103
				95→104
				95→105
				97→106
				98→101,107
-765051.56	T ₃	3.0490	406.63	99→102
				100→103

a: Energía total del sistema (Kcal/mol); b: E(eV); c: El orbital No. 100 corresponde al HOMO y el 101 al LUMO de la molécula.

En el espectro de absorción experimental de este compuesto se observan bandas intensas en 325 y 364.4 nm. La primera de ellas posee un hombro que correspondería a una λ de aprox. 295 nm.

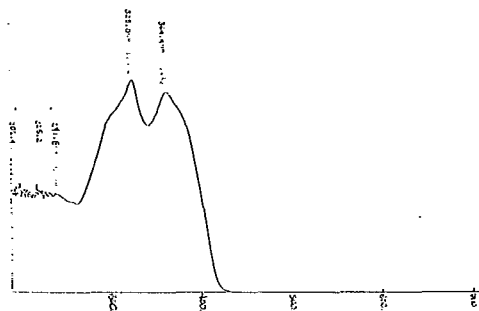


Figura VII.3.3.1. Espectro de absorción del compuesto 8. Disolvente CHCl_3 .

Considerando que las bandas de absorción observadas experimentalmente corresponden a transiciones de tipo $S_0 \rightarrow S_1$, podemos correlacionar cuantitativamente los resultados teóricos con los experimentales:

Tabla VII.3.3.2. Resultados teóricos vs. datos experimentales.

	Datos teóricos	Datos experimentales
Multiplicidad	Longitud de onda	Longitud de onda
S_1	$\lambda_1 = 282.5 \text{ nm}$	$\lambda_1 = 364.4 \text{ nm}$
S_2	$\lambda_2 = 254.2 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 325 \text{ nm}$
S_3	$\lambda_3 = 253.8 \text{ nm}$	$\lambda_3 = 295 \text{ nm}$

Del cálculo resultaron tres bandas correspondientes a transiciones $S \rightarrow S$ que son las que se tienen en el espectro de absorción y que dan origen a la intensa fluorescencia azul observada.

Dichas transiciones involucran, según el cálculo, al HOMO y al LUMO entre otros orbitales moleculares del compuesto en cuestión.

Es interesante hacer notar que las transiciones que involucran mas orbitales teóricamente (λ_2^{TEO} y λ_3^{TEO}), son también las bandas mas ensanchadas del espectro de absorción (λ_2^{EXP} y λ_3^{EXP}).

La diferencia de magnitud entre λ 's teóricas y experimentales puede tomarse bajo las siguientes observaciones:

Se conoce⁴⁶ que las cuatro fuentes principales de error en un cálculo ab initio son: 1) Despreciar o tratar de manera incompleta la correlación electrónica; 2) Trabajar con un grupo incompleto de bases; 3) La no consideración de los efectos relativistas y 4) La desviación de la aproximación de Born-Oppenheimer (que normalmente es despreciable para moléculas en estado basal).

Para moléculas sin átomos pesados, los puntos 1y 2 son las principales causas de error.

En vista de que un cálculo Full CI (que logra obtener en alto grado la energía de correlación) es imposible excepto para moléculas pequeñas, se tuvo que recurrir al cálculo CIS limitado. Se ha observado que estos cálculos no son consistentes con el tamaño y el porcentaje de energía de correlación el cual disminuye conforme el tamaño de las moléculas aumenta. Para moléculas de 20 electrones, el porcentaje de energía de correlación estimado por CIS es de 82% a 90%; para moléculas de 50 electrones es de 68% a 78% y para moléculas de 100 electrones es de 55% a 67%. El compuesto 8 que aquí se analiza posee 200 electrones y considerando la importancia de la energía de correlación, el porcentaje tan bajo de la misma puede ser la causa de que el resultado sea cuantitativamente lejano a la realidad.

Además de lo antes expuesto, se debe mencionar también que el cálculo considera a las especies en fase gaseosa y el experimento se realiza en presencia de un disolvente y se conoce que conforme aumentan las interacciones en solución y ocurren transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, se observan desplazamientos batocrómicos⁶⁴ como es el caso: $\lambda_1^{\text{TEO}} = 282.5\text{nm}$ y $\lambda_1^{\text{EXP}} = 364.4\text{nm}$.

Por otro lado, del cálculo también se obtienen transiciones de tipo triplete que corresponderían a fenómenos como la fosforescencia pero experimentalmente no se observaron. Como era de esperarse, las longitudes de onda obtenidas teóricamente para estas transiciones son mayores (menor energía) en comparación con los singuletes.

Finalmente, se analizan las estructuras tanto en el estado basal como en el excitado para el compuesto 8 y lo que se observa es una serie de cambios en longitudes de enlace así como ángulos diedros como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla VII.3.3.3. Comparación. Compuesto 8.

Estado basal		Estado excitado	
Long. de enlace ^a	Ángulo ^b	Long. de enlace ^a	Ángulo ^b
C ₆ -C ₅ -H ₅	120.1		119.4
C ₇ -C ₈ -C ₉	125.0		119.1
C ₁ -C ₂	1.183	1.200	
C ₄ -C ₅	1.380	1.384	
C ₆ -C ₇	1.472	1.404	
C ₇ -C ₈	1.340	1.494	
C ₉ -C ₁₀	1.191	1.225	
C ₁₁ -C ₁₂	1.392	1.425	
C ₁₅ -O	1.190	1.378	

a) Distancia en Angstroms; b) ángulo diedro en grados.

En todos los enlaces múltiples observamos un incremento en la longitud de enlace en el estado excitado, que da cuenta de cierta población de orbitales de antienlace (π^* en este caso) cuando ocurre la transición electrónica que produce dicho estado de la molécula. La excitación de un electrón a un estado de antienlace no implica la disociación de la molécula ya que en principio solo uno de los dos electrones originalmente enlazantes ha sido excitado y aún persiste cierta energía enlazante en el estado excitado.

Por otro lado, se observa también que la longitud del enlace C_6-C_7 disminuye a consecuencia de la deslocalización electrónica ya mencionada antes y que ocasiona que este enlace adquiera cierto carácter de doble enlace.

La conformación de la molécula también cambia en el estado excitado calculado.

Se observa una ligera alineación entre las dos unidades de entinilbenzaldehído que se unen por el carbono 8. El anillo bencénico restante adquiere una posición casi perpendicular al plano que formarían las otras dos unidades antes mencionadas. Esto ocurre porque, como es sabido, mientras mayor sea la linealidad en este tipo de sistemas, más eficiente es la deslocalización y por tanto, menor es el gasto energético involucrado en transiciones electrónicas.

Las estructuras tanto en el estado basal como en el estado excitado del compuesto 8 (calculadas con base 6-31G*) se presentan la siguiente página:

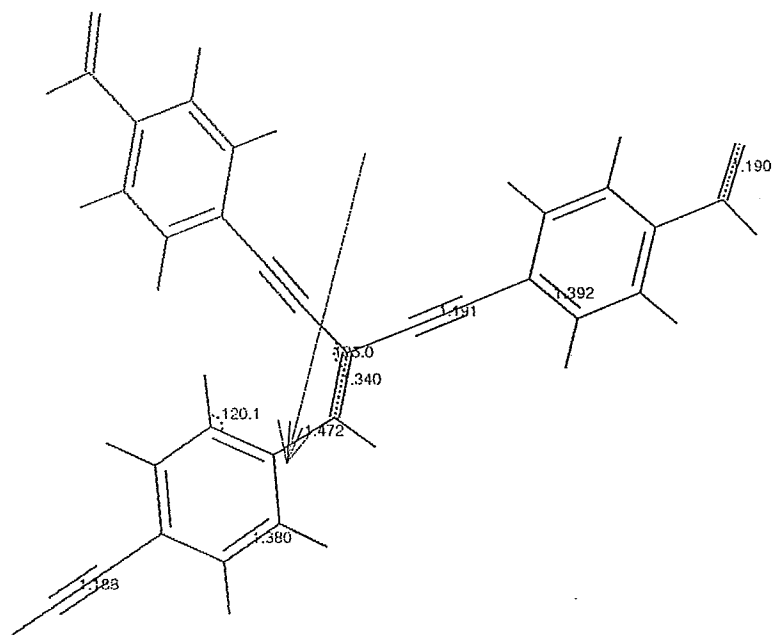
Cerius²

Title:

Author:

Date: Wed Aug 27 12:48:36 1997

Estado basal



1: Paty35

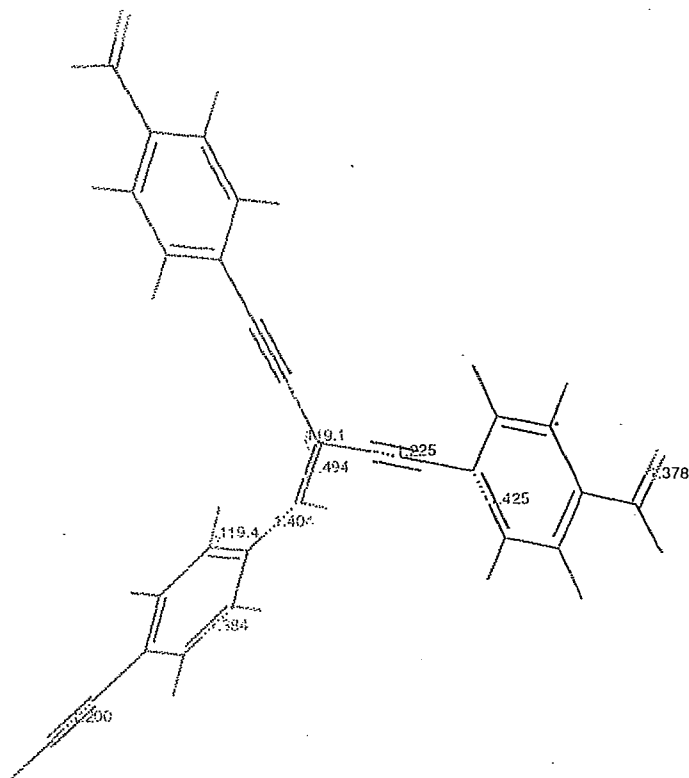
Cerius²

Title:

Author:

Date: Wed Aug 27 13:56:16 1997

Estado excitado



Z → X

Capítulo VIII. Conclusiones

Se sintetizaron oligómeros bien definidos derivados del β,β -dibromo-4-etinilestireno mediante un proceso iterativo, logrando obtener estructuras ramificadas que crecen en posiciones 1,4 en relación a los anillos bencénicos, obteniéndose hasta la segunda generación dendrímica (compuesto 12).

La metodología convergente de síntesis resultó mas conveniente que otras metodologías (síntesis directa ó divergente) ya que esta aproximación sintética permite aminorar efectos estéricos inherentes a estas estructuras. El compuesto 9 (precursor de la segunda generación) se sintetizó con mejores resultados por esa vía.

La reacción de Heck mostró ser una instancia muy útil para llevar a cabo acoplamientos carbono-carbono; sin embargo, al igual que la reacción de Wittig, se comienza a complicar al incrementarse el tamaño de los oligómeros preparados, presentándose lo que se conoce como estequiometría controlada por impedimento estérico que se traduce en la existencia de algunos sitios de las moléculas sin reaccionar. El afán por tener estructuras altamente insaturadas no nos permite introducir cadenas ó grupos que, en un momento dado, además de aumentar en cierto grado la solubilidad, podrían ayudar a alejar especies voluminosas entre sí y la razón es que el interés radicaba en tener el sistema conjugado: anillo bencénico/doble enlace/triple enlace y estudiar sus características electrónicas como nueva propuesta en materiales potencialmente útiles en óptica.

Todos los oligómeros fueron caracterizados por espectroscopía convencional así como por análisis elemental.

Casi todos los oligómeros presentan fluorescencia azul intensa al ser excitados a una $\lambda=350\text{nm}$ y sus máximos de emisión aumentan conforme el número de unidades aumenta. Los oligómeros con terminaciones formilo presentan un ligero corrimiento hacia el rojo con respecto a sus análogos dibromados debido a la naturaleza del grupo carbonilo.

A excepción del oligómero 12, todos los demás oligómeros muestran dos máximos en los espectros de excitación. El primero está relacionado con la transición $S_1 \rightarrow S_0$ de emisión; sin embargo, el segundo tiene características distintas (es intenso y fino) y su origen no es claro aún; sin embargo se reconoce como un comportamiento tipo láser.

Se observó por cálculos teóricos que la rotación alrededor de enlaces formalmente simples está impedida presumiblemente por conjugación electrónica. Se obtuvieron las geometrías optimizadas de los compuestos 3, 1*, 8 y su dímero, así como del compuesto modelo; 8, tanto en su estado basal como en el excitado, corroborando para este último lo que se sabe de la literatura con respecto a cambios estructurales al pasar de un estado basal a uno excitado.

El cálculo de interacción de configuraciones nos permitió comparar cualitativamente los resultados experimentales con los teóricos en cuanto a transiciones permitidas que originan la fluorescencia azul observada y además dio cuenta de la existencia de transiciones "prohibidas" de tipo triplete con cierta probabilidad de ocurrencia pero que no se observaron experimentalmente.

Anexo I.

Más acerca de la reacción de Heck.

Una de las reacciones más utilizadas para llevar a cabo acoplamientos carbono-carbono es la llamada reacción de Heck catalizada por complejos cerovalentes de paladio. Estos complejos son catalizadores eficientes para un gran número de reacciones fundamentales en síntesis orgánica tales como sustituciones nucleofílicas aromáticas y vinílicas, arilación de olefinas, etinilación de halogenuros de arilo, etc.

Muchas de las reacciones orgánicas que son catalizadas por metales de transición ocurren por una serie de pasos, produciendo intermediarios reactivos de los cuales, al menos uno presenta un enlace σ C-M que se puede formar mediante la reacción conocida como adición oxidativa entre un sustrato orgánico y un metal de transición.⁵¹ Se considera que todas estas reacciones catalíticas proceden vía ciclos. Estos ciclos se inician precisamente con la adición oxidativa de un halogenuro orgánico a un complejo de Pd(0) que puede ser formado *in situ* química ó electroquímicamente.

En estas reacciones el incremento en el estado de oxidación del metal normalmente está acompañado por un incremento en el número de coordinación. Los metales del grupo 8 en la tabla periódica (d^8 y d^{10}) tienden a presentar este tipo de reacciones.

Existen una serie de factores que determinan la habilidad de los metales de transición para dar la adición oxidativa: **1)** El metal debe estar en estados de valencia bajos; **2)** debe comportarse como nucleófilo (reductor); **3)** para que ocurra la adición oxidativa se debe generar previamente un sitio vacante que de lugar a especies coordinativamente insaturadas (mecanismo disociativo). Por ejemplo, los complejos de tipo $M(PPh_3)_4$ ($M=Ni^0$, Pd^0 , Pt^0) con configuración d^{10} están saturados por coordinación y pueden disociarse en solución para dar compuestos tri y di-coordinados que son reactivos hacia la adición oxidativa. Las fosfinas son ligantes donadores σ (donación de pares no compartidos) y esto aumenta la densidad electrónica sobre el metal. Esto hace del metal un buen nucleófilo y al mismo tiempo aumenta la tendencia de disociación de las fosfinas.

Sin embargo, hay evidencias que muestran que los efectos estéricos son mucho mas importantes que los electrónicos para determinar la disociación de las fosfinas; mientras mayor es el tamaño de cono del ligante, mayor es la tendencia hacia la disociación. Para que ocurra la transformación catalítica de reactivos a

productos, el complejo σ -enlazado no debe ser muy estable para poder pasar a reacciones subsecuentes que permitan, eventualmente, regenerar las especies catalíticas. De hecho, por la misma inestabilidad de estos complejos ha sido difícil aislarlos y esto hace complicado el estudio mecanístico de este tipo de procesos.

Aunque las reacciones de adición oxidativa son similares a los reactivos de Grignard, éstos se limitan a halogenuros orgánicos y además, no son reacciones catalíticas. La reacción de adición oxidativa puede ser catalítica y en muchos casos es estereoespecífica.

Varios autores han enfocado su atención al estudio de esta reacción desde varios puntos de vista.

En 1971, P. Fitton y A.E. Rick⁵² determinaron que el orden de reactividad de halobenzenos hacia la adición oxidativa con $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_4$ es el siguiente: $\text{PhI} > \text{PhBr} > \text{PhCl}$. Experimentalmente se observó que las reacciones con PhI y PhBr proceden a temperaturas accesibles (t.a. y 80°C respectivamente) dando buenos rendimientos, mientras que con PhCl no se observa reacción aún a 135°C . Ante esta diferencia en reactividad se habla de que la ruptura del enlace C-X podría estar involucrada en el paso determinante de la rapidez de reacción.

Cuando se emplearon PhCl sustituidos se observó que los sustituyentes electroatrayentes incrementan la reactividad hacia la adición oxidativa. Comparando los esquemas de adición oxidativa y sustitución nucleofílica aromática (normalmente de segundo orden) se tiene lo siguiente:

Se sabe que en S.N.A., la facilidad de desplazamiento de halógenos es: $\text{F} >> \text{Cl} \sim \text{Br} \sim \text{I}$ y se ha concluido que la formación del intermediario de Wheland; A (esquema siguiente) es el paso determinante (paso lento) y por lo tanto, el enlace C-X no se rompe en el paso determinante de la rapidez de la reacción:

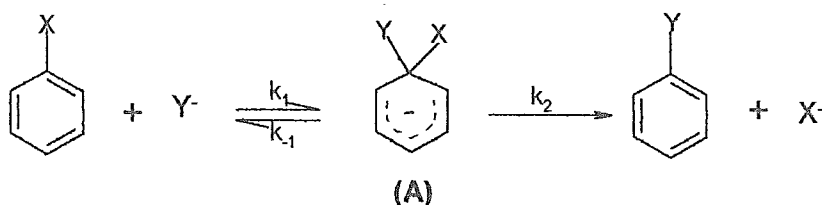


Figura A.I.1. Sustitución nucleofílica aromática.³⁹

Sin embargo, en la reacción de 2,4-dinitrohalobenceno con KI en acetona, la facilidad observada de desplazamiento de X es: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. En este caso se piensa

que la ruptura del enlace C-Y en el intermediario A es mas rápida que la ruptura del enlace C-X ($k_{-1} \gg k_2$).

En base a estos resultados, en este artículo se sugirió que la adición de $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_4$ es otro ejemplo de S.N.A. en el que la ruptura del enlace del grupo saliente es lo que determina la rapidez:

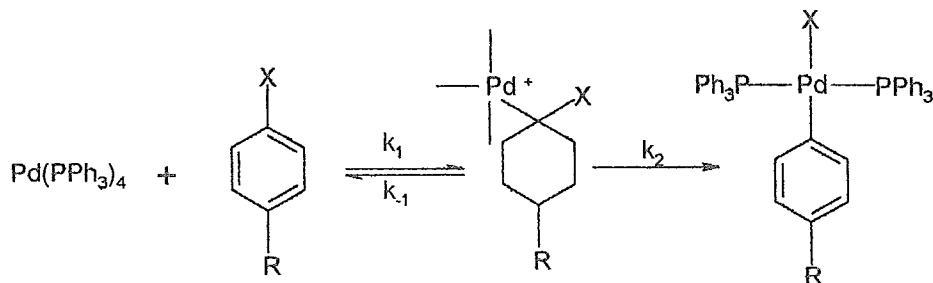
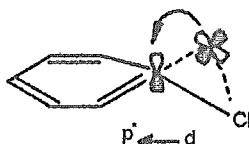


Figura A.I.2. S.N.A. Nucleófilo: $\text{Pd}(0)$.⁵²

Otro trabajo publicado por M.F. Semmelhack y L. Ryono⁵³ que estudia la formación de enlaces C-C vía metales de transición mediante la combinación adición-eliminación sobre halogenuros de arilo, propone una interacción tricéntrica del enlace C-X con el átomo metálico. Según los autores, esta posibilidad está validada por la observación de retención neta de la configuración sobre el átomo de carbono involucrado así como por comparación de parámetros cinéticos para la adición oxidativa con parámetros similares para la simple adición de un ligante donador a la esfera de coordinación.

En el esquema tricéntrico, los halógenos unidos a Csp^2 pueden ser particularmente reactivos debido a la estabilización del estado de transición de tres centros vía retrodonación del metal sobre el orbital π^* del carbono.⁵⁴



Especie tricéntrica

Figura A.I.3. Propuesta tricéntrica luego de la adición oxidativa.

siendo éste un esquema distinto al SN_2 para la adición oxidativa.

En 1975, H. A. Dieck y F.R. Heck⁵⁵ reportaron la síntesis de aril y vinil acetilenos catalizada por paladio. En este trabajo se establecen varias condiciones experimentales que favorecen este tipo de reacciones.

Los catalizadores organometálicos de Pd(II) se preparaban *in situ* a partir de acetatos organomercurícos y acetato de paladio; sin embargo, se observó que resultaba más práctico generar dichas especies mediante reacciones de adición oxidativa a partir de halogenuros orgánicos y complejos de Pd(0) con fosfinas.

Se observó además que cuando no se incluyen fosfinas en el catalizador no se obtienen los productos deseados (en este caso, fenilacetileno).

Cuando se aumenta la concentración de acetileno mejora el rendimiento por lo que se asume que los acetilenos reactivos participan en reacciones colaterales (polimerización por ejemplo).

El rendimiento está influenciado por la estructura del halogenuro orgánico; mientras mas reactivo es el halogenuro hacia la adición oxidativa, mejor transcurre la reacción:

yodobenceno	>	bromobenceno
73% (1.5hrs)		51%(2.5hrs)

La reacción procede mejor si están presentes sustituyentes electroatrayentes en el halogenuro. El hecho de que se favorezca la reacción con sustituyentes electroatrayentes posiblemente es resultado de una disminución de la energía de los orbitales π^* .

Los alquilacetilenos fueron menos reactivos que los fenilacetilenos.

Con Et_3N como base, solo los halogenuros más reactivos se adicionan a alquilacetilenos en rendimientos significativos. Se observan mejores resultados si se utilizan aminas mas básicas (aminas 2°).

La base podría estar asistiendo la remoción del protón acetilénico que es menos ácido en el caso de compuestos alquílicos en comparación con los de arilo y esto concuerda con el hecho de que se requieren bases mas fuertes en las reacciones de los primeros.

Así, en este trabajo se puntualiza que la mayor limitación de esta ruta sintética es que los halogenuros con sustituyentes fuertemente donadores no reaccionan bien ya que no se favorece la adición oxidativa al Pd(0).

Jean-Francois Fauvarque y Fernando Pflüger⁵⁶ posteriormente llevaron a cabo el estudio cinético de la adición oxidativa de Pd(0) a yoduros aromáticos en THF en presencia del ligante PPh₃ mediante la técnica de amperometría. Se encontró que la reacción es de primer orden con respecto al yoduro aromático y con respecto al paladio (Pd(PPh₃)₂). Los parámetros de activación observados son los siguientes: $\Delta H^\ddagger = +77 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Para yoduros aromáticos con diferentes sustituyentes, las constantes de rapidez dieron una relación lineal tipo Hammett con un valor de $\rho = +2$. El valor positivo indica cierta transferencia de densidad electrónica al anillo aromático en el estado de transición.

Se sugiere entonces que el mecanismo es similar al de sustitución nucleofílica aromática pero con cierta asistencia por la interacción halógeno-paladio.

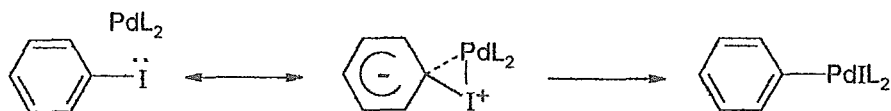


Figura A.I.4. Mecanismo combinado: S.N.A. y asistencia vía tres centros.

El factor común de las propuestas mecanísticas es poner de manifiesto la naturaleza nucleofílica de los metales de baja valencia como el Pd.

El ciclo catalítico completo se muestra a continuación:

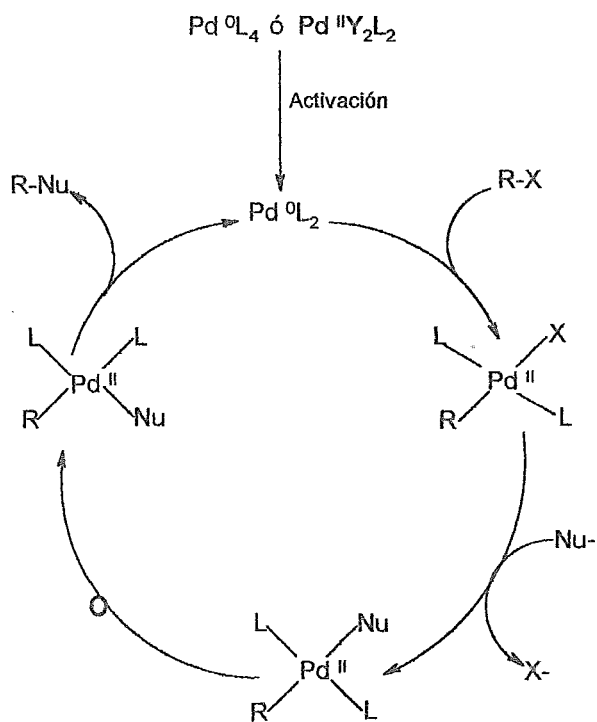


Figura A.I.5. Ciclo catalítico para el acoplamiento C-C mediante especies catalíticas de paladio.⁶⁷

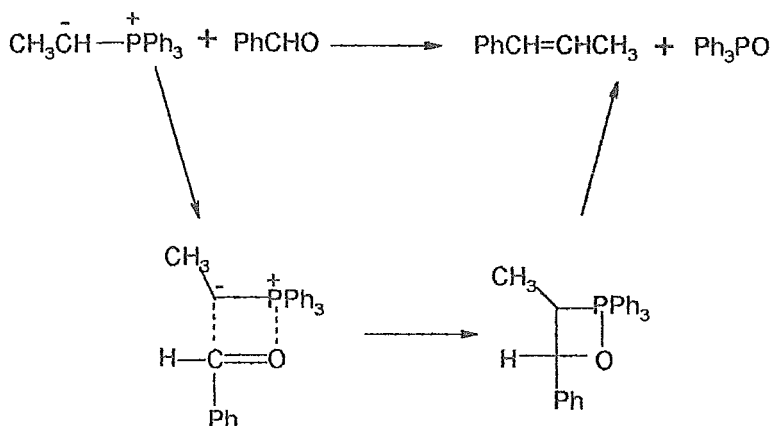


Figura A.II.2. Conversión del grupo aldehído al alqueno por la reacción de Wittig.

La razón por la cual la reacción procede de manera tan favorable es la formación del enlace fuerte P-O.

El resultado de esta reacción es similar al obtenido en la reacción de Reformatsky pero es más general ya que no se requiere que un grupo éster u otro grupo esté α al halógeno. Otra ventaja importante de la reacción de Wittig es que la posición del nuevo doble enlace siempre es conocida en contraste a lo que resulta de la reacción de Reformatsky y en muchas otras reacciones de condensación catalizadas por bases.³⁹

La reacción de Wittig es muy general. El aldehído (ó cetona) puede ser alifático, alicíclico ó aromático; puede contener dobles ó triples enlaces; puede contener varios grupos funcionales tales como OH, OR, NR₂, nitroaromáticos ó halogenados, grupos acetal e incluso éster. Los dobles ó triples enlaces conjugados con el carbonilo tampoco interfieren y el sitio de ataque será sobre el carbono del C=O.

El iluro de fósforo puede contener también dobles ó triples enlaces y ciertos grupos funcionales. Los iluros simples (R,R'=H ó alquilo) son muy reactivos.

Reaccionan con oxígeno, agua, HX y alcoholes así como con compuestos carbonílicos y ésteres carboxílicos por lo que la reacción debe llevarse a cabo en ausencia de estos compuestos.

Los iluros normalmente se preparan a partir de trifenilfosfina; sin embargo, se han utilizado otras triarilfosfinas⁵⁹, trialquilfosfinas⁶⁰ y trifenilarsina.⁶¹

El Mecanismo⁶²:

Por muchos años se asumió que un compuesto diiónico llamado *betaina* era un intermediario entre los reactivos y el oxafosfetano:

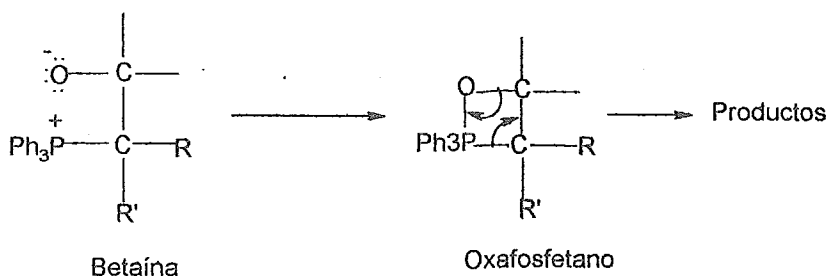


Figura A.II.3. Oxafosfetano como intermediario observado en la reacción de Wittig.

Sin embargo prácticamente no hay evidencias de su existencia. En contraste, existen muchas evidencias de la presencia de oxafosfetanos como intermediarios. Por ejemplo, mediante RMN de ³¹P a bajas temperaturas se han obtenido espectros que concuerdan con una estructura de oxafosfetano en solución. En algunos casos incluso se han aislado oxafosfetanos.

En cuanto a estereoselectividad, algunas reacciones de Wittig dan la olefina Z, otras la E y otras dan mezclas. De manera general se ha observado que los iluros con grupos que estabilizan ó aquéllos formados de trialquilfosfinas dan olefinas E y por otro lado, los iluros formados de triarilfosfinas y sin grupos estabilizantes normalmente dan la olefina Z ó una mezcla de olefinas E y Z. Una explicación para estos hechos considera que la reacción del iluro con el compuesto carbonílico es una cicloadición 2+2 y para que pueda ser concertada debe adoptar la ruta [$\pi_2s + \pi_2a$]. Esta ruta lleva a la formación del producto estéricamente más impedido, en este caso la olefina Z. Si esta explicación es correcta, no es fácil de explicar la formación predominante de productos E a partir de iluros estables, aunque, por otro lado, los compuestos E son generalmente termodinámicamente más estables que los isómeros Z. La estereoquímica al

parecer depende de muchos factores ya que la relación E:Z de un producto varía al cambiar de disolvente ó mediante la adición de sales.³⁹

La versatilidad de esta reacción permite emplearla en diversas rutas sintéticas como la preparación de anillos de 5 a 16 carbonos; en la síntesis de productos naturales (síntesis de β -caroteno), etc.

Referencias.

1. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith; *Polym. J.* **1985**, 17, 11.
2. P.G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. **1979**.
3. P.G. de Gennes, H. Hervet; *J. Phys. Lett.*, **1983**, 44, L-351.
4. Y.H. Kim y O.W. Webster; *Polym. Prepr.* **1988**, 29, 310.
5. D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith; *Macromolecules*, **1986**, 19, 2466.
6. C.J. Hawker y J.M.J. Fréchet; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 8405.
7. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez y J.A. Pople; Gaussian 94 (Revisión B.1), *Gaussian Inc., Pittsburgh, PA*, **1995**.
- 7'. Cerius²TM, desarrollado por Molecular Simulations Incorporated.
8. P. Hodge; *Nature*, **1993**, 362, 18.
9. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle; *Synthesis*, **1978**, 155.
10. A.M. Naylor y W.A. Goddard III; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2339.
11. W. A. Goddard III; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1571.
12. D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder y P. Smith; *Polym. J.* **1985**, 17, 117.
13. D. A. Tirrell y B. P. Devlin; *Macromolecules*, **1986**, 19, 2466.
14. G. R. Newkome, G.R. Baker, S. Arai, M.J. Saunders, P.S. Russo, K.J. Theriot, C.N. Moorefield, L.E. Rogers, J.E. Miller, T.R. Lieux, M.E. Murray, B. Phillips, L. Pascal; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8458.
15. C. J. Hawker y J.M.J. Fréchet; *Macromolecules* **1990**, 23, 4726.
16. K. L. Wooley, C.J. Hawker y J.M.J. Fréchet; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4252.
17. C. J. Hawker y J.M.J. Fréchet; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8405.
18. C. J. Hawker y J.M.J. Fréchet; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010.
19. T.M. Miller, T.X. Neenan; *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346.
20. N. Miyaura, T. Yanagai, A. Suzuki; *Synt. Commun.*, **1981**, 11, 513.
21. N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 972.
22. M. Sato, N. Miyaura, A. Suzuki; *Chem. Lett.*, **1989**, 1405.
23. J.M.J. Fréchet, C.J. Hawker, A.E. Phillippides; US Pat. 5, 041, 516 (Aug.20). *Chem. Abst.* (256999e), 115, 257008, **1991**.
24. J.S. Moore y Z. Xu; *Macromolecules* **1991**, 24, 5893.
25. J.S. Moore y Z. Xu; *Polym. Preprints* **1991**, 32, 629.

26. Z. Xu, J.S. Moore; *Acta Polym* **1994**, 45, 83.
27. P.J. Flory; *J.Am.Chem.Soc.*, **1941**, 63, 3083.
28. P.J. Flory; *J.Am.Chem.Soc.*, **1941**, 63, 3091.
29. P.J. Flory; *J.Am.Chem.Soc.*, **1941**, 63, 3096.
30. P.J. Flory ; *J.Phys.Chem.* **1994**, 17, 303.
31. P.J. Flory ; *J.Am.Chem.Soc.*, **1952**, 74, 2718.
32. Y.H. Kim y O.W. Webster; *Macromolecules*, **1992**, 25, 5561.
33. R.L. Lescanec, M. Muthukumar; *Macromolecules*, **1990**, 23, 2280.
34. L. Fomina, H. Allier, S. Fomine, R. Salcedo y T. Ogawa; *Polym.J.*, **1995**, 27, 591.
35. S. Fomine, L. Fomina, H. Quiroz, J.M. Méndez y T. Ogawa; *Polym.J.* **1995**, 27, 1085.
36. L. Fomina y R. Salcedo; *Polymer*, **1996**, 37, 1723.
37. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebich, E.F. Healy y J.J.P. Stewart; *J.Am.Chem.Soc.*, **1985**, 104, 3902.
38. K. Okuro, M. Furuune, M. Enna, M. Miura y M. Nomura; *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 4716.
39. J. March; *Advanced Organic Chemistry*. John Wiley & Sons. U.S. **1992**.
40. G. Socrates; *Infrared Characteristic group frequencies. Tables and Charts*. 2da Ed. John Wiley & Sons Ltd. **1994**.
41. R. H. Crabtree; *The Organometallic Chemistry of the transition metals*. John Wiley & Sons. U.S. **1988**.
42. L. Fomina, P. Guadarrama, S. Fomine, R. Salcedo, R. Gaviño and T. Ogawa; *Polymer*, **1997**. **Aceptado**.
43. P.W. Atkins; *Physical Chemistry*. Oxford University Press, **1978**.
44. K. Nassau; *The Physics and Chemistry of color*. John Wiley & Sons. U.S. **1983**.
45. M. Orchin y H.H. Jaffé; *Symmetry, Orbitals and Spectra*. John Wiley & Sons **1971**.
46. I. N. Levine; *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, Inc. **1991**.
47. H. Haken y H. C. Wolf; *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*. Springer **1994**.
48. A.S. Davidov; *Teoría del sólido*. Edit. Mir **1981**. (Traducción: Ing. Antonio Molina García).
49. J. B. Foresman y A. Frisch; *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2da Ed. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA. **1995-96**.
50. **Teorema de Koopman**: La energía de un electrón en ψ_i que interacciona con el "core" y los otros $2n-1$ electrones, está dada por $\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij})$. Si asumimos que no hay reorganización de los demás electrones ($2n-1$) al ionizar, $-\epsilon_i$ puede asociarse con el potencial de ionización de un electrón en ψ_i .
51. J. K. Stille y K.S. Lau; *Acc. of Chem. Res.*, **1977**, 10, 434.
52. P. Fitton, y A.E. Rick; *J. Organometallic Chem.*, **1971**, 28, 287.
53. M.F. Semmelhack y L. Ryono; *Tet. Lett.*, **1973**, 31, 2967.
54. P. Guadarrama; Tesis de Licenciatura: "Estudio teórico sobre la reactividad de eninos", **1994**. Facultad de Química.

55. H.A. Dieck y F.R. Heck; *J. of Organometallic Chem.*; **1975**, 93, 259.
56. J. Fauvarque, F. Pflüger; *J. of Organometallic Chem*; **1981**, 208, 419.
57. C. Amatore, A. Jutand, A. Suárez; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9531.
58. Internet. <http://orac.sunderland.ac.uk/~hs0bcl/org8.htm>.
59. T. Schiemenz; *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2663.
60. L. Count; *Tetrahedron* **1960**, 9, 130.
61. S. Wang, W. Huang; *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 2027.
62. M. Vedejs; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3948.
63. G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle; *Dendritic Molecules*. VCH **1996**.
64. H. Willard, L. Merritt y J.A. Dean; *Instrumental Methods of Analysis*. L. Educ. Pub. **1974**. 5ta Ed.