



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

“SINTESIS Y APLICACIÓN EN PELICULAS
DE LANGMUIR DE UN DERIVADO DE
FULERENO C₆₀ FUNCIONALIZADO CON
SISTEMAS π -CONJUGADOS DE TIPO
OLIGOFENILENVINILENO”.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO
PRESENTA:
EFRAIN RODRIGUEZ ALBA



MEXICO, D.F.

2008



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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Prof. Manuel Gutiérrez Nava
1 ^{er} Suplente	Prof. Margarita Romero Ávila
2 ^o Suplente	Prof. Daniel Méndez Iturbide

Sitio donde se desarrollo El tema:
Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM.

Asesor: Dr. Manuel Gutiérrez Nava

Supervisor Técnico: Dr. Ernesto Rivera García

Sustentante: Efraín Rodríguez Alba

Dedicatorias

A mis padres Rosa María y Efraín

A quienes quiero mucho, siempre me han brindado todo su apoyo en las decisiones de mi vida y son y serán sin duda una gran motivación para superarme profesionalmente pero sobre todo como persona porque con su humildad, valor y calidad humana han logrado contagiarme a querer al igual que ellos un mejor futuro para nuestra familia.

Esta tesis también es de ellos, porque aunque digan que uno es el que hizo el esfuerzo, el sacrificio fue de todos. Cada logro que he alcanzado es gracias a su constancia, dedicación e inspiración de ser cada vez mejor.

A mis hermanos Lorena, Doria y Joan.

Juntos hemos tenido buenos y malos momentos, quizá hemos tenido algunas carencias como nos lo han dicho nuestros padres, pero con lo grandes personas que son, que más se puede pedir si lo dan todo por sus hijos, es por ello que vale la pena el esfuerzo hecho hasta el momento, por que hoy ese esfuerzo se ve reflejado. Gracias por estar siempre conmigo y por ser también una fuente más de inspiración para superarme porque ustedes como profesionales que son, también han sido un buen ejemplo a seguir.

A mis abuelas. Soledad^t (Cholita) y Crecencia (Chencha).

A ti Cholita que siempre estuviste presente en todo momento incluso ahora que no estas entre nosotros, gracias a tu paciencia, cariño y todos tus buenos consejos que me han servido para llegar a ser lo que soy hasta ahora.

A ti Chencha que siempre has estado en las buenas y en las malas, y sobre todo porque eres una persona admirable siempre trabajadora, constante, fuerte y sensible a la vez, todo eso en parte lo he aprendido de ti y me ha servido mucho en la vida.

A ti Joselyn

Porque llegaste en el mejor momento a mi vida dándole el sentido que necesitaba; por ti se realmente lo que es amar, me has enseñado muchas cosas y espero seguir aprendiendo mucho de ti. Gracias por dejarme ser parte de tu vida. Te amo.

Gracias también a todos mis tíos y primos que incondicionalmente han estado conmigo y que en parte este logro es gracias a ellos.

Agradecimientos

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), por haberme facilitado sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Manuel Gutiérrez Nava que desde el momento que le pedí fuera mi asesor de tesis me recibió con las puertas abiertas, me dio todo su apoyo y sobre todo porque siempre estuvo ahí para escuchar no solo como el profesional que es, sino como amigo siendo una persona sencilla, comprensiva y sobre todo motivadora.

Al Dr. Ernesto Rivera García por haber colaborado en este trabajo facilitándome las instalaciones de su laboratorio además de ser mi asesor técnico y sobre todo porque siempre estuvo dispuesto a escuchar y atenderme con mucho ánimo dándome la confianza de un amigo.

A la Dra. Yolanda Caballero Arroyo, y a la M. en A. Rosa Luz Cornejo Rojas por haber aceptado estar en mi jurado y por haber dedicado su tiempo en la revisión de este trabajo, siendo muy amables en todo momento.

Al Instituto de Investigaciones Nucleares (ICN), por haberme facilitado sus instalaciones para la obtención de los espectros IR, UV-vis y las películas de Langmuir.

A La Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro (ICN) que me dio la confianza y me brindo su apoyo siempre que lo necesite siendo una persona cálida y atenta, colaborando en la obtención de espectros IR y UV-vis.

A la M. en C. Yazmín Hernández Valdez (ICN) que es una persona muy dedicada colaboró en este trabajo, en la fabricación de las películas de Langmuir cuya realización se llevo a cabo en el laboratorio de Langmuir-Blodgett (LB)

A la Q. Alejandrina Acosta Huerta y a la Q. Irene Audelo Méndez de la facultad de química quienes colaboraron en este trabajo en la obtención de algunos espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C de los compuestos sintetizados.

Así mismo quiero agradecer al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde del Instituto de Investigaciones en Materiales por haber colaborado también en la obtención de otros espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

Y por último quiero agradecer el proyecto PAPIIT IN-101207, por haber apoyado este trabajo.

INDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	3
INDICE DE FIGURAS.....	6
CAPITULO I INTRODUCCION.....	9
INTRODUCCION.....	10
CAPITULO II ANTECEDENTES.....	12
FULERENOS.....	13
A. EI FULERENO C ₆₀	14
LOS SISTEMAS π -CONJUGADOS.....	17
B. LOS POLIMEROS π -CONJUGADOS.....	18
C. PROPIEDADES DE SISTEMAS π -CONJUGADOS DERIVADOS DE PPV.....	22
LOS SISTEMAS DONADOR-ACEPTOR DE ELECTRONES (OLIGOFENILENVINILENO-C ₆₀).....	24
PELICULAS DE LANGMUIR.....	27
D. ISOTERMAS PRESION SUPERFICIAL vs AREA MOLECULAR (Π / A).....	29
E. MICROSCOPIA DE ANGULO DE BREWSTER (BAM).....	31
CAPITULO III OBJETIVOS y PARTE EXPERIMENTAL.....	33
OBJETIVOS. 34	
PARTE EXPERIMENTAL.....	35
F. CONDICIONES GENERALES.....	35
G. DESCRIPCION GENERAL DE SINTESIS.....	36
1. SINTESIS DEL SISTEMA π -CONJUGADO DERIVADO DE OPV (COMPUESTO 12).....	37
a. Procedimiento experimental.....	38
2. SINTESIS DEL MONOMERO A ₂ B (COMPUESTO 19).....	45
a. Procedimiento experimental.....	45
3. SINTESIS DEL BIS-MALONATO (COMPUESTO 20) Y DEL DERIVADO FUNCIONALIZADO FULERENO-OPV (COMPUESTO 22).....	51
a. Procedimiento experimental.....	52
CAPITULO IV DISCUSION DE RESULTADOS.....	55
DISCUSION DE RESULTADOS.....	56
H. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DEL SISTEMA π -CONJUGADO.....	56
I. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DEL MONOMERO A ₂ B.....	66

J. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE: BIS-MALONATO Y DERIVADO FUNCIONALIZADO FULLERENO-OPV.....	71
1. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DEL BIS-MALONATO.....	71
2. DERIVADO FUNCIONALIZADO FULLERENO-OPV.....	73
K. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION UV-VIS.....	82
L. PELICULAS DE LANGMUIR.....	83
1. ISOTERMA PRESION SUPERFICIAL VS AREA MOLECULAR (Π/A).....	83
2. MICROSCOPIA DE ANGULO DE BREWSTER.....	88
CAPITULO V CONCLUSIONES.....	90
CONCLUSIONES.....	91
BIBLIOGRAFIA.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS.

$\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$	1-Bromododecano
K_2CO_3	Carbonato de potasio
CF_3COOH	Ácido trifluoroacético
CH_2Cl_2	Diclorometano
DMF	N,N-Dimetilformamida
CO_2	Dióxido de carbono
°C	Grados Celsius
g	Gramos
PTSA	Ácido <i>para</i> -toluensulfónico
NaOH	Hidróxido de sodio
LiAlH_4	Hidruro de litio y aluminio
MeOH	Metanol
BAM	Microscopía de Ángulo de Brewster
mmol	Milimol
mL	Mililitros
CDCl_3	Cloroformo deuterado
Hz	Hertz
δ	Desplazamiento químico en ppm
t	Triplete

s	Singulete
d	Doblete
dd	Doble de dobles
<i>m</i>	Multiplete
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
ppm	Partes por millón
nm	Nanómetro
n-BuLi	N-butil litio
OPV	Oligo <i>para</i> -fenilenvinileno
PPV	Poli <i>para</i> -fenilenvinileno
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C
A ₂ B	Sistema de tipo A ₂ B
A ₂ B ₂	Sistema de tipo A ₂ B ₂
t-BuOK	<i>Ter</i> -butóxido de potasio
THF	Tetrahidrofurano
CBr ₄	Tetrabromuro de carbono
UV-Vis	Ultravioleta-visible
18-C-6	18-éter-6-corona
DCC	N,N-diciclohexilcarbodiimida
DMAP	4-dimetilaminopiridina

ABREVIATURAS

Ar	Argón
I ₂	Yodo
DBU	Diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno
hrs	Horas
min	Minutos

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Familia de los fulerenos.....	13
Figura 2. Premio nobel de química 1996.....	14
Figura 3. Fulereo C ₆₀ tercera forma alotrópica del carbono.....	14
Figura 4. Estructura molecular del Fulereo C ₆₀	15
Figura 5. Posiciones de adición en bis-aductos de Fulereo C ₆₀	16
Figura 6. Agregados moleculares de fulereo C ₆₀	16
Figura 7. Estructura del poli(acetileno).....	18
Figura 8. Estructuras de algunos tipos de polímeros π-conjugados.....	18
Figura 9. Estructura molecular de poli(1,4-fenilenvinileno) PPV.....	19
Figura 10. Modificación de PPV por inserción de cadenas alifáticas solubilizantes lineales o ramificadas.....	19
Figura 11. Primer polímero π-conjugado derivado de PPV preparado a partir de una sal de sulfonio.....	20
Figura 12. Polímero π-conjugado derivado de PPV preparado por condensación tipo Knoevenagel.....	20
Figura 13. Polímero π-conjugado derivado de PPV sintetizado por reacción de Wittig.....	20
Figura 14. Polímero π-conjugado derivado de PPV sintetizado por una reacción catalizada con un complejo de molibdeno.....	21
Figura 15. Poli(para-fenilenvinilenos) preparados por acoplamiento de Heck.....	21
Figura 16. Polímero π-conjugado derivado de PPV sintetizado por reacción de Wittig.....	22
Figura 17. Polímero π-conjugado derivado de PPV con silicio sintetizado por hidrosilación catalítica.....	23
Figura 18. Sistemas donador-aceptor (sistemas π-conjugados-fulereo C ₆₀).....	25
Figura 19. Sistemas donador-aceptor (oligómeros π-conjugados-fulereo C ₆₀).....	26
Figura 20. Ejemplo de moléculas anfifílicas.....	27
Figura 21. Orientación de la película de Langmuir en la interfase agua/aire.....	28
FIGURA 22. Equipo para la fabricación de películas de Langmuir.....	28
Figura 23. Isoterma de presión superficial vs área molecular.....	29

Figura 24. Principio del ángulo de Brewster.....	31
Figura 25. Microscopio de Angulo Brewster (BAM).....	32
Figura 26. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del sistema π -conjugado.....	37
Figura 27. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del monómero A_2B	45
Figura 28. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del bis-malonato y el derivado funcionalizado de fullereno-OPV.....	51
Figura 29. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del sistema π -conjugado.....	56
Figura 30. Espectro de RMN 1H del compuesto 2	57
Figura 31. Espectro de RMN 1H del compuesto 3	58
Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 4	59
Figura 33. Espectros de infrarrojo de los compuestos 3 y 4	60
Figura 34. Espectro de RMN 1H del compuesto 5	61
Figura 35. Espectro de RMN 1H del compuesto 7	62
Figura 36. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 8	63
Figura 37. Espectros de infrarrojo de los compuestos 9 y 10	64
Figura 38. Espectro de RMN 1H del compuesto 12	65
Figura 39. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del monómero A_2B	66
Figura 40. Espectros de RMN 1H de los compuestos 14 y 15	67
Figura 41. Espectros de RMN 1H de los compuestos 16 y 17	68
Figura 42. Espectros de RMN 1H de los compuestos 18 y 19	70
Figura 43. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del bis-malonato y el derivado funcionalizado fullereno-OPV.....	71
Figura 44. Espectro de RMN 1H del compuesto 20	73
Figura 45. Espectros de RMN 1H de los compuestos 20 y 21	74
Figura 46. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 21 ($\delta = 130 - 150$ ppm).....	76
Figura 47. Espectros de RMN ^{13}C , de los compuestos 20 y 21	77
Figura 48. Amplificación de los espectros de RMN ^{13}C ($\delta = 40$ a 50 ppm).....	77
FIGURA 49. Amplificación de los espectros de RMN ^{13}C ($\delta = 60$ a 90 ppm).....	78
Figura 50. Imágenes de las soluciones en tolueno de: a) fullereno C_{60} , y b) compuesto 22	79

Figura 51. Espectros de absorción (región de $\lambda=400-700$ nm) para: (a) un bis-aducto cis-2 reportado por A. Hirsch, y (b) derivado funcionalizado C ₆₀ -OPV (compuesto 22).....	79
Figura 52. Espectros de RMN ¹³ C de los compuestos 21 y 22	80
Figura 53. Espectros de RMN ¹ H de los compuestos 21 y 22	81
Figura 54. Espectros de absorción UV-Vis del fullereno C ₆₀ , compuestos 20 , mezcla física C ₆₀ -compuesto 20 y compuesto 22 , en tolueno a 25°C [3.3×10^{-4} M].....	82
Figura 55. Carácter anfifílico del compuesto 22 fullereno-OPV.....	84
Figura 56. Orientación de las moléculas en la interfase aire-agua en la cuba de Langmuir, posterior a la adición de la disolución del compuesto.....	85
Figura 57. Disminución del área superficial de la cuba de Langmuir por compresión de las barreras.....	85
Figura 58. Isoterma de presión superficial vs área molecular (Π/A).....	87
Figura 59. Modelo molecular para la molécula del compuesto 22 , optimizado mediante el programa “Spartan 04 para Windows”.....	88
Figura 60. Isoterma Π/A e imágenes de BAM.....	89

CAPITULO I
INTRODUCCION

INTRODUCCION.

Las energías renovables y particularmente el fenómeno fotovoltaico presentan actualmente un gran interés en la comunidad científica mundial debido a la disminución de las reservas mundiales de petróleo así como los problemas ambientales ligados a ésta fuente de energía. El fenómeno fotovoltaico recientemente ha retomado una gran importancia e interés a nivel mundial debido al descubrimiento del carácter aceptor de electrones del fullereno C_{60} , designándolo como un excelente componente para la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales. Esta capacidad para aceptar electrones del fullereno C_{60} resulta ser particularmente importante ya que conllevó a la preparación de una gran cantidad de sistemas fotosintéticos artificiales conteniendo fullereno C_{60} , capaces de mimetizar el fenómeno fotovoltaico. Sin embargo, numerosos problemas conceptuales y tecnológicos aún tienen que ser estudiados y resueltos antes de pensar en una posible y concreta aplicación. Por ejemplo, en un primer lugar, figura la necesidad de sintetizar nuevos materiales fotoestables capaces de optimizar el proceso de conversión y de funcionar bajo las condiciones impuestas por el fenómeno fotovoltaico. En la actualidad, el desarrollo de sistemas fotosintéticos artificiales a base de sistemas π -conjugados y fullereno C_{60} presenta grandes interés, ya que estos sistemas pueden tener diversas aplicaciones en la preparación de dispositivos electrónicos y fotovoltaicos.

En el presente trabajo de tesis se describe la preparación de un nuevo derivado funcionalizado de fullereno C_{60} y oligofenilenvinileno (OPV), el cual, por sus características estructurales presenta propiedades ópticas interesantes para su posible aplicación en la preparación de dispositivos fotovoltaicos. La síntesis de este compuesto se realizó en tres etapas: 1) síntesis del sistema π -conjugado derivado de OPV, 2) síntesis del monómero tipo A_2B , y 3) síntesis del derivado de fullereno C_{60} y OPV. Durante todo el proceso de síntesis, todos los compuestos intermediarios se caracterizaron por espectroscopia de RMN de 1H y ^{13}C , así como por infrarrojo. El compuesto final de fullereno C_{60} y OPV

también se caracterizó mediante estas técnicas. Una vez caracterizado, se procedió a realizar el estudio de sus propiedades ópticas mediante espectroscopía de absorción, este estudio permitió corroborar la posible existencia de interacciones electrónicas intramoleculares entre ambos sistemas (C_{60} y OPV) en la molécula del compuesto. Estas posibles interacciones electrónicas pueden ser el origen de fenómenos fotoinducidos de transferencia de electrones y/o energía, que son el origen del fenómeno fotovoltaico. Por otra parte, las características estructurales del compuesto final, el cual presenta una parte de carácter hidrofílica y otra hidrofóbica, confieren al compuesto final un carácter anfifílico, lo que permitió realizar la preparación de una monocapa Langmuir en la interfase aire-agua.

CAPITULO II
ANTECEDENTES

FULERENOS.

En el último cuarto del siglo XX, surgió una nueva área de la química que ha experimentado un gran desarrollo en los últimos diez años: *la química de los fulerenos*. Esta área se ha enfocado al estudio de esta nueva forma alotrópica del carbono, dando origen a la preparación de un gran número de nuevas moléculas, con diversos tipos de arquitecturas moleculares y con propiedades (biológicas, químicas físicas, ópticas, etc.) muy interesantes.¹

Esta nueva familia de moléculas llamada *fulerenos* está formada por un gran número de moléculas que difieren solo en el número de átomos de carbono que las conforman. Por ejemplo, algunos de ellos son el Fulereno C₂₀, Fulereno C₄₀, Fulereno C₆₀, Fulereno C₇₀, Fulereno C₇₆, Fulereno C₈₂, Fulereno C₁₀₀, etc., (Figura 1). Entre todos estos, el Fulereno C₆₀ es el fulereno más abundante de esta familia de moléculas.²

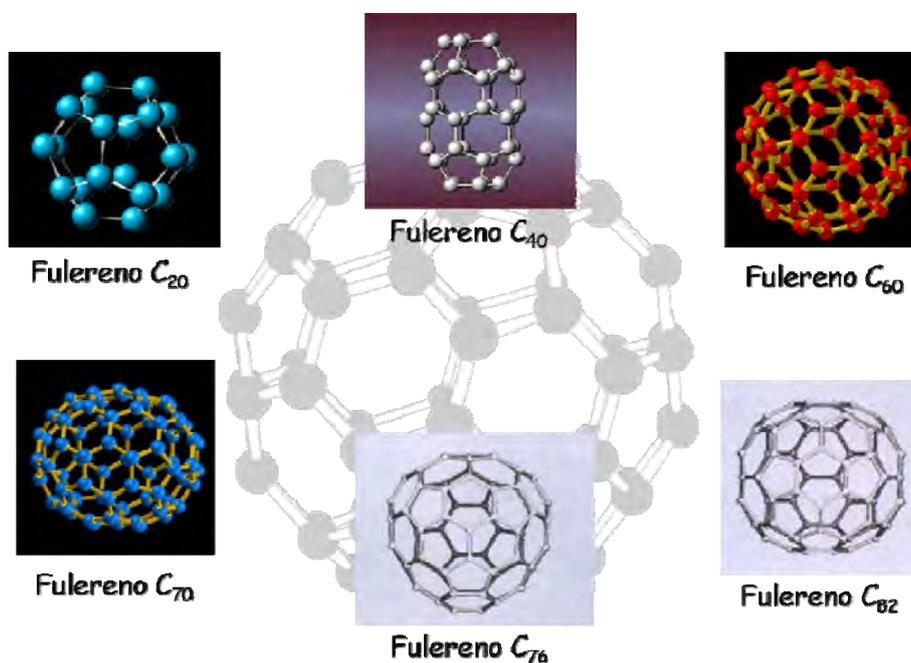


Figura 1. Familia de los fulerenos.

A. EL FULERENO C₆₀.

El fulereno C₆₀ fue descubierto en 1985 por H. W. Kroto, R. F. Curl y R. E. Smalley,³ lo que les valió la atribución del premio nobel de química 1996, (Figura 2).

Premio Nobel de Química 1996

La Academia de Ciencias decidió otorgar el Premio Nobel de Química por su descubrimiento de los fulerenos a:



- El profesor **Robert F. Curl, Jr.**, de la Universidad de Houston, USA
- El profesor **Sir Harold W. Kroto**, de la Universidad de Sussex, Brighton, U.K.
- El profesor Richard E. Smalley, de la Universidad de Houston, USA



R.F. Curl



H.W. Kroto



R.E. Smalley

Figura 2. Premio nobel de química 1996.

Antes del descubrimiento de los fulereno, sólo se conocían dos alótropos del carbono: el diamante y el grafito. Los fulerenos constituyen la tercera forma alotrópica del carbono, y a diferencia de las dos primeras que forman redes tridimensionales y bidimensionales de carbono, respectivamente; los fulerenos son una forma alotrópica molecular del carbono, (Figura 3). Es de señalar que su descubrimiento es una de los sucesos más relevantes del campo de la química del siglo XX.⁴

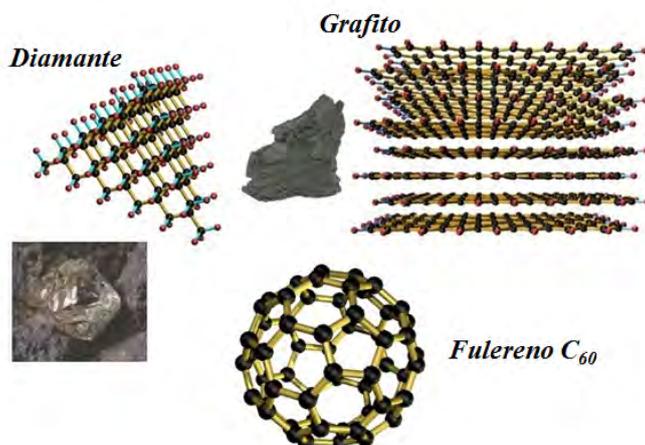


Figura 3. Fulereno C₆₀ tercera forma alotrópica del carbono.

El fulereno C_{60} presenta una simetría icosaédrica, además de una estructura molecular completamente conjugada y totalmente simétrica compuesta por 12 pentágonos y 20 hexágonos, fusionados de tal forma que la molécula resulta ser la réplica exacta de un balón de futbol soccer, pero a nivel molecular, (**Figura 4**). Su forma esférica hace que ésta molécula presente propiedades electrónicas muy interesantes que permiten entrever un gran número de posibles aplicaciones en diversas áreas de la ciencia.⁵

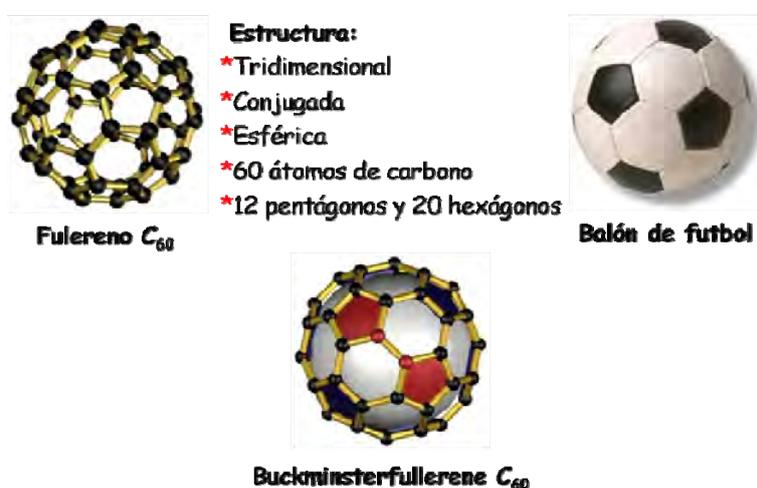


Figura 4. Estructura molecular del Fulereno C_{60} .

Debido a que todos los 30 dobles enlaces del fulereno C_{60} son capaces de reaccionar, el fulereno C_{60} puede reaccionar con un gran número de compuestos obteniéndose una gran variedad de derivados. Por ejemplo, la reacción de ciclopropanación de Bingel,⁶ que consiste en una doble cicloadición sobre la esfera de fulereno C_{60} , puede dar origen a diferentes isómeros dependiendo de la posición relativa de un sustituyente respecto al otro sobre la estructura de la molécula de fulereno C_{60} (**Figura 5**).

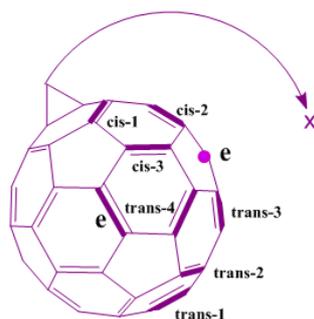


Figura 5. Posiciones de adición en bis-adiuctos de Fullereno C_{60} .

El fullereno C_{60} , es en particular el fullereno que más interés ha despertado en la comunidad científica mundial. Su estructura molecular totalmente esférica le confiere propiedades químicas,⁷ físicas,⁸ electrónicas,⁹ ópticas¹⁰ y biológicas¹¹ muy interesantes. Estas propiedades han permitido visualizar un gran número de posibles aplicaciones para esta molécula. Sin embargo, el inicio del estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones no fue posible sino hasta 1990, cuando W. Krätschmer y D. R. Huffman optimizaron el proceso de producción de cantidades macroscópicas de fullereno C_{60} .¹² No obstante, a pesar de la optimización del proceso de producción, uno de los principales factores u obstáculo que limitaron el estudio de sus propiedades y aplicaciones, es su baja solubilidad en la gran mayoría de disolventes orgánicos (hexano, acetona, diclorometano, cloroformo, etc.). Esta baja solubilidad se atribuye a la formación de agregados moleculares por interacciones de tipo π - π entre las moléculas de fullereno (**Figura 6**).^{13,14}

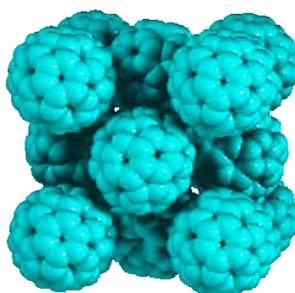


Figura 6. Agregados moleculares de fullereno C_{60} .

Esta limitante motivó a numerosos grupos de investigación a modificar químicamente la estructura del fullereno C_{60} con el fin de incrementar su solubilidad y poder así estudiar sus propiedades y aplicaciones. Estos estudios han permitido desarrollar toda una nueva área de la química conocida como *química de los fullerenos*.¹⁵ Los primeros estudios realizados en esta área dieron origen a uno de los descubrimientos más fascinantes y sorprendentes de esta molécula, su capacidad para aceptar hasta seis electrones,¹⁶ lo que a su vez, permitió vislumbrar la posibilidad de preparar un sin número de nuevas moléculas derivadas de fullereno C_{60} con interesantes propiedades electrónicas. Algunas de estas moléculas con propiedades electrónicas, son aquellas que resultan de la combinación del fullereno C_{60} con sistemas donadores de electrones como los sistemas π -conjugados.^{17,18}

LOS SISTEMAS π -CONJUGADOS.

En los últimos 20 años, el interés por la síntesis y el estudio de sistemas π -conjugados ha tomado una gran importancia en diversos campos de la ciencia debido a las interesantes propiedades químicas, físicas y electrónicas, de este tipo de sistemas moleculares.¹⁹ Este particular interés surgió por el descubrimiento de la conductividad del poliacetileno.^{20, 21} Poco después comenzaron a aparecer trabajos relacionados con la síntesis de nuevos sistemas π -conjugados basados en precursores tales como: pirroles,^{22, 23} benceno,^{24,25} anilina,²⁶ tiofenos,²⁷ etc. No obstante, no fue sino hasta el año de 1987, que se dio a conocer la fabricación del primer dispositivo electroluminiscente preparado a partir de una molécula orgánica fluorescente.²⁸ Posteriormente en el año de 1990, un grupo de investigadores de la Universidad de Cambridge preparó el primer dispositivo fotoelectroluminiscente usando un polímero π -conjugado derivado de poli(*para*-fenilenvinileno), PPV²⁹. Este descubrimiento fue de gran relevancia ya que dio

origen a una nueva área de estudio en ciencia de materiales dirigida a la fabricación de dispositivos electroluminiscentes usando sistemas π -conjugados.

B. LOS POLIMEROS π -CONJUGADOS.

Los polímeros π -conjugados son macromoléculas formadas por la repetición continua de una unidad elemental llamada monómero. Estructuralmente los polímeros π -conjugados están conformados por una secuencia alternada de enlaces simples y dobles a lo largo de una cadena principal. Por ejemplo, la estructura del poliacetileno está formada por átomos de carbono con hibridación sp^2 (**Figura 7**).

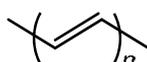


Figura 7. Estructura del poli(acetileno).

No obstante, la estructura de los polímeros π -conjugados no solo se limita a átomos de carbono con hibridación sp^2 , sino que estas pueden ser extremadamente variadas. Por ejemplo, puede estar formada por carbonos con hibridación de tipo sp como los poli(inos) o de naturaleza aromática como los poli(*para*-fenilenos), poli(*para*-fenilenvinilenos), poli(flourenos) o de heterociclos aromáticos como: pirroles, tiofenos, furanos e incluso formadas mediante combinaciones de estos (**Figura 8**).³⁰

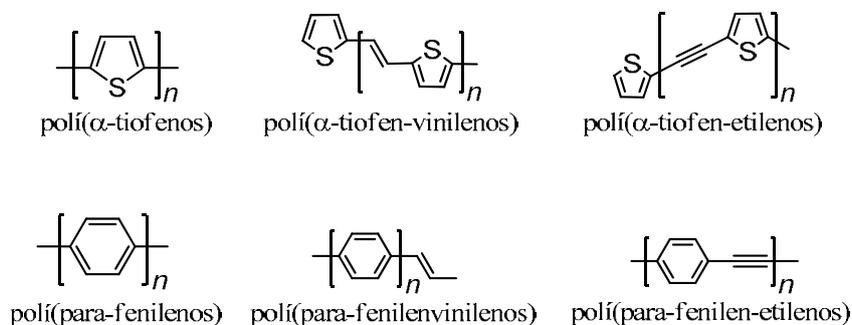


Figura 8. Estructuras de algunos tipos de polímeros π -conjugados.

Entre los diferentes tipos de polímeros π -conjugados que se conocen, el poli(1,4-fenilenvinileno) o poli(*para*-fenilenvinileno) mejor conocido como PPV (**Figura 9**), es uno de los polímeros π -conjugados más estudiados debido a sus

interesantes propiedades electrónicas; las cuales, han sido asociadas a su estructura plana, rígida y completamente conjugada.³⁰ Algunas de estas propiedades son su electroluminiscencia,³¹ su capacidad fotoconductor, ³² sus propiedades en óptica no-lineal ³³ y su conductividad eléctrica.^{34,35}

Una de las principales características del PPV es su baja solubilidad en disolventes orgánicos debido a fuertes interacciones de tipo π - π ,³⁶ las cuales confieren a la molécula planaridad y rigidez, haciendo que el PPV sea un polímero insoluble. Esta baja solubilidad limita el estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones, lo que llevó a modificar su estructura con el fin de incrementar su solubilidad.³⁷

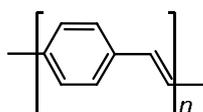


Figura 9. Estructura molecular de poli(1,4-fenilenvinileno) PPV.

Uno de los primeros trabajos en la modificación de la estructura del PPV, fue la introducción de cadenas alifáticas mediante reacciones de injerto sobre la estructura del polímero;^{38,39} lo cual, incrementó su solubilidad en disolventes orgánicos, **Figura 10**.

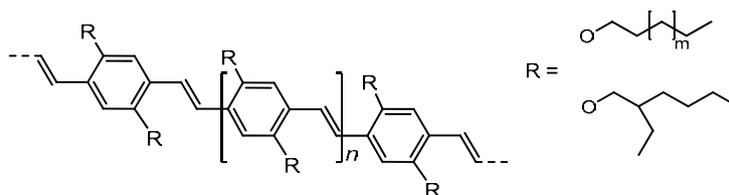


Figura 10. Modificación de PPV por inserción de cadenas alifáticas solubilizantes lineales o ramificadas.

Otro de estos trabajos fue reportado por Would y colaboradores, quienes propusieron una nueva ruta de síntesis para la obtención de polímeros derivados de PPV, mediante la polimerización de un monómero con cadenas alifáticas (**Figura 11**).

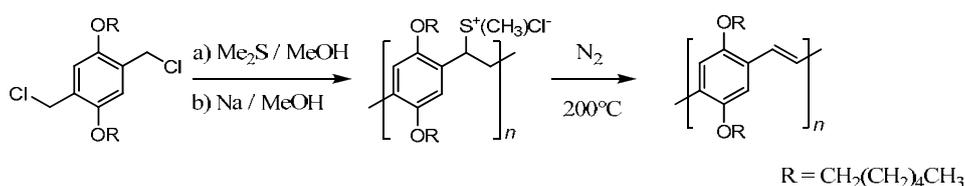


Figura 11. Primer polímero π -conjugado derivado de PPV preparado a partir de una sal de sulfonio.

Por otra parte, D. J. Kim y colaboradores,⁴⁰ propusieron utilizar reacciones de condensación de Knoevenagel entre derivados de di-acetonitrilo y di-aldehídos ambos de naturaleza aromática, para la obtención de polímeros de PPV solubles con una estructura homogénea (**Figura 12**).

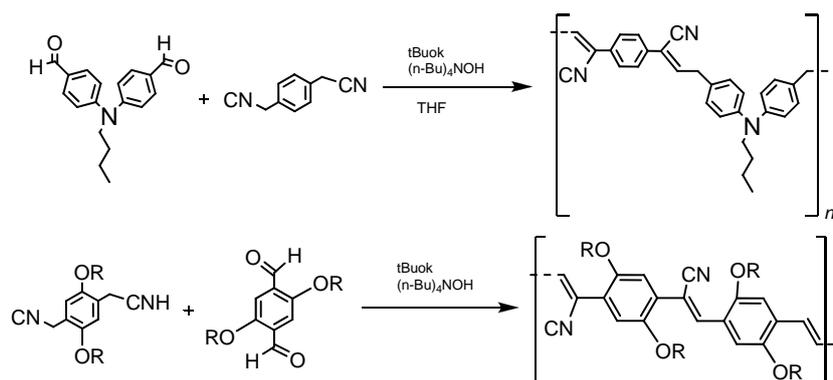


Figura 12. Polímero π -conjugado derivado de PPV preparado por condensación tipo Knoevenagel.

Otra ruta de síntesis para la obtención de polímeros solubles derivados de PPV, es la reacción de Wittig, reportada por Mc. Donald y Cambell.⁴¹ Esta reacción se realiza entre un di-aldehído y un di-cloruro de fosonio ambos de naturaleza aromática, en presencia de una base (**Figura 13**).

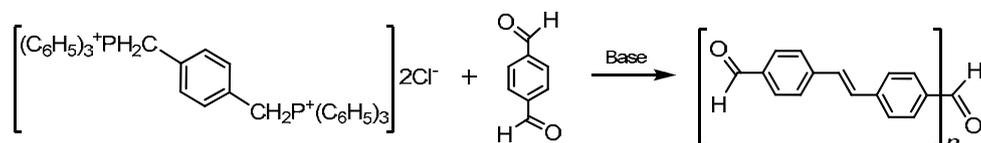


Figura 13. Polímero π -conjugado derivado de PPV sintetizado por reacción de Wittig

Posterior a estos trabajos de síntesis, se propuso el uso de catalizadores para la síntesis de polímeros π -conjugados. Uno de los primeros trabajos relacionado fue el reportado por Thorn-Csányi,⁴² quienes realizaron una reacción de polimerización de un monómero derivado de divinilbenceno catalizada con un complejo de molibdeno, para obtener polímeros derivados de PPV (**Figura 14**).

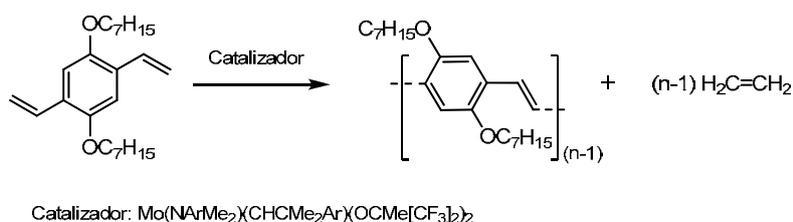


Figura 14. Polímero π -conjugado derivado de PPV sintetizado por una reacción catalizada con un complejo de molibdeno.

En este mismo contexto, se encuentra una de las rutas de síntesis más utilizada para la preparación de polímeros π -conjugados conocida como reacción o acoplamiento de Heck;⁴³ la cual, hace uso de catalizadores de paladio para la formación de enlaces dobles carbono-carbono " sp^2 ", a partir de un di-alqueno y un derivado di-halogenado. Como en el caso de la reacción

entre divinilbenceno y un di-halogenuro de arilo catalizada con acetato de paladio (II), **Figura 15**.

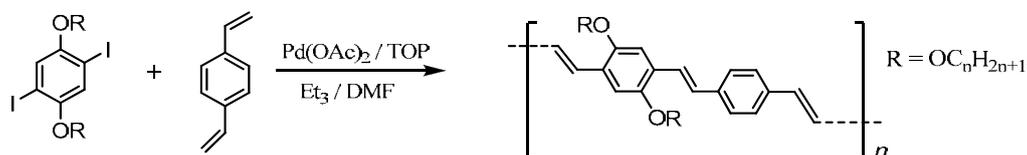


Figura 15. Poli(para-fenilenvinilenos) preparados por acoplamiento de Heck.

Esta ruta de síntesis tiene la ventaja de ser muy versátil y deja abierta la posibilidad de variar el tipo y número de sustituyentes sobre la estructura del alqueno o anillo aromático del di-halogenuro, sin afectar la selectividad de la reacción y permitiendo obtener una gran variedad de derivados de PPV.⁴⁴ Algunos otros métodos reportados para la síntesis de polímeros de PPV, son la

condensación de McMurray,⁴⁵ o bien la condensación por deshidrohalogenación mejor conocida como método de Gilch.⁴⁶ En general, se han desarrollado una gran variedad de métodos o rutas sintéticas para la síntesis de PPVs.

C. PROPIEDADES DE SISTEMAS π -CONJUGADOS DERIVADOS DE PPV.

Una de las principales aplicaciones de los polímeros derivados de PPV es su uso como materiales para la preparación de dispositivos electroluminiscentes tales como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs),⁴⁷ y más recientemente en la preparación de dispositivos fotovoltaicos.⁴⁸ Los trabajos realizados hasta el momento han permitido avanzar en la comprensión de la relación entre las características estructurales de los polímeros y sus propiedades. Por ejemplo, se sabe que al aumentar la extensión de la parte conjugada del polímero, se observa un desplazamiento batocrómico de sus bandas de absorción (es decir un desplazamiento hacia el rojo),⁴⁹ mostrando que las propiedades ópticas de estos materiales pueden ser modificar en función del tamaño de la parte conjugada. También, se ha observado que

propiedades tales como la estabilidad térmica, y su capacidad para formar películas delgadas mejoran notablemente en polímeros π -conjugados que conteniendo unidades monoméricas con heteroátomos a lo largo de la cadena principal; por ejemplo, Lui y colaboradores⁵⁰ prepararon polímeros π -conjugados en los cuales intercalaron átomos de nitrógeno (**Figura 16**), incrementando con ello la estabilidad térmica y la facilidad para formar películas en comparación con otros derivados de PPV.

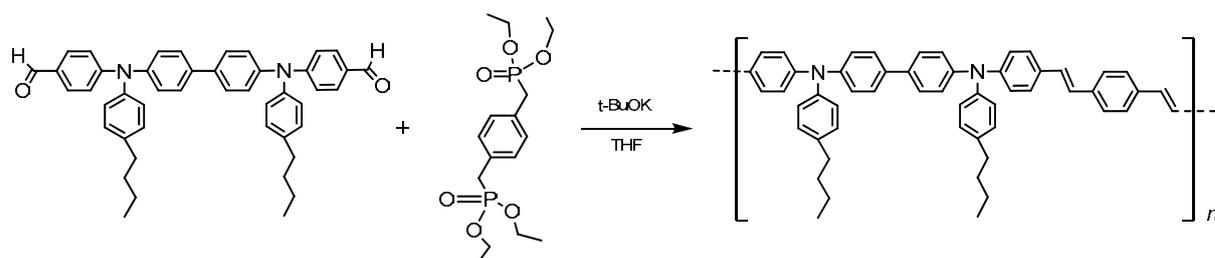


Figura 16. Polímero π -conjugado derivado de PPV sintetizado por reacción de Wittig.

Además, se ha observado que la incorporación de átomos de silicio dentro de la estructura del polímero π -conjugado favorece un aumento de la conductividad, solubilidad y elasticidad del material, permitiendo su fácil aplicación en la elaboración de dispositivos electroluminiscentes con silicio (**Figura 17**).⁵¹

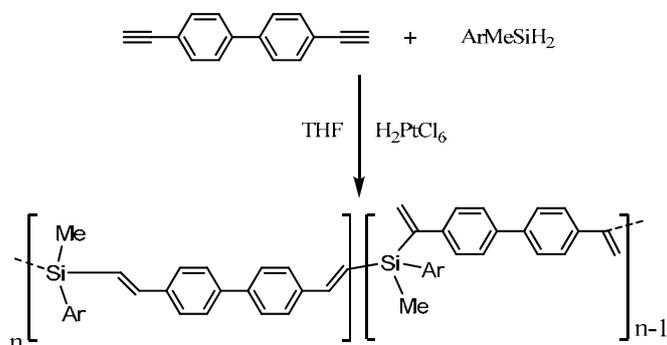


Figura 17. Polímero π -conjugado derivado de PPV con silicio sintetizado por hidrosilación catalítica.

En otros trabajos se ha reportado que la adición de unidades moleculares tales como antracenos^{52 53} y carbazoles,^{54 55} incrementan la capacidad de absorción del polímero ya que estas actúan como antenas captoras de luz. En general, el estudio de la relación entre el tipo de estructura y propiedades de sistemas π -conjugados derivados de PPV, ha permitido obtener avances en la comprensión de la relación estructura/propiedades, lo cual resulta esencial para su futura aplicación en la preparación de diodos electroluminiscentes,⁵⁶ celdas electroquímicas⁵⁷ y dispositivos fotovoltaicos.⁵⁸

LOS SISTEMAS DONADOR- ACCEPTOR DE ELECTRONES (OLIGOFENILENVINILENO-C₆₀).

El proceso de fotosíntesis presente en la naturaleza ha inspirado la elaboración de un gran número de trabajos enfocados a la fabricación de sistemas moleculares fotosintéticos artificiales (sistemas donador-aceptor) con estructuras y propiedades originales, capaces de mimetizar el proceso de conversión de energía luminosa en energía química o eléctrica. Recientemente, el desarrollo de estos sistemas donador-aceptor de electrones, ha tomado una gran importancia e interés debido al descubrimiento del carácter aceptor de electrones del fullereno C₆₀. Cálculos teóricos⁵⁹ mostraron que el C₆₀ presenta un orbital de tipo LUMO triplemente degenerado y bajo en energía, lo que hace que esta molécula sea altamente electronegativa y capaz de aceptar hasta seis electrones de manera sucesiva y reversible.⁶⁰ Esta capacidad para aceptar electrones hace del fullereno C₆₀ un excelente candidato para su uso en la fabricación de sistemas fotosintéticos artificiales. Es este carácter aceptor de electrones

del fulereno C_{60} , lo que provoca que después de una fotoexcitación de un sistema combinado “donador de electrones-fulereno C_{60} ”, se origine un proceso de separación de cargas entre los dos cromóforos, dando lugar al fenómeno fotovoltaico. Lo anterior ha incitado a la preparación de un gran número de sistemas donador-aceptor de electrones, donde el fulereno C_{60} a sido combinado con numerosos sistemas donadores de electrones tales como tetratrilfulvalenos,⁶¹ porfirinas,⁶² complejos de metales de coordinación,⁶³ ferrocenos,⁶⁴ sistemas π -conjugados,⁶⁵ etc., dentro de muy variadas estructuras y tipos de arquitecturas moleculares (díadas, tríadas, polímeros, dendrímeros, etc.) (Figura 18).

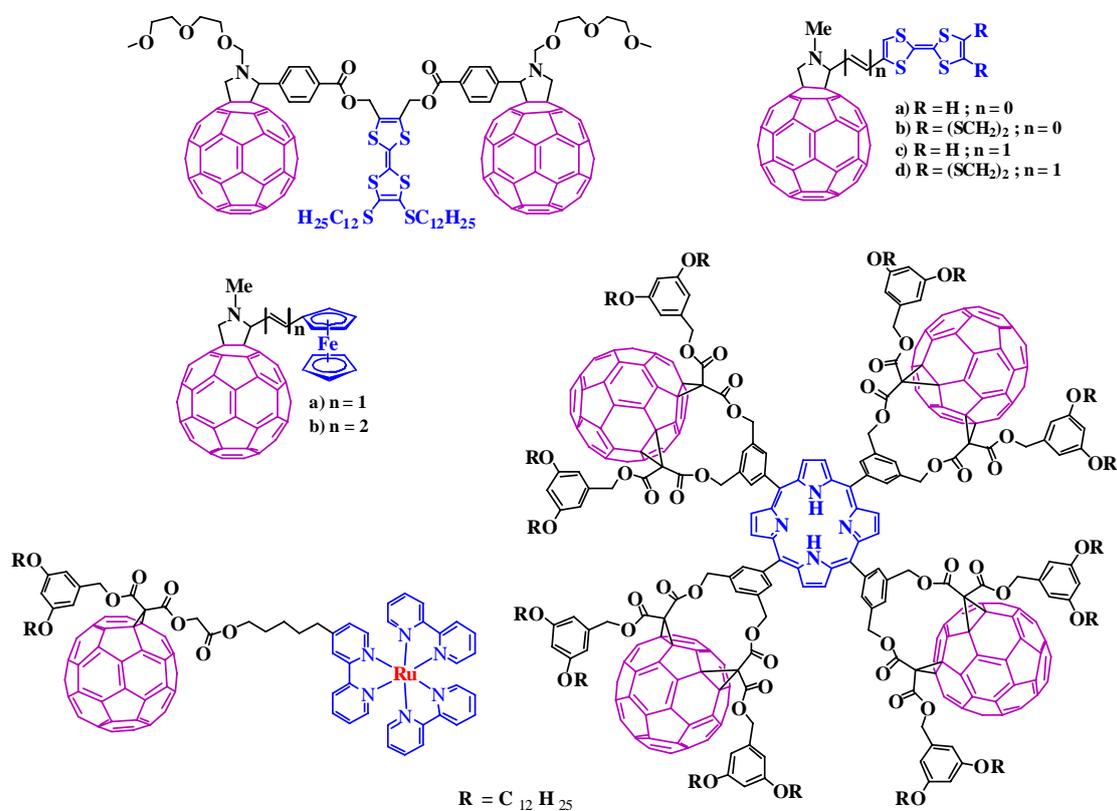


Figura 18. Sistemas donador-aceptor (sistemas π -conjugados-fulereno C_{60}).

Paralelamente a los trabajos anteriormente citados, existe también una gran cantidad de trabajos en donde se reporta la preparación de sistemas donador- C_{60} , empleando sistemas π -conjugados como especies donadoras de electrones. El gran interés en el uso de tales sistemas, radica en su carácter semiconductor asociado a su estructura completamente conjugada y a su capacidad para transportar fácilmente los electrones.⁶⁶ De aquí que los

sistemas π -conjugados semiconductores sean objeto de estudio en vista de su aplicación potencial en la preparación de dispositivos opto-electrónicos y fotovoltaicos,⁶⁷ de tal manera que no resulta sorprendente que sistemas π -conjugados como los derivados de oligo(tiofeno),⁶⁸ oligo(*p*-fenilenvinileno),⁶⁹ oligo(fenilnetileno),⁷⁰ oligo(tienilenvinileno),⁷¹ oligo(tienilnetileno),⁷² oligo(naftaleno)⁷³ etc. (**Figura 19**), se combinen con el fullereno C₆₀ para estudiar su propiedades. Estos trabajos han permitido establecer una relación entre el tipo de estructura y sus propiedades, mostrando que la eficiencia de la transferencia intramolecular fotoinducida de electrones depende de

factores estructurales tales como la posición y distancia relativa de un cromóforo respecto al otro, así como de muchos otros factores estructurales.⁷⁴

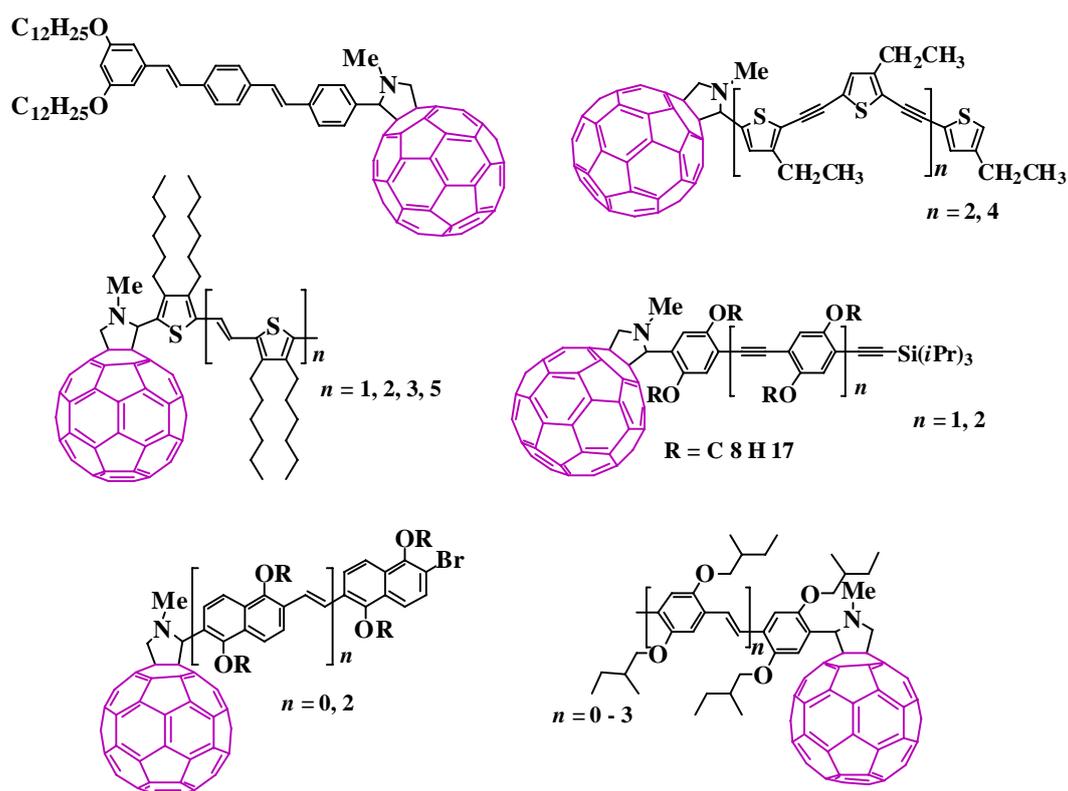


Figura 19. Sistemas donador-aceptor (oligómeros π -conjugados-fullereno C₆₀).

Por otra parte, las interesantes propiedades electrónicas que presentan estos sistemas fotosintéticos artificiales, dejan entrever un gran número de posibles aplicaciones electrónicas y opto-electrónicas.⁷⁵ No obstante, la mayoría de estas aplicaciones requiere la preparación de películas ultra-delgadas de estos sistemas moleculares. Dichas películas ultra-delgadas pueden prepararse mediante la técnica de *spin-coating*;⁷⁶ sin embargo, la homogeneidad y morfología de estas películas resulta ser de muy mala calidad. Otra posible alternativa para preparar películas ultra-delgadas de mejor calidad con una morfología homogénea y bien definida es la técnica de Langmuir, mediante la cual, es posible preparar películas ultra-delgadas en la interfase aire-agua.^{77,78}

PELICULAS DE LANGMUIR

En 1927 Irving Langmuir realizó por primera vez estudios con compuestos orgánicos puros con características anfifílicas, profundizando en el análisis de los fenómenos que ocurrían a nivel molecular y en la orientación de las moléculas en la superficie del agua. Así se observó que las películas obtenidas eran del espesor de una molécula, con lo cual se obtuvo información acerca del tamaño y la forma de las moléculas.⁷⁹ Años más tarde, Irving Langmuir mostró que las películas monomoleculares podían ser transferidas sobre sustratos sólidos. Posteriormente en 1935, Katharine Blodgett realizó la transferencia secuencial de monocapas sobre un sustrato sólido para formar películas multicapa conocidas como películas de Langmuir-Blodgett (LB).⁸⁰

Una monocapa de Langmuir es una película monomolecular formada en la interfase aire-agua, generalmente compuesta por moléculas anfifílicas que contienen una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica como la de los ácidos grasos, **Figura 20**.

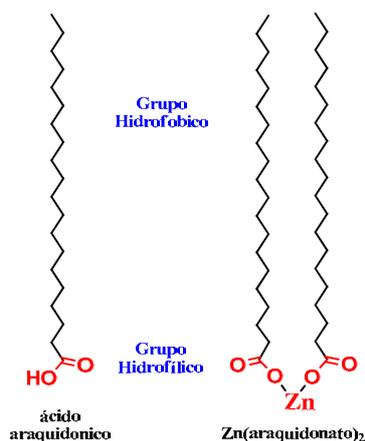


Figura 20. Ejemplo de moléculas anfifílicas.

Las monocapas de Langmuir se forman cuando una disolución de las moléculas anfifílicas en un disolvente orgánico, insoluble y que no reacciona con el agua, se deposita sobre la superficie de ésta. Una vez que el disolvente se evapora,

queda sobre la superficie del agua una membrana monomolecular formada por las moléculas anfifílicas, las cuales se encuentran orientadas en la interfase aire-agua con la parte hidrofóbica (cabeza) de la molécula inmersa en el agua y la parte hidrofóbica (cola) orientada perpendicularmente a la superficie del agua, hacia el aire (**Figura 21**).

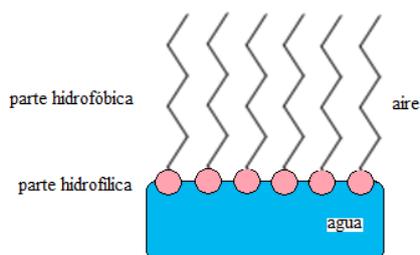


Figura 21. Orientación de la película de Langmuir en la interfase agua/aire

Las monocapas de Langmuir se fabrican y caracterizan en un aparato conocido como cuba de Langmuir (**Figura 22**), el cual consiste de una cuba para contener el agua y barreras móviles que pueden abrirse o cerrarse sobre la superficie del agua para reducir el área superficial disponible.

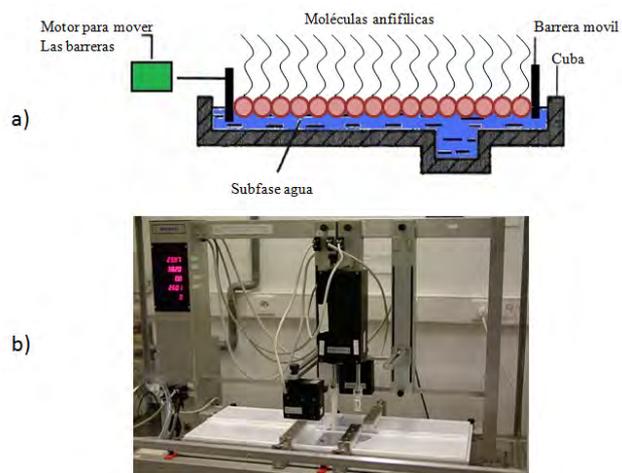


Figura 22. Equipo para la fabricación de películas de Langmuir.

La técnica para formar monocapas de Langmuir consiste en depositar una cantidad conocida de las moléculas anfifílicas disueltas en un disolvente volátil e insoluble en agua. Una vez depositada sobre la superficie del agua, la disolución se esparce rápidamente hasta ocupar toda el área superficial disponible de la cuba de Langmuir. Cuando el disolvente se ha evaporado, se procede a reducir el área superficial ocupada por las moléculas mediante la compresión de las barreras móviles del equipo, forzando a las moléculas a juntarse hasta formar la monocapa. Las monocapas de Langmuir se caracterizan midiendo isotermas de presión superficial (mN/m) contra área molecular (\AA^2), **Figura 23**.

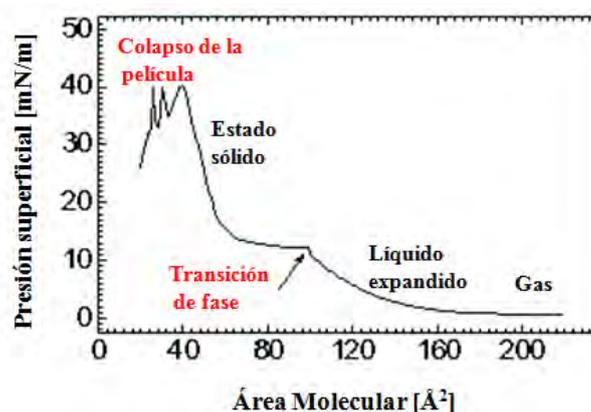


Figura 23. Isoterma de presión superficial vs área molecular.

D. ISOTERMAS PRESION SUPERFICIAL VS AREA MOLECULAR (Π / A)

Conforme la monocapa se comprime por acción de las barreras del sistema, ésta pasa por diversas transiciones de fase que se manifiestan en su isoterma, **Figura 23**. Una Isoterma es una representación gráfica del cambio de presión superficial en función del área disponible para cada molécula en la superficie de la subfase. Esta se realiza en condiciones de pseudo equilibrio, con compresión continua de la monocapa mientras se monitorea el cambio de presión superficial. La razón de que se presenten distintas fases a lo largo del proceso de formación de la monocapa es que la conformación a nivel molecular

cambia a medida que las interacciones entre las moléculas se van modificando. Una forma de monitorear la estabilidad de la monocapa es midiendo la viscosidad de la película (esta depende del peso molecular del anfífilo, del sustrato, y del empaquetamiento), este parámetro nos proporciona información acerca de las diferentes fases en la isoterma.

Una isoterma típica proporciona información valiosa sobre como se forma la monocapa, el área que ocupa la monocapa, las fases presentes, el colapso, la compresibilidad, la estabilidad de la monocapa, la orientación de las moléculas, las transiciones de fase y los cambios de conformación.⁸¹ La razón de que se presenten distintas fases a lo largo del proceso de formación de la monocapa, es que la conformación a nivel molecular cambia a medida que los grupos polares y no polares se van modificando.

A continuación se describe cada una de las fases por las cuales pasan las moléculas durante la formación de una monocapa:

a) Fase gas: A un área mayor, el anfífilo se comporta como un gas bidimensional, pues las interacciones son casi nulas, por lo que la presión superficial no cambia.

b) Líquido expandido: Debido a la compresión, la distancia entre las moléculas disminuye, comportándose como un líquido.

c) Líquido condensado: A mayor compresión, se obliga a que las moléculas se comiencen a comportar como un sólido o cristal.

d) Estado sólido: Se presenta un alto empaquetamiento, por lo que todas las moléculas se orientan verticalmente a la superficie del agua, con la parte hidrofílica orientada hacia el agua, y la parte hidrofóbica hacia el espacio.

e) Colapso: El espacio entre las moléculas es tan reducido que ocurre el colapso de la monocapa (sobreposición de moléculas). La presión en que se presenta la transición de una monocapa a multicapas, es la presión de colapso. El colapso puede ser reversible o irreversible. En la isoterma se presenta como una

meseta o una rápida disminución de la presión superficial, esto depende también de la velocidad de compresión.

E. MICROSCOPIA DE ANGULO DE BREWSTER (BAM).

Además de isotermas de presión superficial vs área molecular, la Microscopía de Ángulo Brewster (BAM) es una técnica que se utiliza para la caracterización de estructuras y transiciones dinámicas de las monocapas de Langmuir en condiciones de no equilibrio. Ésta técnica se basa en el hecho de que la intensidad de luz reflejada por una monocapa depende de la densidad e índice de refracción locales (**Figura 24**).

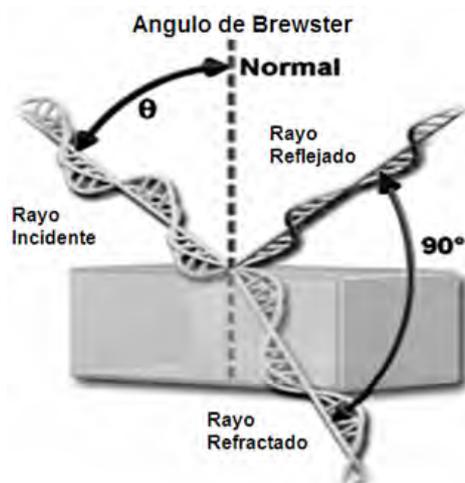


Figura 24. Principio del ángulo de Brewster.

La ventaja de esta técnica es que da información del orden orientacional de largo alcance que hay en la monocapa. Se utilizan dispositivos ópticos y con la ayuda de procesadores de imágenes digitales se pueden analizar

cuantitativamente las imágenes de BAM. Para obtener una imagen de una monocapa, la interfase se ilumina al ángulo de Brewster ($\sim 53^\circ$) con un láser polarizado de He-Ne. El láser reflejado es recibido por un microscopio. Posteriormente, el rayo es analizado por un analizador de polarización y recibido por una cámara de video CCD para desarrollar una imagen de la monocapa. En la **Figura 25** se muestra el equipo para obtener imágenes de BAM.



Figura 25. Microscopio de Angulo Brewster (BAM).

Debido a que los sistemas donado-aceptor (sistemas π -conjugados-fulereno C_{60}) presentan propiedades físicas, químicas y electrónicas muy interesantes para su aplicación en la preparación de dispositivos electrónicos y fotovoltaicos, es que en el presente trabajo nos propusimos desarrollar la síntesis de un nuevo sistema donador-aceptor combinando un derivado de OPV con fullereno C_{60} .

¹ J. M. Lehn. *Tetrahedron*. **2006**, 62, 1919.

² W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos & Donald R. Huffman, *Nature*. **1990**, 347, 354.

³ H. W. Kroto, J. R. Heat, s. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*. **1985**, 318 162.

⁴ H. W. Kroto. *Tetrahedron*. **2006**, 62, 1921.

⁵ A.Hirsch. Thieme, Stuttgart, *The Chemistry of Fullerenes*. **1994**.

- ⁶ C. Bingel, *Chem Ber.* **1993**, 126, 1957-1959.
- ⁷ (a) Imahori, H.; Sakata, Y. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 537; (b) Prato, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1097; (c) Martin, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527.
- ⁸ C. Boudon, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaac, H.L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta.* **1995**, 78 1334.
- ⁹ Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992** 114, 3978.
- ¹⁰ (a) Sun, Y.-P.; Riggs, J. E. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1999**, 18, 43-90; (b) Brusatin, G.; Signorini, R. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1964-1977.
- ¹¹ (a) Jensen, A.; Wilson, S. R.; Schuster, D. I. *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 4, 767-779; (b) Nakamura, E.; Isobe, H. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 807-815.
- ¹² W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature.* **1990**, 347, 354.
- ¹³ Yizhak, M. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 2499-2506.
- ¹⁴ (a) Chiang, L.-Y.; Wang, L.-Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3960; (b) Gan, L.; Zhou, D.; Luo, C.; Tan, H.; Huang, C.; Lu, M.; Pan, J.; Wu, Y. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1954; (c) Gan, L.; Jiang, J.; Zhang, W.; Su, Y.; Shi, Y.; Huang, C.; Pan, J.; Lu, M.; Wu, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4240; (d) Kordatos, K.; Da Ros, T.; Bosi, S.; Vazquez, E.; Bergamin, M.; Cusan, C.; Pellarini, F.; Tomberli, V.; Baiti, B.; Pantarotto, D.; Georgakilas, V.; Spalluto, G.; Prato, M. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4915; (e) Pantarotto, D.; Bianco, A.; Pellarini, F.; Tossi, A.; Giangaspero, A.; Zelezetsky, I.; Briand, J.-P.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12543.
- ¹⁵ A. Hirsch. Thieme, Stuttgart. *The Chemistry of the Fullerenes.* **1994**.
- ¹⁶ Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978.
- ¹⁷ Garnier, F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 209.
- ¹⁸ (a) Brédas, J. L. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 263; (b) Brédas, J. L.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Dos Santos, D. A.; Shuai, Z. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 267.
- ¹⁹ Aviram. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5687.
- ²⁰ T. Ito, H. Shirikawa, and S. Ikeda. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11.

- ²¹ C. K. Cjiang, Y. W. Park, A.J. Heeger, H. Shirikawa, E. J. Louis, and A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- ²² J. Roncalli. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-205.
- ²³ a) A. F. Diaz, K.K. Kanazawa, and J. P. Gardini. *J. Chem. Soc. Commun.* **1979**, 635; b) K.K. Kanazawa, A. F. Diaz, W.D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G.P. Gardini and J. F. Kwak., *Synth. Met.* **1979**, 1, 329; c) M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1763; d) J. Ruhe, T. A. Ezquerra and G. Wegner. *Synth. Met.* **1989**, 28, C177; e) H. Masuda, S. Tanaka, and K. Kaeriyama. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 725; f) G. Zotti, G. Shiavon, A. Berlin, and G. Pagani. *Synth. Met.* **1989**, 28, C183.
- ²⁴ W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, and E. W. Meijer. *Polym.* **1996**, 37, 22, 5017-5047.
- ²⁵ P. Kovacik, and M. B. Jones. *New. Chem. Rev.* **1987**, 87 , 357.
- ²⁶ a) E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis., *Synth. Met.* **1990**, 36, 139; b) A. F. Diaz and J.A. Logan. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 111, 111, c) B. Wang, J. Tang, and F. Wang. *Synth. Met.* **1986**, 13, 329; d) J.C. Chiang, and A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.* **1986**, 13,193.
- ²⁷ a) J. Lin, and L. P. Dudek. *J. Polym Sci. Chem. Ed.* **1980**, 18, 2869; b) J. Roncalli, M. Lemarie, R. Garreau, and F. Garnier. *Synth. Met.* **1987**, 18, 139; c) K. W. Jen, G. G. Miller, and R. L. Elsenbaumer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1346; d) M. Leclerc, F. M. Diaz, and G. Wegner. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3105; e) M. Sato, and H. Morii. *Macromolecules.* **1991**, 24, 1196.
- ²⁸ C.W. Tang and S.A. VanSlyke. *Appli. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- ²⁹ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes. *Nature.* **1990**, 347, 539.
- ³⁰ Ranier E. Martin, Francois Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350-1377.
- ³¹ P. L. Burns, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer. *Nature.* **1992**, 356,47.
- ³² J.J. M. Malls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes. *Nature.* **1995**, 376, 498.

- ³³ T. Kaino, T. Kurihare, S. Saito, T. Tsutsio, S. Tikio. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 54, 1619.
- ³⁴ F. E. Karasz, G. E. Wnek, J. C. Chien, C. P. Liilya. *Polymer.* **1979**, 20, 1441.
- ³⁵ J. L. Brédas, D. Beljonne, J. Shuai, J. M, Toussaint. *Synth Metals.* **1991**, 43, 3743.
- ³⁶ Z. Peng, A. R. Chavari and L. Yu. *J. Am. Chem Soc.* **1997**, 19, 4622.
- ³⁷ A. Fraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angrew. Chem Int. Ed. Engl.***1998**, 37, 402.
- ³⁸ C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes. *Nature.* **1993**, 365, 628.
- ³⁹ Y. Sonoda, K. Karieyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 863.
- ⁴⁰ D. J. Kim, S. H. Kim, T. Zyung, J. J. Kim, I. Cho and S. K. Choi. *Macromolecules.* **1996**, 29, 3657.
- ⁴¹ R. N. McDonald, T. W. Cambell. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4669.
- ⁴² E. Thorn-Csányi, P. Kraxner and A. Strachota. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 223.
- ⁴³ Heck R. F. *Acc. Chem. Res.***1979**, 12, 146.
- ⁴⁴ B. A. Patel, C. B. Ziegler, N. A. Cortese, J. E. Plevyak, T. C. Zebovitz, M. Terpko and R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1977**, 12, 146.
- ⁴⁵ M. Rehahn, A. D. Schlütter. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1990**, 375.
- ⁴⁶ H. C. Gilch, W. L. Wheelwrith. *J. Polym. Sci.* **1996**, 4, 1337.
- ⁴⁷ G. Volker, B. Andreas, T. Mukundan, S. Ulf, M. Herbert, S. Hans-Werner and H. Dietrich. *Adv. Mater.***1999**, 11, 119.
- ⁴⁸ G. Possamai, M. Maggini, E. Menna, G. Scorrano, L. Franco, M. Ruzzi, C. Corvaja, G. Ridolfi, P. Samor, A. Geri, N. Camaioni. *Appl. Phys. A.* **2004**, 79, 51–58.
- ⁴⁹ Lista de varios: V. Genhardt, A. Bacher, M. Thelakkat, U. Stalmach, H. Meier, H. W. Schmidt and D. Haarer. *Adv. Mater.***1999**, 11, 119.
- ⁵⁰ Y. Liu, M. S. Liu, and A. K. Y. Jen. *Acta Polym.* **1999**, 50, 105.
- ⁵¹ D. S. Kim and S. C. Shim. *J. Poly. Sci. Part. A.* **1999**, 37, 2933.
- ⁵² S.-J. Cheng, J.-I. Jin, K. –K. Kim. *Adv. Mater.* **1997**, 84, 501.
- ⁵³ S.-J. Cheng, J.-I. Jin, C.-H. Lee, C.-E. Lee. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 684.

- ⁵⁴ M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Knock, T. M. Miller. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 1992.
- ⁵⁵ A. J. Heeger, I. D. Parker, Y. Yang. *Synth. Met.* **1994**, 67, 23.
- ⁵⁶ G. Yu. *Synth. Met.* **1996**, 80, 143.
- ⁵⁷ J. H. burroughes, D. D. C. Bradly, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes. *Nature.* **1990**, 347, 539.
- ⁵⁸ G. Yu, j. Wang, J. McElvain, A. J. Heeger. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1431.
- ⁵⁹ F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto. *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8.
- ⁶⁰ Q. Xie, E. Perz-Cordero, L. Echegoyen, , *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 3978.
- ⁶¹ a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane. *Tetrahedron Letters.* **1996**, 37, 33, 5979; b) J. L. Segura, E. M. Prieto, N. Martín, C. Luo, D. M. Guldi. *Organic Letters.* **2000**, 2, 25, 4021; c) J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín. *Tetrahedron Letters.* **2000**, 41, 7737.
- ⁶² a) P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. Macpherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust. *Photochem. Photobiol.* **1994**, 60, 537; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore. *J. Photochem. Photobiol. B.* **2000**, 58, 63; c) J.-F. Nierengarten, C. Shall, J.-F. Nicoud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1934.
- ⁶³ a) N. Armaloni, G. Accorsi, D. Felder, J.-F. Nierengarten. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 10, 2314; b) D. Guldi, M. Maggini, E. Menna, G. Scorrano, P. Ceroni, M. Marcaccio, F. Paolucci, S. Roffia. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1597; c) M. Wohlens, T. Herzog, T. Belz, A. Bauer, Th. Braun, Th. Rühle, R. Schlögl. *Synthetic Metal.* **1996**, 77, 55.
- ⁶⁴ a) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 974; b) H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5165.

- ⁶⁵ a) N. Armaloni, F. Barigelletti, P. Ceroni, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten. *Chem. Commun.* **2000**, 599; b) E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 10174; c) A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Christian, H. Weidl, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, U. S. Schubert, E. W. Meijer. *Thin Solid Films.* **2002**, 403, 97.
- ⁶⁶ a) J. M. Tour. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 791; b) R. E. Martín, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350.
- ⁶⁷ K. M. Vaeth, K. Jensen, *Adv. Mater.* **1999**, 11 814; L. S. Roman, M. R. Andersson, T. Yohannes, O. Inganäs, *Adv. Mater.* **1997**, 9 1164; B. R. Hsieh, H. Antoniadis, D. C. Bland, W. A. Feld, *Adv. Mater.* **1995**, 7 36.
- ⁶⁸ a) P. A. van Hal, J. Knol, B. M. W. Langeveld-Voss, S. C. J. Meskers, J. C. Hummelen, R. A. Janssen. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, 104, 5974; b) M. Fujitsuka, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 9930.
- ⁶⁹ a) N. Armaloni, F. Barigelletti, P. Ceroni, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten. *Chem. Commun.* **2000**, 599; b) E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 10174; c) A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Christian, H. Weidl, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, U. S. Schubert, E. W. Meijer. *Thin Solid Films.* **2002**, 403, 97.
- ⁷⁰ T. Gu, D. Tsamouras, C. Melzer, V. Krasnikov, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Hadziannou, J.-F. Nierengarten. *ChemPhysChem.* **2002**, 124.
- ⁷¹ C. Martineau, P. Blanchard, D. Rondeau, J. Delaunay, J. Roncali. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 283.
- ⁷² Y. Obara, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo. *Tetrahedron Letts.* **2001**, 42, 9877.
- ⁷³ D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, R. Gámez, J. L. Segura, N. Martín, C. Brabec, S. Sariciftci. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1141.

- ⁷⁴ D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1141-1152.
- ⁷⁵ E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 10174-10190
- ⁷⁶ A. Brûlet, F. Boué, A. Menelle, J. P. Cotton. *Macromolecules.* **2000**, 33, 997-1001.
- ⁷⁷ Talham DR. *Chem Rev.* **2004**, 104 (11): 5479-5502.
- ⁷⁸ Sourisseau C. *Chem Rev.* **2004**, 104 (9): 3851-3892.
- ⁷⁹ Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848–1906.
- ⁸⁰ Langmuir. *Trans. Faraday Soc.* **1920**, 15, 62–74.
- ⁸¹ Sauer, G.; Kilo, M.; Hund, M.; et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* **1996**, 353 (5-8), 642-646.

CAPITULO III
OBJETIVOS Y
PARTE EXPERIMENTAL

OBJETIVOS.

Objetivo general:

- Realizar la síntesis, caracterización e incorporación en películas de Langmuir de un nuevo sistema donador-aceptor de electrones, combinando al fullereno C_{60} con un sistema π -conjugado derivado de oligofenilenvinileno (OPV).

Para llevar a cabo este objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- a) Sintetizar un sistema π -conjugado derivado de OPV.
- b) Realizar la síntesis de un monómero tipo A_2B .
- c) Llevar a cabo la preparación de un bis-malonato, a partir de los dos derivados preparados en las dos primeras etapas.
- d) Sintetizar el derivado funcionalizado de fullereno C_{60} y OPV (sistema donador-aceptor).
- e) Llevar a cabo la caracterización estructural y de propiedades de absorción del derivado de fullereno C_{60} -OPV.
- f) Realizar la preparación y caracterización de la monocapa de Langmuir.

PARTE EXPERIMENTAL

A. CONDICIONES GENERALES

Los reactivos y disolventes empleados en la síntesis fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin ningún tratamiento previo, a excepción del tetrahidrofurano (THF), el cual se secó con “sodio metálico/benzofenona” antes de ser utilizado. El fulereno C₆₀, se compró a MER CORPORATION, y utilizado sin ningún tratamiento previo.

Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro marca Perkin-Elmer Paragon 500 con una celda de reflexión total atenuada (ATR), en película. Los espectros de RMN ¹H y ¹³C de todos los compuestos se obtuvieron en solución de CDCl₃ en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 Ultrashield™, operando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente. Los espectros de absorción se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro UV-vis Varian Cary 100 Fast Scan, usando celdas de cuarzo de 1cm de espesor.

La monocapa de Langmuir se obtuvo en un equipo *KSV 5000 system 3*, con una cuba de Teflón y barreras simétricas. La isoterma fue obtenida a 20 ± 0.1°C. El agua ultra-pura utilizada para la cuba de Langmuir se obtuvo de un sistema de purificación *Milli-DI/Milli-Q 185 simplicity ultra de Millipore*. Los cambios en la presión superficial se determinaron mediante un plato de Wilhelmy de platino. La disolución del compuesto se preparó con una concentración de 1mg/mL utilizando cloroformo (grado HPLC de Aldrich) como disolvente. La formación de la monocapa se inició 20 minutos después de la adición de la disolución del compuesto sobre la superficie del agua, con el objeto de evaporar todo el disolvente. La monocapa fue comprimida a una velocidad de 4 mm/min mediante las barreras paralelas. Los valores del error

experimental, de la presión de colapso y área molecular fueron: ± 1.0 y $\pm 2.5\%$ respectivamente

El modelado molecular y la optimización de geometría del modelo molecular se realizaron usando el programa SPARTAN 04, empleando el método semi-empíricos AM1.

El trabajo experimental desarrollado se realizó siguiendo la siguiente metodología:

Primera etapa: Síntesis del sistema π -conjugado derivado de OPV.

Segunda etapa: Síntesis del monómero tipo A_2B .

Tercera etapa: Síntesis del bis-malonato.

Cuarta etapa: Funcionalización del fullereno C_{60} con el bis-malonato.

Quinta etapa: Caracterización estructural y de propiedades de absorción del derivado funcionalizado de fullereno C_{60} -OPV.

Sexta etapa: Preparación y caracterización de la monocapa de Langmuir.

B. DESCRIPCION GENERAL DE SINTESIS.

La ruta general de síntesis para la preparación del derivado funcionalizado fullereno C_{60} -OPV, consistió de cuatro etapas:

1^a Síntesis del sistema π -conjugado.

2^a Síntesis del monómero A_2B .

3^a Síntesis del bis-malonato.

4^a Funcionalización del fullereno C_{60} .

A continuación se describe el procedimiento experimental realizado en cada una de estas etapas.

1. SINTESIS DEL SISTEMA π -CONJUGADO DERIVADO DE OPV (COMPUESTO 12).

La ruta de síntesis para el sistema π -conjugado derivado de OPV, se muestra en el esquema de la **Figura 1**.

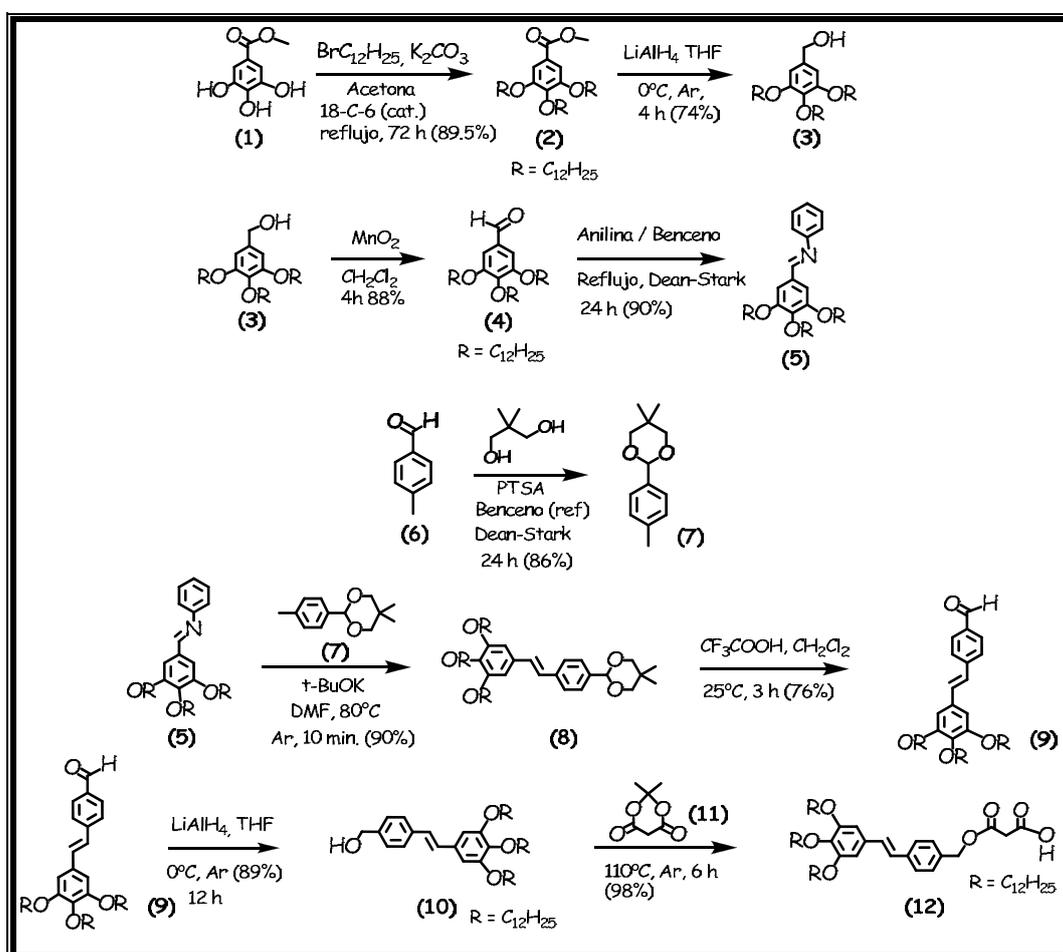
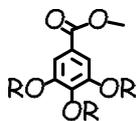


Figura 1. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del sistema π -conjugado.

a. **Procedimiento experimental.**



compuesto (2)
R = C₁₂H₂₅

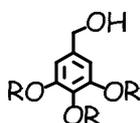
Compuesto 2 [metil 3,4,5-tri(dodeciloxi)benzoato]. Se agregó carbonato de potasio (53.14 g, 384.01 mmol) a una disolución del 3,4,5-tri-hidroxibenzoato de metilo **1** (11.78 g, 64.0 mmol), 1-bromododecano (50.7 mL, 211.21 mmol) y 18-éter-6-corona (cantidades catalítica) en acetona (350 mL) bajo atmósfera de argón. La mezcla resultante se agitó y calentó a reflujo durante 72 horas. Posteriormente, la mezcla fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. Finalmente, el producto crudo fue recristalizado en hexano, y secado al vacío obteniéndose el compuesto **2** como un sólido blanco (39.5 g) con un rendimiento del 89.5 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.88 (t, 9H, CH₃); 1.26 (s, 54H, CH₂); 1.79 (m, 6H, CH₂); 3.88 (s, 3H, CH₃); 4.05 (m, 6H, CH₂); 7.25 (s, 2H, Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.18, 22.68, 26.06, 29.55, 31.01, 52.09, 69.10, 73.45, 107.88, 124.61, 142.27, 152.78, 166.93.

IR (película) ν cm⁻¹: 1218 (O-Ar); 1714, 1218 y 1121 (O=COCH₃).



compuesto (3)
R = C₁₂H₂₅

Compuesto 3 [3,4,5-tri(dodeciloxi)fenil)metanol]. Una disolución del compuesto **2** (21.87 g, 31.74 mmol) en 100 mL de THF anhidro, fue adicionada a una suspensión de LiAlH₄ (1.81 g, 47.62 mmol) en 100 mL de THF anhidro a 0°C con atmósfera de argón. La mezcla resultante fue agitada durante 4 horas, manteniendo la temperatura a 0°C. Posteriormente, el exceso de LiAlH₄ fue

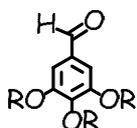
desactivado mediante la adición de 3 mL de metanol gota a gota seguidos de la adición de 2 mL de agua. A continuación, la mezcla de reacción fue filtrada sobre celita y el THF evaporado. El producto crudo fue redisolto en cloruro de metileno. La fase orgánica resultante fue secada con sulfato de sodio, filtrada y evaporada. Finalmente, el producto fue purificado por cromatografía en columna de sílica (SiO₂, Hexano/CH₂Cl₂, 70:30) obteniéndose el compuesto **3** como un sólido blanco (14.5 g) con un rendimiento del 74 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.88 (t, 9H, CH₃); 1.26 (s, 54H, CH₂); 1.78 (m, 6H, CH₂); 3.95 (m, 6H, CH₂); 4.58 (s, 2H, CH₂); 6.55 (s, 2H, Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.08, 22.68, 26.09, 29.55, 31.01, 65.68, 69.14, 73.43, 105.42, 136.02, 137.68, 153.29.

IR (película) ν cm⁻¹: 1221 (O-Ar); 3273 y 1049 (CH₂-OH).



compuesto (4)
R = C₁₂H₂₅

Compuesto 4 [3,4,5-tri(dodeciloxi)benzaldehído]. A una disolución del compuesto **3** (17.85 g, 27.01 mmol) en 300 mL de cloruro de metileno se le adicionaron 27.68 g de MnO₂. La suspensión resultante fue agitada durante 24 horas a temperatura ambiente. A continuación, se adicionaron 10 g de MgSO₄ y la mezcla de reacción fue agitada por 5 minutos. Posteriormente, la mezcla fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. Finalmente, el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de sílica (SiO₂, Hexano/CH₂Cl₂, 70:30), obteniéndose el compuesto **4** como un sólido blanco (16.17 g) con un rendimiento del 88%.

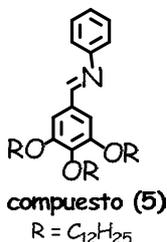
Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.88 (t, 9H, CH₃); 1.27 (s, 54H, CH₂); 1.78 (m, 6H, CH₂); 4.10 (s, 6H, CH₂); 7.36 (s, 2H, Ar); 9.83 (s, 1H, CHO).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.11, 22.67, 25.82, 29.27, 31.89, 56.18,

64.12, 109.96, 128.92, 151.35, 154.19, 189.89.

IR (película) ν cm^{-1} : 1222 (O-Ar); 1714, 2722 y 2832 (O=CH).



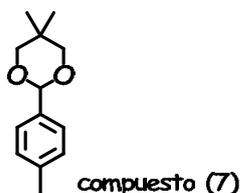
Compuesto 5 [N-(3,4,5-tri(dodeciloxy)benzimid)anilina]. Se adicionó anilina (3.21 mL, 35.12 mmol) a una disolución del compuesto **4** (17.81 g, 27.02 mmol) en 250 mL benceno. La mezcla de reacción resultante fue calentada a reflujo durante 24 horas, utilizando un refrigerante equipado con una trampa de agua (*trampa Dean-Stark*). Posteriormente, la reacción fue enfriada a temperatura ambiente, y el disolvente evaporado. Finalmente, el producto crudo fue recristalizado en etanol, obteniéndose el compuesto **5** como un polvo amarillo (17.85 g) con un rendimiento del 90 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.87 (t, 9H, CH₃); 1.26 (s, 54H, CH₂); 1.83 (m, 6H, CH₂); 4.04 (m, 6H, CH₂); 7.16 (s, 1H, Ar); 7.19 (s, 2H, Ar); 7.20 (A₂B₂, 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar); 7.38 (A₂B₂, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar); 8.30 (s, 1H, CH).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.11, 22.68, 26.08, 29.35, 29.63, 31.92, 68.69, 73.53, 107.05, 120.82, 125.67, 129.08, 131.26, 141.19, 152.18, 153.40, 160.26.

IR (película) ν cm^{-1} : 1226 (O-Ar); 1692 y 1624 (N=C).



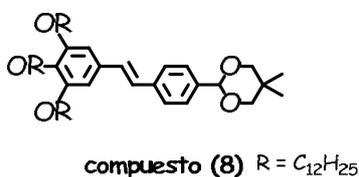
Compuesto 7 [5,5-dimetil-2-para-toluen-1,3-dioxano]. Se agregó ácido para-toluensulfónico (0.24 g, 1.25 mmol) a una disolución de para-toluenaldehído **6** (15.08 g, 125.52 mmol) y 2,2-dimetil-propano-diol (15.68 g, 150.77 mmol), en 250 mL de benceno. La mezcla resultante fue calentada a reflujo durante 72 horas, utilizando un refrigerante equipado con una trampa de agua (*trampa Dean-Stark*). Posteriormente, el disolvente fue evaporado y el producto fue purificado por cromatografía en columna de sílica (SiO₂, Hexano/CH₂Cl₂, 70:30), obteniéndose el compuesto **7** como un polvo blanco (22.17 g) con un rendimiento del 86 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.78 (s, 3H, CH₃); 1.28 (s, 3H, CH₃); 2.38 (s, 3H, CH₃); 3.68 (dd, 4H, *J*=9.9Hz, CH₂-O); 5.35 (s, 1H, CH-O); 7.17 (A₂B₂, 2H, *J* = 7.9 Hz, Ar); 7.39 (A₂B₂, 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 21.20, 21.85, 30.16, 77.61, 101.76, 125.98, 128.88, 135.70, 138.51.

IR (película) ν cm⁻¹: 1383 (CH₃); 1097 (CH₂-OCH).



Compuesto 8 [5,5-dimetil-2-(4-(3,4,5-tri(dodeciloxi)estiren)fenil)-1,3-dioxano]. A una disolución del compuesto **5** (7.86 g, 10.70 mmol) y del compuesto **7** (2.43 g, 11.77 mmol) en 100 mL de DMF a 90°C y con atmósfera de argón se adicionó t-BuOK (1.32 g, 11.77 mmol). La mezcla de reacción fue agitada durante 15 minutos y posteriormente fue detenida mediante la adición

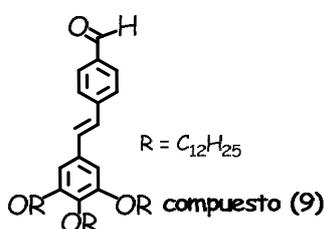
de 2 mL de agua. A continuación, la mezcla de reacción fue filtrada sobre papel filtro, el disolvente evaporado y el compuesto crudo fue redisolto en CH₂Cl₂. La fase orgánica resultante fue secada con Na₂SO₄ y el disolvente evaporado. Finalmente, el producto fue purificado por cromatografía en columna de sílica (SiO₂, Hexano/CH₂Cl₂, 60:40), obteniéndose el compuesto **8** como un sólido de color amarillo (8.12 g) con un rendimiento del 90 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.80 (s, 6H, CH₃); 0.88 (t, 9H, *J* = 14.2 Hz, CH₃); 1.26 (s, 54H, CH₂); 1.80 (m, 6H, CH₂); 3.71 (dd, 4H, *J* = 11.1 Hz, *J* = 11.4 Hz, CH₂-O); 4.01 (m, 6H, CH₂); 5.39 (s, 1H, CH-O); 6.70 (s, 2H, Ar); 6.99 (d, 2H, *J* = 12.7 Hz, =CH); 7.48 (s, 4H, CH Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.09, 22.01, 23.05, 26.10, 29.64, 30.06, 31.19, 69.12, 73.43, 77.65, 101.54, 105.15, 127.31, 129.19, 132.40, 153.26.

IR (película) ν cm⁻¹: 1218, (O-Ar); 1103 (C-O-CH₂); 1691 (C=C).



Compuesto 9 [4-(3,4,5-tri(dodeciloxi)estiren)benzaldehído]. 20 mL de ácido trifluoroacético fueron adicionados a una disolución del compuesto **8** (18.31 g, 21.71 mmol) en 100 mL de diclorometano. La mezcla fue agitada durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla fue lavada con agua (3 x 50 mL). Finalmente, la fase orgánica recolectada fue secada con Na₂SO₄, filtrada y evaporada, obteniéndose el compuesto **9** como un polvo de color amarillo (12.063 g) con un rendimiento del 76 %.

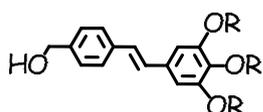
Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.88 (t, 9H, *J* = 6.7 Hz, CH₃); 1.26 (s, 54H, CH₂); 1.85 (m, 6H, CH₂); 4.02 (m, 6H, CH₂); 6.74 (s, 2H, *J* = 12.3 Hz, =CH); 7.13 (m, 2H, CH, Ar); 7.63 (A₂B₂, 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar); 7.85 (A₂B₂, 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar); 9.98 (s, 1H, CHO).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.09, 22.68, 26.11, 29.35, 29.65, 31.91,

69.2, 73.56, 105.58, 126.24, 126.69, 130.23, 131.67, 132.14, 135.11, 143.54, 153.35, 191.58.

IR (película) ν cm^{-1} : 1212, (O-Ar); 1723, 2843 y 2732 (O=CH); 1695 (C=C).



compuesto (10) $R = C_{12}H_{25}$

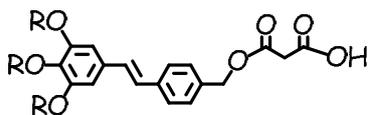
Compuesto 10 [4-(3,4,5-tri(dodeciloxi)estiren)fenil]metanol]. Una disolución del compuesto **9** (6.61 g, 8.68 mmol) en 100 mL de THF anhidro fue adicionada lentamente a una suspensión de LiAlH_4 (0.43 g, 11.29 mmol) en 100 mL de THF anhidro a 0°C con atmósfera de argón. La suspensión resultante fue agitada durante 4 horas. Posteriormente, la reacción fue desactivada mediante la adición gota a gota de 4 ml de metanol seguidos de la adición de 2 mL de agua. La mezcla resultante fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. El producto crudo fue redisoluto en cloruro de metileno. La fase orgánica obtenida fue entonces secada con sulfato de sodio, filtrada y evaporada obteniendo el compuesto **10** como un sólido de color amarillo (5.87 g) con un rendimiento del 89 %.

Caracterización:

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) = 0.88 (t, CH_3); 1.26 (s, 54H, CH_2); 1.79 (m, 6H, CH_2); 4.01 (m, 6H, CH_2); 4.68 (s, 2H, CH_2); 6.70 (s, 2H, CH Ar); 6.98 (d, 2H, $J=12.9\text{Hz}$, =CH); 7.35 (A_2B_2 , 2H, $J = 8.1 \text{ Hz}$, Ar); 7.49 (A_2B_2 , 2H, $J = 8.3 \text{ Hz}$, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) = 14.90, 22.68, 26.11, 29.65, 31.90, 65.1, 69.15, 73.52, 105.15, 123.11, 123.52, 128.97, 132.43, 136.83, 138.30, 140.03, 153.27.

IR (película) ν cm^{-1} : 1232, (O-Ar); 3300 y 1052 ($\text{CH}_2\text{-OH}$); 1577 (C=C).



compuesto (12)

Compuesto 12 [3-oxo-3-(4-(3,4,5-tri(dodeciloxi)estiren)benciloxi)ácido propanoico]. Una mezcla del compuesto **10** (7.36 g, 9.64 mmol) y de 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona **11** (1.53 g, 10.61 mmol) con atmósfera de argón fue calentada a 145°C con agitación durante 6 horas. Obteniéndose el compuesto **12** como un líquido viscoso de color amarillo (8.02 g), 98 %. El producto fue utilizado sin ningún tratamiento posterior.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.88 (t, 9H, *J* = 4.3 Hz, CH₃); 1.26 (s, 54H, CH₂); 1.78 (m, 6H, CH₂); 3.49 (s, 2H, CH₂); 4.02 (m, 6H, CH₂); 5.21 (s, 2H, CH₂); 6.71 (s, 2H, CH Ar); 6.97 (d, 2H, *J*=13.2 Hz, =CH); 7.38 (A₂B₂, 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar), 7.50 (A₂B₂, 2H, *J* = 8.3 Hz, Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.8, 22.71, 29.64, 31.9, 40.9, 66.1, 69.08, 73.54, 105.2, 127.11, 128.8, 132.86, 136.87, 137.97, 140.3, 153.5, 166.2, 169.2.

IR (película) ν cm⁻¹: 1225, (O-Ar); 1728, 1312 y 1112 (O=COCH₂); 3378, 1728 y 1435 (O=COH); 1564 (C=C).

2. SINTESIS DEL MONOMERO A₂B (COMPUESTO 19).

La ruta de síntesis para el monómero A₂B se muestra en el esquema de la **Figura 2**.

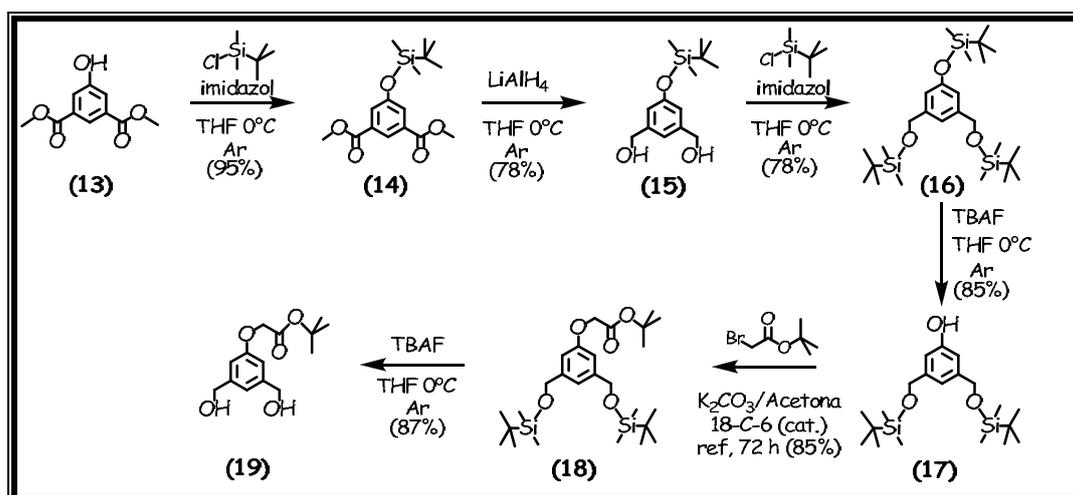
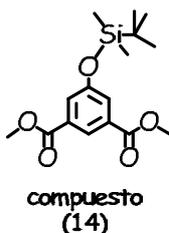


Figura 2. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del monómero A₂B.

a. **Procedimiento experimental.**



Compuesto 14 [dimetil 5-(*ter*-butildimetilsililoxi) isoftalato]. A una disolución de metil 5-hidroxiisofalato **13** (15.06 g, 71.66 mmol) e imidazol (5.36 g, 78.83 mmol) en 100 mL de THF anhidro a 0°C con atmósfera de argón, se le agregó lentamente cloruro de *ter*-butildimetilsilano (11.88 g, 78.83 mmol), observándose la formación inmediata de un precipitado blanco. La mezcla de reacción fue agitada durante 4 horas. Posteriormente, la mezcla fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. Finalmente, el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de sílica (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexano,

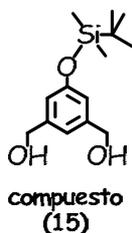
60:40,), obteniéndose el compuesto **14** como un sólido blanco (23.25 g) con un rendimiento del 95 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.23 (s, 6H, CH₃); 0.99 (s, 9H, CH₃); 3.93 (s, 6H, CH₃); 7.66 (s, 2H, Ar); 8.29 (s, 1H, Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = -4.49, 18.15, 25.57, 52.34, 123.63, 125.34, 131.80, 155.91, 166.09.

IR (película) ν cm⁻¹: 1723, 1339 y 1113 (O=COCH₃); 1253, 1024 y 837 (Ar-O-Si-CH_x).



Compuesto 15 [(5-(ter-butildimetilsililoxy)-1,3-fenilen) dimetanol].

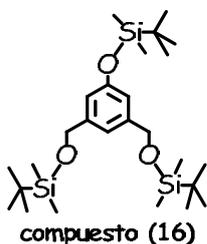
Una disolución del compuesto **14** (7.97 g, 24.64 mmol) en 100 mL de THF anhidro, fue adicionada lentamente a una suspensión de LiAlH₄ (1.403 g, 36.97 mmol) en 100 mL de THF anhidro a 0°C con atmósfera de argón. La suspensión resultante fue agitada durante 4 horas. Posteriormente, la reacción fue desactivada mediante la adición gota a gota de 3 mL de metanol seguidos de la adición de 2 mL de agua. La mezcla resultante fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. El producto crudo fue redisolto en cloruro de metileno; la fase orgánica resultante fue secada con sulfato de sodio, filtrada y evaporada, obteniendo el compuesto **15** como un sólido blanco (6.48 g) con un rendimiento del 78 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.19 (s, 6H, CH₃); 0.98 (s, 9H, CH₃); 2.34 (s, 2H, OH); 4.59 (s, 4H, CH₂); 6.74 (s, 2H, CH Ar); 6.93 (s, 1H, CH Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = -4.42, 18.12, 25.62, 64.78, 117.61, 118.21, 142.66, 155.89.

IR (película) ν cm^{-1} : 3448 y 1152 ($\text{CH}_2\text{-OH}$); 1257, 1005 y 838 (Ar-O-Si-CH_x).



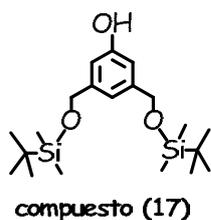
Compuesto 16 [(5-(*ter*-butildimetilsililoxi)-1,3-fenilen) bis-(metilen) bis-(oxi) bis-(*ter*-butildimetilsilano)]. A una disolución del compuesto **15** (6.84 g, 26.46 mmol) e imidazol (3.86 g, 56.06 mmol) en 200 mL de THF anhidro a 0°C con atmósfera de argón se le adicionó lentamente cloruro de *ter*-butildimetilsilano (8.45 g, 56.06 mmol), observándose la aparición inmediata de un precipitado blanco. La disolución resultante fue agitada durante 6 horas. Posteriormente, la mezcla fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. Finalmente, el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de silica (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ 10:90), obteniéndose el compuesto **16** como un aceite incoloro con un rendimiento del 78 % (11.94 g).

Caracterización:

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) = 0.09 (s, 12H, CH_3); 0.19 (s, 6H, CH_3); 0.94 (s, 18H, CH_3); 0.98 (s, 9H, CH_3); 4.67 (s, 4H, CH_2); 6.70 (s, 2H, CH Ar); 6.85 (s, 1H, CH Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) = -5.24, -4.39, 18.21, 18.40, 25.71, 25.96, 64.79, 116.20, 116.43, 142.85, 155.72.

IR (película) ν cm^{-1} : 1256, 1105 y 837 (O-Si-CH_x).



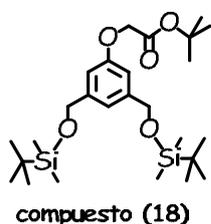
Compuesto 17 [3,5-bis((*ter*-butildimetilsililoxi)metil)fenol]. 8.1 mL (8.1 mmol) de una disolución 1M de fluoruro de tetra-butilamonio en THF fueron adicionados a una disolución del compuesto **16** (5 g, 10.06 mmol) en 100 mL de THF a -10°C bajo atmósfera de argón. La disolución se agitó durante 5 minutos, posteriormente la reacción fue desactivada mediante la adición de 1 mL de agua. La mezcla resultante fue secada con Na_2SO_4 , filtrada sobre celita y evaporada. Finalmente, el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de sílica (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ 30:70), obteniéndose el compuesto **17** como un aceite de color amarillo (5.49 g) con un rendimiento del 85 %.

Caracterización:

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) = 0.09 (s, 12H, CH_3); 0.93 (s, 18H, CH_3); 4.67 (s, 4H, CH_2); 6.68 (s, 2H, Ar); 6.81 (s, 1H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) = -5.26, 18.43, 25.98, 64.73, 111.46, 115.85, 143.24, 155.88.

IR (película) $\nu\text{ cm}^{-1}$: 1255, 1105 y 838 (O-Si-CH_x); 3357 y 1213 (OH-Ar).



Compuesto 18 [ter-butil 2-(3,5-bis ((*ter*-butildimetilsililoxi) metil) fenoxi) acetato]. A una disolución de compuesto **17** (6.23g, 19.71mmol), *ter*-butilbromoacetato (3.16 ml, 21.68 mmol) y 18-éter-6-corona (cantidad catalítica) en 120 mL de acetona con atmósfera de argón, se le agregó

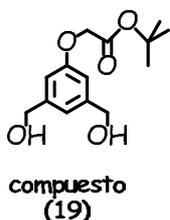
carbonato de potasio (13.62 g, 98.55 mmol). La mezcla fue agitada y calentada a reflujo durante 72 horas. Posteriormente, la mezcla fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. Finalmente el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de sílica (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ 40:60), obteniéndose el compuesto **18** como un líquido de color amarillo (7.27g) con un rendimiento del 85 %.

Caracterización:

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) = 0.09 (s, 12H, CH_3); 0.93 (s, 18H, CH_3); 1.48 (s, 9H, CH_3); 4.50 (s, 2H, CH_2); 4.68 (s, 4H, CH_2); 6.76 (s, 2H, Ar); 6.88 (s, 2H, Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) = -5.27, 18.41, 25.96, 28.03, 64.80, 65.69, 82.18, 110.69, 116.66, 143.03, 158.11, 168.16.

IR (película) ν cm^{-1} : 1257 (O-Ar); 1257, 1106 y 838 (O-Si- CH_x); 1729, 1311 y 1113 (O=CO ter-butilo).



Compuesto 19 [ter-butyl 2-(3,5-bis(hidroximetil)fenoxi)acetato]. 10.3 mL (10.3 mmol) de una disolución 1M de fluoruro de tetrabutilamonio en THF fueron adicionados lentamente a una disolución del compuesto **18** (6.5 g, 14.79 mmol) en 100 mL de THF a 0°C con atmósfera de argón. La disolución fue agitada durante 2 horas, desactivando la reacción mediante la adición de 1 mL de agua. La mezcla resultante fue filtrada sobre celita y el disolvente evaporado. El producto crudo fue redisoluto en diclorometano; la fase orgánica resultante fue secada con Na_2SO_4 , filtrada y evaporada. Finalmente, el producto crudo fue purificado sobre columna de sílica (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Metanol}$ 98:2) obteniendo el compuesto **19** como un sólido de color blanco (3.44 g,) con un rendimiento del 87 %.

Caracterización:

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) = 1.48 (s, 9H, CH_3); 2.85 (s, 2H, OH); 2.48 (s, 2H, CH_2); 4.57 (s, 4H, CH_2); 6.77 (s, 2H, CH Ar); 6.91 (s, 1H, CH Ar).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) = 28.00, 64.79, 65.61, 82.48, 112.07, 118.26, 142.89, 158.22, 168.13.

IR (disol. CHCl_3) ν cm^{-1} : 1255, (O-Ar); 1722, 1305 y 1105 (O=CO ter-butilo), 3352, 1090 ($\text{CH}_2\text{-OH}$).

3. SINTESIS DEL BIS-MALONATO (COMPUESTO **20**) Y DEL DERIVADO FUNCIONALIZADO FULERENO-OPV (COMPUESTO **22**).

La ruta de síntesis para el bis-malonato **20** y el derivado funcionalizado fulereno-OPV **22**, se muestra en el esquema de la **Figura 3**.

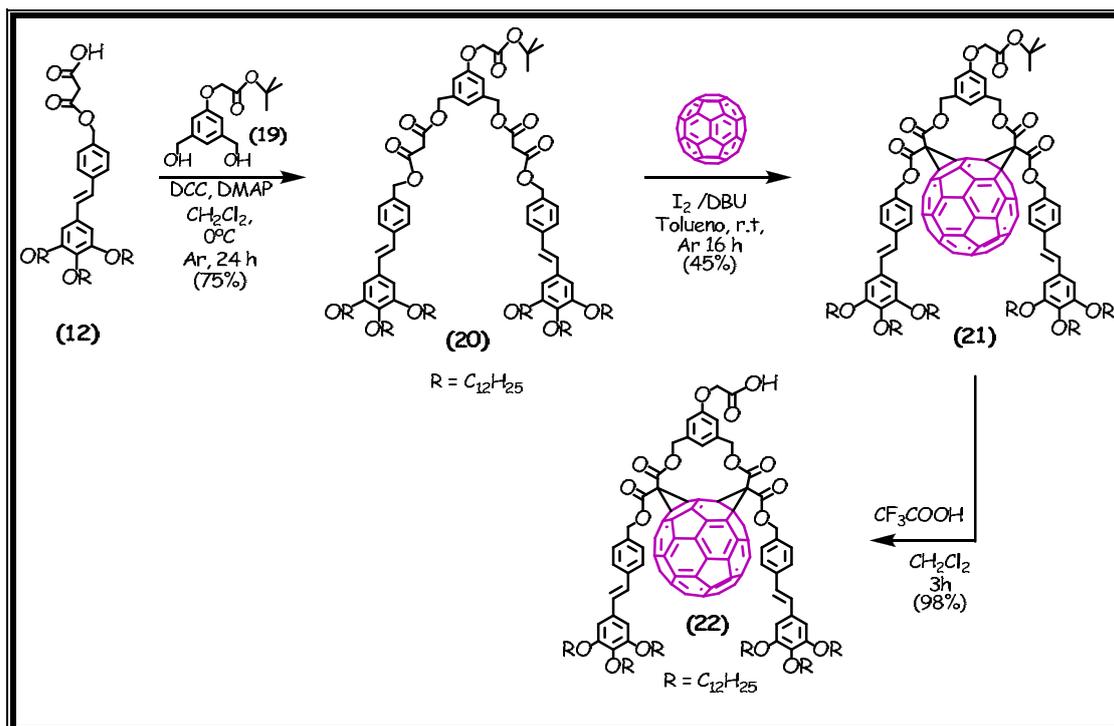
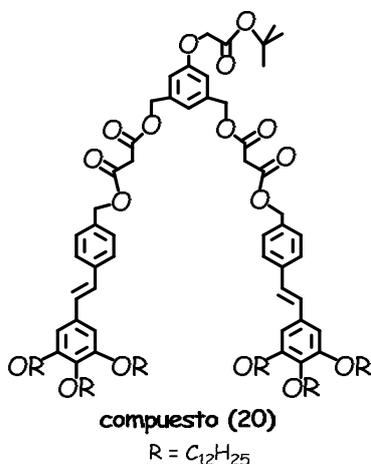


Figura 3. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del bis-malonato y el derivado funcionalizado de fullereno-OPV.

a. **Procedimiento experimental.**



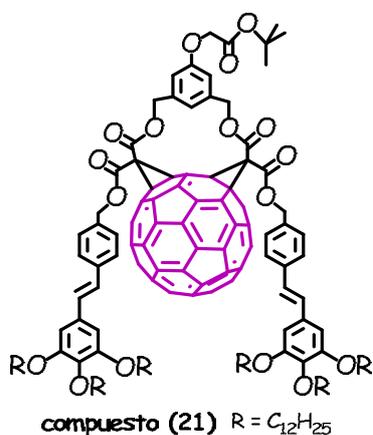
Compuesto 20 [(5-(2-*ter*-butoxi-2-oxoetoxi)-1,3-fenilen)bis(metilen) 4-(3,4,5-tri(dodeciloxi)estiren)bencil dimalonato]. A una disolución del compuesto **12** (7.30 g, 8.58 mmol), compuesto **19** (1 g, 3.73 mmol) y DMAP (1.09 g, 8.95 mmol) en 60 mL de CH₂Cl₂ a 0°C con atmósfera de argón, se adicionó DCC (1.85 g, 8.95 mmol). La mezcla resultante fue agitada durante 24 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción fue filtrada y el disolvente evaporado. Finalmente, el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de sílica (SiO₂, CH₂Cl₂/Hex, 60:40), obteniéndose el compuesto **20** como un aceite viscoso de color amarillo-verdoso (fluorescente) (5.40 g) con un rendimiento del 75 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.87 (t, 18H, *J* = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (s, 108H, CH₂); 1.47 (s, 9H, CH₃); 1.79 (m, 12H, CH₂); 3.47 (s, 4H, CH₂); 4.02 (m, 12H, CH₂); 4.50 (s, 2H, CH₂); 5.13 (s, 4H, CH₂), 5.17 (s, 4H, CH₂); 6.71 (s, 4H, Ar); 6.86 (s, 2H, CH Ar); 6.93 (s, 1H, CH Ar); 6.99 (d, 4H, *J* = 6.6 Hz, =CH); 7.32 (A₂B₂, 4H, *J* = 8.4 Hz, Ar); 7.47 (A₂B₂, 4H, *J* = 8.4 Hz, Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.11, 22.68, 26.12, 28.7, 29.65, 31.92, 41.43, 65.64, 66.62, 69.16, 73.91, 82.11, 105.23, 114.24, 117.6, 126.49, 128.76, 129.52, 132.27, 134.12, 137.20, 137.68, 153.29, 158.41, 166.13, 167.63.

IR (película) ν cm^{-1} : 1257 y 1226, (O-Ar); 1737, 1729, 1328, 1146 y 1113 (O=COCH_x); 1577 (C=C).



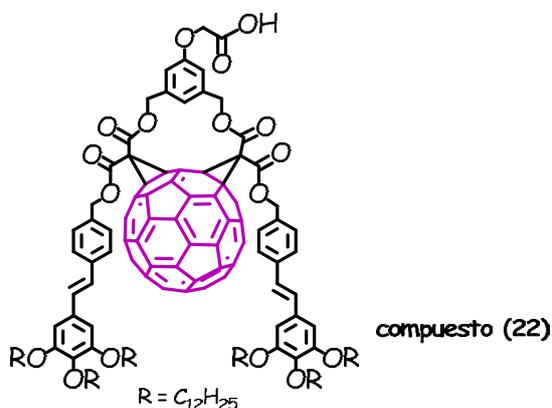
Compuesto 21. Una disolución de fullereno C₆₀ (0.4 g, 0.555 mmol), compuesto **20** (1.073g, 0.554 mmol), y yodo (0.42 g, 1.666 mmol) en 800 mL de tolueno fue agitada durante 24 con atmósfera de argón. A continuación, se agregó DBU (0.415 mL, 2.78 mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante 16 horas más. Posteriormente, la mezcla de reacción fue filtrada sobre celita y el disolvente fue evaporado. Finalmente, el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de silica (SiO₂, CH₂Cl₂/Hex, 60:40), obteniéndose el compuesto **21** como un sólido viscoso de color naranja-rojizo (0.66 g) con un rendimiento del 45 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.86 (t, 18H, CH₃); 1.26 (s, 108H, CH₂); 1.47 (s, 9H, CH₃ ter-butilo); 1.78 (m, 12H, CH₂); 4.01 (m, 12H, CH₂); 4.51 (s, 2H, CH₂); 5.01 (d, 2H, CH₂); 5.23 (d, 4H, CH₂); 5.64 (d, 2H, CH₂); 6.72 (s, 4H, CH Ar); 6.84 (s, 2H, CH Ar); 6.98 (d, 4H, CH); 7.02 (s, 1H, CH Ar); 7.37 (d, 4H, CH Ar); 7.58 (d, 4H, CH Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.1, 22.66, 26.06, 28.01, 29.6, 31.88, 48.99, 66.53, 66.80, 67.21, 70.47, 73.61, 82.41, 102.77, 112.62, 117.64, 127.38, 128.80, 129.31, 134.96, 136.82, 138.02, 140.36, 142.68, 153.45, 158.64, 166.22, 169.64.

IR (película) ν cm^{-1} : 1254, 1226, (O-Ar); 1728, 1719, 1321, 1147, 1115 (O=COCH₂-); 1564 (C=C).



Compuesto 22. 10 mL de ácido trifluoroacético fueron adicionados a una disolución del compuesto **21** (0.5 g, 0.189 mmol) en 50 mL de cloruro de metileno. La mezcla de reacción fue agitada durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla fue lava con agua (3 x 100 ml), la fase orgánica recuperada fue secada con Na₂SO₄, filtrada y evaporada. Obteniéndose el compuesto **22** como un sólido de color naranja-rojizo (0.482 g) con un rendimiento del 98 %.

Caracterización:

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) = 0.87 (t, 18H, CH₃); 1.27 (s, 108H, CH₂); 1.78 (m, 12H, CH₂); 4.01 (m, 12H, CH₂); 4.59 (s, 2H, CH₂); 5.01 (d, 2H, CH₂); 5.23 (d, 4H, CH₂); 5.64 (d, 2H, CH₂); 6.72 (s, 4H, CH Ar); 6.84 (s, 2H, CH Ar); 6.98 (d, 4H, CH); 7.02 (s, 1H, CH Ar); 7.37 (d, 4H, CH Ar); 7.58 (d, 4H, CH Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) = 14.1, 22.66, 26.06, 29.6, 31.88, 49.0, 66.53, 66.80, 67.21, 70.47, 73.61, 102.65, 112.62, 117.64, 127.38, 128.82, 129.31, 134.96, 136.82, 138.02, 140.36, 142.68, 153.42, 158.64, 165.66, 168.35.

IR (película) ν cm^{-1} : 1255 y 1224, (O-Ar); 1719, 1145 y 1114 (O=COCH₂); 1569 (C=C); 1719, 3506, 1296 y 957 (COOH).

CAPITULO IV
DISCUSION DE RESULTADOS

DISCUSION DE RESULTADOS.

En esta sección se discuten los resultados de caracterización correspondientes a los compuestos obtenidos, así como el estudio de propiedades ópticas de los dendrones obtenidos y la preparación de monocapas de Langmuir.

En la **Figura 1**, se presenta la ruta de síntesis utilizada para la preparación del sistema π -conjugado (compuesto **12**)

A. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DEL SISTEMA π -CONJUGADO.



Figura 1. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del sistema π -conjugado.

La síntesis del sistema π -conjugado derivado de OPV (compuesto **12**), se inició con una reacción de alquilación de Williamson⁸² de los grupos hidroxilo del metil 3,4,5-tri-hidroxi benzoato **1** con 1-bromododecano en presencia de una base (K_2CO_3) y 18-éter-6-corona como catalizador en acetona a reflujo; obteniéndose el compuesto alquilado **2** con un rendimiento del 89.5%. La estructura del compuesto **2** se corroboró por espectroscopía RMN 1H . En el espectro correspondiente (**Figura 2**) se puede apreciar un triplete a 0.88 ppm debido a los protones metilo δ , un singulete a 1.26 ppm indica la presencia de los protones metileno alifáticos γ ; a 1.76 ppm se observa un multiplete que corresponde a los protones metilenos β ; la señal que corrobora la presencia de los protones metilo “c” aparece a 3.88 ppm. Entre 3.98 y 4.1 ppm se observa un multiplete correspondiente a los protones alifáticos α , y por último un doblete a 7.26 ppm que confirma la presencia de los protones aromáticos “o”.

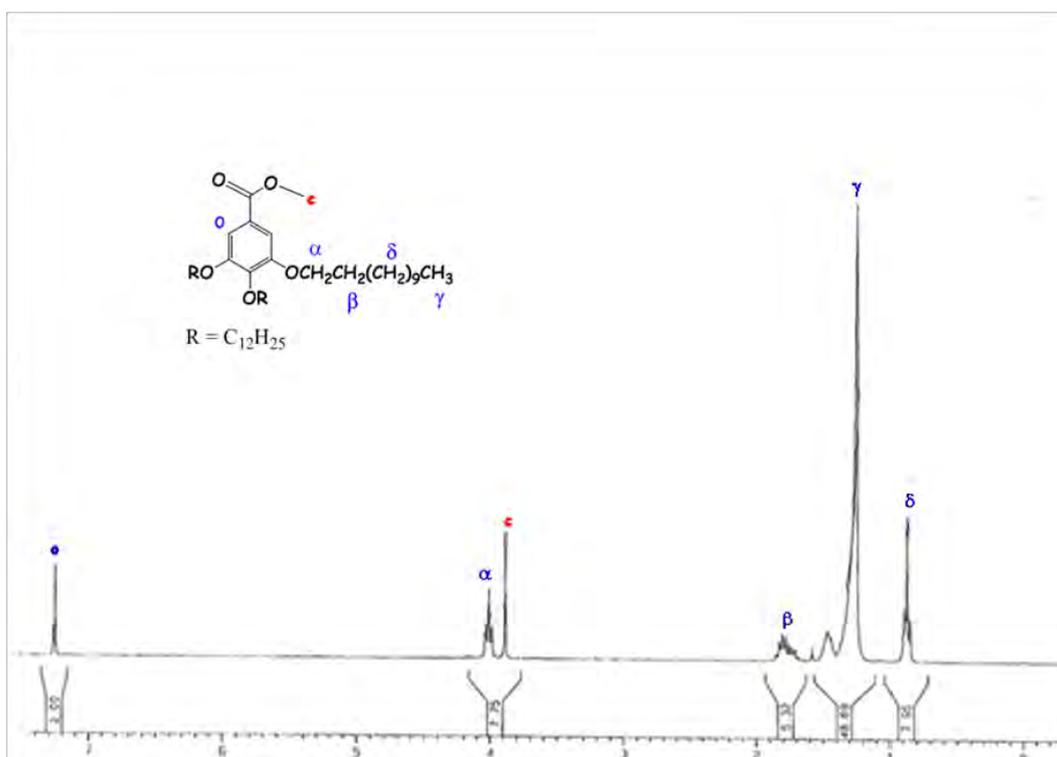


Figura 2. Espectro de RMN 1H del compuesto **2**.

Posteriormente, el compuesto **2** se sometió a una reacción de reducción del grupo benzoato con LiAlH_4 en THF a 0°C , lo que permitió obtener el compuesto **3** con un rendimiento del 74 %. La estructura de este compuesto fue caracterizada por RMN ^1H , en la **Figura 31** se presenta el espectro correspondiente. En este espectro se puede observar las señales características de los protones alifáticos α , β , γ , y δ así como la señal de los protones aromáticos "o". Al comparar dicho espectro con el correspondiente al compuesto **2** (**Figura 3**), se puede apreciar la desaparición de la señal de los protones debidas a los metilos presentes en el grupo éster y la aparición de la señal de los protones metilenos "a" adyacentes al grupo OH, corroborándose la estructura del compuesto **3**.

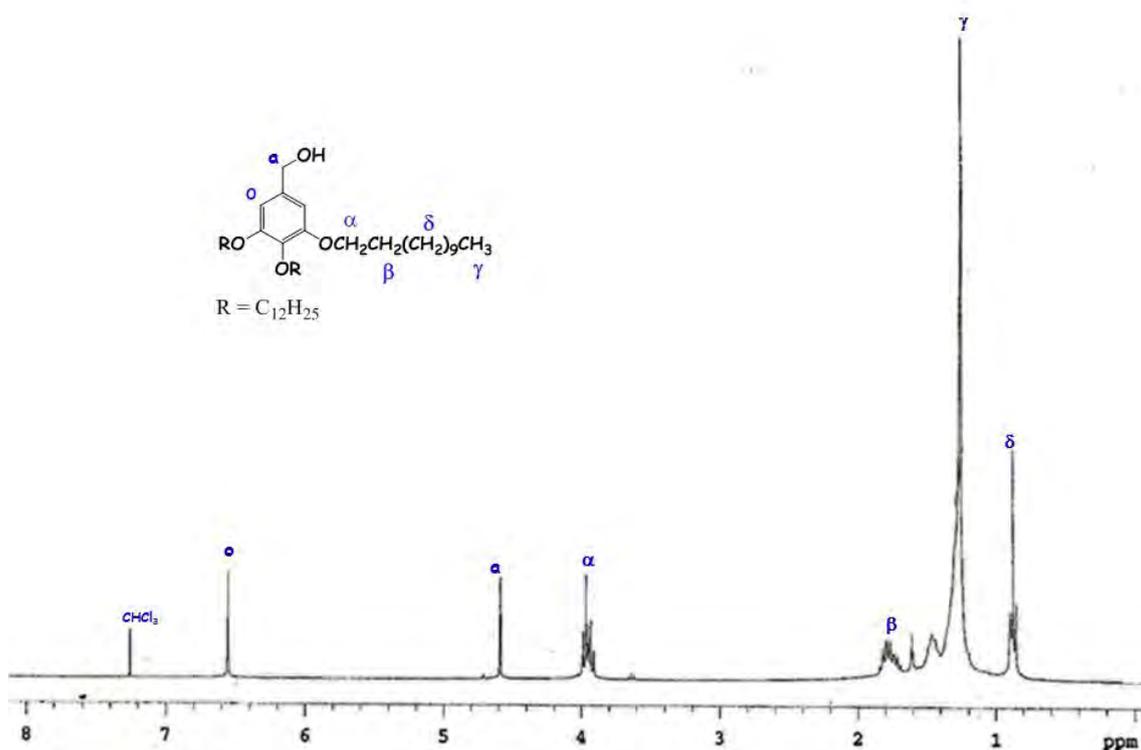


Figura 3. Espectro de RMN ^1H del compuesto **3**.

Después, una reacción de oxidación del grupo alcohol terminal del compuesto **3** con óxido de manganeso (II) en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente durante 24 horas, permitió obtener el compuesto **4** con un rendimiento del 88 %. La estructura del compuesto **4** se determinó mediante espectroscopía de RMN ^{13}C . En el espectro mostrado en la (**Figura 4**) se observan entre 10 y 70 ppm las señales correspondientes a los carbonos alifáticos, entre 100 y 160 ppm aparecen las señales de los carbonos aromáticos, y finalmente a 189.89 ppm se observa la señal característica del carbono del grupo carbonilo, corroborándose la estructura del compuesto **4**.

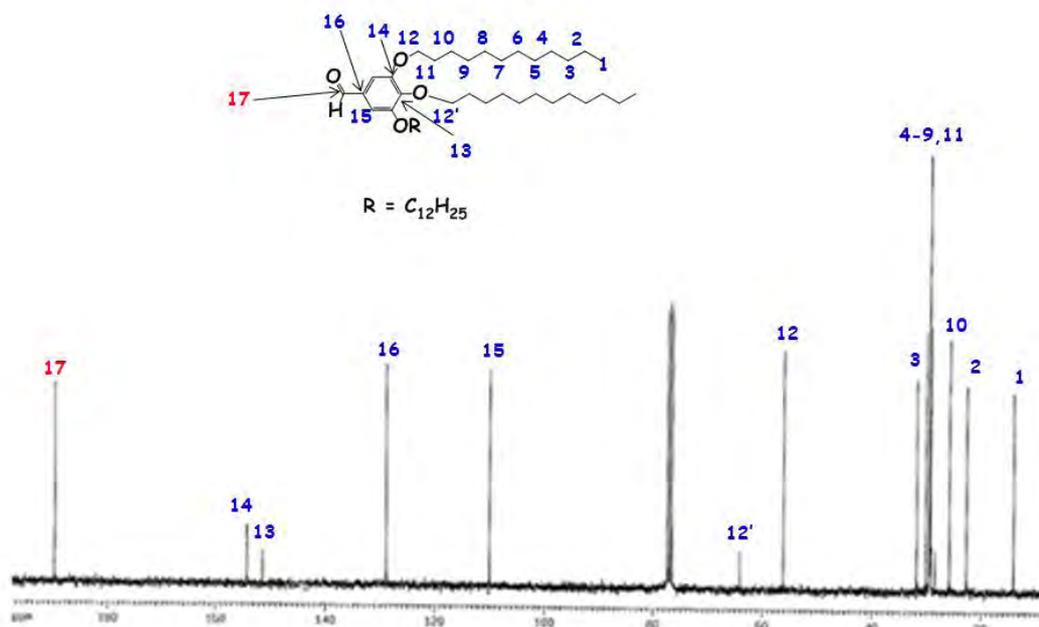


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **4**.

La obtención del compuesto **4** a partir de la oxidación del compuesto **3** se corroboró también mediante espectroscopía de infrarrojo. En la **Figura 5** se presentan los espectros de infrarrojo de ambos compuestos. Al comparar ambos espectros resulta claro la presencia de la banda característica correspondiente al estiramiento del enlace O-H a 3273 cm^{-1} en el espectro del compuesto **3**, mientras que en el espectro del compuesto **4** se observa la

desaparición de dicha banda y la aparición de una nueva banda a 1690 cm^{-1} perteneciente al estiramiento del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) así como la banda de la resonancia de Fermi del aldehído a 2832 y 2722 cm^{-1} . Además, en el espectro del compuesto **3** se puede observar las bandas características de estiramientos simétricos y asimétricos para metilos y metilenos a 2911 y 2846 cm^{-1} . A 1378 cm^{-1} se aprecia la banda característica de la torsión simétrica del metilo; a 720 cm^{-1} se ve la banda característica de cuatro o más grupos metilenos unidos; a 1117 cm^{-1} se visualiza la banda perteneciente del estiramiento asimétrico del grupo éter y entre $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ se observan las bandas características del anillo aromático. En contraste, en el espectro del compuesto **4** también se aprecian las bandas características para metilos y metilenos a 2909 y 2832 cm^{-1} , la banda que confirma la presencia de metilos a 1378 cm^{-1} , y la banda característica de cuatro o más grupos metilenos unidos a 723 cm^{-1} . Finalmente, las bandas del anillo aromático se observan entre $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$.

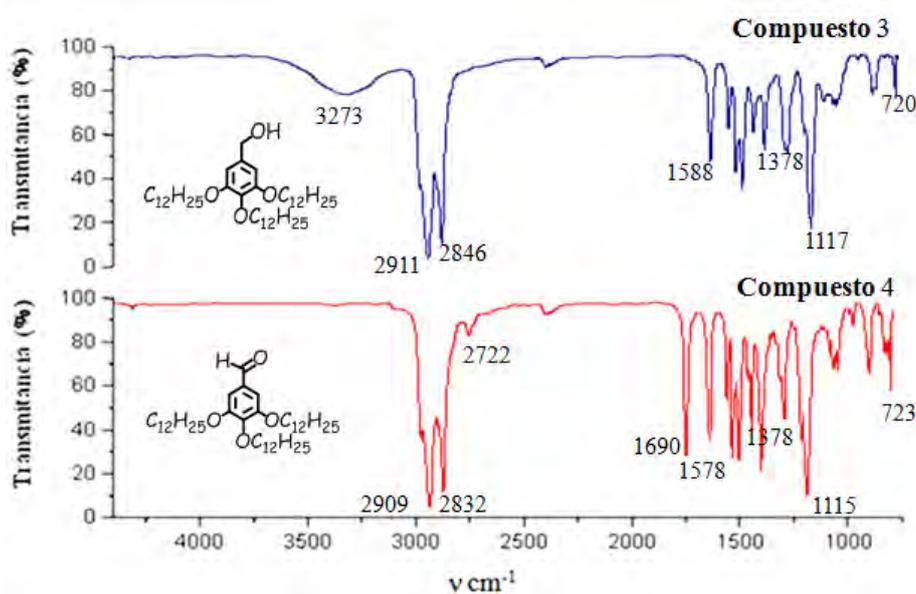


Figura 5. Espectros de infrarrojo de los compuestos **3** y **4**.

Una vez confirmada la formación del compuesto **4**, se procedió a efectuar una reacción de condensación del grupo carbonilo del compuesto **4** con anilina usando benceno como disolvente, calentado a reflujo durante

24 horas, obteniéndose la imina aromática **5** con un rendimiento del 90 %. La estructura de la imina aromática fue caracterizada por RMN. En la **Figura 6** se presenta el espectro de RMN ^1H observándose un triplete asignado a los protones metilo δ de las cadenas alifáticas a 0.87 ppm, a 1.26 ppm se aprecia un singlete perteneciente a los protones metileno γ de la cadenas alifáticas. Por otro lado, un multiplete entre 1.78 y 1.84 ppm confirma la presencia de metilenos β de las cadenas alifáticas; entre 4.01 y 4.07 ppm aparece un multiplete correspondiente a los protones metilenos α de las cadenas alifáticas, a 7.16 ppm se observa un singlete correspondiente al protón “**p**” del sistema ABC del anillo aromático. Un singlete adicional a 7.18 ppm indica la presencia de los dos protones aromáticos “**o**”, además a 7.20 y 7.38 ppm se observan dos dobletes que revelan la presencia de los hidrógenos presentes en el anillo aromático de tipo ABC. Por último, un singlete a 8.30 ppm confirma la presencia del protón vinílico “**c**”.

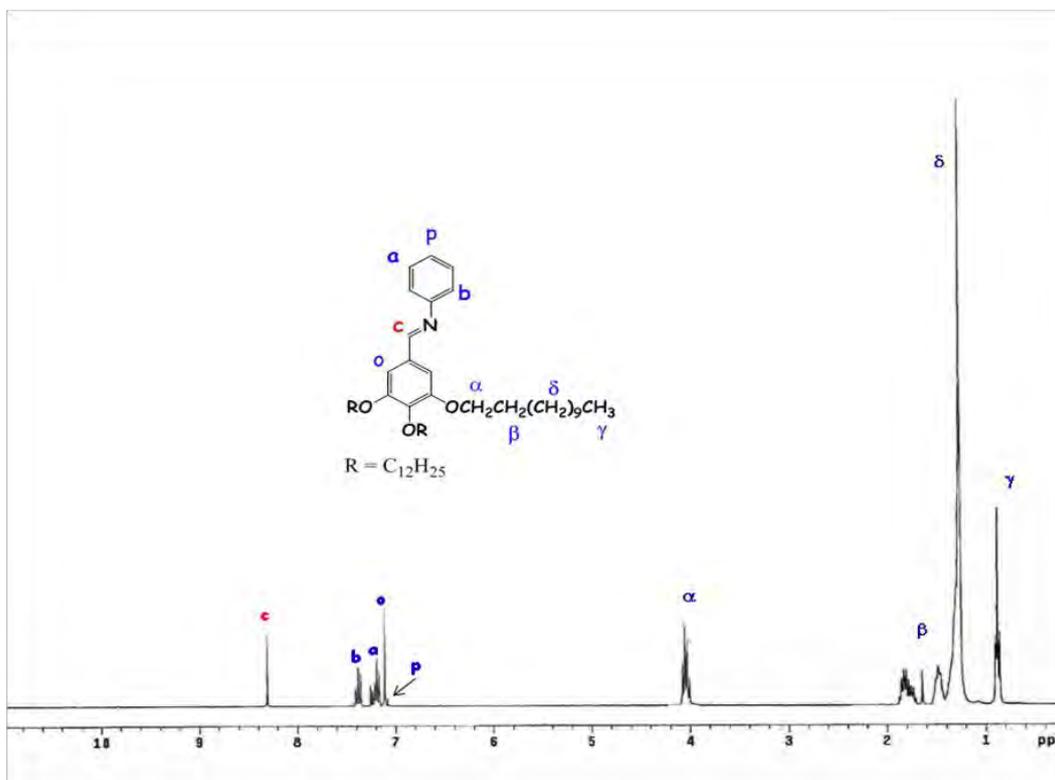


Figura 6. Espectro de RMN ^1H del compuesto 5.

DISCUSION DE RESULTADOS

Una vez caracterizada la imina aromática **5**, se procedió a realizar la síntesis del cetral **7**, necesario para poder continuar con la síntesis del sistema π -conjugado. Este compuesto se preparó mediante una reacción de protección del grupo carbonilo del *para*-toluenaldehído **6** con 2,2-dimetilpropanodiol y ácido *para*-toluensulfónico (PTSA), este último en cantidades catalíticas, utilizando benceno como disolvente y calentando a reflujo durante 72 horas, lo que permitió obtener el compuesto **7** con un rendimiento del 86 %. La estructura del este compuesto se confirmó mediante todas las técnicas de caracterización antes mencionadas. A continuación, presentamos sólo el espectro de RMN ^{13}C del compuesto **7** (**Figura 7**); en dicho espectro se puede observar que en la región de 20 a 24 ppm aparecen las señales correspondientes a los carbonos alifáticos: metilo (**9**), metilo-ecuatorial (**1***), metilo-axial (**1**). Aproximadamente a 30 ppm se tiene la señal para el carbono cuaternario (**2**) y a 77.5 ppm aparece una señal correspondiente a los carbonos metileno (**3**) adyacentes a los oxígenos. Por otro lado, a 102 ppm se tiene la señal correspondiente al carbono metino alifático (**4**), y en la región de 124 a 140 ppm se pueden observar cuatro señales debidas a los carbonos del anillo aromático **5**, **6**, **7** y **8**, corroborándose la estructura del compuesto **7**.

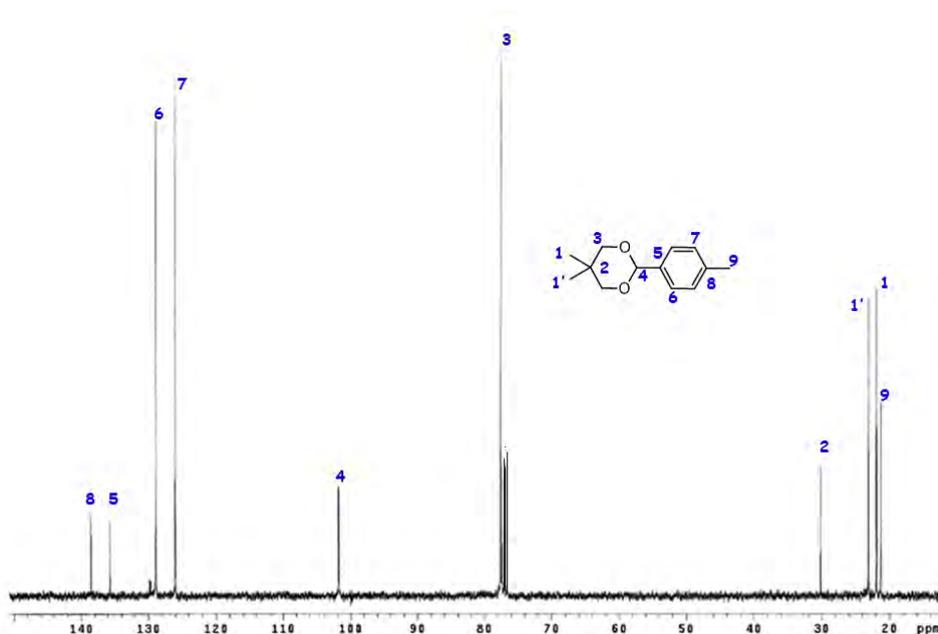


Figura 7. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **7**.

DISCUSION DE RESULTADOS

Posteriormente, una reacción de Siegrist⁸³ entre los compuesto **5** y **7** utilizando como base ter-butóxido de potasio (t-BuOK) en DMF a 80°C durante 15 minutos permitió obtener el compuesto **8** con un rendimiento del 90%. La estructura del compuesto **8** se confirmó por RMN. En la **Figura 8** se presenta el espectro de RMN ¹³C, en este espectro se observa que entre 10 y 80 ppm aparecen las señales que corresponden a los carbonos metilenos (CH₂), carbonos metilo (CH₃) y el carbono cuaternario **25** a 30.06 ppm, mientras que entre 80 y 160 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos aromáticos. Además, a 101.15 ppm aparece la señal del carbono del grupo cetal (**23**), y por último la señal a 127.31 ppm se asignó a los carbonos vinílicos **17** y **18**.

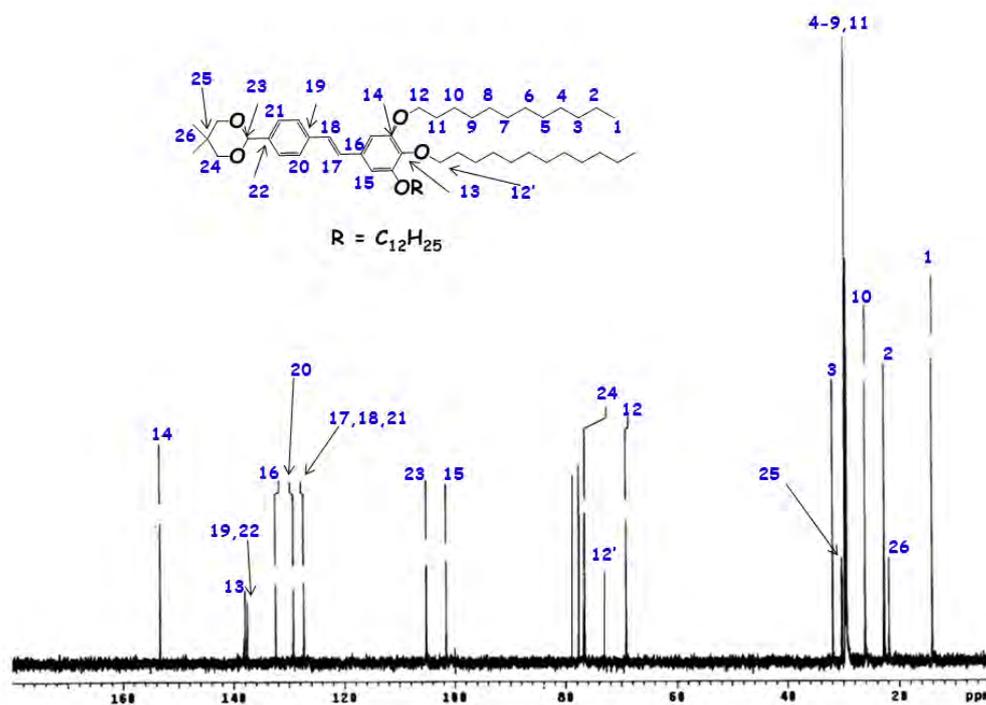


Figura 8. Espectro de RMN ¹³C del compuesto **8**.

Una vez caracterizado el compuesto **8**, se procedió a realizar una reacción de desprotección del grupo cetal con ácido trifluoroacético en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente durante 2 horas, obteniéndose el compuesto **9** con un

rendimiento del 76 %. Posteriormente, se redujo el grupo aldehído del compuesto **9** con hidruro de litio y aluminio en THF a 0°C para obtener el compuesto **10** con un rendimiento del 89 %. La obtención de los compuestos **9** y **10** se confirmó mediante espectroscopia de infrarrojo; en la **Figura 9** se presentan los espectros de IR para ambos compuestos. En el espectro IR del compuesto **9**, resulta claro la presencia de la banda característica correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) a 1710 cm^{-1} , así como la banda de la resonancia de Fermi del aldehído a 2723 y 2820 cm^{-1} . Al comparar este espectro con el del compuesto **10**, es evidente la desaparición de estas señales y la aparición de una nueva banda a 3354 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace O-H del alcohol, lo que corrobora la reducción del grupo aldehído al alcohol correspondiente. Además en los espectros de ambos compuestos se observan las señales debida a los estiramientos simétricos y asimétricos de metilos y metilenos entre 2920 - 2850 cm^{-1} ; se confirmó también la presencia de metilos a 1378 cm^{-1} , mientras que a 723 y 729 cm^{-1} se observan las señales para cuatro o más grupos metilenos unidos, por otra parte la banda característica del grupo éter aparece a 1150 cm^{-1} y las bandas para anillos aromáticos entre 1600 - 1500 cm^{-1} .

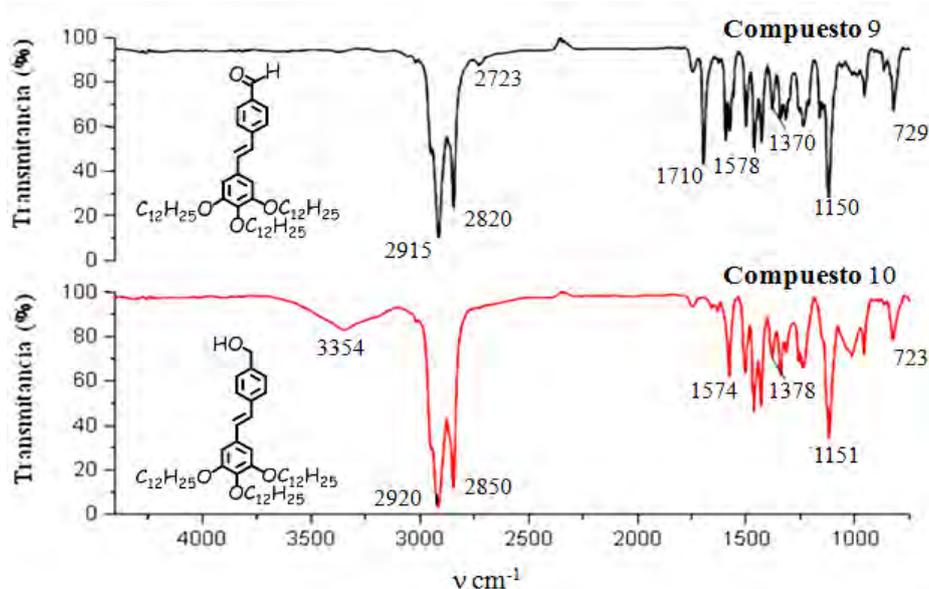


Figura 9. Espectros de infrarrojo de los compuestos **9** y **10**.

DISCUSION DE RESULTADOS

Finalmente, la reacción del compuesto **10** con el ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona) **11** a 110°C durante 6 horas permitió obtener el sistema π -conjugado OPV **12** con un rendimiento del 98 %. La estructura del compuesto **12** se confirmó mediante espectroscopía de RMN. En la **Figura 10** se presenta el espectro de RMN ^1H ; en dicho espectro se puede observar a 0.88 ppm un triplete asignado a los protones metilo δ de las cadenas alifáticas; a 1.26 ppm se aprecia un singulete perteneciente a los protones metileno γ ; un multiplete entre 1.65 y 1.82 ppm corrobora la presencia de metilenos β . Además a 3.49 ppm se observa un singulete correspondiente al los protones “a” del metileno; entre 3.95 y 4.03 ppm aparece un multiplete correspondiente a los protones metilenos α de las cadenas alifáticas; a 5.21 ppm se observa un singulete que corresponde al metileno “p”. Por otra parte, a 6.71 ppm se observa un singulete que corresponde a los protones aromáticos “o”; a 6.97 ppm se tiene un doblete que pertenece a los protones vinílicos “d”. Finalmente, a 7.38 y 7.50 ppm se observan dos dobletes correspondientes a los protones aromáticos “b” y “c” respectivamente, de un sistema aromático tipo A_2B_2 .

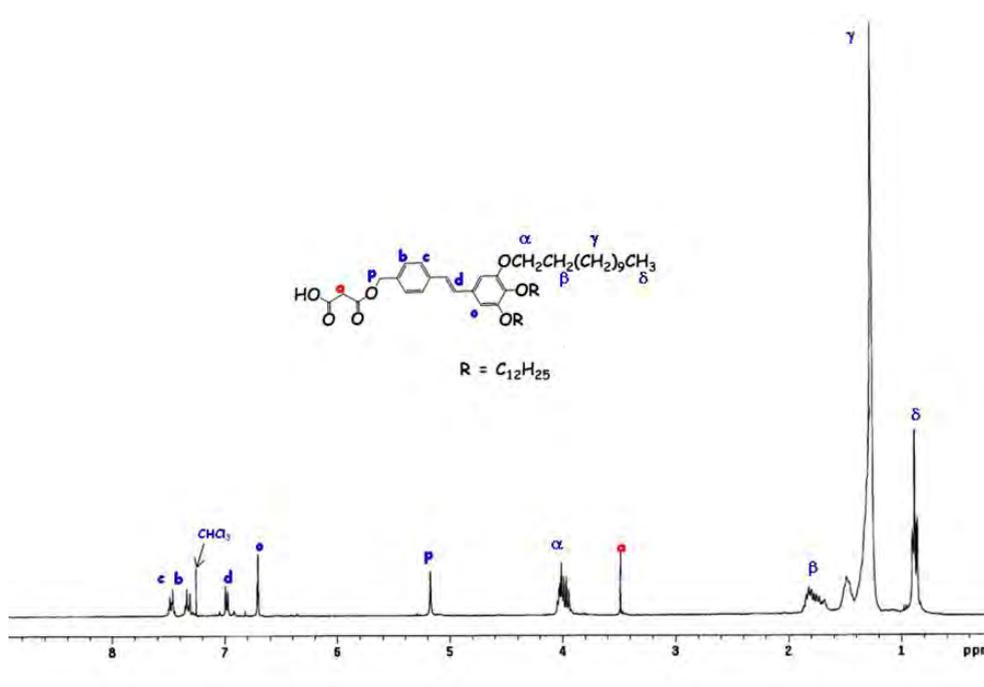


Figura 10. Espectro de RMN ^1H del compuesto **12**.

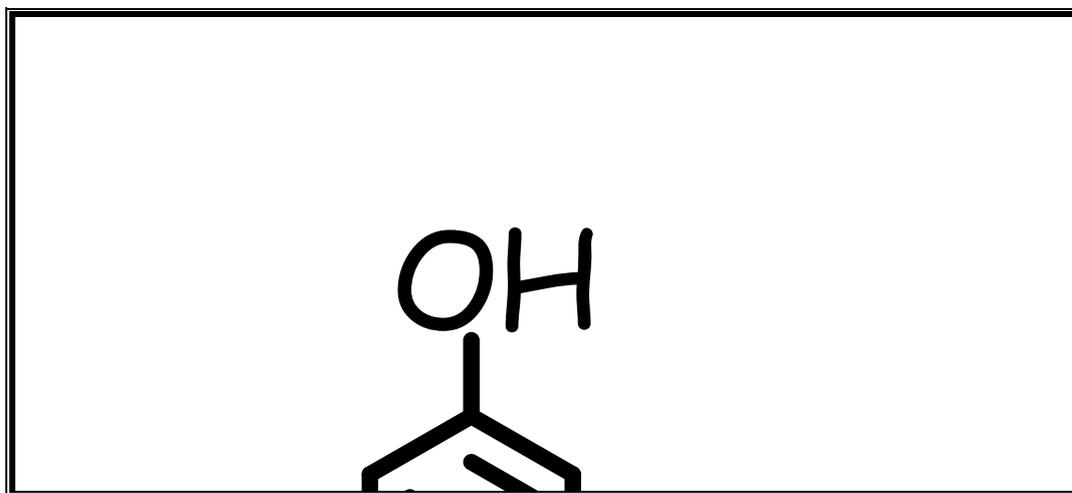
B. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DEL MONOMERO A₂B

Figura 11. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del monómero A₂B.

Por otra parte, la síntesis del monómero A₂B (compuesto **19**) como se muestra en la **Figura 11**, fue iniciada con una reacción de protección del grupo hidroxilo del dimetil 5-hydroxiisofalato **13** en presencia de cloruro de *ter*-butildimetilsilano e imidazol en THF a 0°C, obteniendo el compuesto **14** con un rendimiento del 95 %. En seguida se efectuó una reacción de reducción de los grupos benzoato del derivado **14** con LiAlH₄ en THF a 0°C durante 4 horas para obtener el compuesto **15** con un rendimiento del 78 %. La estructura de los compuestos **14** y **15** se confirmó mediante espectroscopia de RMN ¹H; en la **Figura 12** se presentan los espectros correspondientes. Al comparar ambos espectros, es evidente la presencia de los protones debidos a los grupos OH a 2.34 ppm sobre el espectro del compuesto **15** y la desaparición de los protones del grupo metilo unido al éster, los cuales aparecen a 3.93 ppm en el espectro del compuesto **14**. Además, en el espectro del compuesto **14** se observa a 0.23 ppm las señal correspondiente a los protones metilos unidos al silicio; a 1.00 ppm aparecen los protones del *ter*-butilo y a 7.67 y 8.29 ppm se aprecian los protones “o” y “m” correspondientes al anillo aromático. Mientras que en el espectro del compuesto **15** se observa a 5.37 ppm un singulete que corresponde a los protones de los metilos unidos al silicio. Por otro lado, a 0.98 ppm aparecen los protones del grupo *ter*-butilo; a 4.59 ppm aparece la

señal correspondiente a los protones de los metilenos adyacentes al grupo OH, y a 6.74 y 6.93 ppm se observan los protones aromáticos “o” y “m” respectivamente.

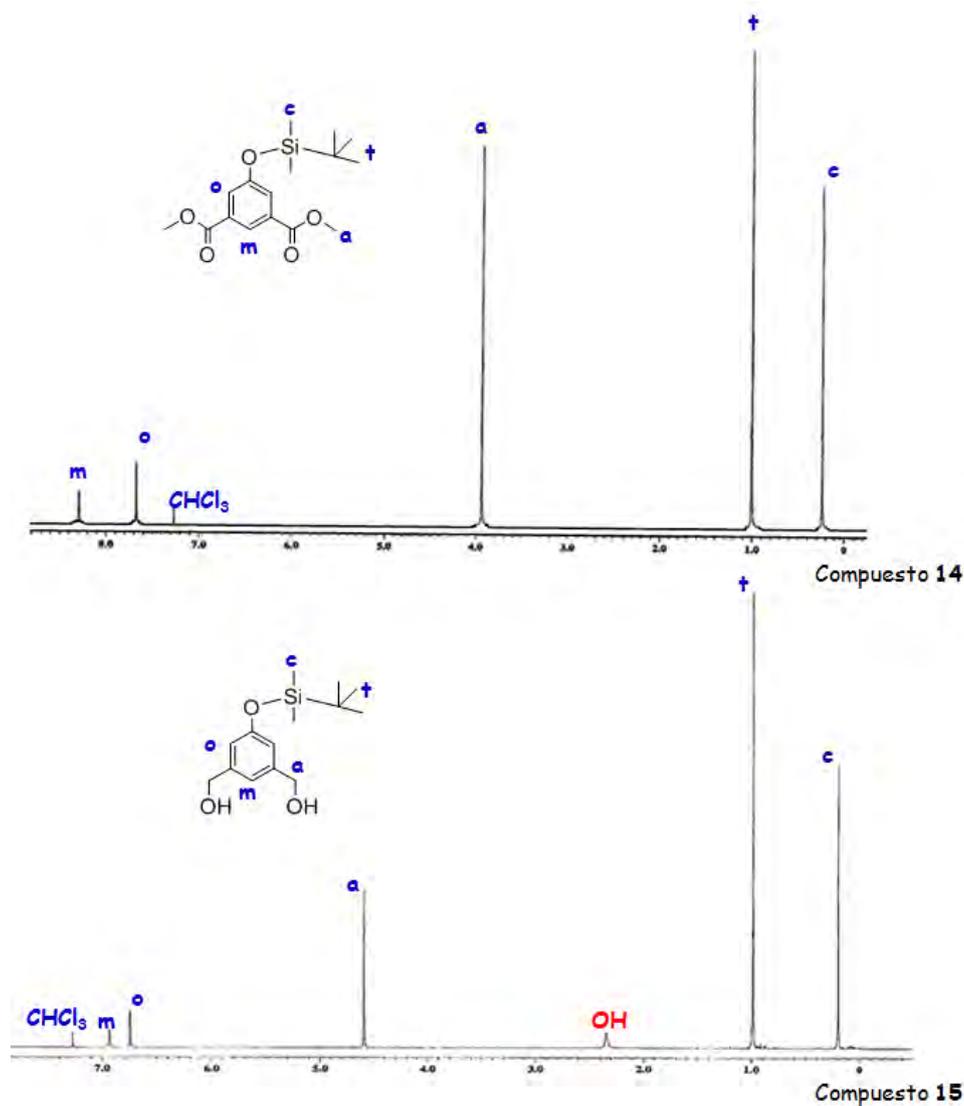


Figura 12. Espectros de RMN ^1H de los compuestos **14** y **15**

Posteriormente, se llevo a cabo una reacción de protección de los dos grupos hidroxilo del compuesto **15** con cloruro de *ter*-butildimetilsilano e imidazol en THF a 0°C , obteniéndose el compuesto **16** con un rendimiento del 78%. En seguida, se realizó una reacción de desprotección selectiva del grupo funcional fenol del compuesto **16** con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en

THF a -10°C durante 5 minutos, lo que condujo a la obtención del compuesto **17** con un rendimiento del 85%. Las estructuras de los compuestos **16** y **17** fueron corroboradas por espectroscopia de RMN ^{13}C , en la **Figura 13** se presentan los espectros correspondientes. Al comparar dichos espectros, resulta claro en el espectro del compuesto **16** la presencia de las señales a 18.21 y 25.96 ppm, correspondientes a los carbonos marcados como 3 y 2 respectivamente, así como la ausencia de estas señales en el espectro del compuesto **17**. Además, en ambos espectros se observan las señales para los diferentes tipos de carbonos alifáticos entre -6 y 70 ppm, y de 110 a 160 ppm las señales correspondientes a los carbonos aromáticos.

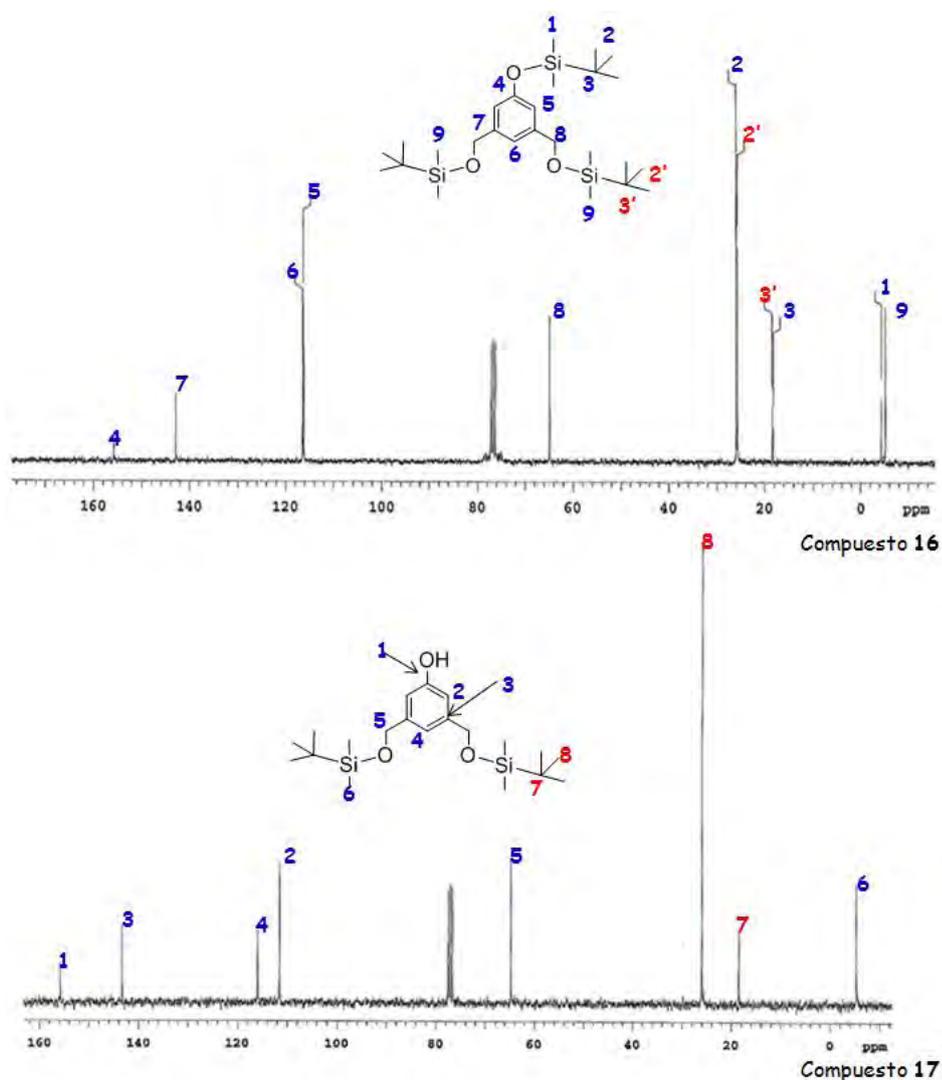


Figura 13. Espectros de RMN ^{13}C de los compuestos **16** y **17**

Una vez caracterizada la estructura de compuesto **17**, se procedió a realizar una reacción de alquilación del grupo fenol del compuesto **17** con *ter*-butilbromoacetato en presencia de K_2CO_3 y 18-éter-6-corona como catalizador en acetona a reflujo durante 72 horas, obteniéndose el compuesto **18** con un rendimiento del 85%. Finalmente, se realizó una reacción de desprotección de los dos éteres de silicio del derivado **18** en THF con TBAF a $0^\circ C$, obteniéndose el monómero A_2B (compuesto **19**) con un rendimiento del 87%. La estructura de éstos compuestos **18** y **19** se confirmó mediante espectroscopia de RMN 1H . En la **Figura 14** se presentan los espectros correspondientes. Al comparar ambos espectros, resulta evidente sobre el espectro del compuesto **18** la presencia de las señales a 0.09 y 0.93 ppm correspondientes a los protones de los metilos **b'** y **c'** unidos al silicio respectivamente, mientras que en el espectro del compuesto **19** se aprecia la ausencia de estas señales y la aparición de una señal a 2.85 ppm debida a los grupos OH. Además, en el espectro del compuesto **18** se aprecia una señal a 1.48 ppm debida a los protones metilo "d" del grupo *ter*-butilo, dos señales a 4.5 y 4.68 ppm de los protones "b" y "a" presentes en los metilenos, y finalmente dos señales a 6.76 y 6.88 ppm para los protones "o" y "p" respectivamente. Mientras que en el espectro del compuesto **19** se observan dos señales a 4.49 ppm y 4.57 ppm pertenecientes a los protones "b" y "o" de los metilenos, y dos señales a 6.77 y 6.91 ppm correspondientes a los protones aromáticos "a" y "p" respectivamente, confirmándose así la estructura del monómero A_2B .

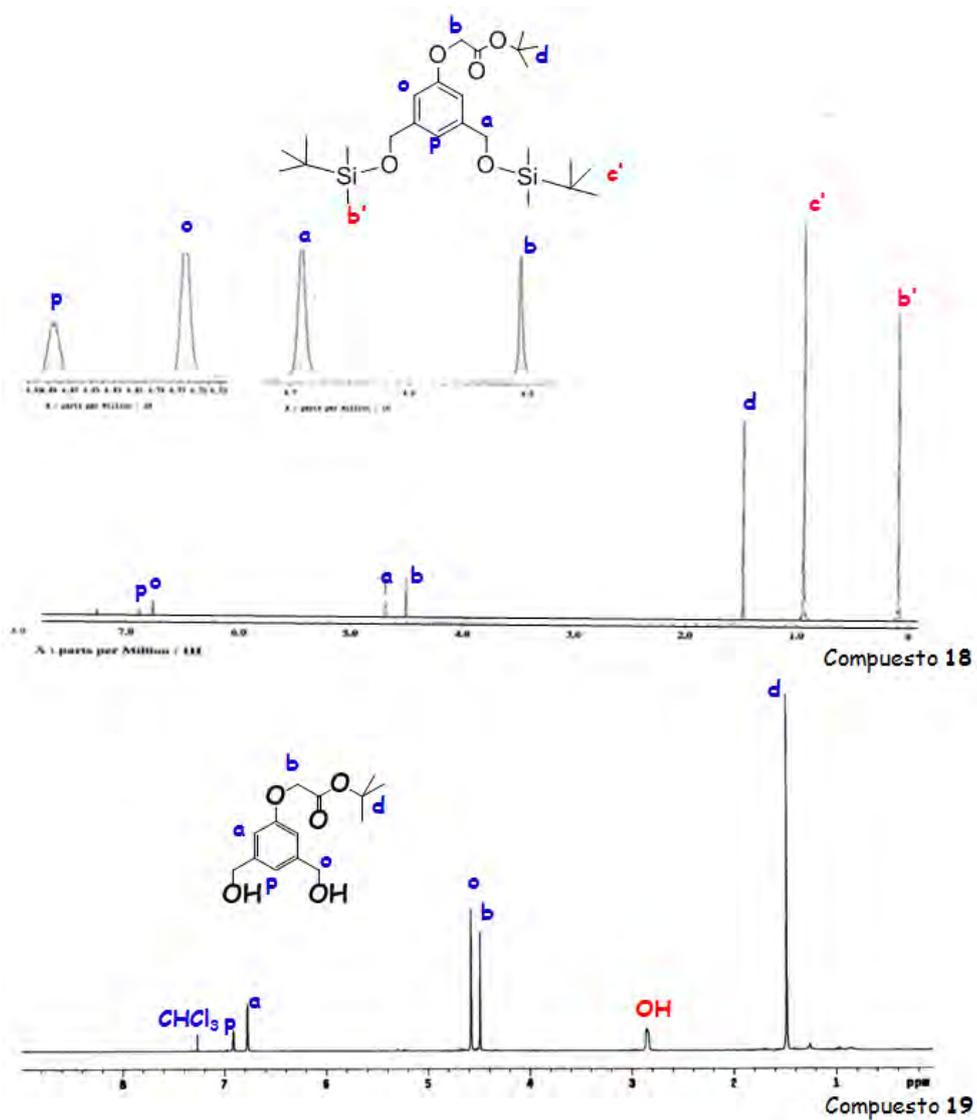


Figura 14. Espectros de RMN ^1H de los compuestos 18 y 19

C. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE: BIS-MALONATO Y DERIVADO FUNCIONALIZADO FULLERENO-OPV

Al igual que en los casos anteriores en esta sección se discuten los resultados de caracterización más importantes de los compuestos obtenidos. En la **Figura 15**, se presenta la ruta de síntesis, seguida para la preparación del derivado funcionalizado de fullereno C_{60} y OPV (compuesto **22**).

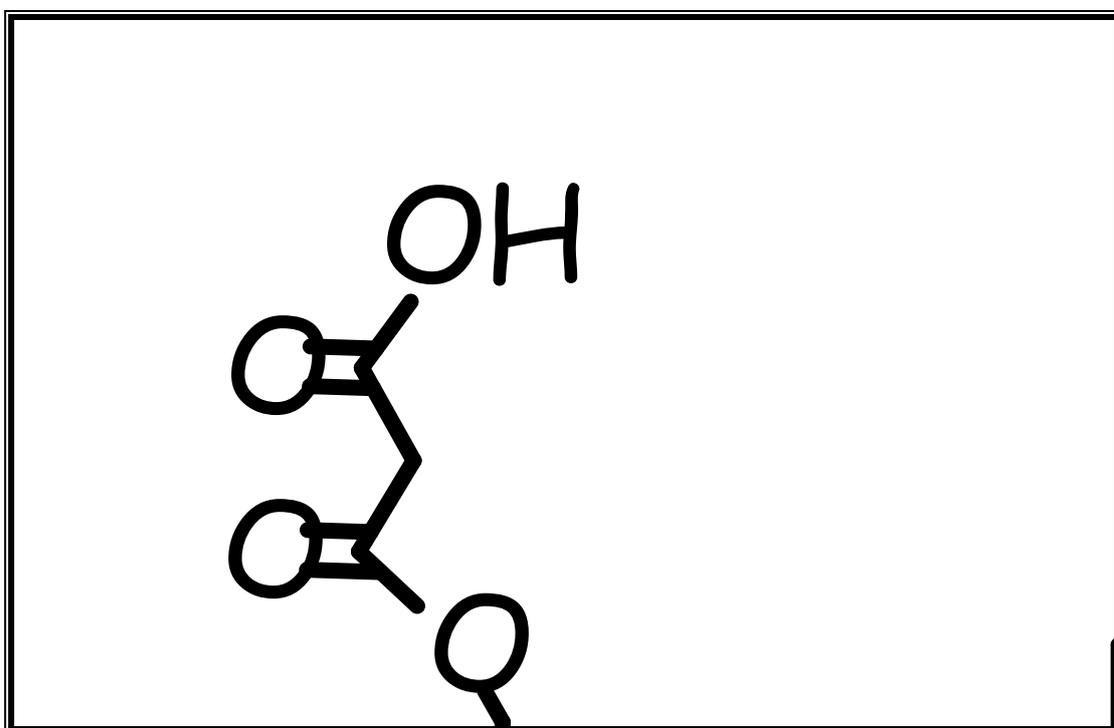


Figura 15. Esquema de síntesis utilizado para la preparación del bis-malonato y el derivado funcionalizado fullereno-OPV.

1. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DEL BIS-MALONATO

La síntesis del bis-malonato **20** fue realizada mediante una reacción de esterificación del compuesto **19** con dos equivalentes del compuesto **12**, en presencia de N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) en CH_2Cl_2 a $0^\circ C$ durante 24 horas, obteniéndose el compuesto **20** con un rendimiento del 75 %. Posteriormente, fue realizada una reacción de

cicloaddición [2+1] del bis-malonato **20** con fulereno C_{60} utilizando las condiciones de reacción desarrolladas por F. Diederich y colaboradores.⁸⁴ Así, el derivado funcionalizado de fulereno C_{60} -OPV (compuesto **21**) se obtuvo por reacción de fulereno C_{60} con un equivalente del compuesto **20** en presencia de yodo (3 equivalentes), DBU (10 equivalentes) utilizando tolueno como disolvente en atmósfera de argón a temperatura ambiente. Las estructuras del bis-malonato **20** y del derivado funcionalizado de fulereno **21**, se caracterizaron por espectroscopia de UV-vis, y RMN 1H y ^{13}C .

La posición relativa de los dos ciclopropanos sobre la esfera de fulereno C_{60} se determinó, basándose en la simetría molecular deducida de los espectros de RMN ^{13}C y por comparación de los espectros UV-vis de los compuestos. La asignación de las señales en el espectro de RMN 1H del compuesto **20** (**Figura 16**) permitió demostrar la obtención del bis-malonato **20**. En dicho espectro, se puede observar a 0.87 ppm un triplete asignado a los protones metilo δ ; a 1.26 ppm se tiene un singulete perteneciente a los protones metileno γ de la cadenas alifáticas; a 1.47 ppm se observa un singulete que corresponde a los metilos “e” del *ter*-butilo; un multiplete entre 1.76 y 1.82 ppm demuestra la presencia de los protones metilenos β de las cadenas alifáticas. Por otra parte, a 3.47 se observa un singulete asignado a los protones metilenos “c”; entre 3.96 y 4.03 ppm aparece un multiplete correspondiente a los protones metilenos α de las cadenas alifáticas. Además, a 4.5 ppm se aprecia un singulete que corresponde a los protones metilenos “a”; a 5.13 y 5.17 ppm se observan dos singuletes que confirma la presencia de los metilenos “b” y “d”; a 6.71, 6.86 y 6.93 ppm se observan tres singuletes correspondientes a los protones aromáticos o”, o y p, respectivamente. También se aprecia un doblete a 6.99 ppm que corresponde a los protones vinílicos h y h”. Finalmente, se tienen dos señales correspondientes a los protones aromáticos a 7.32 y 7.47 ppm para los protones o’ y m’ respectivamente. Cave señalar que las señales correspondientes a los protones b y d aparecen como singuletes lo que indica la simetría de la molécula.

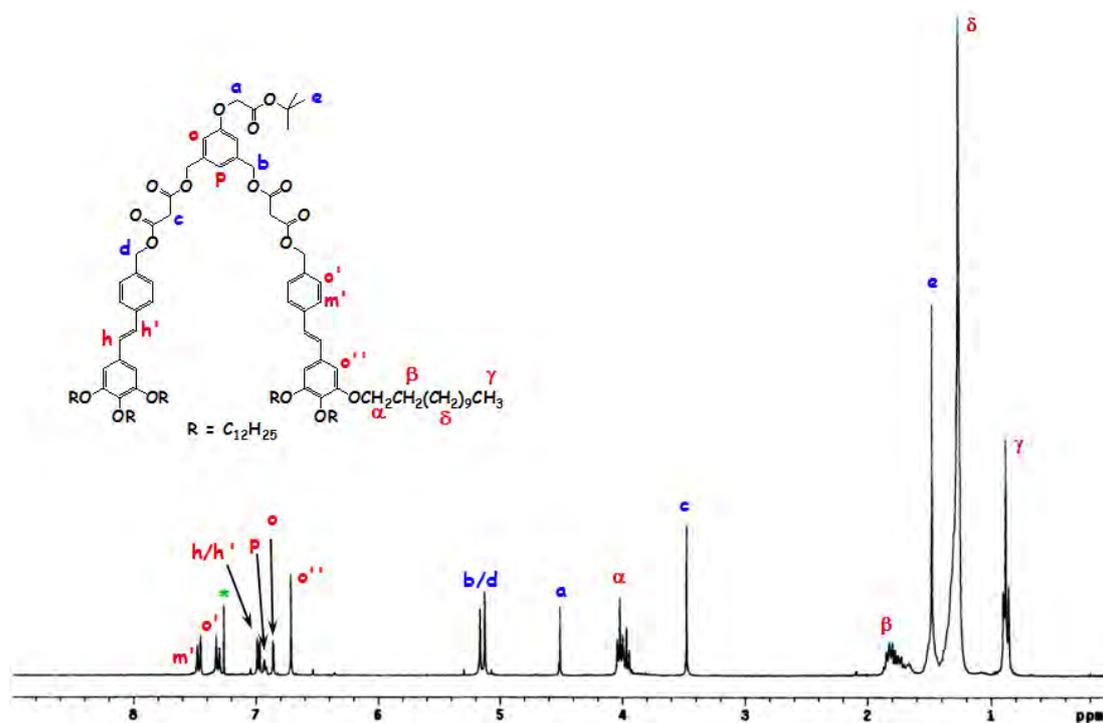


Figura 16. Espectro de RMN ^1H del compuesto **20**.

2. DERIVADO FUNCIONALIZADO FULERENO-OPV.

Por otra parte, la formación del derivado funcionalizado de fulereno C_{60} (**21**) fue puesta en evidencia basándose en los resultados de los espectros de RMN ^1H y ^{13}C . Comparando los espectros de RMN ^1H (**Figura 17**) para el bis-malonato **20** y el derivado de fulereno **21**, se puede apreciar que los protones CH_2 en posición bencílica sobre el bis-malonato (H_b) aparecen como un singulete cada uno a 5.17 ppm. En el caso del derivado funcionalizado de fulereno, estos aparecen como un sistemas de tipo AB ($\text{H}_b/\text{H}_{b'}$) a 4.98 y 5.67 ppm, con una constante de acoplamiento de aproximadamente 14.1 Hz. Además, se puede constatar sobre el espectro del derivado funcionalizado la desaparición de la señal correspondiente a los protones metilenos ubicados entre los dos grupos carbonilo ($\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO}$), los cuales aparecen a 3.47 ppm sobre el espectro del bis-malonato. Por otro lado al comparar ambos espectros resulta evidente la reducción de la simetría del bis-malonato después de la funcionalización con el fulereno C_{60} . Resulta claro que el ambiente químico

alrededor de los protones en posiciones bencílicas (H_b) no es el mismo después de la reacción de funcionalización con C_{60} ; como consecuencia de esto los protones metileno CH_2 en posición bencílica sobre el bis-malonato (H_b), que son de tipo enantiotópicos, pasan a ser de tipo diastereotópicos sobre el derivado funcionalizado de fullereno (compuesto **21**).

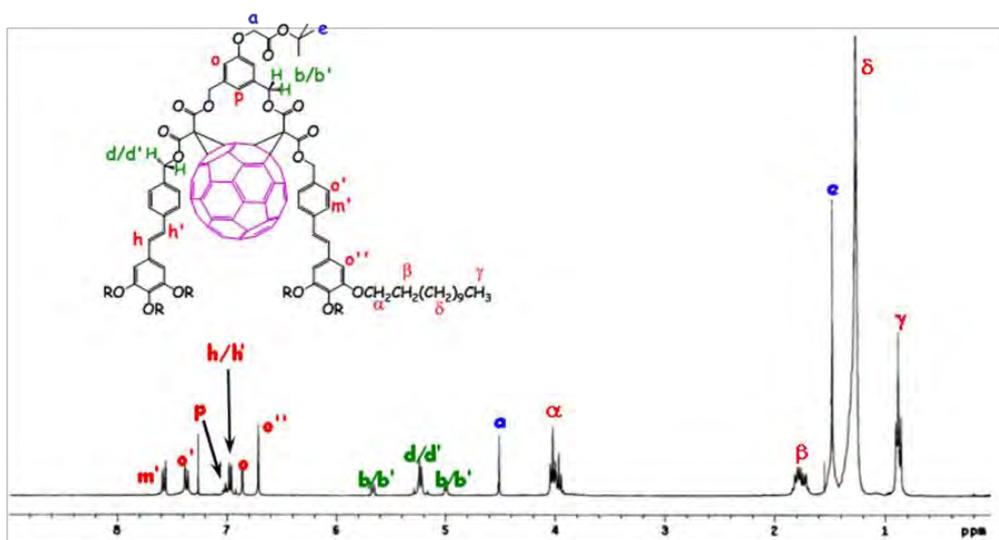
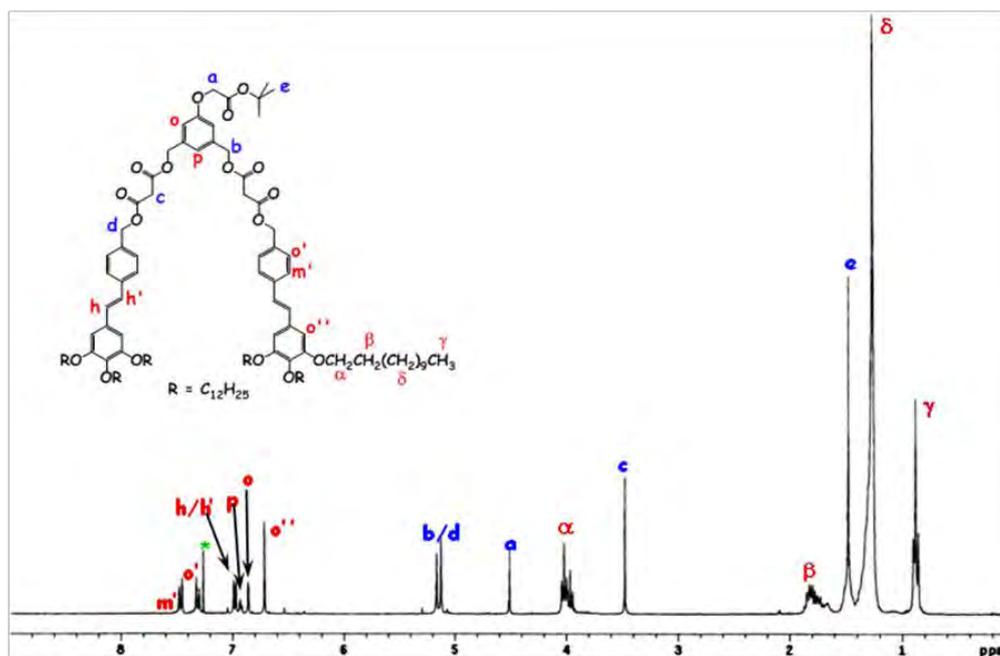


Figura 17. Espectros de RMN 1H de los compuestos **20** y **21**.

Si bien, la comparación de los espectros de RMN ^1H de los compuestos **20** y **21**, así como la asignación de todas las señales que aparecen en dichos espectros permitió establecer la formación de un nuevo compuesto a partir del bis-malonato, queda claro que la presencia del fullereno C_{60} sobre la molécula del compuesto **21** no puede ponerse de manifiesto por esta técnica, debido a que la molécula de fullereno C_{60} está constituida única y exclusivamente por átomos de carbono. Por lo tanto, la presencia del fullereno C_{60} puede ser sólo puesta en evidencia por técnicas tales como la RMN ^{13}C y mediante la comparación de los espectros de espectroscopia de UV-visible.

No obstante, en el caso particular de la RMN ^{13}C , la asignación de los desplazamientos químicos de las señales de carbono para los derivados funcionalizados con fullereno C_{60} continua siendo muy ambigua y compleja, debido a que el número de señales que aparecen en los espectros ^{13}C varía considerablemente dependiendo de diversos factores estructurales tales como: el tipo de simetría de la adición sobre la esfera de fullereno C_{60} , del los planos de simetría sobre las moléculas de C_{60} , y del número de sustituyentes unidos a la molécula de C_{60} . Sin embargo, de una manera muy general el análisis de este tipo de espectros permite constatar el tipo de simetría de la adición sobre las moléculas de C_{60} . De acuerdo a la literatura algunos trabajos han reportado la presencia de 28 a 32 señales para los átomos de carbono sp^2 en derivados de C_{60} con una simetría C_2 correspondiente a un derivado de tipo *cis-2*.⁸⁵ Lo cual está en completa concordancia con las 28 señales que aparecen en el zona entre $\delta = 130\text{-}150$ ppm en el espectro de RMN ^{13}C del derivado funcionalizado de fullereno compuesto **21** (**Figura 18**).

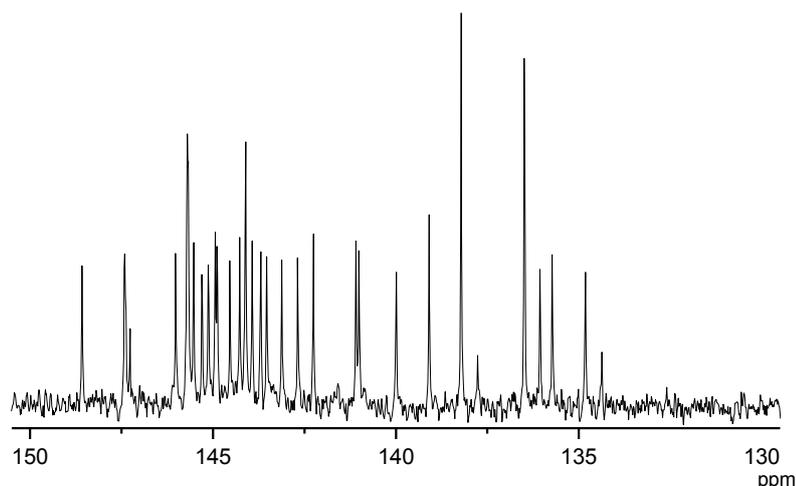


Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **21** ($\delta = 130 - 150$ ppm).

Por lo que corresponde a los átomos de carbono sp^3 de los dos anillos de ciclopropano sobre el derivado de C_{60} , los dos átomos de carbono que hacen la cabeza de cada uno de los ciclopropanos aparecen a $\delta = 48.99$ ppm en el espectro del derivado de fullereno **21** (**Figura 20**), y los dos mismos átomos pero en su forma previa de metilenos ubicados entre los dos grupos carbonilo ($\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO}$) aparecen a $\delta = 41.46$ ppm en el espectro del bis-malonato **20** (**Figura 20**). Por otra parte, los dos átomos de carbonos que hacen el puente sobre la molécula de C_{60} aparecen a $\delta = 70.47$ y 68.01 ppm como se muestra en el espectro del compuesto **21** (**Figura 21**). Esta comparación entre los espectros de RMN ^{13}C del bis-malonato (**20**) y el derivado funcionalizado de fullereno C_{60} (**21**) permite comprobar la presencia del fullereno C_{60} en la molécula.

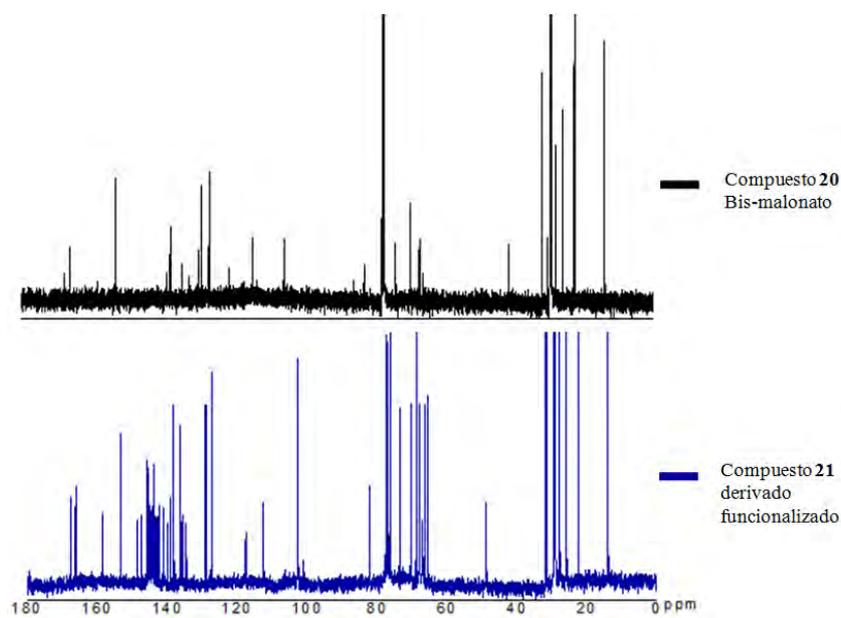


Figura 19. Espectros de RMN ^{13}C , de los compuestos 20 y 21.

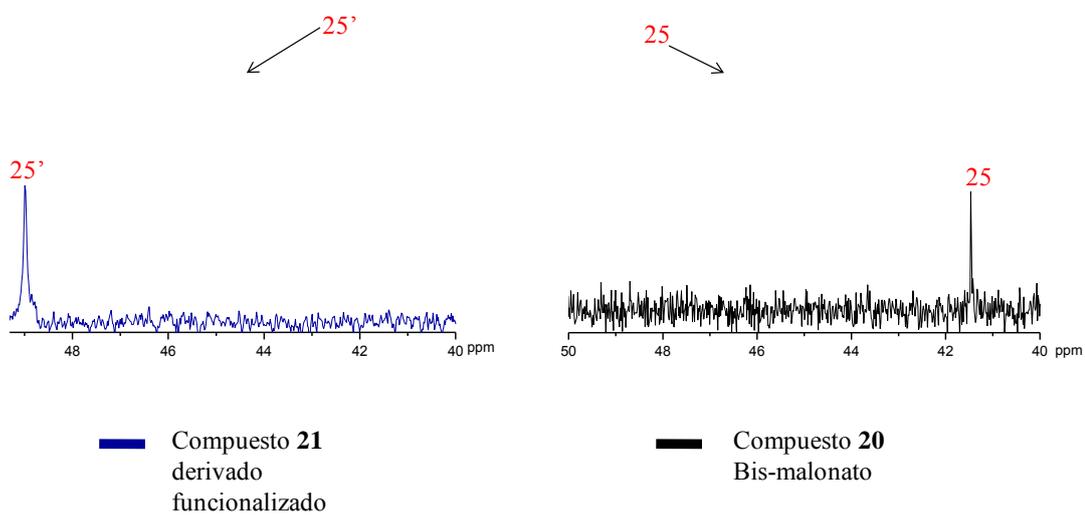


Figura 20. Amplificación de los espectros de RMN ^{13}C ($\delta = 40$ a 50 ppm).

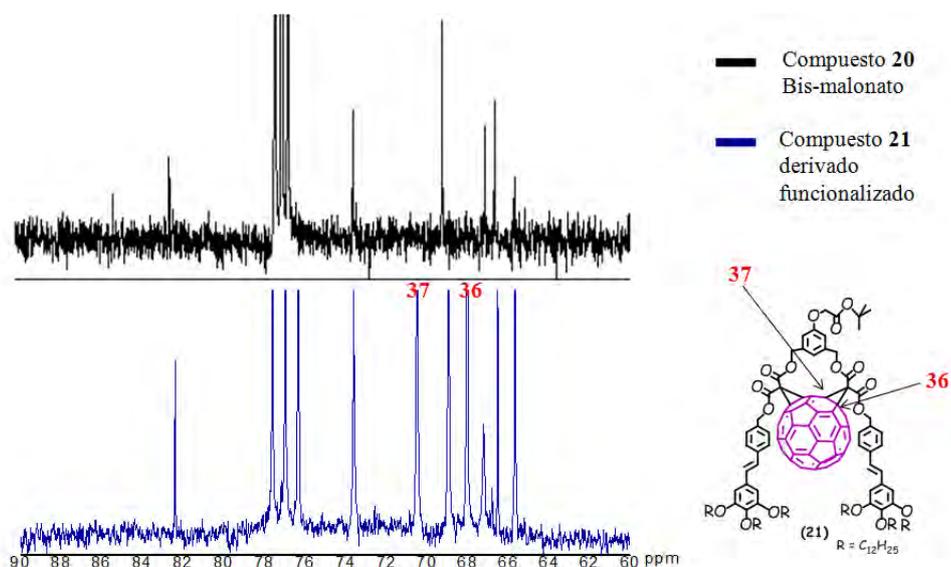


Figura 21. Amplificación de los espectros de RMN ^{13}C ($\delta = 60$ a 90 ppm).

Por otra parte, A. Hirsch demostró que el color de la solución de cada bis-aducto de fullereno C_{60} en tolueno es característico del orden de adición sobre la esfera de fullereno C_{60} .⁸⁶ Por ejemplo, las disoluciones para un derivado *cis-2* son de color naranja-rojizo, aquellas de un derivado *cis-3* son de color marrón, para un derivado *e* (*ecuatorial*) resultan ser de color rojo-cereza, y para un derivado *tras-4* son de color café-oscuro, etc. A. Hirsch demostró también que la forma del espectro de absorción en la región comprendida de entre 400-700 nm, depende también del orden de adición de los sustituyentes sobre la esfera de fullereno C_{60} y es característico de cada regioisomero.⁸⁶ Así la disolución del compuesto **22** en tolueno resultó ser de color naranja (**Figura 22**) lo que sugiere según Hirsch un orden de adición de tipo *cis-2*. Por otra parte, el espectro de absorción del compuesto **22** presenta características similares a las de un derivado de tipo *cis-2* como también lo reportó Hirsch (**Figura 22**).⁸⁷



Figura 22. Imágenes de las soluciones en tolueno de: a) fullereno C_{60} , y b) compuesto **22**.

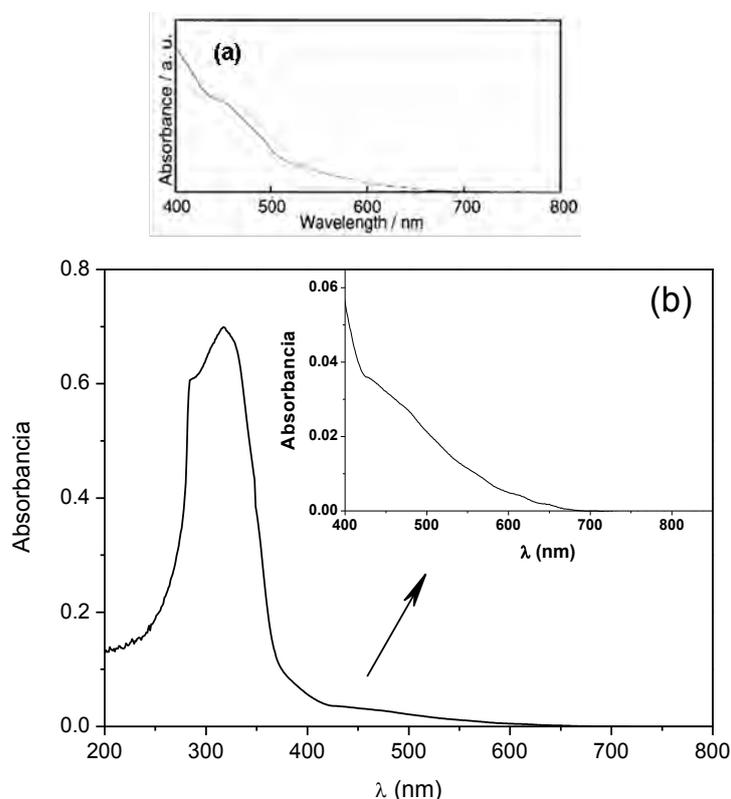


Figura 23. Espectros de absorción (región de $\lambda=400-700$ nm) para: (a) un bis-aducto cis-2 reportado por A. Hirsch,⁸⁶ y (b) derivado funcionalizado C_{60} -OPV (compuesto **22**).

Finalmente, una reacción de desprotección selectiva sobre el grupo éster ter-butílico del compuesto **21**, permitió obtener el derivado funcionalizado **22** con un grupo ácido carboxílico. Esta reacción de desprotección selectiva se llevó a cabo con ácido trifluoroacético en diclorometano a temperatura ambiente.⁸⁷ La obtención del compuesto **22** se comprobó por espectroscopia de RMN 1H y ^{13}C . Al comparar los espectros de RMN ^{13}C de los compuestos **21**

y **22** (Figura 24) se puede apreciar que en el espectro del compuesto **22** no aparece la señal correspondiente a los carbonos de los metilos y carbono cuaternario del grupo ter-butilo, las cuales en el espectro del compuesto **21** aparecen a 28.04 y 82.51 ppm, respectivamente. Lo que permite corroborar la obtención del compuesto **22**.

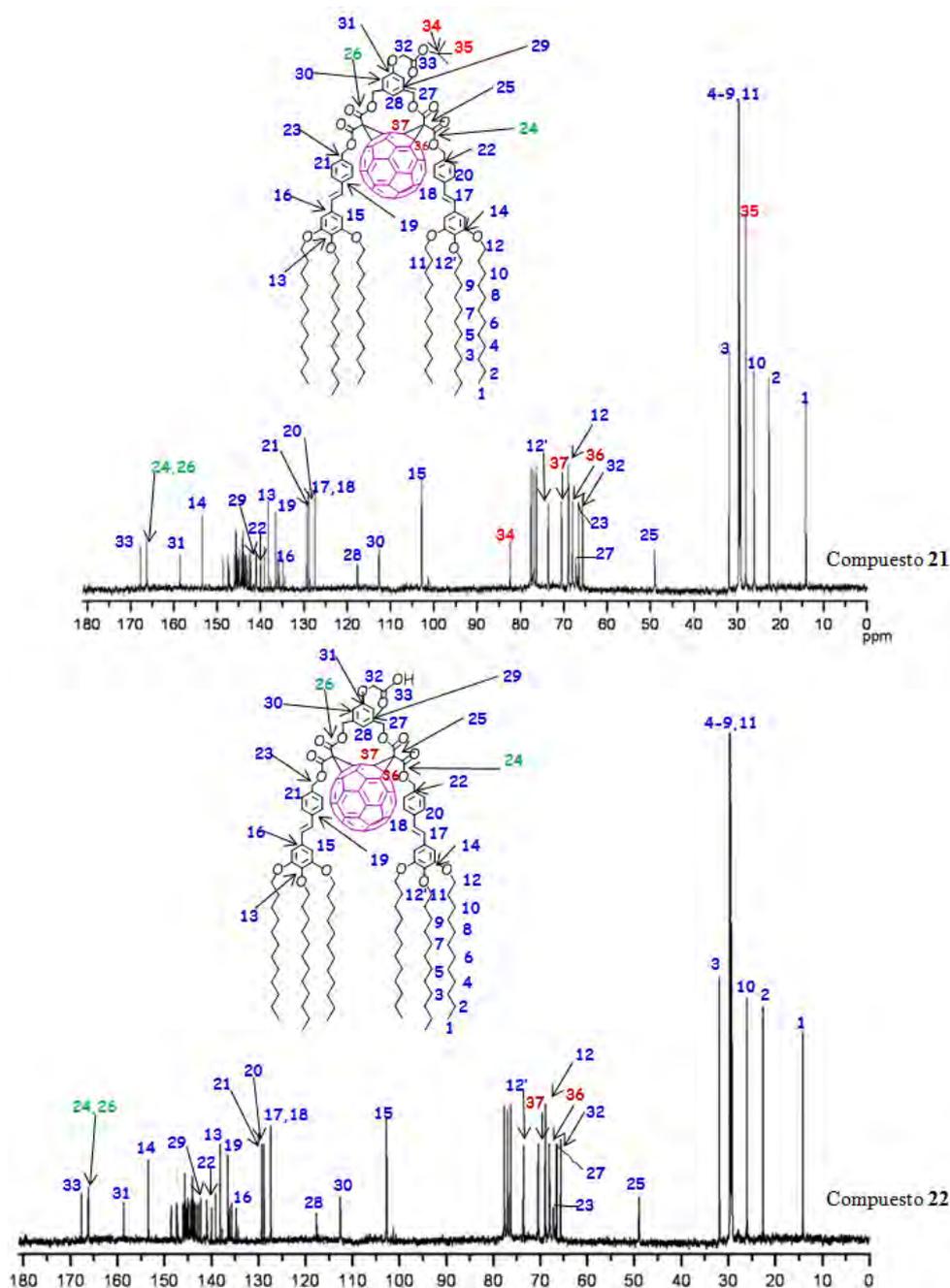
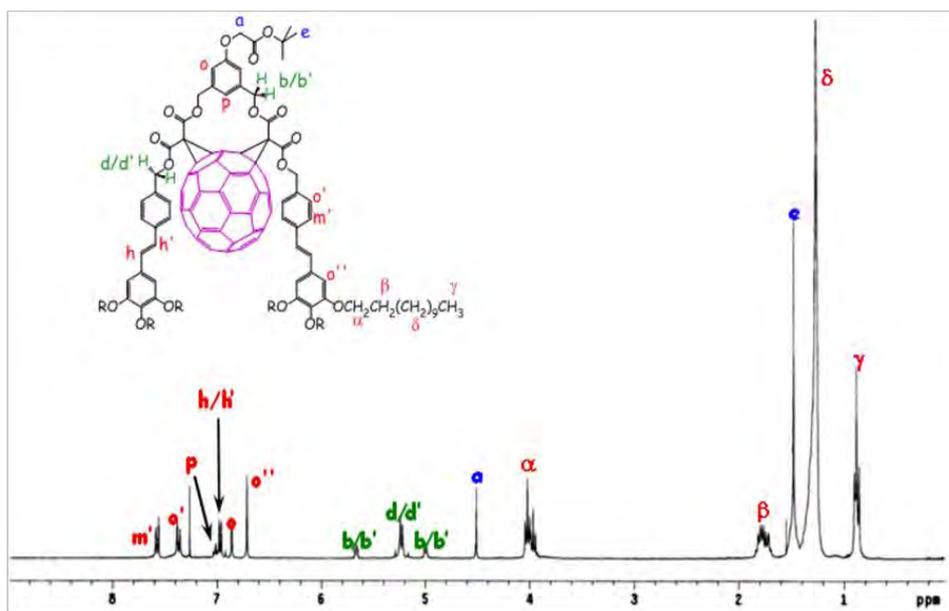


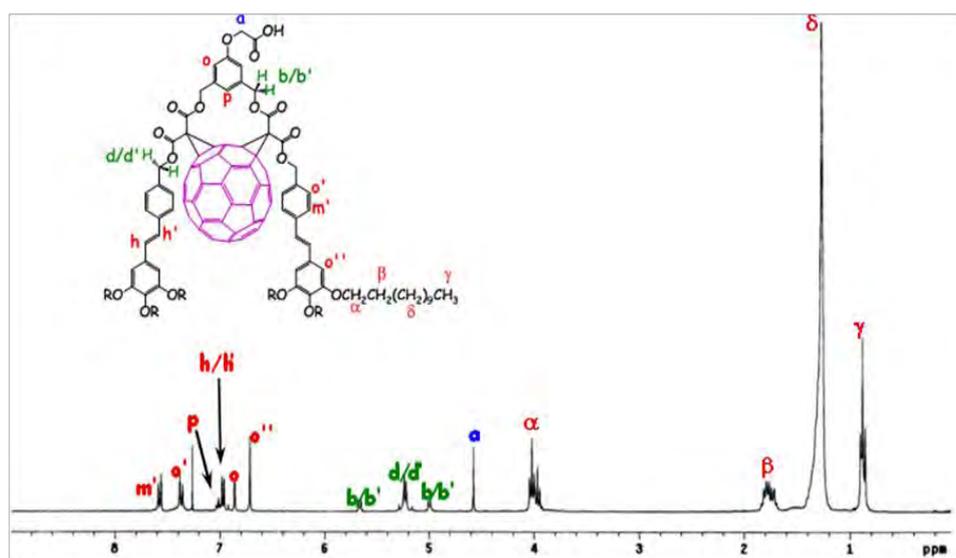
Figura 24. Espectros de RMN ^{13}C de los compuestos **21** y **22**.

DISCUSION DE RESULTADOS

Por otra parte, al comparar los espectros de RMN ^1H de los compuestos **21** y **22** (Figura 25), se puede observar que en el espectro del compuesto **22** no aparece la señal singulete correspondiente a los protones del grupo ter-butilo, los cuales aparecen a 1.47 ppm en el espectro del compuesto **21**. De ésta manera, se confirmó la obtención del compuesto **22**.



Compuesto 21



Compuesto 22

Figura 25. Espectros de RMN ^1H de los compuestos **21** y **22**.

Una vez concluida la caracterización estructural de los derivados de fulereno C_{60} y OPV (compuesto **21** y **22**), se procedió a efectuar los estudios de propiedades de absorción y la preparación de las películas de Langmuir.

D. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION UV-VIS.

El espectro de absorción del derivado funcionalizado de fulereno C_{60} -OPV (compuesto **22**) en tolueno, se muestra en la **Figura 26**, junto con los espectros de absorción del bis-malonato (**20**) y de fulereno C_{60} puro (sin funcionalizar), así como el espectro de absorción correspondiente a una mezcla equimolar (1:1) de fulereno C_{60} puro y del bis-malonato **20**.

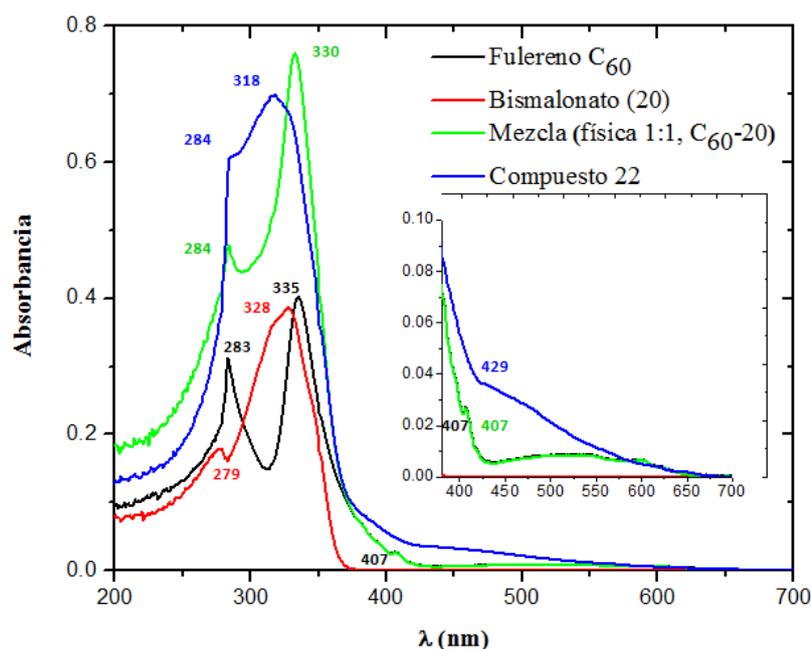


Figura 26. Espectros de absorción UV-Vis del fulereno C_{60} , compuestos **20**, mezcla física C_{60} -compuesto **20** y compuesto **22**, en tolueno a 25°C [3.3×10^{-4} M]

El espectro de absorción del bis-malonato presenta dos bandas de absorción, una poco intensa a $\lambda=284$ nm, y la otra más intensa a 328 nm, correspondiente a transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$. Mientras que el espectro de

absorción del compuesto **22** resulta ser consistente con aquellos ya reportados en la literatura para derivados similares de tipo *cis*-2,⁸⁶ mostrando dos bandas de absorción en la región del UV, la primera de ellas a $\lambda = 284$ nm y la segunda a $\lambda = 318$ nm. Además, en la región del visible aparece la banda correspondiente a la primera transición permitida de más baja energía en el fullereno C₆₀ ($\pi-\pi^*$), la cual aparece como una banda ancha a $\lambda = 429$ nm; misma banda que en el caso del fullereno C₆₀ sin funcionalizar aparece a $\lambda = 407$ nm. Las diferencias en la forma de esta banda son una clara evidencia de posibles interacciones electrónicas entre el sistema de OPV y el fullereno C₆₀ en el compuesto **22**. Por otro lado, si comparamos el espectro de absorción del compuesto **22** con el de la mezcla equimolar, resulta claro que el espectro del compuesto **22** no es el producto de la suma de los espectros de absorción de ambos cromóforos, además de que tanto la banda de absorción del bis-malonato a $\lambda = 328$ nm como la del fullereno C₆₀ (sin funcionalizar) a $\lambda = 335$ nm, se desplazan hacia longitudes de onda menores ($\lambda = 318$ nm) sobre el espectro del compuesto **22**. Estas diferencias sugieren también la posible existencia de interacciones electrónicas entre ambos cromóforos (OPV y C₆₀), las cuales pueden deberse a posibles fenómenos fotoinducidos de transferencia de electrones y/o energía en la molécula del compuesto **22**.

E. PELICULAS DE LANGMUIR.

1. ISOTERMA PRESION SUPERFICIAL VS AREA MOLECULAR (Π/A).

Actualmente, la síntesis de nuevos materiales que contienen sistemas π -conjugados y fullereno C₆₀ ha tenido una gran atención debido a las interesantes propiedades electrónicas de estos nuevos materiales, los cuales pueden ser utilizados para su aplicación en la preparación de dispositivos electrónicos tales como las celdas fotovoltaicas. No obstante, la fabricación de estos dispositivos requiere de la preparación de películas ultra-delgadas de estos materiales. Estas películas deben tener un espesor de unos cuantos nanómetros. A este respecto, la técnica de Langmuir permite preparar películas

ultra-delgadas (monocapas) con un espesor molecular y con una morfología nanométricamente controlada.

Las características estructurales del derivado funcionalizado de fulereno C_{60} -OPV (compuesto **22**) como son la presencia de cuatro cadenas alifáticas de longitud $C_{12}H_{25}$ (parte hidrofóbica) y un grupo funcional ácido carboxílico (parte hidrofílica), proveen a esta molécula de un excelente carácter anfifílico, el cual permitió realizar su incorporación en la preparación de monocapas (películas) de Langmuir (**Figura 27**).

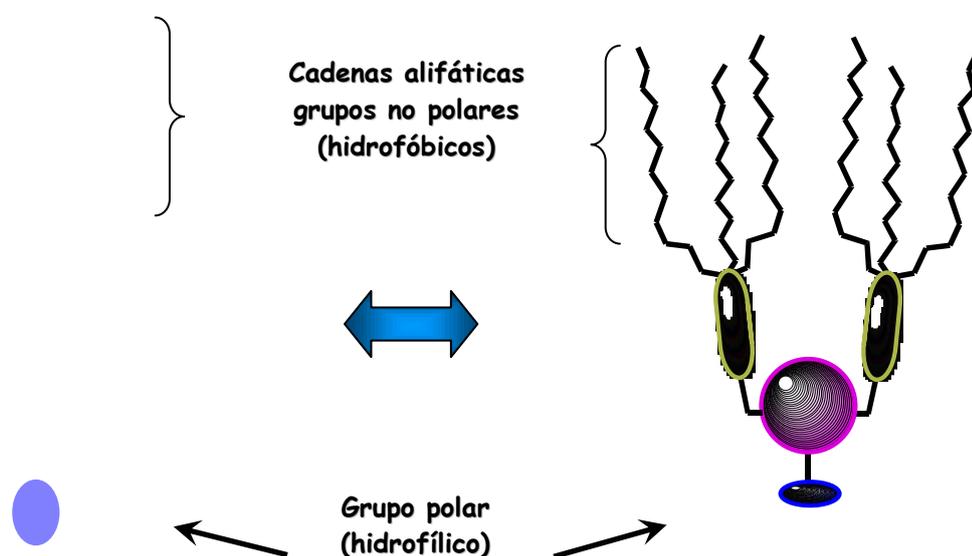


Figura 27. *Carácter anfifílico del compuesto 22 fulereno-OPV.*

Para poder formar la monocapa de Langmuir, fue necesario preparar una disolución de concentración conocida del compuesto **22** en cloroformo (7.77×10^{-5} M). La formación de la monocapa se efectuó mediante la adición de 5 μ L de dicha disolución sobre la superficie del agua dentro de la cuba de Langmuir. La evaporación rápida del disolvente permitió depositar las moléculas del compuesto sobre la interfase del agua, quedando estas esparcidas y orientadas en la interfase aire-agua gracias a su carácter anfifílico, **Figura 28**.

Figura 28. Orientación de las moléculas en la interfase aire-agua en la cuba de Langmuir, posterior a la adición de la disolución del compuesto.

A continuación, se procedió a cerrar las barreras del sistema (a una velocidad de 4 mm/min), reduciendo el área molecular y obligando a las moléculas a agruparse, pasando por las diferentes fases (fase gas, fase líquido expandido, fase líquido condensado, fase sólida y el colapso), obteniéndose de esta manera la isoterma de presión superficial contra área molecular (Π/A) (Figura 29).

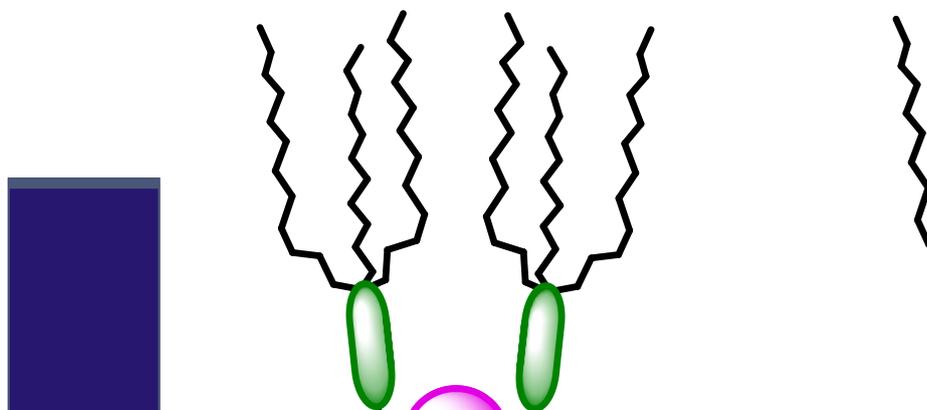


Figura 29. Disminución del área superficial de la cuba de Langmuir por compresión de las barreras.

A partir de la isoterma de Π/A , fue posible obtener información sobre la formación de la monocapa, del área molecular que ocupa cada una de las moléculas en la monocapa, de las fases por las cuales pasa la formación de la monocapa, y la presión de colapso. La razón de que las moléculas pasen por distintas fases a lo largo del proceso de formación de la monocapa es que la

conformación a nivel molecular cambia a medida que el área superficial disponible se reduce y las moléculas son obligadas a agruparse. En la **Figura 30** se muestra la isoterma Π/A , de la cual se pueden distinguir las siguientes fases:

a) Fase gaseosa: En ésta fase las moléculas anfifílicas se encuentran esparcidas en la interfase comportándose de manera similar a un gas bidimensional, ya que las interacciones entre las moléculas son prácticamente nulas y la presión superficial no cambia.

b) Líquido condensado: Al ejercer una fuerza de compresión sobre las moléculas, estas son obligadas a agruparse hasta comenzar a formar un sólido.

c) Fase sólida: En esta etapa se alcanza el empaquetamiento óptimo de las moléculas dando origen a la formación de la monocapa, y en donde todas las moléculas se encuentran orientadas verticalmente a la superficie del agua, y de donde es posible conocer el área molecular que ocupa cada molécula en la monocapa.

d) Colapso: El espacio es tan reducido en esta fase que ocurre una sobreposición de capas “colapso de las moléculas”. Aunque no se llegó hasta este punto, el colapso se presenta generalmente como una meseta plana o una rápida disminución (caída) de la presión superficial, lo cual depende mucho de la velocidad de compresión de las barreras.

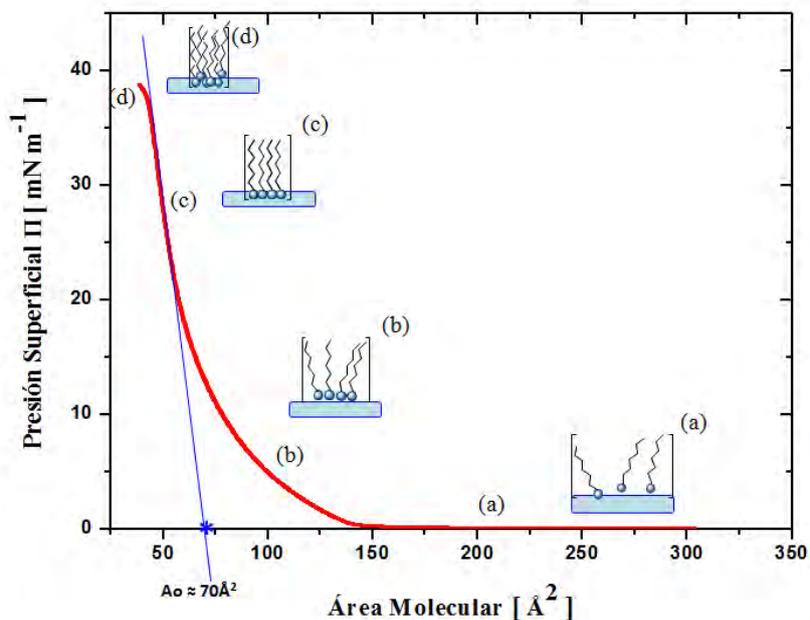


Figura 30. Isotherma de presión superficial vs área molecular (Π/A).

A partir de la isoterma se obtuvo también información sobre el área molecular que ocupa cada molécula en la monocapa. El valor experimental del área molecular por molécula se obtuvo al trazar la recta tangente a la zona correspondiente a la fase sólida y extrapolando el valor de área molecular correspondiente, como se indica en la **Figura 30**. El valor experimental del área molecular que ocupa cada molécula en la monocapa resultó ser de aproximadamente 70 \AA^2 .

Por otra parte, el área molecular ocupada por cada molécula en la monocapa se determinó a partir del modelado molecular del compuesto **22**, utilizando el programa *SPARTAN 04 para Windows*, resultando ser de aproximadamente 68 \AA^2 , valor que resulta ser muy similar al valor experimental (**Figura 30**). Por lo que podemos concluir que muy probablemente las moléculas del compuesto **22** en la monocapa adquieren una conformación muy similar a la del modelo molecular (**Figura 31**).

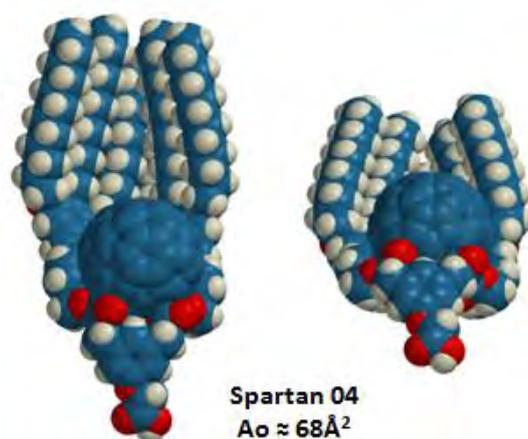


Figura 31. Modelo molecular para la molécula del compuesto **22**, optimizado mediante el programa “Spartan 04 para Windows”.

2. MICROSCOPIA DE ANGULO DE BREWSTER

La formación de la monocapa de Langmuir se monitoreó mediante la obtención de imágenes de microscopía de ángulo de Brewster (BAM), las cuales permiten seguir la formación de la monocapa conforme se disminuye el área superficial disponible; en la **Figura 32**, se muestran las imágenes de BAM obtenidas. En la **Figura 32a**, se presenta una imagen de BAM correspondiente a la fase gas cuando las moléculas se encuentran totalmente expandidas ocupando toda el área superficial disponible sobre la cuba de Langmuir, mientras que en la **Figura 32b**, la imagen de BAM corresponde a la fase líquido expandido, donde las moléculas comienzan a estar más cerca una de las otras. Finalmente, la **Figura 32c**, presenta una foto de BAM que muestra la formación de la monocapa.

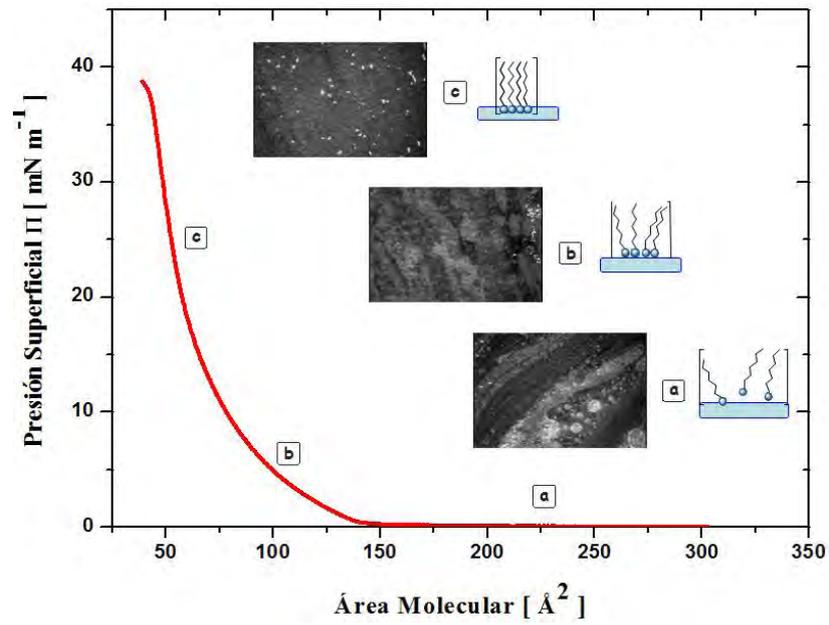


Figura 32. Isoterma Π/A e imágenes de BAM.

⁸² March J. and Smith B. “*Advanced Organic Chemistry*”, Ed. Wiley Inter-Science, 5th edition, New York, **2001**.

⁸³ Siegrist, A. E.; Liechti, P.; Meyer, H. R.; Weber, K. *Helv. Chim. Acta.* **1969**, 52, 2521.

⁸⁴ L. Issacs, R. F. Haldimann, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2339.

⁸⁵ a) F. Djojo, A. Herzg, I. Lamparth, F. Hampel and A. Hirsch. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 12, 1537-1547; b) G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser and T. Clark. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 8, 935-943; c) C. K.-F. Shen, H.-H. Yu, C-G. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, and T.-Y. Luth. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 5, 744-748; d) F. Djojo and A. Hirsch. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2, 344-356.

⁸⁶ A. Hirsch, I. Lamparth and T. Crösser. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9385.

⁸⁷ P. J. Kocienski, “*Protecting Groups*”. Thieme, Stuttgart-New York. **1994**.

CAPITULO V
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se sintetizó un nuevo derivado funcionalizado de fulereno C_{60} y oligofenilenvinileno (OPV). Dicho compuesto fue sintetizado en dieciocho etapas de reacción. Las estructuras de todos y cada uno de los diferentes intermediarios así como la del compuesto final, fueron caracterizadas mediante resonancia magnética nuclear de 1H y ^{13}C , espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, y espectroscopia de UV-visible.

La incorporación de la molécula de fulereno C_{60} en la estructura del bis-malonato (funcionalización del fulereno C_{60}) se corroboró mediante la comparación de los espectros de RMN de 1H y ^{13}C del bis-malonato **20**, con aquellos de los compuesto **21** y **22**. Así como por el análisis de sus espectros de absorción.

El estudio de propiedades ópticas de los compuestos mostró la probable existencia de interacciones electrónicas entre el fulereno C_{60} y el sistema π -conjugado derivado de OPV; estas interacciones pueden ser el origen de posibles fenómenos de transferencia de energía y/o electrones entre ambos cromóforos.

El carácter anfifílico del derivado de fulereno C_{60} -OPV (compuesto **22**) resultante de sus características estructurales, permitió llevar cabo la preparación de una monocapa de Langmuir. La formación de la monocapa fue monitoreada mediante la obtención de la isoterma de presión superficial contra área molecular, así como por microscopía de ángulo de Brewster (BAM).

El valor experimental del área molecular ocupada por cada molécula del compuesto **22** en la monocapa de Langmuir, resultó ser muy similar al valor teórico determinado a partir del modelado molecular, optimizado mediante el programa Spartan 04, lo que nos permitió suponer que la conformación de las moléculas en la monocapa debe ser muy similar a la del modelo molecular propuesto.

Sería interesante realizar estudios más precisos de propiedades fotofísicas del compuesto **22**, con el fin de determinar de manera más precisa el origen de las posibles interacciones electrónicas entre el fullereno C₆₀ y el sistema de OPV.

También sería interesante sintetizar otras moléculas similares modificando la extensión del sistema π -conjugado (OPV), con el fin de determinar la influencia de éste en las propiedades ópticas de las moléculas.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ J. M. Lehn. *Tetrahedron*. **2006**, 62, 1919.
- ² W. Krätschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos & Donald R. Huffman, *Nature*. **1990**, 347, 354.
- ³ H. W. Kroto, J. R. Heath, s. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*. **1985**, 318 162.
- ⁴ H. W. Kroto. *Tetrahedron*. **2006**, 62, 1921.
- ⁵ A. Hirsch. Thieme, Stuttgart, *The Chemistry of Fullerenes*. **1994**.
- ⁶ C. Bingel, *Chem Ber*. **1993**, 126, 1957-1959.
- ⁷ (a) Imahori, H.; Sakata, Y. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 537; (b) Prato, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1097; (c) Martin, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527.
- ⁸ C. Boudon, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaac, H.L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*. **1995**, 78 1334.
- ⁹ Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992** 114, 3978.
- ¹⁰ (a) Sun, Y.-P.; Riggs, J. E. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1999**, 18, 43-90; (b) Brusatin, G.; Signorini, R. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1964-1977.
- ¹¹ (a) Jensen, A.; Wilson, S. R.; Schuster, D. I. *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 4, 767-779; (b) Nakamura, E.; Isobe, H. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 807-815.
- ¹² W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature*. **1990**, 347, 354.
- ¹³ Yizhak, M. *J. Phys. Chem. B*. **2001**, 105, 2499-2506.
- ¹⁴ (a) Chiang, L.-Y.; Wang, L.-Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3960; (b) Gan, L.; Zhou, D.; Luo, C.; Tan, H.; Huang, C.; Lu, M.; Pan, J.; Wu, Y. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1954; (c) Gan, L.; Jiang, J.; Zhang, W.; Su, Y.; Shi, Y.; Huang, C.; Pan, J.; Lu, M.; Wu, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4240; (d) Kordatos, K.; Da Ros, T.; Bosi, S.; Vazquez, E.; Bergamin, M.; Cusan, C.; Pellarini, F.; Tomberli, V.; Baiti, B.; Pantarotto, D.; Georgakilas, V.; Spalluto, G.; Prato, M. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4915; (e) Pantarotto, D.; Bianco, A.; Pellarini, F.; Tossi, A.; Giangaspero, A.; Zelezetsky, I.; Briand, J.-P.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12543.
- ¹⁵ A. Hirsch. Thieme, Stuttgart. *The Chemistry of the Fullerenes*. **1994**.
- 94 BIBLIOGRAFIA
- ¹⁶ Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978.
- ¹⁷ Garnier, F. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 209.
- ¹⁸ (a) Brédas, J. L. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 263; (b) Brédas, J. L.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Dos Santos, D. A.; Shuai, Z. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 267.
- ¹⁹ Aviram. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5687.
- ²⁰ T. Ito, H. Shirikawa, and S. Ikeda. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11.

- ²¹ C. K. Cjjang, Y. W. Park, A.J. Heeger, H. Shirikawa, E. J. Louis, and A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- ²² J. Roncalli. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-205.
- ²³ a) A. F. Diaz, K.K. Kanazawa, and J. P. Gardini. *J. Chem. Soc. Commun.* **1979**, 635; b) K.K. Kanazawa, A. F. Diaz, W.D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G.P. Gardini and J. F. Kwak., *Synth. Met.* **1979**, 1, 329; c) M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1763; d) J. Rühle, T. A. Ezquerro and G. Wegner. *Synth. Met.* **1989**, 28, C177; e) H. Masuda, S. Tanaka, and K. Kaeriyama. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 725; f) G. Zotti, G. Shiavon, A. Berlin, and G. Pagani. *Synth. Met.* **1989**, 28, C183.
- ²⁴ W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, and E. W. Meijer. *Polym.* **1996**, 37, 22, 5017-5047.
- ²⁵ P. Kovacic, and M. B. Jones. *New. Chem. Rev.* **1987**, 87, 357.
- ²⁶ a) E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis., *Synth. Met.* **1990**, 36, 139; b) A. F. Diaz and J.A. Logan. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 111, 111, c) B. Wang, J. Tang, and F. Wang. *Synth. Met.* **1986**, 13, 329; d) J.C. Chiang, and A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.* **1986**, 13,193.
- ²⁷ a) J. Lin, and L. P. Dudek. *J. Polym Sci. Chem. Ed.* **1980**, 18, 2869; b) J. Roncalli, M. Lemarie, R. Garreau, and F. Garnier. *Synth. Met.* **1987**, 18, 139; c) K. W. Jen, G. G. Miller, and R. L. Elsenbaumer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1346; d) M. Leclerc, F. M. Diaz, and G. Wegner. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3105; e) M. Sato, and H. Morii. *Macromolecules.* **1991**, 24, 1196.
- ²⁸ C.W. Tang and S.A. VanSlyke. *Appli. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- ²⁹ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes. *Nature.* **1990**, 347, 539.
- ³⁰ Ranier E. Martin, Francois Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350-1377.
- ³¹ P. L. Burns, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer. *Nature.* **1992**, 356,47.
- ³² J.J. M. Malls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes. *Nature.* **1995**, 376, 498.
- ³³ T. Kaino, T. Kurihare, S. Saito, T. Tsutsio, S. Tikio. *Appli. Phys. Lett.* **1989**, 54, 1619.
- ³⁴ F. E. Karasz, G. E. Wnek, J. C. Chien, C. P. Liilya. *Polymer.* **1979**, 20, 1441.
- ³⁵ J. L. Brédas, D. Beljonne, J. Shuai, J. M, Toussaint. *Synth Metals.* **1991**, 43, 3743.
- ³⁶ Z. Peng, A. R. Chavari and L. Yu. *J. Am. Chem Soc.* **1997**, 19, 4622.
- ³⁷ A. Fraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angrew. Chem Int. Ed. Engl.***1998**, 37, 402.

- ³⁸ C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes. *Nature*. **1993**, 365, 628.
- ³⁹ Y. Sonoda, K. Karieyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 863.
- ⁴⁰ D. J. Kim, S. H. Kim, T. Zyung, J. J. Kim, I. Cho and S. K. Choi. *Macromolecules*. **1996**, 29, 3657.
- ⁴¹ R. N. McDonald, T. W. Cambell. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4669.
- ⁴² E. Thorn-Csányi, P. Kraxner and A. Strachota. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 223.
- ⁴³ Heck R. F. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 146.
- ⁴⁴ B. A. Patel, C. B. Ziegler, N. A. Cortese, J. E. Plevyak, T. C. Zebovitz, M. Terpkop and R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1977**, 12, 146.
- ⁴⁵ M. Rehahn, A. D. Schlütter. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1990**, 375.
- ⁴⁶ H. C. Gilch, W. L. Wheelwirth. *J. Polym. Sci.* **1996**, 4, 1337.
- ⁴⁷ G. Volker, B. Andreas, T. Mukundan, S. Ulf, M. Herbert, S. Hans-Werner and H. Dietrich. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 119.
- ⁴⁸ G. Possamai, M. Maggini, E. Menna, G. Scorrano, L. Franco, M. Ruzzi, C. Corvaja, G. Ridolfi, P. Samor, A. Geri, N. Camaioni. *Appl. Phys. A.* **2004**, 79, 51–58.
- ⁴⁹ Lista de varios: V. Genhardt, A. Bacher, M. Thelakkat, U. Stalmach, H. Meier, H. W. Schmidt and D. Haarer. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 119.
- ⁵⁰ Y. Liu, M. S. Liu, and A. K. Y. Jen. *Acta Polym.* **1999**, 50, 105.
- ⁵¹ D. S. Kim and S. C. Shim. *J. Poly. Sci. Part. A.* **1999**, 37, 2933.
- ⁵² S.-J. Cheng, J.-I. Jin, K. –K. Kim. *Adv. Mater.* **1997**, 84, 501.
- ⁵³ S.-J. Cheng, J.-I. Jin, C.-H. Lee, C.-E. Lee. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 684.
- ⁵⁴ M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Knock, T. M. Miller. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 1992.
- ⁵⁵ A. J. Heeger, I. D. Parker, Y. Yang. *Synth. Met.* **1994**, 67, 23.
- ⁵⁶ G. Yu. *Synth. Met.* **1996**, 80, 143.
- ⁵⁷ J. H. burroughes, D. D. C. Bradly, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes. *Nature*. **1990**, 347, 539.
- ⁵⁸ G. Yu, j. Wang, J. McElvain, A. J. Heeger. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1431.
- ⁵⁹ F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto. *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8.
- ⁶⁰ Q. Xie, E. Perz-Cordero, L. Echegoyen, , *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 3978.
- ⁶¹ a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane. *Tetrahedron Letters*. **1996**, 37, 33, 5979; b) J. L. Segura, E. M. Prieto, N. Martín, C. Luo, D. M. Guldi. *Organic Letters*. **2000**, 2,

25, 4021; c) J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín. *Tetrahedron Letters*. **2000**, 41, 7737.

62

a) P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. Macpherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust. *Photochem. Photobiol.* **1994**, 60, 537; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore. *J. Photochem. Photobiol. B.* **2000**, 58, 63; c) J.-F. Nierengarten, C. Shall, J.-F. Nicoud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1934.

63

a) N. Armaloni, G. Accorsi, D. Felder, J.-F. Nierengarten. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 10, 2314; b) D. Guldi, M. Maggini, E. Menna, G. Scorrano, P. Ceroni, M. Marcaccio, F. Paolucci, S. Roffia. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1597; c) M. Wohlers, T. Herzog, T. Belz, A. Bauer, Th. Braun, Th. Rühle, R. Schlögl. *Synthetic Metal.* **1996**, 77, 55.

64

a) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 974; b) H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5165.

65

a) N. Armaloni, F. Barigelletti, P. Ceroni, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten. *Chem. Commun.* **2000**, 599; b) E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 10174; c) A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Christian, H. Weidl, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, U. S. Schubert, E. W. Meijer. *Thin Solid Films.* **2002**, 403, 97.

66

a) J. M. Tour. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 791; b) R. E. Martín, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350.

67

K. M. Vaeth, K. Jensen, *Adv. Mater.* **1999**, 11 814; L. S. Roman, M. R. Andersson, T. Yohannes, O. Inganäs, *Adv. Mater.* **1997**, 9 1164; B. R. Hsieh, H. Antoniadis, D. C. Bland, W. A. Feld, *Adv. Mater.* **1995**, 7 36.

68

a) P. A. van Hal, J. Knol, B. M. W. Langeveld-Voss, S. C. J. Meskers, J. C. Hummelen, R. A. Janssen. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, 104, 5974; b) M. Fujitsuka, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 9930.

69

a) N. Armaloni, F. Barigelletti, P. Ceroni, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten. *Chem. Commun.* **2000**, 599; b) E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 10174; c) A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Christian, H. Weidl, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, U. S. Schubert, E. W. Meijer. *Thin Solid Films.* **2002**, 403, 97.

- ⁷⁰ T. Gu, D. Tsamouras, C. Melzer, V. Krasnikov, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Hadziianou, J.-F. Nierengarten. *ChemPhysChem*. **2002**, 124.
- ⁷¹ C. Martineau, P. Blanchard, D. Rondeau, J. Delaunay, J. Roncali. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 283.
- ⁷² Y. Obara, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo. *Tetrahedron Letts.* **2001**, 42, 9877.
- ⁷³ D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, R. Gámez, J. L. Segura, N. Martín, C. Brabec, S. Sariciftci. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1141.
- ⁷⁴ D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1141-1152.
- ⁷⁵ E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 10174-10190
- ⁷⁶ A. Brûlet, F. Boué, A. Menelle, J. P. Cotton. *Macromolecules.* **2000**, 33, 997-1001.
- ⁷⁷ Talham DR. *Chem Rev.* **2004**, 104 (11): 5479-5502.
- ⁷⁸ Sourisseau C. *Chem Rev.* **2004**, 104 (9): 3851-3892.
- ⁷⁹ Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848–1906.
- ⁸⁰ Langmuir. *Trans. Faraday Soc.* **1920**, 15, 62–74.
- ⁸¹ Sauer, G.; Kilo, M.; Hund, M.; et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* **1996**, 353 (5-8), 642-646.
- ⁸² March J. and Smith B. “*Advanced Organic Chemistry*”, Ed. Wiley Inter-Science, 5th edition, New York, **2001**.
- ⁸³ Siegrist, A. E.; Liechti, P.; Meyer, H. R.; Weber, K. *Helv. Chim. Acta.* **1969**, 52, 2521.
- ⁸⁴ L. Issacs, R. F. Haldimann, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2339.
- ⁸⁵ a) F. Djojo, A. Herzg, I. Lamparth, F. Hampel and A. Hirsch. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 12, 1537-1547; b) G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser and T. Clark. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 8, 935-943; c) C. K.-F. Shen, H.-H. Yu, C.-G. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, and T.-Y. Luth. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 5, 744-748; d) F. Djojo and A. Hirsch. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2, 344-356.

- ⁸⁶ A. Hirsch, I. Lamparth and T. Crösser. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9385.
- ⁸⁷ P. J. Kocienski, "*Protecting Groups*". Thieme, Stuttgart-New York. **1994**.

