

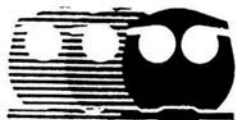


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OLIGOMEROS
FOTOLUMINISCENTES QUE CONTIENEN EL GRUPO
CUMARINA

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MIGUEL TINOCO FARFAN



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Vocal: Prof. José Alfredo Vázquez Martínez
Secretario: Prof. Ernesto Rivera García
1er. Suplente: Prof. Blas Flores Pérez
2do. Suplente: Prof. Patricia Guadarrama Acosta

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM.



Dr. Ernesto Rivera García
Asesor



M. en C. Margarita Romero Ávila
Supervisor Técnico



Miguel Tinoco Farfán

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no podría haber sido realizada sin la enorme colaboración de estas personas:

A la M. en C. Margarita Romero Ávila por su gran ayuda, dedicación y enseñanza en la síntesis y purificación de compuestos.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por su ayuda en la elaboración de los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Al Q. Miguel Angel Canseco Martínez por su ayuda en la realización de los espectros UV-vis y FTIR.

Al M. en C. Blas Flores Pérez por sus consejos en el laboratorio.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Al Departamento de Posgrado, de la Facultad de Química, en especial a los integrantes del laboratorio 201.

A la Q. Gina Galiazi y Margarita por los espectros de masas.

Y en especial, al Dr. Ernesto Rivera García por todas las enseñanzas, tiempo, confianza y apoyo brindado para la elaboración de esta tesis.

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTO

Es la parte más difícil de la tesis, porque te das cuenta que podrías llenar muchas hojas con todos los nombres que quisieras poner, de todas las personas que consideras que te apoyaron para poder realizar todo esto. A todos ustedes gracias, pues ya sea con una sola palabra de apoyo, tal vez solamente escuchando o simplemente estando ahí, me brindaron la ayuda que necesitaba.

La dedicatoria de esta tesis y el mayor agradecimiento, es a mis padres, por todo lo que hicieron o dejaron de hacer, para que haya llegado hasta aquí.

A mis hermanas: Haydée por su característica forma de ver la vida y enseñarme que la vida no solo es trabajo.

A María por tener la fuerza y el valor de los tres en una sola, la única persona con la que no se necesita hablar para comunicarte.

A Luana mi razón, mi inspiración y mi amor, disfrazado en un amoroso y seductor traje de mujer.

A mi familia y la familia Alonso Sánchez por toda su gran ayuda.

A mis amigos: Jorge, Bere, Lorena, Tona, Gerardo, Raúl y Ricardo, por todos los trabajos, exámenes y parrandas que hicimos juntos; pues hubiera sido muy pesada la carrera sin ustedes.

INDICE

1.- Introducción y objetivos	1
2.- Antecedentes	2
2.1.- La cumarina	2
2.2.- Síntesis de cumarinas	2
2.3.- Síntesis de cumarinas sustituidas	6
2.4.- Reacciones de las cumarinas	9
2.5.- Principios de fotoluminiscencia	12
2.6.- Electroluminiscencia	14
2.6.1.- Diodos electroluminiscentes	15
2.6.2.- Colorantes orgánicos luminiscentes	17
3.- Parte experimental	20
3.1.- Condiciones generales	20
3.2.- Síntesis de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina	20
3.3.- Síntesis de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina	22
3.4.- Síntesis de la 6,6'-biscumarina	22
4.- Resultados y discusión	26
4.1.- Síntesis y caracterización de oligómeros bien definidos que contienen el grupo cumarina	26
4.1.1.- Síntesis y caracterización de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina	26
4.1.2.- Síntesis y caracterización de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina	29
4.1.3.- Síntesis y caracterización de la 6,6'-biscumarina	29
4.2.- Modelado molecular de los oligómeros obtenidos	31
4.3.- Propiedades ópticas de los oligómeros	33
5.- Conclusiones	36
6.- Referencias bibliográficas	37

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los usos de las cumarinas son tan diversos como lo son las estructuras de los más de 800 derivados de esta familia de compuestos publicados en la literatura. Las cumarinas se usan en los campos de biología, medicina y química de polímeros. Su uso también se extiende en el ámbito de la perfumería y cosméticos,¹⁻⁷ cigarrillos,²⁻⁶ bebidas alcohólicas⁸ y colorantes láser.⁹ Dado que algunos derivados son tóxicos, también se les ha mencionado en un gran número de suicidios y homicidios en Corea.¹⁰

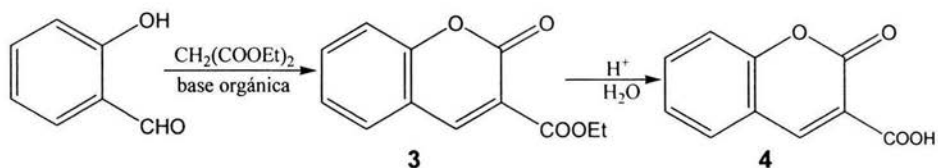
Algunas cumarinas son altamente fluorescentes, como la 7-hidroxycumarina o umbeliferona¹¹, esto ha hecho atractiva la posibilidad de incorporarlas en polímeros, con la finalidad de obtener un material adecuado para la fabricación de diodos electroluminescentes o LEDs¹² o para el desarrollo de sistemas poliméricos fotoreversibles, lo cual fue abordado por E. Long en una revisión reciente.⁹

Por otro lado, nuestro grupo de trabajo se involucró en este tipo de compuestos desde los años 90's y los estudios sobre algunos polímeros lineales y dendrímicos fueron informados en la literatura.¹³⁻¹⁴ No obstante ciertos derivados de la cumarina aun no ha sido explorados, en particular oligómeros bien definidos de esta, dímeros, trímeros y tetrámeros, así como combinaciones del grupo cumarina con otras unidades aromáticas tales como fenileno y fenilenvinileno. Esto despertó nuestro interés, ya que este tipo de compuestos son de gran utilidad, debido a que pueden utilizarse como compuestos modelo para estudiar las propiedades ópticas, fotofísicas y para la futura elaboración de polímeros regioregulares con unidades de biscumarina y otros derivados en su estructura.

En el presente trabajo presentamos la síntesis y caracterización de dos nuevos dímeros modelo: 6-(4-hidroxifenil)cumarina y 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-bicumarina. Las propiedades ópticas de estos compuestos fueron estudiadas con la intención de utilizarlos en un futuro como colorantes fluorescentes en la elaboración de diodos electroluminescentes. Dichos compuestos absorben en la región del UV y emiten luz azul-verde en la región visible del espectro.

Objetivos:

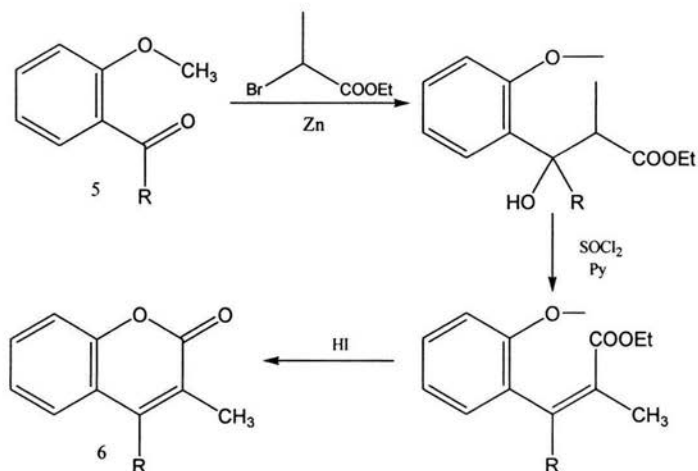
- 1.- Sintetizar y caracterizar nuevos dímeros de cumarina con propiedades fotoluminiscentes.
- 2.- Ver la influencia de los sustituyentes en los espectros de absorción y de emisión.



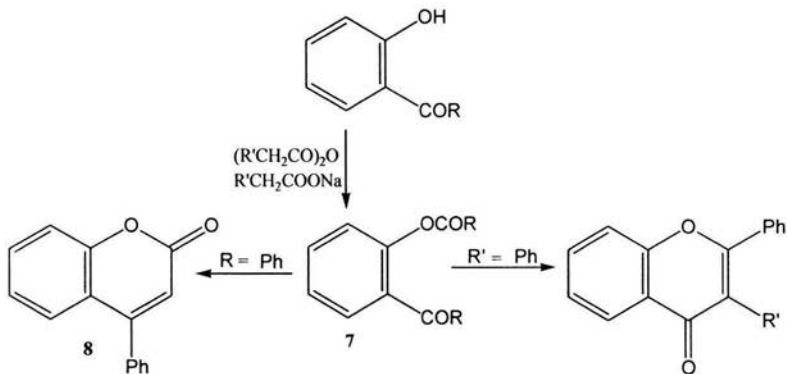
La 3-metilcumarina se puede preparar a partir de salicilaldehído mediante la reacción de Reformatsky con un rendimiento del 32%. Sin embargo, cuando se emplean *o*-metoxibenzaldehídos en la misma reacción, se obtienen ácidos cumarínicos que no permiten el cierre del anillo, aun catalizando con HI.

A partir de *o*-hidroxifenilcetonas

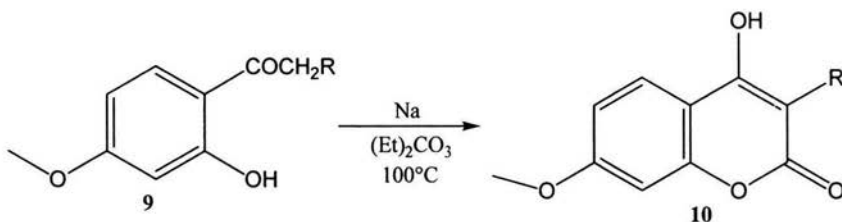
A partir de *o*-hidroxifenilcetonas (5) se pueden obtener ciertas cumarinas sustituidas empleando la reacción de Reformatsky para formar tanto cumarinas sustituidas en la posición 4, como cumarinas 3,4-disustituidas (6).



Algunas 3-fenilcumarinas (7) pueden prepararse mediante la reacción de Kostanecki-Robinson, donde el producto obtenido depende de la forma en que se lleve a cabo la reacción aldólica.

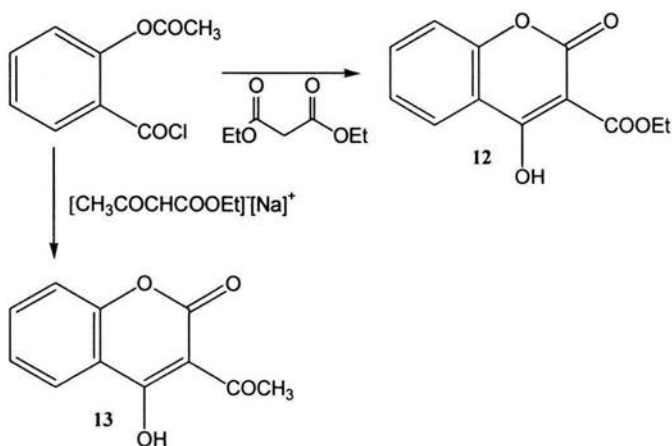


Se pueden preparar 4-hidroxicumarinas (**10**) con buenos rendimientos mediante la condensación de o-hidroxifenilcetonas (**9**) con carbonato de dietilo.

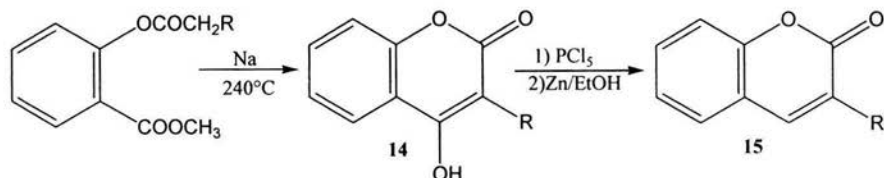


A partir de derivados de ácido salicílico ¹⁶

La acilación de la sal de sodio del éster malónico o del aceto acetato de etilo con cloruros de o-acetoxibenzoilo sustituidos (**11**) conducen a 4-hidroxicumarinas (**12** ó **13**) con sustituyentes en posición 3.

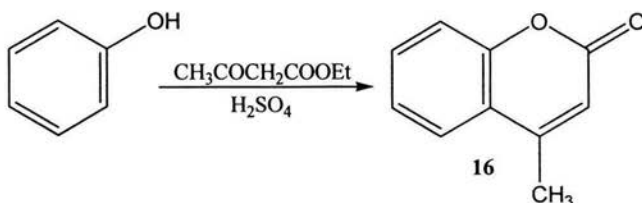


También se puede preparar productos similares a partir de acilsalicilatos de metilo mediante una condensación de Claisen. Estos compuestos (**14**) pueden convertirse en 3-alkilcumarinas (**15**) de la siguiente manera:



A partir de fenoles ^{16, 18-21}

La condensación de Pechmann es el método más importante para preparar cumarinas a partir de fenoles, ya que procede a partir de materias primas muy simples y ofrece excelentes rendimientos de cumarinas sustituidas en el anillo pirónico (**16**).



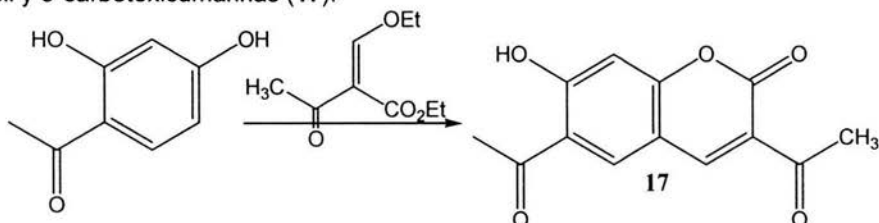
La facilidad de la reacción depende de los sustituyentes en el fenol, el tipo de β -cetoéster y el agente condensante. El fenol con ácido sulfúrico sólo genera un 3% de rendimiento de 4-metilcumarina (**16**). No obstante, fenoles con grupos electrodonadores en posición meta, tales como hidroxilo, metoxi, amino, alquilamino, dialquilamino ó alquilo, aumentan notablemente la cantidad del producto deseado. Los halógenos, por su parte, son menos efectivos. Cuando los grupos mencionados se encuentran en posiciones *orto* o *para*, confieren al fenol una reactividad similar a la que tendría el fenol mismo. La presencia de grupos electroattractores desfavorece la condensación. Cuando se introducen grupos electroattractores, ésta puede disminuir o inhibirse en el siguiente orden:

$-\text{CN} > -\text{CHO} > -\text{HSO}_3 > -\text{COCH}_3 > -\text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{COOCH}_3$. ¹⁶

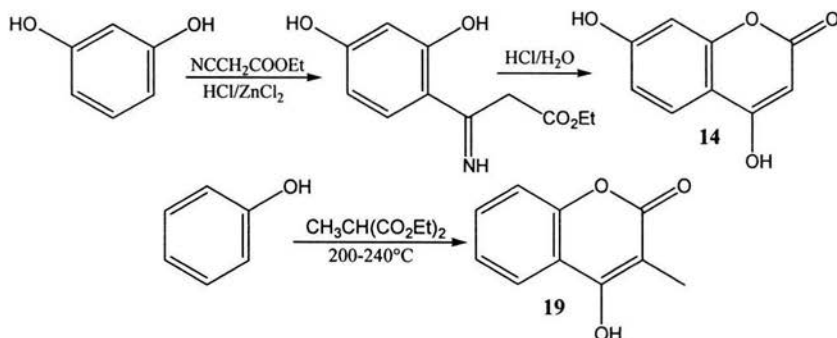
Pueden utilizarse como catalizadores un gran número de reactivos para llevar a cabo la condensación. Los más comunes son el ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico al 73%, HCl en AcOH o en alcohol, ZnCl_2 , H_3PO_4 , EtONa, B_2O_3 , AcONa, POCl_3 , P_2O_5 y AlCl_3 . El H_2SO_4 al 73% se prefiere al ácido sulfúrico concentrado, cuando existe el riesgo de una reacción de sulfonación; el ZnCl_2 es el mejor agente para los aminofenoles; el HCl, H_3PO_4 y el POCl_3 dan rendimientos considerablemente mejores con resorcinol, alquilresorcinoles, β -naftol e hidroxihidroquinona. Los fenoles que dan buenos rendimientos de cumarinas con H_2SO_4 , producen también cumarinas con P_2O_5 . Los fenoles que reaccionan con

dificultad para formar cumarinas, en presencia de H_2SO_4 , dan cromonas en presencia de P_2O_5 .¹⁶

La reacción de Pechmann puede llevarse a cabo también con acilacetos y otros derivados de β -cetoésteres.¹⁸⁻²¹ Así la condensación del etoximetilenoacetoacetato de etilo y sus análogos malonato y benzoilacetato con resorcinol sustituidos, en presencia de etóxido de sodio como agente condensante produce 3-acil y 3-carbetoxicumarinas (**17**).



Las 4-hidroxycumarinas (**17**) se pueden preparar también mediante una reacción de Hoesch, a partir de resorcinol e hidroxihidroquinona. Este método no funciona con cresol, hidroquinona y fenol. Sin embargo, algunos compuestos del tipo (**19**) se pueden sintetizar calentando fenol en presencia de monoalquilmalonatos de etilo a 200-240°C.



Existen métodos para preparar algunas cumarinas a partir de quinonas y ciertos compuestos no aromáticos; pero al no ser muy empleados, no se mencionan en el trabajo.

2.3 Síntesis de cumarinas sustituidas

Nitrocumarinas¹⁶

La nitración de la cumarina da predominantemente 6-nitrocumarina, con un 7% de 8-nitrocumarina. La posterior nitración de la 6-nitrocumarina, a 100°C, da 3,6-dinitrocumarina; la 8-nitrocumarina da 6,8-dinitrocumarina. La facilidad de nitración aumenta con la introducción de grupos alquilo, especialmente en la posición 4. Para obtener mononitroalquilcumarinas, se debe emplear una cantidad estequiométrica

de ácido nítrico. La presencia de grupos hidroxilo en el anillo aromático, hace al carbociclo tan reactivo como el fenol y más susceptible a la nitración que la parte heterocíclica de este sistema. Por otro lado, al nitrar la cumarina con nitrato de benzoilo se produce 5-nitrocumarina. No obstante la 4-nitrocumarinas no se han obtenido por alguno de estos métodos.

*Aminocumarinas*¹⁶

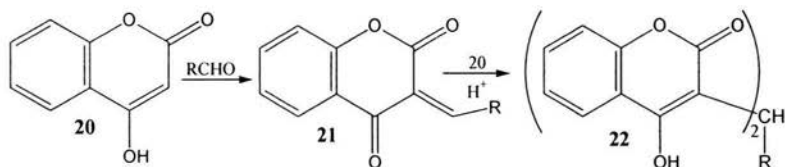
Un gran número de estos compuestos pueden prepararse por reducción de nitrocumarinas, con Sn o Fe en HCl. La 4-anilino-cumarina se puede obtener calentando 4-hidroxycumarina o una 4-halocumarina en presencia de anilina. Si el grupo amino se encuentra en el anillo bencénico, sufre las reacciones típicas de este grupo funcional: puede transformarse a isocianatos e isotiocianatos, y puede formar sales de diazonio y alquilamonio.

*Ácidos cumarinsulfónicos*¹⁶

Cuando se trata la cumarina con ácido sulfúrico fumante a 100°C se obtiene el ácido 6-cumarinsulfónico. La misma reacción a 150-160°C durante 1-2 horas produce ácido 3,6-cumarindisulfónico. El tratamiento de la cumarina con ácido clorosulfónico conduce al cloruro de 6-cumarinsulfonilo, el cual al ser tratado con amoníaco o aminas, produce las sulfonamidas correspondientes. La reducción del cloruro de cumarinsulfonilo con Zn en alcohol produce el tiofenol correspondiente.

Hidroxycumarinas

Las hidroxycumarinas se pueden preparar vía diazoación de aminas, más no por fusión alcalina de ácidos sulfónicos, ya que dicho tratamiento destruye el anillo heterocíclico. La introducción directa de un grupo hidroxilo en la posición 6 de la cumarina puede llevarse a cabo oxidando ésta con persulfato de potasio en medio alcalino.¹⁶ La 3-hidroxycumarina, por su parte, se obtiene por hidrólisis de la 3-aminocumarina. La 4-hidroxycumarina o ácido benzotetrónico (**20**) existe prácticamente en su forma enólica. Dicha estructura le confiere propiedades ácidas y activa la posición 3 ya que las reacciones de nitración, sulfonación, cloración y bromación practicadas en ella tienen lugar en esta posición.¹⁶ La 4-hidroxycumarina se condensa con aldehídos para dar 3,3'-alquildien o arildien-bis-(4-hidroxycumarinas) (**22**), pasando por la formación del 3-alquildien-2,4-decetocromano (**21**), que vía una adición de Michael conduce al producto final.¹⁶

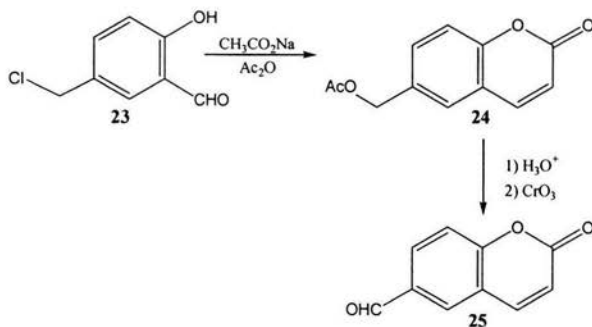


Las cumarinas con grupos hidroxilo en el anillo bencénico difieren considerablemente en su capacidad fluorescente. Esta propiedad es muy útil para localizar la posición del grupo hidroxilo en el anillo bencénico. Las cumarinas sin grupos hidroxilo no presentan fluorescencia. La 5-hidroxicumarina no fluoresce en medio ácido, básico o neutro; no obstante su éter metílico fluoresce en alcohol o ácido sulfúrico. Las 6-hidroxicumarinas sólo fluorescen en ácido sulfúrico. Las 7-hidroxicumarinas por su parte, no fluorescen en medio neutro pero forman soluciones incoloras con fluorescencia azul en medio alcalino y ácido.¹¹ La metilación del grupo hidroxilo inhibe la fluorescencia sólo en medio alcalino.¹⁶ La presencia de grupos electrodonadores en posición 3 aumentan la fluorescencia de manera que ésta aparece aun en soluciones alcohólicas neutras. En disolventes no polares, la fluorescencia disminuye. La introducción de grupos electroattractores en posición 4 aumenta ligeramente la fluorescencia y en el anillo bencénico la disminuye. Si el doble enlace del anillo de la pirona se reduce, la fluorescencia desaparece.¹⁶

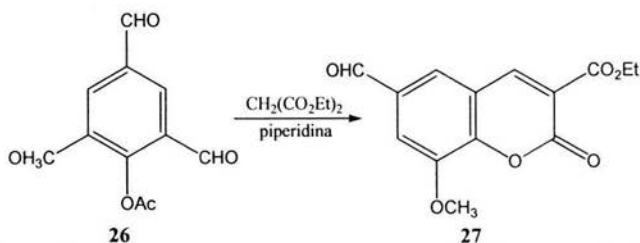
Las 7-hidroxicumarinas en soluciones débilmente alcalinas absorben luz ultravioleta casi por completo, pero transmiten luz visible. Esta propiedad se utiliza para la fabricación de filtros solares y bronceadores. Finalmente, la 8-hidroxicumarina y la 8-metoxicumarina no muestran fluorescencia bajo ninguna condición. Las cumarinas con grupos hidroxilo en el anillo bencénico se comportan como fenoles y presentan las reacciones características de éstos.¹⁶

Aldehidocumarinas

La 6-formilcumarina (**25**) se preparaba anteriormente a partir del 4-clorometil salicilaldehído (**23**).²² Este compuesto se obtiene con un rendimiento del 16% mediante la reacción de Reimer y Tiemann.²³⁻²⁵



La aplicación de este método y el de Gatterman no funciona con la umbeliferona o 7-hidroxicumarina. La 6-formilcumarina (**27**) puede obtenerse directamente via la reacción de Knoevenagel.¹⁶



Las 3-formilcumarinas se preparan por reducción de Rosenmund del cloruro de ácido correspondiente de la 3-carboxicumarina.¹⁶

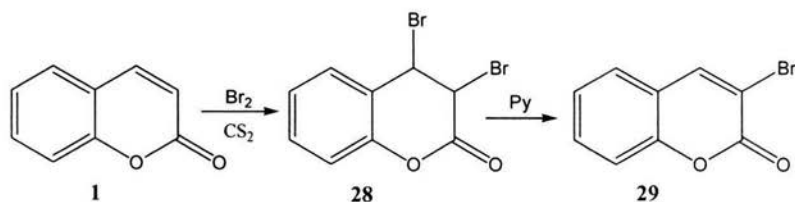
Cetocumarinas

Las cumarinas con grupos cetona en el anillo aromático pueden prepararse directamente por la reacción de Friedel-Crafts en hidroxicumarinas o mejor aun por transposición de Fries. La acilación de diversas 5-hidroxicumarinas produce 5-hidroxi-6-acilcumarinas, mientras que las 7-hidroxicumarinas conducen a la formación de 7-hidroxi-8-acilcumarinas con pequeñas cantidades de 6-acil derivados. Si la posición 8 se encuentra ocupada, éste último es el producto predominante.¹⁶

2.4 Reacciones de las cumarinas

Halogenación

La bromación de la cumarina con bromo conduce a la formación del compuesto 2,3-dibromado (**28**), el cual por una fácil pérdida posterior de HBr en presencia de una base como piridina, conduce a la formación de la 3-bromocumarina (**29**).¹⁶

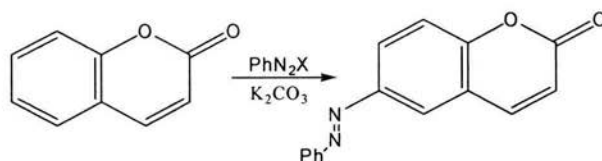


La presencia de grupos alquilo en posición 4, disminuye notablemente la estabilidad del compuesto dibromado. Cuando la cumarina se trata con bromo en CS_2 a 140°C , se producen 3,6-dibromocumarina y 3,6,8-tribromocumarina respectivamente. Si existen grupos fenol en el anillo aromático, y se quiere introducir un solo átomo de bromo en posición 3, es necesario proteger dichos grupos acetilando o carbonatando, no obstante dicha bromación se lleva a cabo más satisfactoriamente usando N-bromosuccinimida.²⁶

Las 4-halocumarinas se preparan tratando 4-hidroxycumarinas en presencia de pentahalogenuros de fósforo, y son las únicas que pueden obtenerse de esta forma, siempre y cuando no existan grupos electronegativos en el anillo bencénico. Para preparar cumarinas bromadas en el anillo aromático, se tiene que proceder sintéticamente o bien bromar 3,4-dialquilcumarinas. La cloración es muy similar a la bromación. Los compuestos yodados, no pueden obtenerse por yodación directa y deben prepararse por otras rutas de síntesis.¹⁶ Todos los derivados halogenados a excepción del 4-halogenado se comportan normalmente como halogenuros aromáticos o vinílicos, ya que éste es análogo de un haluro de ácido y puede removerse o bien sustituirse con facilidad.¹⁶

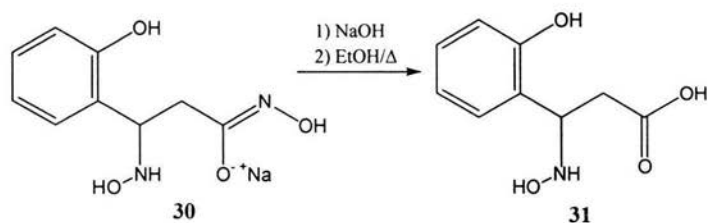
Reacción de Copulación¹⁶

Las sales de diazonio en presencia de cumarina copulan en posición 6. La presencia de grupos hidroxilo en el anillo bencénico hacen éste aun más reactivo.



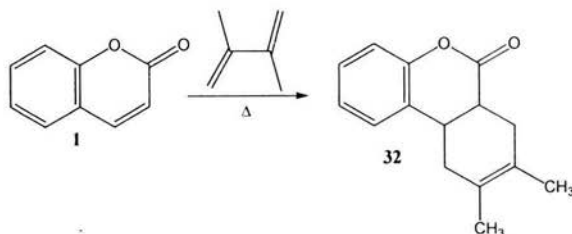
Reacciones de Adición

Numerosos reactivos pueden adicionarse a la cumarina para dar dihidrocumarinas sustituidas o anhídridos melilóticos sustituidos. El amoniaco y la hidroxilamina pueden adicionarse dando origen a una gran variedad de productos dependiendo de las condiciones. La adición simple de esta última en ausencia de álcali da un producto que contiene 2 moles de hidroxilamina (**30**) el cual en presencia de base forma un ácido hidroxámico, que al ser calentado a reflujo en etanol produce un ácido β -aminomelilótico (**31**).

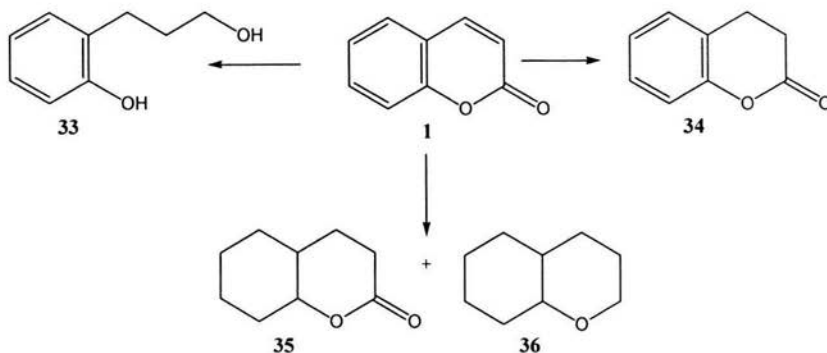


La cumarina dada su naturaleza, puede participar en reacciones de Michael y adicionar cianoacetamida, éster malónico y fenilacetato de etilo. La presencia de grupos nitro, metilo y bromo en posición 6, así como la presencia de grupos hidroxilo y metoxilo en posición 7, disminuyen la rapidez de la reacción. La presencia de grupos alquilo en posiciones 3 y 4 dificultan la adición, y la presencia de grupos electroattractores en posición 3 aumenta notablemente la reactividad del

doble enlace, y por lo tanto la velocidad de reacción. La cumarina también puede participar en una reacción de Diels-Alder con el 2,3-dimetilbutadieno a 260°C para dar rendimientos pobres de 8,9-dimetil-6 α ,7,10,11 α -tetrahidrodibenzopirona (**32**).

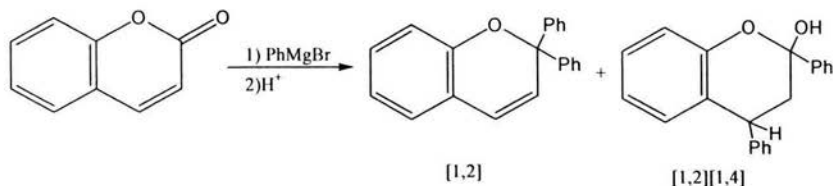


La reducción de la cumarina (**1**) da una variedad de compuestos, dependiendo de las condiciones y el reactivo utilizado. Con Ni Raney a 100°C, o entre 40-80°C, se obtiene la 3,4-dihidrocumarina o anhídrido melilótico (**34**). A 200-250°C en presencia del mismo reactivo se obtiene octahidrocumarina (**35**) y hexahidrocromano (**36**). El uso de Pd/C a temperatura ambiente y baja presión reduce la cumarina a la 3,4-dihidrocumarina (**34**) correspondiente.



Por otro lado, las dihidrocumarinas pueden reconvertirse en cumarinas empleando Pd negro a 220°C, bromo, cloro, oxígeno o azufre a 300°C.

Los reactivos de Grignard pueden reaccionar con cumarinas para dar productos, cuya naturaleza depende de la posición de los sustituyentes. El primer equivalente de reactivo se adiciona al grupo carbonilo para dar un intermediario, el cual puede aceptar un segundo equivalente de reactivo o dar una cetona insaturada. Así, al tratar la cumarina con bromuro de fenilmagnesio se obtienen los productos de adición [1,2] y [1,2][1,4].



El someter la cumarina a una prolongada acción del álcali, puede romper el anillo de la pirona para formar el correspondiente ácido cumárico. Este cambio está acompañado por un cambio de coloración de amarillo a amarillo verdoso fluorescente debido al cumarato de sodio formado.

2.5 Principios de Fotoluminiscencia ^{11, 27}

La emisión de luz a partir de una molécula excitada se conoce como luminiscencia. Cuando la excitación se promueve con luz UV el fenómeno recibe el nombre de fotoluminiscencia y cuando se promueve eléctricamente se denomina electroluminiscencia. ¹¹

Si en una molécula, se suministra energía del exterior, los electrones pueden migrar desde un nivel de energía en su estado basal, a un nivel más alto (un orbital desocupado). En un proceso fotoquímico esta energía se suministra en forma de luz. La luz de cualquier longitud de onda tiene un valor de energía dado por $E = h\nu$, donde ν es la frecuencia de la luz ($\nu = c/\lambda$) y h es la constante de Planck, c la velocidad de luz y λ la longitud de onda de luz empleada. Los niveles de energía están cuantizados, es decir, la energía requerida para llevar un electrón de un nivel a otro posee un valor determinado. ²⁷

La energía de las transiciones electrónicas se encuentra en la región visible del espectro electromagnético y en el ultravioleta lejano. Los puntos de absorción se expresan comúnmente en unidades de longitud de onda (nm). Así, si un compuesto absorbe en el visible, es colorado y posee el color complementario al que absorbe. Una banda de absorción en el UV o en el visible se debe a estas transiciones y normalmente la cantidad de energía necesaria para llevarlas a cabo depende en su mayoría de los orbitales involucrados y no del resto de la molécula. Así, un grupo funcional simple como C=C absorbe siempre en la misma área. Un grupo que absorbe se conoce como cromóforo. ²⁷

Tipos de transiciones ²⁷

En la mayoría de las moléculas, todos los electrones están apareados en el estado basal, donde cada miembro del par posee un spin opuesto al del otro electrón. Cuando uno de éstos se promueve a un orbital de mayor energía, ambos electrones ya no comparten el mismo orbital y el electrón promovido puede tener el mismo spin que antes o bien el opuesto.

Cuando en una molécula dos electrones desapareados en diferentes orbitales tienen el mismo spin se conoce como estado triplete y cuando poseen spines contrarios se conoce como estado singulete. Los electrones pueden adoptar los valores de $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. En principio para cada estado excitado singulete existe un correspondiente estado de triplete. En la mayoría de los casos, un estado de triplete posee menor energía que su correspondiente estado de singulete según la regla de Hund.

*Tipos de excitación*²⁷

Cuando un electrón en una molécula se promueve generalmente va al orbital vacante disponible más próximo de menor energía, aunque puede promoverse a orbitales más altos. Para las moléculas orgánicas existen cuatro tipos de excitaciones, que en orden decreciente de energía son:

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Alcanos que no tienen electrones n o π .
2. $n \rightarrow \sigma^*$ Alcoholes, aminas, etc.
3. $\pi \rightarrow \pi^*$ Alquenos, aldehidos, ésteres, etc.
4. $n \rightarrow \pi^*$ Aldehidos, cetonas, ésteres, etc.

De los 4 tipos de excitación, las dos últimos son los más importantes en fotoquímica orgánica. Así, se necesita luz de mayor energía (UV lejano) para una excitación $\sigma \rightarrow \sigma^*$, mientras que basta luz UV ordinaria para una excitación $n \rightarrow \sigma^*$. Existe un fenómeno interesante en compuestos conjugados, a mayor conjugación, más se desplaza la absorción hacia el rojo o mayores longitudes de onda, es decir, a menor energía.²⁷

Existen dos formas principales de nombrar los estado excitados: indicando el orbital de partida y el nuevo orbital ocupado p.e (π , π^*), o bien nombrando al estado basal S_0 y a los excitados S_1 , S_2 , S_3 o T_1 , T_2 y T_3 donde S significa singulete y T triplete, cuyas energías están representadas en el diagrama de Jablonski (Figura 1).²⁷

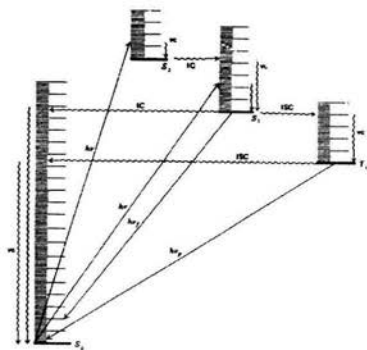
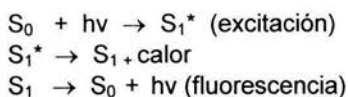


Figura 1. Diagrama de Jablonski. IC conversión interna, ISC conversión intersistema ve cascada vibracional, $h\nu_f$ fluorescencia, $h\nu_p$ fosforescencia.

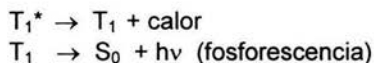
Cuando una molécula se promueve fotoquímicamente a un estado excitado, no permanece así por un mucho tiempo. La mayoría de las promociones son del estado S_0 a S_1 . Las promociones de S_0 al estado triplete están prohibidas y las promociones a S_2 y singuletes más altos decaen rápidamente a S_1 .²⁷

La energía vibracional que se pierde cuando una molécula en el estado excitado S_2 o S_3 regresa a S_1 se manifiesta en un incremento de colisiones entre las moléculas y se pierde bajo la forma de calor. Cuando una molécula en el estado excitado S_1 regresa al nivel vibracional más bajo del estado S_0 vía un proceso radiativo, tiene lugar un desprendimiento de energía en forma de luz. Este fenómeno ocurre en 10^{-9} s y recibe el nombre de fluorescencia o fotoluminiscencia, el cual se explica mediante la siguiente secuencia:



*Vibracionalmente excitado

De manera análoga, cuando una molécula por tiempo de vida media o por geometría logra pasar al estado T_1 , cuando regresa al estado S_0 vía un proceso radiativo desprendiendo luz, el fenómeno recibe el nombre de fosforescencia y se lleva a cabo cuando sigue:



2.6 Electroluminiscencia¹²

La generación de luz en materiales sólidos luminiscentes bajo un campo eléctrico es lo que conocemos como electroluminiscencia, y cada fenómeno en materiales orgánicos dio origen a numerosas investigaciones, para comprender el principio y explotarlo desde el punto de vista práctico.

Una de las ventajas de los materiales orgánicos sobre los inorgánicos es que los materiales orgánicos tienen fluorescencias cuánticas extremadamente altas en la región del visible. Por ejemplo, un cristal de antraceno reportado exhibe una fotoluminiscencia azul con un alto rendimiento cuántico fluorescente del 99%. Prácticamente, cualquier electroluminiscencia de un cristal orgánico es menos atractivo debido a su alto requerimiento voltaico (arriba de 100V).

Tang y VanSlyke de Eastman Kodak desarrollaron un dispositivo electroluminiscente de inyección. Para ello, emplearon una película delgada de un material orgánico de doble capa compuesta de una capa transportadora de huecos y una capa emisora electro-transportadora, mejorando notablemente la eficiencia y disminuyendo el voltaje requerido, quedando en unos pocos volts. Dado su bajo voltaje de encendido y su alta luminiscencia, estos dispositivos orgánicos

electroluminiscentes (EL), permitieron la elaboración de paneles planos de display, desatando numerosas investigaciones en este campo en los años 90.

2.6.1 Diodos Electroluminiscentes ¹²

Para la elaboración de diodos electroluminiscentes existen primordialmente tres diferentes tipos de celdas:

a) Celdas de tipo doble capa

Son celdas con una capa emisora transportadora de electrones. Consiste en un dispositivo tipo doble capa EL, el cual se muestra como DL-a en la Figura 2. Esta fue la empleada por Tang y VanSlyke y consta de dos capas con diferentes propiedades de transporte dispuestas entre dos electrodos. El grosor total de la capa orgánica es de 1000-1500 Å, y se usa un ánodo transparente de oxido de indio y estaño (ITO) con un grosor de 1000-2000 Å, para apreciar la emisión de luz. Una de las capas orgánicas es una capa emisora transportadora de electrones y la otra es la transportadora de huecos. Una estructura típica de esta celda es: sustrato de vidrio / ánodo / capa transportadora de huecos / capa transportadora de electrones emisora / cátodo.

Con estos dispositivos se pueden obtener luminiscencias por arriba de 1000 cd/m². Los voltajes de encendido están por debajo de 10V, y la máxima luminiscencia reportada ha sido de 10000 cd/m².

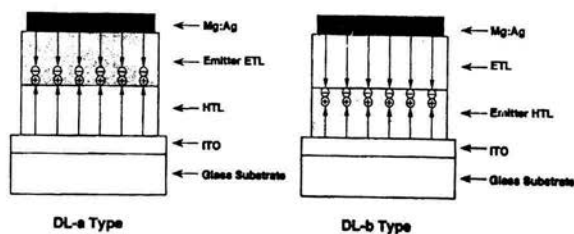


Figura 2. Estructuras de Celdas EL de tipo doble capa ETL: capa transportadora de electrones; HTL: capa transportadora de huecos. La capa sombreada muestra la capa emisora.

Otra opción son las celdas EL con una capa emisora transportadora de huecos. Esta combinación de tecnologías suministrada por los dispositivos EL tienen altas eficiencias y bajos voltajes de encendido. Saito y colaboradores en Kyushu University desarrollaron un dispositivo tipo doble capa teniendo una capa emisora transportadora de huecos y una capa transportadora de electrones, la cual se muestra como tipo DL-b en la Figura 2. En este tipo de dispositivo, la capa transportadora de huecos funciona como la capa emisora, y la capa transportadora de electrones está ubicada entre la capa emisora y el cátodo.

b) Celdas tipo triple-capa

La estructura típica de una celda tricapa (Figura 3) es: ánodo de ITO/ capa transportadora de huecos / capa emisora / capa transportadora de electrones / cátodo Mg:Ag. El grupo de Saito desarrolló este tipo de celda encontrando que incluso una celda con una capa emisora de 50 Å de grosor dispuesta en medio de una capa transportadora de huecos y una capa transportadora de electrones emite una luminiscencia interna considerable.

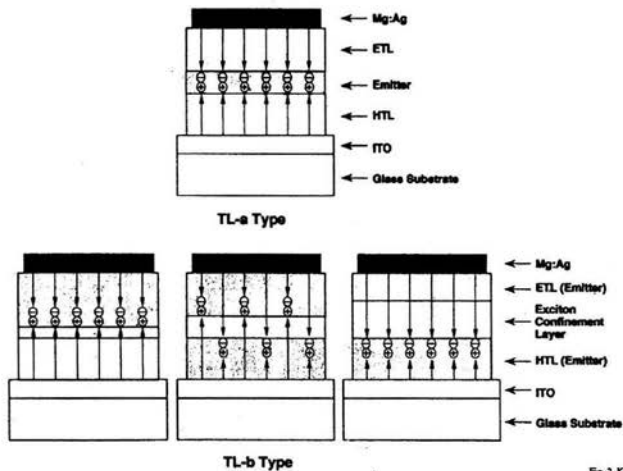


Figura 3. Estructuras de celdas EL tipo triple capa ETL: capa transportadora de electrones; HTL: capa transportadora de huecos. La capa sombreada denota la capa emisora.

c) Celda tipo capa simple

La celda monocapa (Figura 4) consta de una capa de un material orgánico situado en medio de dos electrodos. Kido y colaboradores reportaron dicha celda. En este caso el material debe cumplir con tres condiciones: ser transportador de electrones, transportador de huecos y emisor de luz. En la actualidad se han sintetizado numerosos polímeros que cumplen con estas condiciones para ser utilizados en la manufactura de diodos electroluminiscentes.

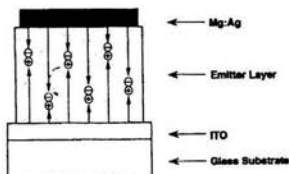


Figura 4. Una estructura de celda tipo capa simple

Existen numerosos materiales transportadores de huecos los cuales se ilustran en la Figura 5. Algunos de ellos que son: derivados de trifenildiamina (TPAC) y (TPD), poli (N-vinilcarbasol) (PVK) y poli (metil-fenilsilano) (PMPS).

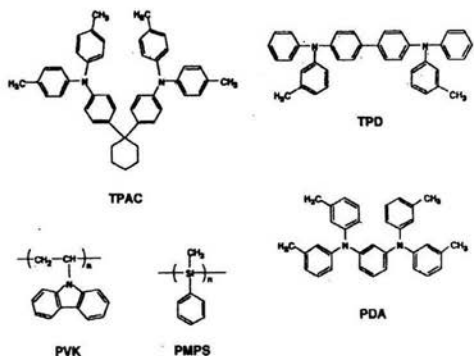


Figura 5. Estructuras moleculares de materiales transportadores de huecos

Algunos ejemplos de materiales transportadores de electrones se muestran en la Figura 6, estos son derivados del perileno (PV) usado en dispositivos de doble y triple capa, el más usado es el 1,3,4-oxadiazol (OXD) y el grupo de Kido introdujo el 1,2,4-triazol (TAZ).

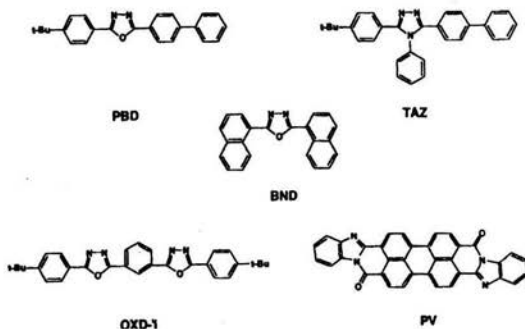


Figura 6. Estructuras moleculares de materiales transportadores de electrones

2.6.2 Colorantes orgánicos luminiscentes ^{12, 28}

En general existen dos tipos de capas emisoras. Una consiste de un material transportador-acarreador-luminiscente, por ejemplo, Alq (mostrado en la figura). El otro tipo es un material emisor que se dispersa molecularmente en una capa transportadora acarreadora. Los materiales emisores pueden clasificarse de acuerdo al color de la luz emitida.

En la Figura 7 se muestran algunos emisores verdes tales como la cumarina 6, derivados de la trifenilamina (NSD), derivados del oxadiazol (OXD-2, OXD-3) y el tris(acetilacetonato de terbio (III)).

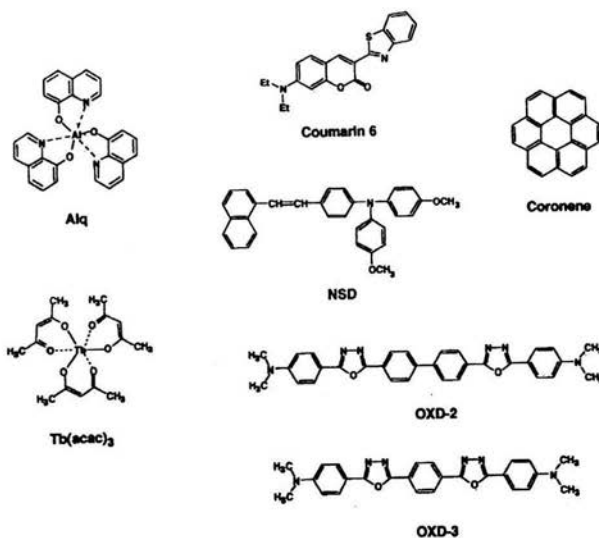


Figura 7. Estructuras moleculares de materiales emisores verdes

Algunos emisores azules se ilustran en la Figura 8. Entre éstos figuran el antraceno, derivados del distirilbenceno (DST), derivados de la tetrafenilamina (TPA), tetra fenilbutadieno (TPB), pentafenil-ciclopentadieno (PPCP) y metales complejos como el azometin-zinc (AZM-Zn).

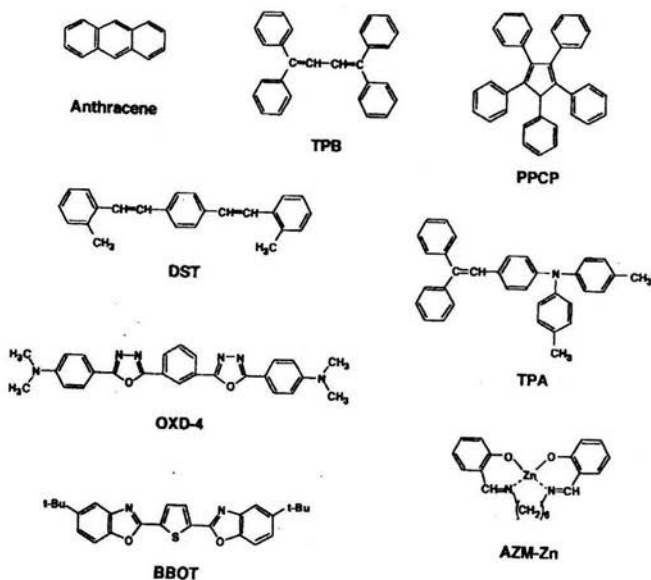


Figura 8. Estructuras moleculares de materiales emisores azules

Finalmente algunos emisores rojos se muestran en la Figura 9, donde los más comunes son derivados del perileno.

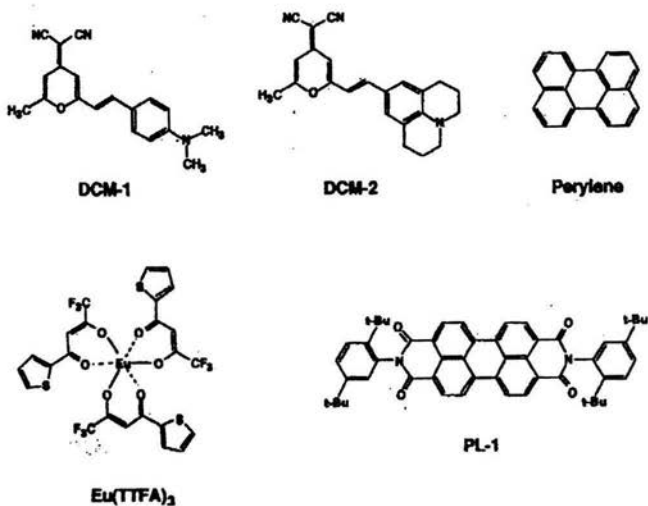


Figura 9. Estructuras moleculares de materiales emisores rojos

III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Condiciones generales

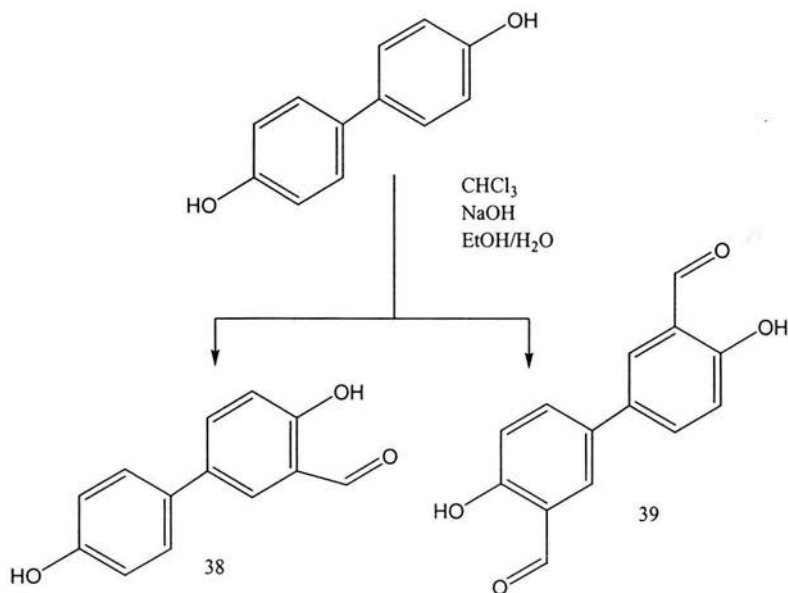
Los espectros de infrarrojo (FTIR) se registraron en un espectrómetro Nicolet modelo 510P en pastillas de KBr para los compuestos sólidos y en película para los compuestos líquidos. Los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono-13 (^1H -RMN y ^{13}C -RMN) de los compuestos en solución se registraron en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400, 300 para el ^1H y 100 y 75 MHz para ^{13}C . Los espectros de absorción de los colorantes se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV-300 usando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor.

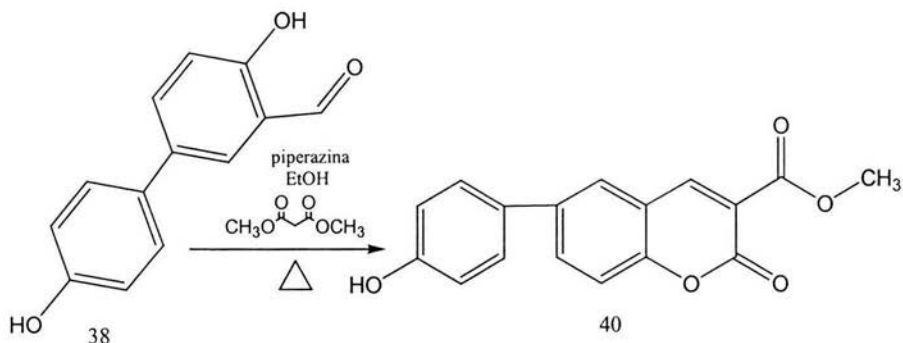
El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, empleando el método PM3 y el algoritmo de Polak- Ribière con un límite de convergencia de 0.1 y un máximo de 5000 iteraciones.

Los reactivos y disolventes se compraron a Aldrich.

3.2 Síntesis de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina

La 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina se sintetizó de acuerdo a la siguiente secuencia sintética:





El intermediario 2-formil-4,4'-bisfenol (**38**) se preparó exactamente de acuerdo al método publicado en la literatura.²⁹ El punto de fusión y la espectroscopia coincidieron con las reportadas

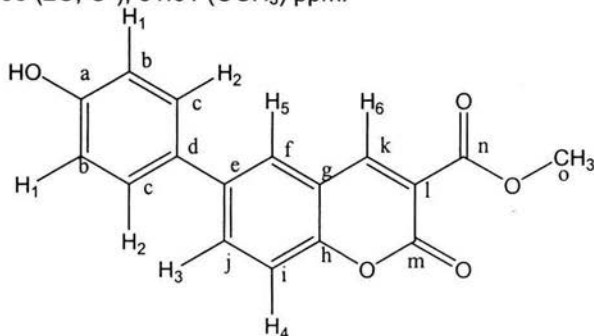
Síntesis de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina

Se preparó una solución de 2-formil-4,4'-bisfenol (**38**) (1.98g, 9.25 mmol) en etanol (20mL). A ésta se agregaron malonato de metilo (1.5g, 9.37 mmol y piperazina (0.1g). La mezcla se calentó a reflujo con agitación vigorosa durante 24h. La mezcla de reacción se vertió en agua para precipitar el producto, el cual se separó por filtración. El producto obtenido se purificó recristalizándolo en ácido acético. Se obtuvo 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina (2.35 g, 7.86 mmol). Rendimiento 85%. P.f = 206-208°C.

IR (KBr, pastilla): 3401 (s, OH), 2900 (b, CH₃), 1728 (s, C=O), 1615, 1574, 1523, 1442(s, C=C aromático), 1375, 1272 (s, C-O), 1234, 1181, 1020, 822(fuera de plano, =C-H aromático) cm⁻¹.

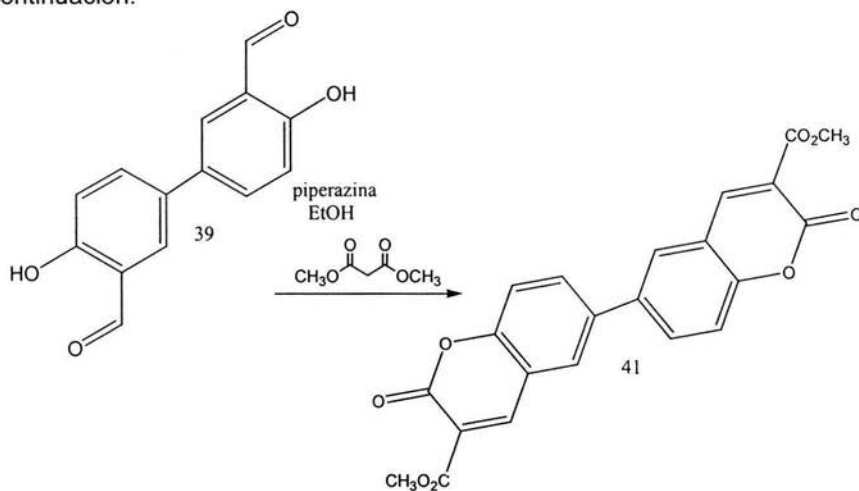
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ver esquema 1): δ = 8.69 (s, H⁶), 8.62 (s, 1H, OH), 8.05 (d, 1H, J₁ = 2 Hz, H⁵), 7.95 (dd, 1H, J₁ = 8.6 Hz, J₂ = 2 Hz, H³), 7.58 (dd, 2H, J₁ = 2 Hz, J₂ = 7.4 Hz, H²), 7.41 (d, 1H, J = 8.8 Hz, H⁴), 6.98 (dd, 2H, J₁ = 2 Hz, J₂ = 7.8 Hz, H¹), 3.89 (s, OCH₃) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 163.33 (1C, Cⁿ), 162.79 (1C, C^m), 157.61 (1C, C^a), 155.81 (1C, C^g), 153.97 (1C, C^k), 148.43 (1C, C^h), 132.27 (1C, C^e), 130.18 (1C, C^d), 128.01 (2C, C^c), 126.93 (1C, C^j), 124 (1C, Cⁱ), 118.56 (1C, C^f), 118.34 (1C, C^l), 116.55 (2C, C^b), 51.81 (OCH₃) ppm.



3.3 Síntesis de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-bicumarina

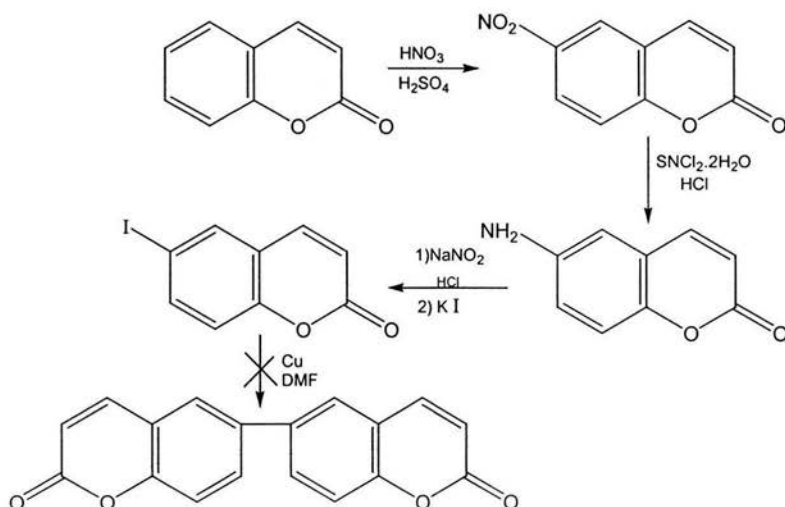
La 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-bicumarina se preparó a partir del 2, 2'-diformil-4,4'-bisfenol **39** vía una la condensación de Knoevenagel como se ilustra a continuación:



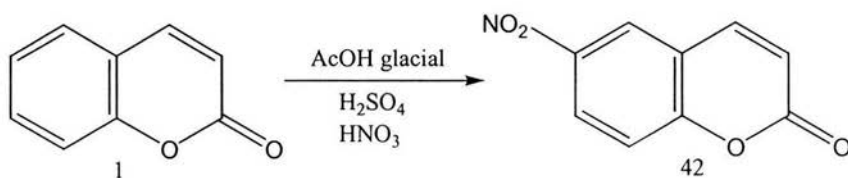
La síntesis de este compuesto se llevó a cabo de acuerdo a la metodología previamente publicada.¹⁴ Las constantes físicas y espectroscópicas del producto obtenido coinciden con las reportadas en la literatura.

3.4 Síntesis de la 6,6'-biscumarina

Se intentó preparar la 6,6'-biscumarina a partir de la cumarina de acuerdo a la siguiente secuencia sintética:



Síntesis de la 6-Nitrocumarina

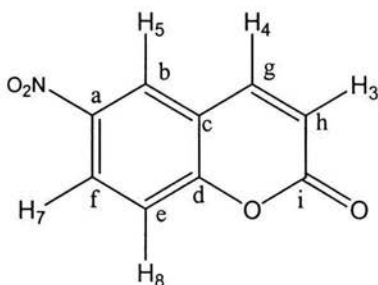


Se preparó una solución de cumarina (1g, 6.704 mmol) en ácido acético glacial. (10 mL). A esta solución se agregó lentamente una mezcla de ácido nítrico al 98% (4 mL) y ácido sulfúrico concentrado (8mL). La solución resultante se dejó reaccionar a temperatura ambiente con agitación vigorosa durante 24 h. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en agua con hielo, observándose la formación de un precipitado blanco, el cual se filtró y se lavó con agua. El producto se purificó por recristalización en acetato de etilo. Se obtuvo 6-nitrocumarina (0.989 g, 5.178 mmol) como un sólido blanco ligeramente amarillento. Rendimiento: 77%. P.f. 110 °C.

IR (KBr, pastilla): 3071 (s, C-H aromático), 1739 (s, C=O), 1617, 1521 (s, NO₂), 1481 (s, C=C aromático), 1342 (C-O), 1270, 1184, 1109, 944, 905, 830 (fuera de plano, =C-H aromático) cm⁻¹.

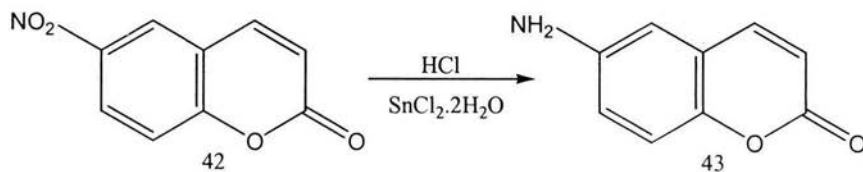
¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz) (ver esquema 2): δ = 8.45 (d, 1H J= 2.4 Hz, H⁵), 7.82 (d, 1H, J₁= 9.6 Hz, H⁴), 7.47 (d, 1H, J= 9 Hz, H⁷), 6.6 (d, 1H, J= 9.9 Hz, H³), 8.41(dd, 1H, J₁=2.4 Hz, J₂= 9 Hz, H⁸) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ= 176.12 (Cⁱ), 165.41(C^d), 158.21(C⁹), 142.15 (Ca), 139.31 (C^c) 126.58 (C^f), 123.71(C^e), 118.82(C^b), 118.05 (C^h) ppm.



Esquema 2

Síntesis de la 6-aminocumarina

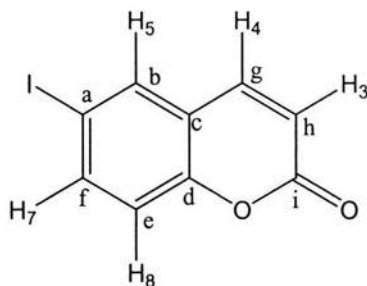


para eliminar el yodo formado. La solución se llevó a pH básico, precipitando el producto. Se obtuvo 6-iodocumarina (0.193 g, 0.709 mmol). Rendimiento: 60%. $P^{\circ}f = 130^{\circ}C$

IR (KBr, pastilla): 3675, 1729 (s, C=O), 1553, 1460 (s, C=C aromático), 1363 (C-O), 1258, 1181, 1108, 886, 822 (fuera de plano, aromático), 621 (s, C-I) cm^{-1} .

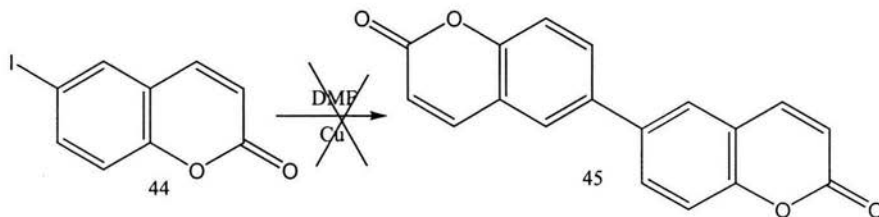
1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) (ver esquema 4): $\delta = 7.82$ (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, H^5), 7.619 (d, 1H, $J = 9.6$ Hz, H^4), 7.8 (dd, 1H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 9$ Hz, H^7), 6.44 (d, 1H, $J = 9.3$ Hz, H^3), 7.1 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, H^8) ppm.

^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 75 MHz): $\delta = 238.40$ (C^i), 141.95 (C^d), 140.34 (C^g), 136.25 (C^f), 118.89 (C^e), 117.72 (C^h) ppm.



Esquema 4

Síntesis de la 6,6'-biscumarina



Se preparó una solución de 6-iodocumarina (0.190 g, 0.698 mmol) y cobre (0.16g, 2.518mmol) en la mínima cantidad de DMF anhidra (6mL) bajo atmósfera inerte. La mezcla se dejó reaccionar con agitación vigorosa durante 24 horas. La mezcla de reacción se vertió en agua (40 mL) y se extrajo con éter etílico. Se combinaron los extractos etéreos y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro. Se obtuvo como producto un polvo café, el cual se purificó eluyendo dos veces en placa preparativa utilizando como eluyente una mezcla hexano: acetato de etilo 4:1. Lamentablemente la reacción no procedió y se recuperó la materia prima.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Síntesis y caracterización de oligómeros bien definidos que contienen el grupo cumarina

En el presente trabajo de tesis se pretendió sintetizar 3 dimeros modelo: la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina, la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina y la 6,6'-biscumarina, cuya síntesis y caracterización se describen a continuación.

4.1.1 Síntesis y caracterización de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina

La 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina se sintetizó a partir de 4,4'-bisfenol de acuerdo a la siguiente secuencia sintética. En una primera etapa, el bisfenol se formiló vía una reacción de Reimer-Tiemann²³⁻²⁵ para dar dos productos: el 3-formil-4,4'-bisfenol (**38**) y el 3-3'-diformil-4,4' bisfenol (**39**) (Figura 10).

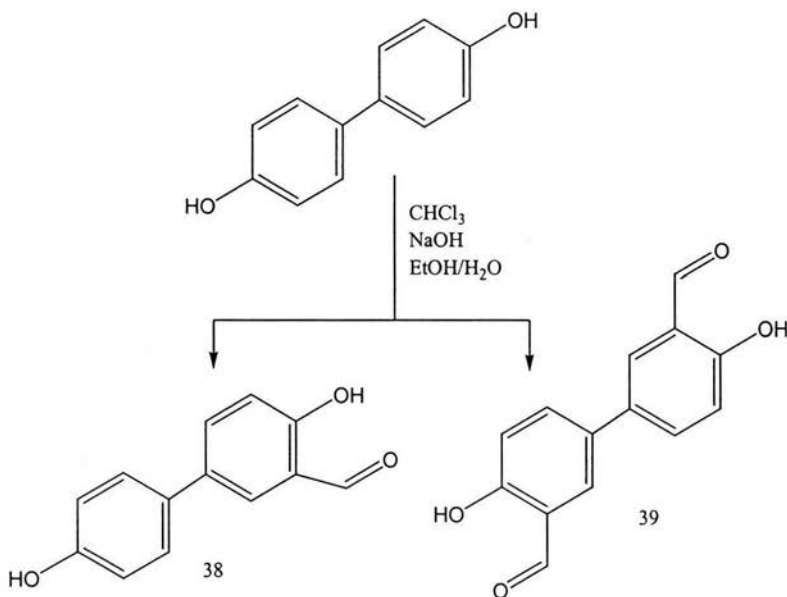


Figura 10. Síntesis del 3-formil-4,4'-bisfenol y el 3-3'-diformil-4,4' bisfenol

Posteriormente el 3-3'-diformil-4,4' bisfenol (**38**) se condensó con un equivalente de malonato de metilo vía una reacción de Knoevenagel (Figura 11) para dar la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina (**40**) con un rendimiento del 80%.

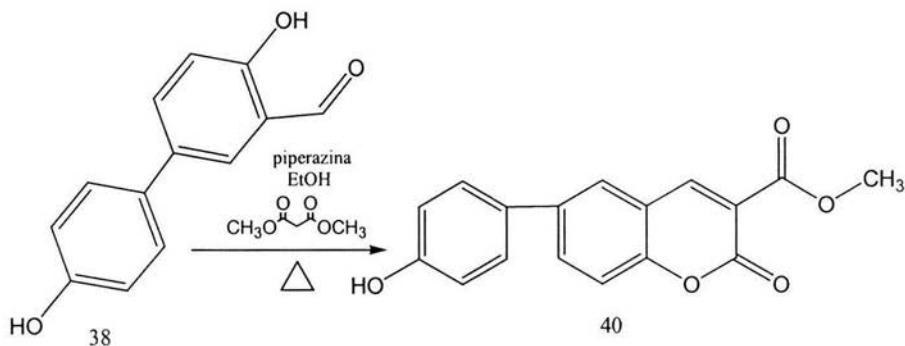


Figura 11. Síntesis y caracterización del dímero 6-(4-hidroxifenil)cumarina

La 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina se caracterizó por espectroscopia IR, ^1H y ^{13}C -RMN (ver asignaciones en el esquema 1, pag. 21). El espectro IR de este compuesto (Figura 12) mostró una banda a 1728 cm^{-1} debido al grupo carbonilo de la cumarina seguida de una banda a 1272 cm^{-1} debida al enlace C-O de la misma. Además, se observó una banda a 3401 cm^{-1} debida al grupo OH del fenol y una banda a 2900 cm^{-1} debida al grupo metilo presente en el éster. Asimismo, se observaron las bandas características de los núcleos aromáticos a 1442 y 822 cm^{-1} debidas a los enlaces C=C y =C-H respectivamente.

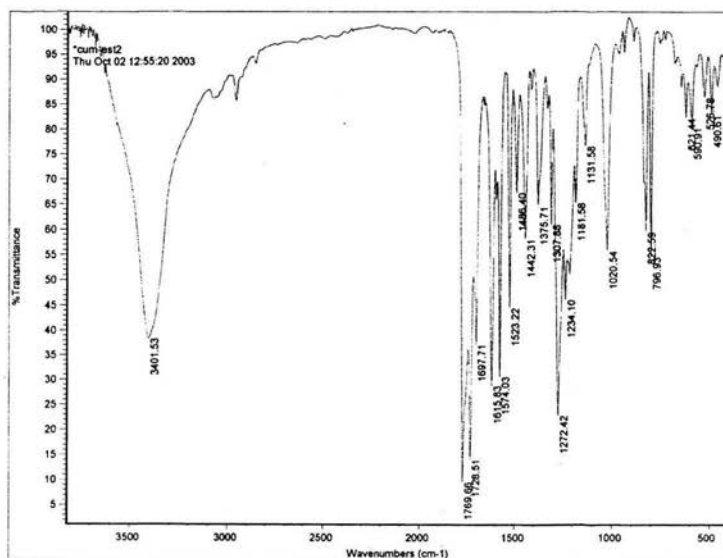


Figura 12. Espectro FTIR de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina

El espectro ^1H -RMN de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina (Figura 13) mostró 8 señales en la zona aromática entre 8.68 y 6.97 ppm debidas a los protones aromáticos presentes en la molécula (ver asignaciones en el esquema 1, pag 21). En la zona alifática se observó un singulete a 3.89 ppm que debido al

CH₃ del grupo éster. El espectro ¹³C-RMN de este compuesto (Figura 14) (ver asignaciones en el esquema 1, pag 21) mostró dos señales a 163.33 y 162.79 debidas a los carbonilos del éster y la cumarina respectivamente. Además se observaron 12 señales entre 157.61 y 115.89 debidas a los 12 tipos de carbonos aromáticos presentes en la molécula, seguidas de una señal a 51.81 ppm debida al grupo metilo del éster.

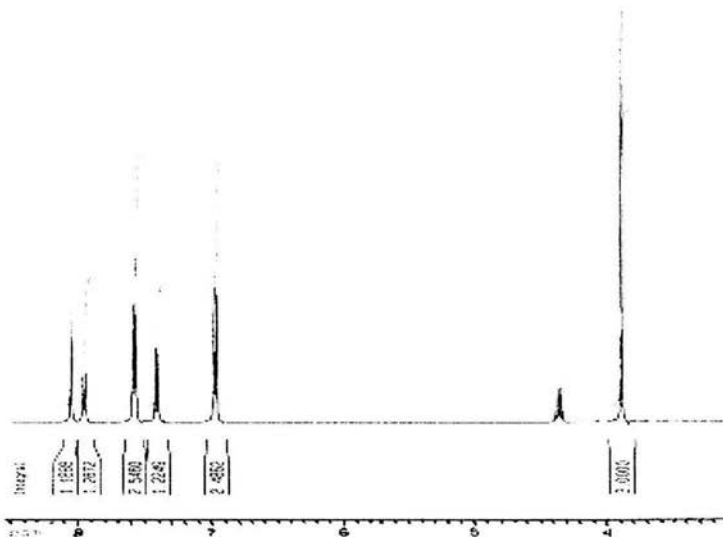


Figura 13. Espectro ¹H-RMN de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina

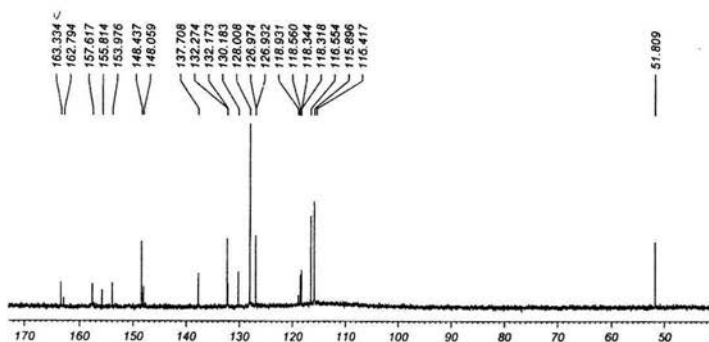


Figura 14. Espectro ¹³C-RMN de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina

4.1.2 Síntesis y caracterización de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina

La 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina (**41**) se obtuvo vía una reacción de Knoevenalgel haciendo reaccionar el 2,2'-diformal-4,4'-bisfenol (**39**) en presencia de malonato de metilo en etanol utilizando piperazina como base para darnos el producto deseado (Figura 15). El producto obtenido se caracterizó por espectroscopia IR, $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$ y las señales observadas coinciden con las reportadas en la literatura.¹⁴

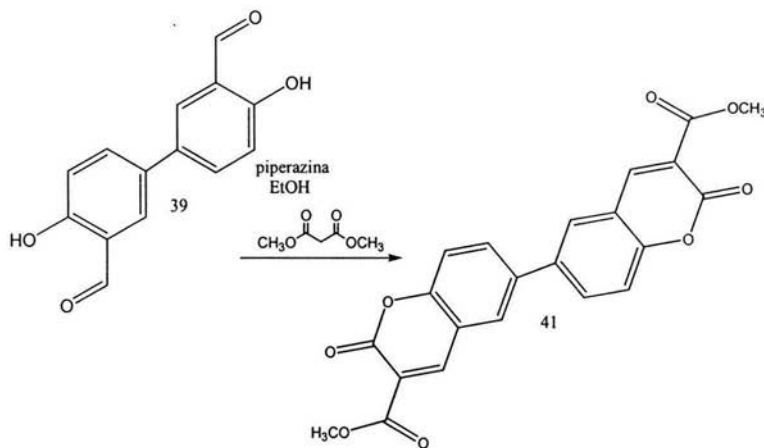


Figura 15. Síntesis de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina

4.1.3 Síntesis y caracterización de la 6,6'-biscumarina

Se intentó preparar la 6,6'-biscumarina a partir de la cumarina de acuerdo al diagrama siguiente secuencia sintética (Figura 16):

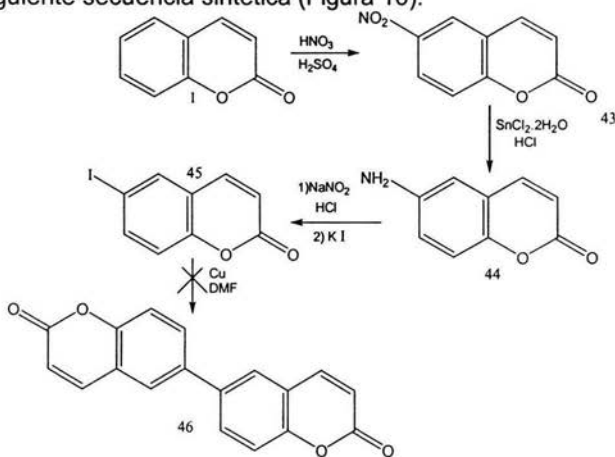


Figura 16. Síntesis de la 6,6'-biscumarina

La cumarina se nitró en presencia de HNO_3 al 98% y H_2SO_4 ¹³ para dar la 6-nitrocumarina correspondiente. Este compuesto se redujo empleando como agente reductor $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en HCl para dar la 6-nitrocumarina.¹³ Este compuesto se trató con NaNO_2 y HCl para formar *in situ* la sal de diazonio correspondiente y ésta se hizo reaccionar con KI vía una sustitución nucleofílica aromática³⁰ para dar la 6-iodocumarina correspondiente. Finalmente la 6-iodocumarina obtenida se intentó dimerizar vía una reacción de Ullmann³¹ utilizando cobre como agente catalítico y DMF como disolvente para dar el producto deseado la 6,6'-biscumarina.

Como primera opción, se intentó preparar la 6,6'-biscumarina, partiendo de la 6-bromocumarina, no obstante se observó que la reacción de reducción del derivado bromado por acción del cobre, regeneraba la cumarina en lugar de conducir a la reacción de acoplamiento. Asimismo, se intentó realizar el acoplamiento a partir de la sal de diazonio de la 6-nitrocumarina en presencia de CuSO_4 y ácido clorhídrico. No obstante, este método condujo a la formación de la 6-clorocumarina. La síntesis de la 6,6'-biscumarina, no pudo completarse debido a que el acoplamiento vía a la reacción de Ullman no procedió, recuperándose la 6-iodocumarina.

Los intermediarios en esta síntesis se caracterizaron por espectroscopia IR, ^1H y ^{13}C -RMN. Las asignaciones de las señales observadas en los espectros se describen en la parte experimental (pag. 26). El espectro IR de la 6-iodocumarina (Figura 17) mostró dos señales 1729 y 1363 cm^{-1} debidas al carbonilo y al enlace C-O del éster cíclico. Además se observaron las bandas características de los anillos aromáticos a 1460 y 822 cm^{-1} debidas a los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $=\text{C}-\text{H}$ (fuera de plano).

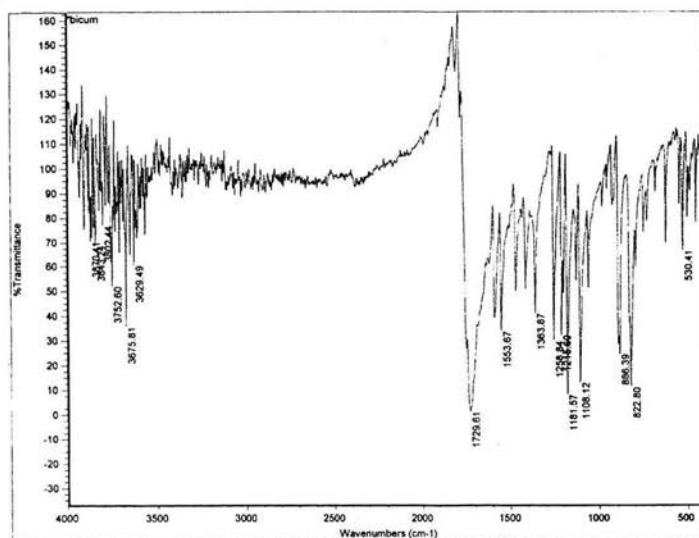


Figura 17. Espectro FTIR de la 6-iodocumarina

El espectro ^1H -RMN (Figura 18) (ver asignaciones en el esquema 5, pag. 26) de este compuesto mostró 5 señales bien definidas: un singulete a 7.79 ppm seguido de 4 dobletes a 7.76, 7.61, 7.07 y 6.42 ppm debidas a los 5 tipos de protones presentes en la molécula. El espectro ^{13}C -RMN (Figura 19) de este mismo compuesto por su parte, mostró una señal a 153.54 debida al C del grupo carbonilo de la cumarina, seguida de 8 señales entre 153.54 y 87.12 debidas a los 8 tipos de carbonos presentes en la 6-iodocumarina.

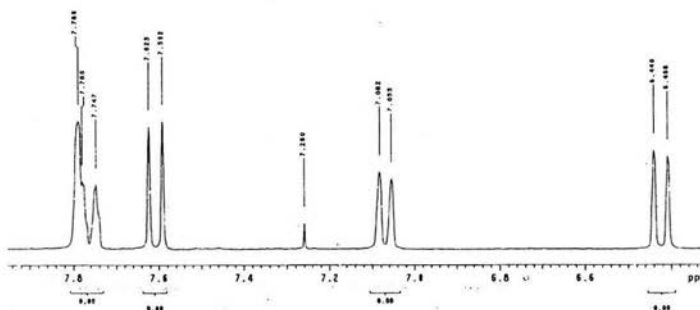


Figura 18. Espectro ^1H -RMN de la 6-iodocumarina

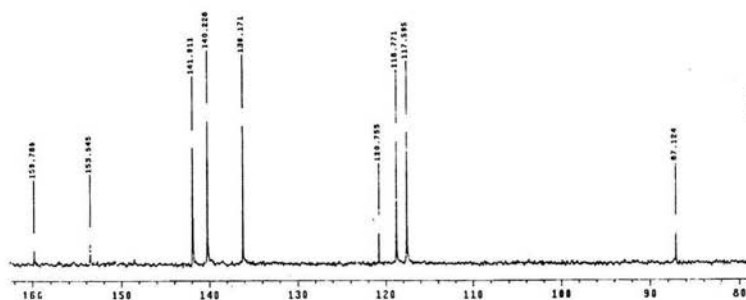


Figura 19. Espectro ^{13}C -RMN de la 6-iodocumarina

Dado que el presente trabajo tiene como objetivo la síntesis de nuevos colorantes fluorescentes para su uso en la elaboración de diodos electroluminiscentes, una vez caracterizados los compuestos se procedió a estudiar sus propiedades ópticas y fotofísicas por espectroscopia de absorción y fluorescencia.

4.2 Modelado molecular de los oligómeros obtenidos

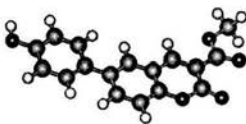
Se hicieron estudios de modelado molecular para los dimeros en cuestión: 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina (**FENCUM**), la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina (**BICUMEST**) y la 6,6'-biscumarina (**BICUM**) usando el programa hyperchem, empleando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3. las energías

totales, los momentos dipolares y los ángulos diedros para las moléculas se muestran en la Tabla 1.

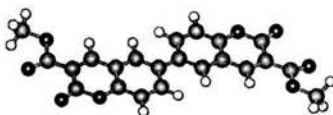
Tabla 1. Propiedades de los dímeros estimadas por modelado molecular.

Compuesto	Momento dipolar μ (D)		Energía Total E (Kcal / mol)		Angulo diedro grados	
	AM1	PM3	AM1	PM3	AM1	PM3
FENCUM	6.875	6.641	-90920.48	-84551.84	0.63	0.86
BICUMEST	0.7573	0.45	-12466.3	-119227.7	2.95	1.51
BICUM	0.4261	0.2061	-85828.43	-79787.78	3.15	0.87

De acuerdo a los datos obtenidos, el método AM1 ofrece valores más realistas que el PM3. Así, **FENCUM** posee un mayor momento dipolar que **BICUMEST** y **BICUM** debido a la presencia del efecto donador del hidroxilo presente en el grupo fenilo. Respecto al ángulo diedro la presencia de este grupo hace que **FENCUM** adopte una conformación más plana que sus homólogos, aumentando la planaridad. Por lo tanto el grado de conjugación para los tres dímeros en orden decreciente sería: **FENCUM** > **BICUMEST** > **BICUM**. A mayor grado de conjugación los compuestos absorberán a menor energía o mayor longitud de onda, lo cual se observó en sus respectivos espectros de absorción (*vide infra*). Las geometrías optimizadas para los diferentes dímeros se muestran en la Figura 20:



FENCUM



BICUMEST



BICUM

Figura 20. Geometría optimizada para los dímeros por el método AM1

4.3 Propiedades ópticas de los oligómeros

Dado que la 6,6'-biscumarina no pudo obtenerse, se estudiaron las propiedades ópticas y fotofísicas de dos dímeros obtenidos mediante espectroscopia de absorción y de fluorescencia. El espectro de absorción de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina mostró dos bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ a 268 y 350 nm (Figura 21) respectivamente mientras que el espectro teórico de la 6,6'-biscumarina debería mostrar dos bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ a 272 y 325 nm respectivamente.

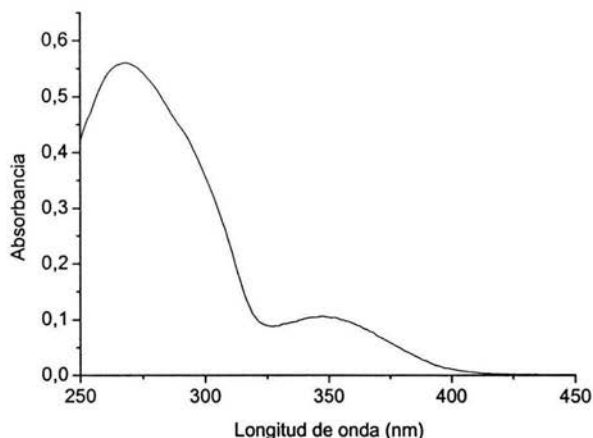


Figura 21. Espectro de absorción de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina en THF

La banda $n-\pi^*$ de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina aparece 25 nm desplazada hacia el rojo comparada con la banda $n-\pi^*$ teórica de la 6,6'-biscumarina y 35 nm desplazada hacia el rojo comparada con la observada en el espectro de absorción de la cumarina (Figura 22). Esto revela que la presencia de los grupos éster en el sistema biscumarínico induce una mayor planaridad reduciendo el ángulo diedro de torsión entre los dos grupos aromáticos, aumentando así el grado de conjugación (Figura 22). Esto concuerda con los resultados obtenidos por los cálculos semi-empíricos PM3, que estimaron un ángulo diedro para la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina de 0.06° mientras que para la 6,6'-biscumarina el ángulo obtenido teóricamente deberá ser de 0.14° .

El espectro de absorción de la 6-iodocumarina mostró dos bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ a 272 y 325 nm respectivamente. La presencia del yoduro aumenta el carácter de transferencia de carga de la molécula, desplazando la banda de absorción a menor energía ($\lambda=325$ nm), 10 nm desplazada hacia el rojo comparada con la de la cumarina ($\lambda=315$ nm) (Figura 22).

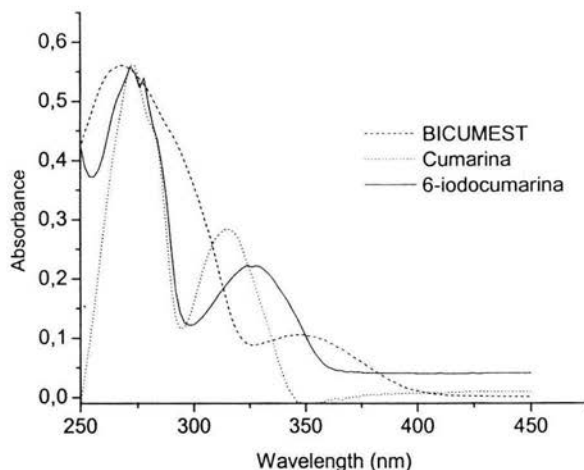


Figura 21. Espectro de absorción de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina, la cumarina y la 6-iodocumarina en THF

Finalmente, el espectro de absorción de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxi carbonilcumarina (Figura 23) fue muy similar al de los dímeros anteriores y mostró dos bandas de absorción a 280 ($\pi-\pi^*$) y 375 nm ($n-\pi^*$). Estas bandas están significativamente desplazadas hacia el rojo comparadas con las de los compuestos anteriores, debido a que el grupo hidroxilo introduce electrones al sistema aromático, los cuales por deslocalización inducen una planaridad semi-anclada en el sistema haciéndolo más conjugado.

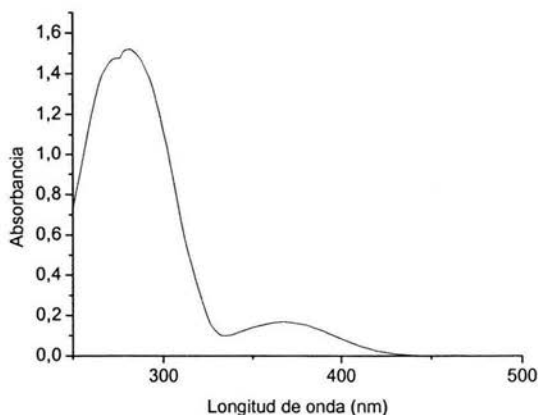


Figura 23. Espectro de absorción de la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina en THF

En lo que se refiere a la emisión de luz o fotoluminiscencia, los espectros de fluorescencia de los compuestos fueron muy similares y solo variaron en

intensidad. La Figura 24 muestra el espectro de fluorescencia de la 3,3'-dimetoxicarbonilcumarina en THF la cual presenta una banda de emisión a 350 nm en la región visible del espectro entre 400-600 nm, es decir emite en la región azul-verde por lo que estos dímeros podrían ser utilizados como colorantes fluorescentes en celdas tipo triple capa para la elaboración de diodos EL.¹² No obstante el espectro de fluorescencia de la 6-iodocumarina presenta una emisión casi nula.

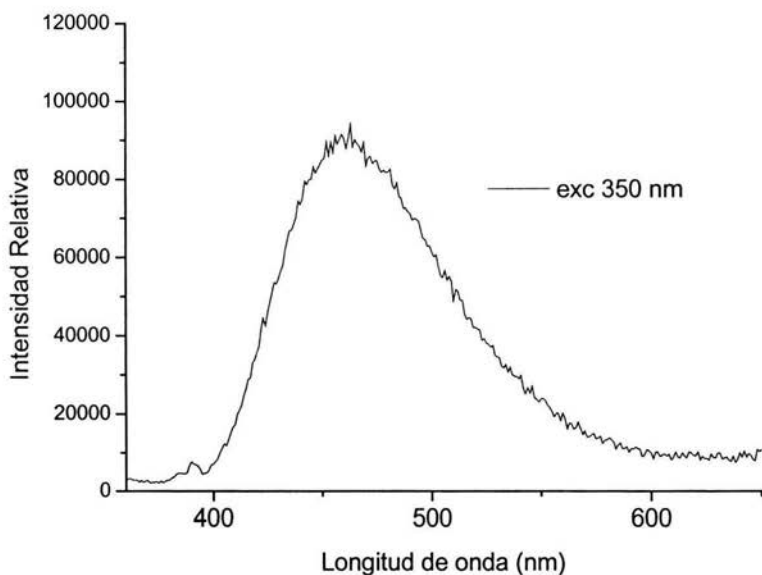


Figura 24. Espectro de Fluorescencia de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-biscumarina en THF

V. CONCLUSIONES

1.- Se sintetizaron y caracterizaron exitosamente dos nuevos compuestos de cumarina modelo: la 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina y la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-bicumarina con buen rendimiento. La síntesis de la 6,6'-bicumarina no se logró completar.

2.- Los compuestos de cumarina absorben en la región UV. La 6-iodocumarina mostró una banda de absorción $\pi-\pi^*$ a 272 nm seguida de una banda $n-\pi^*$ a 325 nm. La 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-bicumarina exhibió dos bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ a 268 y 350 nm respectivamente. La 6-(4-hidroxifenil)-3-metoxicarbonilcumarina por su parte mostró dos bandas de absorción $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ a 280 y 375 nm respectivamente, es decir más desplazadas hacia el rojo que sus análogas. Esto se debe a que el grupo hidroxilo introduce su par de electrones al sistema π -conjugado induciendo la planaridad y aumentando el grado de conjugación.

3.- EL modelado molecular utilizando el método semi-empírico AM1 demostró que el ángulo diedro entre los grupos aromáticos en la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-bicumarina debe ser menor que en la 6,6'-bicumarina. Esto concuerda con los resultados obtenidos por la espectroscopía de absorción, ya que el espectro UV-vis de la 3,3'-dimetoxicarbonil-6,6'-bicumarina presenta una banda de absorción a 350 nm.

4.- Los compuestos de cumarina sintetizados emiten en el visible en la región comprendida entre 400-600 nm, es decir son emisores azul-verdes y pueden ser utilizados como colorantes fluorescentes. No obstante la 6-iodocumarina presenta una luminiscencia muy débil.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- J.J. Yourick, R. L. Bronaugh, *J. Appl. Toxicol.* **1997**, *17*, 153.
- 2.- O'Kennedy, R. Thornes, R, D. *Coumarins: Biology, Applications, and Mode of Action.* Eds. John Wiley & Sons: New York, **1997**.
- 3.- G.J. Keating, R O'Kennedy. *Coumarins: Biology, Applications, and Mode of action* Eds. John Wiley & Sons: New York, **1997**.
- 4.- I. Weinmann. *Coumarins: Biology, Applications, and Mode of Action* Eds. John Wiley & Sons: New York, **1997**.
- 5.- B. E. Nielson. *The Biology and chemistry of the Umbelliferone*; Heywood, V. E., Ed. Academic Press: London, **1971**.
- 6.- R.D. H. Murray; J. Mendez, S.A. Brown. *The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry*, John Wiley & Sons: New York, **1982**.
- 7.- H. Yamazaki, M. Tanaka, T. Shimada. *J. Chromatogr. B* **1999**, *13*, 721.
- 8.- M. E. F. Izquierdo, J.Q. Granados, V. M. Mir, M. Martinez. *C.L. Food Chem.* **2000**, *70*, 251.
- 9.- S.R. Trenor, A.R. Shultz, B.J. Love, T.E. Long. *Chem Rev.* **2004**, *104*, 3059.
- 10.- S.W. Park, B.S. Seo, E.H. Kim, D.H. Kim, K.J. Paeng. *J. Forensic. Sci.* **1996**, *41*, 685.
- 11.- J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy. Second edition.* Ed. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York. **1999**, chap 1.
- 12.- J. Kido. *Bulletin of Electrochemistry.* **1994**, *10*, 1.
- 13.- S. Fomine, E. Rivera, L. Fomina, A. Ortiz, T. Ogawa. *Polymer.* **1998**, *39*, 3551.
- 14.- S. Fomine, H. Pérez, L. Fomina, M. Tlenkopatchev. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1679.
- 15.- The Merck Index, Eleventh Edition, Merk Inc., **1989**, 2563
- 16.- R.C. Elderfield; *Heterocyclic Compounds*; Ed. John Wiley Inc., **1951**, *2*, 173
- 17.- T.L. Gilchrist. *Química Heterocíclica.* Segunda edición. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. **1995**.
- 18.- D.H. Hua, S. Sasha, D. Roche, J.C. Maeng, S. Iguchi, C. Baldwin. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 399.
- 19.- G.K. Biswas, K. Basu, A.K. Barua, P. Bhattacharyya. *Indian J. Chem. Set. B.* **1992**, *31B*, 628.
- 20.- T.S. Li, Z.H. Zhang, F. Yang, C.G. Fu. *J. Chem. Res.*, **1998**, 38.
- 21.- T. Sugino, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2001**, 110.
- 22.- Sen and Chakravarti. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 2428.
- 23.- C. W. Bird, A.L. Brown, C.C. Chan. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4685.
- 24.- J.C. Cochran, M.G. Melville, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 609.
- 25.- B.R. Langlois. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3691.
- 26.- D.E. Pearson, W.E. Stamper, B.R. Suthers. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3148.
- 27.-J. March. *Advanced Organic Chemistry*, Fourth Edition, John Wiley and Sons Press, 231-240.
- 28.- D.Y. Kim, H.N. Cho, C.Y. Kim. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1089.
- 29.- S. Fomine, C. Delgado, L. Fomina, R. Gaviño. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3065.
- 30.- E. Rivera, M. Belletête, X. X. Zhu, G. Durocher, R. Giasson. *Polymer.* **2002**, *43*, 5059.

31.- L.M. Stark, X.F. Lin, L.A. Flippin. *J. Org. Chem.* **2000**, 63, 3227.

32.- E. Rivera García. "Síntesis y caracterización de nuevos poliésteres que contienen grupos emisores de luz". Tesis de maestría, Facultad de Química UNAM, **1997**.