



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MEXICO**

---

---

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

**SINTESIS DE SISTEMAS DONADOR-  
PUENTE-ACEPTOR FORMADOS POR  
PIRENO-PUENTE-C<sub>60</sub>**

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

M en C. Jorge Guillermo Domínguez Chávez



Dr. Marcos Martínez García.

Agosto 2009.



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.

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

## **AGRADECIMIENTOS.**

Al **Dr. Marcos Martínez García**, Por su compartir su tiempo y apoyo en la dirección de esta tesis.

A la **Dra. María del Pilar Carreón Castro** y al **Dr. Serguei Fomine**, por sus importantes sugerencias durante la realización de este trabajo.

A la **DGAPA** proyecto número IN211408-2.

Al **CONACYT** por la beca otorgada.

Al Instituto de Química y personal técnico del instituto, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo, Especialmente a:

Elizabeth Huerta Salazar.

Eréndira García Ríos.

Héctor Ríos García.

María de los Ángeles Peña Gonzales

María de las Nieves Zavala Segovia

María del Rocío Patiño Maya

María del Carmen Márquez

Simón Hernández Ortega.

A la Dra. Ivana Moggio y al Dr. Eduardo Aries del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por todos los estudios opto-electrónicos, realizados para el proyecto.

Al Honorable Jurado por sus valiosos comentarios en la revisión de la tesis.

## **DEDICATORIAS.**

A todos los que me apoyaron en la realización de este sueño.  
**GRACIAS.**

## Artículos Publicados y Exposición en Congresos del Trabajo

- **Artículos.**

Domínguez Chávez J. G., Hernández Ortega S., Martínez García M. **“Synthesis of Pyrene-Anthracene Conjugated Molecular Rods”**. *The Open Organic Chemistry Journal*. **2009**, 3, 11-21.

Domínguez Chávez J. G., Moggio Ivana, Arias Marín E., Klimova T., Martínez García M. **“Double Molecular Antenna Pyrene-Bridge-Fullerene C<sub>60</sub>: Synthesis and Photophysical Properties”**. En Preparación.

Domínguez Chávez J. G., Cruz Chávez E., Moggio Ivana, Arias Marín E., Klimova T., Martínez García M. **“Synthesis of Double Pyrene-OPV-Fullerene”**. En Preparación.

- **Congresos**

Domínguez Chávez J. G., Tatiana K., Elena K., Marcos M. Síntesis de Nuevos sistemas Donador-puente-Fulereno C<sub>60</sub>. Sociedad Química de México Guadalajara, Jalisco. **2007**.

Domínguez Chávez J. G., Martínez García M., Synthesis, Electrochemical and Photovoltaic Properties of New Pyrene-PPVA-C<sub>60</sub>. International Summer School Krutyn, Mazuryan Lake Distric, Poland. **2007**

# INDICE.

	Pag.
Abreviaturas. ....	vii
Summary. ....	xi
<b>1. Introducción.</b> .....	1
<b>2. Antecedentes.</b> .....	3
<b>2.1. La Fotosíntesis en las Plantas.</b> .....	3
2.1.1. Los Pigmentos.....	4
2.1.2. Almacenamiento de la Energía en Organismos Fotosintéticos. ....	5
2.1.3. Antenas y Procesos de Transferencia. ....	5
2.1.4. La Fotosíntesis en las Bacterias. ....	6
<b>2.2. Los Sistemas Donador-Aceptor.</b> .....	7
<b>2.3. Moléculas Donadoras de Electrones.</b> .....	8
<b>2.4. El Pireno.</b> .....	15
<b>2.5. Los Sistemas Aceptores.</b> .....	20
<b>2.6. El Fullereno.</b> .....	22
2.6.1. El Descubrimiento de los Fullerenos. ....	24
2.6.2. Producción de los Fullerenos. ....	24
2.6.3. Propiedades de los Fullerenos. ....	25
2.6.4. Reacciones de los Fullerenos. ....	26
2.6.4.1. Adición de Carbaniones Estables (Reacción de Bingel). ....	28
2.6.4.2. Adición de Carbenos al Fullereno C <sub>60</sub> . ....	28
2.6.4.3. Adición de Compuestos Diazo al Fullereno C <sub>60</sub> . ....	29
<b>2.7. Los Fullerenos Cómo Moléculas Aceptoras.</b> .....	31
<b>2.8. Sistemas Donador-Fullereno.</b> .....	33
<b>2.9. Sistemas Pireno-Fullereno.</b> .....	37
<b>2.10. Los Sistemas <math>\pi</math>-Conjugados.</b> .....	38
2.10.1. Síntesis de Sistemas $\pi$ -Conjugados.....	40
<b>2.11. Los Puentes y Cables Moleculares.</b> .....	42

2.11.1. Sistemas Donador-Puente $\pi$ -Conjugado-Aceptor. ....	47
2.11.2. Sistemas Donador-Puente $\pi$ -Conjugado-Fulereno C <sub>60</sub> . ....	49
<b>3. Objetivos.</b> .....	55
<b>3.1. Objetivo General.</b> .....	55
<b>3.2. Objetivos Particulares.</b> .....	55
<b>4. Equipos, Reactivos y Disolventes.</b> .....	56
<b>4.1. Equipos Utilizados.</b> .....	56
<b>4.2. Reactivos y Disolventes.</b> .....	57
<b>5. EXPERIMENTAL.</b> .....	59
<b>5.1. Síntesis de los Sistemas Puente.</b> .....	59
5.1.1. Síntesis del 9,10-(clorometil)antraceno ( <b>285</b> ). ....	59
5.1.2. Síntesis del Puente de Primera Generación: 9,10-antracencarboxaldehído ( <b>286</b> ). ....	60
5.1.3. Síntesis del 9-vinil-10-antracencarboxaldehído ( <b>287</b> ). ....	61
5.1.4. Síntesis del 1,4-dibutóxibenceno ( <b>291</b> ).....	62
5.1.5. Síntesis del 1,4-dibromo-2,5-dibutóxibenceno ( <b>292</b> ). ....	63
5.1.6. Síntesis del 1,4-dibutoxi-2,5-diclorobenceno ( <b>293</b> ).....	64
5.1.7. Síntesis del 2,5-dibutoxi-1,4-fenildimetilfosfonato de tetraetilo ( <b>294</b> ). ....	65
5.1.8. Síntesis del Puente de Segunda Generación Tipo OAFV ( <b>295</b> ) por Acoplamiento Tipo Mizoroki-Heck. ....	66
5.1.9. Síntesis del Puente de Segunda Generación Tipo OAFV ( <b>295</b> ) por Acoplamiento Tipo Horner-Emmons-Wadsworth. ....	66
5.1.10. Síntesis del <i>p</i> -vinilbenzaldehído ( <b>297</b> ). ....	68
5.1.11. Síntesis del Puente de Segunda Generación tipo OPV ( <b>298</b> ). ....	69
<b>5.2. Síntesis del Sistema Donador.</b> .....	70
5.2.1. Síntesis del 1-pirenmetanol ( <b>300</b> ). . ....	70
5.2.2. Síntesis del 1-clorometilpireno ( <b>301</b> ). ....	71
5.2.3. Síntesis del 1-pirenfosfonato de dietilo ( <b>302</b> ). ....	72
<b>5.3. Síntesis del Sistema Donador-Puente.</b> .....	73
5.3.1. Síntesis del Sistema Donador-Puente OAFV de Primera Generación ( <b>303</b> ). ....	73
5.3.2. Síntesis del Sistema Donador-Puente OAFV de Segunda Generación ( <b>304</b> ). ....	74
5.3.3. Síntesis del Sistema Donador-Puente OPV de Segunda Generación ( <b>305</b> ). ....	75
5.3.4. Síntesis del 1-(4-(2,5-dibutoxi-4-(4-vinilestiril)estiril)pireno ( <b>306</b> ). ....	76



5.3.5. Síntesis del Sistema Donador-Puente OPV de Tercera Generación (308).	77
<b>5.4. Obtención del Sistema Aceptor de Fulereo C<sub>60</sub>.</b>	<b>78</b>
5.4.1. Obtención de la 4,4'-dimetoxidibenzohidrazona (310).	78
5.4.2. Obtención de la 4,4'-dimetoxidibenzodiazometano (311).	79
5.4.3. Obtención del Fuleroide (313).	80
5.4.4. Obtención del Metanofulereo Desprotegido (314).	81
<b>5.5. Obtención de los Sistemas Donador-Puente-Aceptor.</b>	<b>82</b>
5.5.1. Reducción del sistema Donador-Puente OAFV de Primera Generación (315).	82
5.5.2. Cloración del Sistema Donador-Puente OAFV de Primera Generación (316).	83
5.5.3. Obtención del Sistema Donador-Puente OAFV 1G-Aceptor (317).	84
5.5.4. Reducción del Sistema Donador-Puente OAFV de Segunda Generación (318).	85
5.5.5. Cloración del Sistema Donador-Puente OAFV de Segunda Generación (319).	86
5.5.6. Obtención del Sistema Donador-Puente OAFV 2G-Aceptor (320).	87
5.5.7. Reducción del Sistema Donador-Puente OPV de Segunda Generación (321).	88
5.5.8. Cloración del Sistema Donador-Puente OPV de Segunda Generación (322).	89
5.5.9. Obtención del Sistema Donador-Puente OPV 2G-Aceptor (323).	90
5.5.10. Reducción del Sistema Donador-Puente OPV de Tercera Generación (324).	91
5.5.11. Cloración del Sistema Donador-Puente OPV de Tercera Generación (325).	92
5.5.12. Obtención del Sistema Donador-Puente OPV 3G-Aceptor (326).	93
<b>5.6. Otros Productos Obtenidos.</b>	<b>94</b>
5.6.1. Obtención del 1,2-bis(4,4'-difenilmetoxi-metilen)hidracina (327).	94
5.6.2. Obtención del Intermediario (328).	95
5.6.3. Obtención del Compuesto (329).	96
5.6.4. Síntesis del Sistema Donador-Puente OAFV de Tercera Generación (330).	97
<b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>	<b>98</b>
<b>6.1. Obtención de los Sistemas Puente.</b>	<b>98</b>
<b>6.1.1. Obtención de los Puentes Tipo Oligo(Antracfenilenvinileno) (OAFV).</b>	<b>98</b>
6.1.1.1. Síntesis del 9,10-bis(clorometil)antraceno (285).	98
6.1.1.2. Síntesis del 9,10-antracendicarboxaldehído (286).	99
6.1.1.3. Síntesis del 9-vinil-10-antracencarboxaldehído (287) y del 9,10-divinil-antraceno (288).	100
6.1.1.4. Síntesis del 1,4-dibutoxibenceno (291) y el 1,4-dibromo-2,5-dibutoxibenceno (292).	103

6.1.1.5. Síntesis del Sistema Puente de Segunda Generación Tipo OAFV (130) por Acoplamiento tipo Mizoroki-Heck. ....	105
6.1.1.6. Síntesis del 1,4-dibutoxi-2,5-diclorometilbenceno (293) y el 2,5-dibutoxi-1,4-fenilendimetil fosfonato de tetraetilo (294).....	107
6.1.1.7. Síntesis del sistema puente de segunda generación tipo OAFV (295) por reacción de Horner-Emmons-Wadsworth. ....	109
<b>6.1.2. Síntesis de los Puentes Tipo Oligo(Fenilenvinileno) (OPV).</b> .....	113
6.1.2.1. Síntesis del <i>p</i> -vinilbenzaldehído. (297). ....	113
6.1.2.2. Síntesis del puente de segunda generación tipo OPV. (298). ....	115
<b>6.2. Obtención del Sistema Donador.</b> .....	116
6.2.1. Síntesis del 1-pirenmetanol (300). ....	116
6.2.2. Síntesis del 1-clorometilpireno (301). ....	118
6.2.3. Síntesis del 1-pirenfosfonato de dietilo (302). ....	119
<b>6.3. Obtención de los Sistemas Donador-Puente.</b> .....	120
6.3.1. <b>Obtención de los Sistemas Donador-Puente tipo OAFV.</b> .....	120
6.3.1.1. Síntesis del sistema donador-puente OAFV de primera generación (303). ....	120
6.3.1.2. Síntesis del Sistema Donador-Puente OAFV de Segunda Generación (304) .....	121
6.3.1.3. Síntesis del Sistema Donador-Puente OAFV de Tercera Generación (330). ....	122
6.3.2. <b>Obtención de los Sistemas Donador-Puente tipo OPV.</b> .....	124
6.3.2.1. Síntesis del sistema donador-puente OPV de segunda generación (305). ....	124
6.3.2.2. Síntesis del sistema Donador-Puente OPV de Tercera Generación (308). ....	125
<b>6.4. Obtención de los Sistemas Donador-Puente Activados.</b> .....	128
6.4.1. <b>Obtención de los sistemas donador-puente tipo OAFV Activados.</b> .....	128
6.4.1.1. Obtención del sistema donador-puente tipo OAFV de primera generación Activado (316).....	128
6.4.1.2. Obtención del sistema donador-puente tipo OAFV de segunda generación activado (319).....	130
6.4.2. <b>Obtención de los sistemas donador-puente tipo OPV Activados.</b> .....	132
6.4.2.1. Obtención del sistema donador-puente tipo OPV de segunda generación Activado (322).....	132
6.4.2.2. Obtención del sistema donador-puente tipo OPV de tercera generación activado (325). ....	135
<b>6.5. Obtención del Sistema Aceptor.</b> .....	137

6.5.1. Síntesis del 4,4'-dimetoxidibenzohidrazona (310). . . . .	137
6.5.2. Obtención de la 4,4'-dimetoxidibenzodiazometano (311). . . . .	138
6.5.3. Obtención del Fuleroide (313). . . . .	142
6.5.4. Obtención del Metanofulereo Desprotegido (314). . . . .	144
<b>6.6. Obtención de los Sistemas Donador-Puente-Aceptor.</b> . . . . .	<b>146</b>
6.6.1. <b>Obtención de los sistemas donador-puente tipo OAFV-Aceptor.</b> . . . . .	<b>147</b>
6.6.1.1. Obtención del sistema donador-puente OAFV de primera generación-aceptor (317). . . . .	147
6.6.1.2. Obtención del sistema donador-puente OAFV segunda generación-aceptor (320). . . . .	148
6.6.2. <b>Obtención de los sistemas donador-puente tipo OPV-Aceptor.</b> . . . . .	<b>150</b>
6.6.2.1. Obtención del sistema donador-puente OPV primera generación-aceptor (323). ..	150
6.6.2.2. Obtención del sistema donador-puente OPV tercera generación-aceptor (326). ...	151
<b>6.7. Propiedades Optoelectrónicas.</b> . . . . .	<b>153</b>
6.7.1. <b>Espectroscopia de UV-Vis de los sistemas OPV.</b> . . . . .	153
6.7.2. <b>Espectroscopia de fluorescencia de los sistemas OPV.</b> . . . . .	157
6.7.3. <b>Espectroscopia de UV-Vis de los sistemas OAFV.</b> . . . . .	160
6.7.4. <b>Espectroscopia de fluorescencia de los sistemas OAFV.</b> . . . . .	162
6.7.5. <b>Obtención de Películas.</b> . . . . .	164
6.7.5.1. Espectroscopia de absorción y emisión de las películas obtenidas. . . . .	164
6.7.5.2. Otras propiedades medidas. . . . .	166
6.7.5.3. Estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM). . . . .	166
<b>7. Conclusiones.</b> . . . . .	<b>171</b>
<b>8. Bibliografía.</b> . . . . .	<b>173</b>
<b>9. Anexos.</b> . . . . .	<b>180</b>
<b>9.1. Caracterización Óptica en Solución.</b> . . . . .	<b>180</b>
9.1.1. Espectros de Absorción. . . . .	180
9.1.2. Cálculo de la Banda Gap Óptica. . . . .	180
9.1.3. Cálculo del desplazamiento de Stokes. . . . .	181
9.1.4. Cálculo del Rendimiento Cuántico. . . . .	181
<b>9.2. Elaboración de las Nanopelículas</b> . . . . .	<b>182</b>
9.2.1. Preparación de Sustratos. . . . .	182

---



---

9.2.2. Limpieza de los Sustratos. ....	183
9.2.3. Elaboración de películas por Spin-Coating.....	183
<b>9.3. Caracterización de las Películas.</b> .....	<b>183</b>
9.3.1. Estudios de Perfilometría en Película. ....	183
9.3.2. Estudios de Absorción en Película. ....	184

# ABREVIATURAS.

Å	Amstrongs.
δ	Desplazamiento química en ppm.
°	Ángulo en grados.
Φ	Rendimiento cuántico.
λ	Longitud de onda.
ε	Coefficiente de extinción molar.
σ	Conductividad.
Acetona-d <sub>6</sub>	Acetona deuterada.
CSA	Ácido alcanforsulfónico
AFM	Microscopía de fuerza atómica.
AMCPB	Ácido <i>m</i> -cloroperbenzóico.
Ar-H	Protón aromático.
°C	Grados centígrados.
C <sub>60</sub>	Fulereo C <sub>60</sub> .
C <sub>Ar</sub>	Carbono aromático.
C <sub>ipso</sub>	Carbono <i>ipso</i> .
cm	Centímetro.
DBSA	Ácido dodecilbencensulfónico.
DBU	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene.
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer.
dd	Doble de dobles.
DDQ	2,5-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona.
DMF	Dimetilformamida.
DMSO-d <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido deuterado.
<i>E</i>	Isómero Entgegen (Opuesto).
FAB-Ms	Espectrometría de masas por bombardeo atómico rápido.
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Furier.
FTZ	Fenotiazina.
g	Gramos.
G	Generación.
h	Horas.
HC <sub>Ar</sub>	Carbono aromático unido a hidrógeno.
HCl	Ácido clorhídrico.
Ho	Hombro (en los espectros de UV-Vis)
Hz	Hertz.

IE-Ms	Espectrometría de masas por impacto electrónico.
IR	Infrarrojo.
ITO	Óxido de indio-estaño.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
<i>J</i>	Constante de acoplamiento.
<i>J<sub>cis</sub></i>	Constante de acoplamiento <i>cis</i> .
<i>J<sub>trans</sub></i>	Constante de acoplamiento <i>trans</i> .
<i>J<sub>orto</sub></i>	Constante de acoplamiento <i>orto</i> .
<i>J<sub>H-P</sub></i>	Constante de acoplamiento hidrógeno-fósforo.
L	Litros.
m	Multiplete.
M	Masa.
M (Solución)	Solución Molar.
min.	Minuto.
ml.	Mililitro.
mm	Milímetro.
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization- Time Of Flight.
MeOH	Metanol.
MHz	MegaHertz.
mmol	Milimol.
m/z	Masa/carga.
N	Solución normal.
nm	Nanómetros.
ns	Nanosegundos.
μm <sup>2</sup>	Micrómetros cuadrados.
OAFV	Oligoantracenenfenilenvinileno.
OE	Oligoetilenvinilenos.
OPE	Olifofenilnetileno.
OPV	Oligofenilenvinileno.
OV	Oligovinilenos.
OTF	Oligotiofeno.
PA	Poliacetileno.
PCBM	6-fenil-6-C <sub>61</sub> -butirato de metilo
Pd	Paladio.
Pd-C	Paladio soportado sobre carbono.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	Acetato de paladio.
PDA	Polidiacetileno.

PDI	Perilen-3,4:9,10-bis(dicarboximida.
PIA	N-(2-etilhexil)-1,7-(3',5'-di- <i>t</i> -butilfenoxi)perilen-3,4-dicarboxianhídrido-9,10-dicarbonimida.
PMI	Perilen-3,4-dicarboximida.
PPA	Polipentaacetileno.
ppm	Partes por millón.
PPV	Poli( <i>p</i> -fenilenvinileno).
PTA	Politriacetileno.
Py•HBr <sub>3</sub>	Perbromuro de piridinio.
q	Señal cuádruple.
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece.
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de protón.
rpm	Revoluciones por minuto.
R <sub>q</sub>	Rugosidad calculada.
s	Señal simple.
S	Simmens.
sa	Señal ancha.
SC	Spin coating.
Sn <sub>i</sub>	Sustitución nucleofílica intramolecular.
t	Señal triple.
TCAQ	Tetracianoantraquinodimetano.
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio.
<i>t</i> -BuOK	<i>Tert</i> -Butóxido de potasio.
TCNQ	Tetracianoquinodimetano.
THF	Tetrahidrofurano.
THF-d <sub>8</sub>	Tetrahidrofurano deuterado.
TIPS	Triisopropilsilano.
TMEDA	Tetrametiletinéldiamina.
TMS	Trimetilsilano.
TOP	Tri- <i>o</i> -toluil fosfina.
TsOH	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico.
TTF	Tetratiofulvaleno.
Uv	Ultravioleta.
Uv-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-visible.
W	Watts.
Z	Isomería Zusammen (Juntos).
Zn	Zinc.

## SUMMARY.

The photosynthesis is a biological process, in which the sunlight is captured and stored by a series of events that convert the pure energy of light into the biochemical energy necessary for the life. Thus, photosynthesis literally means “synthesis with light” and is one of the events in the nature which has attracted the attention in the last years.

One of the phenomena which takes place in photosynthesis is the photoinduced electron transfer. The study and understanding of this phenomena has been useful in the development of many optoelectronic devices such as light emitting diodes, solar cells and transistors. The electron transfer has been the answer of numerous reaction mechanisms in organic and inorganic chemistry.

To achieve an approximation to photosynthesis phenomena, in recent years organic and inorganic compounds have been synthesized, which are capable of carrying out the electron transfer efficiently. In these systems, covalently linked molecules are capable of donating electrons and other molecules able of accept these electrons, forming the so-called donor-acceptor systems.

The architecture of the donor-acceptor systems has been extensively studied due to the numerous applications in electronic and optoelectronic devices. The exceptional structure of these systems has enabled that the optic and electrochemical properties can be finely tuning in a wide range, by the chemical modification of the donors or acceptor moieties and, therefore, the relation between structure and properties of these molecules can be understood. These advantages make of the donor-acceptor systems the ideal candidates in no-linear optics, to develop organic light emitting devices (OLED's), fluorescents sensors and, due to the capacity to transform light energy in electrical energy, in the developing photovoltaic devices.

Through the investigation of several donor-acceptor models, two important parameters have been recognized that determine the nature and kinetic of photophysical processes which have influence in obtaining long-lived charge separated states, these parameters are: the distance and orientation between the donor and acceptor moieties covalently linked. Controlling of these parameters has been achieved by the introduction of a new component between the donor and acceptor called molecular bridge, therefore this new systems are called donor-bridge-acceptor systems.

The discovery of a new allotropic carbon form so-called fullerene, and the develop of several methodologies to obtain functionalized fullerenes, has greatly revolutionized the design of these kind of donor-bridge-acceptor systems, since the photophysical and electron acceptor properties, as well as, the high stability of the fullerene C<sub>60</sub>, make it an ideal candidate in the design of artificial photosynthetic systems.

In the present work, we propose the synthesis and characterization of a new series of donor-bridge-acceptor, consisting of a  $\pi$ -extended pyrene as an electron donor moiety and fullerene C<sub>60</sub> as electron acceptor moiety, linked by four different bridges, twice of them derived from oligo(anthracenphenylenevinylene) (OAFV) derivate and the other two derived from oligo(phenylenevinylene) (OPV).



The oligo(anthracenophenylenevinylene) bridges derivatives were synthesized by Horner-Emmons-Wadsworth reaction, using 9-10-anthracenedicarboxaldehyde and diphosphonate as monomers, to obtain two bridges of different lengths. On the other hand, the oligo(phenylvinylene) bridges were obtained from the Mizoroki-Heck coupling reaction between styrylbenzaldehyde and a dibromate as monomeric units.

This research work consists of a description of the photosynthesis process, in order to continue with the description of donor-acceptor systems focusing, primarily, in the synthetic routes to obtain several photosensible systems. In chapter three the objectives of this work are presented, and, in the chapter four the material is described, reagents and equipment used to obtain and characterize each of the obtained compounds.

In chapter five it is describe the synthetic route to obtain the donor-bridge-acceptor systems, beginning with the obtaining of the OAPV's and OPV's bridges, and the donor electron system, to continue with the assembly of the OAPV and OPV bridges with the donor system and the synthesis of the acceptor system based on fullerene C<sub>60</sub>, and finally, the obtain of the donor-bridge type OAPV and OPV-acceptor systems.

In the following chapter six, describes the results obtained in the synthesis of donor-bridge-acceptor systems, to the optoelectronic properties, from the analysis of absorption-emission spectra to the elaboration of glass sported tin films, which show these compounds.

Finally, in the chapters seventh and eighth are showed the final conclusions reached and the bibliography respectively.

# 1. INTRODUCCIÓN.

La fotosíntesis es un proceso biológico en el cual la luz del sol es capturada y almacenada por una serie de eventos que convierten la energía pura de la luz en energía bioquímica necesaria para la vida. Así, fotosíntesis literalmente significa “*síntesis con la luz*” y es uno de los eventos en la naturaleza que ha despertado gran interés en los últimos años.

Uno de los fenómenos que se llevan a cabo en la fotosíntesis es la transferencia fotoinducida de electrones. El estudio y entendimiento de este fenómeno, ha sido de gran utilidad para el desarrollo de numerosos dispositivos opto-electrónicos como los diodos emisores de luz, celdas solares y transistores, además de ser el responsable de la explicación de numerosos mecanismos de reacción en química inorgánica y orgánica.

Para lograr una aproximación al fenómeno de la fotosíntesis, en los últimos años se han sintetizado compuestos orgánicos e inorgánicos capaces de llevar a cabo la transferencia de electrones de manera eficiente en estos sistemas se unen covalentemente moléculas capaces de donar electrones y otras moléculas capaces de aceptar estos electrones, constituyendo así los llamados sistemas donador-aceptor.

La arquitectura de los sistemas donador-aceptor ha sido extensamente estudiada debido a sus numerosas aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. La estructura única que poseen estos sistemas, permite que las propiedades ópticas y electroquímicas puedan ser modificadas y reguladas amplia y de una manera precisa, a través de la modificación química apropiada de los fragmentos donadores o aceptores, logrando de esta manera, que las relaciones entre la estructura y las propiedades de estas moléculas puedan ser mejor entendidas. Estas ventajas, hacen de los sistemas donador-aceptor candidatos ideales en óptica no lineal, en la elaboración de dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED's), sensores fluorescentes y, por la capacidad de transformar la energía luminosa en energía eléctrica, para la elaboración de celdas fotovoltaicas.

A través de la investigación de varios modelos de tipo Donador-Aceptor, se han reconocido dos parámetros importantes los cuales determinan la naturaleza y la cinética de los procesos fotofísicos que influyen en la obtención de estados de cargas separadas de larga duración, estos parámetros son: la distancia y orientación entre los donadores y aceptores covalentemente unidos. El control de estos dos parámetros, se ha logrado mediante la introducción de un nuevo componente entre el donador y el aceptor denominado puente molecular, creando así los denominados sistemas donador-puente-aceptor.

El diseño de sistemas donador-puente-aceptor ha evolucionado a partir del descubrimiento de una nueva forma alotrópica del carbono denominada fullereno. El desarrollo de numerosas metodologías para la obtención de una amplia variedad de derivados de fullereno, aunado a las propiedades aceptoras de electrones, fotofísicas, y su alta estabilidad, los hacen candidatos ideales en el diseño de sistemas fotosintéticos artificiales.

Con base en lo anterior nos propusimos realizar la síntesis y caracterización de una nueva serie

de sistemas donador-puente-aceptor, constituidos por un sistema  $\pi$ -extendido de pireno como unidad donadora de electrones y al fulereno  $C_{60}$  como unidad aceptora de electrones, unidos por cuatro diferentes puentes, dos de ellos derivados del oligo(antracenfenilenvinilenos) y los otros dos derivados del oligo(fenilenvinileno).

Los puentes derivados del oligo(antracenfenilenvinileno) fueron sintetizados a partir de una reacción de Horner-Emmons-Wadsworth utilizando el 9,10-antracendicarboxaldehído y el 2,5-dibutoxi-1,4-fenilendimetilfosfonato de tetraetilo como monómeros, obteniéndose así, dos puentes de diferente longitud. Por otro lado, los puentes derivados del oligo(fenilenvinileno) fueron sintetizados por medio de una reacción de acoplamiento de Mizoroki-Heck utilizando como unidades monoméricas el estirilbenzaldehído y el 1,4-dibromo-2,5-dibutóxibenceno.

Este trabajo de investigación está constituido de los antecedentes en donde se realiza una descripción del proceso de la fotosíntesis para luego continuar con la descripción de los sistemas donador-puente-aceptor enfocándose primordialmente a las rutas sintéticas seguidas para la obtención de diversos sistemas fotosensibles. En el capítulo tres se presentan los objetivos del presente trabajo, mientras que en el capítulo cuatro, se describe el material, los reactivos y los equipos utilizados para la obtención y caracterización de todos y cada uno de los productos obtenidos.

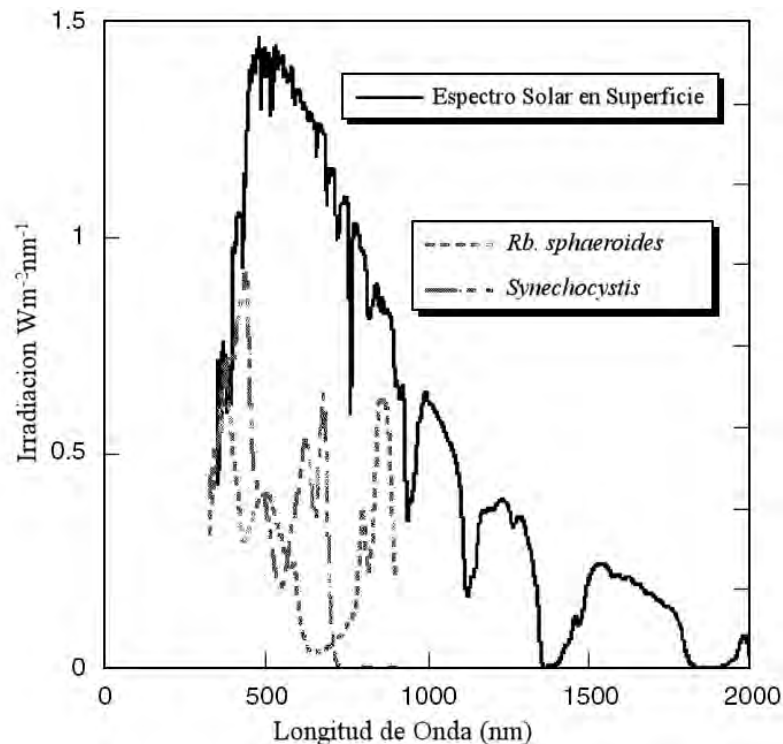
Posteriormente, en el capítulo quinto se describen las rutas sintéticas utilizadas para la obtención de los sistemas donador-puente-aceptor, comenzando por la obtención de los puentes tipo OAFV's y OPV's, así como del sistema donador de electrones, para continuar con el ensamble de los puentes tipo OAFV y OPV con el sistema donador y la obtención del sistema aceptor de fulereno  $C_{60}$ , concluyendo, finalmente con la obtención de los sistemas donador-puente tipo OAFV y OPV-aceptor.

En el capítulo sexto, se discuten los resultados obtenidos tanto de la síntesis de los sistemas donador-puente-aceptor, como de caracterización y las propiedades optoelectrónicas que presentan estos sistemas.

Finalmente, en los dos últimos capítulos, se presentarán las conclusiones finales a las que se llegaron, así como la bibliografía utilizada para la elaboración de este trabajo.

## 2. ANTECEDENTES.

El sol produce luz de un amplio espectro cuyos rangos van desde los rayos gama hasta las ondas de radio, siendo en las longitudes de ondas comprendidas entre la luz visible (400 a 700 nm) e infrarrojo cercano (IR; 700 a 1000 nm) las que participan y dirigen los procesos fotosintéticos en ciertos organismos (Figura 1). A la fecha no se conocen organismos que puedan utilizar la luz de longitudes de onda más allá de los 1000 nm (la cual corresponde al 30% de la radiación solar) para realizar la fotosíntesis. La luz infrarroja contiene muy poca energía en cada fotón, por lo que se necesitaría un gran número de estos fotones de baja energía para iniciar las reacciones químicas de la fotosíntesis, aunque esto es termodinámicamente posible se requeriría de un mecanismo molecular muy diferente al fotoquímico.



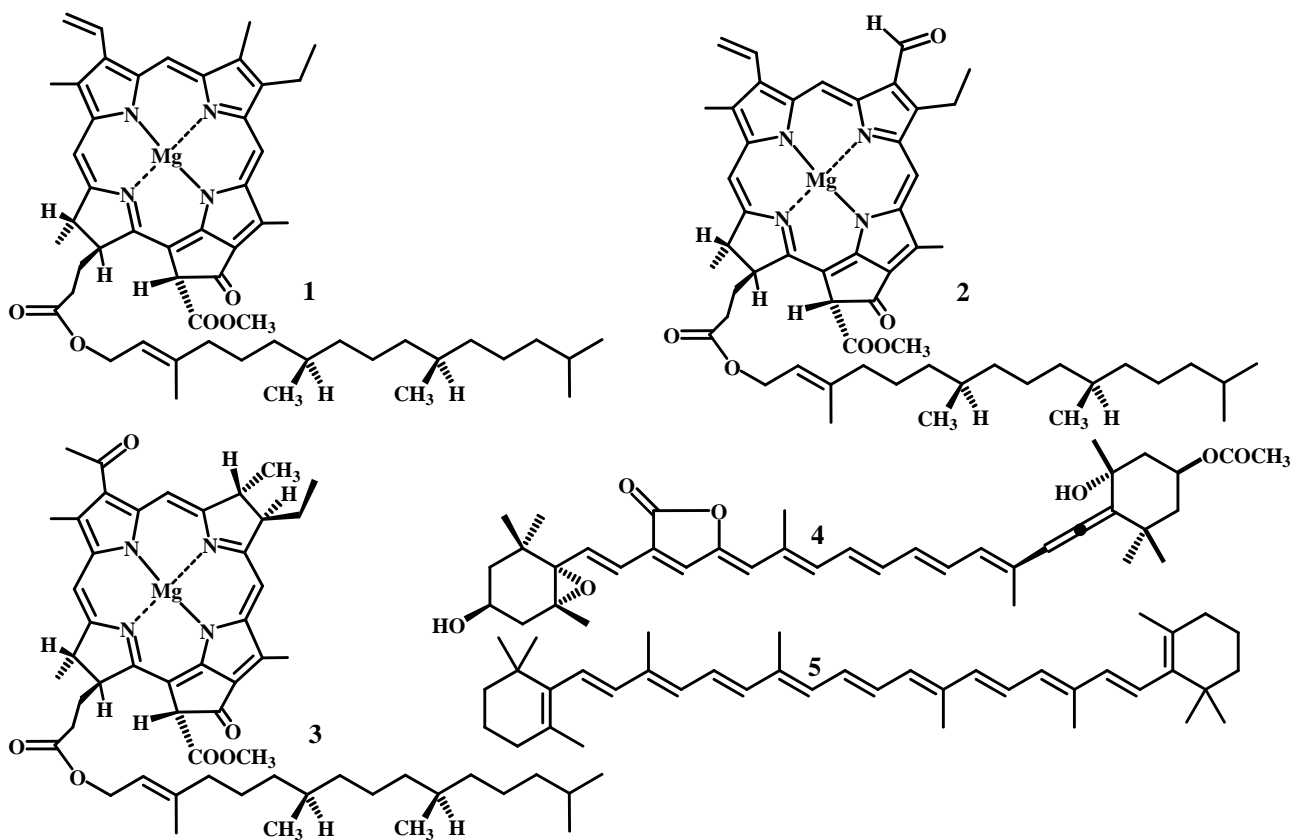
**Figura 1.** Espectro de irradiación solar en la superficie de la Tierra (línea sólida) y espectros de absorción dos organismos (líneas punteadas).

### 2.1. La Fotosíntesis en las Plantas.

La fotosíntesis es un proceso biológico en el cual la luz del sol es capturada y almacenada por una serie de eventos que convierten la energía pura de la luz en energía bioquímica necesaria para la vida.<sup>1</sup> Así, fotosíntesis literalmente significa “*síntesis con la luz*” y es un proceso por el cual la energía luminosa es capturada y almacenada por un organismo para, posteriormente, utilizarla para dirigir algunos procesos celulares.<sup>2</sup>

Para que la energía luminosa pueda ser almacenada inicialmente debe ser absorbida por compuestos (pigmentos) asociados al aparato fotosintético.<sup>2,3</sup> Diferentes tipos de organismos fotosintéticos contienen diferentes tipos de compuestos y todos contienen al menos uno de los muchos

tipos de compuestos del tipo clorofila<sup>2</sup> (como los mostrados en la Figura 2) por ejemplo, la clorofila *a* es el compuesto colector de luz principal en las plantas verdes, sin embargo, la clorofila *a* esta asistida por carotenoides y ficocianinas las cuales tienen absorción en la región visible cubriendo así el amplio espectro desde el rojo hasta el azul. Estos compuestos tienen la función de absorber la energía y transferirla a la clorofila *a*, la cual es el principal pigmento sensible a la luz.



**Figura 2.** Estructuras de compuestos fotosintéticos representativos: 1 Clorofila *a*, 2 Clorofila *b*, 3 bacterioclorofila *a*, 4. Peridinina, 5. β-Caroteno.

### 2.1.1. Los Pigmentos.

La estructura que tienen la mayoría de los pigmentos tipo clorofila (1, 2 y 3) es muy similar al de las porfirinas, pero con la diferencia que uno de sus anillos se encuentra reducido. También, el anillo denominado isocíclico se puede encontrar en todos los pigmentos tipo clorofila. Los cambios en la estructura de estos pigmentos, conlleva a cambios en la absorción, por ejemplo la reducción de uno o más de los anillos del macrociclo, reduce la simetría e incrementa la intensidad de absorción del pigmento en la región visible e infrarrojo cercano (Figura 1). Un ejemplo de esto lo presenta el compuesto 3, donde se tienen dos anillos reducidos, lo que desplaza el máximo de absorción todavía más hacia el rojo.<sup>2</sup>

En la mayoría de los casos de pigmentos tipo clorofila, el metal central del macrociclo es Mg aunque en algunas ocasiones puede ser diferente al Mg.<sup>1</sup> Los pigmentos tipo clorofila, presentes en todos los organismos fotosintéticos también pueden contener pigmentos de tipo carotenoides<sup>2</sup> (estructuras 4 y 5 figura 2) aunque también se han encontrado en muchos organismos no fotosintéticos.<sup>4</sup> Aunque existen cientos de pigmentos tipo carotenoide, la estructura general consiste en

una cadena extendida con un sistema tipo- $\pi$  completamente deslocalizado. También existen carotenoides los cuales contienen estructuras cíclicas al principio y/o al final de la cadena conjugada, la mayoría de carotenoides poseen átomos de oxígeno como parte de grupos hidroxilo o epóxidos.<sup>2</sup>

Estos pigmentos tienen diversas funciones, pero, la más importante es la de proveer una fotoprotección efectiva a los organismos, de una variedad de procesos indeseables que pueden ocurrir como pueden ser los estados electrónicos excitados de oxígeno singlete y triplete.<sup>1,2</sup> Otras dos funciones importantes de los carotenoides son las de funcionar como compuestos antena, absorbiendo la luz y transfiriéndola a las clorofilas, así como la de regular el flujo de energía en los sistemas fotosintéticos por un proceso llamado ciclo xantofílico.<sup>1,5</sup>

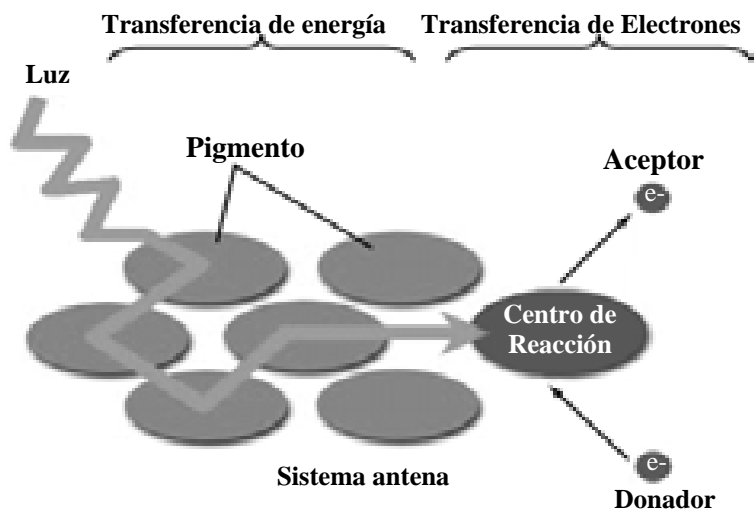
### 2.1.2. Almacenamiento de la Energía en Organismos Fotosintéticos.

El estudio de la fotosíntesis se puede dividir en cuatro fases distintas temporales, iniciando con la absorción del fotón hasta terminar con la producción de productos estables del carbono. Estas fases son:

1. Absorción de la luz y liberación de energía por el sistema antena.
2. Primera transferencia de electrones en el centro de reacción.
3. Estabilización de la energía por procesos secundarios.
4. Síntesis y exportación de productos estables.

### 2.1.3. Antenas y Procesos de Transferencia de Energía.

Todos los organismos fotosintéticos basados en clorofila, contienen un sistema antena colector de luz el cual está compuesto por los pigmentos. Estos sistemas tienen la función de absorber la luz y posteriormente liberar la energía hacia el centro de reacción en donde la fotoquímica tiene lugar como se muestra en la figura 3.<sup>5</sup>



**Figura 3.** Concepto esquemático del concepto de sistema antena y centro de reacción en el proceso de la fotosíntesis.

En la naturaleza existe una gran variedad de compuestos antena, muchos de los cuales tienen un poco o nada de relación estructural con otras en términos de proteínas estructurales o inclusive en la

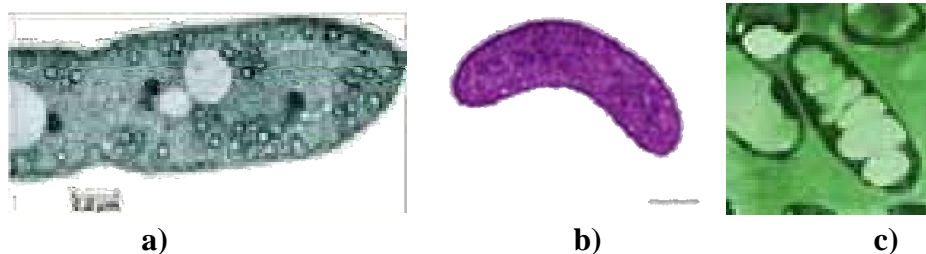
composición de los pigmentos. Esta amplia variedad de compuestos antena es el claro resultado de múltiples innovaciones producto de la evolución, a pesar de esto, los sistemas antenas pueden ser divididos en dos amplias categorías: compuestos antena de membranas integrales y compuestos antena de membranas periféricas.

Los sistemas antena incrementan enormemente la cantidad de energía que puede ser absorbida en comparación con un solo pigmento. Esto representa una ventaja porque la luz solar es una fuente de energía relativamente diluida. Incluso, de toda la luz solar disponible, cada clorofila solamente absorbe cerca de 10 fotones por segundo.<sup>1,2,5</sup>

### 2.1.4. La Fotosíntesis en las Bacterias.

Uno de los organismos en donde la conversión de la energía solar tiene mucho en común con las plantas verdes es en las bacterias púrpura. En ellas, este proceso es más simple y mejor entendido, consistiendo en un proceso cíclico carente de las complicaciones de dos fotosistemas y la oxidación del agua. Esta es la principal razón por la cual las bacterias púrpuras se han convertido como modelo para la biomimetización.<sup>6</sup>

Las bacterias púrpura (Figura 4) son organismos fototróficos no-oxigénicos, los cuales son extremadamente versátiles metabólicamente.<sup>7</sup> Estas bacterias pueden crecer fotoautotóricamente, fotoheterotóricamente, fermentativamente o por respiración aeróbica o anaeróbica. En la naturaleza, las bacterias púrpura se encuentran ampliamente distribuidas, especialmente en ambientes anaeróbicos como pozas para el tratamiento de aguas residuales.



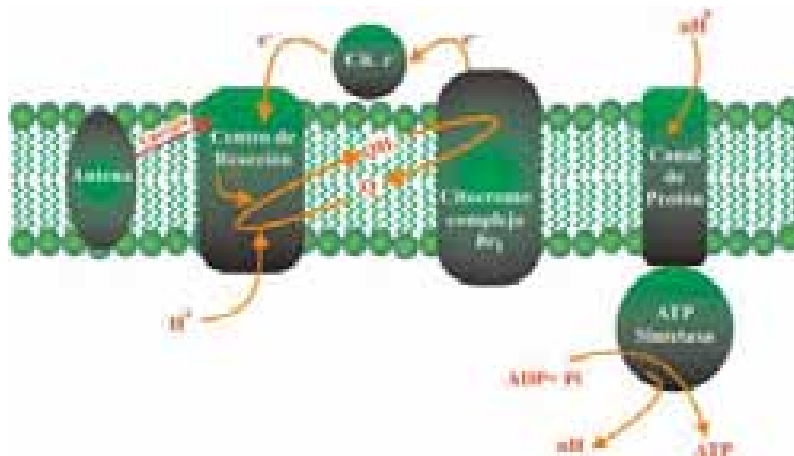
**Figura 4.** Fotografías de varias bacterias púrpuras. a) *Rhodobacter sphaeroides*. b) *Rhodospirillum rubrum*. c) *Rhodopseudomonas viridis*.

El nombre “púrpura” proviene del color encontrado en muchas de las especies las cuales son el resultado de la combinación de bacterioclorofilas y carotenoides. Las especies más representativas incluyen *Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodospirillum rubrum*, *Chromatium vinosum* y *Rhodopseudomonas viridis*. Algunas de estas no comparten el color púrpura como las *Rp. Viridis*, las cuales poseen un color verde como sugiere su nombre.<sup>1</sup>

La figura 5, muestra los pasos más relevantes de la fotosíntesis que llevan a cabo en estas bacterias. Estos pasos ocurren en y a través de la bicapa lipídica de la membrana y son mediados por las proteínas enlazadas a las membranas.<sup>2</sup>

Con el objetivo de reproducir el proceso fotosintético que ocurre en la naturaleza, un gran número de investigadores a nivel nacional e internacional han realizado la síntesis de compuestos

análogos y muchos que no tienen análogos a los existentes en la naturaleza con el objetivo de obtener respuesta igual o mayor a los procesos fotosintéticos antes mencionados.

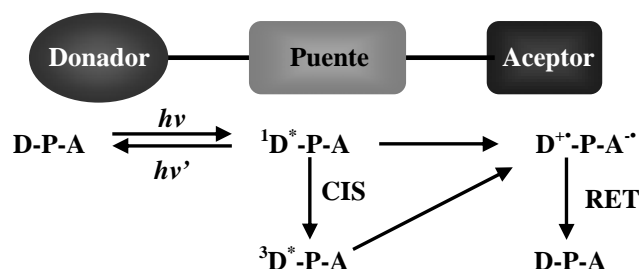


**Figura 5.** Membrana fotosintética bacteriana. Se puede observar la bicapa lipídica que contiene varias proteínas. La fotosíntesis comienza con la absorción de la luz por las antenas y culmina con la producción de ATP.

## 2.2. Los Sistemas Donador-Aceptor.

Como se mencionó anteriormente, los sistemas fotosintéticos están compuestos por sistemas colectores de luz los cuales dirigen la luz hacia el centro de reacción por medio de transferencias de energía<sup>8</sup> en donde la característica más remarcable de esta última es que la fotoexcitación conlleva a la separación de cargas con una alta eficiencia.<sup>9</sup>

Durante los últimos diez años, con los extraordinarios avances realizados en el campo de los materiales orgánicos,<sup>10</sup> se han sintetizado varios sistemas orgánicos modelo los cuales imitan los pasos de separación de cargas que ocurren en el centro de reacción de las bacterias,<sup>11</sup> a estos sistemas se les denomina Sistemas Donador-Aceptor. Un esquema simplificado de los procesos que ocurren en un sistema donador-aceptor cuando absorbe luz, se muestra en el esquema 1.



**Esquema 1.** Esquema de procesos que ocurren en un sistema donador-aceptor unidos por un puente. CIS: cruzamiento intersistema, RET: Regreso del electrón transferido.

En este caso, el grupo donador (D) se encuentra covalentemente unido a un grupo aceptor (A) a través de una unidad puente que puede ser rígida o flexible (P). La fotoexcitación, ya sea del donador o del aceptor, debiera resultar en un estado excitado el cual se le denomina estado localmente excitado (LE). Inmediatamente después ocurre la transferencia del electrón dando lugar al estado de cargas separadas. La estabilización del estado de cargas separadas para evitar el regreso del electrón transferido es de vital importancia para el uso de estos sistemas moleculares como dispositivos para la conversión de energía y aplicaciones relacionadas.<sup>12</sup>



La idea básica de un sistema donador-aceptor, es mover electrones desde un lado de una supermolécula al otro lado, de una manera tanto rápida y eficiente como sea posible, de tal forma que las cargas positivas y negativas se encuentren remotamente separadas. Sin embargo, es importante resaltar que el simple hecho de realizar moléculas largas no es la respuesta para solucionar el problema de la recombinación de las cargas y la cuidadosa selección de las unidades individuales que conforman al sistema donador-aceptor es esencial.<sup>13</sup>

Otro de los factores importantes a considerar en el diseño de sistemas donador-aceptor son los cromóforos utilizados, los cuales deberían retener algunas de sus características individuales, en primera, para su fácil caracterización y en segunda para preservar dos regiones distintas dentro del sistema. Al mismo tiempo debe existir un acoplamiento electrónico entre los cromóforos asegurando con esto una eficiente transferencia de la energía. Los sistemas deben ser capaces de absorber luz visible y ser estables hacia la fotodescomposición.<sup>8a</sup>

### 2.3. Moléculas Donadoras de Electrones.

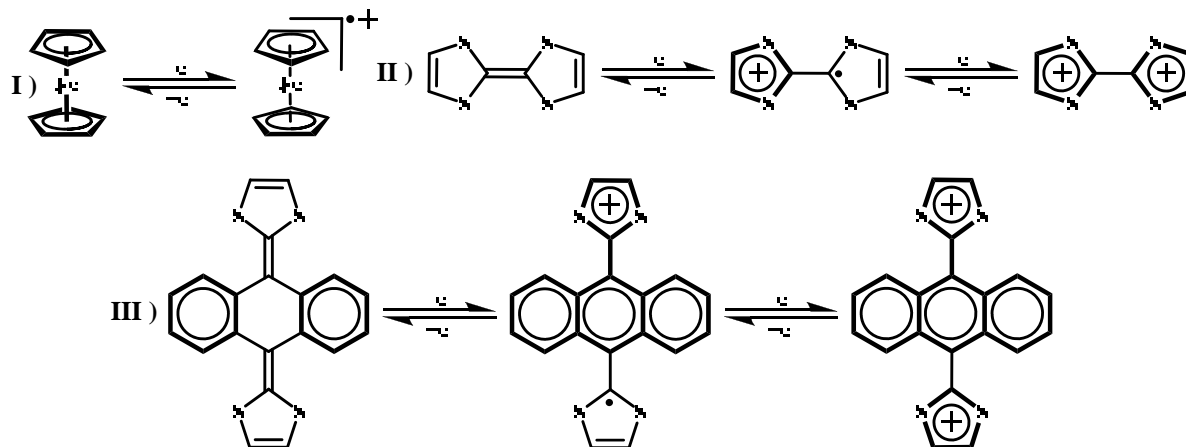
Generalmente, en los sistemas-donador-aceptor sintéticos se utilizan como moléculas donadoras a complejos metálicos, un ejemplo son los complejos con manganeso<sup>14</sup> que a menudo se utilizan como donadores finales para imitar la estructura y función de lo que se conoce como el centro envolvente de oxígeno en fotosíntesis. Complejos con rutenio también son atractivos como moléculas donadoras debido a que un gran número de complejos de rutenio muestran ser catalizadores para la oxidación del agua.<sup>14a,b,d,15</sup>

En 1970, se reportó la síntesis de una molécula orgánica la cual cumplía con los requerimientos de donar electrones sin ningún problema de descomposición, esta molécula fue el tetratiofulvaleno. El tetratiofulvaleno es una molécula compuesta de dos unidades de 1,3-ditiol unidos por una doble ligadura en la posición 2. A la fecha, el uso de compuestos orgánicos se ha extendido ampliamente, Así, un gran número de moléculas orgánicas se han utilizado como donadores de electrones primarios. La tirosina y sus derivados, por ejemplo, pueden donar un electrón para producir el radical tirosina más un protón.<sup>14a,b,c,16</sup> Otro ejemplo son los carotenoides, los cuales pueden jugar un papel muy importante como moléculas donadoras, cuando se unen al aceptor de electrones apropiado.<sup>17</sup> En general, el estado excitado de las moléculas donadoras en los sistemas donador-aceptor, deben cumplir los siguientes requerimientos:

1. Deben ser fácilmente generados, es decir, deben tener un alto rendimiento cuántico a la forma de estado excitado a partir del cual la transferencia de energía ocurre.
2. Deben ser lo suficientemente altos en energía tal que este pueda donar la energía al aceptor, y
3. Deben tener un tiempo de vida suficiente largo para que puedan donar la energía antes de decaer al estado basal.<sup>18</sup>

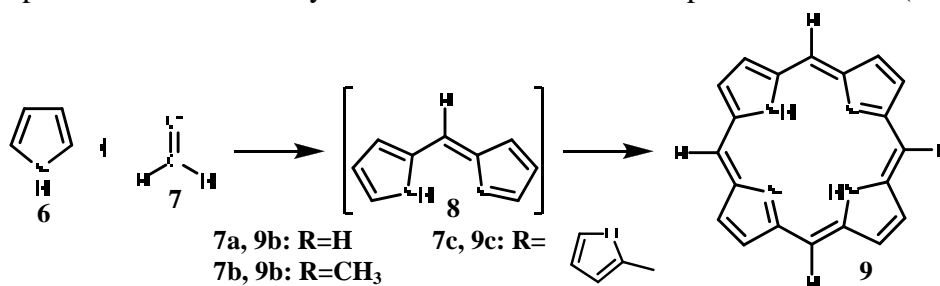
Otras consideraciones energéticas que se deben tener en cuenta están asociadas con la topología de las moléculas donadoras, ya que estas controlan las energías de los estados basales y los estados excitados. Fragmentos donadores como anilinas y ferroceno, muestran estructuras aromáticas en sus estados basales,<sup>19</sup> ésta deslocalización aromática del núcleo podría ayudar a estabilizar al radical catión formado, generando con esto estados de cargas separadas con un tiempo de vida mucho mayor. Sin embargo, para moléculas cuyos estados basales son aromáticos, la oxidación con un electrón dará

como resultado, una pérdida parcial de su estabilización por resonancia aromática (caso I de la figura 6), esta pérdida de la aromaticidad conllevaría a un estado de alta energía. Por el otro lado, la ganancia de aromaticidad asociada con la reacción reversa (es decir, el proceso de recombinación de la carga), provee una fuerza directora para la desestabilización de la especie oxidada, provocando una aceleración en el proceso de recombinación de la carga en el estado de cargas separadas  $D^+-P-A^{\cdot-}$ . Para evitar este problema, se han propuesto sistemas donador aceptor en las que el fragmento donador unido al aceptor, gane aromaticidad, en lugar de perderla, cuando se forme el estado de cargas separadas como se observa en la figura 6 en los casos II y III.<sup>20</sup>



**Figura 6.** Concepto de ganancia de aromaticidad. **I)** Pérdida de aromaticidad por ganancia de un electrón. **II)** Ganancia de aromaticidad en uno y dos procesos oxidativos. **III)** Ganancia de aromaticidad y planaridad en uno y dos procesos oxidativos.

Como es de esperarse, las moléculas donadoras por excelencia son las porfirinas ya sean naturales o sintéticas, por esta razón, a la fecha se han desarrollado numerosas metodologías para la síntesis de una gran cantidad de porfirinas sintéticas. Uno de los primeros métodos para la obtención de porfirinas, fue el reportado por Rothmund,<sup>21</sup> en donde se parte del pirrol **6** y lo hacen reaccionar con diversos aldehídos como formaldehído (**7a**), acetaldehído (**7b**) y furaldehído (**7c**) obteniendo así el intermediario **8** para finalmente ciclar y obtener de esta manera las porfirinas **9a-9c** (Esquema 2).

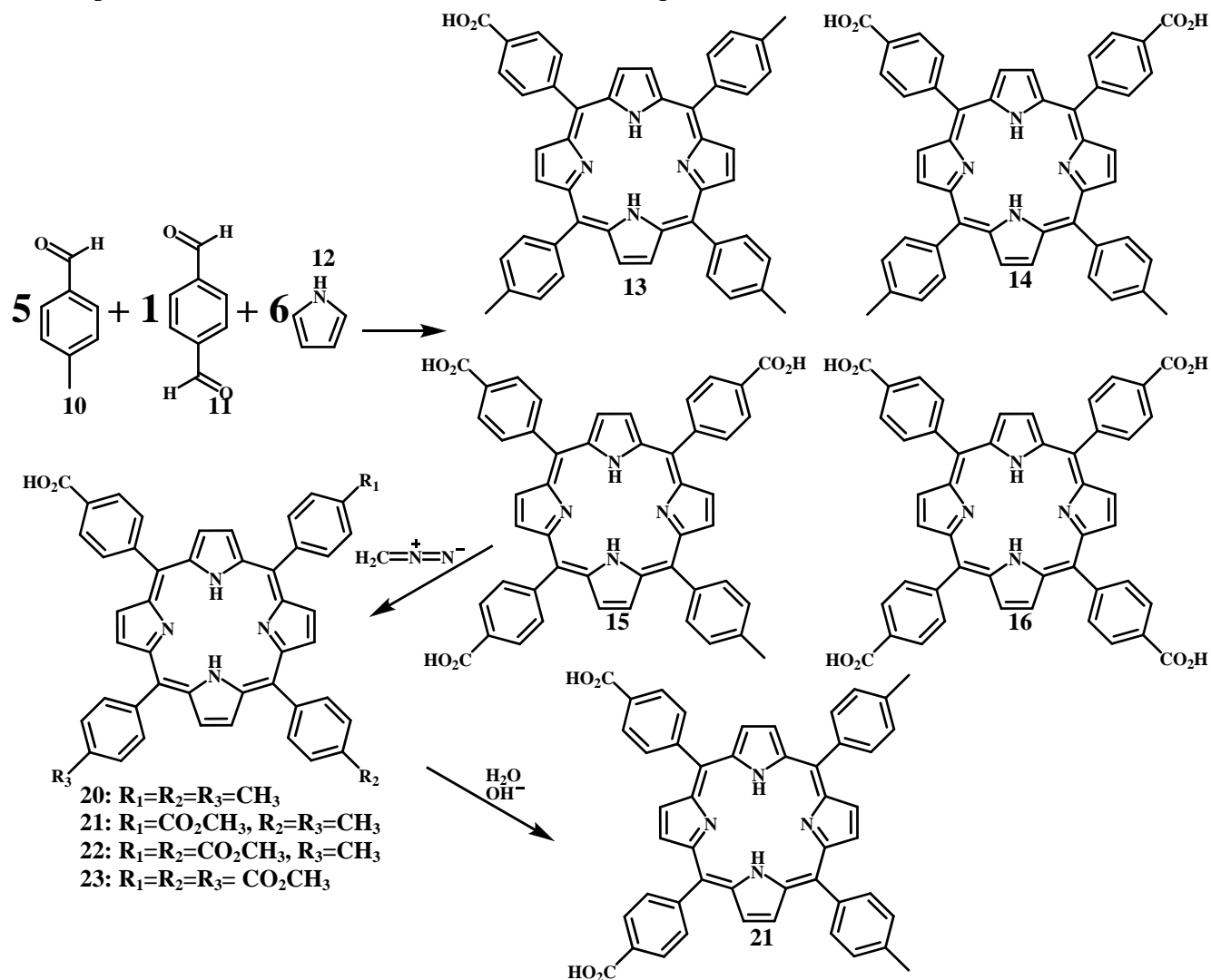


**Esquema 2.** Metodología de síntesis para la obtención de porfirinas desarrollada por Rothmund.

Alder y colaboradores<sup>22</sup> presentaron una modificación a la metodología anterior para la obtención de porfirinas. Ellos observaron que la adición de ácido propiónico en el medio de reacción, permitía la obtención de una amplia variedad de porfirinas, en especial aquellas derivadas de aldehídos aromáticos como el *p*-clorobenzaldehído, de una manera rápida y limpia, convirtiendo a esta metodología en la técnica general para la obtención de porfirinas.

Kong y Loach<sup>23</sup> reportaron la síntesis de derivados de porfirinas las cuales utilizaron como moléculas donadoras, uniéndolas a quinonas para obtener sistemas porfirina-aceptor. Estos derivados

de porfirinas fueron sintetizados a través de una reacción de condensación entre los aldehídos *p*-toluenaldehído (**10**) y *p*-carboxibenzaldehído (**11**) en una proporción 5:1 y 6 equivalentes de pirrol (**12**) como se muestra en el esquema 2. Esto trajo como resultado, la obtención de una mezcla del mono, di, tri y tetra-(4-carboxifenil)-tri-*p*-toluil porfirina (**13-16**). La purificación de cada uno de estos compuestos se llevó a cabo mediante la obtención de la forma metil éster tratando la mezcla de reacción del diazometano obteniéndose en un 4.2% de rendimiento la 5-(4-carbometoxifenil)-10,15,20-tri-*p*-toluil porfirina (**20**). La hidrólisis, catalizada por base, de la porfirina **20**, dio como producto la carboxiporfirina libre **21** en un 90% de rendimiento (Esquema 3).

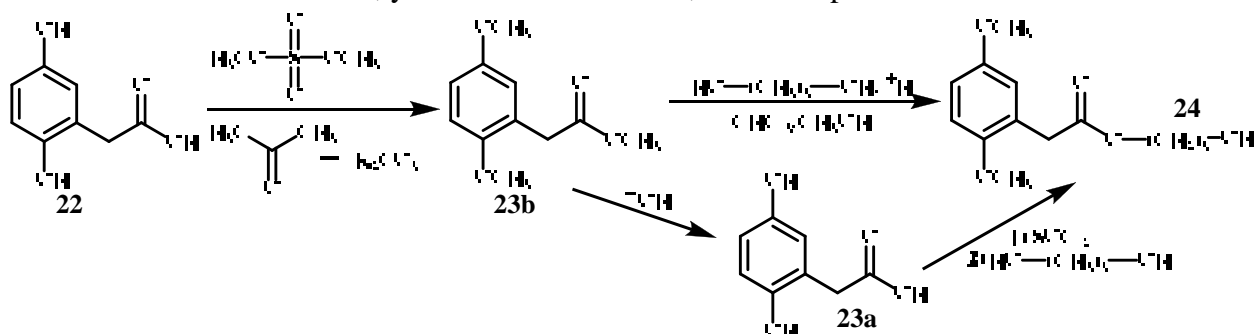


Esquema 3. Ruta sintética para la obtención del sistema porfirina-quinona **21**.

Una vez sintetizada la porfirina **21**, se realizó la síntesis del fragmento aceptor (Esquema 4) el cual es constituido por la quinona. Para ello se comenzó a partir del ácido 2,5-dihidroxi fenilacético **22**, el cual también es llamado ácido homogéntico.

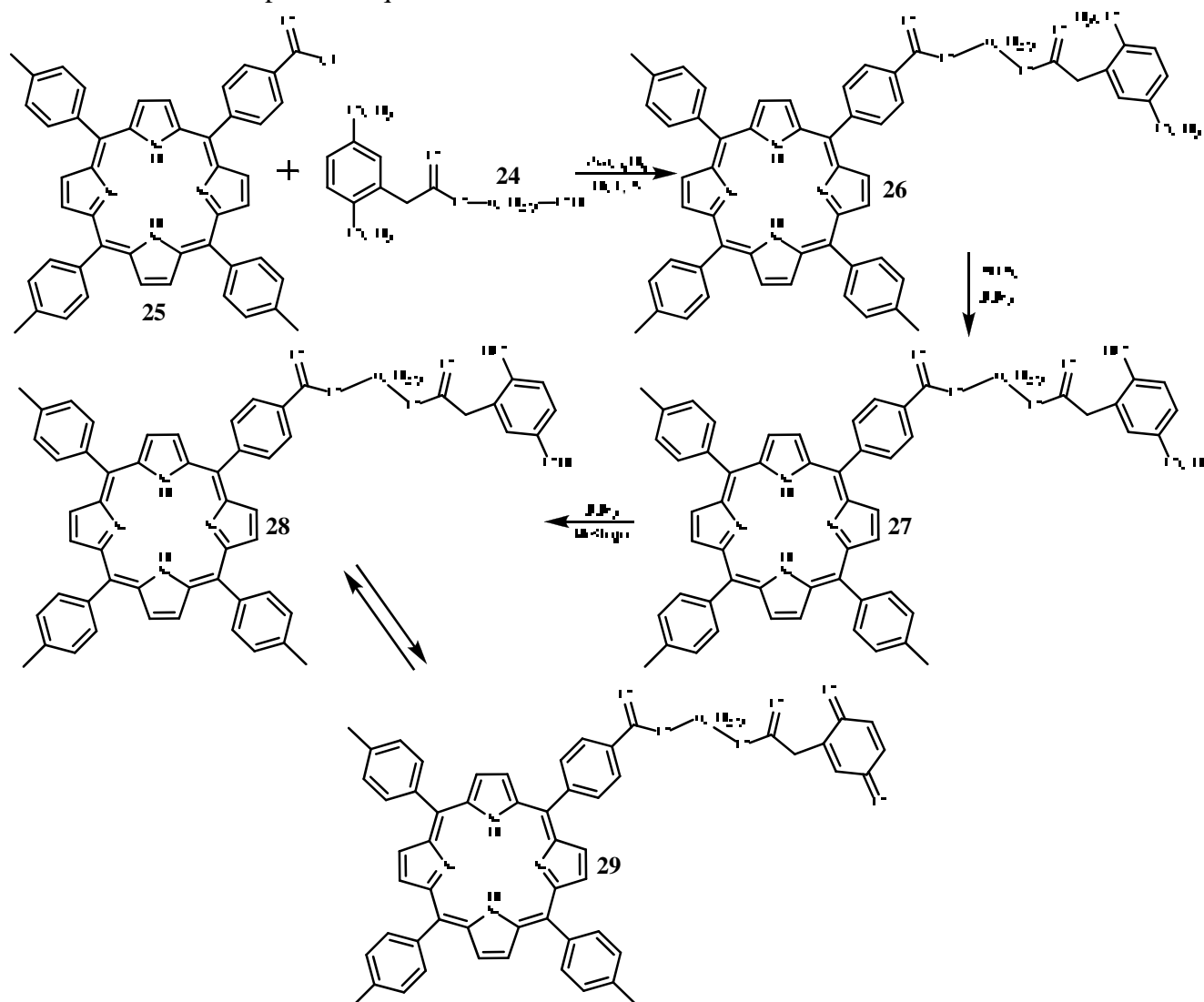
Dada la inestabilidad del grupo funcional hidroquinona durante el transcurso de las reacciones, los grupos hidroxilo fueron protegidos por la conversión a sus éteres metílicos (**23a** y **23b**). La extensión de la cadena lateral a partir de la dimetoxihidroquinona **23a** comenzó con la activación del éster con cloruro de tionilo seguida de una condensación con el 1,3 propanodiol, obteniendo el compuesto **24**. Alternamente la *trans*-esterificación del compuesto **23b** con el mismo diol bajo

condiciones ácidas dio también, y en altos rendimientos, el mismo producto **24**.



Esquema 4. Ruta sintética para la obtención del sistema aceptor **24**.

Finalmente, una vez obtenidos los sistemas donador y aceptor, se realizó el ensamble para la obtención del sistema porfirina-quinona **29**.

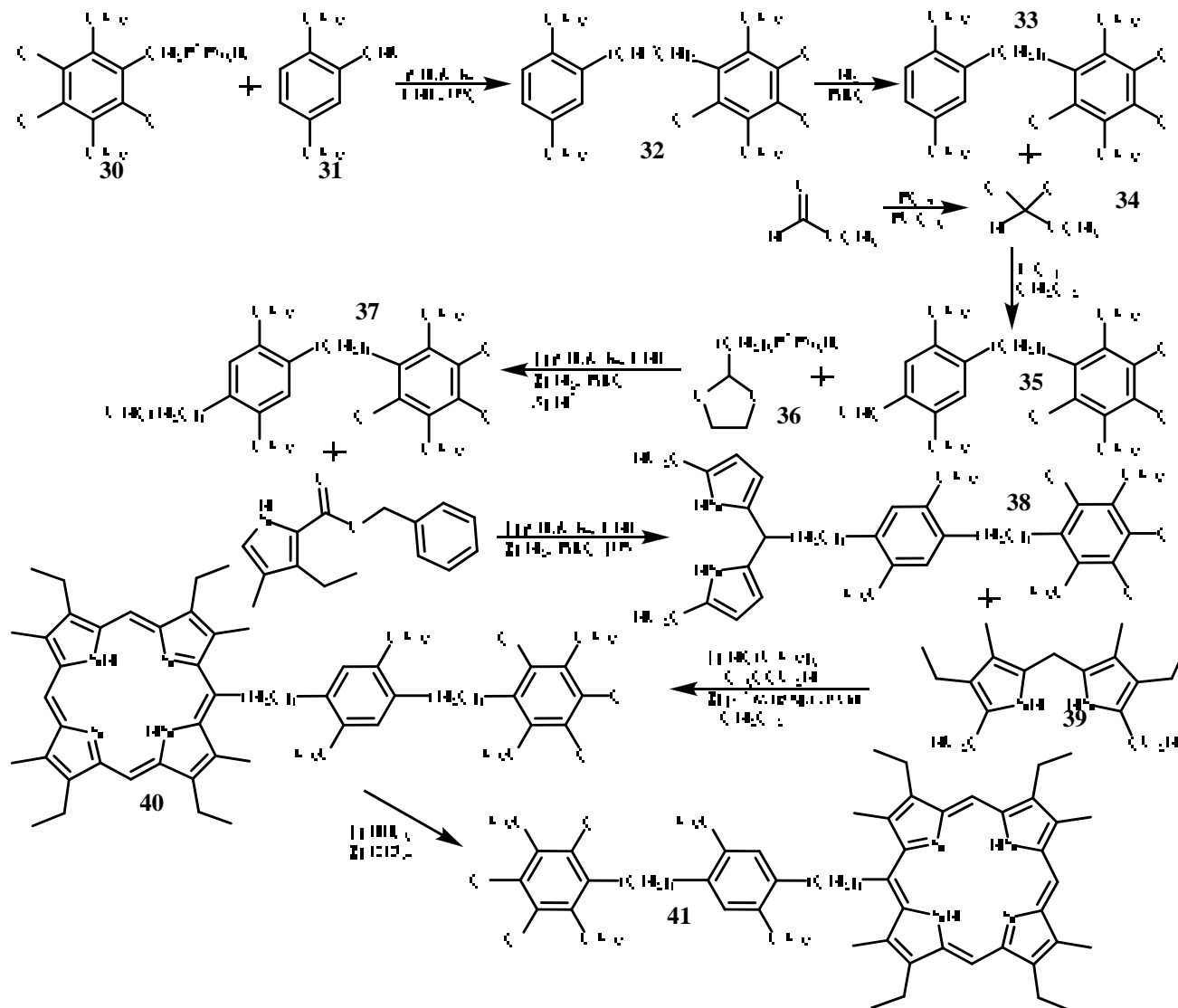


Esquema 5. Ruta de síntesis para la obtención del sistema porfirina-quinona **29**.

Para ello, como primer paso, se realizó la activación de la porfirina **21** con cloruro de tionilo para obtener el cloruro de acilo **25** el cual se hace reaccionar con un exceso del  $\gamma$ -hidroxipropil 2,5-dimetoxifenilacetato **24** a través de un tratamiento con ácido clorhídrico obtenido así el producto de la condensación **26** (5-(*p*-benzoiloxopropil 2,5-dimetoxifenilacetato)-10, 15, 20-tri(*p*-toluil)porfirina) en

aproximadamente un 65% de rendimiento (Esquema 5). La función quinona del compuesto **27** fue recuperada después de la demetilación utilizando tribromuro de boro en cloruro de metileno, sin embargo solo se observó el monometil éter **27**. La completa demetilación (**28**) se observó dejando a reflujo la mezcla de reacción aislando el sistema porfirina-quinona **29** en buenos rendimientos.

Porfirinas con dobles quinonas fueron obtenidas por Mataga y colaboradores<sup>24</sup> a través de una reacción de Wittig entre el bromuro de fosfonio **30** y el compuesto **31**, obteniendo el butadieno **32** el cual fue convertido a **33**, por una hidrogenación con Pd/carbono como se muestra en el esquema 6.



Esquema 6. Metodología sintética para la obtención de la triada **41** sintetizada por Mataga.

A través de una reacción de Rieche, llevada a cabo con el diclorometil metil éter **34** y tetracloruro de titanio en diclorometano a temperatura ambiente, se obtuvo el aldehído **35** en un 74% de rendimiento. La condensación de **35** con la sal de fosfonio **36** seguida de la hidrogenación con Pd soportado sobre carbono, y la desprotección en medio ácido dio el compuesto **37** en un 71% de rendimiento. Este aldehído **37** fue condensado con el bencil 3-etil-4-metilpirrol en presencia de *p*-TsOH e hidrogenado catalíticamente con Pd-C al 10% dando como resultado el dipirrol **38** en un 85% de rendimiento. La condensación de este dipirrol con el 4,4'-dietil-5,5'-diformal-3,3'-dimetil-2,2'-metileno-bis(pirrol) (**39**) bajo las condiciones la reacción de Collman<sup>25</sup> dando como resultado la porfirina **40** la cual se desmetila con BBr<sub>3</sub> y se oxida con DDQ para obtener, finalmente, la porfirina **41**.

Estos derivados de las porfirinas presentaron propiedades optoelectrónicas muy interesantes, sin embargo, también existen otras moléculas orgánicas policíclicas las cuales han sido sintetizadas y presentan propiedades optoelectrónicas muy interesantes, una de ellas son el perileno y sus derivados. El perileno es una molécula aromática policíclica, la cual despliega una fluorescencia azul con un máximo de absorción en 434 nm. Esta molécula es ampliamente conocida por sus propiedades donadoras, que ha sido extensamente utilizada, por más de 30 años, en la preparación de conductores y semiconductores moleculares.<sup>26</sup> Así, derivados de perilenos como los perilen-3,4-dicarboxiimidas (PMI) **42** y perilen-3,4:9,10-bis(dicarboxiimidas) (PDI) **43** (Figura 7), son especialmente interesantes debido a que estos muestran una estabilidad química y fotoquímica excepcional.<sup>27</sup>



Figura 7. Estructuras del perilen-3,4-dicarboximida **42** (PMI) y perilen-3,4:9,10-bis(dicarboxiimidas) **43** (PDI).

Otras moléculas policíclicas que funcionan como moléculas donadoras de electrones son compuestos análogos al pireno y perileno donde se reemplazan dobles enlaces C=C por azufre. La incorporación de heteroátomos (Figura 8) en este tipo de estructuras, es de gran interés debido a que los compuestos heteroaromáticos usualmente tienen menores potenciales de ionización que los aromáticos hidrocarbonados, además de que el heteroátomo puede inducir una alta polarización en la molécula y, por ende incrementar las interacciones intermoleculares. Estas nuevas propiedades pudieran aumentar ampliamente su potencial aplicación en materiales conductores.<sup>28</sup>

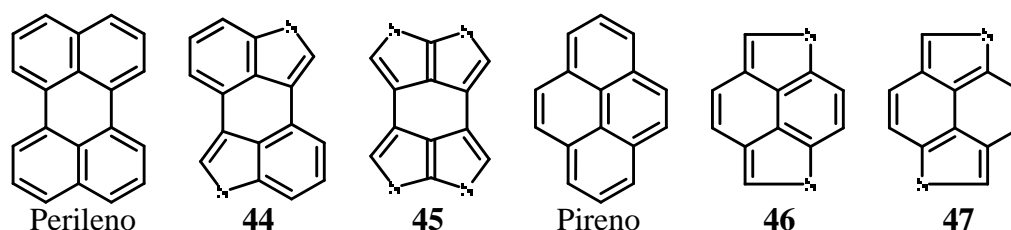
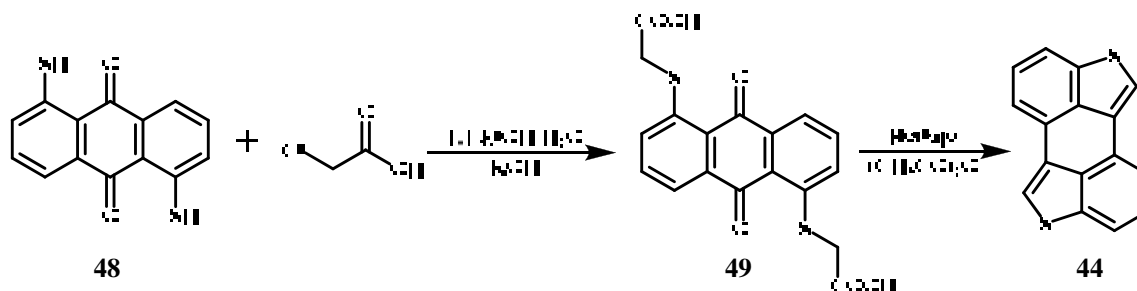


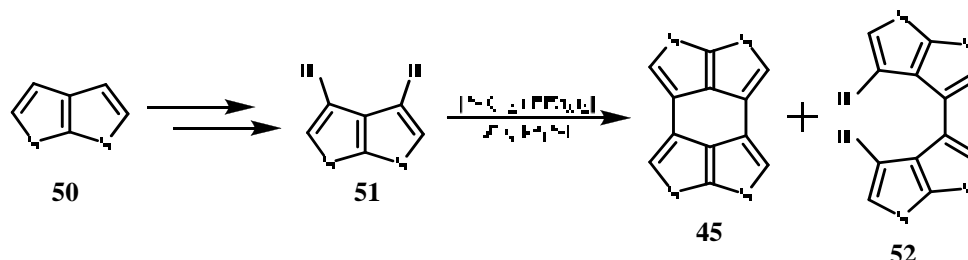
Figura 8. Análogos heterocíclicos isoelectrónicos al perileno y pireno sintetizados por Wudl y Ogura.

El primer reporte de un análogo heterocíclico isoelectrónico del perileno fue realizado por Wudl<sup>29</sup> en 1979, con la síntesis del 3,4:3',4'-Bibenzo[b]tiofeno **44** el cual pudo ser obtenido fácilmente a partir de la 1,5-dimercaptoantraquinona **48**, la cual se hace reaccionar con ácido cloroacético en medio básico para obtener la 1,5-bis(ácido tioacetil) antraquinona **49** para después reflujarlo con anhídrido acético obteniendo así el compuesto **44** (Esquema 7). Esta metodología es una modificación del procedimiento de Gattermann.<sup>30</sup>



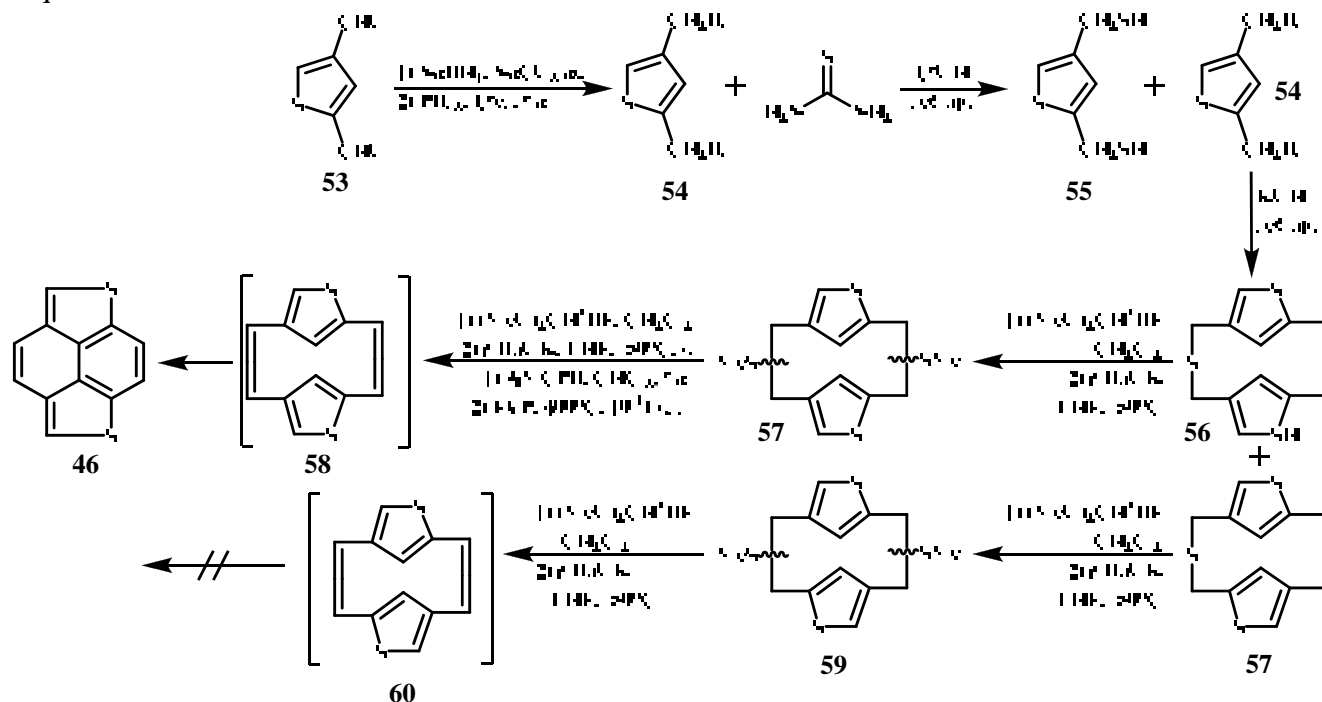
Esquema 7. Ruta sintética para la obtención del análogo heterocíclico del perileno **44**.

En 1989 Ogura y colaboradores<sup>31</sup> desarrollaron una metodología para la obtención de otra estructura análoga al perileno **45** a partir del ditiofeno **50** (Esquema 8) para obtener el 3,4-dibromotieno [2,3-*b*]tiofeno **51**. El tratamiento convencional de **51** con cantidades catalíticas de cloruro de bis (trifenilfosfonato) níquel (II), un exceso de Zn activado y yoduro de tetraetilamonio bajo reflujo de benceno, dio como único producto el 4,4'-dibromo-3,3'-bis(tieno[2,3-*b*])tiofeno **52** en un rendimiento del 28%. Sin embargo, el incremento de zinc reactivo resultó en la formación del derivado de perileno **45** en forma de cristales café pálido y con un rendimiento mayor al 14%.



Esquema 8. Ruta sintética para obtener el derivado de perileno **45**.

En el mismo año y posteriormente en 1992, Ogura y colaboradores reportaron también la síntesis de los nafto[1,8-*bc*:4,5-*b'c'*]ditiofenos **46** y **47** (Figura 8), los cuales son derivados del pireno. La ruta sintética seguida por Ogura para la obtención de estos dos derivados de pireno, se muestra en el esquema 9.

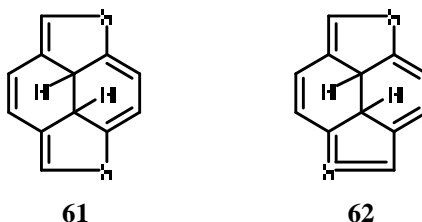


Esquema 9. Ruta sintética para la obtención del análogo heterocíclico de pireno **46**.

La síntesis comienza a partir de la obtención del 2,4-diformiltiofeno **53**, el cual fue reducido y bromado al 2,4-bis(bromometil)tiofeno **54** para luego obtener el 2,4-bis(mercaptopetil)tiofeno **55**. Una reacción de acoplamiento entre **54** y **55** en etanol conteniendo hidruro de potasio en alta dilución produjo la mezcla 1:1 de los dos isómeros del 2,10-ditia[3.3](2,4)tiofenofanos **56** y **57** en un 67% de rendimiento, sus estructuras fueron confirmadas por cristalografía de rayos X. El ditia[3.3]metaciclofano **56** fue metilado con tetrafluoroborato de dimetoxicarbano (reactivo de Borch), y la sal de bisulfonio resultante fue tratada con *t*-butóxido de potasio en THF para obtener el compuesto **57** como una mezcla isomérica en un rendimiento del 42%. El producto del rearrreglo de Stevens **57**,

fue tratado con el reactivo de Borch seguido de una eliminación de Hofmann inducida por *t*-butóxido de potasio para, finalmente, dar el heteroareno **46** en un 5.6% de rendimiento.

Un tratamiento alternativo del compuesto **57** con ácido metacloroperbenzóico (AMCPB) seguido por la pirólisis flash a 400°C, en vacío y a una presión de 10<sup>-4</sup> Torr del sulfóxido resultante, dio también como producto al compuesto **46** en 12% de rendimiento. Así, la conversión de **57** al compuesto **46** involucra la formación inicial del [2.2](2,4)tiofeno fano-1,8-dieno (**58**) el cual experimenta una tautomerización espontánea para obtener el compuesto **61** (Figura 9) el cual se deshidrogena al compuesto **46**. Por otro lado, una reacción de tipo rearrreglo de Stevens con el isómero ditia[3.3]tiofenofano **57** dio como producto **59** en un 43%, sin embargo, la subsecuente eliminación de Hoffman de **59** conllevó a la formación de otro [2.2](2,4) tiofenofano-1,8-dieno (**60**) en un rendimiento del 9.1% el cual se descompuso cuando se llevó a cabo la reacción de eliminación del sulfóxido.



**Figura 9.** Intermediarios de reacción para la obtención de los análogos al pireno **46**, **47**.

En contraste con la conversión del compuesto **58** a **46**, la conversión del compuesto a **60** al compuesto **47** no se produjo, a pesar de haber sido tratado con oxígeno o yodo y con luz ultravioleta. Esto puede deberse a que en la última conversión debe estar involucrado el intermediario **62**, el cual es altamente inestable debido a que contiene un sulfuro hipervalente.

Otro compuesto policíclico que también presenta propiedades optoelectrónicas interesantes es el pireno y dado que este está integrado en el presente trabajo de investigación como molécula donadora de electrones, se describirá con mayor detalle.

## 2.4. El Pireno.

El pireno es un hidrocarburo tetracíclico el cual está compuesto por cuatro anillos aromáticos fusionados. De acuerdo con el análisis de la geometría el grupo puntual del pireno de D<sub>2h</sub>.<sup>32</sup> Una importante característica del pireno es el poseer una fuerte absorción en el espectro UV-Vis entre 310 y 340 nm, además de un espectro de emisión entre 360 a 380 nm.<sup>33</sup> El hecho de que en el estado basal el pireno sea una estructura plana indica que contiene una característica aromática con una fuerte energía de deslocalización electrónica  $\pi$  este sistema extendido de electrones  $\pi$  hace del pireno una molécula atractiva para su empleo en sistemas donador-aceptor como un excelente electrodonador.<sup>34</sup>

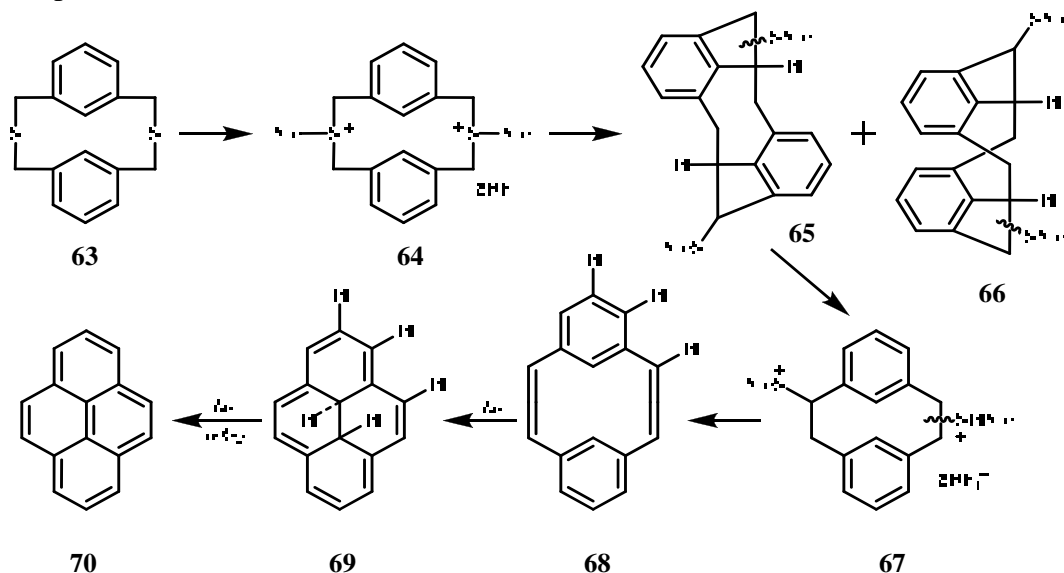
Otra de las ventajas que tiene el pireno es su largo tiempo de vida de su fluorescencia (cerca de 450 ns en ciclohexano<sup>35</sup>), esto ha permitido monitorear los procesos de apagamiento en escalas de tiempo de 100 ns.

Gracias a sus propiedades fluorescentes, el pireno ha sido utilizado ampliamente como un grupo cromofórico en la química de quimiosensores pareja redox en sistemas de transferencia de carga tanto biológicos<sup>36</sup> como artificiales<sup>37</sup>. También representa una versátil unidad colectora de luz para el diseño



de sistemas supramoleculares con características fotoactivas.<sup>38</sup> Esto es debido a que su fotofísica y características fluorescentes se encuentran bien documentadas tanto experimentalmente como teóricamente, además, existe una amplia disponibilidad de derivados los cuales pudieran resultar apropiados para su incorporación en diversos sistemas.<sup>32</sup>

Una ruta sintética muy ingeniosa para la obtención del pireno fue presentada por Mitchell y Boekelheide<sup>39</sup> en 1970 (Esquema 10). Este método, involucrando la transformación de una unión sulfuro a un doble enlace carbono-carbono, permite la síntesis de [2.2]-metaciclofano-1,9-dienos bajo condiciones de reacción muy suaves y cuidadosamente controladas, el cual rápidamente se puede transformar la pireno con buenos rendimientos.

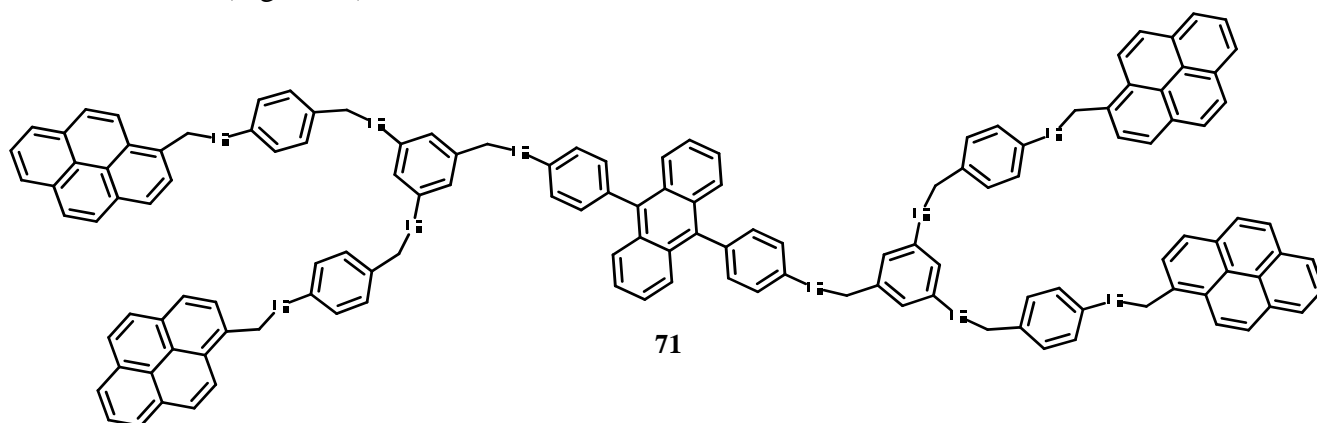


Esquema 10. Ruta de síntesis para obtención del pireno realizada por Mitchel y Boekelheide.

Así, la ruta sintética comienza con la obtención del 2,11-ditia[3.3]metaciclofano **63** el cual se obtuvo con un 48% de rendimiento a partir de la reacción del bromuro de *m*-xileno y sulfuro de sodio. El tratamiento de **63** con fluoroborato de dimetoxicarbonio dio la correspondiente sal de sulfonio **64** en rendimiento cuantitativos y en forma de cristales blancos. El rearrreglo de Stevens de **64** se llevó a cabo en 5 min utilizando *t*-butóxido de potasio en tetrahidrofurano dando como productos los isómeros *trans* y *cis* **65** y **66** en una relación 1:4 y con un rendimiento total del 93%. La mezcla del isómero *trans* (**65**) fue rápidamente separada de la mezcla del isómero *cis* (**66**) por cromatografía sobre sílica gel. La metilación de la mezcla *trans* (**65**) con el fluoroborato de dimetoxicarbonio en cloruro de metileno a -30°C se llevó a cabo con un rendimiento cuantitativo obteniéndose la sal de fosfónio **67**. El tratamiento de esta sal con *t*-butóxido de potasio en tetrahidrofurano a 0°C efectuó la eliminación del sulfuro de dimetilo. La fracción neutra hidrocarbonada de esta reacción dio como resultado una mezcla de pireno (**70**) y el [2.2]metaciclofano-1,9-dieno **68**. La cuidadosa cromatografía en sílica de esta mezcla dio al [2.2]metaciclofano-1,9-dieno **68** en un 35% de rendimiento como cristales incoloros. El aislamiento de **68** es de gran importancia por el hecho de que todos los 8,16-dialquil[2.2]metaciclofano-1,9-dienos experimentan tautomerización de valencia espontánea a temperatura ambiente para dar los correspondientes *trans*-15,16-dialquildihidropirenos. Sin embargo, el compuesto **68** es estable indefinidamente a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno (Esquema 10). Cuando el compuesto **68** se sella bajo alto vacío se disuelve en ciclohexano desgasificado y se irradia con luz a 2537 nm, la solución rápidamente se torna verde oscuro. Obteniéndose una mezcla del *trans*-15,16-dihidropireno

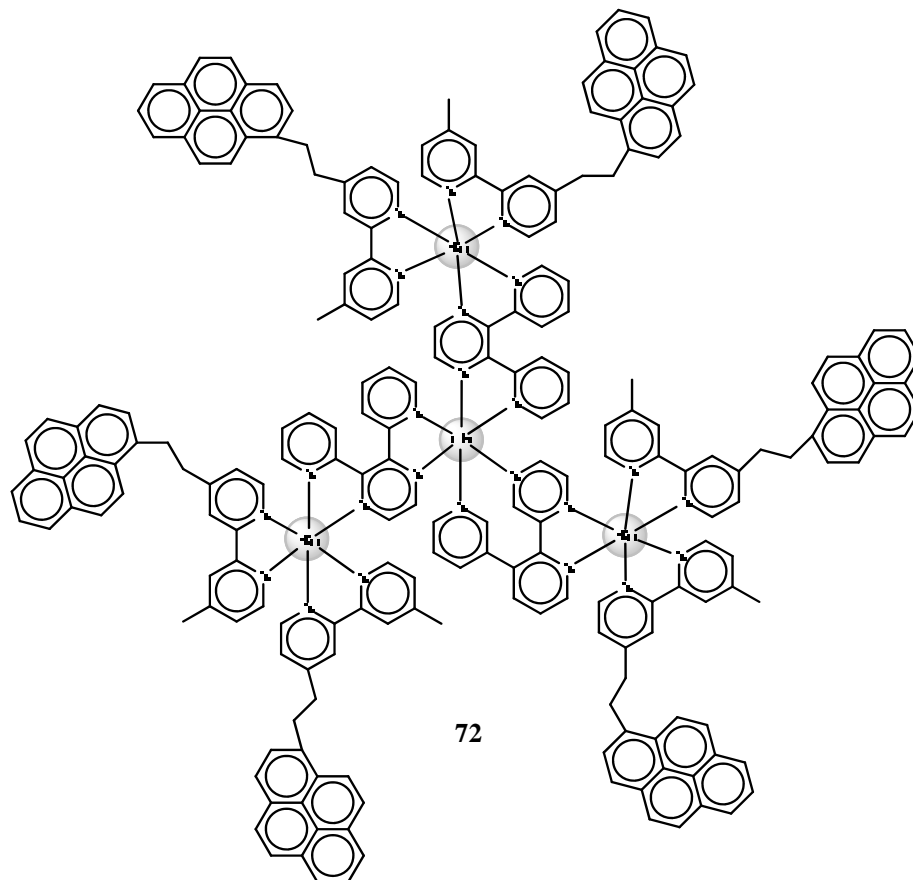
**69** y el pireno **70**. El compuesto **69** cuando se expone a luz o en presencia de oxígeno, rápidamente da en una forma limpia el pireno **70**.

A la fecha el pireno se ha utilizado para la síntesis de una amplia variedad de derivados.<sup>32</sup> Un ejemplo de esto es el dendrímero **71** sintetizado por Kobayashi y colaboradores<sup>40</sup> quienes sintetizaron un nuevo dendrímero fluorescente usando como molécula núcleo difenilantraceno y grupos pirenilos como dendrones (Figura 10).



**Figura 10.** Dendrímero compuesto de un núcleo de difenilantraceno y unidades pirenilo en la periferia.

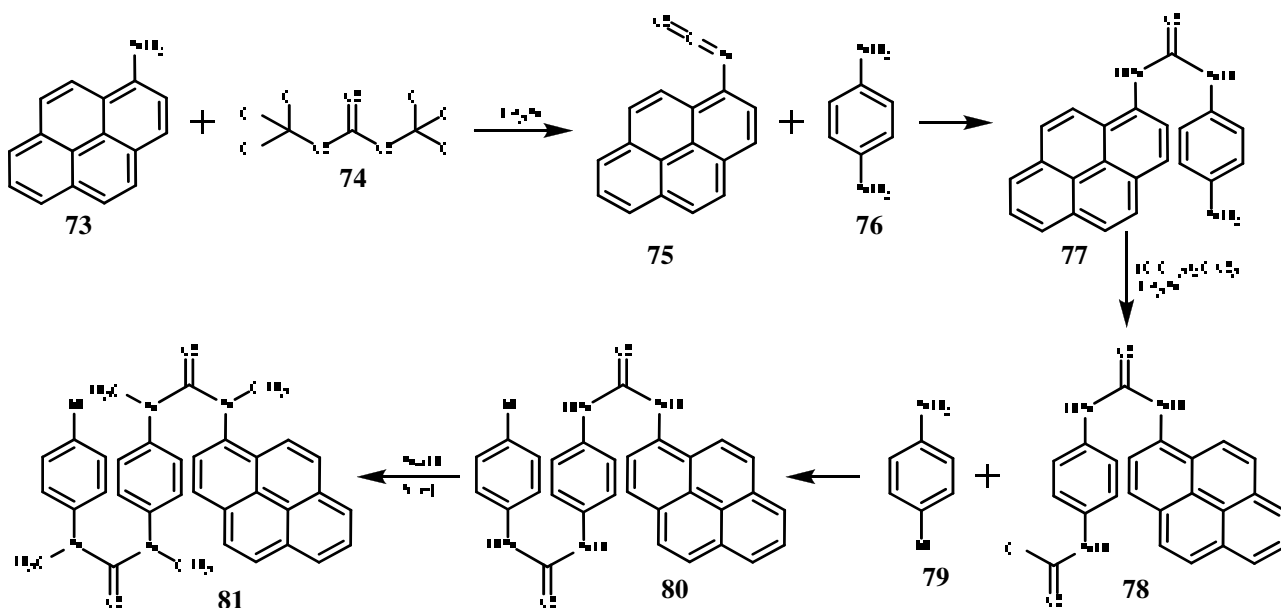
Recientemente Sundström y colaboradores<sup>41</sup> reportaron la síntesis de un dendrímero **72** (Figura 11), el cual consta de complejos de polipiridinas con unidades metálicas de rutenio y un centro de polipiridina con osmio, los cuales absorben luz en las regiones espectrales UV, Visible y del infrarrojo cercano y llevan a cabo una transferencia de la energía muy eficiente hacia el átomo metálico.



**Figura 11.** Dendrímero con moléculas de pireno y complejos de polipiridinas.

La introducción de unidades de pireno al dendrímero **72**, mejoró notablemente la capacidad de colección de luz en longitudes de onda cortas, cubriendo así todo el espectro, desde el UV hasta el infrarrojo cercano.

Lewis<sup>42</sup> reportó recientemente la síntesis de una serie de sistemas donador-puente-aceptor (**81**) basado en oligo(arilureas) presentando un pireno como donador y una dimetililanilina como aceptor separadas de cero a cuatro unidades puenteadoras de fenilo.

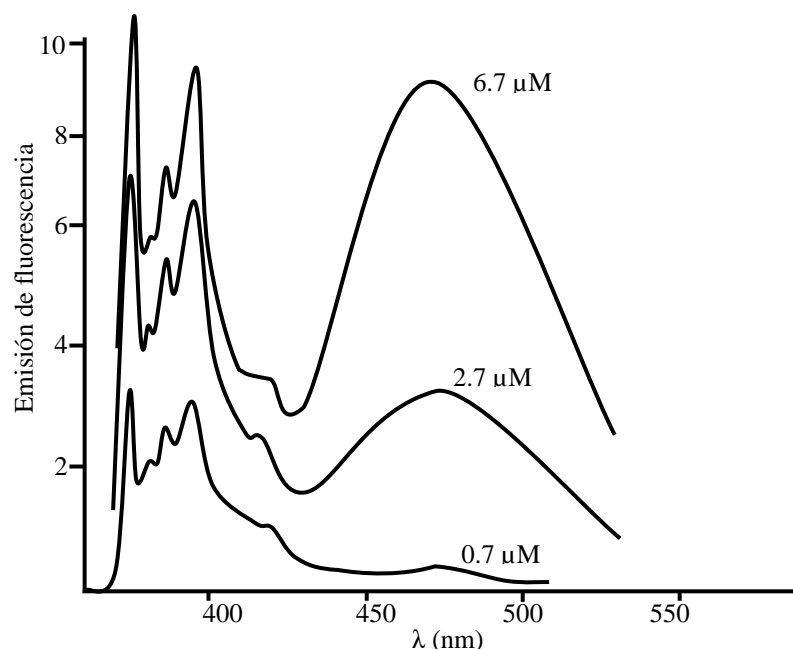


Esquema 11. Ruta de síntesis para la obtención de oligo(arilureas) con pireno.

La ruta sintética general para obtener estas oligo(arilureas) con pireno se muestra en el esquema 11. Como primer paso, se hace reaccionar el 1-aminopireno (**73**) con el trifosgeno (**74**) en trietilamina para obtener 1-pirenisocianato **75**, el cual se hace reaccionar con la *p*-fenilendianilina **76** para obtener la urea **77**. La subsecuente repetición de estos dos pasos, dan lugar a la formación de oligo(ureas) de mayor tamaño. Una vez obtenida la oligo(urea) del tamaño requerido, se realiza formación nuevamente del cloruro de isocianato (**78**) y se acopla con el fragmento terminal **79** obteniendo el compuesto **80**, la cual se metila con yoduro de metilo en hidruro de sodio para obtener así a oligo(arilurea) **81**.

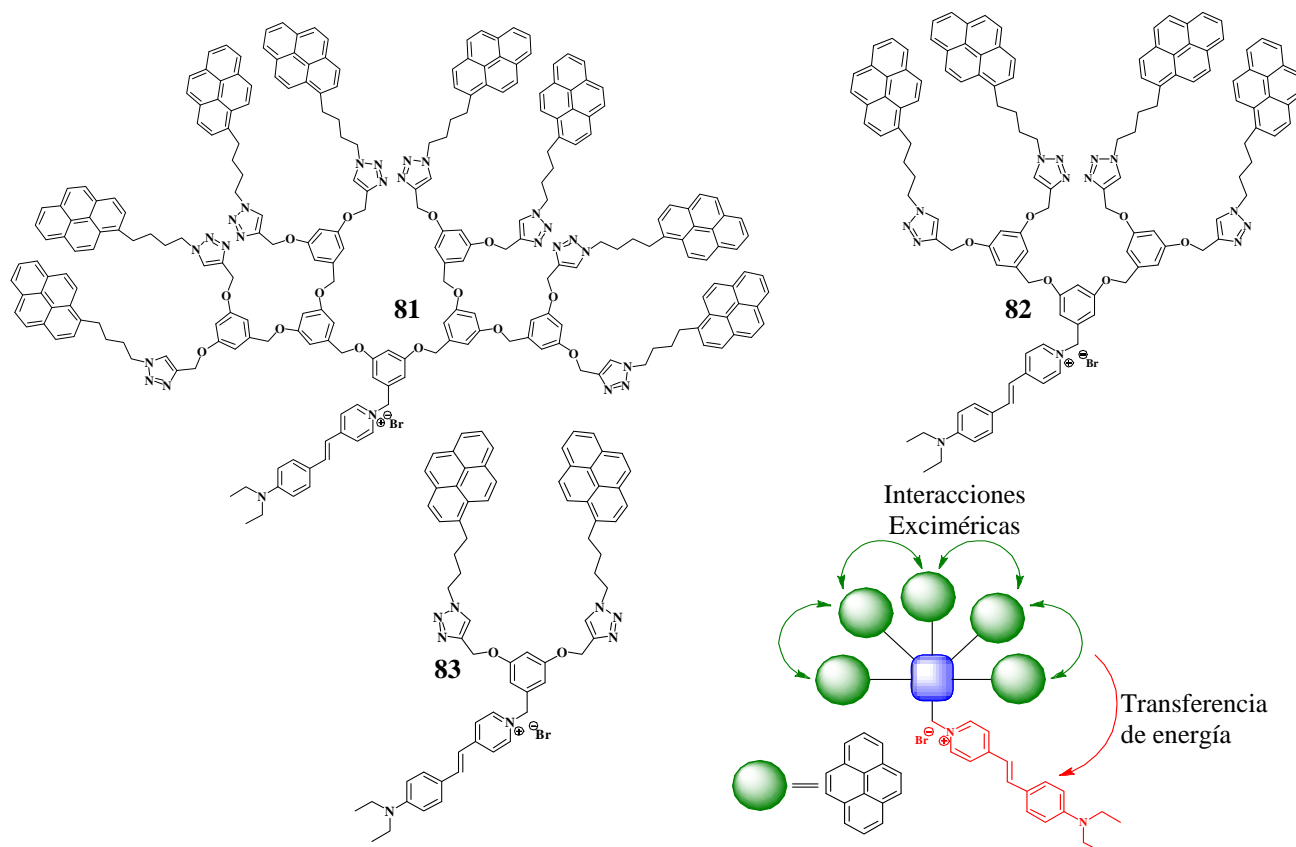
Una de las propiedades peculiares que tiene el pireno, y que ha despertado gran interés en los últimos años, es la formación de excímeros incluso a concentraciones relativamente bajas.<sup>43</sup> Esto fue demostrado al analizar los espectros de emisión del pireno a diferentes concentraciones (Figura 12), así, conforme la concentración de pireno se vuelve mayor, la reacción entre el pireno en estado excitado y el pireno basal se incrementa y más excíplejo de pireno fluorescente se observa como una banda ancha de emisión alrededor de 470 nm.

Las propiedades fotofísicas de los excímeros de pireno han sido, en efecto, poco estudiadas.<sup>44</sup> Las nuevas propiedades fluorescentes de las especies exciméricas pueden ser la base de muchas aplicaciones en analítica<sup>45</sup> debido a la fuerte dependencia de la fluorescencia al medio. Otra de las aplicaciones de la formación de excímeros de pireno que ha despertado enorme interés es la obtención de compuestos que funcionen como antenas colectoras de luz imitando a las que se encuentran en los organismos fotosintéticos.



**Figura 12.** Espectros de emisión del pireno a diferentes concentraciones, a 470 nm se observa la banda de emisión del excímero del pireno.

Recientemente, Foggi, Botta y colaboradores<sup>46</sup> reportaron la síntesis de tres nuevos dendrímeros **82**, **83** y **84** (Figura 13), compuestos de unidades pireno en la periferia para obtener un sistema colector de luz con base en la fluorescencia excimérica del pireno, la cual debe favorecer este proceso supramolecular (es decir la formación del excímero) dentro de la estructura molecular del dendrímero.



**Figura 13.** Dendrímeros utilizados como sistemas antena basados en la formación de excímeros de pireno.

La mayoría de las investigaciones y reportes existentes en la literatura, se enfocan al desarrollo de mejores moléculas donadoras. Sin embargo, otro factor que se debe considerar para la obtención de sistemas donador-aceptor que presenten procesos de transferencia de electrones de alta eficiencia, es la presencia de una molécula que sea buena aceptora de electrones.

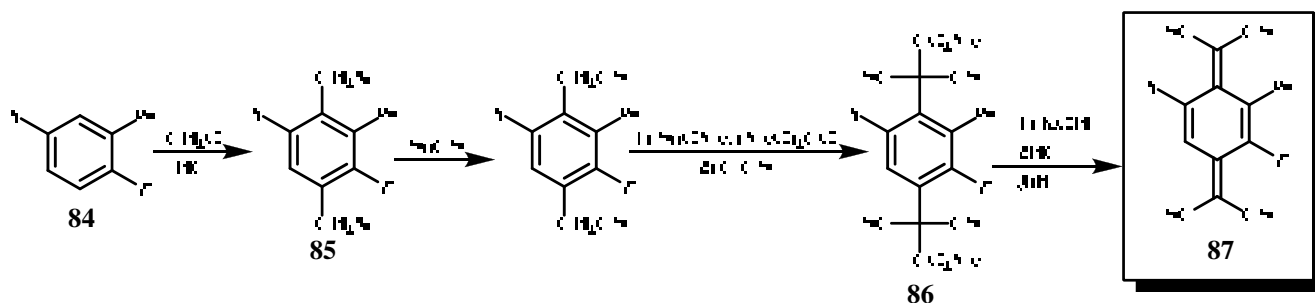
## 2.5. Los Sistemas Aceptores.

Acker y colaboradores<sup>47</sup> reportaron en 1962 la síntesis del tetracianoquinodimetano (TCNQ) como molécula aceptora de electrones.

En 1973, Anderson<sup>48</sup> realizó la síntesis del complejo de transferencia de carga formado por tetraciano-*p*-quinodimetano y tetratiafulvaleno (TTF) como aceptor y donador de electrones. Esto dio origen a un nuevo campo de investigación en el área de los conductores moleculares orgánicos.<sup>49</sup>

Después del reporte de la molécula de TCNQ en 1962, Wheland y Martin<sup>50</sup> reportaron la síntesis de derivados de tetraciano-*p*-quinodimetano **87**.

Generalmente, la síntesis de estos compuestos comienza con el correspondiente *p*-dihalilxileno (**85**) el cual puede ser obtenido a partir de apropiado bencen-sustituido (**84**) como se muestra en el esquema 12.



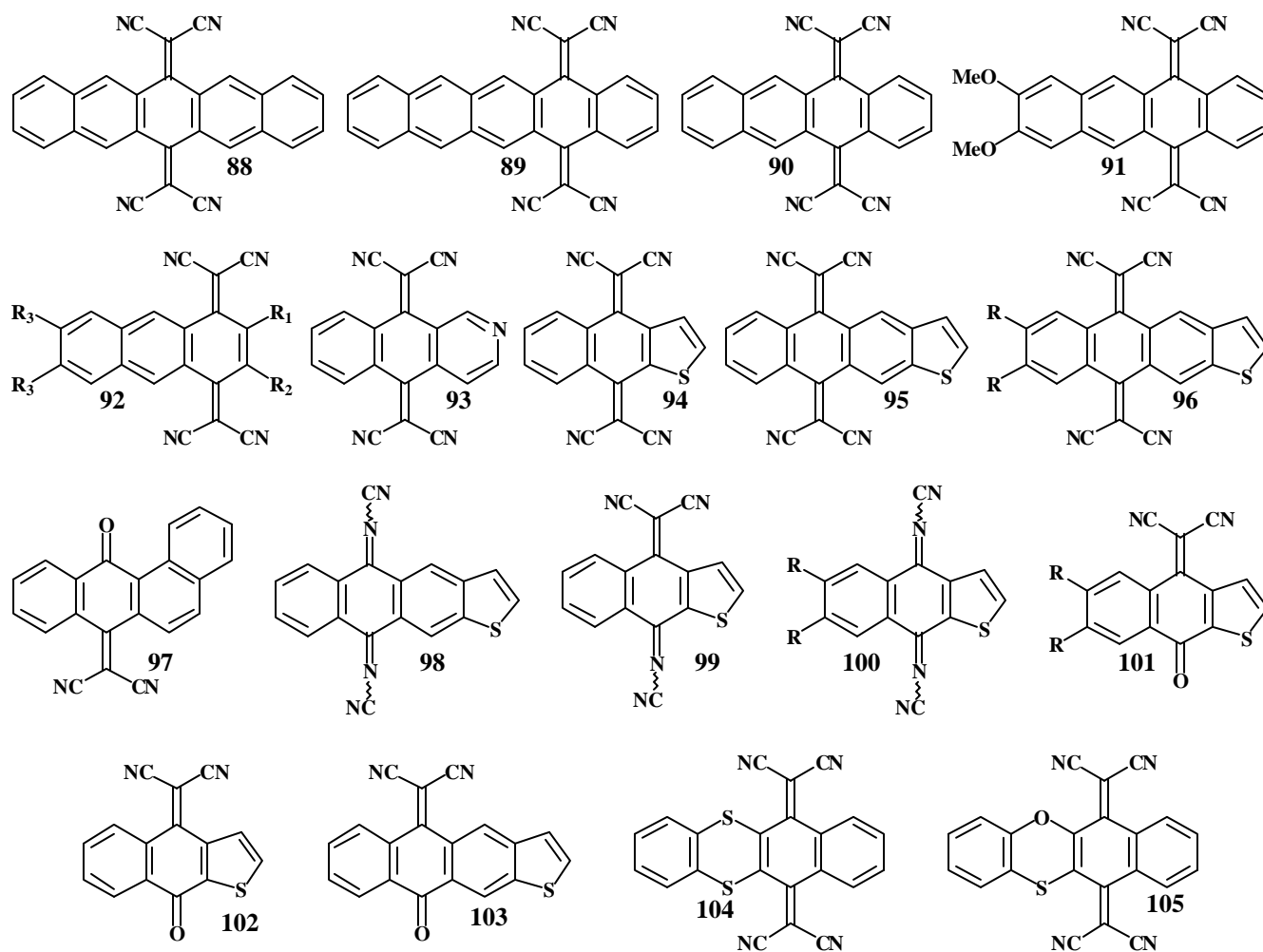
Esquema 12. Esquema de Síntesis para la obtención de TCNQ y sus derivados.

Aunque este procedimiento emplea compuestos altamente tóxicos como el cloruro de cianuro para formar el intermediario **86**, permite la preparación de una gran variedad de TCNQs.<sup>51</sup>

Los métodos que se emplean para la modificación de este tipo de aceptores son por medio de la sustitución del anillo con grupos electronegativos que estabilicen las cargas negativas.

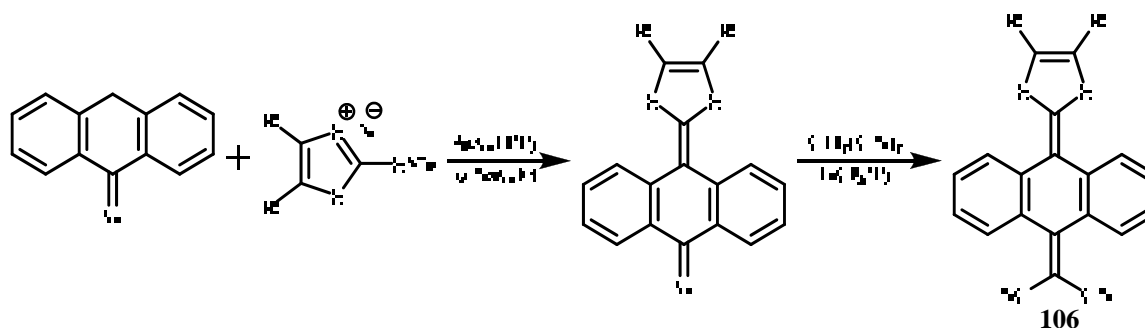
La introducción de heteroátomos o anillos heterocíclicos en el esqueleto para incrementar las interacciones entre y dentro de los apilamientos aumentando la dimensionalidad de la conductividad.<sup>52</sup>

Martin y Seoane reportaron una nueva ruta de síntesis para la obtención de derivados del TCNQ  $\pi$ -extendidos a partir de la correspondiente quinona y malononitrilo. Esta metodología les permitió obtener una amplia variedad (Figura 14) de sistemas TCNQ  $\pi$ -extendidos derivados del antraceno, tretaceno, pentaceno, tetrafeno<sup>53</sup> incluso con la introducción de heteroátomos como nitrógeno oxígeno y azufre.<sup>54</sup>



**Figura 14.** Derivados de TCNQ sintetizados por Martin y Seoane. Para **92** a:  $R_1=R_2=R_3=H$ ; b:  $R_1=MeO$ ,  $R_2=R_3=H$ ; c:  $R_1=MeO$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=MeO$ ; d:  $R_1=R_2=Me$ ,  $R_3=H$ ; e:  $R_1=R_2=Cl$ ,  $R_3=H$ . Para **96**, **100** y **101** a:  $R=H$ , b:  $R=Cl$ .

Ejemplos de sistemas donador-aceptor covalentemente unidos, los cuales presentan una alta transferencia de electrones fueron los compuestos **106a-c** sintetizados por Martin y colaboradores<sup>55</sup> quienes utilizaron moléculas de 1,3-ditiano 4,5-disustituidos como molécula donadora y TCAQ como electroaceptor, utilizando la ruta sintética mostrada en el esquema 13.

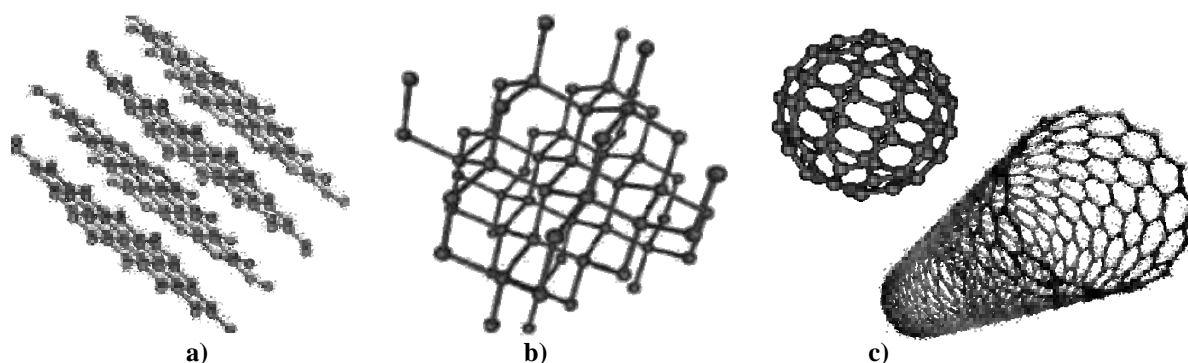


**Esquema 13.** Esquema de síntesis para la obtención del sistema Donador-Aceptor **106** constituido por 1,3-ditio y un de TCAQ. Para **106** a:  $R=H$ ; b:  $R=Me$ ; c:  $R=SMe$ .

Otra molécula que atrajo la atención de la comunidad científica desde su descubrimiento fue el fullereno, la cual también ha sido empleada como molécula aceptora.

## 2.6. El Fullerenos.

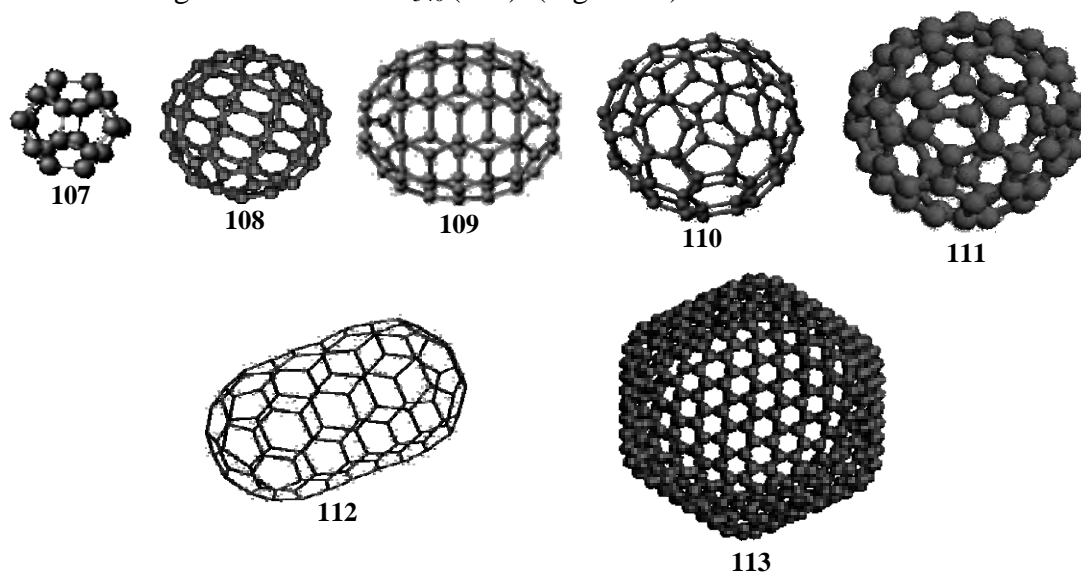
Los fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, después del diamante y el grafito (Figura 15).



**Figura 15.** Las tres formas alotrópicas del carbono, a) diamante, b) grafito y c) fullereno y nanotubos.

En los últimos años, los fullerenos se han hecho muy populares entre los químicos, tanto por su belleza estructural como por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos, ya que se presentan en forma de esferas, elipsoides o cilindros. Así, los fullerenos esféricos reciben a menudo el nombre de bucky esferas y los cilíndricos reciben el nombre de buckytubos o nanotubos. En general, los fullerenos reciben este nombre en honor al arquitecto Buckminster Fuller, quien empleó con éxito la cúpula geodésica en la arquitectura.

Los fullerenos se encuentran contruidos por anillos de pentágonos y hexágonos fusionados, siendo los pentágonos, ausentes en el grafito, los que proveen la curvatura. En teoría podríamos establecer que el fullereno más pequeño es el  $C_{20}$  (107), compuesto solamente por 12 pentágonos, y ningún hexágono, sin embargo el fullereno más pequeño y a la vez más abundante que se ha aislado y obtenido por usuales métodos de preparación es  $I_h$  simétrico buckminsterfullereno  $C_{60}$  (108), el cual tiene una forma de balón de soccer. El homólogo siguiente más estable es el  $C_{70}$  (109) seguido por otros fullerenos mayores como  $C_{76}$  (110),  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$  (111),  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ ,  $C_{96}$  y  $C_{100}$  (112), aunque se conocen fullerenos tan grandes como el  $C_{540}$  (113). (Figura 16)



**Figura 16.** Estructura de los fullerenos  $C_{20}$  (107),  $C_{60}$  (108),  $C_{70}$  (109),  $C_{76}$  (110),  $C_{82}$  (111),  $C_{100}$  (112) y  $C_{520}$  (113).

El principio de construcción de los fulerenos es una consecuencia del teorema de Euler el cual dice que para cerrar cualquier red esférica constituida por  $n$  hexágonos, se requieren 12 pentágonos, con excepción de  $n=1$ .<sup>56</sup>

El nombre IUPAC propuesto para el buckminsterfulereno<sup>57</sup> es demasiado largo y complicado para el uso general:

Hentriacontaciclo [29.29.0.0<sup>2,14</sup>.0<sup>4,59</sup>.0<sup>5,10</sup>.0<sup>6,58</sup>.0<sup>7,55</sup>.0<sup>8,53</sup>. 0<sup>9,21</sup>.0<sup>11,20</sup>.0<sup>13,18</sup>.0<sup>15,30</sup>.0<sup>16,28</sup>.0<sup>17,25</sup>.0<sup>19,24</sup>.0<sup>22,52</sup>.0<sup>23,50</sup>.0<sup>26,49</sup>.0<sup>27,47</sup>.0<sup>29,45</sup>.0<sup>32,44</sup>.0<sup>33,60</sup>.0<sup>34,57</sup>. 0<sup>35,43</sup>.0<sup>36,56</sup>.0<sup>37,41</sup>.0<sup>38,54</sup>.0<sup>39,51</sup>.0<sup>40,48</sup>.0<sup>42,46</sup>]hexaconta-1,3,5(10)6,8,11,13(18),1416,19,21,23,25,27,29(45),30,32(44),33,35(43),36,38(54),39(51),40(48),41,46,49,52,55,57,59-triacontaeno.

Además, el enorme número de derivados incluyendo la multitud de posibles regioisómeros disponibles por modificaciones químicas requieren la introducción de una nomenclatura simple, por ejemplo, al fulereno  $C_{60}$  se le denomina como [5,6]-fulereno-60- $I_h$ , así, esta nomenclatura es clara y las estructuras quedan suficientemente descritas. Los número 5 y 6 denotan que el fuelereno está compuesto por pentágonos y hexágonos, mientras que el número 60 indica el número de átomos de carbono que lo componen. Tanto para el caso del [5,6]-fulereno-60- $I_h$  como para el [5,6]-fulereno-70- $D_3$  existe un solo isómero estable, con lo cual se simplifica su nombre a fulereno-60 y fulereno-70 respectivamente. Sin embargo, la indicación del grupo de simetría al que pertenecen se vuelve de importancia para la descripción de fulrerenos mayores en donde existen varios isómeros, un ejemplo lo presentan los isómeros de fulereno-78, los cuales se denominan como [5,6]-fulereno-78- $D_3$  y [5,6]-fulereno-78- $C_{2v}$ .<sup>58</sup>

### 2.6.1. El Descubrimiento De Los Fulerenos.

En 1966 Deadalus (alias D. E. H. Jones)<sup>59</sup> consideró la posibilidad de sintetizar cajas grandes y “huecas” de carbono, a estas estructuras se les denominan en nuestros días como fulerenos. Cuatro años más tarde, en 1970, Osawa<sup>60</sup> propuso por primera vez, basado en la forma de tazón del coroneno **114**, la estructura tipo football con simetría  $I_h$  para la molécula de  $C_{60}$  (115), en sus esfuerzos para encontrar nuevos sistemas  $\pi$  superaromáticos tridimensionales (Figura 17).

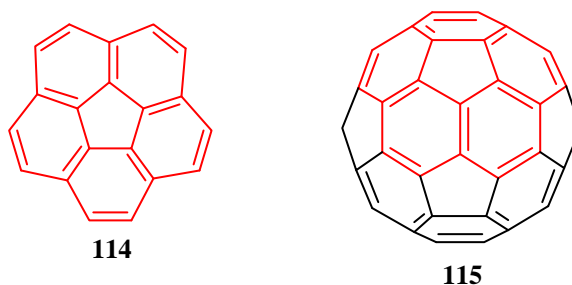
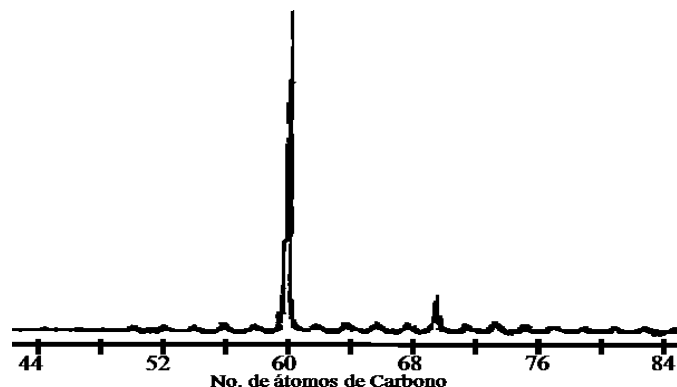


Figura 17. Estructura del coroneno **114** y su superposición en la molécula del fulereno  $C_{60}$  **115**.

En 1984 se observó que después de la vaporización de grafito por un láser, se producían grandes cúmulos de carbono  $C_n$  ( $n = 30-190$ ). La distribución de la masa de estos clústeres de carbono fue determinada por espectrometría de masas en tiempo de vuelo (ES MALDI-TOF). En 1985, Kroto, Smalley y colaboradores<sup>61</sup> desarrollaron una técnica para el estudio, por espectrometría de masas, de clústeres refractarios generados en un plasma por acción de un láser pulsado sobre una barra de grafito. Durante el curso de las investigaciones se observó que, bajo condiciones específicas de “clusterización”



el pico masa de 720, atribuido al  $C_{60}$ , y en menor medida el pico atribuido al  $C_{70}$  exhibían una gran intensidad en los espectros (Figura 18).



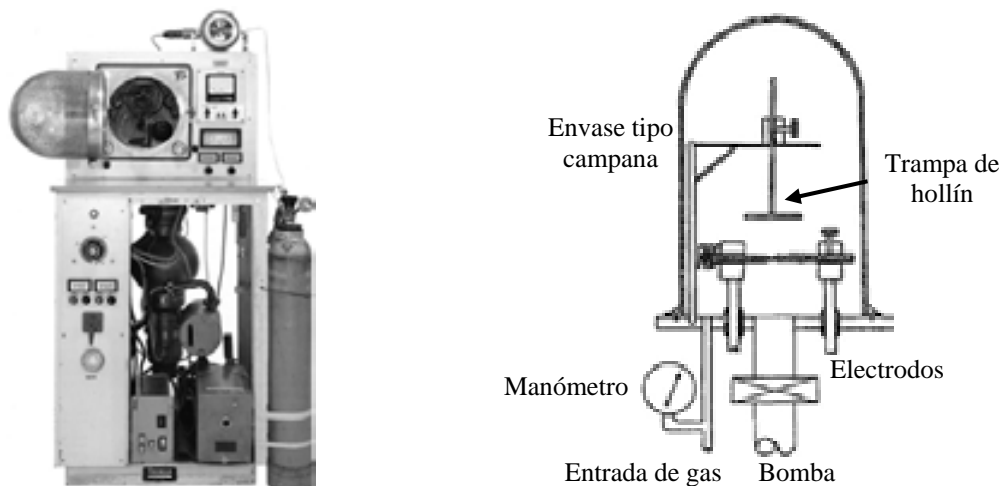
**Figura 18.** Espectro de masas tiempo de vuelo de un clúster de carbono producido por la vaporización de grafito bajo condiciones óptimas para la obtención del pico en  $C_{60}$ .

Una vez obtenidas las condiciones en las cuales el espectro de masa era dominado por la señal del  $C_{60}$ , Kroto y Smalley llegaron a la conclusión de que la extraestabilidad del  $C_{60}$ , es debida a la estructura esférica, la cual es un icosaedro truncado con una simetría  $I_h$ .<sup>61a</sup> A esta molécula la llamaron Buchminsterfullereno.

### 2.6.2. Producción De Los Fullerenos.

Uno de las metodologías para la obtención de fullerenos es por medio del calentamiento resistivo del grafito y constituyó el primer método para la obtención de fullereno en cantidades macroscópicas y se basa en la técnica para la producción de películas de carbono amorfo en evaporación al vacío.<sup>62</sup> El equipo que Krätschmer y Fostipoulos<sup>63</sup> usaron (Figura 19) para la primera producción de fullerenos consistió en un embase en forma de campana, el cual está conectado a una bomba y a un sistema de entrada de gas.

En el interior del recipiente dos barras de grafito se mantienen en contacto por un puente muy delgado, así, una barra de grafito termina en una forma cónica muy puntiaguda, mientras que la otra es plana. Las barras de grafito son conectadas a electrodos de cobre.



**Figura 19.** Foto y diagrama esquemático del equipo utilizado por Krätschmer para la obtención de fullerenos.  
<http://www.deutsches-museum.de>

Después de aplicar el voltaje, la corriente eléctrica pasa a través de las barras, esto conlleva a una elevación de la temperatura en esta área de entre 2500 a 3000°C. Al mismo tiempo, un humo empieza a generarse en la zona de contacto, y comienza a ser arrastrado por convección enfriándose en las partes más frías del embase campana y en la trampa de hollín del equipo. Una vez que la reacción termina los fulerenos son extraídos del hollín con tolueno. El rendimiento obtenido por esta técnica es de alrededor del 10 al 15%.<sup>64</sup>

Una alternativa para el proceso de calentamiento resistivo lo constituye la vaporización por arco de grafito desarrollado por Smalley.<sup>65</sup> Esta metodología consiste en mantener muy cerca la puntas de dos barras de grafito sin que haya contacto directo alguno, de tal forma que la mayor parte del poder eléctrico sea disipado en un arco y no en calentamiento óhmico. Este método permite la evaporación eficiente del carbono de barras mucho más gruesas como por ejemplo de 6 mm. El rendimiento de fullereno obtenido por este método es de alrededor del 15%.

Otra metodología para la producción de fulerenos es el calentamiento inductivo directo de una muestra de carbono mantenido en un soporte de nitruro de boro.<sup>66</sup> La evaporación se lleva a cabo a una temperatura cercana a los 2700°C en atmósfera de helio conllevando a la formación de hollín el cual contiene fulerenos, el hollín es colectado sobre un vidrio Pyrex frío del tubo de reacción. Este método tiene la ventaja de que permite la continua operación del equipo, manteniendo la muestra de carbono en la zona de calentamiento. La vaporización de 1 g de grafito produce cerca de 80 a 120 mg de extracto de fullereno en un tiempo de 10 min.

También los fulerenos pueden ser obtenidos por la pirolisis de naftaleno a 1000°C en una atmósfera de argón.<sup>67</sup> El esqueleto de naftaleno es un monómero de la estructura del C<sub>60</sub>, así, los fulerenos son formados por reacciones de acoplamiento dehidrogenativo. Las primeras reacciones dan productos como polinaftilos con 7 o más unidades de naftaleno unidos. La completa dehidrogenación conlleva tanto a la formación de C<sub>60</sub> como de C<sub>70</sub> en rendimientos menores al 0.5%. Como subproductos se ha observado por espectrometría de masas la formación de C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>.

### 2.6.3. Propiedades De los Fulerenos.

Cada fullereno contiene  $2(10+M)$  átomos de carbono correspondientes a exactamente 12 pentágonos y M hexágonos. Este es el principio de construcción de los fulerenos es una consecuencia del teorema de Euler, así, el fullereno más pequeño es el C<sub>20</sub>. Con el incremento de M, el número posible de isómeros en los fulerenos crece dramáticamente así, por ejemplo, para M=0 hay un solo isómero, sin embargo para M = 29 hay cerca de 20000 isómeros posibles.<sup>68</sup>

El isómero [5,6]-fulereno-C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub> es el más pequeño y estable de todos los fulerenos, la forma que tiene este isómero es parecido a un balón de soccer y su estructura fue confirmada por estudios tanto teóricos<sup>69</sup> como experimentales,<sup>70</sup> estas investigaciones confirmaron la estructura icosaédrica del C<sub>60</sub> en las que resaltaron dos características importantes acerca de la estructura del fullereno.

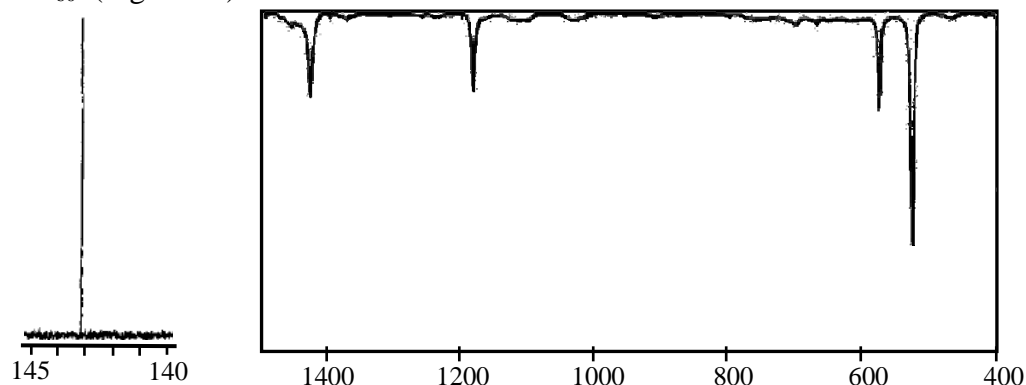
La primera es que todos los pentágonos se encuentran aislados por hexágonos y la segunda es que los enlaces de las uniones entre dos hexágonos (enlaces 6-6) son más cortos que los enlaces entre un hexágono y un pentágono (enlaces 5-6),<sup>71</sup> esto se observa en la tabla 1.

**Tabla 1.** Distancias de enlace calculadas y medidas del[5,6]-fulereno- $C_{60}$ - $I_h$  en Å.

Método	Enlaces 5-6	Enlaces 6-6
HF (STO-3G)	1.465	1.376
HF (7s3p/4s2p)	1.453	1.369
LDF (11s6p)	1.43	1.39
HF	1.448	1.37
MP2	1.446	1.406
RMN	1.448	1.370
Difracción neutron	1.444	1.391
Difracción electrones	1.458	1.401
Rayos X	1.467	1.355

La alternancia en la longitud de los dobles enlaces en el fullereno  $C_{60}$  muestra que en la estructura de Kekulé de más baja energía, los dobles enlaces se encuentran localizados en las uniones entre hexágonos (enlaces 6-6) y ningún doble enlace se encuentra en los anillos pentagonales, es decir que, en la estructura del fullereno  $C_{60}$ , cada hexágono exhibe un carácter de ciclohexatrieno, mientras que cada pentágono tiene un carácter de [5]radialeno.<sup>72</sup>

En el espectro de absorción del fullereno  $C_{60}$ ,<sup>73</sup> se observan absorciones entre 190 y 410 nm las cuales son debidas a transiciones permitidas  ${}^1T_{1u}$ - ${}^1A_g$ , mientras que las absorciones entre 410 y 620 nm son debidas a transiciones prohibidas singulete-singulete. Las absorciones en la región visible son las responsables del color púrpura del fullereno en solución.<sup>74</sup> Como es de esperarse, la simetría icosaédrica del fullereno  $C_{60}$  hace que en el espectro de RMN  ${}^{13}C$  solo se observe una sola señal a 143.2 ppm.<sup>73</sup> Mientras que en el espectro de infrarrojo, de los 174 modos vibracionales para  $C_{60}$  y que dan lugar a 42 variadas simetrías fundamentales, solo cuatro tienen una simetría  $t_{1u}$  y son activas en infrarrojo; apareciendo a 527, 576, 1182 y 1429  $cm^{-1}$ . Este hecho tuvo un significado histórico en la primera detección del  $C_{60}$ . (Figura 20).



**Figura 20.** Espectro de RMN  ${}^{13}C$  e Infrarrojo del fullereno  $C_{60}$ .

#### 2.6.4. Reacciones De los Fullerenos.

El carácter químico de la molécula de fullereno  $C_{60}$ , depende principalmente de sus propiedades estructurales:

- i) Los 30 enlaces de las uniones a dos hexágonos (enlaces [6,6]) son más cortos que los enlaces entre las uniones de un hexágono y un pentágono (enlaces [6,5]).
- ii) La alta piramidalización de los enlaces de carbono  $sp^2$  en la estructura del fullereno  $C_{60}$ , causa una gran energía de tensión en la molécula. El ángulo de piramidalización,

definido por Haddon y Raghavachari, para los orbitales atómicos del carbono en el  $C_{60}$  son de  $11.6^\circ$  un ángulo con hibridación entre  $sp^2$  y  $sp^3$ , los cuales son  $0$  y  $19.47^\circ$  respectivamente (Figura 21).

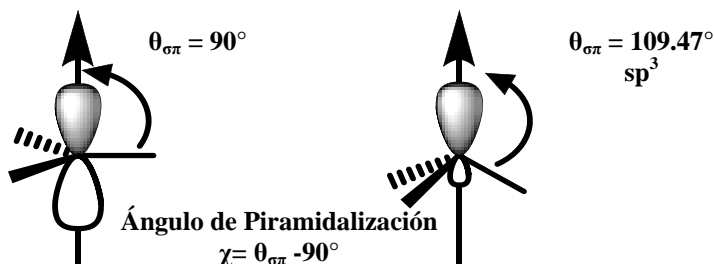
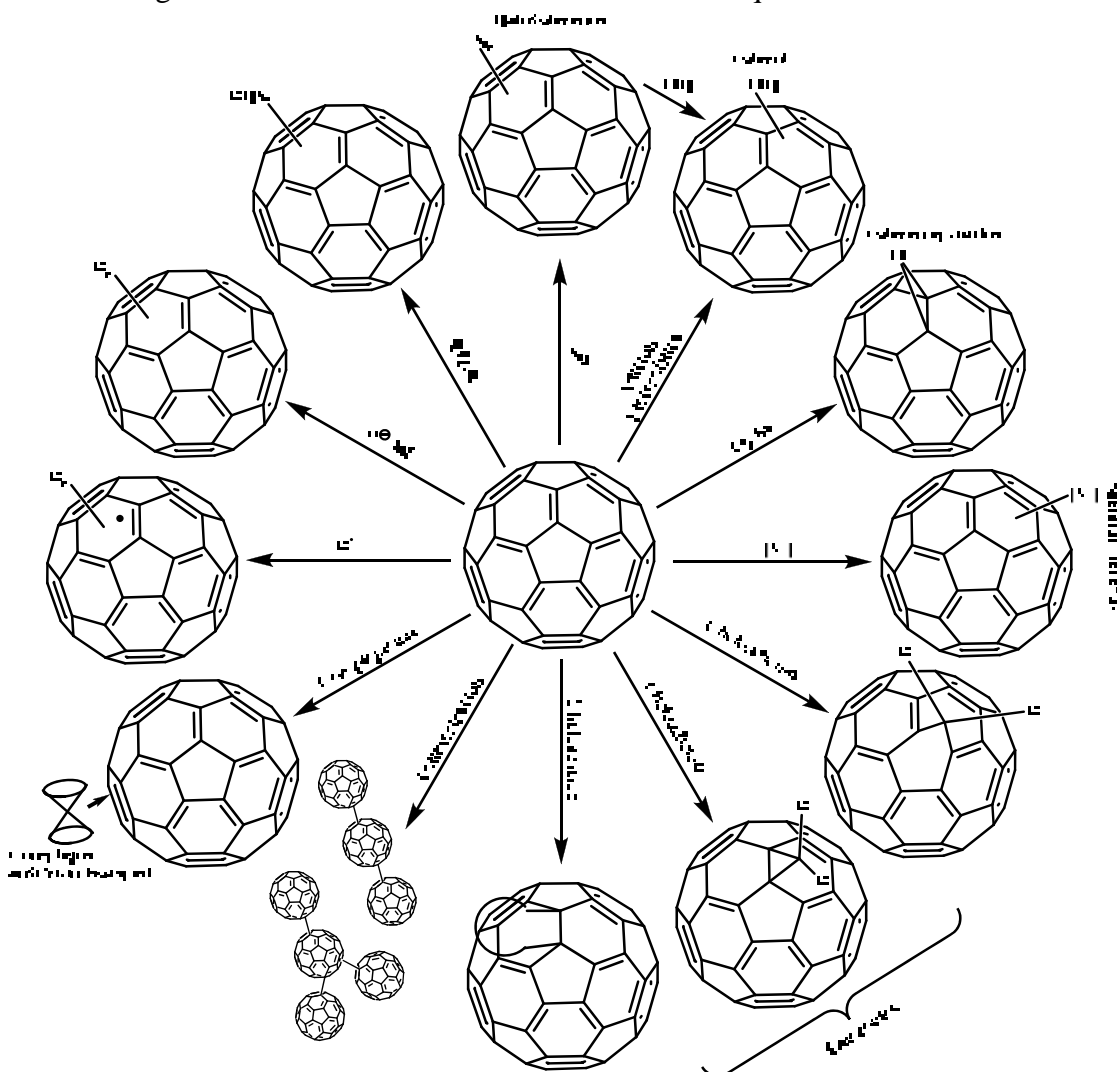


Figura 21. Ángulos de hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$  y definición de ángulo de piramidalización.

Debida a la alta simetría de los fullerenos, la carga en los átomos de carbono y el momento dipolar son cero o cercanos a cero. Es por esta razón, que es de esperarse que la reactividad de los fullerenos pueda ser entendida y predicha principalmente por el análisis de sus orbitales frontera. La reactividad del  $C_{60}$  es muy parecida a la de una poliolefina deficiente en electrones, por lo que puede presentar toda una amplia variedad de reacciones como por ejemplo: reducciones,<sup>75</sup> adiciones nucleofílicas,<sup>76</sup> reacciones con radicales,<sup>77</sup> hidrogenaciones,<sup>78</sup> hasta algunas oxidaciones y adiciones de electrófilos.<sup>79</sup> Algunas de estas reacciones se muestran en el esquema 14.

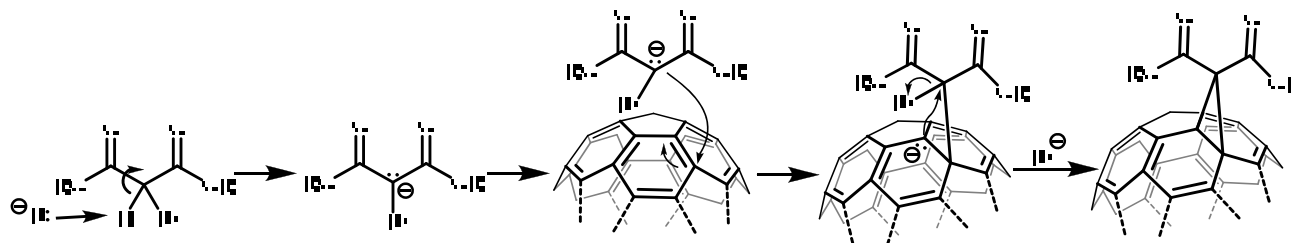


Las reacciones de cicloadición sobre fullereno son las que más interés han despertado en los últimos años debido a la amplia variedad de derivados del fullereno  $C_{60}$  que se pueden obtener.<sup>80</sup> Así, de acuerdo con la afinidad electrónica del fullereno  $C_{60}$ , este es capaz de participar en reacciones de cicloadición tipo [2+n] en donde  $n=1, 2, 3$  y 4.

La adición de carbenos, nitrenos, carbaniones estables y compuestos diazo, da lugar a una reacción de cicloadición, esta reacción denominada ciclopropanación, es de gran importancia, ya que se pueden obtener los derivados del fullereno  $C_{60}$  denominados fuleroides. Estas reacciones de cicloadición [2+1] pueden efectuarse por diferentes mecanismos los cuales se describen a continuación.

#### 2.6.4.1. Adición de Carbaniones Estables (Reacción de Bingel).

La reacción de Bingel<sup>80a</sup> es una ciclopropanación [2+1] en donde se hace reaccionar al fullereno con un bromo dietil malonato en presencia de una base como hidruro de sodio o DBU a través de un mecanismo de adición-eliminación para la obtención de los metanofulerenos (Esquema 15).

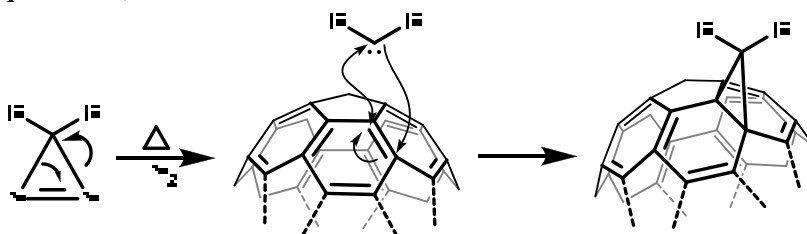


Esquema 15. Mecanismo de reacción de la reacción de Bingel.

El mecanismo general de reacción consta primeramente de la desprotonación del malonato por acción de la base, creando así el carbanión del malonato el cual ataca nucleofílicamente al enlace 6-6 del fullereno. El cierre del anillo de ciclopropano se da cuando el fullereno ataca intramolecularmente al malonato y se elimina al bromo en forma de bromuro.

#### 2.6.4.2. Adición de Carbenos a Fullereno $C_{60}$ .<sup>81</sup>

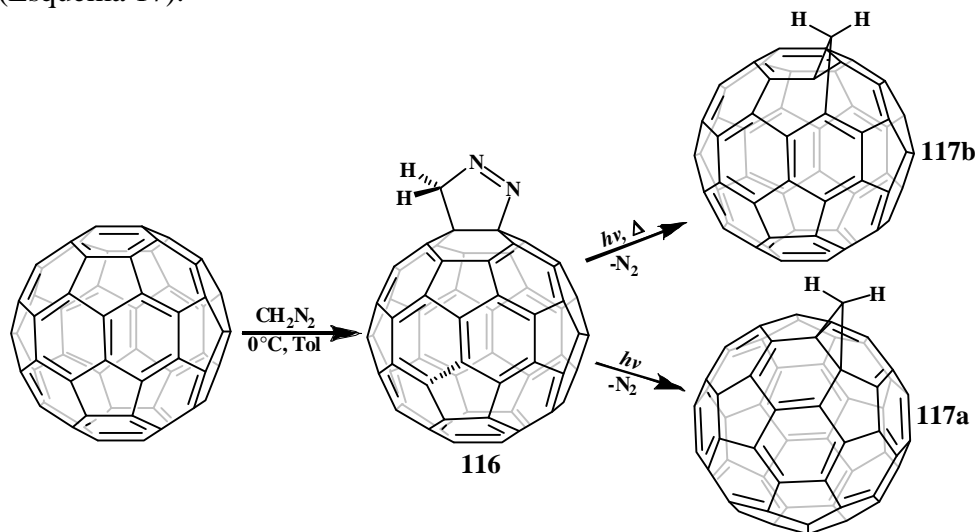
La eliminación térmica de  $N_2$  a partir de diazirinas, pirazolas, diazolas, etc. produce la formación del correspondiente carbeno, el cual reacciona con el  $C_{60}$  en tolueno para dar el correspondiente metanofulero. Este método de ciclopropanación es muy utilizado para la introducción de varios grupos funcionales en el anillo de ciclopropano los cuales pueden modificar enormemente las propiedades químicas y físicas del fullereno. Sin embargo, la limitación que se tiene es la disponibilidad de precursores de carbenos.<sup>82</sup> El mecanismo general consiste en un primer paso la formación del carbeno a través de la eliminación de nitrógeno. El carbeno recién formado, reacciona de manera sincronizada con el enlace 6-6 del fullereno  $C_{60}$  para dar lugar al correspondiente metanofulero (Esquema 16).



Esquema 16. Mecanismo de la adición de carbenos al fullereno  $C_{60}$ .

2.6.4.3. Adición de Compuestos Diazos a Fulereo C<sub>60</sub>.

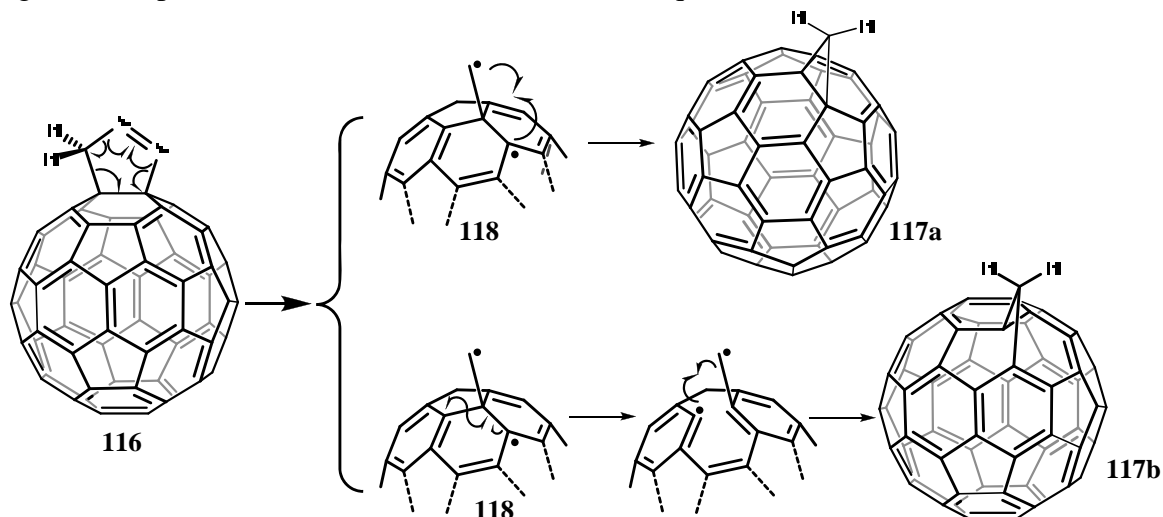
Una amplia variedad de metanofulerenos son fácilmente obtenidos por la reacción del fulereno C<sub>60</sub> con diferentes diazometanos,<sup>83</sup> diazoacetatos<sup>84</sup> y diazoamidas.<sup>85</sup> La síntesis, realizada por Wudl<sup>84a</sup> del 1,2-metano[60]fulereno, a partir de la reacción del C<sub>60</sub> con el diazometano conlleva a la formación de la pirazolina **116** a través de un mecanismo de cicloadición [3+2] la cual ocurre en los dobles enlaces [6,6] (Esquema 17).



Esquema 17. Esquema de reacción de obtención del metanofulereo (**117a**) y fuleroide (**117b**).

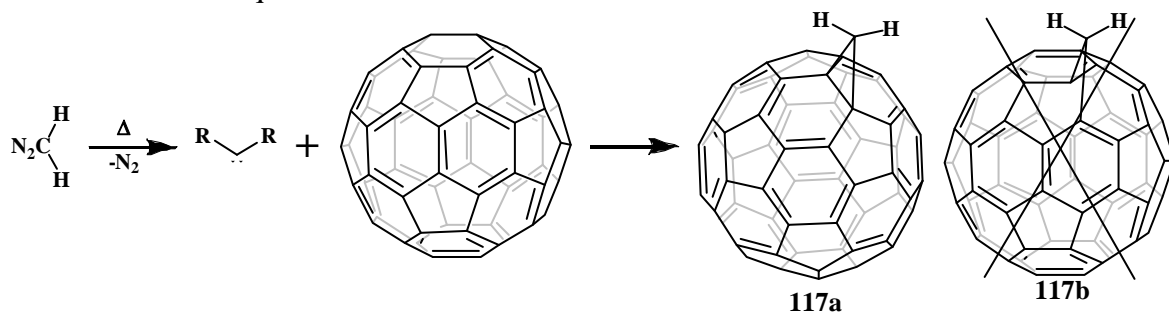
Esta pirazolina rápidamente sufre la eliminación de nitrógeno, la cual puede llevarse a cabo fotoquímicamente o térmicamente bajo reflujo de tolueno, obteniéndose así, dos tipos de “fulerenos metano puenteados” el llamado sistema de anillo cerrado **117a**, en donde el puente se encuentra en la posición 1,2 y el isómero puenteados en la posición 1,6 denominado sistema de anillo abierto o fuleroide **117b**. Estudios realizados por Smith III y colaboradores<sup>86</sup> demostraron que la fotólisis de **116** produce la mezcla de **117a** y **117b**, mientras que en la termólisis se obtiene solamente a la formación de **117b** con trazas de **117a**.

También se propuso un mecanismo de reacción para la formación de los dos isómeros a través del diferente rearrreglo que sufre el intermediario biradicalario **118** formado a partir de la eliminación de nitrógeno de la pirazolina **116** como se muestra en el esquema 18.



Esquema 18. Mecanismo de reacción del metanofulereo [6,6] cerrado (**117a**) y fuleroide [6,5] abierto **117b**.

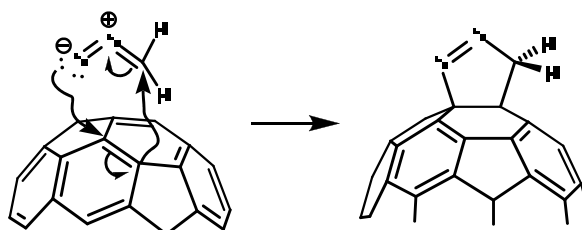
Otro estudio realizado por Vögtle<sup>87</sup> demostró que la adición térmica de compuestos diazo sobre el fullereno C<sub>60</sub>, producía únicamente el isómero [6,6] cerrado **117a** y solo trazas el [6,5] abierto **117b** como se muestra en el esquema 19.



Esquema 19. Adición térmica de compuestos diazo a fullereno C<sub>60</sub>

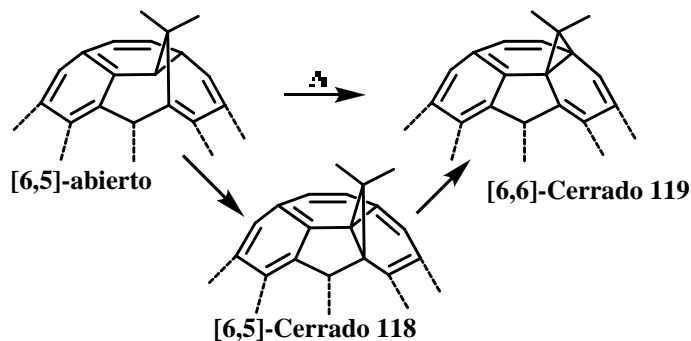
Esto permitió llegar a la conclusión de que en realidad pueden operar dos mecanismos de cicloadición<sup>88</sup> cuando se hacen reaccionar compuestos diazo con fullereno C<sub>60</sub>. El primer mecanismo está explicado por la disociación térmica que sufren los compuestos diazo dando lugar a la formación de carbenos, los cuales se adicionan de manera sincronizada (véase Esquema 16) y con una alta selectividad a los enlaces de las uniones 6-6 del fullereno<sup>89</sup> esto explica los resultados obtenidos por Vögtle.

El segundo mecanismo, se explica en función de una cicloadición 1,3-dipolar del diazocompuesto al fullereno (Esquema 20) seguido de la eliminación de una molécula de N<sub>2</sub> de la pirazolina formada produce la formación de los dos isómeros (Esquemas 17 y 18).



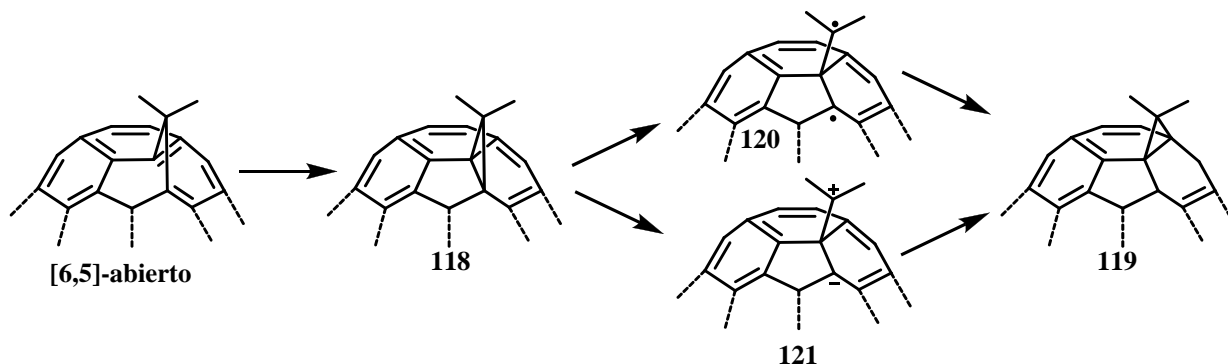
Esquema 20. Cicloadición 1,3-dipolar de un diazocompuesto al fullereno C<sub>60</sub>.

En estudios posteriores se descubrió que los fuleroides [6,5] abiertos, podían rearrreglarse para dar lugar a los respectivos metanofulerenos [6,6] cerrados. En un principio se planteó que este arreglo procedía en condiciones térmicas<sup>90</sup> a través del cierre disrotatorio del anillo para obtener el isómero [6,5] cerrado **118** (Esquema 21) seguido de un desplazamiento [1,5] para obtener el isómero [6,6] cerrado **119**. Sin embargo, estudios de la cinética de esta reacción, indicaban una cinética de orden cero, el cual era inconsistente con este mecanismo.



Esquema 21. Rearreglo térmico del isómero [6,5] abierto al isómero [6,6] cerrado.

Hall y colaboradores<sup>91</sup> observaron que el rearrreglo del isómero [6,5] abierto al isómero [6,6] cerrado ocurría en 8 hrs con una cinética de orden cero en presencia de luz ambiental a 153°C, sin embargo, el calentamiento del isómero [6,5] abierto a 153°C por 24 hrs en ausencia de luz no producía ningún rearrreglo. Esto los llevó a postular que un paso fotoquímico en el rearrreglo térmico, era el responsable de la cinética de orden cero observada. Así el mecanismo que ellos propusieron es el mostrado en el esquema 22.



**Esquema 22.** Mecanismo del rearrreglo térmico del isómero [6,5] abierto al isómero [6,6] cerrado.

El primer paso del rearrreglo, es el cierre del anillo por un mecanismo disrotatorio produciendo el isómero [6,5] cerrado **118**, seguido de la ruptura del ciclopropano para producir el intermediario biradicaloide **120** el cual nuevamente forma el anillo de ciclopropano en la posición [6,6] para dar el isómero [6,6] cerrado **119**. Aunque la formación del biradicaloide **120** es razonable debido a la estabilización de los grupos arilos y el fulereno, también es muy conocida y ampliamente reportada la habilidad del fulereno para estabilizar aniones,<sup>92</sup> por lo que también pudiese ser considerado la formación del zwitterion **121** como un intermediario.

Cálculos teóricos, indican que los isómeros [6,6] cerrado y [6,5] abierto son los dos isómeros de más baja para el  $C_{61}H_2$ , y entre ambos presentan energías muy cercanas siendo el isómero [6,6] cerrado el más estable de los dos. Por lo tanto, la reacción del fulereno  $C_{60}$  con compuestos diazos, el isómero [6,5] abierto es el producto cinético, mientras que el isómero [6,6] es el producto termodinámico.<sup>93</sup>

Desde su descubrimiento, a mediados de 1980<sup>61a</sup> y del desarrollo de metodologías para su funcionalización, los fulerenos y sus derivados han despertado gran interés debido a sus estructuras y propiedades únicas. Recientemente, estudios realizados en torno al fulereno  $C_{60}$  y sus derivados, han demostrado que estas estructuras tridimensionales son excelentes moléculasceptoras de electrones, además de poseer una alta estabilidad comparadas con las moléculasceptoras convencionales como grupos cetónicos, ciano, anhídridos e imidos, por lo que se pueden emplear como unidades de construcción en el diseño de nuevos sistemas de transferencia electrónica intramolecular, convirtiéndolos en unidades fotoactivas muy utilizadas en la elaboración de una amplia variedad de sistemas electroactivos y dispositivos para la conversión artificial fotoquímica de la energía, imitando así, a los centros de reacción fotosintéticos.<sup>94</sup>

## 2.7. Los Fulerenos Como Moléculas Aceptoras.

En el esquema general de un sistema D-P-A (Esquema 1) la fotoexcitación del donador daba como resultado la aparición del estado localmente excitado, el cual transfería su electrón al aceptor

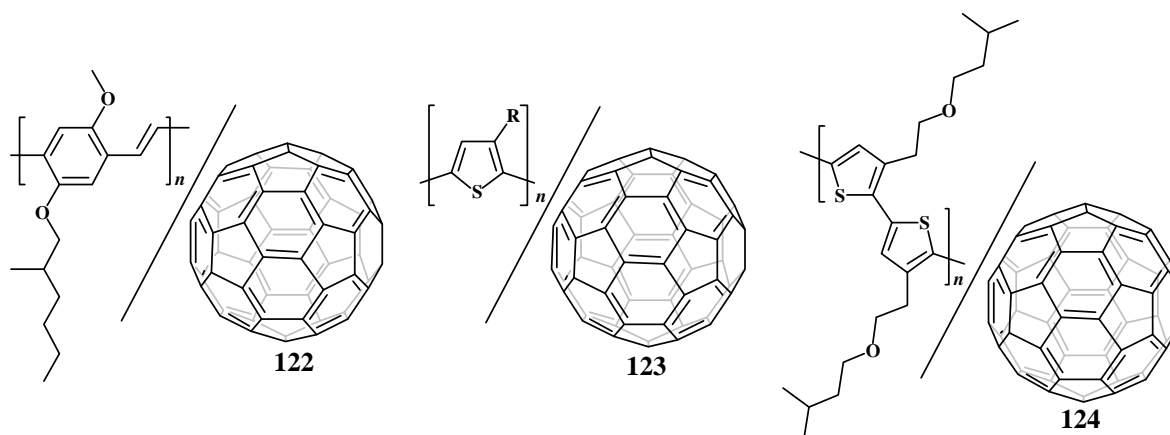


formando el estado de cargas separadas el cual involucra al radical catión y el radical anión. La estabilización de este estado de cargas separadas, evitando que se lleve a cabo el proceso de regreso o recombinación del electrón transferido, es de gran importancia para la incorporación de estos sistemas en la conversión de energía.

A la fecha, a partir de numerosos estudios acerca de las velocidades de transferencia de electrones, la optimización de la distancia y orientación entre la molécula donadora y la molécula aceptora y el empleo de sistemas en medios heterogéneos y microheterogéneos, se han desarrollado numerosas estrategias para lograr incrementar los rendimientos y los tiempos de vida de los estados de cargas separadas.<sup>95</sup> En este sentido, otra estrategia es la utilización de fuerzas de estabilización del par radical debido a las propiedades fotofísicas yceptoras de electrones aunado con su alta estabilidad del fullereno  $C_{60}$  lo hacen el candidato ideal en este tipo de sistemas. Algunas de sus propiedades se listan a continuación.

- El fullereno  $C_{60}$  absorbe luz en la región visible.
- Tiene una banda prohibida entre el estado excitado singulete y el estado triplete relativamente baja (5.5 kcal/mol) lo cual facilita un eficiente cruzamiento intersistemas y por lo tanto el estado triplete se forme en un alto rendimiento.
- El  $C_{60}$  es un excelente fotosensibilizador para la generación de estados singuletes con oxígeno.
- Es un excelente aceptor de electrones el cual tiene la habilidad de acomodar hasta 6 electrones reversiblemente.
- El fullereno  $C_{60}$  posee excepcionalmente baja energía de reorganización en la transferencia de electrones, la cual está asociada con el alto grado de deslocalización de carga y la rigidez.
- La estructura esférica rígida del fullereno  $C_{60}$  le confiere gran estabilidad.

Uno de los fenómenos más fascinantes en el campo de la química de los fulerenos es su pequeña energía de reorganización, especialmente, en la transferencia de electrones fotoinducida.<sup>96</sup> Este es un requisito importante para el control direccional y la eficiencia de las reacciones de transferencia de electrones. Los primeros sistemas donador-aceptor que se obtuvieron, consistían en mezclas físicas de fullereno  $C_{60}$  (o en algunos casos  $C_{70}$ ) con electrondonadores como poli[2-metoxi,5-(2'-etil-hexiloxi)-*p*-fenilén vinilénos], poli[3-alkiltiofenos] y poli[3-(2-(3-metilbutoxi)etil)tiofenos] (Figura 22), estos sistemas resultaron buenos candidatos para la elaboración de dispositivos activados por luz debido a la alta estabilidad del fullereno.<sup>97</sup>

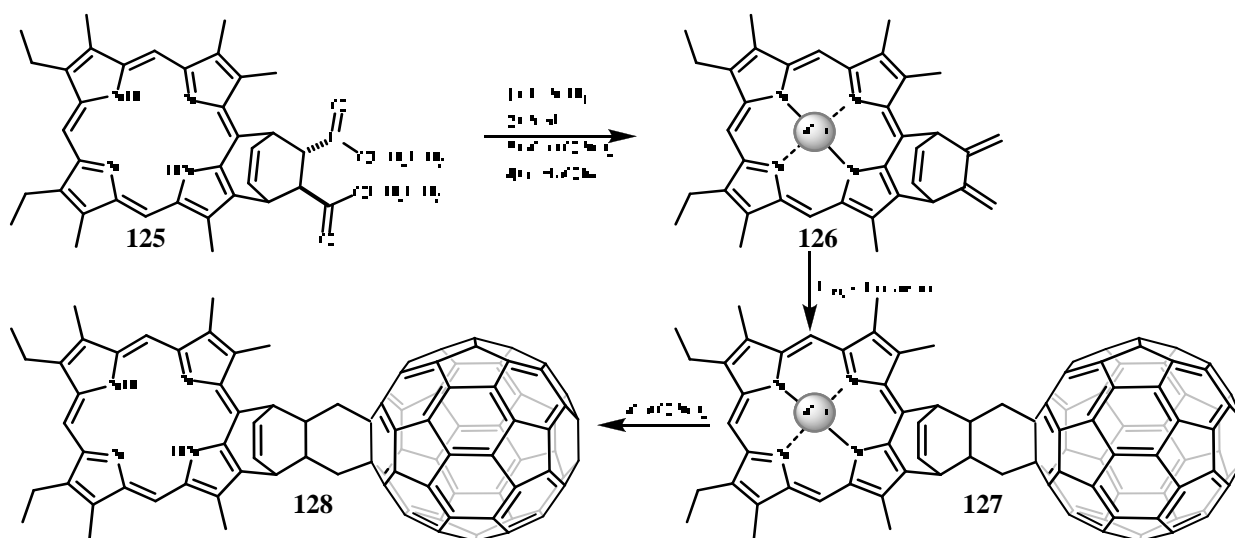


**Figura 22.** Los primeros sistemas donador-fulereno constituidos por mezclas físicas de sistemas  $\pi$ -conjugados y  $C_{60}$ .

Sin embargo, la principal desventaja de estos sistemas fue que la separación de las cargas intramolecular fotoinducida de sistemas donador-aceptor covalentemente unidos es, usualmente, más efectiva que los procesos de transferencia de electrones intermoleculares,<sup>98</sup> por lo que los derivados de fulereno covalentemente unidos con electrodonadores son candidatos promisorios para la construcción de dispositivos moleculares optoactivos. Así, a la fecha se han sintetizado un sin número de sistemas donador-fulereno.<sup>99</sup>

## 2.8. Sistemas Donador-Fulereno.

Dado que las porfirinas son sistemas muy eficientes para la captura de luz en la región visible del espectro, se han utilizado ampliamente en modelos fotosintéticos artificiales como bloques de construcción, donadores de electrones y sensibilizadores, así, resulta evidente que los sistemas donador-aceptor formados por porfirinas y fulerenos son una buena combinación para crear sistemas de transferencia de electrones fotoinducida. Gust, Moore y colaboradores<sup>100</sup> reportaron por primera vez la síntesis (Esquema 23) de dos sistemas porfirina-fulereno C<sub>60</sub> unidos covalentemente **127** y **128**.



**Esquema 23.** La primera diada Porfirina-Fulereno C<sub>60</sub> **127** y **128** sintetizadas por Gust y Moore.

La síntesis de esta diada comienza con la reducción de una mezcla del éster **125** y su diastereoisómero (el cual tiene la configuración opuesta en los átomos de carbón que soportan los grupos carbetóxi) con hidruro de litio y aluminio.

La mezcla resultante de los dioles diastereoméricos (los cuales se obtuvieron en un 90% de rendimiento) fue tratada con cloruro de metanosilfonilo en piridina a 0°C para obtener la mezcla diastereimérica de los dimesilatos. El tratamiento de una solución de estos dimesilatos en diclorometano y con un exceso de acetato de zinc en metanol produjo las porfirinas metaladas en rendimientos cuantitativos. La deshidromesilación con *t*-butóxido de potasio en dimetilformamida a 25°C, dio como resultado el dieno **126** en un 42 % de rendimiento. Finalmente, el acoplamiento de la porfirina **126** con el fulereno C<sub>60</sub>, se llevó a cabo mediante una solución en tolueno del dieno **126** y un exceso del fulereno C<sub>60</sub>, la cual fue purgada con nitrógeno y calentando a 120°C por 3 hrs en un tubo de vidrio sellado. La diada porfirina-C<sub>60</sub> **127** fue obtenida en un rendimiento del 34%. La remoción del zinc se realizó con ácido trifluoroacético dando como resultado la porfirina libre **128**.

Imahori, Sakata y colaboradores<sup>101</sup> prepararon el sistema porfirina unida a C<sub>60</sub> **129-132** (Figura 23). La introducción de seis grupos *tert*-butilo en los anillos *meso*-fenilos del fragmento porfirínico en **129**, incrementó la solubilidad en disolventes orgánicos. El C<sub>60</sub> fue unido covalentemente al anillo *meso*-porfirin-arílico por medio de un enlace amido.

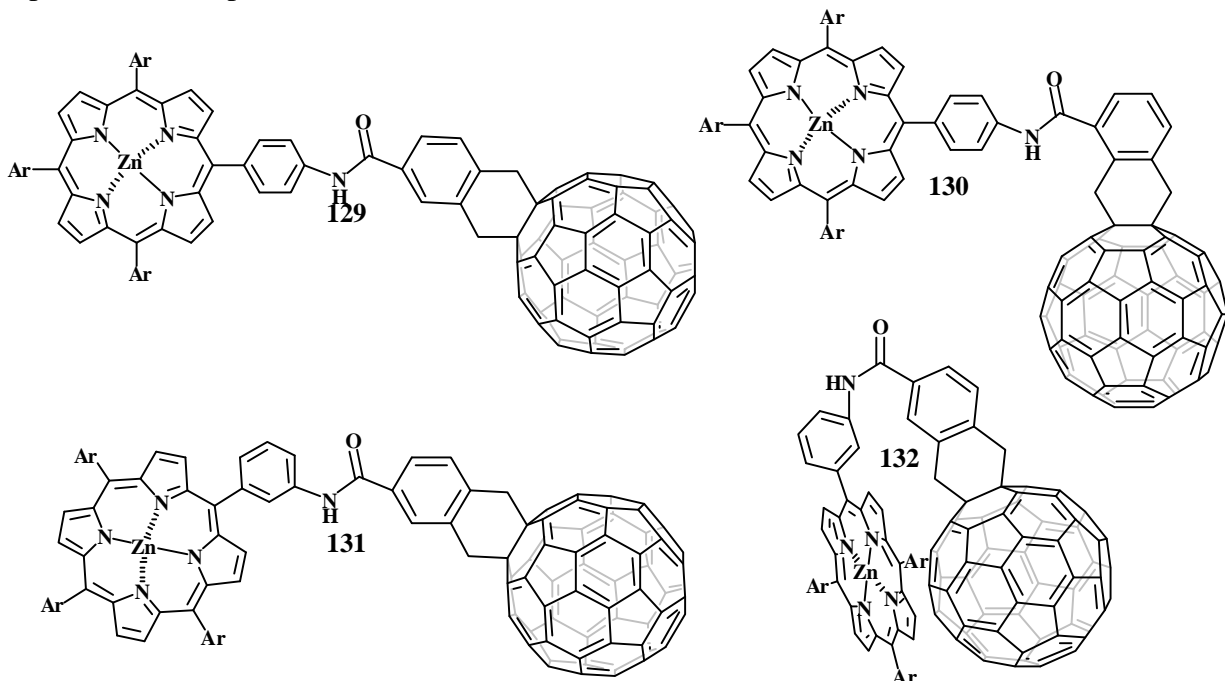
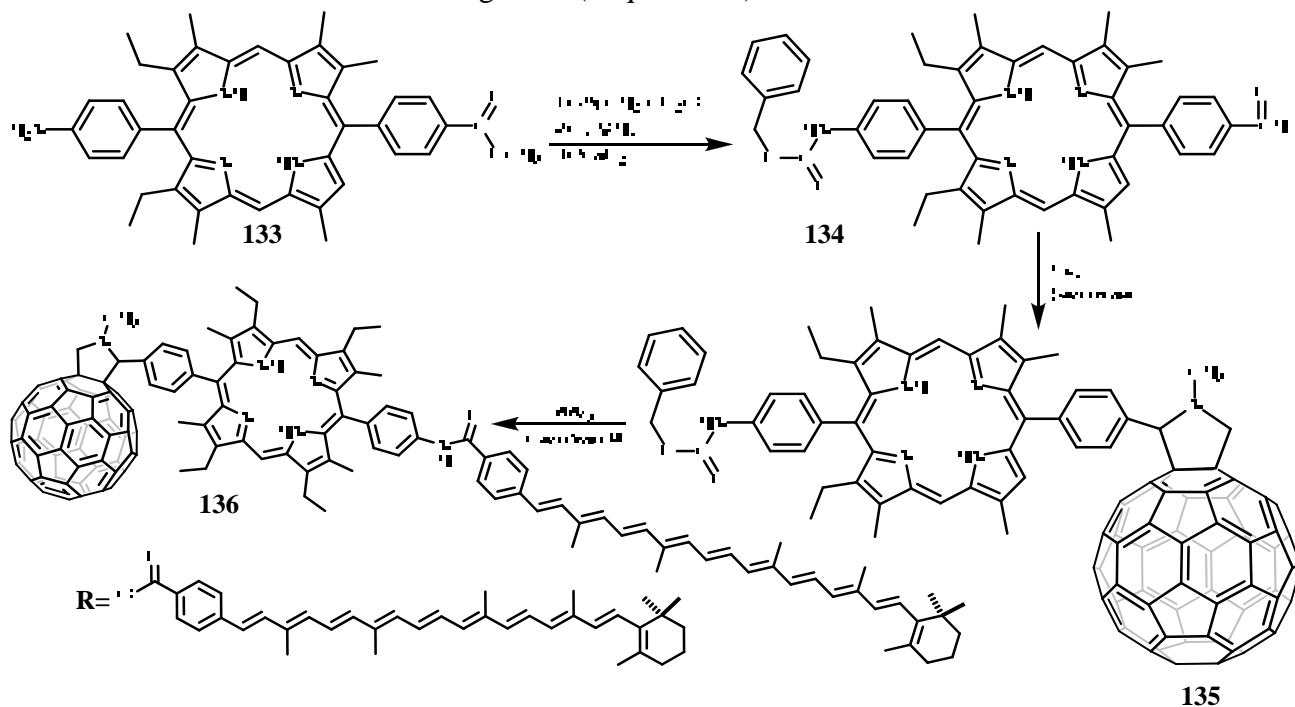


Figura 23. Diadas porfirina-C<sub>60</sub> sintetizadas por Imahori y Sakata.

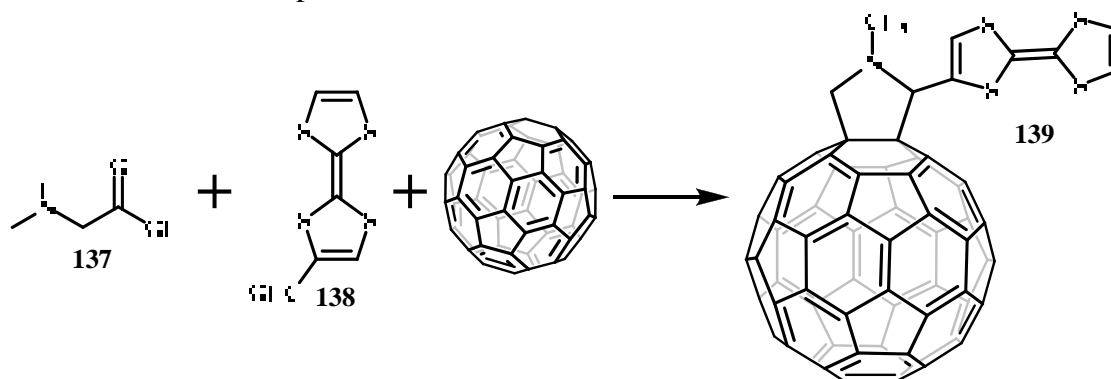
Tiempo después, Gust, Moore y colaboradores diseñaron los primeros centros de reacción artificiales.<sup>102</sup> Un ejemplo de esto es la síntesis del compuesto **139**<sup>103</sup>, la cual comenzó con la preparación de la porfirina **134** a partir de **133**, vía protección del grupo amino en la forma de su derivado (benciloxi)carbonil, la reducción del éster con hidruro de litio y aluminio y la oxidación del alcohol resultante con dióxido de manganeso (Esquema 24).



Esquema 24. Ruta de síntesis de la triada **136** obtenida por Gust y Moore.

La reacción del compuesto **134** con fulereno  $C_{60}$  y el aminoácido sarcosina dio el compuesto **135**. Esta reacción es conocida y produce única y exclusivamente un solo isómero, el aducto de la adición del anillo a un doble enlace 6,6 del fulereno  $C_{60}$ . La diada **135** fue desprotegida con tribromuro de boro y se hizo reaccionar con el cloruro ácido del carotenoide R para dar, finalmente, el compuesto **136**. Esta molécula consistente de un sistema porfirina-fulereno y en la cual se le adicionó un polieno carotenoide que actúa como un segundo donador de electrones, se le conoce como triada.

Otra molécula la cual ha sido unida al fulereno  $C_{60}$ , es el tetrafulvaleno.<sup>104</sup> El primer ejemplo del uso de los tetrafulvalenos como sistemas donador, fueron mezclas de  $C_{60}$  con el tetratiofulvaleno<sup>105</sup> los cuales presentaban una transferencia de electrones intermolecular vía  ${}^3C_{60}^*$  en solventes polares. El primer reporte de sistemas tetrafulvaleno-fulereno unidos covalentemente, se debió a Prato y colaboradores<sup>106</sup> quienes unieron al tetratiofulvaleno al fulereno  $C_{60}$  por medio de un anillo de pirrolidina **139**. El compuesto **139**, fue obtenido por medio de una decarboxilación, al hacer reaccionar el aminoácido sarcosina **137** (N-metil glicina) con el aldehído del tetratiofulvaleno **138** y fulereno  $C_{60}$  como se muestra en el esquema 25. Una de las ventajas de esta metodología es que permite la obtención de numerosas fuleropirrolidinas.



Esquema 25. Ruta de síntesis para la obtención del sistema tetratiofulvaleno-fulereno.

Síntesis posteriores de sistemas TTF- $C_{60}$  realizadas por Araki, Ito y colaboradores,<sup>107</sup> llevaron a la obtención de las triadas **140** y **141** (Figura 24), las cuales están compuestas por dos unidades de tetratiofulvaleno unidos al fulereno  $C_{60}$ .

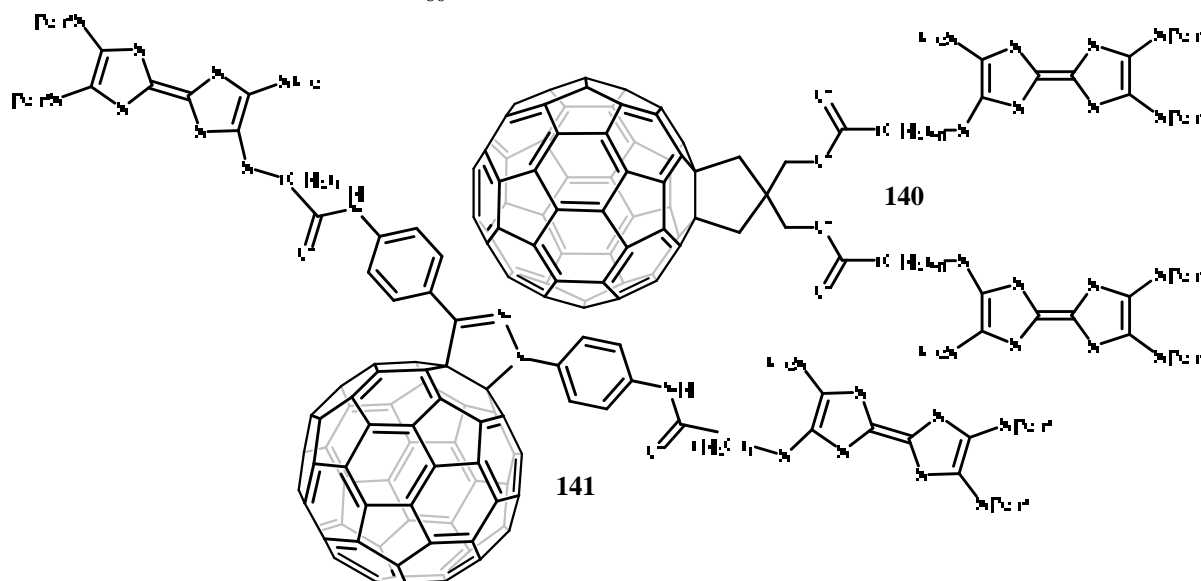


Figura 24. Triadas sintetizadas por Araki e Ito.

Galloni, Gatto y colaboradores<sup>108</sup> realizaron la síntesis de dos *N*-Metil-2-ferrocenil-3,4-fuleropirrolidinas mostradas en la figura 25 como **142** y **143**.

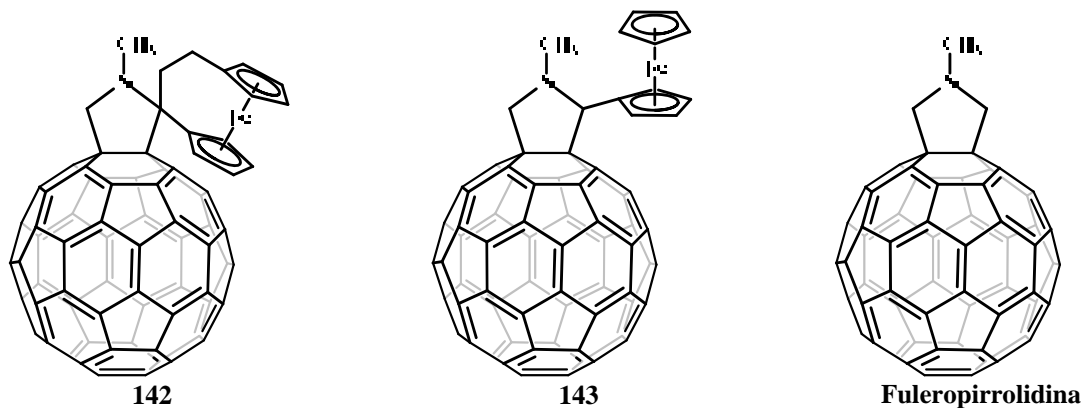
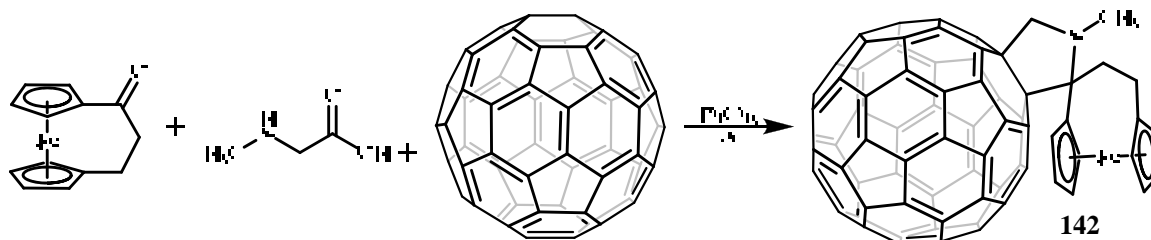


Figura 25. Sistemas ferroceno-Fulero rígidas sintetizadas por Galloni y Gatto.

Estas fuleropirrolidinas fueron obtenidas mediante la reacción de Maggini-Prato-Scorrano<sup>19c</sup> a partir de la ferrocenilcetona correspondiente y la *N*-metilglicina como se muestra en el esquema 26.



Esquema 26. Esquema de reacción para la obtención de la ferrocenil-fuleropirrolidina **142**.

Recientemente, Martín y Guldi<sup>109</sup> reportaron la síntesis de varias triadas en donde el ferroceno y TTF fueron los fragmentos donadores seleccionados, mientras que derivados de TCAQ fueron los fragmentos aceptores adicionales utilizados, obteniéndose así los compuestos **144-147** (Figura 26).

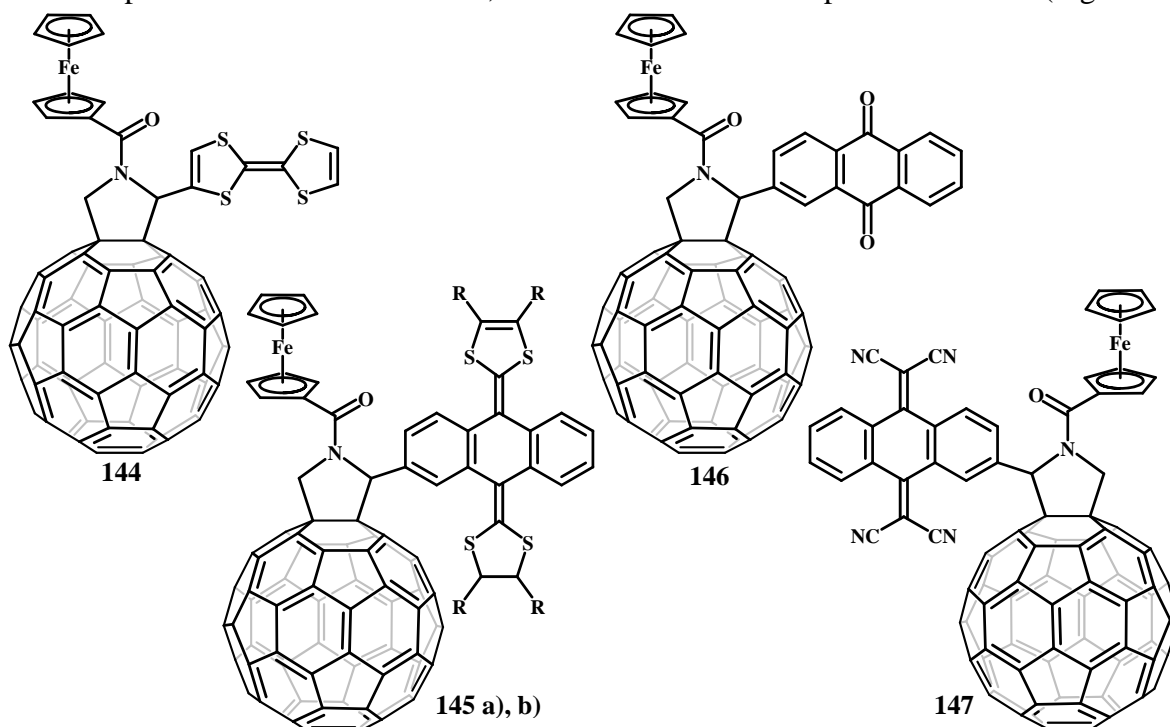


Figura 26. Triadas sintetizadas por Martín. Sistema Donador-C<sub>60</sub>-Donador **144**, **145 a)** y **b)**, Sistemas Donador-C<sub>60</sub>-Aceptor **146** y **147**. Para **145**: a) R=H; b) R=SMe.

## 2.9.- Sistemas Pireno-Fulfereno.

Como se mencionó anteriormente, uno de los electrodonadores que frecuentemente se unen al fulfereno  $C_{60}$  son las porfirinas, esto es debido a que contienen extensivamente un sistema  $\pi$  bidimensional, son susceptibles a una eficiente transferencia de electrones y tienen una rica y extensiva absorción de luz del espectro solar.<sup>110</sup> Sin embargo, estos sistemas solo pueden ser utilizados disolventes polares para producir el estado de cargas separadas, ya que en ningún sistema porfirina-fulfereno puede observarse este estado utilizando disolventes no polares, debido a que la energía de separación de carga excede la energía del triplete del  $C_{60}$ .<sup>111</sup> Debido a esto, a la fecha se han unido al fulfereno  $C_{60}$  una gran cantidad de cromóforos siendo el pireno el fluoróforo más comúnmente usado en la construcción de diadas con  $C_{60}$ .

Nakamura y colaboradores<sup>112</sup> reportaron la síntesis del compuesto (**148**) de pireno unido a  $C_{60}$ , en la cual las posiciones 1,2 del anillo pirénico se conectaban al fulfereno  $C_{60}$  por medio de puentes de metileno. Posteriormente, Komatsu<sup>113</sup> reportó la síntesis de diadas similares (**149**), en las cuales conectaban directamente en las posiciones 3,4 del pireno al  $C_{60}$  (Figura 27).

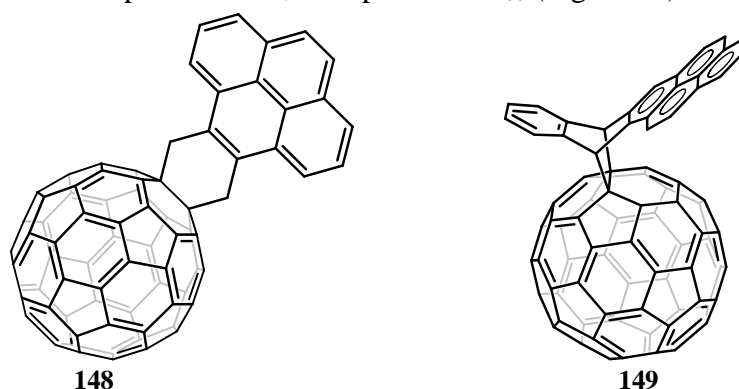
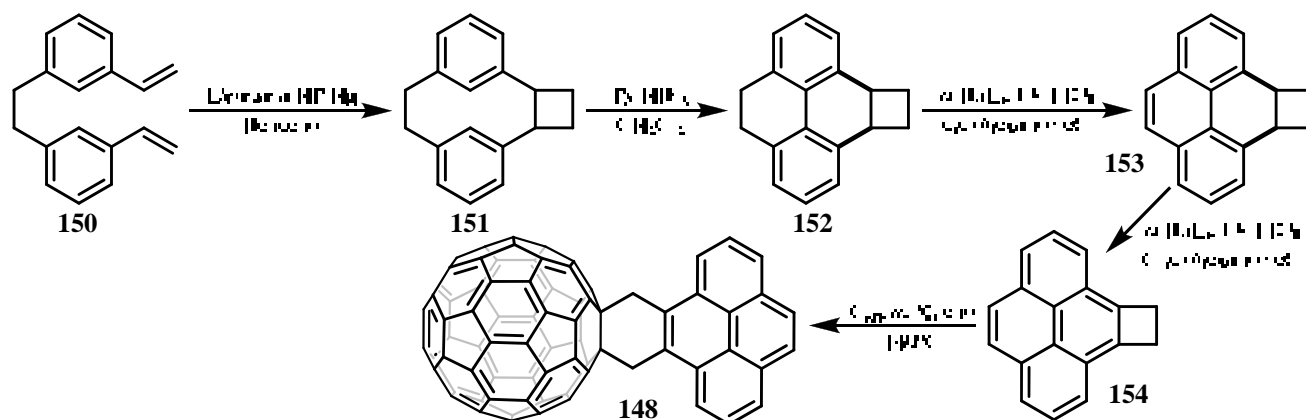


Figura 27. Diadas pireno-fulfereno  $C_{60}$  sintetizadas por Nakamura (**148**) y Komatsu (**149**).

La ruta para la obtención de la diada **148** sintetizada por Nakamura<sup>114</sup> se muestra en el esquema 27. el primer paso es la obtención de dihidrociclobuta[*e*]-pireno **154**, este derivado de pireno se obtiene a partir de la fotocicloaddición de 1,2-bis(*m*-vinilfenil)etano (**150**) para obtener el *anti*-metaciclofano **151** en rendimientos moderados.

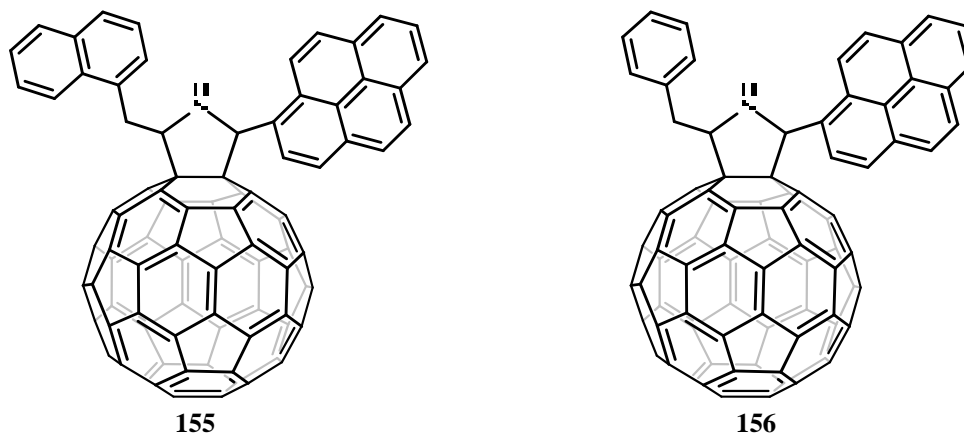


Esquema 27. Ruta para la obtención de la diada pireno-fulfereno  $C_{60}$ .

El mejor método para realizar la transanulación de **151** a **152** fue utilizando bromuro perbromuro de piridinio ( $Py \cdot HBr_3$ ) en diclorometano. El compuesto **154** fue parcialmente aromatizado

utilizando *n*-butil litio en TMEDA obteniendo así el intermediario **153**, la completa aromatización de **153** se logró con la aplicación del mismo método anterior obteniendo así el dihidrociclobuta[*e*]-pireno **154** con un rendimiento del 49%. Una vez sintetizado el dihidrociclobuta[*e*]-pireno **154**, se realizó una simple reacción de Diels Alder con el fullereno C<sub>60</sub> a 140°C utilizando *m*-xileno como disolvente para obtener así el compuesto **148**.

Otro ejemplo interesante es el presentado por D'Souza y colaboradores<sup>94f,115</sup> quienes realizaron la síntesis de dos triadas (**155** y **156**) las cuales consisten en sistemas tipo fluoróforo 1-C<sub>60</sub>-fluoróforo 2 (Figura 28).



**Figura 28.** Sistemas fluoróforo 1-C<sub>60</sub>-fluoróforo 2 sintetizado por D'Souza.

Dado que los procesos de transferencia de carga desde un donador de electrones hacia un aceptor vía puente molecular son característicos en muchos sistemas químicos y biológicos, el estudio de los sistemas donador-puente-aceptor constituye un modelo excelente para el estudio de la transferencia de electrones.

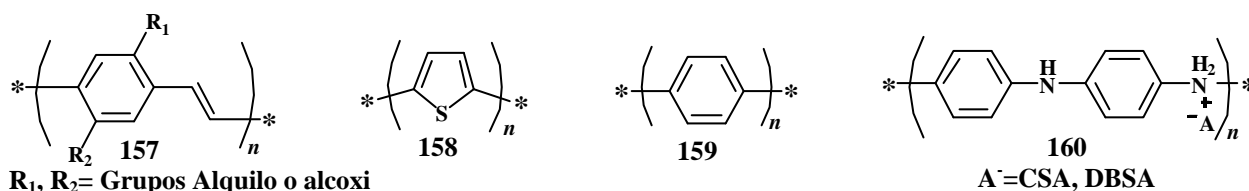
## 2.10.- Los Sistemas $\pi$ -Conjugados.

Uno de los mayores desarrollos en el campo de la electrónica molecular es el descubrimiento de la electroluminiscencia de los polímeros  $\pi$ -conjugados, es decir los polímeros fluorescentes, que son capaces de emitir luz cuando son excitados por un flujo eléctrico. Estos materiales ahora pueden disputar los lugares que ocupan los materiales inorgánicos comerciales empleados como diodos emisores de luz. Los sistemas orgánicos conjugados son particularmente versátiles debido a sus propiedades físico-químicas (color, eficiencia en la emisión) y puede ser perfectamente diseñado por la manipulación de su estructura química. La manipulación de la estructura permite un control microscópico de los sistemas  $\pi$ -conjugados que es uno de los puntos de gran importancia, ya que esto permite controlar las propiedades opto-electrónicas de los sistemas  $\pi$ -conjugados.<sup>116</sup>

Los sistemas  $\pi$ -conjugados pueden ser cíclicos o acíclicos tales como los compuestos aromáticos y los de cadena abierta que pueden ser los 1,3 dienos o también pueden presentar triples enlaces en su estructura, y cuando los enlaces múltiples se alternan con enlaces sencillos se llaman enlaces conjugados. Esta simple característica incluye una amplia gama de las estructuras químicas que pueden ser naturales o sintéticas, entre cuales encontramos pigmentos (licopeno - pigmento rojo de los tomates), moléculas cíclicas (benceno) etc.<sup>117</sup> Esta alternancia en la posición de los enlaces múltiples

genera una alta estabilidad en los sistemas  $\pi$ -conjugados. Esto se puede explicar por dos razones: la primera: por tener en sus enlaces la presencia de hibridaciones  $sp^2$  (o en algunos casos hibridación  $sp$ ), por eso, los electrones en orbitales  $sp^2$  están más cerca del núcleo y los enlaces son más cortos y fuertes; la segunda: la interacción entre orbitales  $\pi$  de los dobles enlaces. Ésta segunda característica abre un camino amplio para la investigación en campos multidisciplinarios.

En 1977 se descubrió que los polímeros  $\pi$ -conjugados tienen propiedades conductoras cuando son dopados.<sup>118</sup> Desde ese momento se inició la publicación de una gran variedad de artículos dedicados a la síntesis así como a la determinación de las propiedades conductoras, luminiscentes, electroluminiscentes, y a la determinación de las propiedades físico-químicas de los sistemas  $\pi$ -conjugados, entre los que encontramos a: fenilos, pirroles,<sup>119</sup> tiofenos,<sup>120</sup> furanos<sup>121</sup> etc. (Figura 29.)

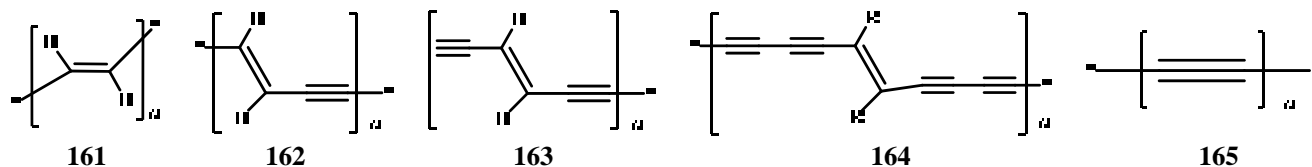


**Figura 29.** Sistemas  $\pi$ -conjugados de polifenilvinileno **157**; politiofeno **158**; poli(*p*-fenileno) **159**; polianilina **160**.

Uno de los polímeros que más se ha empleado como compuesto modelo, es el poliacetileno (PA), esto se debe a que el poliacetileno es el polímero  $\pi$ -conjugado más simple y se encuentra estructuralmente bien definido.

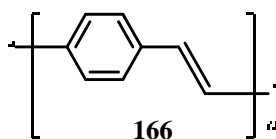
El PA posee un esqueleto compuesto únicamente de carbonos de cadena abierta los cuales le dan una estructura conjugada conduce a una extensiva deslocalización de los electrones  $\pi$  a lo largo del esqueleto (Figura 30), lo que da como resultado una fuerte absorbancia óptica y una gran conductividad al ser dopado.

Las cargas creadas dentro de estos materiales son móviles, y la movilidad de electrones es casi igual en toda la superficie.<sup>122</sup> Es por esta razón que el PA ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades conductoras tan interesantes que este presenta, en particular por su alta conductividad eléctrica ( $s = 560W^{-1} \times cm^{-1}$  o  $10^5 Scm^{-1}$ ) cuando el PA es dopado.<sup>123</sup>



**Figura 30.** *Trans*-poliacetileno (PA) **161**; - *trans*- poli(diacetileno) (PDA) **162**; *trans*-poli(triacetileno) (PTA) **163**; *trans*-poli(pentaacetileno) (PPA) **164**; carbino **165**.

Entre toda esta variedad de compuestos con sistemas  $\pi$ -conjugados destaca el poli(*p*-fenilenvinileno) o PPV, que también ha sido intensamente estudiado<sup>124</sup> (Figura 31).

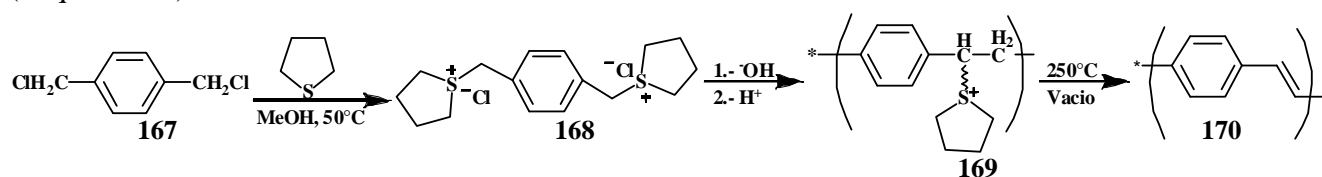


**Figura 31.** Poli(*p*-fenilenvinileno) PPV.



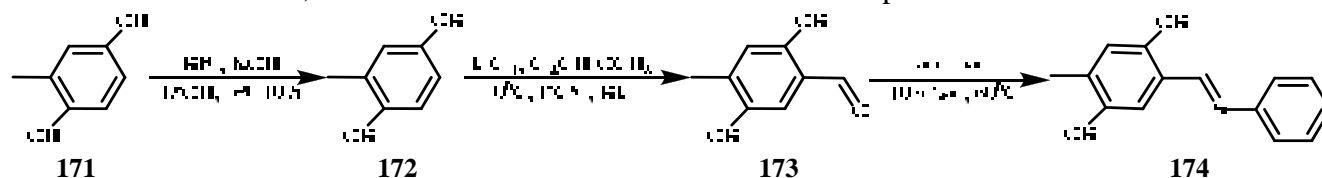
### 2.10.1. Síntesis de Sistemas $\pi$ -Conjugados.

Una de las rutas de síntesis más empleada en la actualidad para obtener polímeros es aquella en donde emplean como precursor al  $\alpha, \alpha'$ -dicloro-*p*-xileno **167** al obtener el intermediario **168** el cual es una sal de sulfonio. La polimerización se llevó a cabo en una mezcla de agua/metanol en presencia de una base. Después de terminar la reacción el disolvente fue removido y el polímero **170** fue separado (Esquema 28).<sup>125</sup>



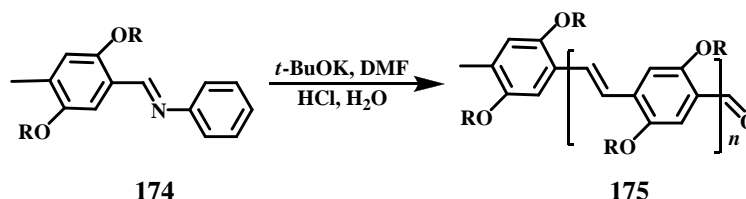
Esquema 28. Obtención de poli(*p*-fenilenvinileno) PPV.

Para obtener polímeros de PPV con una baja polidispersidad se puede usar la metodología de policondensación desarrollada por Siergrist<sup>126</sup> (Esquemas 29 y 30), ejemplos de esto son la síntesis de la bencilamina. Esta síntesis se inició a partir del 2,5 dihidroxitolueno **171**, el cual fue alquilado con un halogenuro de alquilo (bromuro de octilo) para obtener el bencilóxi **172**, del cual, posteriormente se obtuvo el aldehído **173**, este aldehído se hizo reaccionar con anilina para obtener la bencilamina **174**.



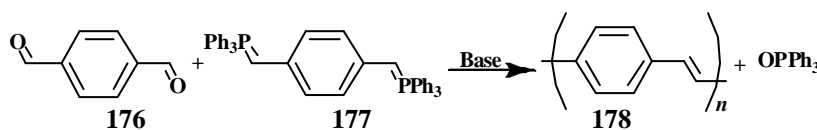
Esquema 29. Obtención de precursor **174** para la polimerización por el método Siergrist.

La auto-condensación de la bencilamina sustituida **174** en condiciones básicas conlleva a formar polímeros con un aldehído como grupo funcional terminal (Esquema 30). Este polímero (poli(2,5-dioctiloxi-1,4-fenilenvinileno) **175**, obtenido bajo esta metodología, posee una relativamente baja polidispersidad. La presencia de los grupos hidroxilo en el anillo aromático permite adicionar cadenas laterales de diferente naturaleza, lo que hace posible aumentar la solubilidad de polímeros con sistemas  $\pi$ -conjugados.



Esquema 30. Obtención de polímero (poli(2,5-dioctiloxi-1,4-fenilenvinileno) **175**.

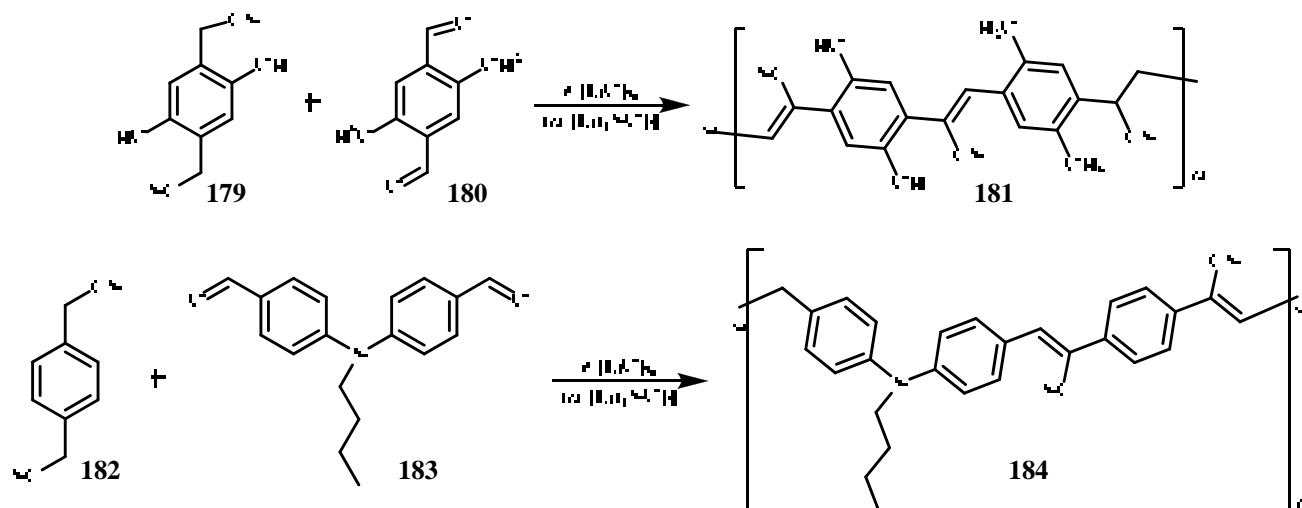
Otra ruta de síntesis para la obtención de PPV's es la que emplea una reacción de acoplamiento tipo Wittig,<sup>127</sup>. Así, como ejemplo, se puede hacer reaccionar el teraftaldehído **176** con el bis(fosforanilideno) **177** empleando una base fuerte para obtener el polímero **178** como se muestra en el Esquema 31.



Esquema 31. Obtención de PPV mediante la reacción de acoplamiento tipo Wittig.

Otra metodología empleada para la obtención de sistemas  $\pi$ -conjugados es el uso de una reacción esta reacción conocida como condensación de Knoevenagel<sup>128</sup>.

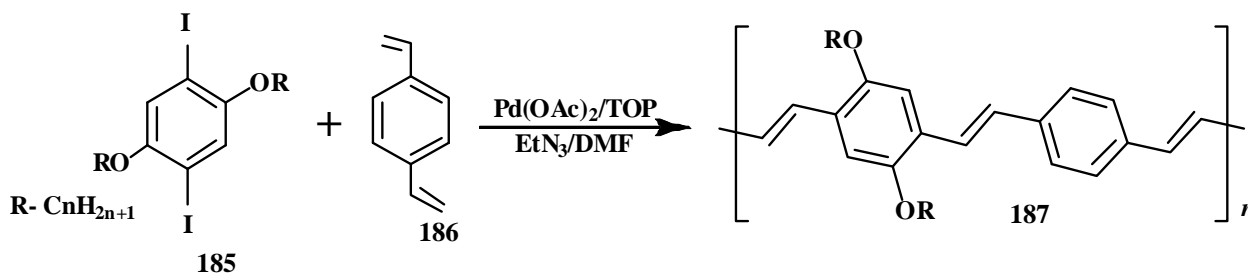
Esta condensación se da entre un 1,4-dinitrilo como **179** ó **182** con un 1,4-dialdehído aromático como **180** ó **183** dando como resultado polímeros  $\pi$ -conjugados derivados de PPV como **181** y **184**. La principal característica de los polímeros obtenidos con esta metodología es la de poseer una estructura perfectamente homogénea. (Esquema 32).



Esquema 32. Obtención de sistemas  $\pi$ -conjugados **181** y **184** a través de una condensación tipo Knoevenagel.

Una de las desventajas principales en la utilización de este tipo de reacciones es que en algunos casos la isomería de las dobles ligaduras no puede ser controlada, obteniéndose a menudo mezclas de isómeros *cis* y *trans*.

La obtención de sistemas  $\pi$ -conjugados formados por oligo fenilenvinilenos con isomería *trans* en las dobles ligaduras se puede llevar a cabo mediante una reacción de acoplamiento tipo Heck. Un ejemplo es la obtención del PPV<sup>129</sup> **187** a partir del divinilbenceno **186** y diferentes halogenuros de arilo (**185**) en presencia de una base fuerte como trietilamina (Esquema 33).



Esquema 33. Obtención de PPV por un acoplamiento tipo Heck.

En la bibliografía existen una gran variedad de polímeros  $\pi$ -conjugados con diferentes grupos funcionales y/o con heteroátomos en su estructura, todos ellos con la idea de aumentar la respuesta como dispositivos electroluminiscentes.

En el año de 1990, Müllen y colaboradores reportaron la síntesis de nuevos poli-9,10-antrilenvinilenos (**188a-d**)<sup>130</sup> así como de nuevos sistemas poli-arilenvinilenos (**189a-d**)<sup>131</sup> conteniendo

unidades de antraceno a través de reacciones de acoplamiento tipo Heck y modificaciones de la reacción de Horner-Emmons, la cual es una modificación de la reacción de Wittig (Figura 32).

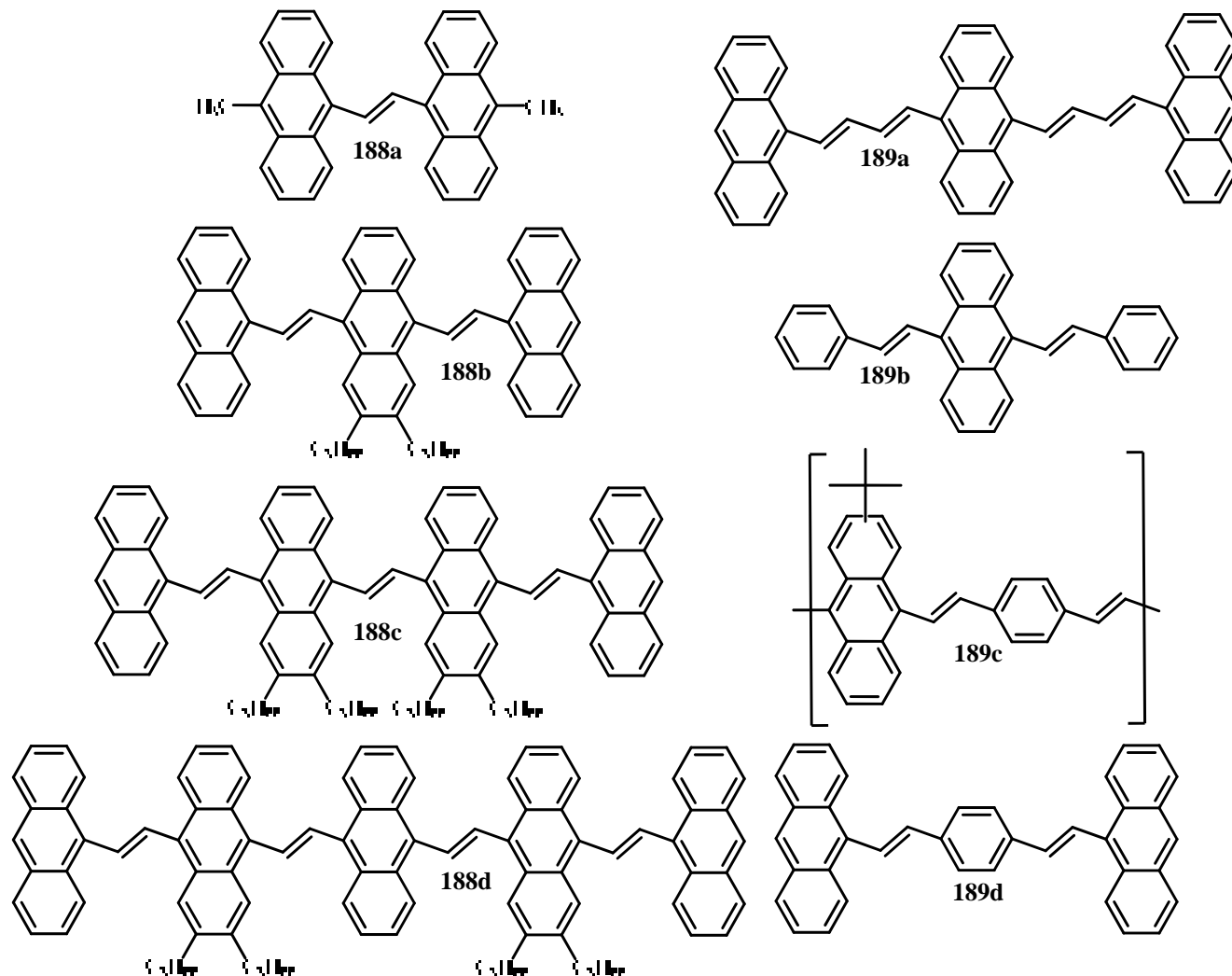


Figura 32. Poli-9,10-antrilenvinilenos (188a-d) y poli-arilenvinilenos (189a-d) sintetizados por Müllen.

A través de la investigación de varios modelos de tipo Donador-Aceptor, se han reconocido dos parámetros importantes los cuales determinan la naturaleza y la cinética de los procesos fotofísicos que influyen en la obtención de estados de cargas separadas de larga duración, estos parámetros son: la distancia y orientación entre los donadores y aceptores covalentemente unidos.<sup>103,132</sup>

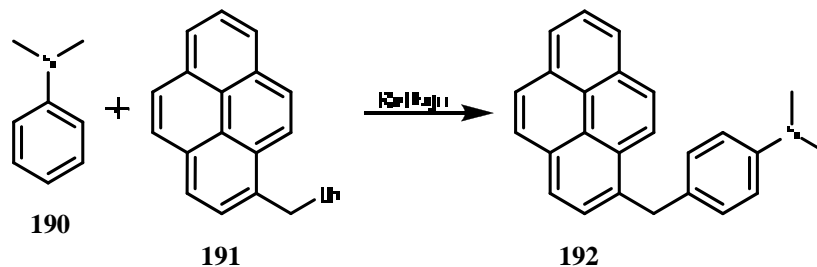
El control de estos dos parámetros, se ha logrado mediante la introducción de un nuevo componente entre el donador y el aceptor denominado **Puente Molecular**.

## 2.11. Los Puentes y Cables Moleculares.

Frecuentemente, los conceptos de cable y puente molecular son utilizados como sinónimos sin embargo, eso no es correcto. Jortner y Ratner<sup>133</sup> propusieron que si durante la transferencia de carga, la carga se encontraba localizada sobre el espaciador entre el donador y el aceptor el espaciador se le denominara cable, mientras que, si durante la transferencia de electrones, la carga atraviesa del sistema donador al aceptor por medio de un tunelaje, y nunca se localiza en el espaciador, entonces al espaciador se le denominará puente.

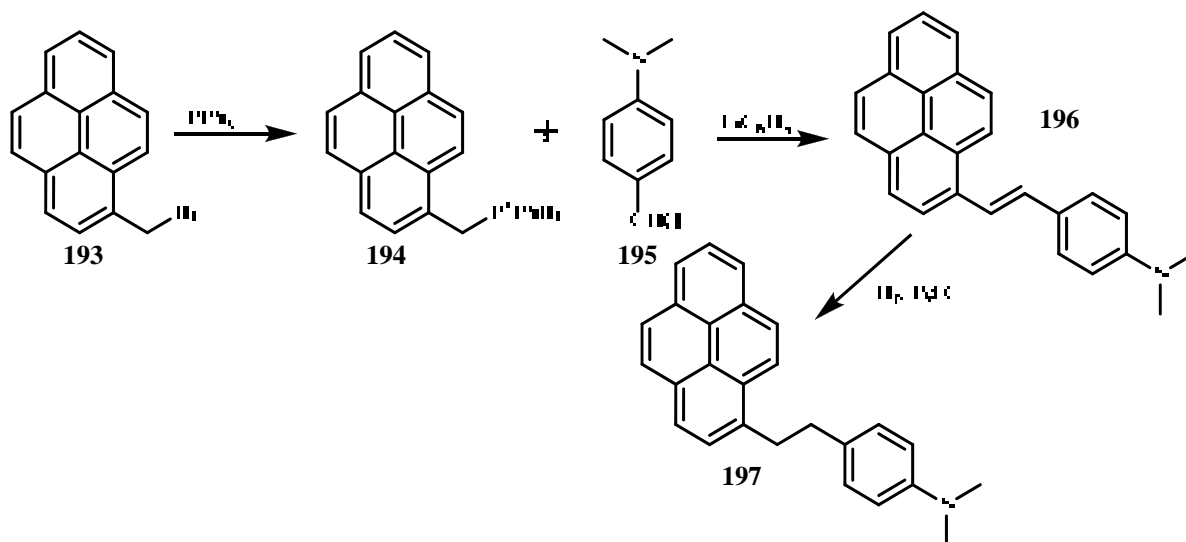
Esto significa que el mismo espaciador puede actuar como un cable o como un puente, dependiendo del donador y/o del aceptor al cual se una. Cabe mencionar, que los cables moleculares necesariamente tienen una mayor eficiencia en el transporte de los electrones que los puentes, pero en general, por lo menos para distancias largas, el carácter de cable se impondrá para un eficiente mecanismo de transferencia.<sup>134</sup>

Un ejemplo es el presentado por Steak y colaboradores<sup>135</sup> sintetizaron una serie de sistemas pireno-dimetilanilina con cadenas espaciadoras de 1 a 16 átomos de carbono. La síntesis del sistema **192** donador-puente-aceptor con  $n=1$  se obtuvo a través de una reacción entre la *N,N*-dimetilaniлина (**190**) y el 1-bromometilpireno (**191**) en reflujo como se observa en el esquema 34.



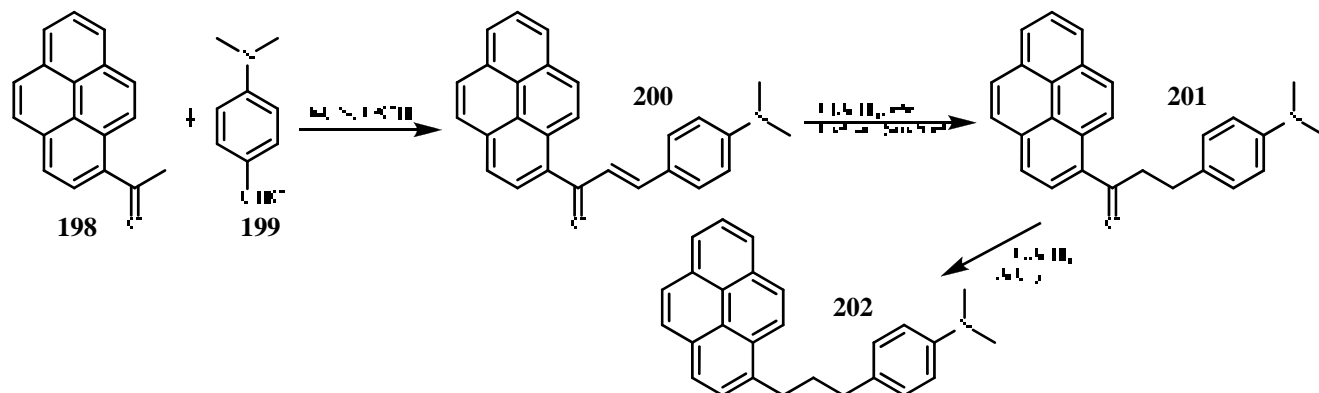
Esquema 34. Obtención del sistema donador-puente-aceptor 92a.

El sistema **197**, cuando  $n=2$ , se obtuvo a partir de una reacción entre el la sal de fosonio del pireno **194**, la cual se obtuvo a partir de la reacción del 1-bromometilpireno (**193**) con trifenilfosfina y fenillitio, y el *p*-dimetilaminobenzaldehído **195**, obteniendo el *p*-(2-piren-1-il)vinil)-*N,N*-dimetilaniлина (**196**), la cual se hidrogenó catalíticamente con Pd-C obteniendo así el sistema donador-puente aceptor **197** como se muestra en el esquema 35.



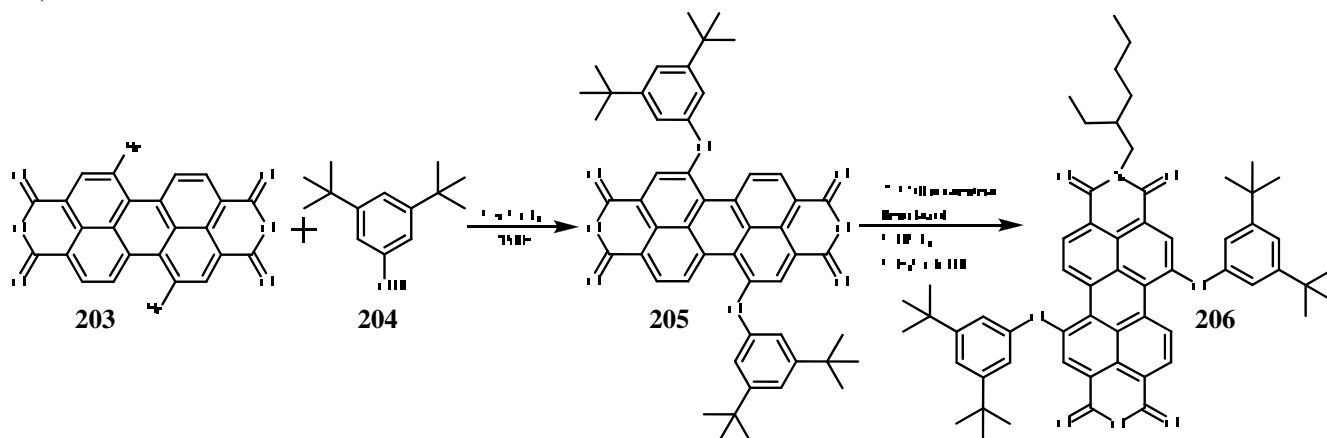
Esquema 35. Obtención del sistema-puente-aceptor **197**.

Finalmente, el sistema **202**, se obtuvo a partir de la reacción entre el 1-acetilpireno **198** con el *p*-dimetilaminobenzaldehído **199**, en presencia de cianuro de potasio en etanol, para sintetizar el compuesto **200** al cual se redujo la doble ligadura (**201**) y, finalmente, el grupo carbonilo utilizando  $\text{LiAlH}_4$  y  $\text{AlCl}_3$ , para obtener de esta manera el sistema donador-puente aceptor **202** como se muestra en el esquema 36.

Esquema 36. Obtención del sistema-puente-aceptor **202**.

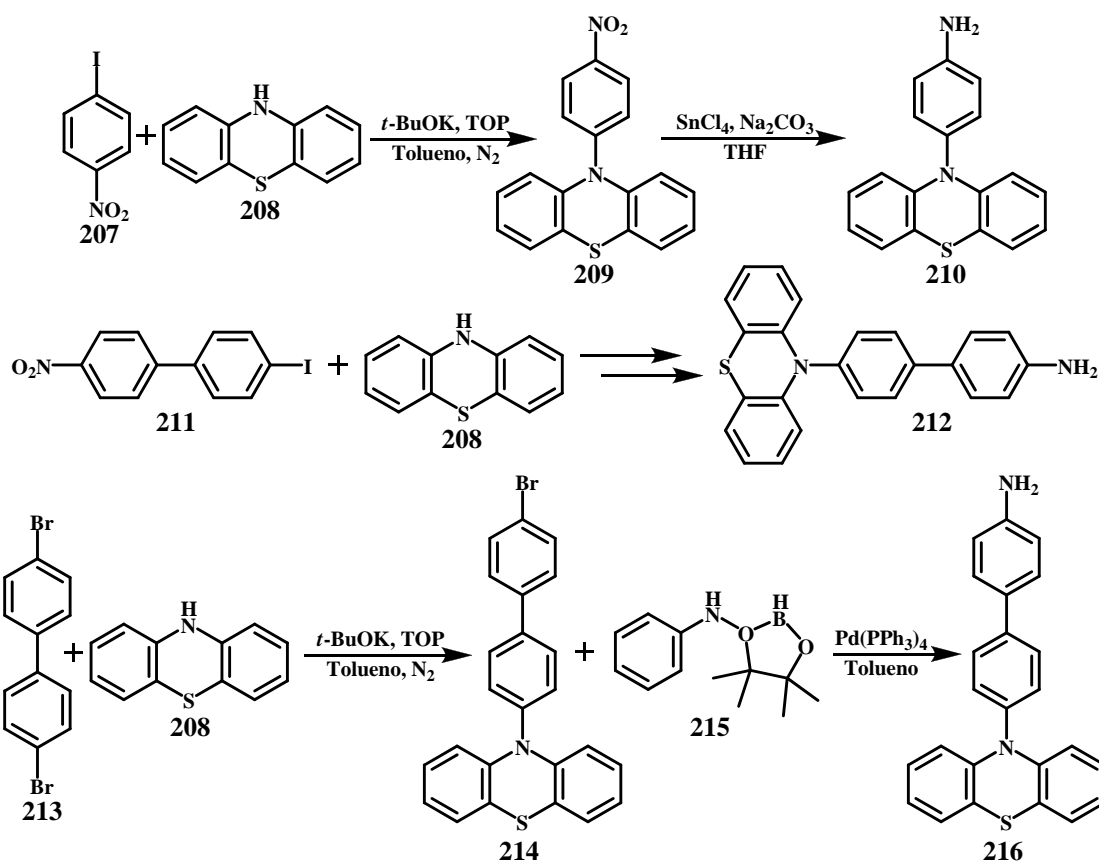
Weiss y colaboradores<sup>136</sup> sintetizaron una serie de compuestos formados por oligo-*p*-fenilenos (OP) de diversas longitudes unidas a fenotiazinas (FTZ) como donadores y perileno-3,4:9,10-bis (dicarboximidias) (PDI) como aceptores.

La síntesis del sistema perileno, el cual constituye al sistema aceptor, comienza con la reacción entre 1,7-dibromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiano **203** y el 3,5-*tert*-butilfenol **204**, para obtener el compuesto **205**, el cual se hizo reaccionar con imidazol y 2-etilhexamina para obtener así la N-(2-etilhexil)-1,7-(3',5'-di-*t*-butilfenoxi)perileno-3,4-dicarboxianhídrido-9,10-dicarbonimida **206** (Esquema 37).

Esquema 37. Ruta de síntesis para la obtención del sistema aceptor de electrones **206**.

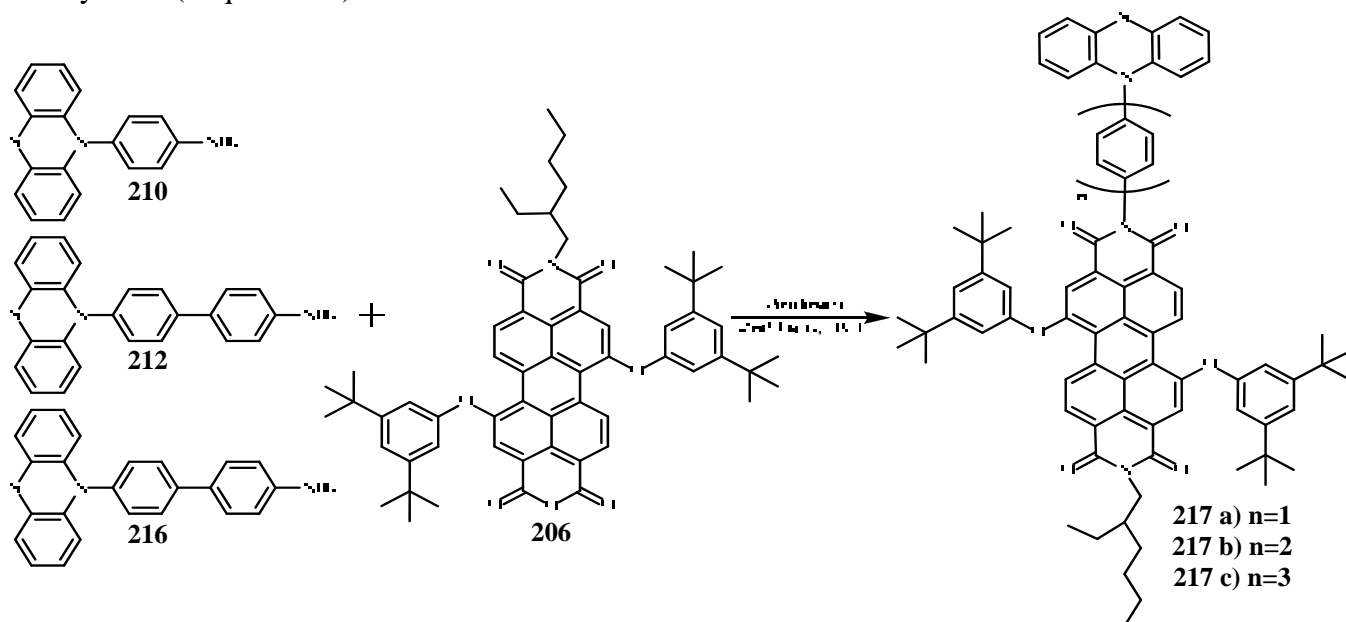
La obtención del sistema donador-puente **210** comenzó con una reacción entre el 4-nitroiodobenceno (**207**) y la fenotiazina (**208**) utilizando *t*-BuOK y TOP como catalizador para obtener la 10-(4-nitrofenil)-10-H-fenotiazina (**209**) y donde el grupo nitro fue reducido con tetracluro de estaño en THF para obtener la 10-(4-aminofenil)-10-H-fenotiazina **210**.

Una ruta sintética similar se utilizó para la obtención del sistema donador-puente **212** comenzando por la reacción entre el 4-iodo-4'-nitrobifenil (**211**) y la fenotiazina para, finalmente, obtener el 10-(4'-aminobifenil)-10-H-fenotiazina (**212**). La ruta de síntesis que se siguió para la obtención del sistema donador-puente **216** comienza con la reacción entre el 4,4'-dibromobifenil **213** y la fenotiazina para obtener la 10-(4'-bromobifenil)-10-H-fenotiazina (**214**), el cual se hizo reaccionar con 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolil)-aminobenceno (**215**) en presencia de tetrakis(trifenilfosfona) paladio (0) como catalizador, para obtener finalmente la 10-(4''-aminoterfenil)-10-H-fenotiazina (**216**) (Esquema 38).



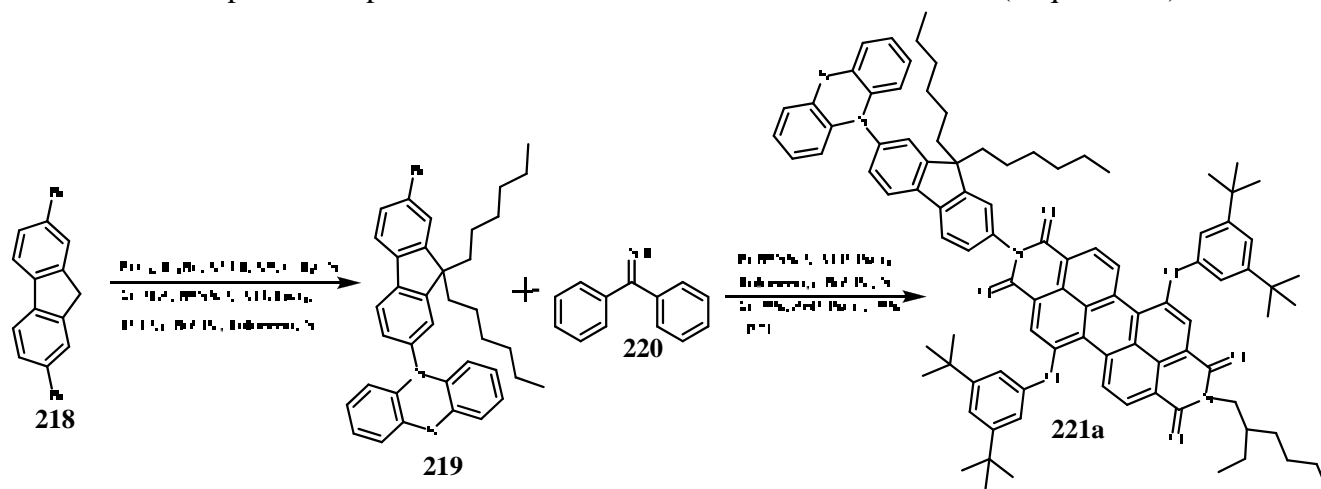
Esquema 38. Ruta sintética para la obtención de los sistemas donador puente **210**, **212** y **216**.

Finalmente, el acoplamiento de los sistemas donador-puente **210** y **216** con el aceptor **206** se llevó a cabo en presencia de piridina como disolvente y dejando la mezcla de reacción a reflujo y atmósfera de nitrógeno, mientras que para el sistema donador-puente **212** y el aceptor **206** se utilizó acetato de zinc y DMF como disolvente, obteniendo así los sistemas donador-puente aceptor **217a**, **217b** y **217c** (Esquema 39).



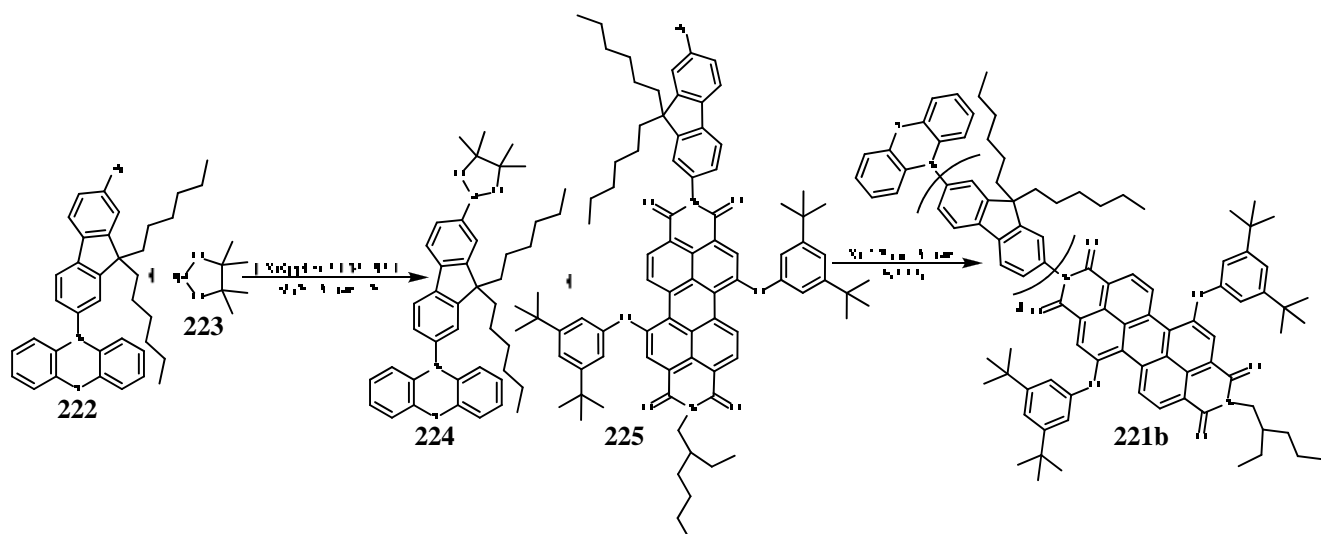
Esquema 39. Ensamble de los sistemas Donador-puente-aceptor **217a**, **217b** y **217c**.

Como una extensión del trabajo de Weiss usando oligo-*p*-fenilenos como puentes, Wasielewski y colaboradores<sup>137</sup> también estudiaron sistemas FTZ donador y PDI aceptor unidos por puentes de oligo-2,7-fluorenos (OF) (**221a-d**). El sistema donador-puente-aceptor **221a** se obtuvo a partir del 2,7-dibromofluoreno (**218**), el cual se hizo reaccionar con el 1-bromohexano en condiciones básicas y utilizando ioduro de potasio como catalizador para posteriormente hacerlo reaccionar con fenotiazida (PTZ), *t*-butóxido de potasio y tris(dibencildeneacetona) dipaladio (0) y tri-*o*-toluil fosfina, para obtener el sistema donador-puente **219**. Este fue acoplado al aceptor, mediante la aminación de **219** utilizando la benzofenona imina (**220**) en tolueno, tris(dibencildeneacetona) dipaladio (0), 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (BINAP) y *t*-BuOK, para acoplarlo con la *N*-(2-etilhexil)-1,7-(3',5'-di-*t*-butilfenoxi)perilen-3,4-dicarboxianhídrido-9,10-dicarbonimida (PIA) (véase Esquema 37). El sistema donador-puente-aceptor **221a** se obtuvo con un rendimiento del 40% (Esquema 40).



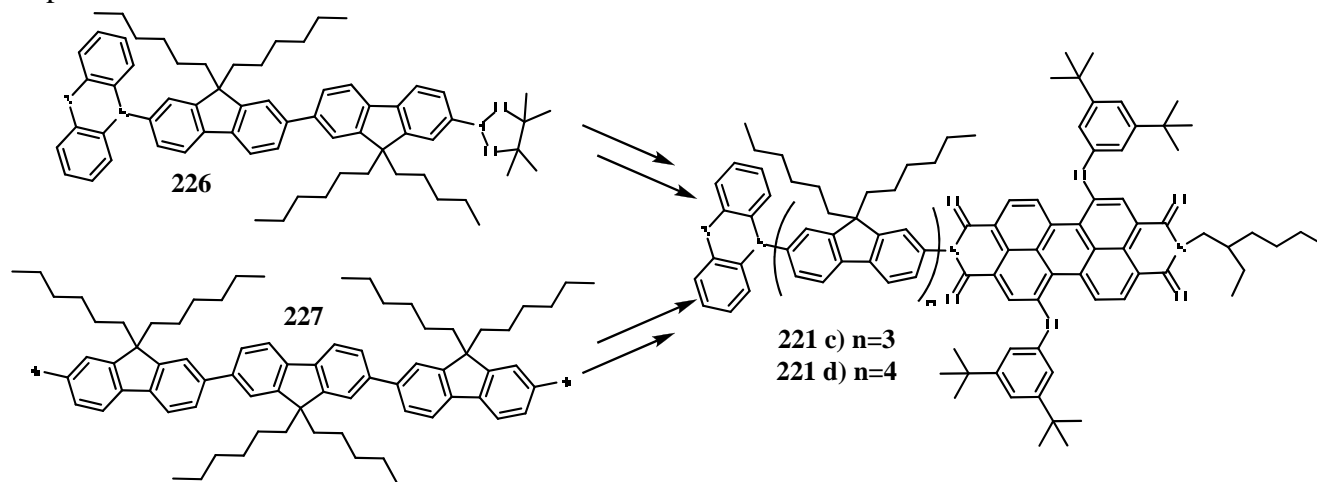
Esquema 40. Obtención del sistema donador-puente-aceptor **221a**.

El sistema donador-puente-aceptor **221b** se pudo obtener fácilmente a partir del compuesto **222**, el cual se hizo reaccionar con el 4,4,5,5-tetrametil[1,3,2]dioxaborolano (**223**) y 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno dicloropaladio (II) ([Pd(dppfFc)Cl<sub>2</sub>]), para obtener el compuesto **224**. El compuesto **224** se hizo reaccionar con el *N*-(*n*-octil)-*N*-(7-bromo-9,9-dihexil-9*H*-bifluoreno-2-il)-(3',5'-di-*t*-butilfenoxi) perilen-3,4:9,10-bis(dicarboximida) (**225**), preparado a partir de compuesto **222** y PIA, para obtener así el sistema donador-puente-aceptor **221b** (Esquema 41).



Esquema 41. Ruta de síntesis para la obtención del sistema donador-puente-aceptor **221b**.

Con rutas sintéticas similares (Esquema 42), fueron obtenidos los sistemas donador-puente-aceptor **221c** y **221d** partiendo del 10-[9,9,9',9'-Tetrahexyl-7'-(4,4,5,5-tetramethyl[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9H,9'H-[2,2']] bifluorenil-7-il]-10H-fenotiazina **226** y del dibromotrifluorenil **227** respectivamente.



Esquema 42. Obtención de los sistemas donador-puente-aceptor **221c** y **221d**.

### 2.11.1. Sistemas Donador-Puente $\pi$ -Conjugado-Aceptor.

Un aspecto muy importante para la adquisición de cables o puentes moleculares de alta eficiencia en los sistemas D-P-A, es la efectiva compatibilidad de las energías entre el donador y los componentes del puente, y el aceptor con los componentes del puente. Así, diferentes factores son requeridos para que una molécula muestre el carácter de un cable molecular.

- 1.- Buena compatibilidad entre los niveles energéticos el donador y el aceptor con los niveles energéticos del puente.
- 2.- Buen acoplamiento electrónico entre las unidades electro donadoras yceptoras con los orbitales del puente, y
- 3.- Un pequeño factor de atenuación ( $\beta$ ).<sup>136b, 137, 139</sup>

En este contexto, los oligómeros de sistemas  $\pi$ -conjugados son de particular interés debido a que, además de su rigidez, estos proveen un eficiente acoplamiento electrónico entre las unidades electroactivas (donador-aceptor) y despliegan un carácter tipo cable. Así, a la fecha se han sintetizado un gran número de cables y puentes moleculares con sistemas  $\pi$ -conjugados tales como oligo-2,5-tiofenetilenos,<sup>140</sup> oligo-1,4-fenilnetinilenos<sup>141</sup> y los más comunes, los oligo-1,4-fenilenvinilenos.<sup>132b, 142</sup> El número de sistemas D-P-A con espaciadores  $\pi$ -conjugados que se han estudiado a la fecha es muy grande, por lo que solo se abordarán algunos ejemplos cuyos espaciadores sean específicamente  $\pi$ -conjugados.

Uno de los trabajos más importantes en la síntesis de sistemas D-P-A utilizando espaciadores  $\pi$ -conjugados fue el reportado por Osuka y colaboradores<sup>143</sup> quienes compararon la capacidad de los oligoetilvinilenos (OE), y los oligovinilenos (OV) como mediadores para la interacción electrónica entre porfirinas como donadores y aceptores de electrones obteniendo los compuestos **238-236**, **228a-236a** y **228b-236b** (Figura 32).



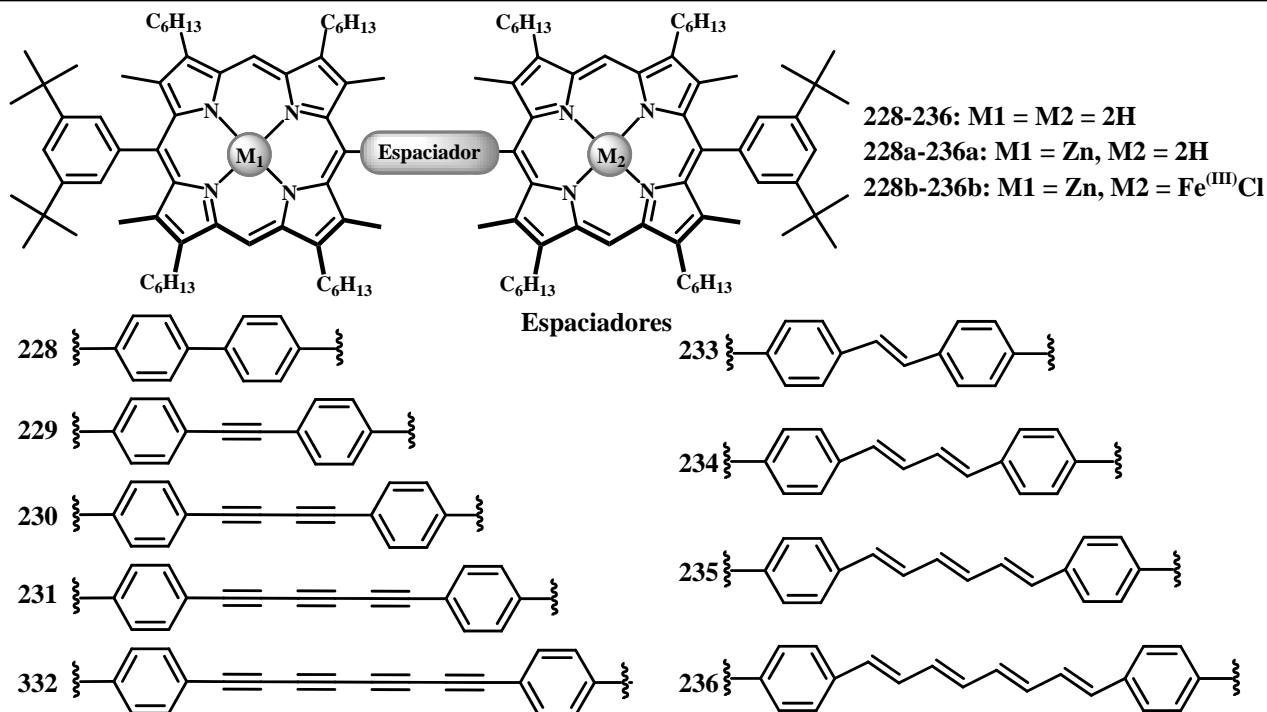


Figura 32. Sistemas Porphirina-Puentes-Porphirina sintetizados por Osuka y colaboradores.

Otro ejemplo particularmente claro de un sistema donador-aceptor mediado por un puente, en donde la energía del puente juega un claro papel en el mecanismo de transferencia, fue provisto por Wasielewski.<sup>132b,138</sup> Ellos investigaron cinco sistemas D-P-A (**237-241**) en los cuales el donador fue tetraceno y el aceptor piromellitimida mediados por puentes de oligofenilvinilenos (OPV's) de diferentes longitudes (Figura 33).

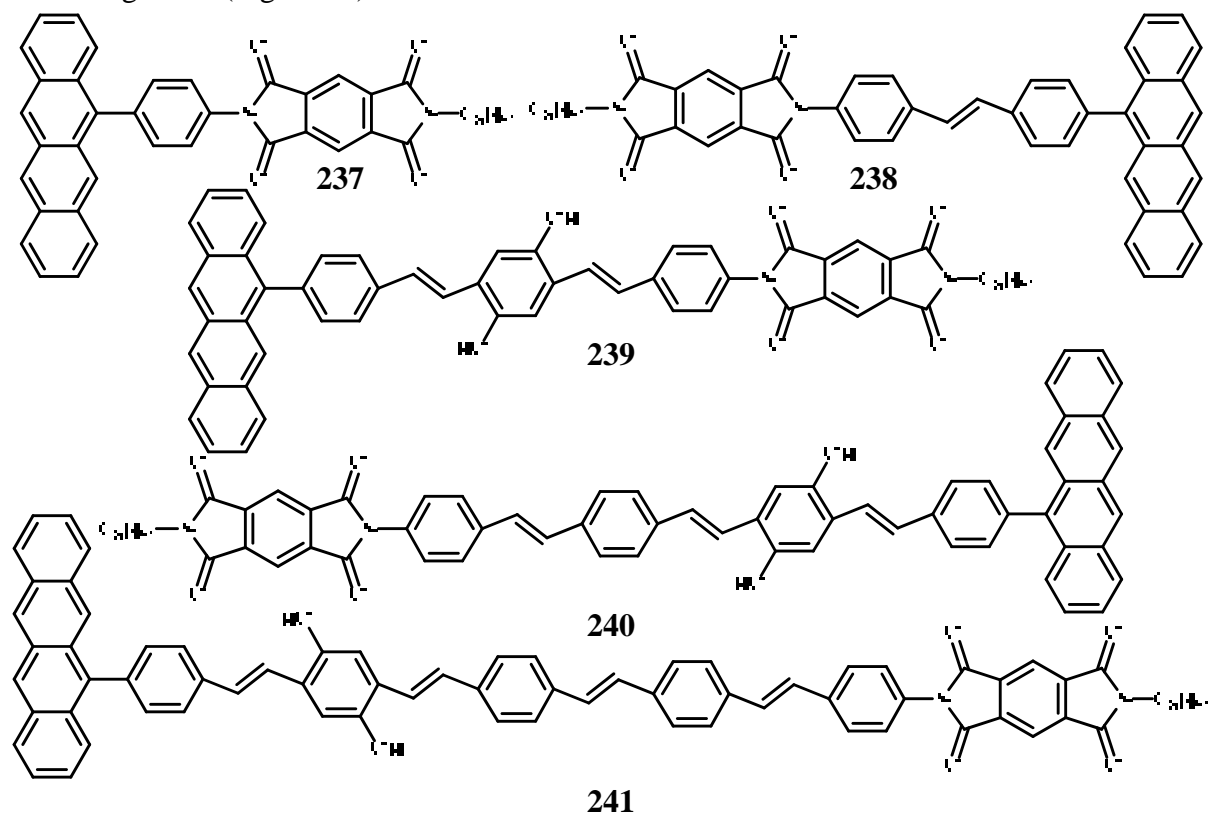


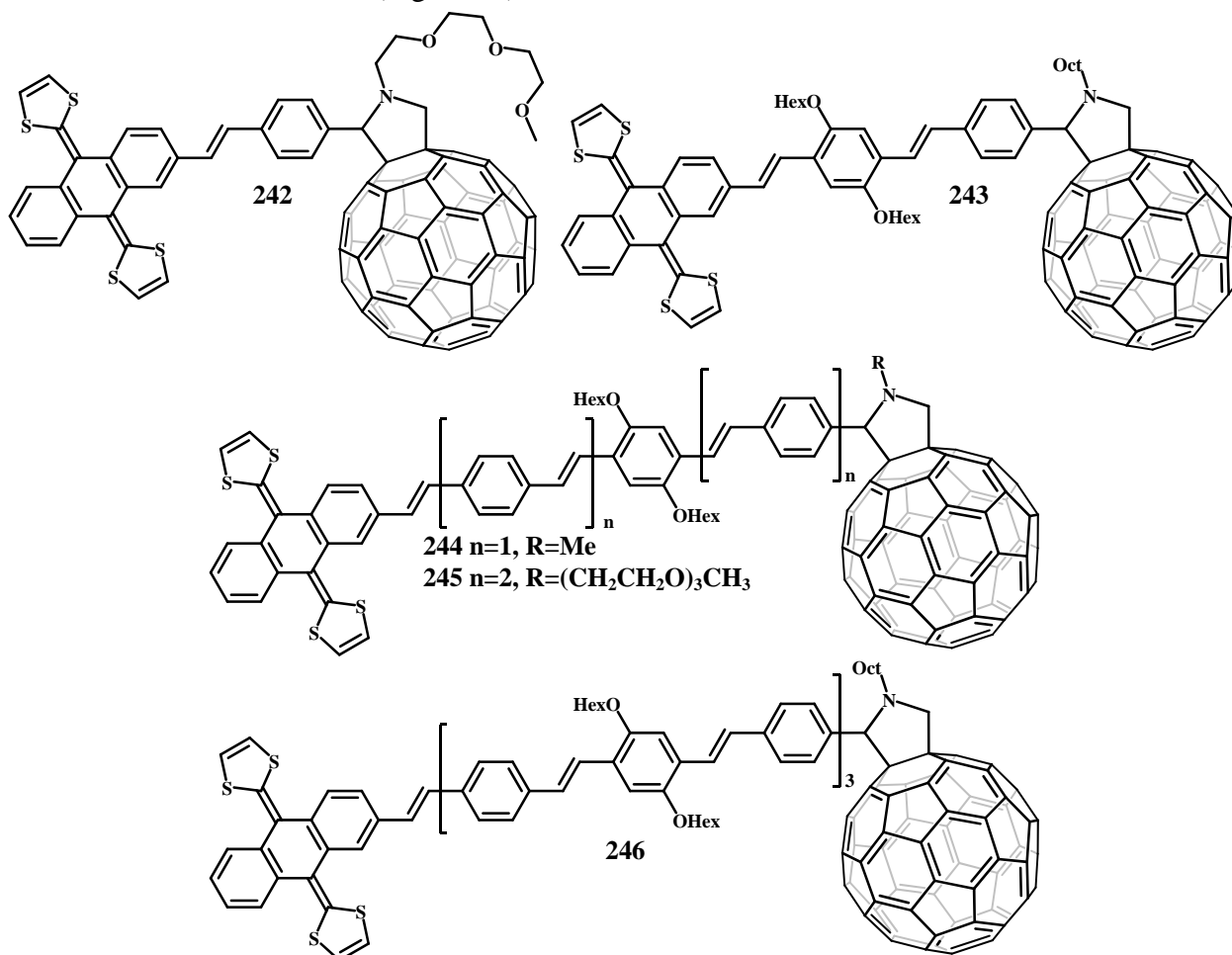
Figura 33. Sistemas D-P-A de tetraceno y piromellitimida mediados por puentes de OPV.

Como se mencionó anteriormente, las diadas de fulereno  $C_{60}$  ha sido intensamente investigadas y utilizadas para la síntesis de sistemas que generen estados de cargas separadas con grandes tiempos de vida, el cual es un requisito indispensable para la elaboración de dispositivos fotovoltaicos de gran eficiencia.<sup>144</sup> Así, como una forma de eficientar más el proceso de formación de estados de cargas separadas, se han incorporado a los sistemas donador-fulereno  $C_{60}$ , una amplia variedad de unidades moleculares puente, dando como resultado un aumento en los tiempos de vida del radical catión y el radical anión.<sup>145</sup>

### 2.11.2. Sistemas Donador-Puente $\pi$ -conjugado-Fulereno $C_{60}$ .

Una gran cantidad de diferentes oligómeros  $\pi$ -conjugados, principalmente de oligo-*p*-fenilenvinilenos (OPV's) han emergido como un modelo particularmente promisorio para ayudar a comprender y racionalizar las características básicas de los OPV's y también como bloques de construcción de nuevos materiales con propiedades químicas diversas. Así, el proceso de transferencia de electrones intramolecular a través de puentes, se ha probado en varios sistemas donador-fulereno  $C_{60}$  involucrando anilinas o porfirinas como donadores de electrones.

Guldi, Martín y colaboradores,<sup>146</sup> sintetizaron un cable molecular en una serie de oligo-*p*-fenilenvinilenos de diversas longitudes. Para ello, los puentes de OPV fueron conectados con el fulereno  $C_{60}$  como electroaceptor y a un sistema  $\pi$ -extendido de tetratiofulvaleno (TTF-*ex*) (**242-243**) el cual sirve como electrodonador (Figura 34).



**Figura 34:** Sistemas Fulfereno  $C_{60}$ -Tetratiofulvaleno  $\pi$ -extendido, con puentes de OPV sintetizados por Guldi y Martín.

Es conocido que los oligo-*p*-fenilvinilenos (PPV's) de alto peso molecular son muy poco solubles en disolventes orgánicos, por ello, se propuso como primero paso la síntesis de una serie homóloga de oligómeros solubles (**247-251**) conteniendo varias cadenas solubilizantes alcoxi y dos grupos formilo como grupos terminales para futuras transformaciones (Figura 35).

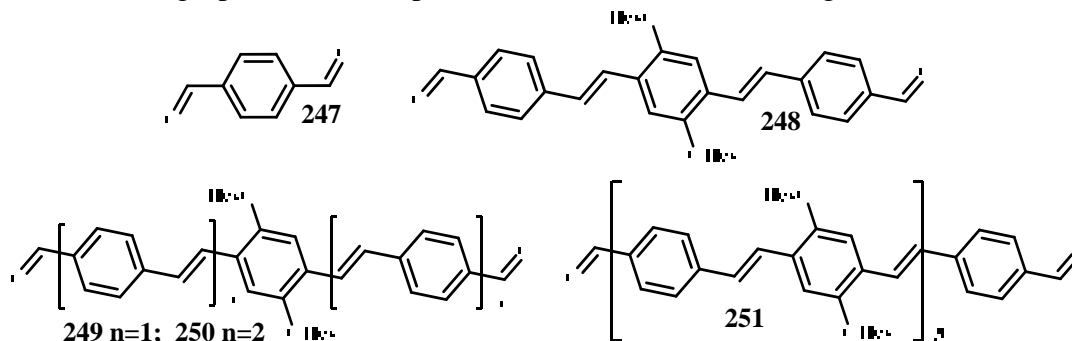
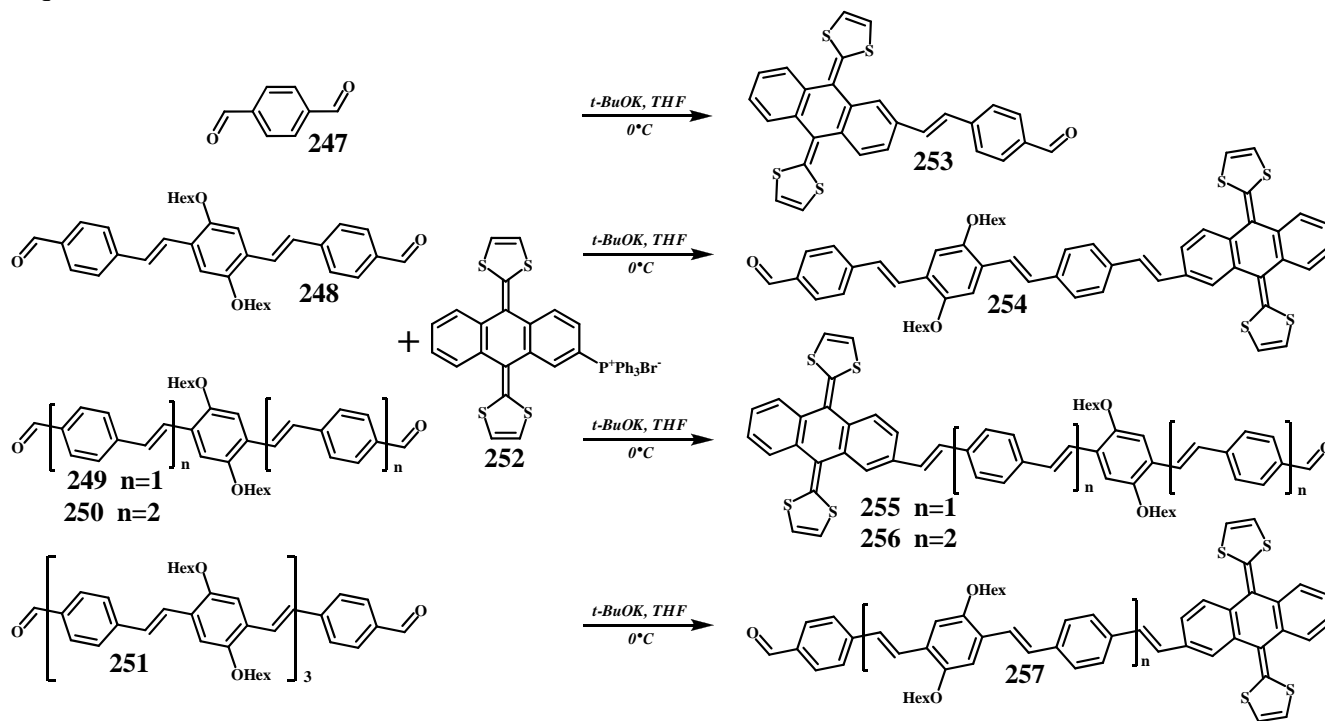


Figura 35. Oligo-*p*-fenilvinilenos solubles obtenidos.

La unión del tetratiofulvaleno  $\pi$ -extendido (TTF-*ex*) a los diferentes derivados de fenilvinileno se llevó a cabo a través de una reacción de olefinación de Wittig del correspondiente bromuro de trifenilfosfonio derivado de tetratiofulvaleno **252** y los oligómeros **247-251** bajo un cuidadoso control estequiométrico, obteniéndose así, los sistemas donador-puente **253-257** como se muestra en el esquema 43.



Esquema 43. Obtención de los sistemas donador-puente.

El paso final consistió en el acoplamiento de los sistemas donador-puente **253-257** con el fullereno  $C_{60}$ . Así, los compuestos **242-246** (figura 34) fueron obtenidos por el tratamiento de los monoaldehídos (TTF-*ex*-Oligómero-CHO) **253-257** con  $C_{60}$  y *N*-Metilglicina (sarcocina), *N*-(3,6,9-trioxadecil)glicina o *N*-octilglicina, para aumentar su solubilidad, en un reflujo de tolueno o clorobenceno por 24 hrs. Bajo estas condiciones, la reacción toma lugar por la cicloadición 1,3-dipolar del iluro de azometino, generado “in-situ”, al fullereno  $C_{60}$ . En congruencia con estos resultados Guldi, Martín y colaboradores,<sup>147</sup> reportaron también la síntesis de nuevos sistemas exTTF- $C_{60}$  (**258-260**), pero esta vez mediados por puentes de oligo-fenilnetililenos (OPE) como se observa en la figura 36.

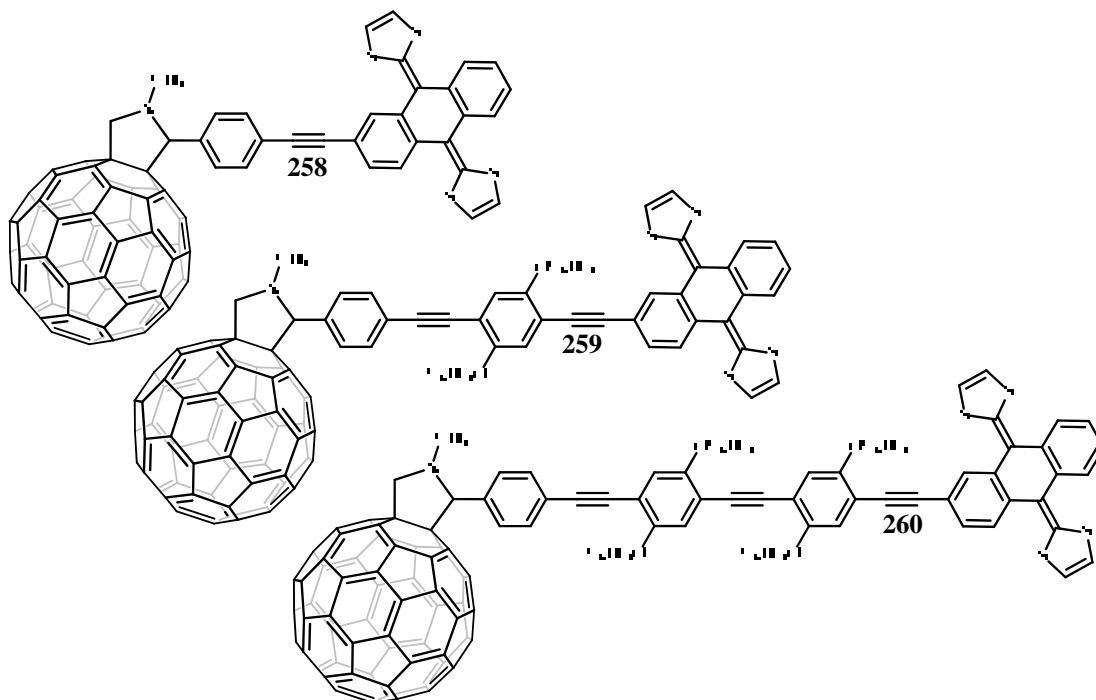
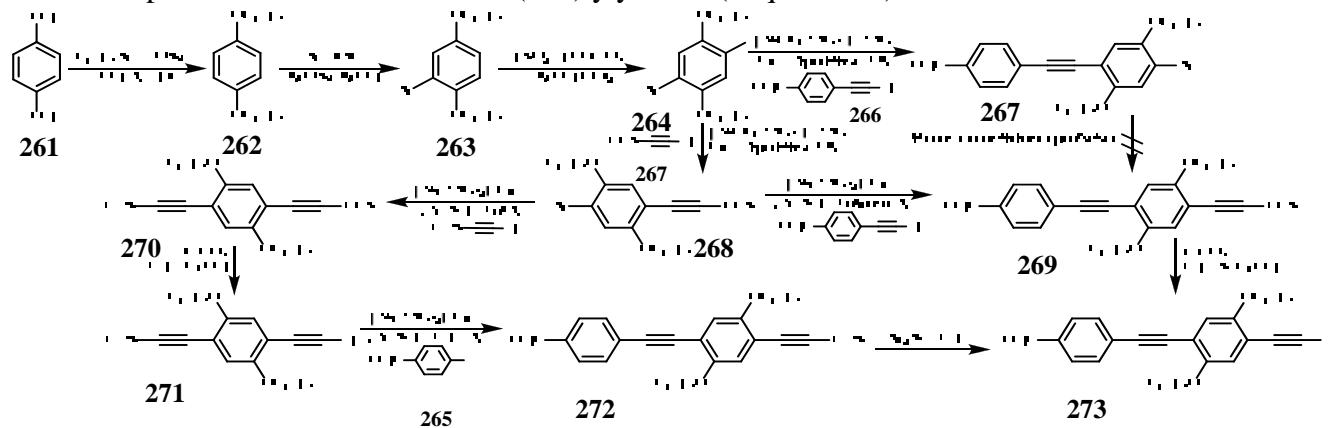


Figura 36. Sistemas exTTF-C60, mediados por puentes de oligo-fenilentinilenos.

El paso clave en la ruta de síntesis fue la obtención de los espaciadores oligoméricos cuyas reacciones centrales son el acoplamiento selectivo, catalizado por paladio, de alquinos terminales con ioduros de arilo en presencia de bromuros de alilo y la eliminación, también selectiva, de grupos protectores trimetilsilil (TMS) en presencia de grupos protectores triisopropilsilil (TIPS). Así, la síntesis del bloque de construcción **273**, se inició con el derivado dihalogenado **264**, el cual fue preparado a partir de la hidroquinona **261** con bromuro de hexilo para obtener el 1,4-dihexiloxibenceno **262** la cual posteriormente fue bromada (**263**) y yodada (Esquema 44).



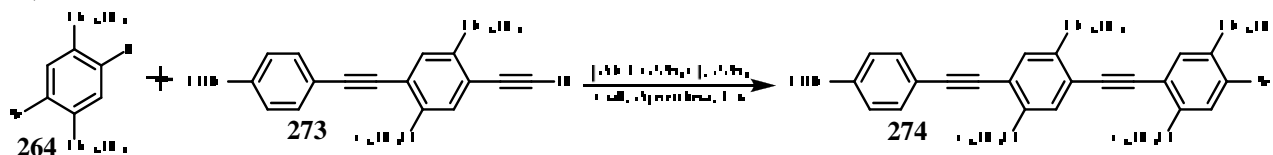
Esquema 44. Ruta sintética para la obtención del bloque de construcción **273**.

La introducción de los adecuados grupos etinilos en las diferentes etapas de la síntesis, fue llevada a cabo por una reacción de tipo Hagihara-Sonogashira. Las condiciones experimentales fueron optimizadas para cada paso de reacción para incrementar el rendimiento de las moléculas objetivo y reducir las reacciones de homoacoplamiento indeseadas.

Así, a partir del derivado **264** y utilizando ioduro de paladio y cobre como catalizadores en piperidina a temperatura ambiente el átomo de iodo fue sustituido por el *p*-etinilbenzaldehído por la reacción con **266** para obtener el compuesto **267** con un rendimiento del 41%. El compuesto **266** fue

preparado a partir del 4-iodobenzaldehído (**265**) en un solo paso de reacción. Condiciones similares fueron utilizadas para remover el átomo de bromo con trimetilsilacetileno, sin embargo, el producto objetivo no fue obtenido en ningún caso. Una ruta de síntesis diferente fue llevada a cabo a través del acoplamiento selectivo, catalizado por paladio, de trimetilsilacetileno con ioduro de arilo **264** llevado a la obtención del compuesto **268** en un 87 % de rendimiento. La posterior reacción de **268** con *p*-etinilbenzaldehído (**266**) conllevó a la obtención de **269**, en bajos rendimientos, seguida con el producto de homoacoplamiento, siendo las mejores condiciones de reacción el uso de tetrakis(trifenilfosfano)-paladio como catalizador y diisopropilamina como base a reflujo de tolueno obteniéndose en un 65% el compuesto **269**.

Una ruta alternativa para la obtención de oPPE **273** fue la reacción de acoplamiento, catalizada por paladio, de **268** con triisopropilsilacetileno, dando lugar al alquino asimétrico **270** en un 86% de rendimiento. La eliminación selectiva del grupo TMS seguida de la reacción de Sonogashira con el 4-iodobenzaldehído (**265**), conllevó a la obtención del compuesto **272** en un 67% de rendimiento. El producto objetivo **273** se obtuvo, finalmente, por la monodesprotección tanto de **269** como **272** con  $K_2CO_3$  en THF-MeOH o fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) respectivamente, en rendimientos cuantitativos. Finalmente, la obtención del puente **274** se llevó a cabo utilizando el bloque de construcción **273**, previamente sintetizado, el cual se hizo reaccionar con el 2-bromo-5-iodo-1,4-dihexiloxibenceno **264** bajo las condiciones de la reacción de Sonogashira y en presencia de ioduro de paladio (0)/cobre (I) conllevando a la obtención del puente **274** en un rendimiento del 14% (Esquema 45).



Esquema 45. Obtención del puente **274**.

Otros puentes  $\pi$ -conjugados los cuales se encuentran elaborados con oligotiofenos (OTF) también han sido objeto de investigaciones para su incorporación en sistemas D-P-A.<sup>148</sup> Un ejemplo de esto con la serie de sistemas D-P-A sintetizados por Aso, Otsubo e Ito<sup>149</sup> quienes sintetizaron compuestos formados por unidades de tetrifenilporfirina como fragmento donador unido al fullereno  $C_{60}$ , por medio de puentes de oligotiofenos de 4 (**275a**), 8 (**275b**) y 12 (**275c**) unidades de tiofeno (Figura 37).

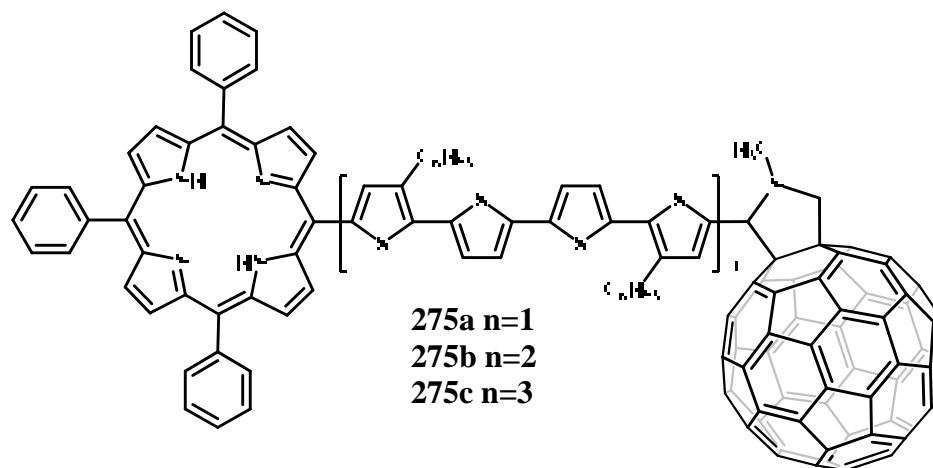
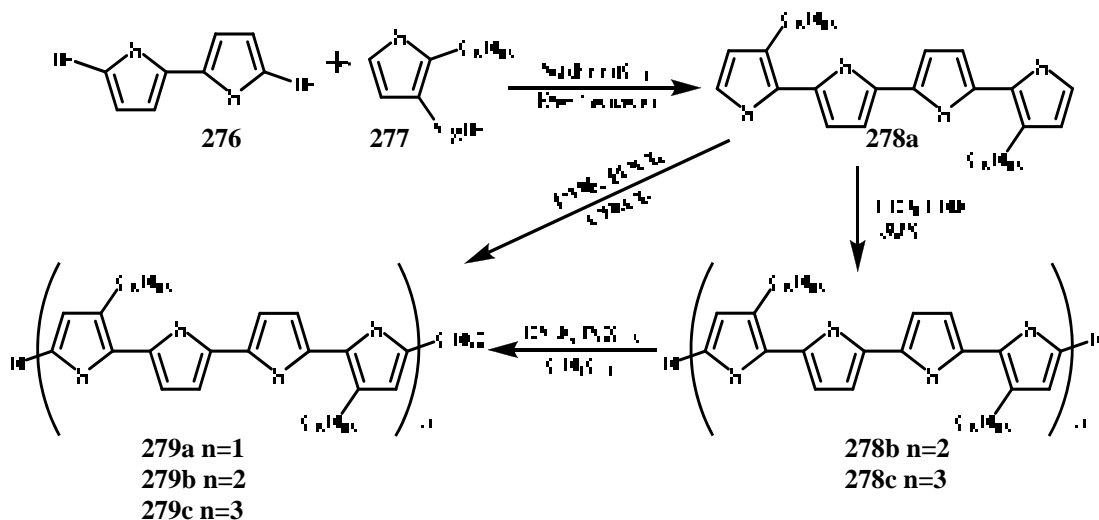


Figura 37: Sistemas sintetizados por Fujitsuka y colaboradores.

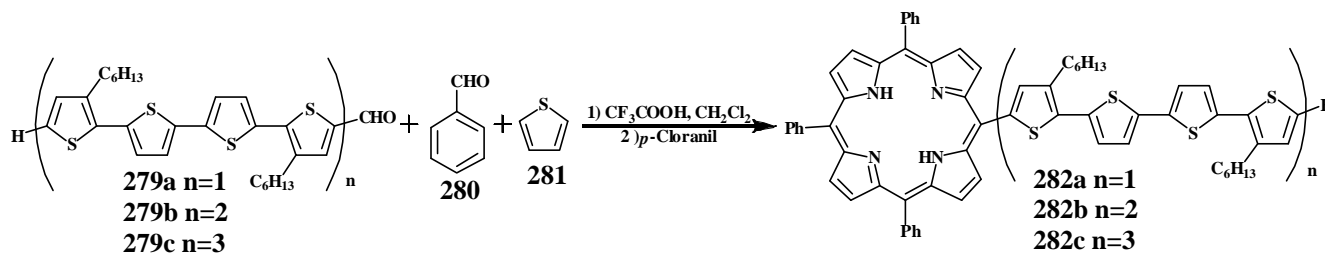
La síntesis de estos sistemas porfirina-oligotiofeno-fulereno (**275a-275-b** y **275-c**) comenzó primeramente con la obtención de los correspondientes formil oligotiofenos por medio de una reacción de Vilmeier. Así el 3,3''-dihexil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quatertiofeno (**278a**) se obtuvo a través de la reacción de acoplamiento, catalizada por níquel, entre el 5,5'-dibromo 2,2'-bitiofeno **276** y dos equivalentes del bromuro de 3-hexil-2-thienilbatiofeno (**277**) en éter/benceno como disolvente.

Posteriormente el compuesto **278a** fue litiado utilizando 1.2 equivalentes de diisopropilamina de litio y la mezcla de las especies monolitiadas y dilitiadas fue sujeta a una reacción de acoplamiento oxidativo con cloruro de cobre (II) a temperatura ambiente para obtener la mezcla del tetrahexilooctatitiofeno (**278b**) y el hexahexilduodecetitiofeno (**278c**) con rendimientos de 37 y 11% respectivamente. Finalmente los formilderivados **279a**, **279b** y **279c**, se obtuvieron por la conversión de **278a**, **278b** y **278c** por medio de una reacción de Vilsmeier como se muestra en el esquema 46.



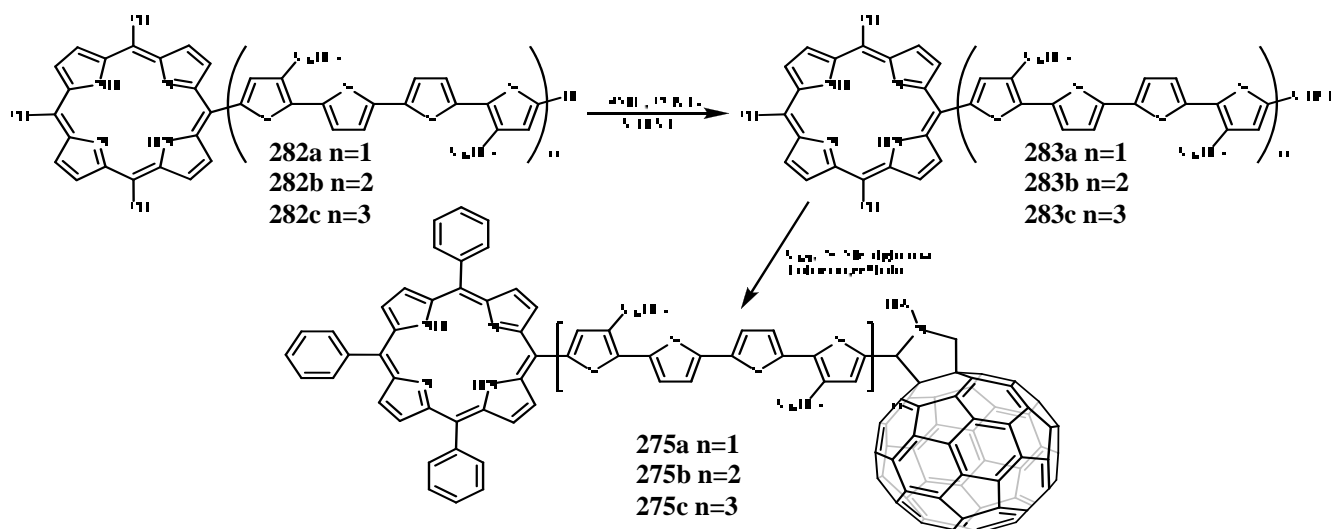
Esquema 46. Obtención de los puentes de politiofeno **279a**, **279b**, **279c**.

La condensación de un mol de los formiltiofenos **279a**, **279b** y **279c** con 3 moles de benzaldehído (**280**) y 4 moles de pirrol (**281**) y en presencia de 4 moles de ácido trifluoroacético en diclorometano y de acuerdo a la metodología de Lindsey<sup>150</sup> con la subsecuente oxidación con *p*-cloranil, dio como resultado la obtención de las porfirinas híbridas **282a**, **282b** y **282c** (en rendimientos del 2 al 9 %), así como la tetrafenilporfirina (Esquema 47).



Esquema 47. Obtención de los sistemas porfirina-tiofeno **282a**, **282b** y **282c**.

Finalmente los sistemas porfirina-puente-C<sub>60</sub> **275a**, **275b** y **275c** fueron obtenidas haciendo reaccionar a los compuestos **282a**, **282b** y **282c** bajo las condiciones de la reacción de Vilsmeier para obtener los respectivos formilos **283a**, **283b** y **283c** en rendimientos del 55 al 65%.



**Esquema 48.** Obtención de los sistemas Porphirina-Oligotiofeno-Fulereo C<sub>60</sub> **275a**, **275b** y **275c**.

El posterior tratamiento de estos formilos con fullereno C<sub>60</sub> y *N*-metilglicina en tolueno y de acuerdo a la metodología de obtención de fulleropirrolidinas desarrollada por Prato, dieron como resultado la obtención de los sistemas porfirina-puente-fulereo **275a**, **275b** y **275c** con rendimientos que van del 40 al 50% (Esquema 48).

## 3. OBJETIVOS.

### 3.1. Objetivo General.

- Realizar la síntesis de nuevos sistemas donador-puente-aceptor, constituidos por una unidad de pireno como molécula donadora de electrones y al fullereno C<sub>60</sub> como unidad aceptora de electrones unidos a través de un puente derivado del oligoantracénfenilenvinileno (OAFV) y del oligofenilenvinileno (OPV).

### 3.2. Objetivos Particulares.

- Realizar la síntesis de dos puentes derivados del oligoantracénfenilenvinileno a partir del 9,10-antracencarboxaldehído (**286**) y el 2,5-dibutoxi-1,4-fenilendimetilfosfonato de tetraetilo (**294**), por medio de una reacción tipo Horner-Emmons-Wadsworth.
- Realizar la síntesis de dos puentes derivados del oligofenilenvinileno a partir del acoplamiento tipo Mizoroki-Heck entre el *p*-vinilbenzaldehído (**297**) y el 2,5-dibromo-1,4-dibutoxibenceno (**292**).
- Realizar la síntesis de la unidad donadora de electrones 1-pirenofosfonato de dietilo (**302**) a partir del 1-pirencarboxaldehído.
- Realizar el acoplamiento de los cuatro puentes tipo OAFV y OPV, previamente obtenidos, con la unidad donadora de electrones para obtener los sistemas donador-puente tipo OAFV y OPV.
- Realizar la síntesis del sistema aceptor de electrones compuesto por el metanofulereo desprotegido (**314**) a partir de la reacción entre el 4,4'-dimetoxidibenzodiazometano **311** y el fullereno C<sub>60</sub>.
- Realizar el acoplamiento del sistema aceptor, el metanofulereo desprotegido (**314**), con los sistemas donador-puente tipo OAFV y OPV previamente obtenidos, a través de una reacción de Williamson.
- Realizar los estudios de absorción y emisión a los sistemas donador-puente-aceptor previamente obtenidos.
- Realizar películas de los sistemas donador-puente-aceptor, para la determinación de sus propiedades optoelectrónicas.



## 4. EQUIPOS, REACTIVOS Y DISOLVENTES.

### 4.1.- Equipos utilizados.

- **Resonancia Magnética Nuclear**

VARIAN UNITY

BRUCKER ADVANCE

JEOL ECLIPSE

Referencia:

Disolventes:

200 MHz  $^1\text{H}$  y 75 MHz  $^{13}\text{C}$ .

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

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

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

$^{13}\text{C}$  Cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ , 77.00 ppm)

Cloroformo deuterado.

Metanol deuterado.

Acetona deuterada.

Tetrahidrofurano deuterado.

Dimetil sulfóxido deuterado.

- **Espectrofotometría de UV-Vis.**

Espectrofotómetro Shimadzu UV 160 U.

Espectrofotómetro Shimadzu 2401PC.

- **Espectrofotometría de Fluorescencia.**

Espectrofotómetro de Luminiscencia Perkin Elmer LS 15-50B.

- **Espectrofotometría de Infrarrojo.**

Espectrofotómetro FT-IR Magna 700.

(Pastillas de KBr)

- **Espectrometría de Masas.**

Espectrómetro de Masas Jeol JMS AX505HA (IE+)

Espectrómetro de Masas Jeol JMS AX102A (FAB+)

- **Perfilometría.**

Perfilómetro Veeco Dektak 6M

- **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).**

Microscopio Digital Instruments 3100.

## 4.2. Reactivos y Disolventes

- **Reactivos.**

Ácido Clorhídrico conc.	
Ácido Sulfúrico conc.	
Acetato de paladio	99.98% (Aldrich).
Antraceno	ReagentPlus, 99% (Aldrich).
Bromuro de Metiltrifenilfosfonio	98% (Aldrich).
Bromo	A.C.S. Reagent $\geq$ 99.5% (Aldrich).
1-Bromobutano	ReagentPlus $\geq$ 99% (Aldrich).
Celita <sup>®</sup> .	
Carbonato de potasio	A.C.S. Reagent $\geq$ 99% (Aldrich).
Cloruro de tionilo	(Merck).
Cloruro de Sodio.	
Dióxido de manganeso	Activado ~85%, 5 $\mu$ m.
4,4'-Dimetoxibenzofenona	97% (Aldrich).
Formaldehído	Solution 37% (Aldrich).
Fulereo C <sub>60</sub>	+99% (Mer Corporation).
Hidroquinona	ReagentPlus $\geq$ 99% (Aldrich).
Hidróxido de sodio.	
Hidracina monohidratada	98% (Aldrich).
Hidruro de litio y aluminio	Reagent grade (Aldrich).
Ioduro de potasio	A.C.S. Reagent $\geq$ 99% (Aldrich).
2-Nitropropano	97% (Aldrich).
<i>n</i> -Butillitio	solución 2.5 M en hexano (Aldrich).
Óxido de mercurio amarillo	$\geq$ 99% (Aldrich).
1-Pirencarboxaldehído	99% (Aldrich).
Piridina.	Anhidro 99.8% (Aldrich).
Sodio metálico	(Fluka).
Sulfato de sodio.	
Trietilfosfita	98% (Aldrich).
Trietilamina	99.5% (Merck).
Tri- <i>o</i> -toluilfosfina	98% (Aldrich).
<i>tert</i> -Butóxido de potasio	Reagent Grade 95% (Aldrich).
Tereftalaldehído	99% (Aldrich).
Tribromuro de boro	ReagentPlus 99.9% (Aldrich).

- **Disolventes.**

Acetona.	
Agua.	
1,2-Diclorobenceno	Anhidro 99%. (Aldrich).
Diclorometano.	
Dimetilformamida.	Anhidro 99.8% (Aldrich).
Dimetil sulfóxido	A.C.S. reagent $\geq$ 99.9% (Aldrich).

#### 4. EQUIPOS, REACTIVOS Y DISOLVENTES.

---

1,4-Dioxano	ReagentPlus $\geq$ 99% (Aldrich).
Etanol.	
Hexano.	
Tetrahidrofurano	A.C.S. reagent $\geq$ 99.9% (Aldrich).
Tetracloruro de carbono	A.C.S. reagent 99.9% (Aldrich).
Tolueno.	
• <b><u>Empaque de columnas cromatográficas.</u></b>	
Alumina Neutra	(Aldrich).
Sílica gel	Merck Silica Gel 60Å (Malla 70-230).

Los disolventes y reactivos fueron utilizados sin ninguna purificación.

El hexano fue secado y purificado por destilación simple y utilizando hidróxido de sodio industrial como agente secante.

El diclorometano y la acetona fueron purificados y secados por destilación simple utilizando cloruro de calcio como agente secante.

El THF fue secado y purificado por destilación simple utilizando sodio metálico como secante y benzofenona como indicador. El almacenamiento del THF seco se realizó en un matraz con sodio y en atmósfera de nitrógeno y fue trasvasado a través de cánula.

El DMSO fue secado y purificado a través de destilación a presión reducida, utilizando hidruro de sodio como agente secante. El disolvente seco fue colectado en un matraz con malla molecular de 4Å bajo atmósfera de nitrógeno y trasvasado a través de cánula.

El tolueno fue purificado por destilación simple.

Todos los estudios de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se realizaron utilizando disolventes deuterados y tetrametilsilano (TMS) como referencia.

Los estudios de UV-Vis y fluorescencia se realizaron utilizando cloroformo o diclorometano grado espectroscópico

Los estudios de fluorescencia fueron realizados utilizando cloroformo grado espectroscópico. El cálculo del rendimiento cuántico de la fluorescencia se realizó utilizando como referencia sulfato de quinina en una solución acuosa 1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  recién preparada. El sulfato de quinina fue previamente secado en estufa a  $80^\circ$  por 24 h y guardado en desecador para evitar su hidratación.

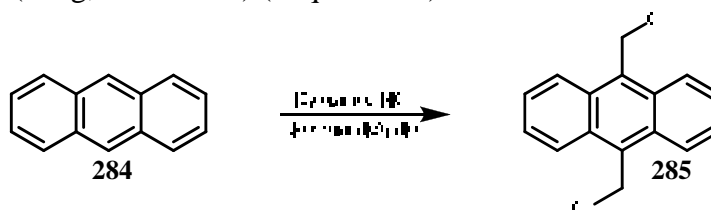
## 5. EXPERIMENTAL.

### 5.1. Síntesis de los Sistemas Puente.

#### 5.1.1. Síntesis del 9,10-(clorometil)antraceno (285).

##### Metodología:

Se colocaron 1,4-dioxano 40 ml y HCl 5 ml y se les burbujeó HCl gaseoso. Posteriormente se adicionó antraceno (**284**) 5 g (28.08 mmol) y formaldehído (solución acuosa al 37 %) 11 ml, dejando la reacción a 60°C y agitación constante por 8 h. Una vez transcurrido ese tiempo, la reacción se dejó por 2 h más a temperatura ambiente, observándose la formación de un precipitado amarillo, el cual se filtró y se redisolvió en diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). La solución se lavó con agua, extrayendo la fase orgánica, el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto **285** se obtuvo como un polvo amarillo con un rendimiento del 63.5 % (4.8 g, 17.4 mmol) (Esquema 49).



Esquema 49.

##### Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 3057, 1952, 1706, 1621, 1525, 1475, 1444, 1245, 1181, 1032, 764, 689, 620, 559.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 405, 383, 364, 263, 232.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm): 5.86 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Cl), 7.69 (m, 4H, Ar-H), 8.49 (m, 4H, Ar-H).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, DMSO- d<sub>6</sub>), δ (ppm): 124.7 (HC<sub>Ar</sub>), 126.7 (HC<sub>Ar</sub>), 129.2 (C<sub>Ar</sub>), 130.6 (C<sub>Ar</sub>), 132.6 (C<sub>ipso</sub>).

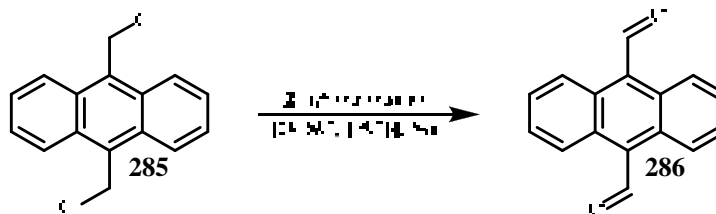
**IE-Ms** (m/z): 274 (M).

**Punto de fusión** (°C): 280-282°C (reportado<sup>151</sup>: 253-255°C).

## 5.1.2. Síntesis del puente de primera generación: 9,10-antracencarboxaldehído (286).

**Metodología:**

A una suspensión de 9,10-diclorometilantraceno (**286**) 1 g (3.6 mmol) en 20 ml de dimetil sulfóxido fueron adicionados sodio 0.2 g (8.6 mmol) y 2-nitropropano 1.2 ml (13.6 mmol) en 12 ml de etanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante por 4 h, observándose que la disolución paso de una coloración amarilla turbia a una coloración roja transparente. Posteriormente se adicionó agua, formándose un precipitado, el cual fue filtrado y secado obteniéndose 0.3 g del compuesto **286**. Las aguas madres se lavaron con diclorometano y la fase orgánica fue evaporada a presión reducida. El aceite resultante se purificó por cromatografía en columna (sílica 70-230) utilizando como disolvente eluyente hexano. Se obtuvieron 0.4 g del compuesto **286** como un polvo color naranja con un rendimiento total del 82.3 % (0.7 g, 2.99 mmol). (Esquema 50).



Esquema 50.

**Datos Espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3080, 2860, 1677, 1444, 1353, 1177, 1022, 889, 744, 562.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 437, 265.

**$^1\text{H}$  RMN** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.67 (m, 4H, Ar-H), 8.69 (m, 4H, Ar-H), 11.44 (s, 2H, HC=O).

**$^{13}\text{C}$  RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 124.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 194.2 (HC=O).

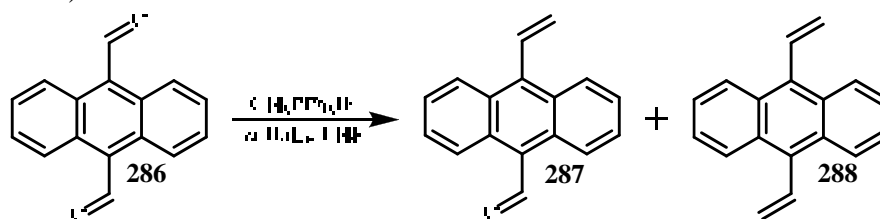
**IE-Ms** (m/z): 234 (M+2).

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ): 243-244 $^{\circ}\text{C}$  (reportado<sup>152</sup>: 244-245 $^{\circ}\text{C}$ ).

## 5.1.3. Síntesis del 9-vinil-10-antracencarboxaldehído (287).

**Metodología:**

En un matraz se colocaron bromuro de metiltrifenilfosfonio 2.13 g (5.9 mmol) y *n*-butillitio (*n*-BuLi) 2.3 ml en 40 ml de tetrahidrofurano (THF) anhidro y atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se dejó en agitación y baño de hielo por 30 min. Posteriormente se adicionó 9,10-dicarboxaldehilantraceno (286) 2 g (8.53 mmol) y se dejó en agitación constante y temperatura ambiente por 12 h. Posteriormente se adicionaron 5 ml de agua para detener la reacción y el compuesto se extrajo con diclorometano, la fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se le evaporó el disolvente a presión reducida, el crudo obtenido, fue purificado por columna cromatográfica (sílica 70-230) y utilizando como eluyente hexano. El producto 287, se obtuvo como un sólido amarillo que cristaliza en láminas color amarillo, en un rendimiento del 40.2 % (0.79 g, 3.40 mmol), como subproducto se obtuvo el compuesto 288 como cristales color amarillo pálido en un rendimiento del 16% (0.31 g, 1.36 mmol), (Esquema 51).



Esquema 51.

**Datos Espectroscópicos para 287:**

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 3056, 2927, 1675, 1437, 1188, 1118, 721, 542.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 403, 382, 265.

**<sup>1</sup>H RMN** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 5.48 (dd, 1H, =CH<sub>2</sub>, *J*<sub>trans</sub> = 18 Hz), 5.97 (dd, 1H, =CH<sub>2</sub>, *J*<sub>cis</sub> = 11.7 Hz), 7.25 (q, 1H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 18 Hz, *J*<sub>trans</sub> = 11.7 Hz), 7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.53 (m, 2H, Ar-H), 8.22 (m, 2H, Ar-H), 8.80 (m, 2H, Ar-H), 11.30 (s, 1H, HC=O).

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 122.9 (=CH<sub>2</sub>), 124.1 (C<sub>ipso</sub>), 125.0 (HC<sub>Ar</sub>), 126.2 (HC<sub>Ar</sub>), 128.3 (HC<sub>Ar</sub>), 128.5 (HC<sub>Ar</sub>), 128.8 (C<sub>Ar</sub>), 133.1 (C<sub>Ar</sub>), 133.3 (C<sub>ipso</sub>), 133.8 (=CH), 193.2 (HC=O).

**IE-Ms** (m/z): 232 (M).

**Punto de fusión** (°C): 93-95°C.

**Datos Espectroscópicos para 288:**

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 3077, 2985, 1605, 1504, 1207, 831, 560.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 424, 396, 227.

**<sup>1</sup>H RMN** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 5.45 (dd, 1H, =CH<sub>2</sub>, *J*<sub>trans</sub> = 17.8 Hz), 5.98 (dd, 1H, =CH<sub>2</sub>, *J*<sub>cis</sub> = 9.4 Hz), 7.44 (d, 2H, Ar-H, *J* = 3.4 Hz), 7.47 (d, 2H, Ar-H, *J* = 3.4 Hz), 7.46 (dd, 2H, =CH, *J*<sub>cis</sub> = 9.8 Hz, *J*<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 8.32 (d, 2H, Ar-H, *J* = 3.4 Hz), 8.35 (d, 2H, Ar-H, *J* = 3.4 Hz),

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 123.0 (=CH<sub>2</sub>), 125.8 (HC<sub>Ar</sub>), 126.3 (HC<sub>Ar</sub>), 128.9 (C<sub>Ar</sub>), 133.5 (C<sub>ipso</sub>), 133.8 (=CH).

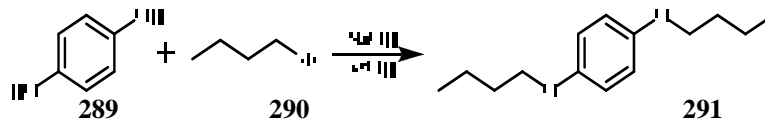
**IE-Ms** (m/z): 230 (M).

**Punto de fusión** (°C): 84-86°C.

## 5.1.4. Síntesis del 1,4-dibutoxibenceno (291).

**Metodología:**

En un matraz se colocó hidroquinona (**289**) 5 g (45.41 mmol) en 150 ml de etanol, posteriormente se adicione 1-bromobutano (**290**) 12.2 ml (113.62 mmol) y hidróxido de sodio 5g (125.09 mmol), la mezcla de reacción se dejó en agitación constante y bajo reflujo por 2 días. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró sobre Celita<sup>®</sup> y al filtrado se le evaporó el disolvente a presión reducida, obteniéndose un aceite de color café el cual se adicionó hexano y se dejó en baño de hielo. El producto **291** se obtuvo como un sólido en forma de hojuelas de color blanco y en un rendimiento del 94 % (9.52 g, 42.82 mmol) (Esquema 52).



Esquema 52.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2958, 2935, 1866, 1510, 1471, 1235, 1121, 1042, 828, 760.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 293, 242.

**<sup>1</sup>H RMN** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.96 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.47 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.83 (s, 2H, Ar-H).

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 68.3 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 115.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 153.1 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

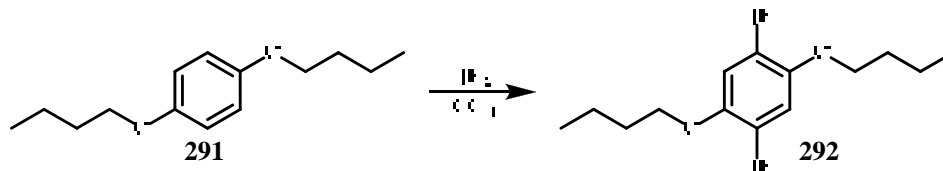
**IE-Ms** (m/z): 222 (M).

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ): 45-47 $^{\circ}\text{C}$  (reportado<sup>153</sup>: 44-46 $^{\circ}\text{C}$ ).

## 5.1.5. Síntesis del 1,4-dibromo-2,5-butoxibenceno (292).

**Metodología:**

A una solución de 1,4-dibutoxibenceno **291** 9.04 g (20.24 mmol) de en 100 ml de tetracloruro de carbono se adicionaron bromo 2.6 ml (50.59 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 60°C por 24 h. Posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente, y se lavó con una solución acuosa 1N (2 x 100 ml). La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtró y se le evaporó el disolvente, al aceite resultante se purificó por cromatografía en columna (sílica 70-230) utilizando como eluyente hexano. El compuesto **292** se obtuvo como un sólido blanco cristalino con un rendimiento del 85% (10.39 g, 27.33 mmol) (Esquema 53).



Esquema 53.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 2957, 2932, 2875, 1583, 1458, 1303, 1238, 1065, 822.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 309, 241.

**<sup>1</sup>H RMN** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 0.98 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 7.06 (s, 2H, Ar-H).

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 13.7 (CH<sub>3</sub>), 19.1 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 70.2 (CH<sub>2</sub>-O), 107.5 (C<sub>Ar</sub>-Br), 116.4 (HC<sub>Ar</sub>), 150.7 (C<sub>Ar</sub>-O).

**IE-Ms** (m/z): 402 (M+Na).

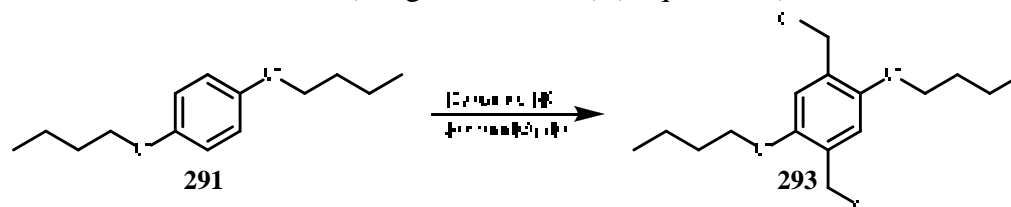
**Punto de fusión** (°C): 76-77°C (reportado<sup>154</sup>: 72°C).



## 5.1.6. Síntesis del 1,4-dibutoxi-2,5-diclorometilbenceno (293).

**Metodología:**

En un matraz se colocaron 1,4-dioxano 50 ml y HCl 11.5 ml, La mezcla de reacción se dejó en agitación y se burbujeó HCl gaseoso, hasta que la solución se tornara transparente. Posteriormente se adicionaron compuesto **291** 5g (22.49 mmol) y formaldehído (solución acuosa al 37 %) 13.6 ml, dejando la mezcla de reacción en agitación constante y burbujeando HCl gaseoso a 60°C, por 3 h. Una vez transcurrido ese tiempo, se dejó de burbujear HCl y se continuo el calentamiento por 6 h más, Posteriormente la mezcla de reacción se dejó reposar a temperatura ambiente toda la noche, observándose la formación de un precipitado de color blanco, el cual se filtró y se redisolvió en diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). La solución se lavó con agua, extrayendo la fase orgánica, la cual se le evaporo el disolvente a presión reducida. El producto **293** se obtuvo como un sólido cristalino color blanco con un rendimiento del 90.1% (6.4 g, 20.04 mmol) (Esquema 54).



Esquema 54.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 2959, 2934, 2871, 1506, 1470, 1229, 1032, 824.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 301, 242.

**<sup>1</sup>H RMN** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 0.97 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 4.63 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Cl), 6.91 (s, 2H, Ar-H).

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 13.8 (CH<sub>3</sub>), 19.2 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 41.6 (CH<sub>2</sub>-Cl), 68.2 (CH<sub>2</sub>-O), 115.2 (HC<sub>Ar</sub>), 150.8 (C<sub>ipso</sub>), 153.0 (C<sub>Ar</sub>-O).

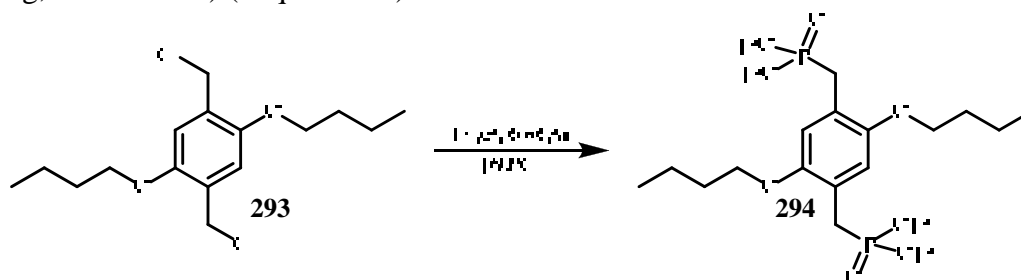
**IE-Ms** (m/z): 318 (M).

**Punto de fusión** (°C): 86-87°C (reportado<sup>155</sup>: 84-86°C).

## 5.1.7. Síntesis del 2,5-dibutoxi-1,4-fenilendimetilfosfonato de tetraetilo (294).

**Metodología:**

En una matraz se colocaron 1,4-dibutoxi-2,5-diclorometilbenceno (**293**) 6.7 g (20.98 mmol) y trietilfosfita 8.1 ml (47.23 mmol), la mezcla de reacción se calentó a 160°C por 3 h, posteriormente, se aumento la temperatura de la mezcla de reacción hasta 185°C por 4 horas más. Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió hasta 100°C y se conecto al vacío para eliminar el exceso de trietilfosfita de la mezcla de reacción. El compuesto **294** se obtuvo como un aceite color ámbar, con un rendimiento del 94.4% (10.3 g, 19.71 mmol) (Esquema 55).



Esquema 55.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 29.60, 2934, 2872, 1507, 1217, 1030, 965, 754.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 296, 241.

**$^1\text{H}$  RMN** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.95 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.22 (d, 4H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $J_{\text{H-P}} = 21.4$  Hz), 3.88 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.01 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.79 (s, 2H, Ar-H).

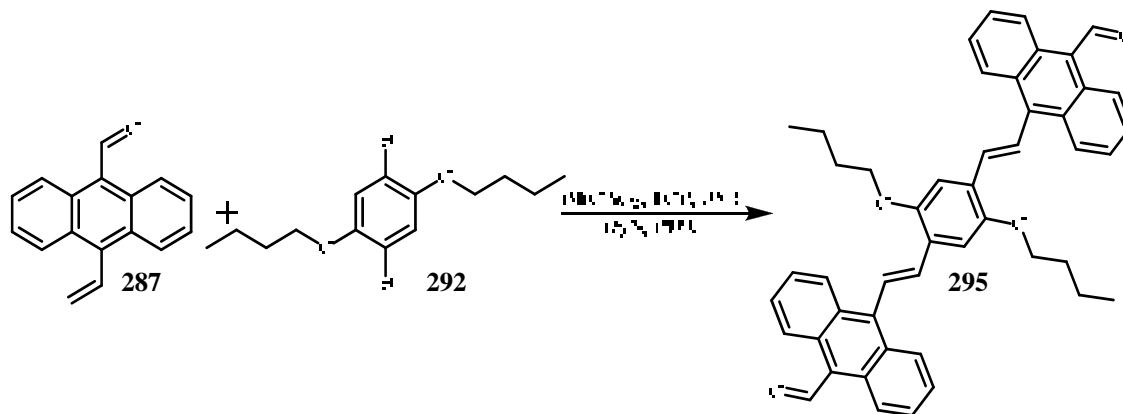
**$^{13}\text{C}$  RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 16.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.9 ( $\text{CH}_2$ ), 24.4 (d,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $J_{\text{C-P}} = 138.5$  Hz), 31.2 ( $\text{CH}_2$ ), 61.5 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 67.9 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 68.4 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 115.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 121.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 150.2 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 153.0 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

**IE-Ms** (m/z): 522 (M).

### 5.1.8. Síntesis del puente de segunda generación tipo OAFV (295) por acoplamiento tipo Mizoroki-Heck.

#### Metodología:

En un matraz se colocaron 1,4-dibromo-2,5-dibutoxibenceno (**292**) 1 g (2.63 mmol), 9-carboxaldehí-10-vinilantraceno (**287**) 1.15 g (4.9 mmol), tri-*o*-toluilfosfina (TOP) 0.29 g (0.95 mmol) de y una cantidad catalítica de acetato de paladio en 30 ml de una solución 1:1 de DMF/Et<sub>3</sub>N. La mezcla de reacción se dejó a 110°C por 48 h en atmosfera de nitrógeno. El compuesto **295** se obtuvo como un sólido naranja, con un rendimiento del 3.2% (0.55 g, 0.81 mmol) (Esquema 56).

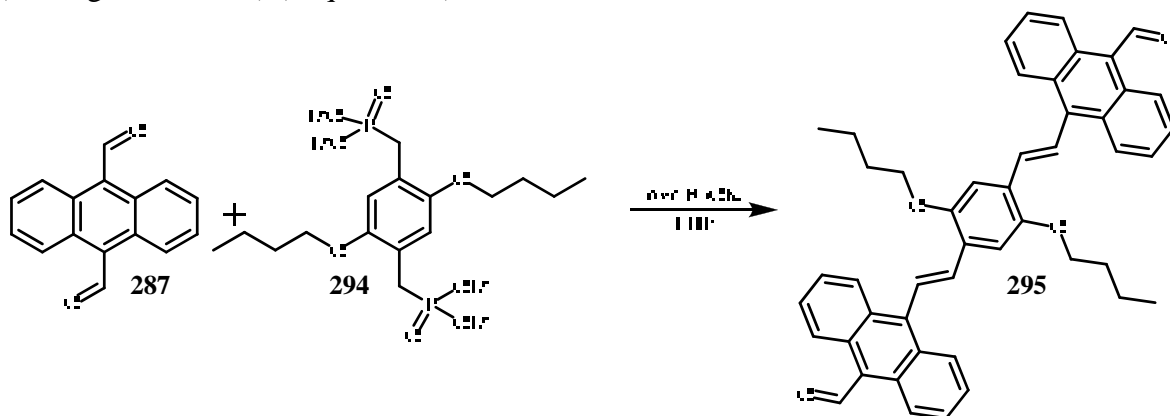


Esquema 56.

### 5.1.9. Síntesis del puente de segunda generación tipo OAFV (295) por acoplamiento tipo Horner-Emmons-Wadsworth.

#### Metodología:

En un matraz se colocaron 0.89 g (1.7 mmol) del fosfonato **294** y 0.47 g (4.18 mmol) de *t*-BuOK en 50 ml de THF anhidro, la mezcla de reacción se dejó en agitación y en baño de hielo por aproximadamente 30 min. Posteriormente se adicionó el dialdehído **287** 1 g (4.26 mmol) dejando la mezcla de reacción en agitación constante y temperatura ambiente por 5 h. Una vez transcurrido ese tiempo, se adicionó HCl concentrado 3 ml, se observó un cambio de coloración de negro a rojo con la formación de un precipitado del mismo color. La mezcla de reacción se dejó nuevamente en agitación por 12 h más y posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida, el sólido resultante se purificó por cromatografía en columna (sílica 70-230) se utilizó como eluyente una mezcla hexano-diclorometano 80:20. El compuesto **295** se obtuvo como un sólido naranja, con un rendimiento del 30% (0.874 g, 1.27 mmol) (Esquema 57).



Esquema 57.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2959, 2932, 1724, 1674, 1450, 1285, 1123, 1073, 736.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 401, 373, 266, 241.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.93 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.55 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.16 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 7.54 (m, 8H, =CH, Ar-H,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz), 7.69 (m, 6H, =CH, Ar-H,  $J_{\text{trans}}=17.1$  Hz), 8.06 (dd, 4H, Ar-H), 8.98 (dd, 4H, Ar-H), 11.54 (s, 2H,  $\text{HC=O}$ ).

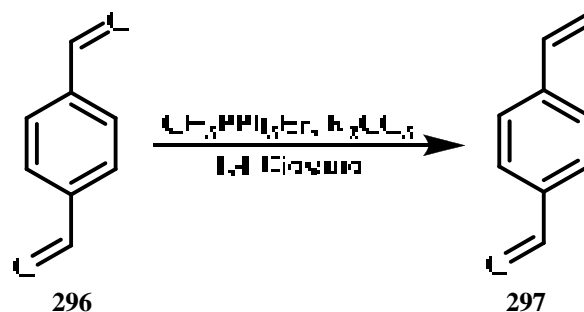
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.1 ( $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 65.5 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 123.5 (=CH), 125.6 (=CH), 126.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 127.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 130.8 (=CH), 192.9 ( $\text{HC=O}$ ).

**IE-Ms** (m/z): 682 (M).

**Punto de descomposición** ( $^{\circ}\text{C}$ ): 165 $^{\circ}\text{C}$ .

5.1.10. Síntesis del *p*-vinilbenzaldehído (297).**Metodología:**

En un matraz se adicionaron 1,4-dioxano 200 ml y bromuro de metiltrifenilfosfonio 13.3 g (37.23 mmol), y 5 g (37.27 mmol) de tereftalaldehído **296**, posteriormente se adicionó carbonato de potasio  $K_2CO_3$  6.5 g (47.03 mmol). La mezcla de reacción se colocó en agitación constante y a 104 °C por 6 h. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la ausencia de la materia prima, se filtró y se evaporó a sequedad. El sólido resultante fue purificado por cromatografía de columna (sílica gel 70–230), con una mezcla hexano-diclorometano 90:10. El compuesto **297** se obtuvo como un líquido amarillo con un rendimiento del 73% (3.6 g, 4.41 mmol), (Esquema 58).



Esquema 58.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $cm^{-1}$ ): 3465, 3058, 2924, 1698, 1607, 1208, 829.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 258.

**RMN  $^1H$**  (200 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 5.40 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>,  $J_{cis}$  = 11.1 Hz), 5.87 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>,  $J_{trans}$  = 17.7 Hz), 6.73 (dd, 1H, =CH,  $J_{cis}$  = 10.8 Hz,  $J_{trans}$  = 17.7 Hz), 7.50 (d, 2H, Ar-H,  $J_{orto}$  = 8.1 Hz), 7.80 (d, 2H, Ar-H,  $J_{orto}$  = 8.4 Hz), 9.95 (s, 1H, HC=O).

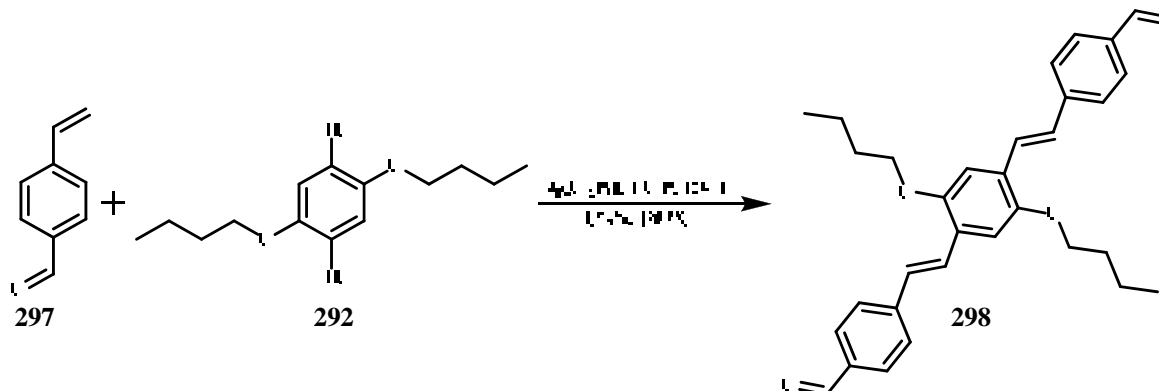
**RMN  $^{13}C$**  (75 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 117.2 (=CH<sub>2</sub>), 126.5 ( $HC_{Ar}$ ), 129.8 ( $HC_{Ar}$ ), 135.7 (=CH), 136.2 ( $C_{ipso}$ ), 143.2 ( $C_{ipso}$ ), 191.4 (HC=O).

**IE-MS** (m/z): 133 (M-1).

## 5.1.11. Síntesis del puente de segunda generación tipo OPV (298).

## Metodología:

En un matraz se colocaron 3.6 g (27.27 mmol) de 4-vinilbenzaldehído **297**, 5.17 g (13.60 mmol) de 1,4-dibromo-2,5-dibutoxibenceno **292**, tri-*o*-tolilfosfina (TOP) 0.90 g (2.94 mmol) y acetato de paladio 0.13 g en 50 ml de una mezcla 5:1 de DMF y Et<sub>3</sub>N, la mezcla de reacción se colocó en agitación constante y bajo reflujo por 6 h. Posteriormente el disolvente fue evaporado a presión reducida y el residuo resultante fue purificado por cromatografía en columna (sílica gel 70–230), utilizando una mezcla de disolventes hexano–diclorometano 40:60. El compuesto **298** se obtuvo como un sólido de color naranja, con un rendimiento del 50% (3.3 g, 6.84 mmol), (Esquema 59).



Esquema 59.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 2929, 2868, 1694, 1595, 1420, 1205, 1070, 965, 812, 517.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 425, 351, 260.

**RMN** <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 1.04 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7.2 Hz), 1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.09 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-O, *J* = 6.6 Hz), 7.14 (s, 2H, Ar-H), 7.19 (d, 2H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 16.5 Hz), 7.63 (d, 2H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 16.5 Hz), 7.66 (d, 4H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub> = 8.4 Hz), 7.88 (d, 4H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub> = 8.4 Hz), 9.99 (s, 2H, HC=O).

**RMN** <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 13.9 (CH<sub>3</sub>), 19.4 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 69.0 (CH<sub>2</sub>-O), 110.6 (HC<sub>Ar</sub>), 126.8 (HC<sub>Ar</sub>), 126.9 (=CH), 127.8 (CH=), 130.2 (HC<sub>Ar</sub>), 135.1 (C<sub>ipso</sub>), 143.7 (C<sub>ipso</sub>), 143.9 (C<sub>ipso</sub>), 151.3 (C<sub>Ar</sub>-O), 191.5 (HC=O).

**IE-Ms** (m/z): 482 (M).

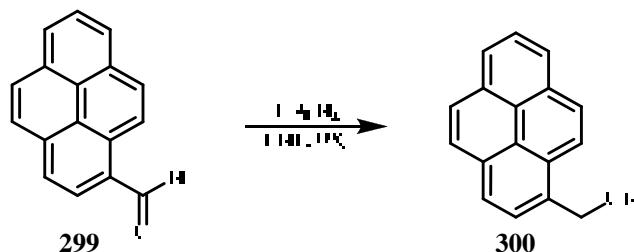
**Punto de fusión** (°C): 130-135°C.

## 5.2. Síntesis del Sistema Donador.

### 5.2.1. Síntesis del 1-pirenmetanol (300).

#### Metodología:

A una suspensión de hidruro de litio y aluminio 0.82 g (10.8 mmol) en 50 ml de THF seco y en baño de hielo, se le adicionó, gota a gota, una disolución de 1-pirencarboxaldehído (**299**) 0.5 g (21.7 mmol) en 50 ml de THF seco. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante por 24 h, posteriormente se adicionó 1 ml de agua para apagar la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada sobre celita<sup>®</sup> y evaporada a sequedad. El compuesto **300** se obtuvo como un sólido amarillo con un rendimiento del 97% (4.9 g, 21.11 mmol) (Esquema 60).



Esquema 60.

#### Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3279, 1590, 1181, 1064, 1008, 841, 706.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 344, 328, 315, 278, 267, 257, 244.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.95 (s, 1H, OH), 5.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.93-8.29 (m, 9H, Ar-H).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 63.7 ( $\text{CH}_2$ ), 122.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 124.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

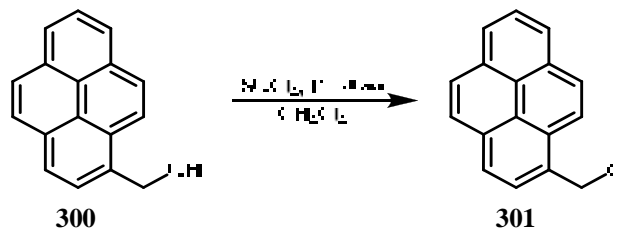
**IE-Ms** (m/z): 232 (M).

**Punto de fusión** ( $^\circ\text{C}$ ): 123-125 $^\circ\text{C}$  (reportado<sup>156</sup>: 121.5-122.5 $^\circ\text{C}$ ).

## 5.2.2. Síntesis del 1-clorometilpireno (301).

**Metodología:**

En un matraz se colocaron 1-pirenmetanol (**300**) 4.1 g (17.7 mmol) y piridina 0.5 ml (17.7 mmol) en 100 ml de diclorometano, posteriormente se adicionaron, gota a gota, cloruro de tionilo 4 g (17.7 mmol). La solución se dejó en agitación constante por 3 h. Posteriormente el disolvente fue evaporado y el 1-clorometilpireno (**301**) se obtuvo como un polvo café con un rendimiento del 99% (4.3 g, 17.19 mmol) (Esquema 61).



Esquema 61.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3042, 1591, 1254, 842, 688.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 378, 349, 333, 280, 269, 245.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 5.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.97-8.38 (m, 9H, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 63.7 ( $\text{CH}_2$ ), 122.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 124.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 124.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

**IE-Ms** (m/z): 250 (M).

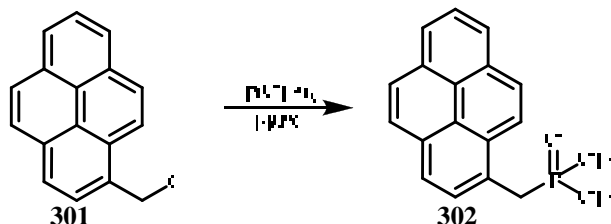
**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ): 148-149 $^{\circ}\text{C}$  (reportado<sup>157</sup>: 144-145 $^{\circ}\text{C}$ ).



## 5.2.3. Síntesis del 1-pirenfosfonato de dietilo (302).

**Metodología:**

En un matraz se colocaron 1-clorometilpireno (**301**) 5 g (19.94 mmol) y trietil fosfita 4 ml (24.07 mmol), la mezcla de reacción se colocó en agitación constante y se calentó a 140°C por 5 h. Posteriormente, la mezcla de reacción fue enfriada a 90 °C y el exceso de trietilfosfita fue eliminado al vacío. El compuesto **302** se obtuvo como un sólido café amarillento con un rendimiento 98% (6.8 g, 19.90 mmol) (Esquema 62).



Esquema 62.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3042, 2982, 2906, 1243, 1058, 1024, 960, 790, 616.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 376, 345, 329, 314, 278, 267, 257, 244.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.15 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.91 (m, 6H,  $\text{H}_2\text{C-P}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 7.96-8.35 (m, 9H, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 30.1 y 32.8 ( $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 62.2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 123.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 124.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 124.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

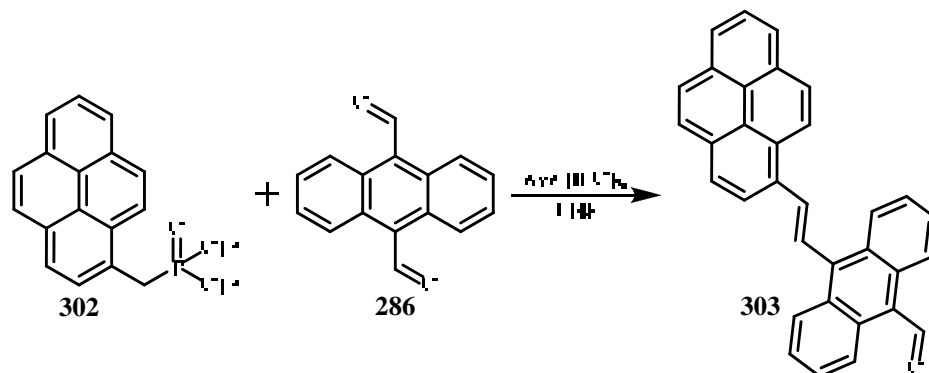
**IE- $\text{Ms}$**  (m/z): 352 (M).

### 5.3. Síntesis de los Sistemas Donador-Puente.

#### 5.3.1. Síntesis del sistema donador-puente OAFV de primera generación (303).

##### Metodología:

A una disolución de 9,10-antracencarboxaldehído (**286**) 3 g (8.54 mmol) y 1-pirenforsonato de dietilo (**302**) 2 g (8.54 mmol) en 100 ml de THF seco y en atmósfera de N<sub>2</sub>, se le adiciono *t*-BuOK 1.04 g (8.54 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 12 h, posteriormente se adiciono HCl (1N) 1 ml. El disolvente fue evaporado en vacío y el residuo fue purificado en columna cromatográfica usando sílica (70:230) y como eluyente una mezcla hexano-diclorometano 60:40. El compuesto **302** se obtuvo como un polvo de color naranja con un 63% de rendimiento (2.31 g, 0.51 mmol) (Esquema 63).



Esquema 63.

##### Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 3040, 1671, 1519, 1409, 1257, 1109, 843, 754, 618.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 435, 361, 270, 241.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.58 (t, 2H, Ar-H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 15 Hz), 7.72 (t, 2H, Ar-H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 14.7 Hz), 8.05 (m, 2H, Ar-H), 8.13 (s, 4H, Ar-H), 8.20 (m, 2H, Ar-H), 8.34 (m, 2H, Ar-H), 8.63 (m, 3H, Ar-H), 9.05 (d, 2H, Ar-H), 11.56 (s, 1H, HC=O).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 121.8 (C<sub>Ar</sub>), 122.8 (HC<sub>Py</sub>), 123.8 (=HC), 123.9 (HC<sub>Py</sub>), 125.2 (HC<sub>Ar</sub>), 125.3 (HC<sub>Ar</sub>), 125.6 (HC<sub>Py</sub>), 125.8 (HC<sub>Py</sub>), 126.2 (HC<sub>Ar</sub>), 127.1 (HC<sub>Py</sub>), 127.4 (=HC), 127.8 (HC<sub>Py</sub>), 128.2 (HC<sub>Ar</sub>), 128.7 (HC<sub>Ar</sub>), 129.6 (C<sub>Py</sub>), 130.8 (C<sub>Py</sub>), 130.9 (C<sub>Ar</sub>), 131.2 (C<sub>Py</sub>), 131.6 (C<sub>ipso Py</sub>), 131.9 (C<sub>Ar</sub>), 136.4 (C<sub>Ar</sub>) 193.1 (HC=O).

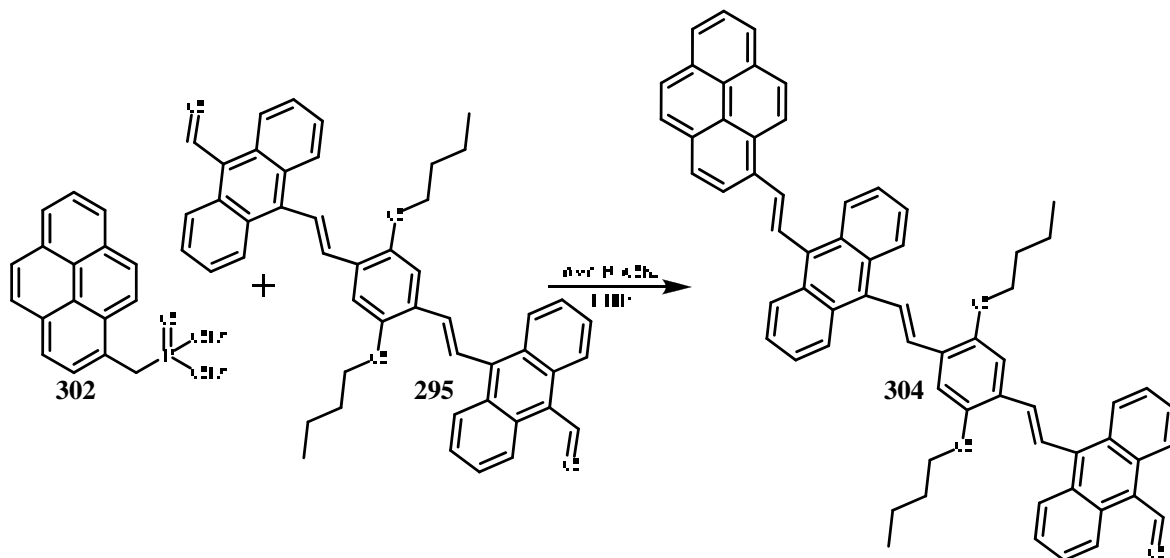
**IE-Ms** (m/z): 432 (M).

**Punto de fusión** (°C): >300°C.

## 5.3.2. Síntesis del sistema donador-puente OAFV de segunda generación (304).

## Metodología:

A una disolución del compuesto **295** 0.63 g (0.92 mmol) y el 1-pirenfosfonato de dietilo (**302**) 0.32 g (0.92 mmol) en 20 ml de THF seco, se le adiciono *t*-BuOK 0.113 g (0.92 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación constante y a 60°C por 3 h. Posteriormente se adicionaron 2 ml de agua para apagar la reacción, el disolvente fue evaporado bajo presión reducida y el residuo fue purificado en columna cromatográfica utilizando alúmina y una mezcla diclorometano-hexano 60:40. El producto **304** se obtuvo como un polvo naranja con un 56% de rendimiento (0.45 g, 0.34 mmol) (Esquema 64).



Esquema 64.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 2960, 2868, 1672, 1441, 1265, 1180, 1034, 752.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 437, 332.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.95 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.7$  Hz), 1.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.17 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.6$  Hz), 7.35 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.52 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 7.53 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 7.53 (s, 1H, Ar-H), 7.55 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 7.61-7.74 (m, 2H, Ar-H), 7.75 (s, 2H, Ar-H), 7.96 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 7.96 (m, 4H, Ar-H), 8.05 (m, 4H, Ar-H), 8.08 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 8.06-8.11 (m, 3H, Ar-H), 8.10 (s, 2H, Ar-H), 8.44 (d, 2H, Ar-H,  $J = 7.7$  Hz), 8.43-8.58 (m, 3H, Ar-H), 9.03 (d, 2H, Ar-H,  $J = 9.0$  Hz), 11.55 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{O}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 69.2 ( $\text{H}_2\text{C-O}$ ), 111.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.3 ( $=\text{CH}$ ), 125.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 126.6 ( $=\text{CH}$ ), 127.1 ( $=\text{CH}$ ), 128.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $=\text{CH}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 132.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 151.3 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 191 ( $\text{HC}=\text{O}$ ).

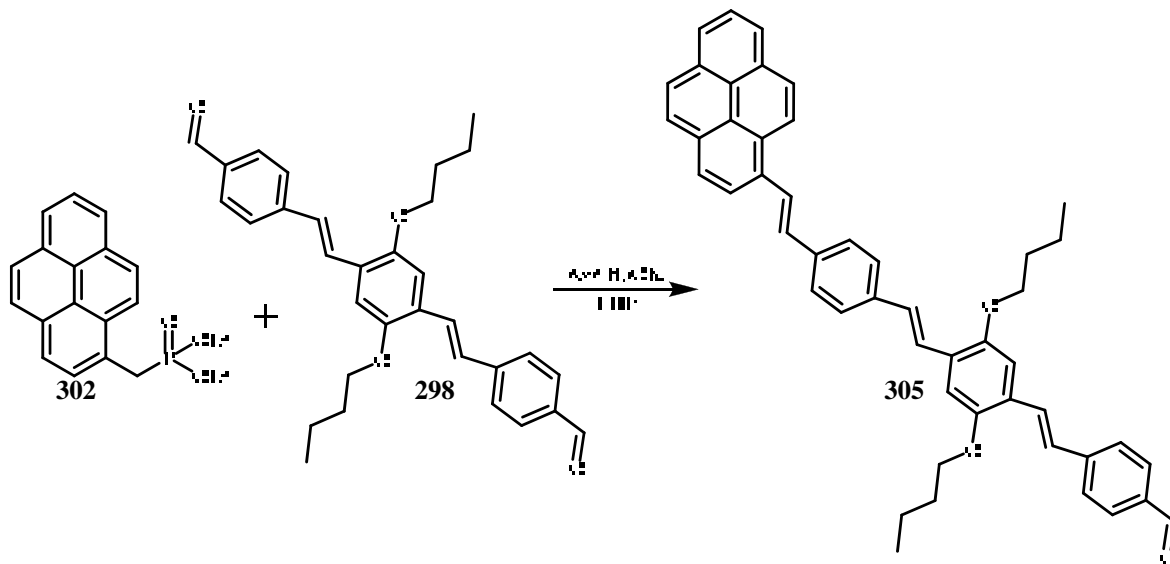
**IE-Ms** (m/z): 880 (M).

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $>300^{\circ}\text{C}$ .

## 5.3.3. Síntesis del sistema donador-puente OPV de segunda generación (305).

**Metodología:**

A una disolución de 3.3 g (6.84 mmol) del compuesto **298** y 2.41 g (6.84 mmol) de 1-pirenfosfonato de dietilo (**302**) en 200 ml de THF seco, se adicionó 0.76 g (6.77 mmol) de *t*-BuOK. La mezcla se dejó en agitación constante y a temperatura ambiente por 3 h. Posteriormente se adicionaron 2 ml de agua para apagar la reacción, el disolvente fue evaporado en vacío y el residuo fue purificado por cromatografía en columna, se utilizó alúmina y como eluyente una mezcla hexano-diclorometano 80:20. El compuesto **305** se obtuvo como un sólido naranja con un 38% de rendimiento (1.8 g, 2.64 mmol) (Esquema 65).



Esquema 65.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3449, 2931, 1695, 1594, 1422, 1205, 1067, 960, 840, 516.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 245, 280, 333, 349, 453.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.03 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.08 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 7.11 (s, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.15 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz), 7.18 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz), 7.32 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 7.53 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz), 7.58 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.1$  Hz), 7.61 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 7.62 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.2$  Hz), 7.66 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.4$  Hz), 7.83 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.4$  Hz), 7.95-8.21 (m, 7H, Py-H, =CH), 8.30 (d, 1H, Py-H,  $J = 8.1$  Hz), 8.47 (d, 1H, Py-H,  $J = 9.3$  Hz), 9.96 (s, 1H, HC=O).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 69.1 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 69.2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 110.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 110.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 122.9 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 123.3 (=CH), 123.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 125.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.9 (=CH), 126.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 (=CH), 127.1 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 127.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 127.4 (=CH), 127.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 (=CH), 130.1 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{ipso Py}}$ ), 130.9 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 131.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 151.1 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 191.5 (HC=O).

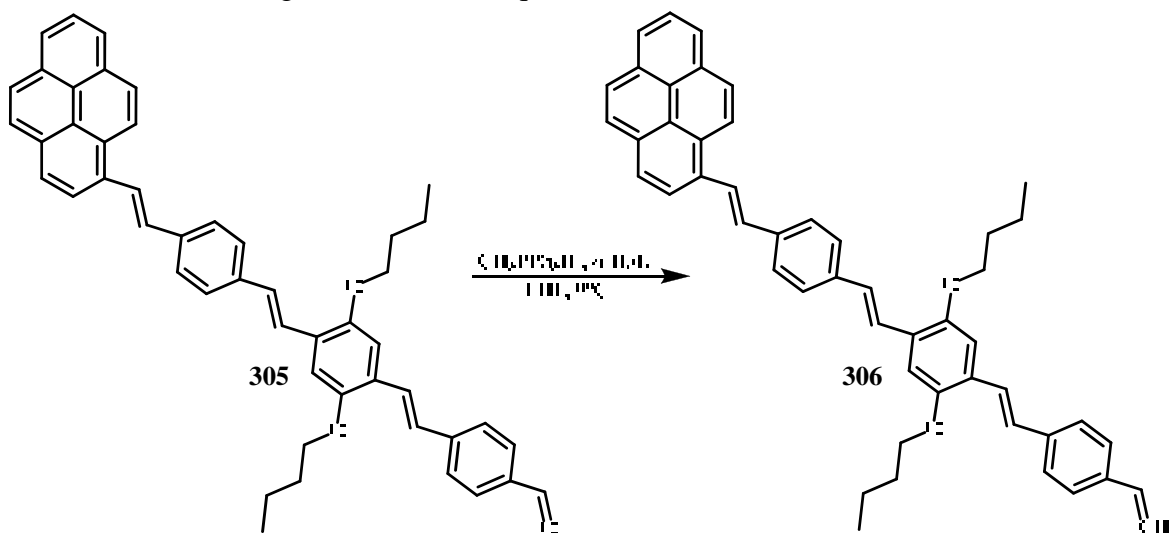
**IE-Ms** (m/z): 680 (M).

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ): 145–150  $^{\circ}\text{C}$

## 5.3.4. Síntesis del 1-(4-(2,5-dibutoxi-4-(4-vinilestiril)estiril)pireno (306).

**Metodología:**

En 50 ml de THF seco se disolvió 1 g (2.79 mmol) de bromuro de metiltrifenilfosfonio y se adicionó gota a gota 2 ml 0.3197 g (5 mmol) *n*-BuLi. La mezcla de reacción se dejó en agitación y atmósfera de nitrógeno por 20 min y posteriormente se adicionó 1.8 g (2.64 mmol) del compuesto **305** disuelto en 100 ml de THF. Se continuó con la agitación por 6 hr. Después se adicionó 1 ml de agua para detener la reacción y el disolvente fue evaporado al vacío, el residuo resultante fue purificado por cromatografía en columna utilizando sílica gel (70–230) y una mezcla de disolventes hexano-diclorometano (70:30). El compuesto **306** se obtuvo como un sólido de color amarillo con un rendimiento del 43% (0.77 g, 1.13 mmol) (Esquema 66).



Esquema 66.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3412, 2956, 2870, 166, 1644, 1465, 1203, 1069, 959, 838.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 243, 289, 431.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.04 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.59 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.08 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J = 6.4$  Hz), 5.25 (d, 1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{cis}} = 10.8$  Hz), 5.76 (d, 1H,  $=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{trans}} = 17.6$ ), 6.74 (dd, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{cis}} = 11.0$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz), 7.13 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.6$  Hz), 7.15 (s, 2H, Ar-H), 7.17 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.6$  Hz), 7.35 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.0$  Hz), 7.46 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.2$  Hz), 7.47 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 15.8$  Hz), 7.54 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.4$  Hz), 7.57 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 15.6$  Hz), 7.68 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.4$  Hz), 7.97 (d, 1H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.2$  Hz), 8.00 (d, 1H, Ar-H,  $J = 8.1$  Hz), 8.04 (s, 3H, Py-H), 8.11–8.26 (m, 4H, Py-H,  $=\text{CH}$ ), 8.33 (d, 1H, Py-H,  $J = 8.1$  Hz), 8.50 (d, 1H, Py-H,  $J = 9.3$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 69.2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 110.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 113.5 ( $=\text{CH}_2$ ), 123.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.4 ( $=\text{CH}$ ), 123.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 125.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.9 ( $=\text{CH}$ ), 126.5 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 126.6 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 126.9 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 127.0 ( $=\text{CH}$ ), 127.2 ( $=\text{CH}$ ), 127.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $=\text{CH}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 130.9 ( $\text{C}_{\text{ipso Py}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 151.1 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

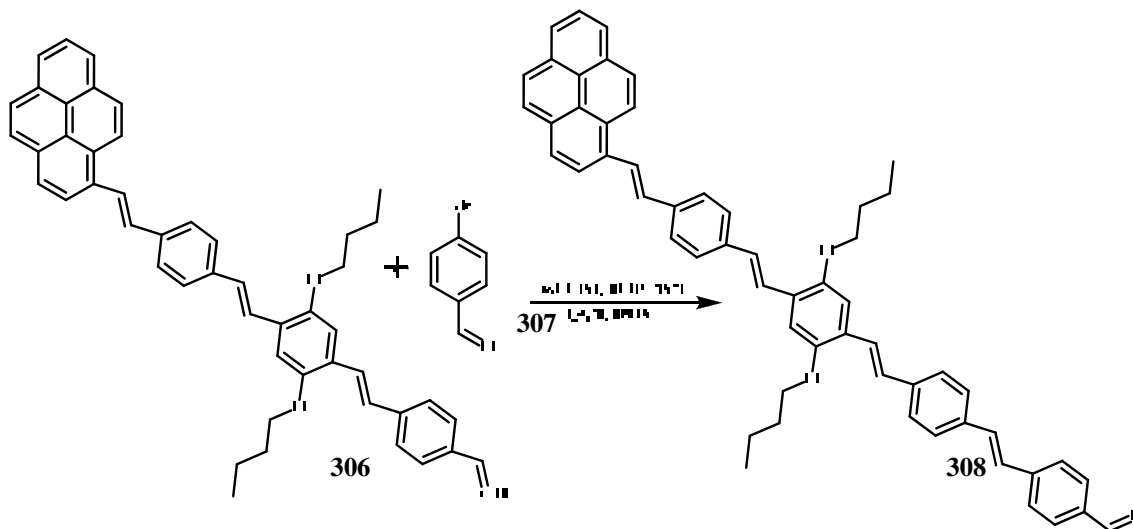
**IE-Ms** (m/z): 678.0 (M)

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ): 165–170  $^{\circ}\text{C}$ .

## 5.3.5. Síntesis del sistema donador-puente OPV de tercera generación (308).

## Metodología:

En un matraz se adiciono el compuesto **306** 0.523 g (0.770 mmol), 4-bromobenzaldehído **307** 0.15 g (0.810 mmol) y una mezcla DMF/Et<sub>3</sub>N (5:1) 30 ml, posteriormente se adiciono acetato de paladio 10 mg y TOP 100 mg (0.326 mmol). La mezcla de reacción se colocó en agitación constante a 155°C y en atmósfera de N<sub>2</sub> por 6 h. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes el disolvente fue evaporado al vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna (sílica gel 70 – 230), utilizando una mezcla de disolventes hexano– diclorometano 40:60. El compuesto **308** se obtuvo como un sólido color anaranjado con un rendimiento del 10% (62.9 mg, 0.08 mmol) (Esquema 67).



Esquema 67.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 3043, 2957, 2927, 1694, 1595, 1493, 1465, 1421, 1206, 1165, 1069, 843.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 226, 244, 292, 429.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 1.06 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.09 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 7.13 (d, 1H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.14, (s, 2H, Ar-H), 7.15 (d, 1H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 16.5 Hz), 7.18 (d, 1H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.25 (d, 1H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.35 (d, 1H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.52 (d, 1H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.54 (d, 1H, =CH, *J*<sub>trans</sub> = 16.5 Hz), 7.54 (s, 2H, Ar-H), 7.62 (d, 2H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub> = 8.7 Hz), 7.63 (d, 2H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub> = 8.4 Hz), 7.67 (d, 2H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub> = 8.4), 7.69 (d, 2H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub> = 8.4 Hz), 7.85 (d, 2H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub> = 8.1 Hz), 8.00 (d, 1H, Py-H, *J* = 8.4 Hz), 8.04 (s, 4H, Py-H), 8.11-8.24 (m, 3H, Py-H, =CH), 8.32 (d, 1H, Py-H, *J* = 8.1 Hz), 8.50 (d, 1H, Py-H, *J* = 9.3 Hz), 9.98 (s, 1H, CHO).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 13.9 (CH<sub>3</sub>), 19.5 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 69.3 (CH<sub>2</sub>-O), 110.6 (HC<sub>Ar</sub>), 123.0 (HC<sub>Ar</sub>), 123.3 (=CH), 123.6 (HC<sub>Ar</sub>), 124.0 (HC<sub>Ar</sub>), 125.0 (HC<sub>Py</sub>), 125.1 (HC<sub>Py</sub>), 125.3 (=CH), 126.0 (=CH), 126.8 (HC<sub>Ar</sub>), 126.9 (HC<sub>Ar</sub>), 127.0 (=CH), 127.2 (=CH), 127.4 (=CH), 127.6 (HC<sub>Ar</sub>), 128.1 (C<sub>Py</sub>), 128.4 (=CH), 128.7 (=CH), 128.8 (C<sub>Py</sub>), 130.2 (C<sub>Py</sub>), 130.9 (C<sub>ipso</sub> Py), 131.0 (C<sub>ipso</sub>), 131.4 (=CH), 131.5 (C<sub>ipso</sub>), 131.8 (C<sub>ipso</sub>), 135.3 (C<sub>ipso</sub>), 135.6 (C<sub>ipso</sub>), 136.9 (C<sub>ipso</sub>), 137.6 (C<sub>ipso</sub>), 138.3 (C<sub>Ar</sub>), 131.5 (C<sub>ipso</sub>), 131.8 (C<sub>ipso</sub>), 135.3 (C<sub>ipso</sub>), 135.6 (C<sub>ipso</sub>), 136.9 (C<sub>ipso</sub>), 137.6 (C<sub>ipso</sub>), 138.3 (C<sub>ipso</sub>), 143.5 (C<sub>ipso</sub>), 151.2 (C<sub>Ar</sub>-O), 191.5 (CHO).

**IE-Ms** (m/z): 782 (M).

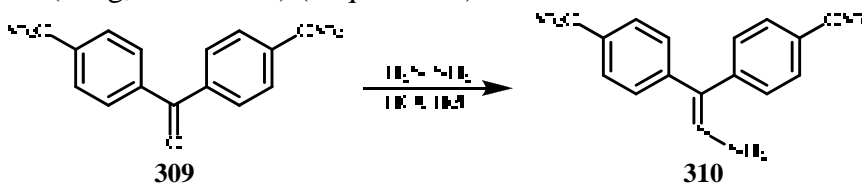
**Punto de fusión** (°C): >300 °C.

## 5.4. Obtención del sistema aceptor de fulereno C<sub>60</sub>.

### 5.4.1. Obtención de la 4,4'-dimetoxidibenzohidrazona (310).

#### Metodología:

En un matraz se colocó 2 g (8.26 mmol) de 4,4'-dimetoxibenzofenona (**309**) y 1 ml (17 mmol) hidracina en 30 ml de etanol, en agitación constante y bajo reflujo y durante 72 h, después de este tiempo, la mezcla de reacción fue enfriada en baño de hielo obteniéndose un precipitado de color blanco el cual fue filtrado y secado obteniéndose el compuesto **310** como un sólido blanco con un rendimiento del 90% (1.9 g, 7.41 mmol) (Esquema 68).



Esquema 68.

#### Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 3371, 3281, 3212, 3060, 3014, 2964, 2913, 2838, 2541, 2484, 2035, 1899, 1607, 1510, 1460, 1336, 1298, 1245, 1174, 1026, 957, 839, 679, 600, 462.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 277.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 3.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O), 3.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O), 5.32 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.81 (d, 2H, Ar-H, *J*= 9 Hz), 7.03 (d, 2H, Ar-H, *J*= 9 Hz), 7.22 (d, 2H, Ar-H, *J*= 8.8 Hz), 7.42 (d, 2H, Ar-H, *J*= 8.8 Hz).

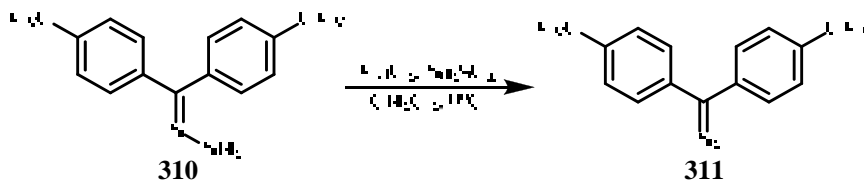
**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 55.2 (CH<sub>3</sub>-O), 113.4 (HC<sub>Ar</sub>), 114.6 (HC<sub>Ar</sub>), 124.9 (C<sub>ipso</sub>), 127.8 (HC<sub>Ar</sub>), 130.1 (HC<sub>Ar</sub>), 131.6 (C<sub>ipso</sub>), 149.2 (C=N), 159.7 (C<sub>Ar</sub>-O).

**IE-Ms** (m/z): 256 (M)

**Punto de fusión** (°C): 84-86°C. (reportado<sup>157</sup>: 83-85°C).

5.4.2. Obtención de la 4,4'-dimetoxidibenzodiazometano (**311**).**Metodología:**

En un matraz balón se colocaron 1.1 g (4.4 mmol) del 4,4'-dimetoxihidrazona (**310**), 0.62 g (4.4 mmol) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 0.75 g (8.8 mmol) de  $\text{MnO}_2$  en 12 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $0^\circ\text{C}$ , agitación constante y atmósfera de nitrógeno durante 1 h, luego, la mezcla de reacción se dejó llegar a temperatura ambiente continuando con la agitación por 20 min. Posteriormente la mezcla fue filtrada y el filtrado lavado varias veces con diclorometano. El producto **311** se obtuvo como un precipitado color morado con un rendimiento del 90% (1 g, 3.93 mmol) (Esquema 69).



Esquema 69.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3147, 3062, 3013, 2953, 2934, 2905, 2834, 2028, 1895, 1647, 1605, 1509, 1443, 1247, 1178, 1113, 1027, 936, 828, 779, 610, 543.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 230, 260, 297.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 3.82 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 6.93 (d, 4H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 9$  Hz), 7.17 (d, 4H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.8$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 55.0 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 100.1 ( $\text{C-N}_2$ ), 114.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 121.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 126.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 157.7 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

**IE-Ms** (m/z): 254 (M).

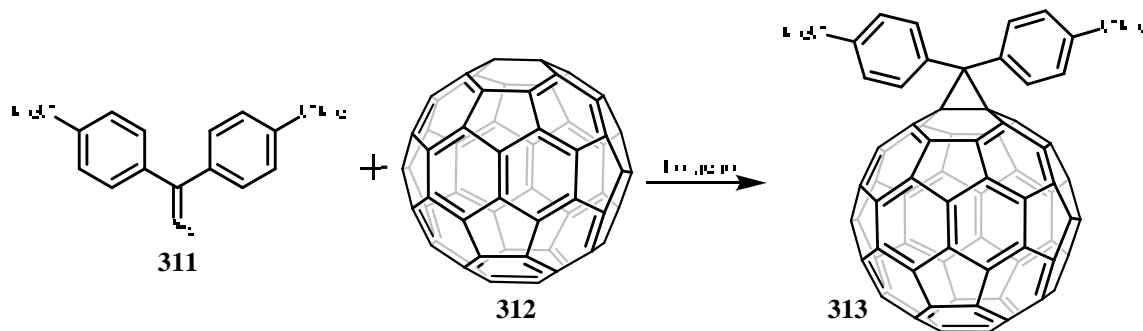
**Punto de descomposición** ( $^\circ\text{C}$ ): 103-105 $^\circ\text{C}$ . (reportado<sup>158</sup>: 104-105 $^\circ\text{C}$ ).



## 5.4.3. Obtención del Fuleroide (313).

**Metodología:**

En un matraz se colocó el fulereno  $C_{60}$  (**312**) 0.366 g (0.5 mmol) en 50 ml de tolueno, la disolución se colocó a reflujo y agitación constante durante 1 h. Después la disolución se enfrió a temperatura ambiente y se adiciono el 4,4'-dimetoxidibenzodiazometano (**311**) 0.129 g (0.5 mmol). La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina, posteriormente, la mezcla de reacción se le evaporó el disolvente y el sólido resultante fue purificado en columna cromatográfica (alúmina), usando como eluyente una mezcla de benceno-hexano 10:90. El compuesto **313** se obtuvo como un polvo de color café y con un rendimiento de 85% (0.40 g, 0.42 mmol) (Esquema 70).



Esquema 70.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $cm^{-1}$ ): 3435, 3032, 2995, 2902, 2832, 1605, 1507, 1457, 1298, 1247, 1176, 1033, 904, 820, 729, 646, 580, 524.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 262, 330.

**RMN  $^1H$**  (200 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 3.72 (s, 3H,  $CH_3-O$ ), 3.83 (s, 3H,  $CH_3-O$ ), 6.74 (d, 2H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.1$  Hz), 7.01 (d, 2H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.1$  Hz), 7.27 (d, 2H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.4$  Hz), 7.87 (d, 2H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.4$  Hz).

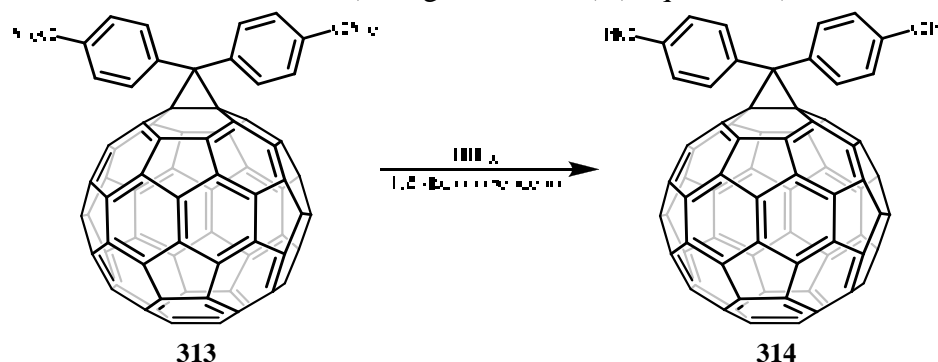
**RMN  $^{13}C$**  (75 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 45.2 ( $C_{puente}$ ), 55.0 ( $CH_3-O$ ), 55.2 ( $CH_3-O$ ), 65.3 ( $C_{60}$ ), 64.1 ( $C_{60}$ ), 113.0 ( $C_{ipso}$ ), 113.4 ( $HC_{Ar}$ ), 114.7 ( $HC_{Ar}$ ), 121.5 ( $HC_{Ar}$ ), 126.5 ( $HC_{Ar}$ ), 132.2 ( $C_{ipso}$ ), 132.5 ( $C_{ipso}$ ), 134.5 ( $C_{60}$ ), 136.8 ( $HC_{Ar}$ ), 137.1 ( $C_{60}$ ), 137.6 ( $C_{60}$ ), 138.0 ( $C_{60}$ ), 138.1 ( $C_{60}$ ), 138.3 ( $C_{60}$ ), 138.9 ( $C_{60}$ ), 140.1 ( $C_{60}$ ), 140.5 ( $C_{60}$ ), 140.6 ( $C_{60}$ ), 140.8 ( $C_{60}$ ), 141.2 ( $C_{60}$ ), 141.8 ( $C_{60}$ ), 142.1 ( $C_{60}$ ), 142.3 ( $C_{60}$ ), 142.6 ( $C_{60}$ ), 142.9 ( $C_{60}$ ), 143.1 ( $C_{60}$ ), 143.5 ( $C_{60}$ ), 143.8 ( $C_{60}$ ), 142.9 ( $C_{60}$ ), 144.2 ( $C_{60}$ ), 144.6 ( $C_{60}$ ), 145.1 ( $C_{60}$ ), 145.4 ( $C_{60}$ ), 147.4 ( $C_{60}$ ), 148.5 ( $C_{60}$ ), 158.2 ( $C_{Ar-O}$ ), 159.1 ( $C_{Ar-O}$ ).

**IE-Ms** (m/z): 946 (M).

## 5.4.4. Obtención del metanofulereneno desprotegido (314).

**Metodología:**

En un matraz se colocó el compuesto (313) 0.25 g (0.26 mmol) en 100 ml de 1,2-diclorobenceno, luego, se adiciono tribromuro de boro ( $\text{BBr}_3$ ) 1 ml (0.26 mmol) y la mezcla de reacción se dejó en agitación constante durante 1 h a temperatura ambiente. Finalmente se evaporó el disolvente y el sólido resultante fue purificado por cromatografía en columna (alúmina Merck 70-230), usando como eluyente una mezcla de benceno-hexano 10:90. Obteniéndose el compuesto 314 como un polvo café y con un rendimiento del 95% (0.23 g, 0.25 mmol) (Esquema 71).



Esquema 71.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3408, 3219, 3032, 2922, 2850, 1607, 1508, 1429, 1300, 1249, 1175, 1106, 1036, 823, 739, 577, 553, 525, 483.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 250.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 3.41 (s, 2H, OH), 6.02 (d, 4H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.1$  Hz), 7.90 (d, 4H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.4$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 59.9 ( $\text{C}_{\text{puente}}$ ), 79.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 115.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 129.9 ( $\text{C}_{60}$ ), 130.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.4 ( $\text{C}_{60}$ ), 142.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 143.3 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.0 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.5 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.6 ( $\text{C}_{60}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{60}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{60}$ ), 155.6 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

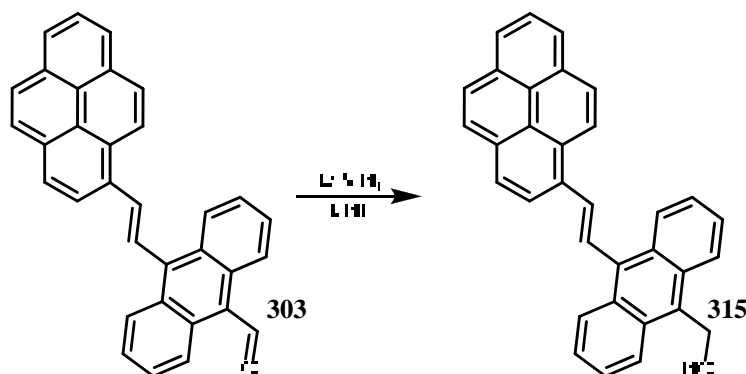
**IE-Ms** (m/z): 918 (M).

## 5.5. Obtención de los Sistemas Donador-Puente-Aceptor.

### 5.5.1. Reducción del sistema donador-puente OAFV de primera generación (315).

#### Metodología:

Una suspensión de hidruro de litio y aluminio 0.03 g (0.92 mmol) en 10 ml de THF seco fue puesta en baño de hielo, agitación constante y atmósfera de nitrógeno. Luego se adicionó el compuesto (303) 0.4 g (0.92 mmol) gota a gota en 15 ml de THF seco. La mezcla de reacción se colocó en agitación constante por 24 h, posteriormente se adicionaron algunas gotas de agua para detener la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el disolvente fue evaporado a presión reducida para obtener el compuesto 315 como un sólido amarillo con un rendimiento del 97% (0.039 g, 0.089 mmol) (Esquema 72).



Esquema 72.

#### Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3393, 2912, 1594, 1439, 1356, 1106, 1046, 961, 846, 757.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 551, 396, 350, 260.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz, THF-8d),  $\delta$  (ppm): 3.90 (t, 1H,  $J = 7.2$  Hz, OH), 5.61 (d, 2H,  $J = 5.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 7.48 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 14.9$  Hz, =CH), 7.49 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz, Ar-H), 7.52 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 13.7$  Hz, =CH), 7.54 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz, Ar-H), 7.99 (d, 1H,  $J = 7.6$  Hz, Ar-H), 8.03 (d, 1H,  $J = 2.5$  Hz, Ar-H), 8.10 (d, 1H,  $J = 4.7$  Hz, Ar-H), 8.14 (d, 1H,  $J = 3.3$  Hz, Ar-H), 8.18-8.28 (m, 4H, Ar-H), 8.34 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz, Ar-H), 8.49 (d, 1H,  $J = 9.3$  Hz, Ar-H), 8.53 (m, 2H, Ar-H), 8.57 (m, 2H, Ar-H), 8.75 (d, 1H,  $J = 8.1$  Hz, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz, THF-8d),  $\delta$  (ppm): 57.3 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 124.03 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.0 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 126.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.4 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 127.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 130.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

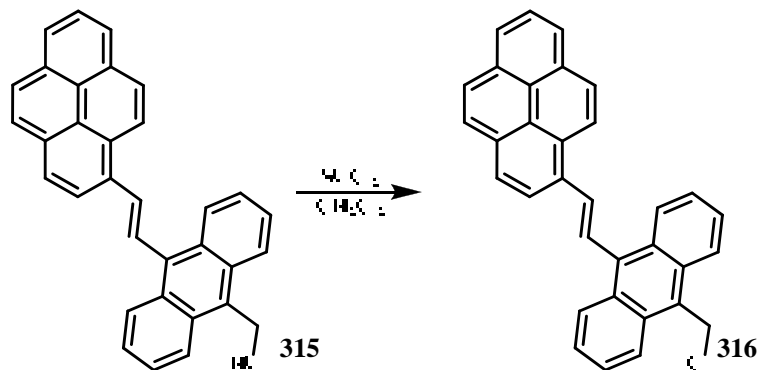
**IE-Ms** (m/z): 434 (M).

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $>300^{\circ}\text{C}$ .

## 5.5.2. Cloración del sistema donador-puente OAFV de primera generación (316).

**Metodología:**

En un matraz se colocaron el compuesto **315** 0.3 g (0.69 mmol) y piridina 0.05 ml (0.7 mmol) en 50 ml de THF, posteriormente se adicionó cloruro de tionilo 0.04 ml (0.067 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante por 4 h. Después el disolvente fue evaporado a presión reducida. Obteniéndose el compuesto **316** como un aceite color ámbar con un rendimiento del 68% (0.21 g, 0.46 mmol) (Esquema 73).



Esquema 73.

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2927, 1728, 1678, 1462, 1438, 1281, 1177, 1118, 1029, 722, 695.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 397, 364, 344, 330, 254.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CHCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 4.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 6.74-6.81 (sa, 4H, Ar-H, =CH), 7.09 (m, 3H, Ar-H), 7.50-7.64 (sa, 3H, Ar-H), 7.88 (dd, 2H,  $J = 2.7$ ,  $J = 8.8$ , Ar-H), 8.01-8.37 (m, 6H, Ar-H), 8.52 (d, 1H,  $J = 8.7$  Hz, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 61.7 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 122.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.5 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 125.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 127.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 131.44 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 144.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ).

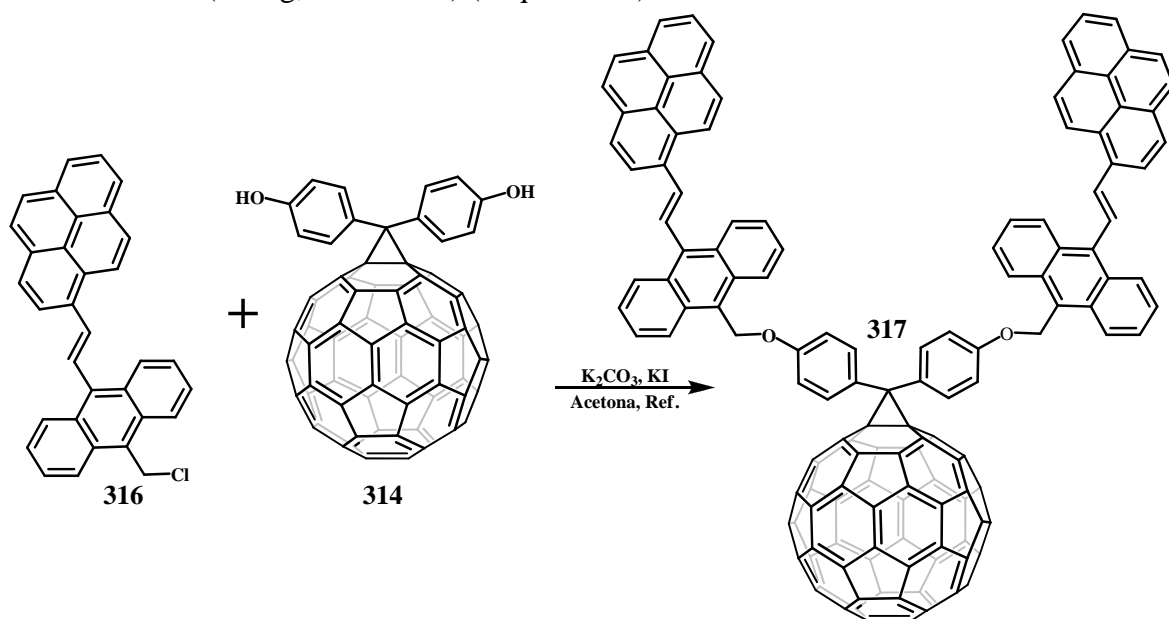
**IE-Ms** (m/z): 452 (M).

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $>300^{\circ}\text{C}$ .

## 5.5.3. Obtención del sistema donador-puente OAFV 1G-Aceptor (317).

## Metodología:

En un matraz se colocaron 0.71 g (0.81 mmol) del fulereno funcionalizado bifenílico (314),  $K_2CO_3$  0.3 g (0.32 mmol), 1 gr de y KI como catalizador en 20 ml de acetona seca, la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante bajo atmosfera de  $N_2$ . Finalmente se adicionó el compuesto (316) 0.73 g (0.81 mmol) y se continuó con el calentamiento y la agitación por 7 días. La mezcla de reacción se enfrió y se filtró, el filtrado fue evaporado a sequedad a presión reducida, el residuo fue purificado por cromatografía en columna usando sílica 70-240, y una mezcla de disolventes diclorometano-metanol 90:10. Obteniéndose el compuesto 317 como un aceite color café y con un rendimiento del 48% (0.41 g, 0.23 mmol) (Esquema 74).



Esquema 74.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $cm^{-1}$ ): 2923, 2854, 1742, 1654, 1451, 1223, 1168, 1102, 1013, 965, 804, 747.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 348, 331, 278.

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 4.10 (s, 4H,  $CH_2-O$ ), 6.71 (d, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 9$  Hz), 7.04 (d, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 9$  Hz), 7.47 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 15.9$  Hz), 7.48 (d, 4H, Ar-H,  $J = 8.4$  Hz), 7.52 (m, 3H, Ar-H), 7.54 (d, 4H, Ar-H,  $J = 8.1$  Hz), 7.63 (m, 8H, Ar-H), 7.70 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 15.9$  Hz), 7.96-8.11 (sa, 15H, Ar-H).

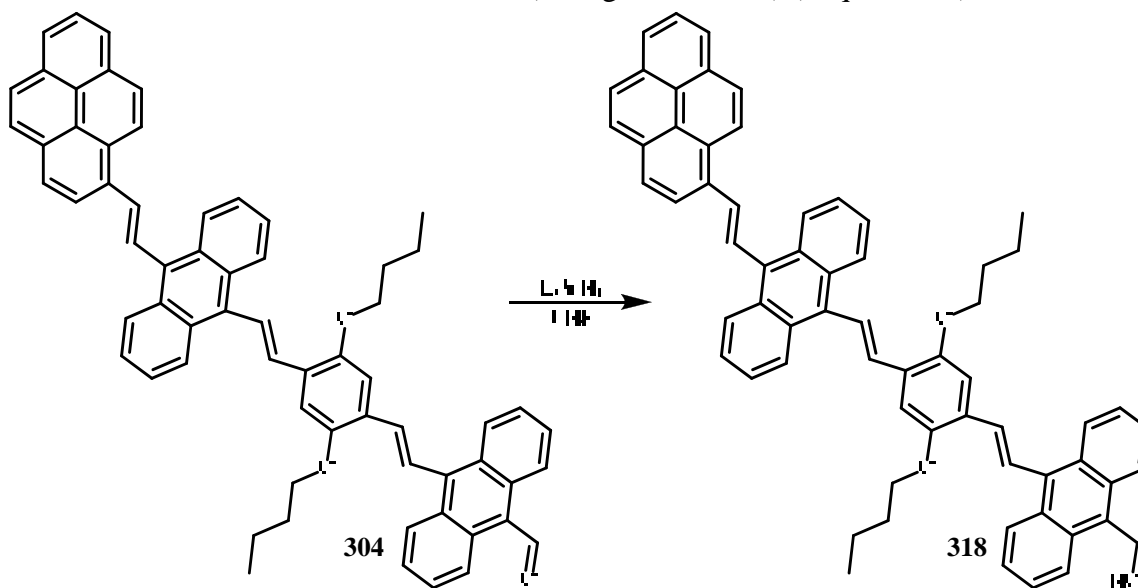
**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 61.1 ( $C_{puente}$ ), 71.7 ( $CH_2-O$ ), 81.2 ( $C_{60}$ ), 115.8 ( $HC_{Ar}$ ), 124.0 ( $HC_{Ar}$ ), 124.3 ( $HC_{Ar}$ ), 124.8 ( $HC_{Ar}$ ), 126.0 ( $CH=$ ), 126.1 ( $C_{Ar}$ ), 126.2 ( $HC_{Ar}$ ), 126.6 ( $CH=$ ), 127.2 ( $HC_{Ar}$ ), 127.3 ( $C_{60}$ ), 128.2 ( $HC_{Ar}$ ), 128.3 ( $C_{Ar}$ ), 128.5 ( $HC_{Ar}$ ), 129.1 ( $C_{60}$ ), 129.6 ( $HC_{Ar}$ ), 129.7 ( $C_{60}$ ), 130.2 ( $C_{ipso}$ ), 130.3 ( $C_{ipso}$ ), 131.3 ( $C_{ipso}$ ), 131.4 ( $HC_{Ar}$ ), 136.9 ( $C_{60}$ ), 140.0 ( $C_{60}$ ), 141.6 ( $C_{60}$ ), 142.0 ( $C_{60}$ ), 142.2 ( $C_{60}$ ), 142.3 ( $C_{60}$ ), 143.4 ( $C_{60}$ ), 143.7 ( $C_{60}$ ), 144.0 ( $C_{60}$ ), 144.2 ( $C_{60}$ ), 144.4 ( $C_{60}$ ), 144.6 ( $C_{60}$ ), 148.0 ( $C_{60}$ ).

**FAB-Ms** (m/z): 1750 (M).

## 5.5.4. Síntesis del sistema donador-puente OAFV de segunda generación reducido (318).

## Metodología:

En un matraz se colocó hidruro de litio y aluminio 0.012 g (0.34 mmol) de en 10 ml de THF seco, en un baño de hielo, agitación constante y atmósfera de nitrógeno. Luego se adicionó el compuesto **304** 0.3 g (0.34 mmol) en 15 ml de THF seco gota a gota. La mezcla de reacción fue agitada por 24 h y posteriormente se adicionaron algunas gotas de agua para detener la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el disolvente se eliminó a presión reducida para obtener el compuesto **318** como un sólido amarillo con un rendimiento del 94% (0.28 g, 0.31 mmol) (Esquema 75).



Esquema 75.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3414, 2926, 2860, 1497, 1200, 1031, 842, 754.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 437, 364, 263.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.95 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.71 (t, 1H, OH), 4.19 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.74 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 6.84 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.5$  Hz, =CH), 7.35 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz, =CH), 7.37 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.5$  Hz, =CH), 7.39 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz, =CH), 7.45 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz, =CH), 7.49-7.57 (m, 6H, Ar-H), 8.04 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.2$  Hz, =CH), 8.05-8.13 (m, 5H, Ar-H), 8.19 (m, 6H, Ar-H), 8.32 (d, 2H,  $J=7.8$  Hz, Ar-H), 8.44 (dd, 1H, Ar-H), 8.48-8.60 (m, 5H, Ar-H), 8.67 (d, 2H,  $J=8.1$  Hz, Ar-H)

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 61.8 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 69.2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 111.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 124.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 (=CH), 125.9 (CH=), 126.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.5 (=CH), 126.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 (=CH), 127.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 (=CH), 129.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 134.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 151.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}\text{-O}$ ).

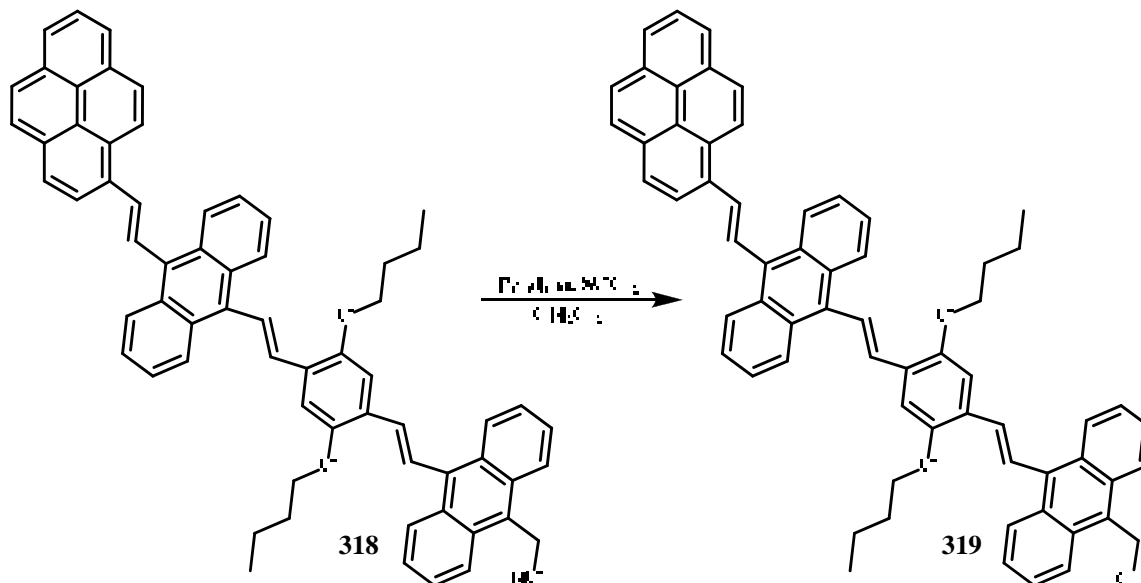
**FAB-Ms** (m/z): 882 (M)

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $>300^{\circ}\text{C}$ .

## 5.5.5. Cloración del sistema donador-puente OAFV de segunda generación (319).

## Metodología:

En un matraz se colocaron el compuesto **318** 0.2 g (0.22 mmol) y piridina 0.017 ml (0.22 mmol) en 20 ml de THF, posteriormente se adicionó cloruro de tionilo 0.016 ml (0.22 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 4 h y después el disolvente fue evaporado a presión reducida. Obteniéndose el compuesto **319** como un aceite color ámbar con un rendimiento del 84% (0.17 g, 0.18 mmol) (Esquema 76).



Esquema 76.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2926, 2860, 1486, 1190, 1032, 835, 728.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 433, 367, 262.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.92 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.23 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.71 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 6.76 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.5$  Hz, =CH), 7.45 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz, =CH), 7.32 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.5$  Hz, =CH), 7.34 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz, =CH), 7.42 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz, =CH), 7.45-7.53 (sa, 6H, Ar-H), 8.00 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=16.2$  Hz, =CH), 8.02-8.19 (sa, 11H, Ar-H), 8.32 (d, 2H,  $J=7.8$  Hz, Ar-H), 8.38 (dd, 1H, Ar-H), 8.44-8.58 (m, 5H, Ar-H), 8.67 (d, 2H,  $J=8.1$  Hz, Ar-H).

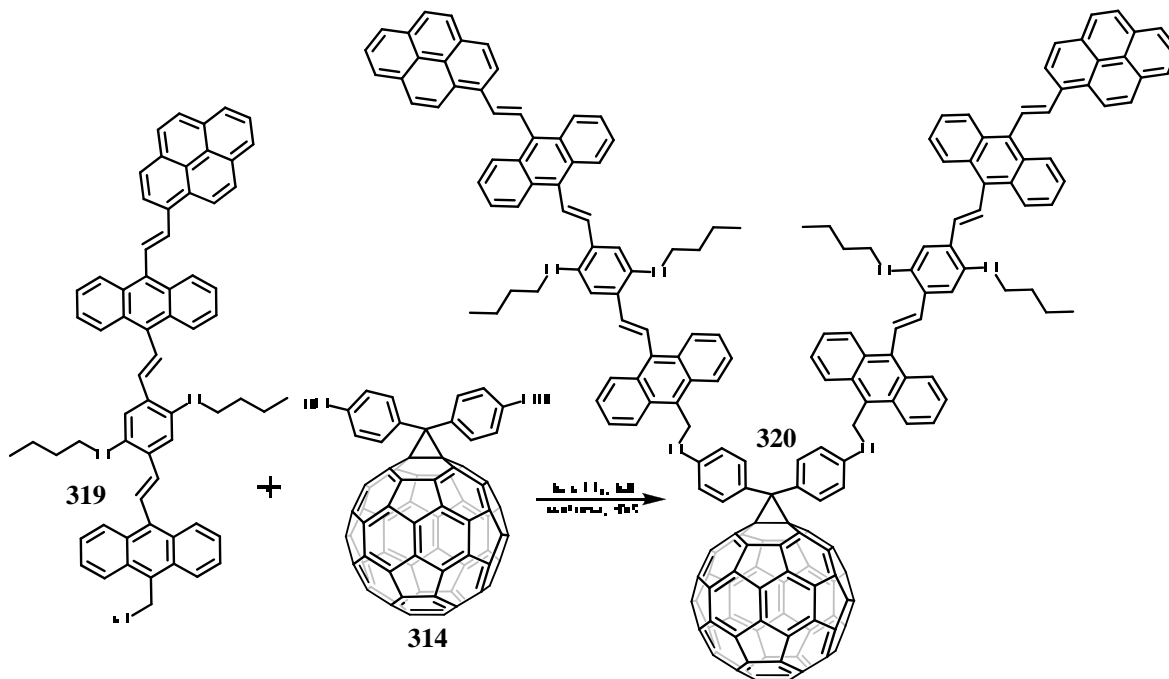
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.3 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ ), 54.6 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 68.6 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 110.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 122.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 124.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.3 (=CH), 125.6 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 126.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.6 (=CH), 126.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 (=CH), 127.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 (=CH), 129.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 134.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 152.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$ ).

**FAB-Ms** (m/z): 900 (M).

## 5.5.6. Obtención del sistema donador-puente OAFV 2G-Aceptor (320).

## Metodología:

En un matraz se colocaron el fulereno funcionalizado bifenólico (**314**) 0.3 g (0.32 mmol),  $K_2CO_3$  1 g y KI como catalizador en 20 ml de acetona seca, la mezcla de reacción se calentó a reflujo y agitación constante bajo atmosfera de  $N_2$ . Posteriormente se adicionó el compuesto **319** 0.37 g (0.81 mmol) y se continuó con el calentamiento y la agitación por 7 días. La mezcla de reacción se enfrió y se filtró, el filtrado fue evaporado a sequedad bajo presión reducida y el residuo fue purificado por cromatografía en columna usando sílica 70-240, y una mezcla de disolventes diclorometano-metanol 90:10. Obteniéndose el producto **320** como un aceite color café y con un rendimiento del 67% (0.57 g, 0.2 mmol) (Esquema 77).



Esquema 77.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $cm^{-1}$ ): 2925, 2860, 1482, 1454, 1228, 1193, 1178, 1100, 1032, 963, 835, 728.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 346, 329.

**RMN  $^1H$**  (300 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.96 (m, 12H,  $CH_3$ ), 1.65 (m, 8H,  $CH_2$ ), 2.04 (m, 8H,  $CH_2$ ), 4.28 (s, 8H,  $CH_2-O$ ), 6.72 (d, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.1$  Hz), 6.83 (s, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.4$  Hz), 7.03 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 15.9$  Hz), 7.11-7.21 (sa, 6H, Ar-H, =CH), 7.47 (d, 4H, Ar-H,  $J = 8.7$  Hz), 7.49 (d, 4H, Ar-H,  $J = 8.1$  Hz), 7.53 (d, 4H, Ar-H,  $J = 9.0$  Hz), 7.68 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 15.6$  Hz), 7.70 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 15.9$  Hz), 7.74 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 16.5$  Hz), 7.81 (m, 6H, Ar-H), 8.00-8.09 (sa, 24H, Ar-H), 8.17 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 15.9$  Hz), 8.32 (m, 4H, Ar-H), 8.38 (s, 2H, Ar-H), 8.83 (m, 4H, Ar-H).

**RMN  $^{13}C$**  (75 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 14.0 ( $CH_3$ ), 19.1 ( $CH_2$ ), 31.8 ( $CH_2$ ), 61.6 ( $C_{puente}$ ), 68.1 ( $CH_2-O$ ), 70.2 ( $CH_2-O$ ), 79.2 ( $C_{60}$ ), 113.9 ( $HC_{Ar}$ ), 114.5 ( $HC_{Ar}$ ), 122.3 ( $HC_{Ar}$ ), 123.5 ( $HC_{Ar}$ ), 124.4 ( $HC_{Ar}$ ), 125.1 ( $HC_{Ar}$ ), 125.3 (=CH), 126.0 (=CH), 126.1 ( $C_{Ar}$ ), 126.4 ( $C_{Ar}$ ), 126.6 (=CH), 126.7 ( $HC_{Ar}$ ), 127.1 ( $C_{60}$ ), 127.2 (=CH), 127.5 ( $HC_{Ar}$ ), 127.7 (=CH), 128.5 ( $C_{60}$ ), 128.7 ( $C_{Ar}$ ), 130.0 ( $C_{Ar}$ ), 130.3 ( $C_{ipso}$ ), 130.8 ( $C_{60}$ ), 131.4 ( $HC_{Ar}$ ), 131.5 ( $C_{Ar}$ ), 131.7 ( $C_{Ar}$ ), 131.9 ( $C_{Ar}$ ), 132.4 ( $C_{ipso}$ ), 133.3 ( $C_{ipso}$ ), 134.1 ( $C_{ipso}$ ), 139.0 ( $C_{60}$ ), 139.7 ( $C_{60}$ ), 141.8 ( $C_{60}$ ), 141.9 ( $C_{60}$ ), 142.1 ( $C_{60}$ ), 142.7 ( $C_{60}$ ), 142.8 ( $C_{60}$ ), 143.3 ( $C_{60}$ ), 144.2 ( $C_{60}$ ), 144.3 ( $C_{60}$ ), 144.5 ( $C_{60}$ ), 144.7 ( $C_{60}$ ), 144.9 ( $C_{60}$ ), 148.7 ( $C_{60}$ ), 152.5 ( $C_{Ar-O}$ ).

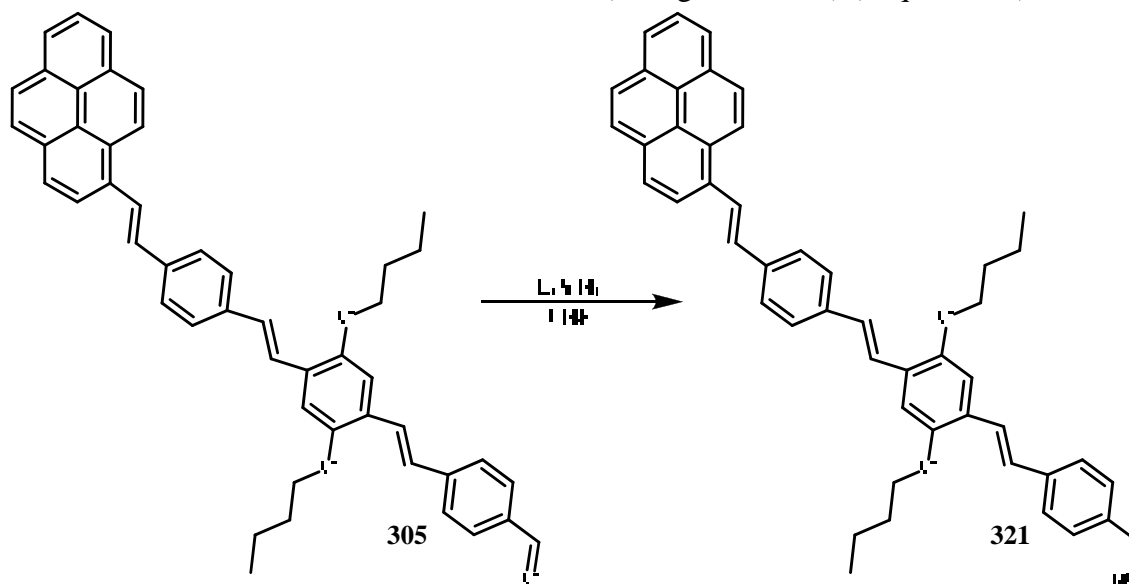
**FAB-MS** (m/z): 2649 (M)



## 5.5.7. Síntesis del sistema donador-puente OPV de segunda generación reducido (321).

## Metodología:

En un matraz se colocó hidruro de litio y aluminio 0.012 g (0.34 mmol) de en 20 ml de THF seco, en un baño de hielo, agitación constante y atmósfera de nitrógeno. Luego se adicionó el compuesto **305** 0.2 g (0.29 mmol) en 20 ml de THF seco gota a gota. La mezcla de reacción fue agitada por 24 h y posteriormente se adicionaron algunas gotas de agua para detener la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el disolvente fue evaporado a presión reducida, el compuesto **321** se obtuvo como un sólido amarillo con un rendimiento del 35% (0.07 g, 0.1 mmol) (Esquema 78).



Esquema 78.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3387, 2928, 2870, 1498, 1431, 1203, 1123, 1067, 961, 867, 841, 511.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 243, 279, 436.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.05 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.65 (sa, 1H, OH), 4.08 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.69 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 7.13 (s, 2H, Ar-H), 7.14 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}}=16.5$  Hz), 7.18 (d, 1H, =CH  $J_{\text{trans}}=15.9$  Hz), 7.34 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}}=15.9$  Hz), 7.35 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}}=8.1$  Hz), 7.46 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}}=8.1$  Hz), 7.54 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}}=16.5$  Hz), 7.55 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}}=15.9$  Hz), 7.68 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}}=8.1$  Hz), 8.01 (d, 2H, Py-H,  $J=8.4$  Hz), 8.05 (s, 4H, Py-H), 8.12-8.24 (m, 4H, Ar-H, =CH), 8.32 (d, 1H, Py-H,  $J=8.1$  Hz), 8.50 (d, 1H, Py-H,  $J=9.3$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 61.6 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 72.2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 110.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 (=CH), 124.2 (=CH), 125.0 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 125.2 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 125.4 ( $\text{HC}_{\text{Py}}$ ), 125.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.0 (=CH), 126.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 (=CH), 127.2 (=CH), 127.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 (=CH), 129.5 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{ipso Py}}$ ), 131.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 151.1 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

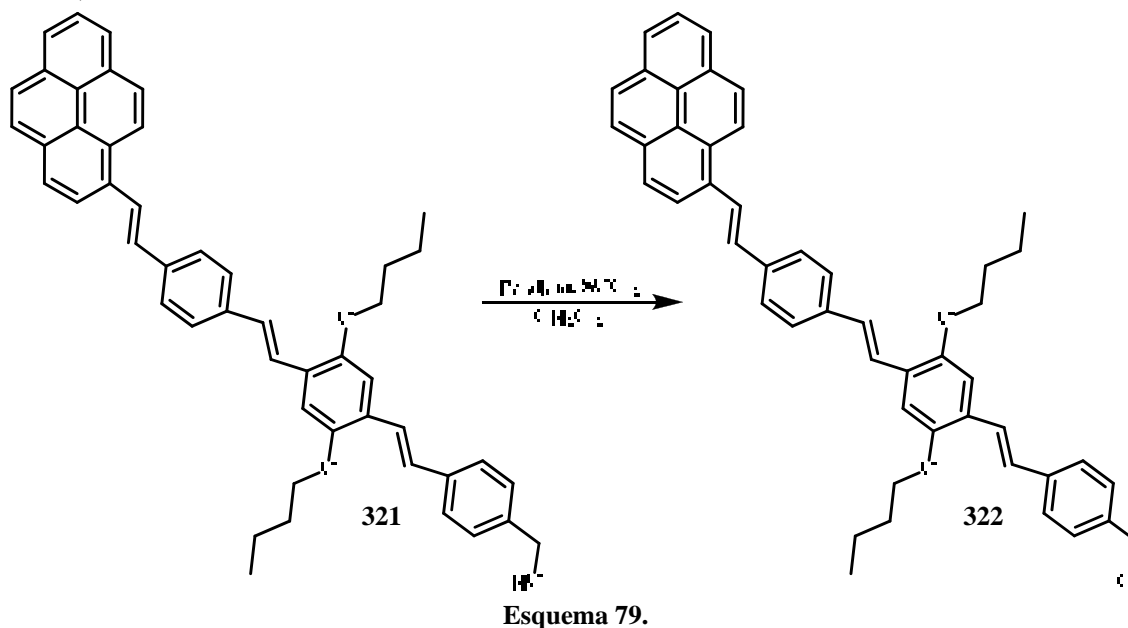
**IE-Ms** (m/z): 680 (M).

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $>300^{\circ}\text{C}$ .

## 5.5.8. Cloración del sistema donador-puente OPV de segunda generación (322).

## Metodología:

En un matraz se colocaron el compuesto (321) 0.7 g (1.02 mmol), piridina 0.08 ml (1.02 mmol) en 50 ml de diclorometano. Posteriormente se adicionó cloruro de tionilo 0.07 ml (1.02 mmol) gota a gota, dejando la mezcla de reacción en agitación constante y atmosfera de nitrógeno por 4 h. Posteriormente el disolvente fue evaporado y el producto fue extraído con hexano obteniéndose el compuesto (322) como un aceite color ámbar con un rendimiento del 75% (0.53 gr, 0.75 mmol) (Esquema 79).



## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2928, 2870, 1478, 1437, 1193, 1123, 1067, 961, 867, 841, 511.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 243, 279, 436.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.95 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.97 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.10 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.54 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 7.13 (s, 2H, Ar-H), 7.15 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz), 7.18 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 15.9$  Hz), 7.32 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 15.9$  Hz), 7.35 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.1$  Hz), 7.48 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.1$  Hz), 7.52 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz), 7.59 (d, 1H,  $=\text{CH}$ ,  $J_{\text{trans}} = 15.9$  Hz), 7.65 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.1$  Hz), 7.97 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.4$  Hz), 8.02 (s, 4H, Ar-H), 8.05-8.14 (m, 4H, Ar-H,  $=\text{CH}$ ), 8.32 (d, 1H, Ar-H), 8.50 (d, 1H, Ar-H).

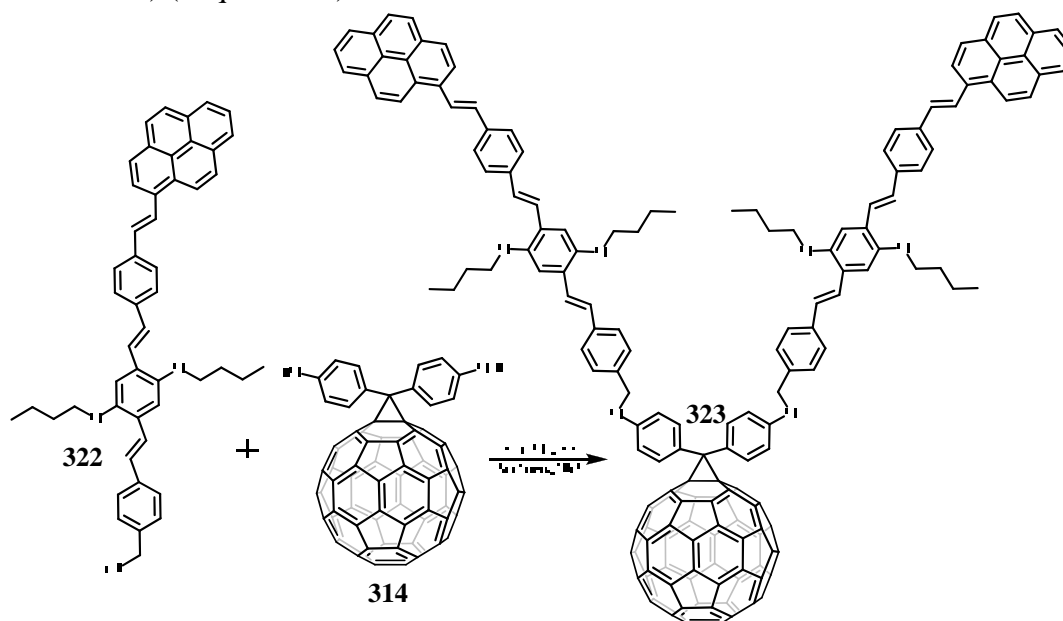
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 48.2 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 72.2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 110.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 ( $=\text{CH}$ ), 124.2 ( $=\text{CH}$ ), 125.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.0 ( $=\text{CH}$ ), 126.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 ( $=\text{CH}$ ), 127.2 ( $=\text{CH}$ ), 127.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $=\text{CH}$ ), 129.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 151.1 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

**IE-Ms** (m/z): 700 (M).

## 5.5.9. Obtención del sistema donador-puente OPV 2G-Aceptor (323).

## Metodología:

En un matraz se colocaron el fullereno funcionalizado bifenólico (**314**) 0.27g (0.29 mmol),  $K_2CO_3$  1 gr y KI como catalizador en 20 ml de acetona seca, la mezcla de reacción se calentó a reflujo en agitación constante y en atmosfera de  $N_2$ . Posteriormente se adicionó el compuesto **322** 0.53 g (0.75 mmol) y se continuó con el calentamiento y la agitación por 7 días. La mezcla de reacción se enfrió y se filtró, el filtrado fue evaporado a sequedad bajo presión reducida y el residuo fue purificado por cromatografía en columna usando sílica 70-240, y una mezcla de disolventes diclorometano-metanol 90:10. Obteniéndose el compuesto **323** como un aceite de color café y con un rendimiento del 78% (0.51 g, 0.22 mmol) (Esquema 80).



Esquema 80.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $cm^{-1}$ ): 2925, 2860, 1739, 1466, 1257, 1167, 1148, 1115, 1034, 804, 747.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 385, 345, 330, 279.

**RMN  $^1H$**  (300 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.95 (m, 12H,  $CH_3$ ), 1.57 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.72 (m, 8H,  $CH_2$ ), 4.12 (m, 8H,  $CH_2-O$ ), 4.60 (s, 4H,  $CH_2-O$ ), 6.69 (d, 4H, Ar-H,  $J= 8.1$  Hz), 7.13 (s, 2H, Ar-H), 7.16 (s, 2H, Ar-H), 7.19 (d, 2H, =CH,  $J= 16.3$  Hz), 7.22 (d, 2H, =CH,  $J= 16.3$  Hz), 7.32 (d, 2H, =CH,  $J= 16.2$  Hz), 7.41-7.48 (sa, 4H, Ar-H), 7.51 (d, 4H, Ar-H,  $J= 9$  Hz), 7.57 (d, 4H, =CH,  $J= 16.5$  Hz), 7.64 (d, 4H, Ar-H,  $J= 8.1$  Hz), 7.73 (d, 4H, Ar-H,  $J= 9$  Hz), 7.96 (d, 4H, Ar-H,  $J= 8.1$  Hz), 8.05 (s, 8H, Ar-H), 8.12-8.19 (sa, 8H, =CH, Ar-H), 8.33 (d, 2H, Ar-H,  $J= 8.4$  Hz), 8.52 (d, 2H, Ar-H,  $J= 8.4$  Hz).

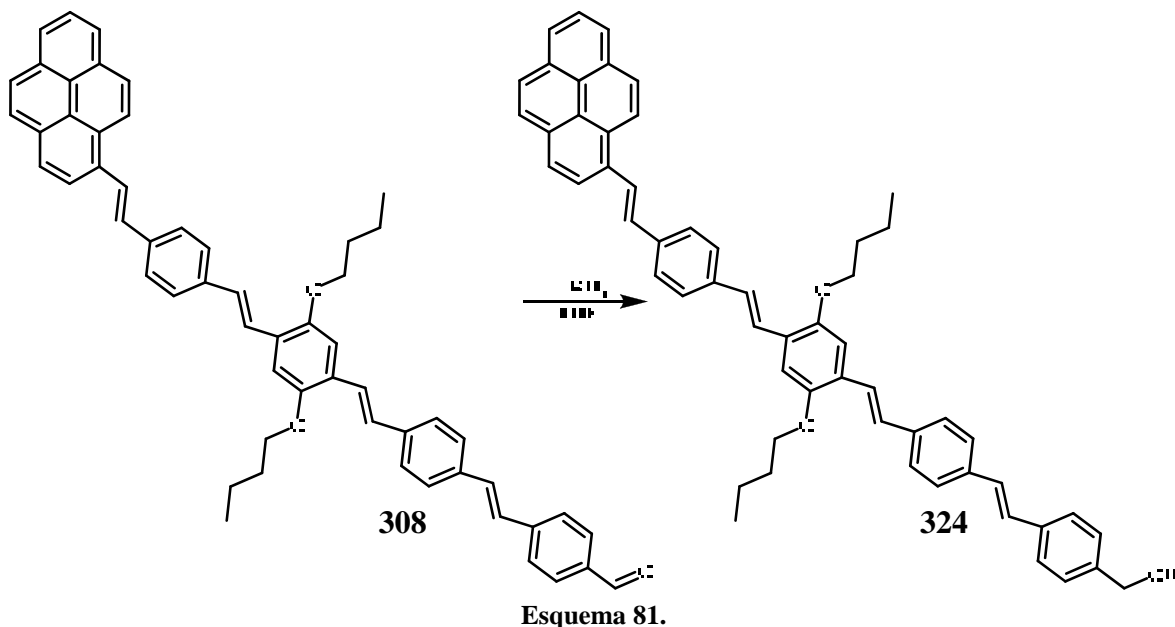
**RMN  $^{13}C$**  (75 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.8 ( $CH_3$ ), 19.4 ( $CH_2$ ), 31.6 ( $CH_2$ ), 52.5 ( $C_{puente}$ ) 68.3 ( $C_{60}$ ), 69.0 ( $CH_2-O$ ), 71.9 ( $CH_2-O$ ), 110.5 ( $HC_{Ar}$ ), 114.3 ( $HC_{Ar}$ ), 122.9 ( $HC_{Ar}$ ), 123.5 ( $HC_{Ar}$ ), 124.5 (=CH), 125.0 ( $HC_{Ar}$ ), 125.1 ( $HC_{Ar}$ ), 125.9 ( $HC_{Ar}$ ), 126.3 ( $HC_{Ar}$ ), 126.8 ( $HC_{Ar}$ ), 127.0 (=CH), 127.1 ( $C_{60}$ ) 127.4 (=CH), 128.3 (=CH), 128.7 ( $C_{Ar}$ ), 129.0 ( $C_{60}$ ), 129.7 ( $C_{Ar}$ ), 129.9 ( $C_{60}$ ), 130.8 ( $C_{ipso}$ ), 131.5 ( $C_{Ar}$ ), 131.5 ( $C_{ipso}$ ), 131.9 ( $C_{ipso}$ ), 132.2 ( $C_{60}$ ), 137.1 ( $C_{60}$ ), 140.4 ( $C_{60}$ ), 141.7 ( $C_{60}$ ), 141.8 ( $C_{60}$ ), 142.5 ( $C_{60}$ ), 142.6 ( $C_{60}$ ), 143.2 ( $C_{60}$ ), 144.0 ( $C_{60}$ ), 144.2 ( $C_{60}$ ), 144.7 ( $C_{60}$ ), 144.8 ( $C_{60}$ ), 148.3 ( $C_{60}$ ), 148.9 ( $C_{60}$ ), 151.0 ( $C_{Ar-O}$ ), 155.3 ( $C_{Ar-O}$ ).

**FAB-Ms** (m/z): 2246 (M).

## 5.5.10. Reducción del sistema donador-puente OPV de tercera generación (324).

**Metodología:**

En un matraz se colocó hidruro de litio y aluminio 0.015 g (0.35 mmol) en 20 ml de THF seco en un baño de hielo, agitación constante y atmósfera de nitrógeno. Luego se adicionó del compuesto (308) 0.24 g (0.35 mmol) en 20 ml de THF seco gota a gota. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h y posteriormente se adicionaron algunas gotas de agua para detener la reacción. La mezcla de reacción fue filtrada y el disolvente fue evaporado a presión reducida, obteniéndose el compuesto 324 como un sólido anaranjado con un rendimiento del 95% (0.22 g, 0.28 mmol) (Esquema 81).

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3339, 3063, 3030, 2931, 2874, 1713, 1453, 1206, 1018, 738, 698.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 248, 345, 432.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.06 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (s, 1H, OH), 4.09 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.70 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 7.12 (s, 2H, Ar-H), 7.16 (m, 3H, =CH), 7.17 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 15.6$  Hz), 7.30-7.39 (m, 3H, Ar-H, =CH), 7.48-7.52 (sa, 4H, Ar-H, =CH), 7.60 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.4$ ), 7.68 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.7$ ), 8.01 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 7.8$ ), 8.05 (s, 4H, Ar-H), 8.12-8.25 (sa, 4H, =CH, Ar-H), 8.33 (d, 1H, Ar-H,  $J = 8.1$  Hz), 8.51 (d, 1H, Ar-H,  $J = 9.7$  Hz).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 65.5 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 69.2 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 110.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.4 (=CH), 123.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.0(=CH), 126.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 (=CH), 127.2 (=CH), 127.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 (=CH), 127.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 (=CH), 128.7 (=CH), 128.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 130.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 140.2( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 151.1 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

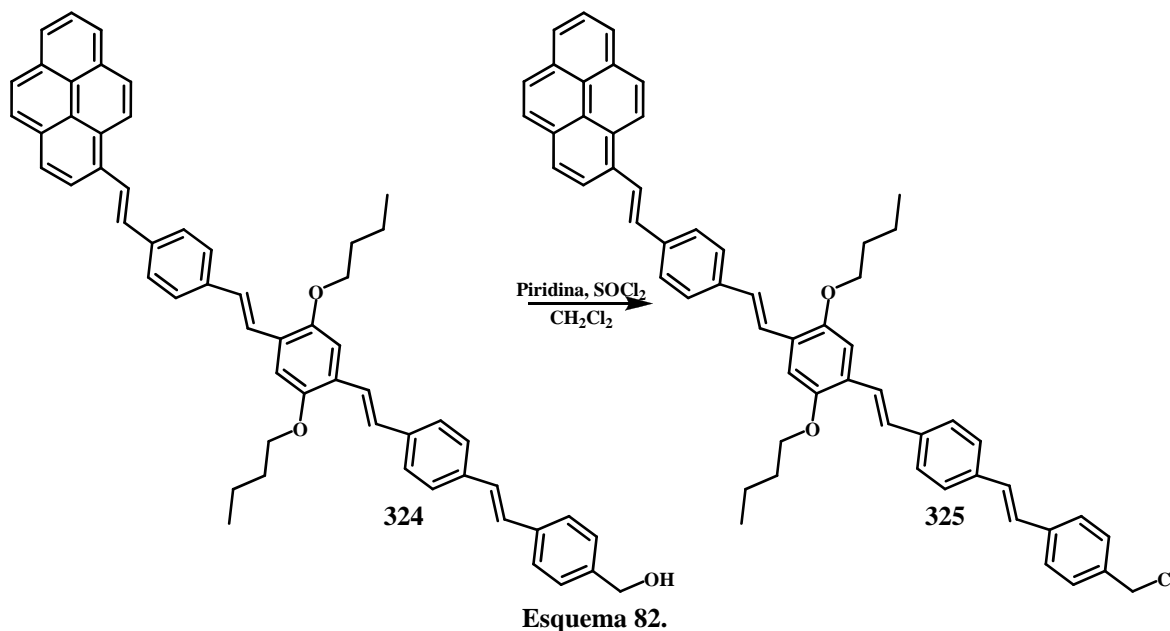
**IE-Ms** (m/z): 786 (M).

**Punto de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $>300$   $^{\circ}\text{C}$ .

## 5.5.11. Cloración del sistema donador-puente OPV de tercera generación (325).

**Metodología:**

En un matraz se colocaron el alcohol (**324**) 0.4 g (0.5 mmol) y piridina 0.04 ml (0.5 mmol) en 50 ml de diclorometano. Posteriormente se adicionó cloruro de tionilo 0.04 ml (0.5 mmol) gota a gota, la mezcla de reacción se dejó en agitación y atmosfera de nitrógeno por 4 h. finalmente el disolvente fue evaporado, obteniéndose el compuesto **325** como un aceite ámbar con un rendimiento del 53% (0.43 gr, 0.54 mmol) (Esquema 82).

**Datos espectroscópicos:**

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2956, 2924, 1727, 1652, 1462, 1380, 1202, 1031, 843.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 237, 264, 423.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.85 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.63 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.00 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.10 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.60 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 7.12 (s, 2H, Ar-H), 7.16 (m, 3H, Ar-H, =CH), 7.17 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 15.6$  Hz), 7.34-7.39 (m, 3H, Ar-H, =CH), 7.48-7.54 (sa, 4H, Ar-H, =CH), 7.59 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.7$  Hz), 7.69 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.1$ ), 8.01 (d, 2H, Ar-H,  $J_{\text{orto}} = 8.7$  Hz), 8.05 (s, 4H, Ar-H), 8.12-8.19 (sa, 4H, =CH, Ar-H), 8.33 (d, 1H, Ar-H), 8.52 (d, 1H, Ar-H).

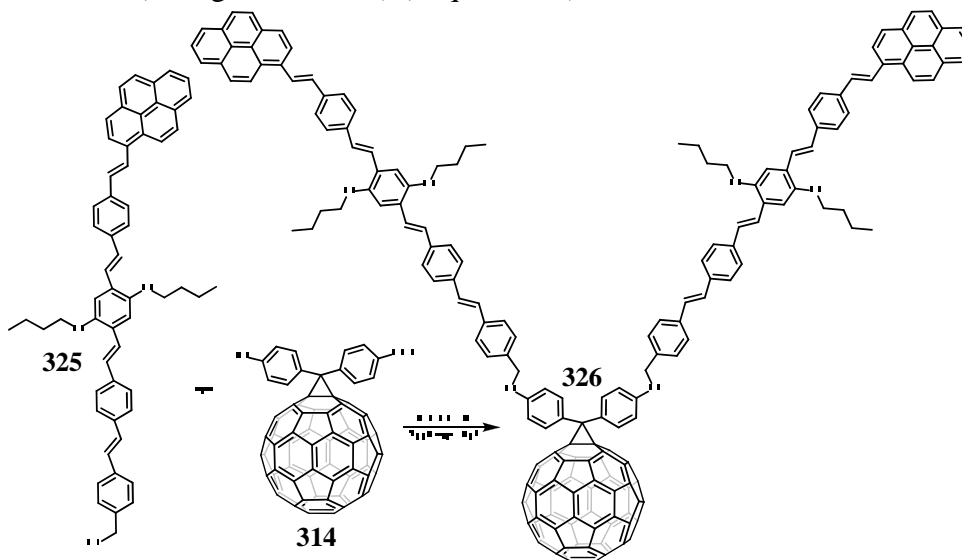
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 46.1 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 69.3 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 110.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 123.2 (=CH), 123.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 (=CH), 126.0 (=CH), 126.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 (=CH), 127.2 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 (=CH), 127.4 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 (=CH), 129.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 151.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}\text{-O}$ ).

**IE-Ms** (m/z): 802 (M).

## 5.5.12. Obtención del sistema donador-puente OPV 3G-Aceptor (326).

## Metodología:

En un matraz se colocaron el fullereno funcionalizado bifenólico (**314**) 0.27g (0.29 mmol),  $K_2CO_3$  1 gr y KI como catalizador en 20 ml de acetona seca, la mezcla de reacción fue calentada a reflujo y en agitación constante bajo atmosfera de  $N_2$ . Posteriormente se adicionó el compuesto **160** 0.58 g (0.75 mmol) y se continuó con el calentamiento y la agitación por 7 días. La mezcla de reacción se enfrió y se filtró, el filtrado fue evaporado a sequedad bajo presión reducida y el residuo fue purificado por cromatografía en columna usando sílica 70-240, y una mezcla de disolventes diclorometano-metanol 90:10. Obteniéndose el compuesto **326** como un aceite de color café, con un rendimiento del 52% (0.42 g, 0.17 mmol) (Esquema 83).



Esquema 83.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $cm^{-1}$ ): 2922, 2853, 1739, 1461, 1257, 1167, 1103, 1033, 804, 747.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 437, 335, 295.

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.87 (m, 12H,  $CH_3$ ), 1.65 (m, 8H,  $CH_2$ ), 2.01 (m, 8H,  $CH_2$ ), 4.28 (m, 8H,  $CH_2-O$ ), 4.52 (m, 4H,  $CH_2-O$ ), 6.87-7.20 (sa, 12H, Ar-H, =CH), 7.35 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 16.2$  Hz), 7.51 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 16.5$  Hz), 7.52 (d, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.4$  Hz), 7.55 (d, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.7$  Hz), 7.68 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 16.5$  Hz), 7.69 (d, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.7$  Hz), 7.71 (d, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 9.0$  Hz), 7.79 (d, 2H, =CH,  $J_{trans} = 16.2$  Hz), 7.87, (d, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 7.5$  Hz), 7.99 (s, 8H, Ar-H), 8.00 (d, 4H, Ar-H,  $J_{orto} = 8.4$ ), 8.04-8.15 (sa, 10H, =CH, Ar-H), 8.31 (d, 2H, Ar-H,  $J = 8.4$  Hz), 8.56 (d, 2H, Ar-H,  $J = 8.4$  Hz).

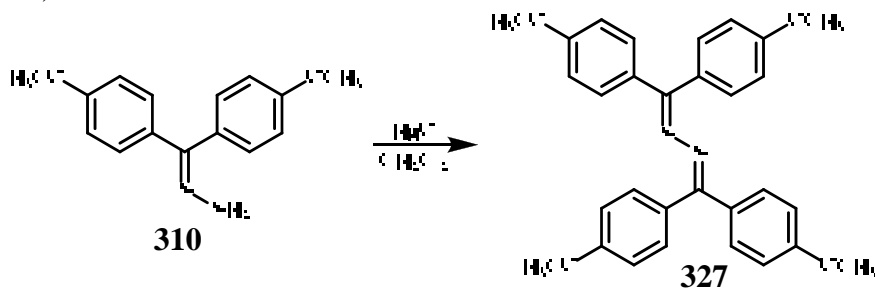
**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (ppm): 14.0 ( $CH_3$ ), 19.2 ( $CH_2$ ), 31.9 ( $CH_2$ ), 52.5 ( $C_{puente}$ ) 68.1 ( $CH_2-O$ ), 68.3 ( $C_{60}$ ), 68.8 ( $CH_2-O$ ), 110.5 ( $HC_{Ar}$ ), 114.3 ( $HC_{Ar}$ ), 120.3 ( $HC_{Ar}$ ), 122.9 ( $HC_{Ar}$ ), 123.5 ( $HC_{Ar}$ ), 124.4 (=CH), 125.0 ( $HC_{Ar}$ ), 125.1 ( $HC_{Ar}$ ), 125.9 ( $HC_{Ar}$ ), 126.3 ( $HC_{Ar}$ ), 126.8 ( $HC_{Ar}$ ), 127.0 (=CH), 127.1 ( $C_{60}$ ), 127.4 (=CH), 128.3 (=CH), 128.7 ( $C_{Ar}$ ), 128.9 ( $C_{Ar}$ ), 129.1 ( $C_{60}$ ), 129.7 ( $C_{ipso}$ ), 129.9 ( $C_{60}$ ), 130.0 ( $HC_{Ar}$ ), 130.5 ( $HC_{Ar}$ ), 130.8 ( $C_{ipso}$ ), 131.5 ( $C_{ipso}$ ), 131.9 ( $C_{ipso}$ ), 132.4 ( $C_{60}$ ), 136.8 ( $C_{ipso}$ ), 137.6 ( $C_{ipso}$ ), 138.4 ( $C_{60}$ ), 141.6 ( $C_{60}$ ), 141.7 ( $C_{60}$ ), 141.8 ( $C_{60}$ ), 142.7 ( $C_{60}$ ), 142.8 ( $C_{60}$ ), 143.3 ( $C_{60}$ ), 144.2 ( $C_{60}$ ), 144.5 ( $C_{60}$ ), 144.7 ( $C_{60}$ ), 144.9 ( $C_{60}$ ), 148.2 ( $C_{60}$ ), 148.9 ( $C_{60}$ ), 152.1 ( $C_{Ar-O}$ ), 153.7 ( $C_{Ar-O}$ ).

**IE-Ms** (m/z): 2450 (M).

## 5.6. Otros Productos Obtenidos.

### 5.6.1. Obtención del 1,2-bis(4,4'-difenilmetoxi-metilen)hidracina (327).

Se mezclaron 5 gr (19.52 mmol) de la hidrazona **310** con 4.25g (19.52 mmol) de óxido de mercurio en 100 ml de diclorometano, la mezcla de reacción se dejó reaccionando por 2 h a temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla de reacción se filtró y el filtrado se enfrió a 0°C, el producto **327** se filtró y se aisló como un sólido blanco con un rendimiento del 99% (9.27 g, 19.29 mmol) (Esquema 84).



Esquema 84.

#### Datos Espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) (cm<sup>-1</sup>): 2966, 2043, 16.04, 1509, 1327, 1250, 1172, 1028, 954, 837, 611.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 340, 279, 243.

**<sup>1</sup>H RMN** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 3.80 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O), 3.83 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O), 6.81 (d, 4H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub>= 9 Hz), 6.90 (d, 4H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub>= 8.8 Hz), 7.32 (d, 4H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub>= 8.6 Hz), 7.47 (d, 4H, Ar-H, *J*<sub>orto</sub>= 9 Hz).

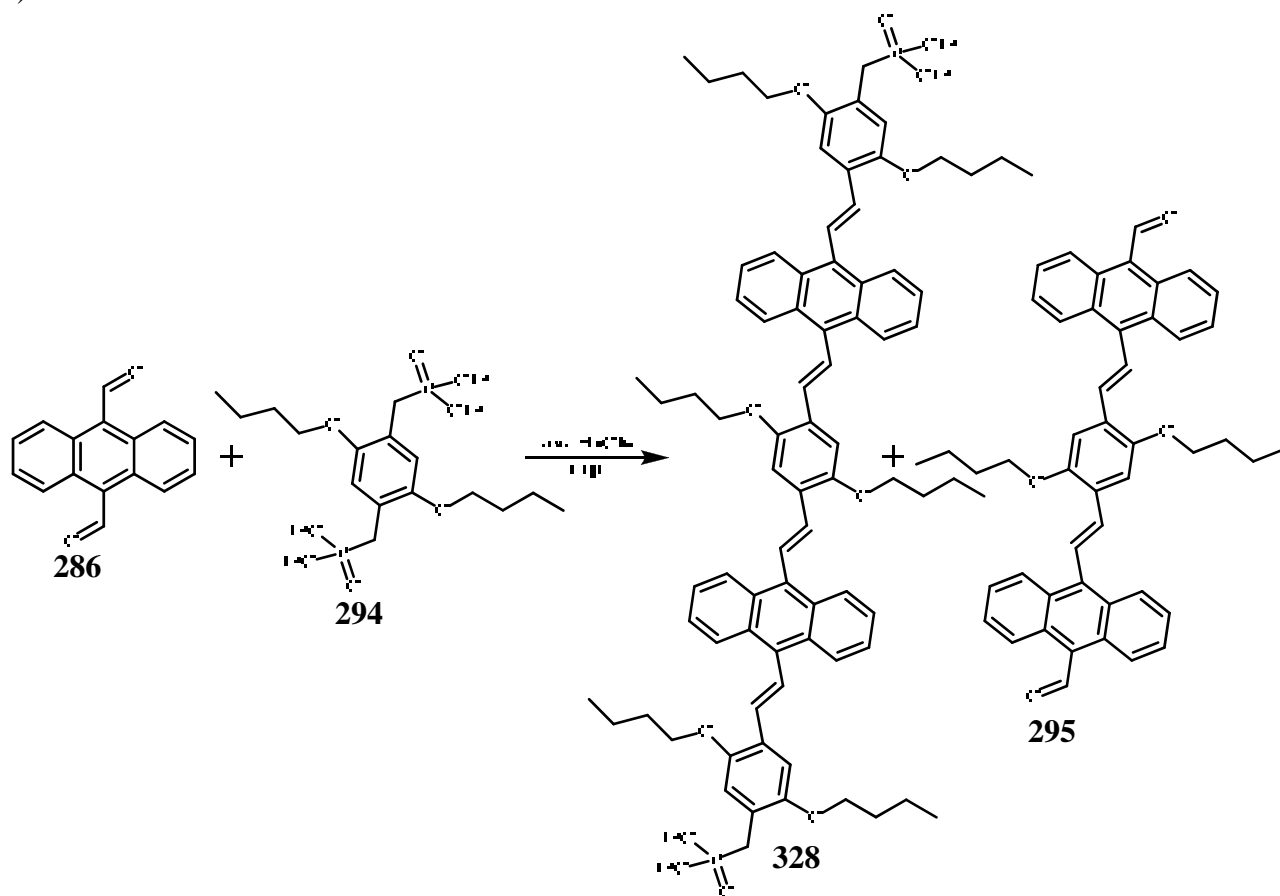
**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 55.2 (CH<sub>3</sub>-O), 112.9 (HC<sub>Ar</sub>), 113.3 (HC<sub>Ar</sub>), 127.9 (C<sub>ipso</sub>), 130.3 (HC<sub>Ar</sub>), 131.4 (HC<sub>Ar</sub>), 159.2 (C=N), 159.6 (C<sub>Ar</sub>-O), 160.6 (C<sub>Ar</sub>-O).

**IE-Ms** (m/z): 480 (M).

## 5.6.2. Obtención del intermediario (328)

## Metodología:

El subproducto **328** fue obtenido como un polvo naranja con un rendimiento del 20% (Esquema 85).



Esquema 85.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3043, 2956, 2931, 2868, 1499, 1384, 1203, 1029, 755.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 447, 344, 265.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.94 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.02 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.33 (d, 4H,  $J_{\text{H-P}} = 21.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 4.09 (m, 20H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 7.05 (s, 2H, Ar-H), 7.24 (d, 2H,  $J_{\text{trans}} = 16.8$  Hz, =CH), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.29 (s, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 2H,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz, =CH), 7.45 (d, 2H,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz, =CH), 7.49 (m, 8H,  $J = 6.2$  Hz, Ar-H), 7.96 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz, =CH), 8.04 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 16.8$  Hz, =CH), 8.49 (m, 8H,  $J = 8.4$  Hz, Ar-H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.85 ( $\text{CH}_3$ ), 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 (P- $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 68.9 (O- $\text{CH}_2$ ), 69.2 (O- $\text{CH}_2$ ), 110.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 111.3 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 115.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 121.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 121.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.5 (=CH), 125.9 (=CH), 126.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 132.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 150.7 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 151.3 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

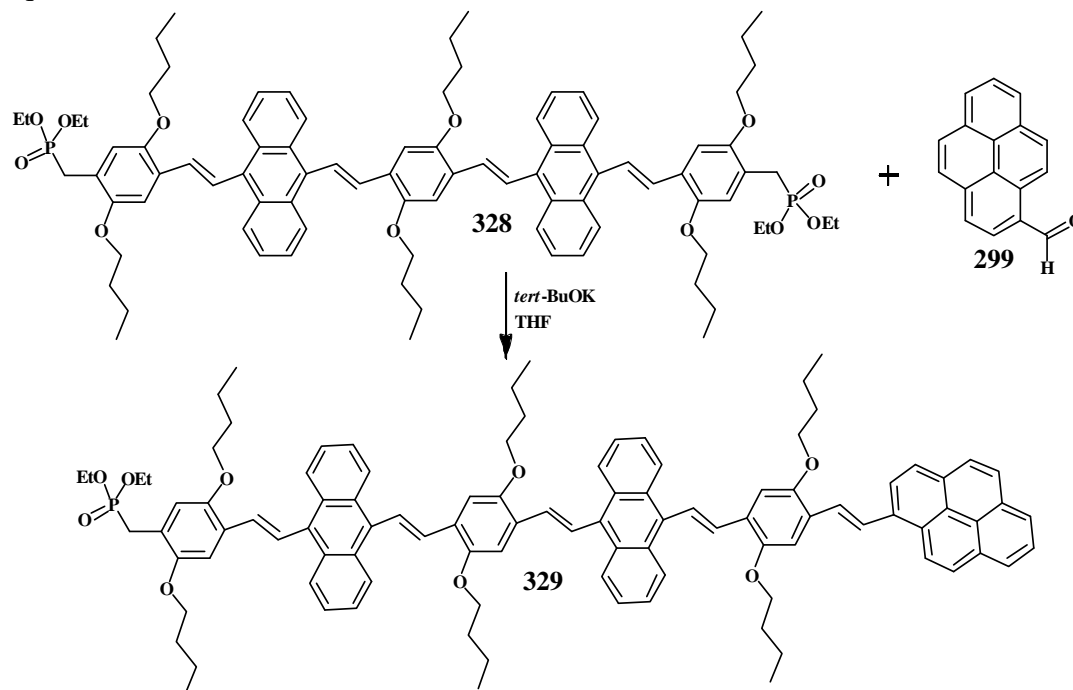
**FAB+-Ms** (m/z): 1418 (M).



## 5.6.3. Obtención del compuesto (329).

## Metodología:

Una solución de 0.57 g (0.40 mmol) del difosfonato **328** y 0.11g (0.32 mmol) de 1-pirencarboxaldehído **299** en 100 ml de THF seco, fue puesta en agitación constante y atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionaron 0.11 g (0.98 mmol) de *t*-BuOK y se continuó con la agitación por 10 h. El disolvente fue evaporado al vacío y el crudo fue purificado por columna cromatográfica usando sílica 70-230 y una mezcla de disolventes hexano-diclorometano 60:40 como eluyente. El producto **329** fue obtenido como un sólido color naranja con un rendimiento del 86% (0.54 g 0.36 mmol) (Esquema 86).



Esquema 86.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2958, 2925, 2866, 1726, 1497, 1382, 1202, 1029, 756.

**UV/Vis** (cloroformo) (nm): 677, 440, 264.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.96 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.5$  Hz), 1.56 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.33 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $J_{\text{H-P}} = 21.9$  Hz), 4.13 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 7.05 (s, 1H, Ar-H), 7.05 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 17.1$  Hz), 7.29 (s, 1H, Ar-H), 7.31 (s, 1H, Ar-H), 7.36 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz), 7.37 (sa, 2H, Ar-H, H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 7.47 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.8$  Hz), 7.52 (m, 10H, Ar-H), 7.75 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 15.9$  Hz), 7.96 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 17.1$  Hz), 8.06 (m, 3H, Ar-H), 8.06 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.8$  Hz), 8.17 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 8.17 (m, 3H, Ar-H), 8.34 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 8.44 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 15.9$  Hz), 8.54 (m, 8H, Ar-H), 8.55 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.8$  Hz).

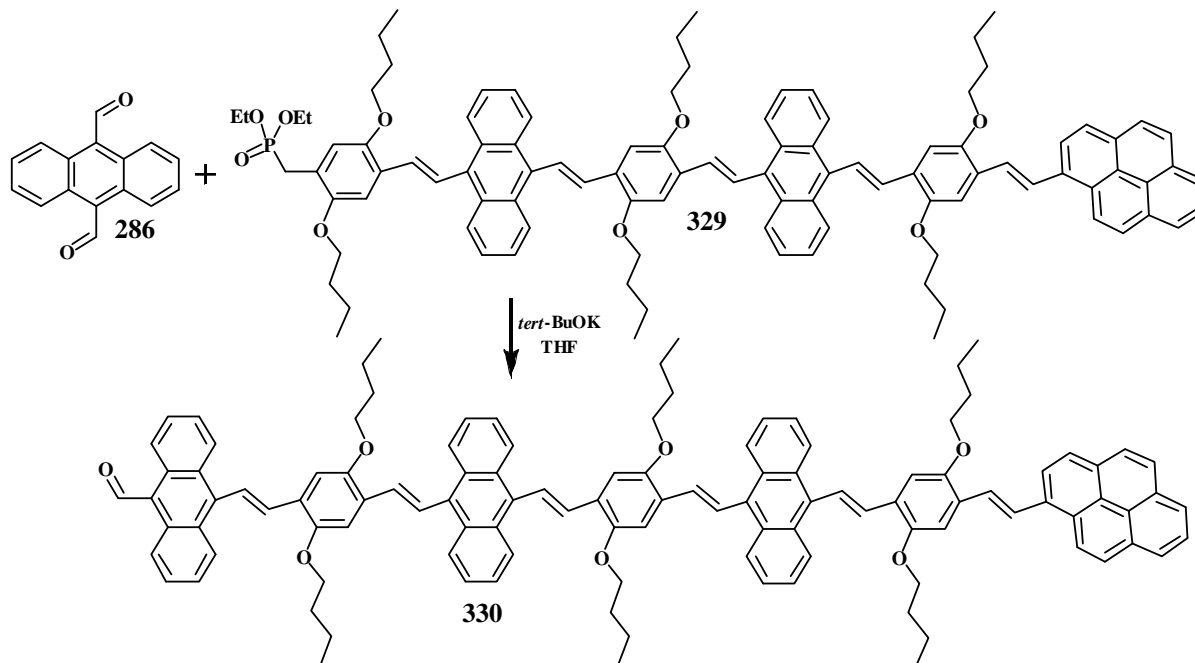
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{P-CH}_2$ ), 61.9 ( $\text{O-CH}_2$ ), 69.2 ( $\text{O-CH}_2$ ), 123.7 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 125.9 (=CH), 126.3 (=CH), 126.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.6 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 130.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 132.8 ( $\text{HC}_{\text{Ar}}$ ), 133.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 150.3 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 151.4 ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ).

**FAB-Ms** (m/z): 1495 (M).

## 5.6.4. Síntesis del Sistema Donador-Puente OAFV de Tercera Generación (330).

## Metodología:

Una solución de 0.1 g (0.42 mmol) de 9,10-antracendicarboxaldehído **286**, 0.52 g (0.34 mmol) del compuesto **329** y 0.06 g (53 mmol) de *t*-BuOK en 100 ml de THF seco se colocaron en agitación constante, atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente por 10 h. Posteriormente se adicionaron 2 ml de agua para detener la reacción, el disolvente fue evaporado a presión reducida y el crudo de la reacción fue purificado en columna cromatográfica usando sílica y una mezcla de disolventes 60:40 hexano-diclorometano como eluyente. El producto **330** se obtuvo como un sólido naranja con un rendimiento del 98% (0.53 g, 0.33 mmol) (Esquema 87).



Esquema 87.

## Datos espectroscópicos:

**IR** (Pastilla) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3046, 2955, 2930, 2868, 1627, 1413, 1383, 1198, 1029, 977, 755

**UV/Vis** (Diclorometano) (nm): 224, 260, 348, 449

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 0.97 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.84 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 4.28 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.99 (d, 2H, Ar-H,  $J = 8.2, 8.0$  Hz), 7.41 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz), 7.46-7.64 (sa, 10H, HAr, =CH, Ar-H), 7.85-7.81 (sa, 7H, =CH, Ar-H), 7.91 (d, 2H, Ar-H,  $J = 7.7$  Hz), 7.96 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 15.9$  Hz), 7.99 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 8.06 (sa, 2H, Ar-H), 8.12 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 15.9$  Hz), 8.12 (sa, 2H, Ar-H), 8.17-8.18 (sa, 5H, Ar-H), 8.24 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.8$  Hz), 8.25 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 8.43 (d, 4H, Ar-H,  $J = 9.3$  Hz), 8.51-8.66 (sa, 7H, Ar-H, =CH), 8.87 (sa, 2H, Ar-H), 9.56 (sa, 2H, Ar-H), 10.87 (s, 1H, HC=O).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz, Acetona- $d_6$ ),  $\delta$  (ppm): 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 20.1 ( $\text{CH}_2$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$ ), 61.9 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 111.5 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 111.9 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 124.9 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 125.4 (=CH), 125.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 126.1 (=CH), 126.4 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 127.3 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 127.8 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 128.8 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 129.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 152.2 (C-O).

**FAB+-Ms** (m/z): 1574 (M).

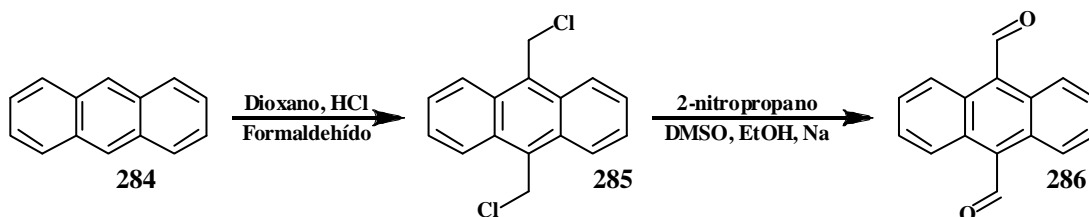
## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los oligómeros de sistemas  $\pi$ -conjugados son de gran interés debido a que, además de su rigidez, estos proveen un eficiente acoplamiento electrónico entre las unidades electroactivas (donador-aceptor) y despliegan un carácter tipo cable. Así, a la fecha se han sintetizado un gran número de cables y puentes moleculares con sistemas  $\pi$ -conjugados. En el presente trabajo de investigación nosotros iniciamos nuestra síntesis con la obtención de los puentes a partir del antraceno y el estireno.

### 6.1. Obtención de los Sistemas Puentes.

#### 6.1.1. Obtención de los Puentes Tipo Oligo(Antracfenilenvinileno) (OAFV).

Primeramente se realizó la obtención del puente de primera generación tipo oligo-antracfenilenvinileno (OAFV), el cual consta solamente de una unidad de antraceno. Para ello, se partió del antraceno **284** como materia prima de inicio el cual se hizo reaccionar con formaldehído y ácido clorhídrico bajo las condiciones de la reacción de Blanc<sup>159</sup> dando como resultado el 9,10-bis(clorometil)antraceno **285**, el cual se hizo reaccionar bajo las condiciones de la reacción de Hass-Bender<sup>160</sup> para, finalmente obtener el 9,10-antracencarboxaldehído **286** como se muestra en el esquema 88.



Esquema 88. Obtención del puente de primera generación tipo OAFV **286**.

##### 6.1.1.1. Síntesis del 9,10-bis(clorometil)antraceno (285).

El 9,10-bis(clorometil)antraeno **285** fue obtenido en rendimientos del 63% como un polvo amarillo el cual cristaliza como agujas amarillas en tolueno.

Inicialmente, el compuesto **285** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de protón (RMN <sup>1</sup>H), en donde en el espectro (Figura 38) se observa una señal simple a 5.86 ppm, el cual integra para 4 protones, asignado a los protones de los metilos unidos a cloro. A 7.69 y 8.49 ppm se observan dos señales múltiples, integrado para cuatro protones cada uno, fueron asignadas a los protones aromáticos del antraceno.

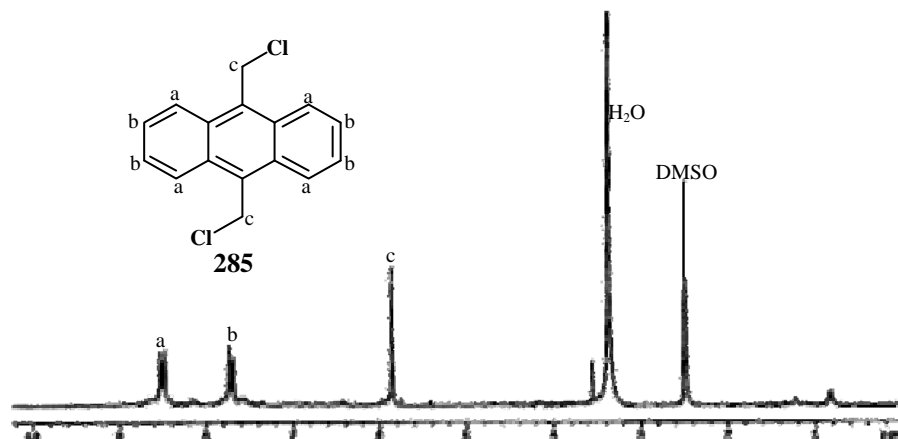
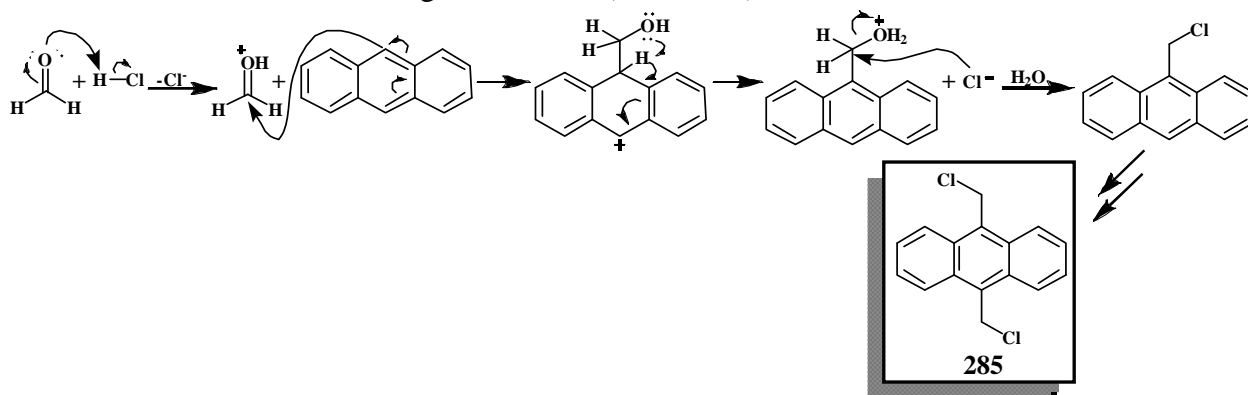


Figura 38. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del 9,10-bis(clorometil)antraceno **285** en DMSO-d<sub>6</sub>, y asignación de las señales.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) las señales más importantes se observaron a 124.7 y 126.7 las cuales fueron asignadas a los carbonos unidos a hidrógeno de las posiciones 1, 8 y 4, 5. Cabe mencionar que la señal debida a los carbonos unidos a cloro, no se pudo observar en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ya que se encuentra dentro de la señal de DMSO. La masa del compuesto fue corroborada por espectrometría de masas en donde se observó un ion molecular a 274 m/z correspondiente a la masa del compuesto **285**.

El mecanismo propuesto para esta modificación de la reacción de Blanc se presenta en el esquema 89. El primer paso del mecanismo es la activación del formaldehído a través de una reacción acido-base con el ácido clorhídrico. El ataque nucleofílico por parte del antraceno, provoca la ruptura de la doble ligadura C=O del aldehído, haciendo que el oxígeno recupere su par de electrones y dando lugar a la formación de un alcohol. La eliminación de un protón por parte del antraceno regenera la aromaticidad, mientras que el alcohol recién formado se vuelve a protonar. El ataque del cloruro al carbono provoca la eliminación de una molécula de agua y dando el 9-clorometil-antraceno. Un mecanismo similar al anterior da lugar al 9,10-bis(clorometil)antraceno **285**.



Esquema 89. Mecanismo de reacción para la obtención del 9,10-bis(clorometil)antraceno (**285**).

### 6.1.1.2. Síntesis del 9,10-antracendicarboxaldehído (**286**).

Una vez obtenido el 9,10-(bis-clorometil)antraceno, Se procedió a la obtención del 9,10-antracendicarboxaldehído (**286**), este producto se obtuvo como un polvo naranja el cual cristaliza en una mezcla de disolventes diclorometano-hexano, en forma de agujas naranjas.

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 39) se puede observar una señal a 124.1 ppm la cual se asignó a los carbonos unidos a hidrógenos de las posiciones 1, 4, 5 y 8, mientras que la otra señal a 128.3 ppm se asignó a los carbonos unidos a hidrógeno de las posiciones 2, 3, 6 y 7.

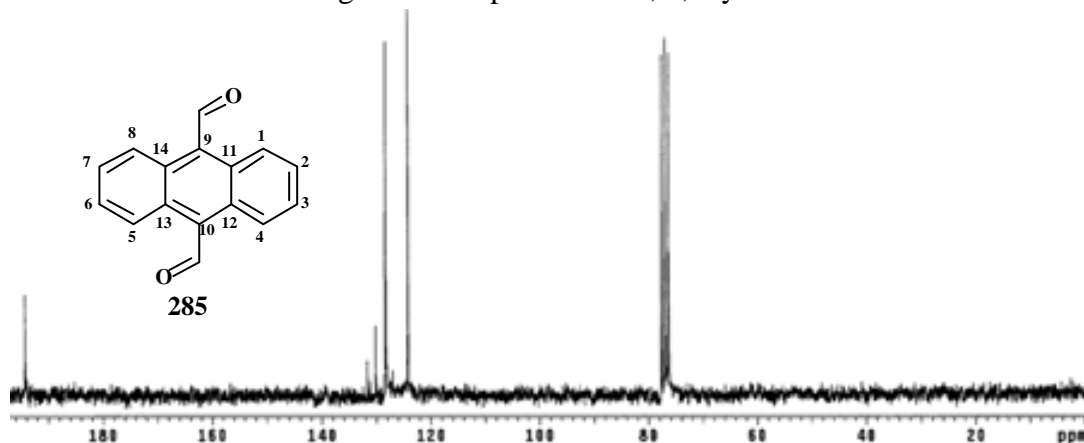


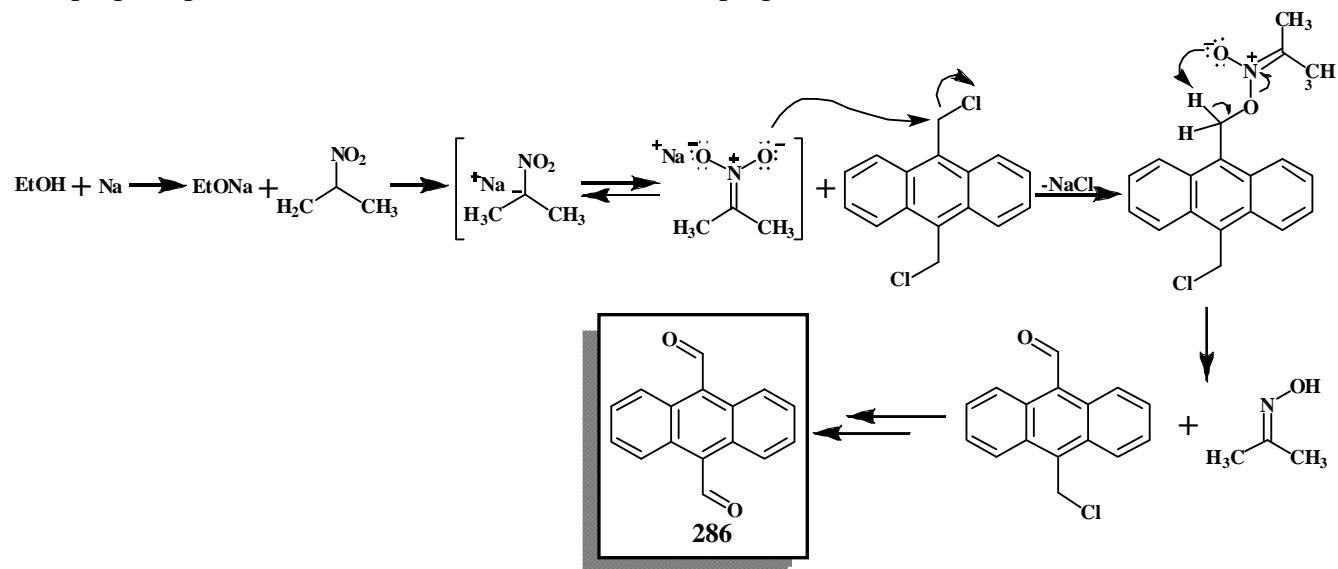
Figura 39. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **286** en  $\text{CDCl}_3$ .

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Dos señales a 130.2 y 131.6 ppm fueron asignadas a los carbonos cuaternarios del antraceno y los carbonos ipso de las posiciones 9 y 10. Finalmente una señal a 194.2 ppm fue asignada a los carbonos del grupo carbonilo del 9,10-antracendicarboxaldehído **286**.

En el espectro de Infrarrojo (IR) para el compuesto **286** se pudo observar a  $1677\text{ cm}^{-1}$  la banda de estiramiento característica al grupo carbonilo. Otras bandas importantes son a  $3080\text{ cm}^{-1}$  la cual se asignó a los estiramientos de los hidrógenos del grupo carbonilo, mientras que a 1353, 1177,  $1022\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a las diversas vibraciones del antraceno.

El mecanismo propuesto para la reacción de Hass-Bender (Esquema 90), comienza con la reacción del etóxido de sodio, el cual proviene de la reacción entre el etanol y sodio metálico, y el 2-nitropropano para obtener así la sal de sodio del 2-nitropropano.



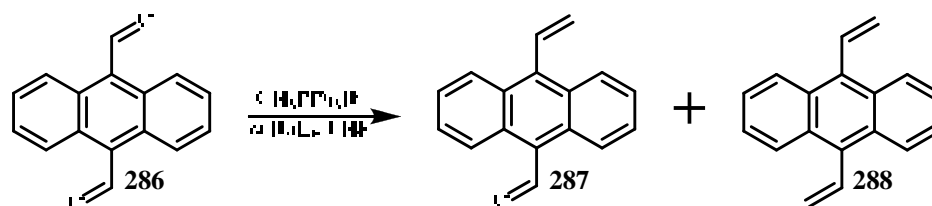
Esquema 90. Mecanismo de reacción para la obtención del 9,10-antracendicarboxaldehído (**286**).

El ataque nucleofílico al 9,10-bis(clorometil)antraceno por parte de esta sal, conlleva a la eliminación del cloro para dar lugar al intermediario tipo éster nitrónico. La abstracción de un protón por parte de este éster, da lugar a la formación del grupo carbonilo y a la ruptura del enlace O-N, el nitrógeno recupera su par de electrones y forma la correspondiente oxima. La repetición de este mecanismo para el otro grupo clorometileno, conlleva a la obtención del 9,10-antracendicarboxaldehído **286**.

### 6.1.1.3. Síntesis del 9-vinil-10-antracencarboxaldehído (**287**) y 9,10-divinil-antraceno (**288**).

La obtención del 9-vinil-10-antracencarboxaldehído **287**, a partir del 9,10-antracendicarboxaldehído **286**, previamente obtenido, con bromuro de trifenilmetilfosfonio, bajo las condiciones de la reacción de Wittig<sup>161</sup> y con un cuidadoso control de la estequiometría la cual fue 1:1 del dialdehído y de la sal de fosfonio.

El producto **287** se obtuvo en forma de cristales amarillo pálido, con un rendimiento del 87%. Uno de los subproductos obtenidos de la reacción de la 9,10-antracendicarboxaldehído y el bromuro de metiltripenilfosfonio bajo las condiciones de Wittig, fue la obtención del 9,10-divinil-antraceno (**288**). Este producto se obtuvo como cristales amarillo pálido en un rendimiento del 10%. (Esquema 91).



Esquema 91. Obtención de los compuestos **287** y **288**.

La formación del compuesto **287** fue confirmada por espectrometría de masas (Figura 40) en donde se observó el ion molecular  $[C_{17}H_{12}O]^+$  de  $m/z$  de 232 proviene de la masa del compuesto **287**, mientras que el pico base  $[C_{15}H_9]^+$  de  $m/z$  de 203  $m/z$ , corresponde a la masa del vinil antraceno, producido por la pérdida del grupo carbonilo. La pérdida de los grupos carbonilo y vinilo se observó por la aparición de un pequeño fragmento molecular a 176  $m/z$  correspondiente a la masa del dicatión del antraceno. Finalmente, a 101, 88 y 75  $m/z$  se observan otros fragmentos moleculares estabilidad relativamente grande que corresponden a patrones de fragmentación propios del antraceno.

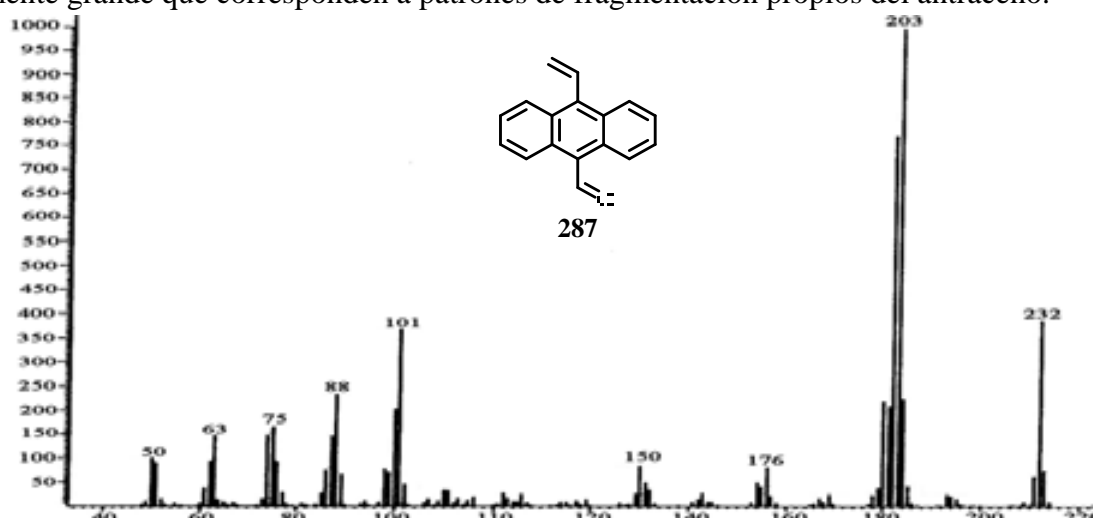


Figura 40. Espectro de masas para el 9-vinil-10-antracencarboxaldehído **287**.

Para el compuesto **287** se lograron crecer cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos X y en la figura 41, se presenta la estructura y la celda cristalina del compuesto **287**. En el arreglo que se presenta en la celda unitaria se pueden apreciar interacciones tipo puente de hidrógeno entre el oxígeno de un grupo carbonilo con el hidrógeno de otro grupo carbonilo, además se aprecia también, una interacción tipo  $\pi$  entre dos dobles ligaduras.

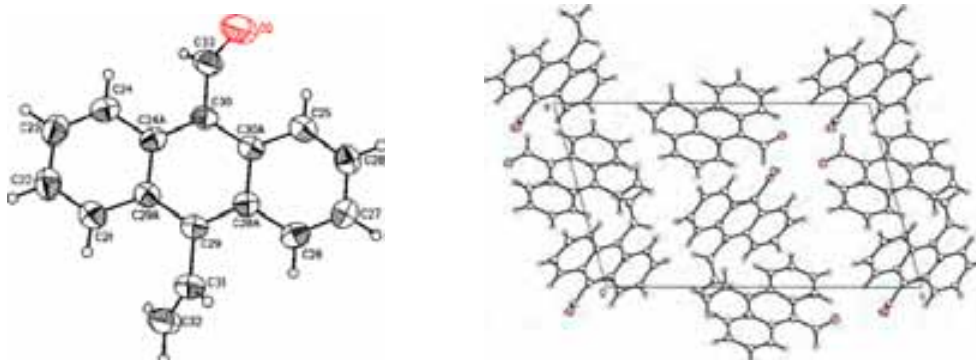


Figura 41. Estructura de rayos X y celda unitaria del 9-vinil-10-antracencarboxaldehído **287**. Longitudes de enlace seleccionadas [Å]: O(1)-C(13)=1.162, C(10)-C(13)=1.471, C(9)-C(11)= 1.477, C(11)-C(12)=1.206. Ángulos seleccionados (°): C(10A)-C(10)-C(13)=121.3, C(4A)-C(10)-C(13)=117.9, C(8A)-C(9)-C(11)=118.7, O(1)-C(13)-C(10)=128.1, C(12)-C(11)-C(9)=118.7.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Por otra parte, el compuesto **288**, fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ . En el espectro (Figura 42) se observaron dos señales a 5.45 y 5.98 ppm con una multiplicidad de doble de dobles, constates de acoplamiento *cis* y *trans* de 17.8 y 9.4 Hz y que fueron asignadas a los protones de los grupos metilenos de la doble ligadura, mientras que a 7.46 ppm se observó una señal doble de dobles, con constantes de acoplamiento *cis* y *trans* de 9.8 y 16.2 Hz, fue asignada a los protones =CH.

Para las señales correspondientes a los protones aromáticos del antraceno, se observa un sistema AA' BB' que consta de dos señales dobles a 7.44 y 7.47 ppm con constantes de acoplamiento de 3.4 Hz asignado a los 4 protones de las posiciones 2, 3, 6, 7 y otro par de señales dobles a 8.32 y 8.35 Hz con acoplamientos de 3.4 hz, los cuales fueron asignados a los protones de las posiciones 1, 4, 5 y 8.

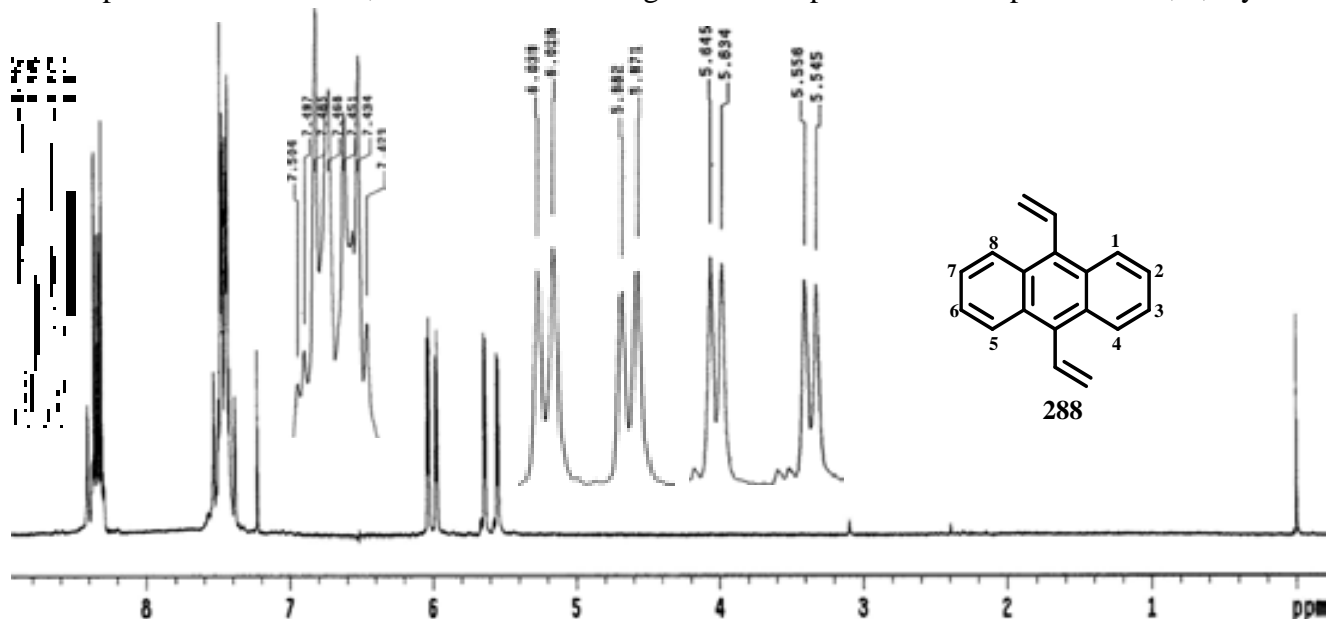


Figura 42. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto **288**.

De igual forma que el compuesto **287**, la estructura de este compuesto **288** se confirmó con la obtención de cristales a los cuales se les realizaron estudios de difracción de rayos X (Figura 43). En la celda unitaria se observó que la estructura se acomoda en forma apilada presentando interacciones  $\pi$  de tipo cara-cara desfasada entre una molécula y otra.

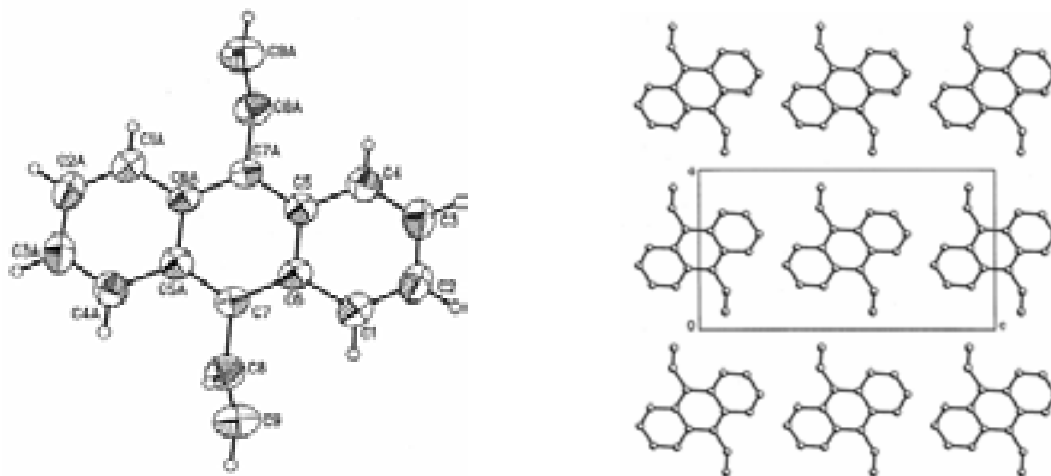
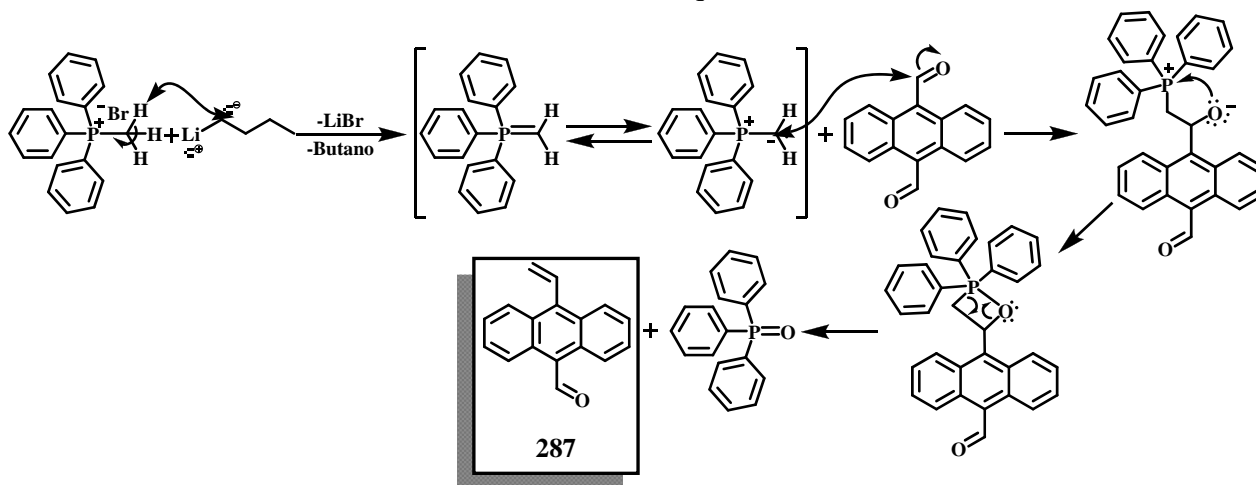


Figura 43. Estructura de rayos X y su celda unitaria para el compuesto **288**. Longitudes de enlace seleccionadas [Å]: O(1)-C(13)=1.162, C(10)-C(13)=1.471, C(9)-C(11)= 1.477, C(11)-C(12)=1.206. Ángulos seleccionados (°): C(10A)-C(10)-C(13)=121.3, C(4A)-C(10)-C(13)=117.9, C(8A)-C(9)-C(11)=118.7, O(1)-C(13)-C(10)=128.1, C(12)-C(11)-C(9)=118.7.

El mecanismo de la reacción de Wittig comienza con la formación del iluro mediante la reacción ácido-base entre el bromuro de trifenilmetilfosfonio y la base *n*-BuLi para dar lugar al metilentrifenilfosforano, el cual ataca nucleofílicamente al carbono del grupo carbonilo del 9,10-antracendicarboxaldehído desplazando la doble ligadura al oxígeno y dando lugar al intermediario tipo betaina, el cual rápidamente se cicla para dar el intermediario de 4 miembros oxafosfetano. Este anillo de cuatro miembros, rápidamente se descompone para dar el 9-vinil-10-antracén carboxaldehído **287** y el óxido de la trifenilfosfina como se muestra en el esquema 92.

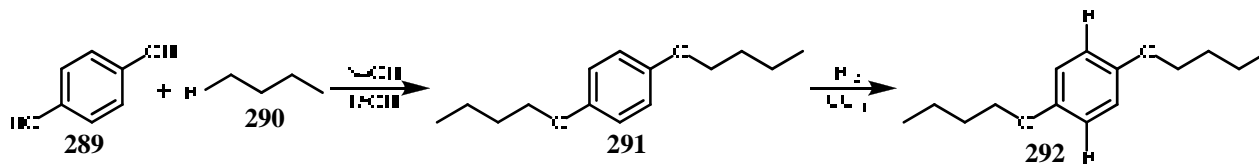


Esquema 92. Mecanismo de reacción de la reacción de Wittig, para la obtención del compuesto **287**.

Cuando el iluro ataca el carbonilo se ha observado que la aproximación es siempre *cis*. Si R es un grupo que no estabiliza la carga negativa, como un H o un alquilo, el oxafosfetano de forma concertada conduce al producto, en este caso el alqueno *cis* o *Z*. En cambio sí R es un grupo atractor o aceptor de electrones, capaz de estabilizar la carga negativa sobre el carbono, se forma un intermedio que es una forma zwitteriónica que tiene un cierto tiempo de vida, lo que le permite equilibrar hacia la forma más estable, con menos impedimento estérico, dando lugar al producto *trans* o *E*.

#### 6.1.1.4. Síntesis del 1,4-dibutoxibenceno (**291**) y el 1,4-dibromo-2,5-dibutoxibenceno (**292**).

Por otra parte, se procedió a la obtención del 2,5-dibromo-1,4-dibutoxibenceno (**292**) a partir de la hidroquinona (**289**), la cual se hizo con el 1-bromobutano **290** bajo las condiciones de la reacción de Williamson, obteniendo el 1,4-dibutoxibenceno **291**, el cual fue bromado para obtener el 2,5-dibromo-1,4-dibutoxibenceno (**292**) (Esquema 93).



Esquema 93. Obtención del 2,5-dibromo-1,4-dibutoxibenceno **292**.

El 1,4-dibutoxibenceno (**291**) se obtuvo con rendimientos mayores al 94% al enfriar a 0°C la mezcla de reacción apareciendo un precipitado el cual se filtró dando como resultado unas hojuelas sedosas blancas.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 44) del compuesto **291**, se puede observar cuatro señales a 13.8, 19.2, 31.4 y 68.3 ppm las cuales fueron asignadas a los grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{-O}$  de las cadenas alifáticas. La señal asignada a los carbonos del benceno que se encuentran unidos a hidrógeno se observó a 115.3 ppm, mientras que la señal de los carbonos unidos a oxígeno se observó a 153.1 ppm.



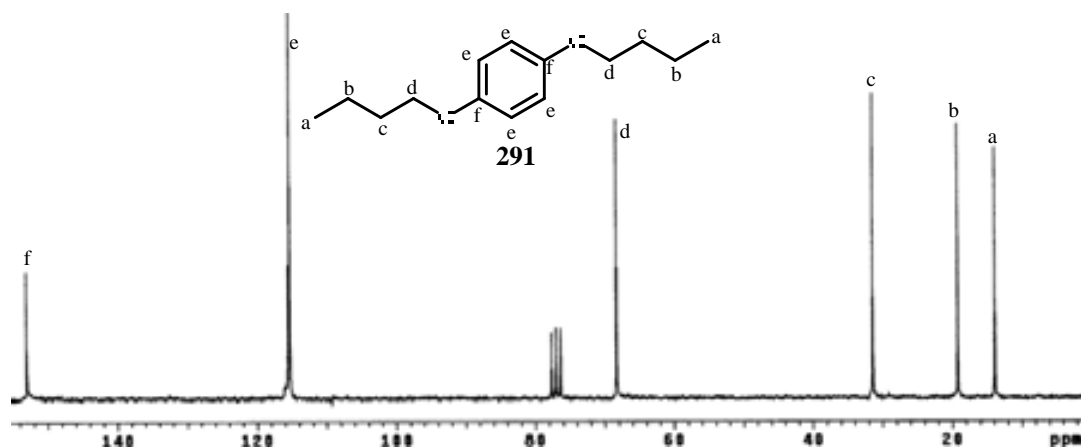
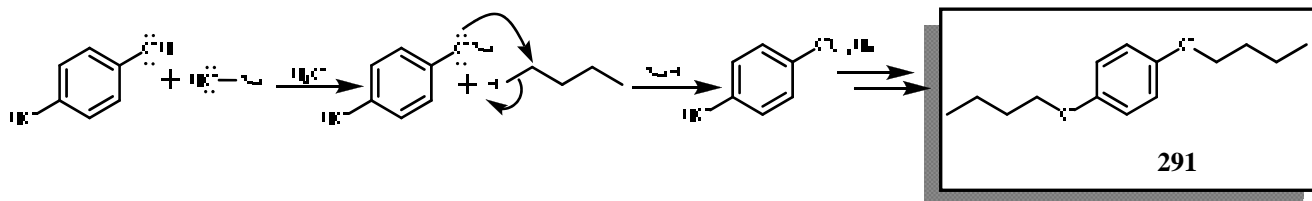


Figura 44. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 1,4-dibutoxibenceno **291** en  $\text{CDCl}_3$  y la asignación de todas las señales.

La masa del compuesto fue confirmada por espectrometría de masas en donde se observó el ión molecular  $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2]^+$  a una  $m/z = 222$ , y una intensidad de 63%, la cual corresponde a la masa del compuesto **291**. El pico base correspondiente al fragmento  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]^+$  se observó a una relación  $m/z$  de 166, mientras que otro fragmento molecular  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]^+$  de  $m/z = 108$  y con una abundancia relativa de 40, fueron asignados a las pérdidas de las cadenas alifáticas.

El mecanismo de la reacción de Williamson (Esquema 94) comienza con la desprotonación del grupo hidroxilo por parte del hidróxido de sodio para dar lugar a la eliminación de agua y el fenóxido de sodio el cual realiza el ataque nucleofílico al 1-bromobutano, provocando la eliminación del bromuro, en forma de bromuro de sodio, finalmente, un segundo ataque por parte del otro grupo fenóxido de la hidroquinona hacia otra molécula de 1-bromobutano, genera el 1,4-dibutoxibenceno **291**.



Esquema 94. Mecanismo de reacción de la reacción de Williamson para la obtención del compuesto **291**.

El 2,5-dibromo-1,4-dibutoxibenceno **292**, se obtuvo con un rendimiento del 90%, al enfriar la reacción y filtrar el precipitado formado dando lugar a un sólido color blanco.

Inicialmente este compuesto **292** fue caracterizado por espectrometría de masas (Figura 45) en donde se muestra el ion molecular a una relación  $m/z$  de 380 (25%), otro fragmento iónico  $[\text{M} - 57]^+$  con una abundancia del 15% y una relación  $m/z$  de 324  $m/z$  proviene de la pérdida un grupo butilo, esto se pudo comprobar con la presencia de un fragmento ion a 57  $m/z$  la cual corresponde a la masa del fragmento  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ , de igual forma, la pérdida de los dos grupos butilo se comprobó con la presencia del pico base de  $m/z = 268$  correspondiente al fragmento  $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2]^+$ .

Asimismo, es posible observar a 79  $m/z$  un pequeño fragmento iónico de intensidad menor a 5% asignado a los iones bromo y otros dos picos a 42 y 29  $m/z$  y de intensidad de 14 y 16%, fueron asignados a dos fragmentos iónicos de fórmula  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$  y  $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$  de la cadena alquímica.

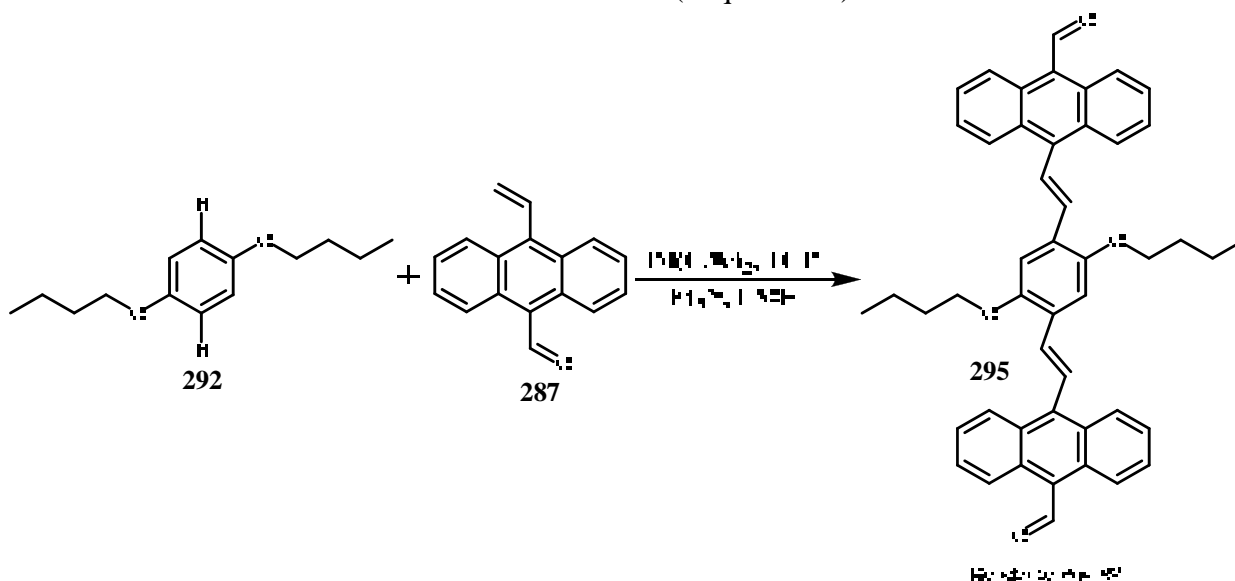


Figura 45. Espectro de masas del 1,4-dibromo-2,5-dibutoxibenceno **292**.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , las señales más importantes se observaron a 13.7 ppm el carbono del grupo metilo y a 70.2 ppm el metileno unido a oxígeno de la cadena alifática, mientras que a 107.5 ppm se observó la señal para el carbono unido a bromo del anillo aromático.

#### 6.1.1.5. Síntesis del sistema puente de segunda generación tipo OAFV (**130**) por acoplamiento tipo Mizoroki-Heck.

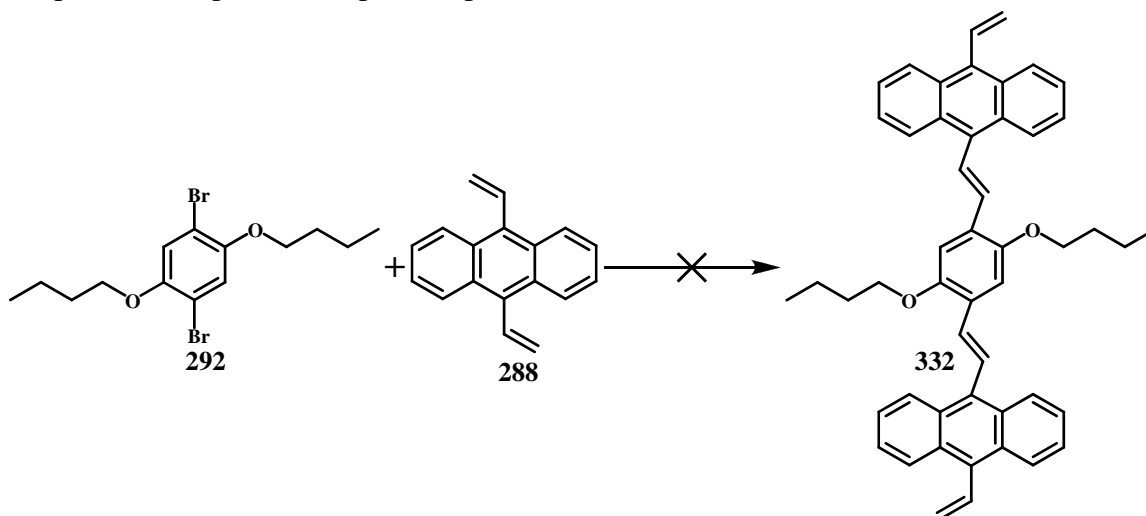
Una vez obtenidos y caracterizados el 9-vinil-10-antracencarboxaldehído **287** y el dibromado **292**, se procedió al ensamble del sistema puente tipo oligo-antracen-fenilen-vinileno (OAFV) **295**, para ello se utilizó un acoplamiento tipo Mizoroki-Heck<sup>162</sup>, utilizando tri-*o*-toluil fosfina (TOP), trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) y acetato de paladio ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) como catalizador. Sin embargo, tras 3 días de reacción el producto fue obtenido en rendimientos menores al 5%. (Esquema 95)



Esquema 95. Obtención del puente de segunda generación tipo OAFV **295**.

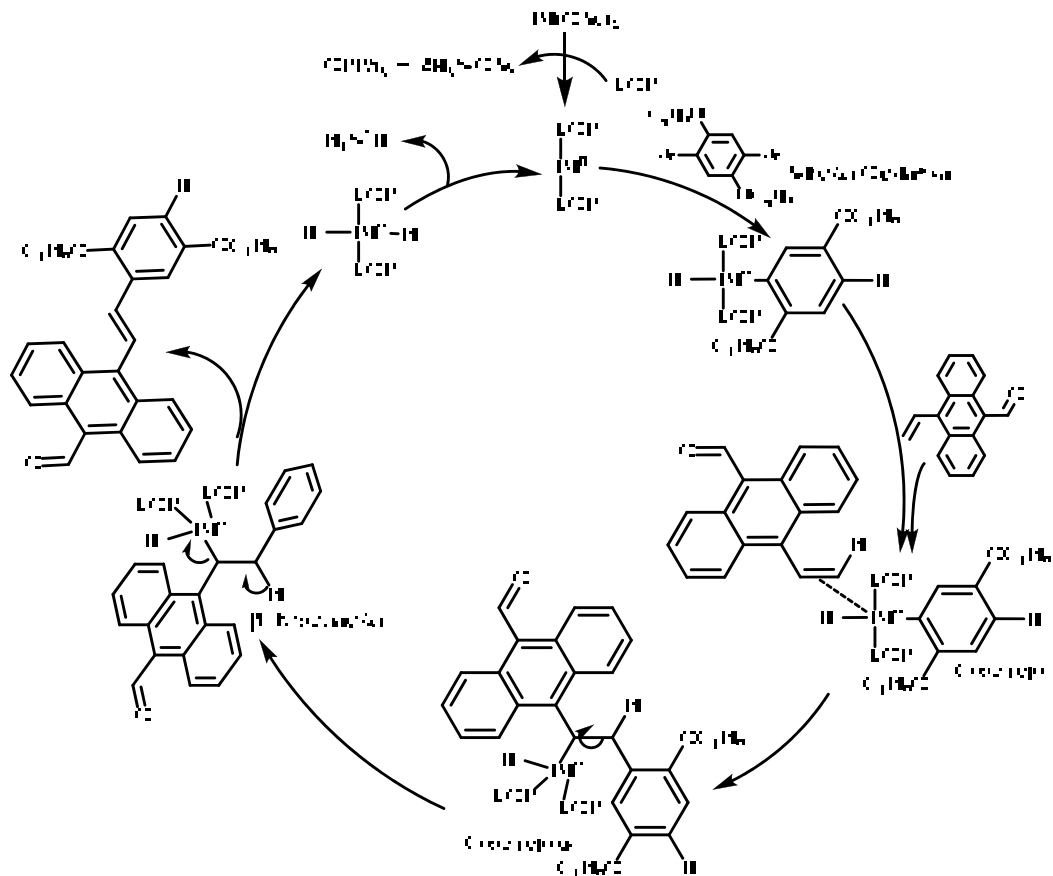
## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

De igual forma se procedió a realizar un acoplamiento tipo Heck entre el 1,4-dibromo-2,5-dibutoxibenceno (**292**) y el 9,10-divinilantraceno (**288**) y bajo las mismas condiciones de la reacción de Heck, para obtener así el precursor del puente de tercera generación tipo OAFV (**332**) como se muestra en el esquema 96. Sin embargo, tras cuatro días de reacción no se observó cambio alguno de las materias primas, recuperándolas por completo.



Esquema 96. Obtención del precursor del puente de tercera generación tipo OAFV **332**.

El mecanismo de reacción para el acoplamiento tipo Heck (mostrado en el esquema 97) comienza con la activación del acetato de paladio, el cual es el catalizador de la reacción. Ésta se realiza empleando la tri-*o*-tolilfosfina, la cual permite un cambio del estado de oxidación de la especie Pd (II) a la especie de Pd (0).



Esquema 97. Ciclo catalítico y mecanismo de reacción de la reacción de Heck.

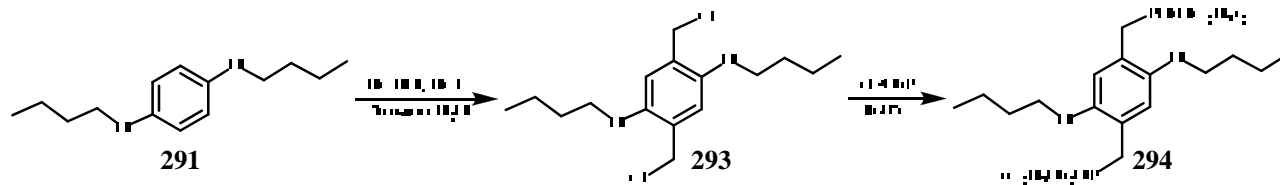
Dentro del ciclo catalítico, se produce en primer lugar una adición oxidativa por parte del bromuro de arilo, regresando nuevamente a la especie Pd (II). Una vez llevada a cabo la adición oxidativa rápidamente existe una interacción con el vinilo, formando así el complejo  $\pi$ . Posteriormente, el vinilo se inserta a través de una **adición *syn*** formando un enlace paladio-carbono y dando lugar al complejo  $\sigma$ , el cual genera una alta tensión torsional lo que provoca que se genere una rotación interna del enlace el cual permite la  $\beta$ -eliminación de un hidruro y la formación de la doble ligadura entre el antraceno y el fenilo. El ciclo catalítico se completa cuando se rompe el enlace entre el hidrógeno y el Pd, ayudado por la base adicionada, regenerando así la especie de paladio catalizadora.

Observando el mecanismo de reacción, se puede concluir que los bajos rendimientos son causados por el gran impedimento estérico en el centro de reacción debido a los átomos de carbono vecinos a las posiciones 9 y 10, respectivamente, en el antraceno. La interacción con los *perihidrógenos* en las posiciones 1, 8 y 4, 5 hace considerablemente más difícil el ataque y la formación de enlaces, en los átomos de carbono  $\alpha$ . Así, en el paso central de la reacción, el cual es la adición *syn* de la especie organo-paladio al doble enlace, debido a la situación estérica que presentan los 9,10-antrilenos, no es posible que se dé la aproximación necesaria del compuesto, y es por ello que no se observa la adición del doble enlace vinílico.

Dado los bajos rendimientos que se obtuvieron del compuesto **295** utilizando la reacción de Heck, se decidió emplear una variante de la reacción de Wittig, en la cual se hace reaccionar los carbaniones de fosfonatos con aldehídos, esta reacción se le llama reacción de Horner-Emmons-Wadsworth dando rendimientos considerablemente mayores.

#### 6.1.1.6. Síntesis del 1,4-dibutoxi-2,5-diclorometilbenceno (**293**) y el 2,5-dibutoxi-1,4-fenilendimetil fosfonato de tetraetilo (**294**).

La síntesis del difosfonato **294** comenzó a partir del 1,4-dibutoxibenceno **291** el cual fue clorometilado y, posteriormente, fosforilado como se muestra en el esquema 100. El 1,4-dibutoxi-2,5-diclorometilbenceno **293** fue obtenido a partir del 1,4-dibutoxibenceno **291**, haciéndolo reaccionar bajo las mismas condiciones utilizadas anteriormente, el producto **293** fue obtenido en forma de un sólido blanco en rendimientos del 90%. Posteriormente empleando la reacción de Michaelis-Arbuzov<sup>163</sup>, el compuesto **293** se hizo reaccionar con la trietilfosfita a 160°C. Obteniéndose un aceite color ámbar y en rendimientos casi cuantitativos (Esquema 98).



Esquema 98. Obtención del difosfonato **294**.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H para el 1,4-dibutoxi-2,5-diclorometilbenceno **293** (Figura 46) se puede observar a 0.97 ppm una señal triple integrando para 6 protones, el cual fue asignado a los grupos metilos de la cadena alifática, dos señales múltiples a 1.53 y 1.78 ppm integrando para 4 protones cada uno, fue asignado a los metilenos de la cadena alifática, mientras que los metilenos unidos a oxígeno se observaron como una señal triple a 3.98 ppm. Una señal simple a 4.63 ppm fue asignado a los metilenos unidos cloro, mientras que las señales correspondientes a los protones aromáticos se observaron como una señal simple a 6.91 ppm.

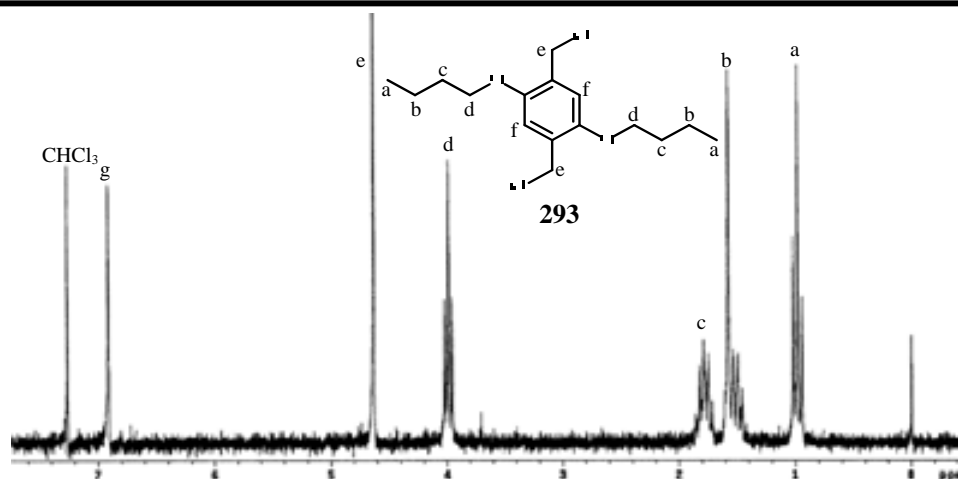


Figura 46. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 1,4-dibutoxi-2,5-diclorometilbenceno **293** en  $\text{CDCl}_3$  y con la asignación de las señales.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para este compuesto se observaron 4 señales a 13.8, 19.2, 31.4 y 68.2 ppm las cuales fueron asignadas a los carbonos de la cadena alifática. Una señal a 41.6 ppm se asignó al carbono unido a cloro, mientras que a 115.2, 150.8 y 153.0 ppm se observaron las señales de los carbonos aromáticos.

El 2,5-dibutoxi-1,4-fenilendimetilfosfonato de tetraetilo **294** inicialmente fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ , en donde en el espectro (Figura 47) se observaron las señales para los metilos, metilenos y metilenos unidos a oxígeno de la cadena alifática a 0.95, 1.48, 1.73, 3.88 ppm. Las señales correspondientes a los metilos y metilenos unidos a oxígeno del grupo fosfonato se observaron como señales múltiples a 1.24 y 4.01 ppm, mientras que la señal para los protones de los grupos metileno unido a fósforo se observó como una señal doble a 3.22 ppm y con una constante de acoplamiento H-P de 21.4 Hz. Finalmente la señal correspondiente a los protones del anillo aromático se observó a 6.79 ppm como una señal simple.

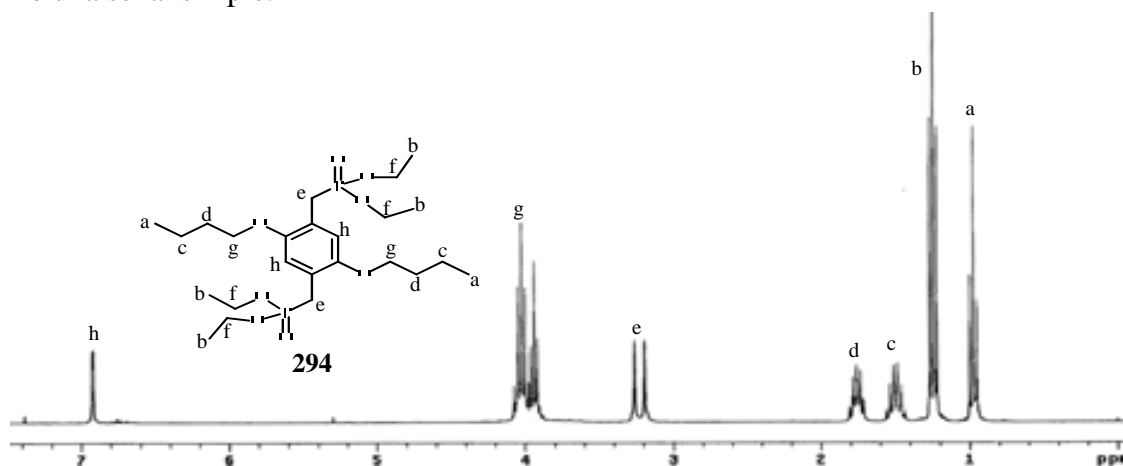
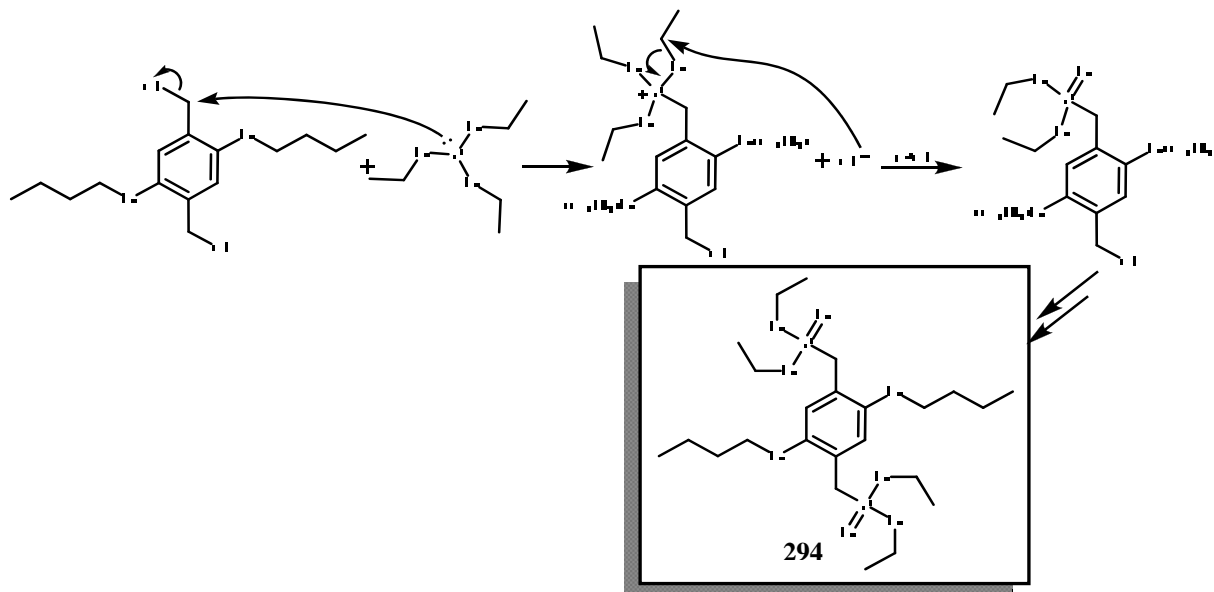


Figura 47. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 2,5-dibutoxi-1,4-fenilendimetilfosfonato de tetraetilo **294** en  $\text{CDCl}_3$  y su respectiva asignación

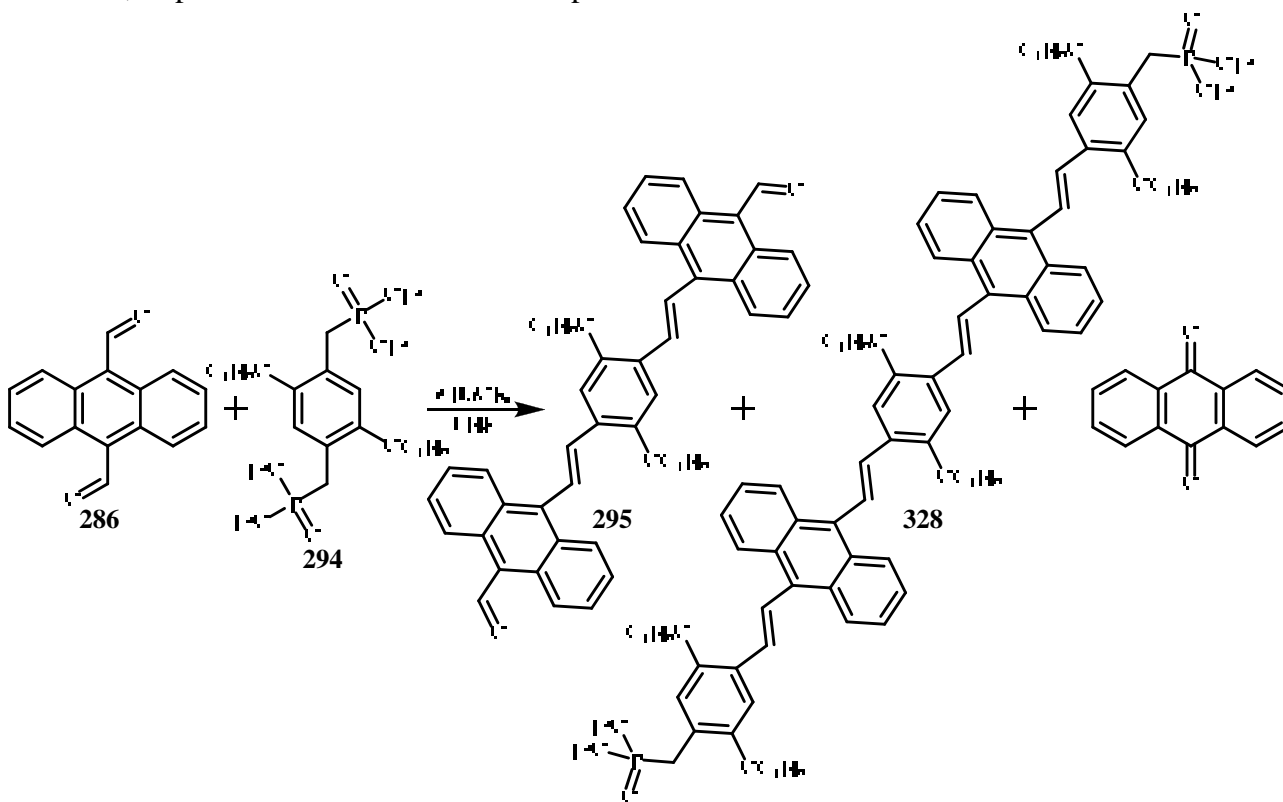
El mecanismo de la reacción de Michaelis-Arbuzov (Esquema 99) comienza con el ataque nucleofílico del par de electrones libres sobre el metileno unido a cloro, provocando la eliminación del cloruro correspondiente, el cual en un paso posterior, ataca al carbono de un grupo etóxido lo que provoca que el enlace C-O se rompa y se forme la doble ligadura P=O, liberándose cloruro de etileno. La repetición de este mecanismo por parte del otro fragmento de clorometilo conlleva a la formación del fosfonato **294**.



Esquema 99. Mecanismo de la reacción de Michaelis-Arbuzov para la obtención del fosfonato 294.

#### 6.1.1.7. Síntesis del sistema puente de segunda generación tipo OAFV (295) por reacción de Horner-Emmons-Wadsworth.

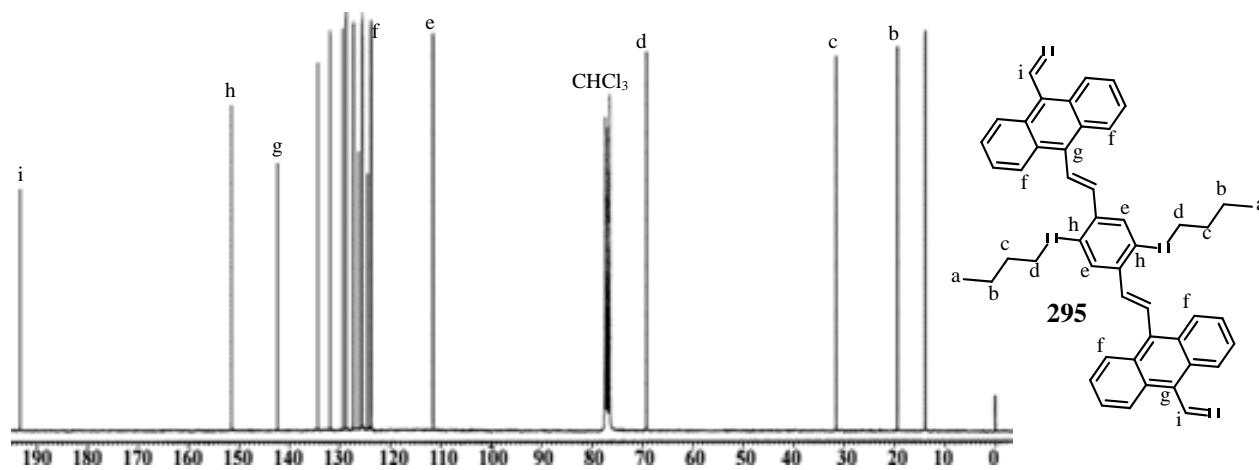
Una vez obtenido el fosfonato 294, así como 9,10-antracendicarboxaldehído 286, se procedió a su acoplamiento para obtener el sistema puente de segunda generación tipo OAFV, para ello se hizo reaccionar el fosfonato 294 con el dialdehído 286 (Esquema 100), en presencia de *t*-BuOK y utilizando THF seco como disolvente como indica la reacción de Horner-Emmons-Wadsworth. Así el producto 295 se obtuvo como un sólido color naranja en con un rendimiento del 30%, y como un subproducto de la reacción, se pudo aislar con un 20% el compuesto 328.



Esquema 100. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos 295 y 328.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El compuesto **295** fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$ , en donde en el espectro (Figura 48) se pueden observar, primeramente, las señales correspondientes a los carbonos metilos, metilenos y metilenos unidos a oxígeno de las cadenas alifáticas a 13.8, 19.3, 31.5, 69.1 ppm. Una señal a 111.4 ppm se asignó a los carbonos unidos a hidrógeno del fenileno, mientras que la señal de los carbonos *ipso* se observan a 124.1 ppm.



**Figura 48.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del Puente de segunda generación tipo OAFV **295** en  $\text{CDCl}_3$  y la asignación de algunas de las señales más importantes.

Las señales asignadas a los carbonos aromáticos unidos a hidrógeno del antraceno, se observan a 123.5, 127.2 y 134.2 ppm, mientras que los carbonos cuaternarios se observan a 129.3 y 131.8 ppm y los carbonos *ipso* a 126.8 y 142.3 ppm. Los carbonos de los grupos vinílicos se observan a 125.5 y 128.7 ppm. Finalmente, los carbonos base de oxígeno y los carbonos de los grupos aldehído se observan a 151.4 y 193.2 ppm respectivamente.

La presencia del grupo carbonilo, se confirmó por su espectro de infrarrojo, en donde se observó la banda característica en a  $1674\text{ cm}^{-1}$ , la cual fue asignada a la vibración del enlace  $\text{C}=\text{O}$  del grupo aldehído y su masa fue confirmada por espectrometría de masas en donde se observó un ion molecular a  $682\text{ m/z}$  correspondiente a la masa del compuesto **295**.

La obtención de este compuesto **328**, producto de la polimerización en el medio de reacción, fue inicialmente confirmada por RMN  $^1\text{H}$ . En su espectro se pueden observar dos señales triples a 0.94 y 1.02 ppm, así como dos señales múltiples a 1.52 y 1.82 ppm, fueron asignadas a los protones de los grupos metilo y metilenos de las diferentes cadenas alifáticas, mientras que una señal de los metilenos unidos a oxígeno se observa como una señal múltiple a 4.09 ppm.

Los grupos fosfonatos fueron confirmados por la presencia de una señal triple a 1.32 ppm la cual fue asignada a los metilos de los grupos etoxi, mientras que los metilenos unidos a oxígeno se observaron dentro de la señal múltiple a 4.09 ppm, además de estas señales, la presencia del grupo metileno unido a fósforo se confirmó por la presencia de una señal doble a 3.33 ppm, la cual tiene una constante de acoplamiento H-P de 21.9 Hz.

Las señales correspondientes a los protones de las dobles ligaduras se observaron a 7.24, 7.33, 7.45, 7.96 y 8.04 ppm. La geometría *trans* para todas las dobles ligaduras fue confirmada con la obtención de constantes de acoplamiento de entre 16.2 a 16.8 Hz las cuales están en congruencia con el

rango establecido para dobles ligaduras *trans*. Finalmente, tres señales simples a 7.05, 7.24 y 7.29 ppm fueron asignadas para los protones de los grupos fenílicos, mientras que los protones de los antracenos se observaron como señales múltiples a 7.49 y 8.49 ppm.

La masa del compuesto **328** fue confirmada por espectrometría de masas (Figura 49) en donde la aparición de un ion molecular a 1419 m/z la cual corresponde a la masa del compuesto, mientras que en el espectro de infrarrojo se observó una banda a 1203 cm<sup>-1</sup> la cual se asignó a la vibración del enlace P=O.

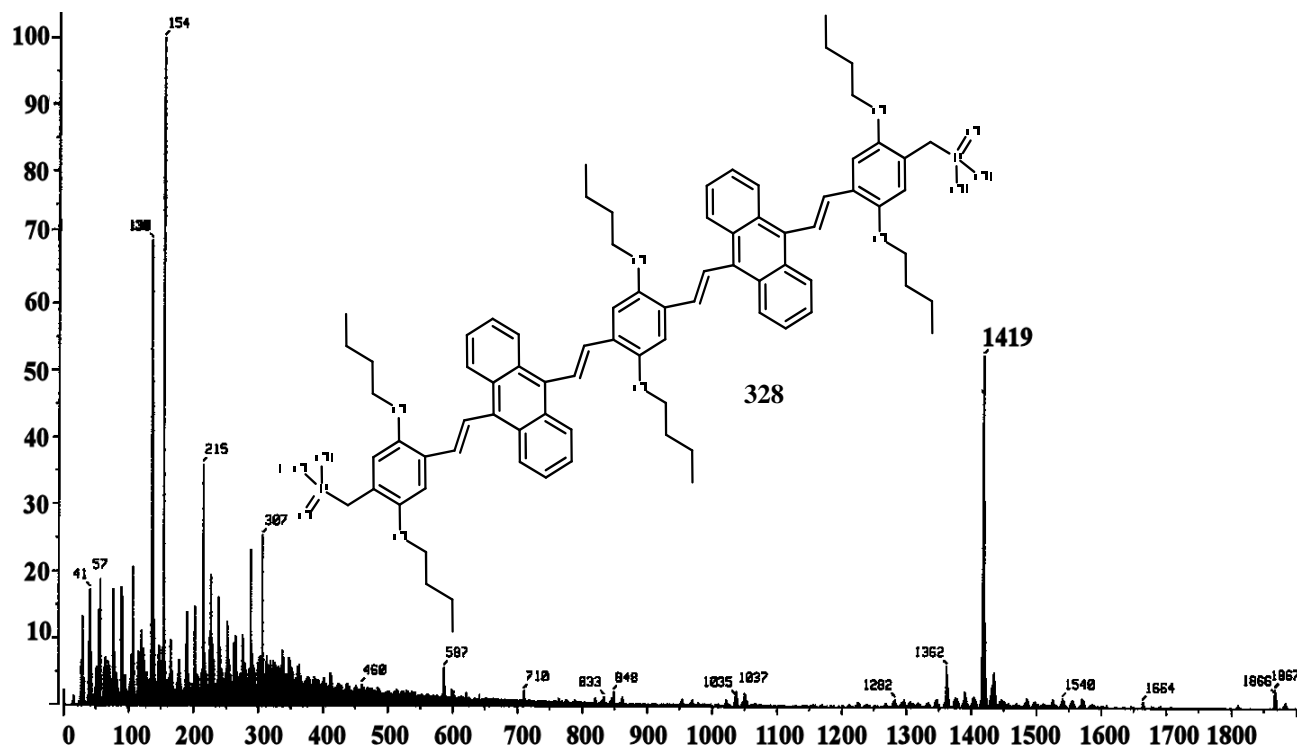
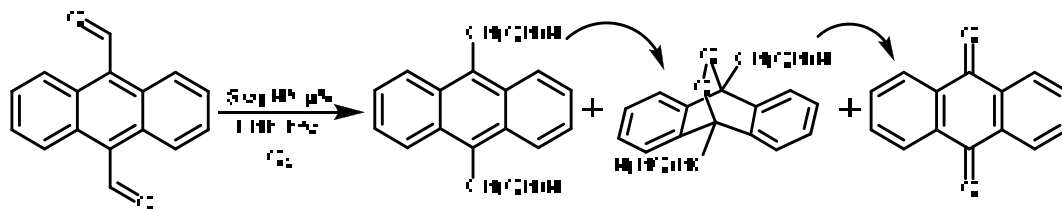


Figura 49. Espectro de Masas del intermediario del puente de tercera generación **328**.

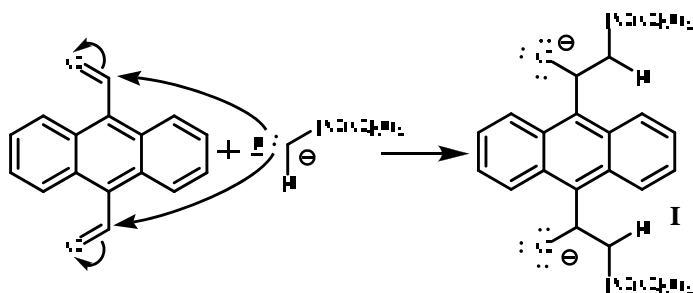
El análisis posterior de los subproductos de la reacción, se encontró la formación en grandes cantidades (alrededor de un 60% de rendimiento) de antraquinona. Recientemente Kuroda y colaboradores,<sup>165</sup> reportaron la endoperoxidación de 9,10-bis (1-hidroalquil)-antracenos con la sucesiva formación del antraquinona bajo condiciones de la reacción de Grignard. En el mecanismo consistía, como primer paso, en la reacción el 9,10-antracendicarboxaldehído con el reactivo de Grignard para formar el 9,10-bis (1-hidroalquil)-antraceno, el cual, forma en un segundo paso el endoperóxido para que posteriormente forme la antraquinona como se muestra en el esquema 101.



Esquema 101. Esquema de reacción de los 9,10- bis (1-hidroalquil)-antraceno para la formación de antraquinona.

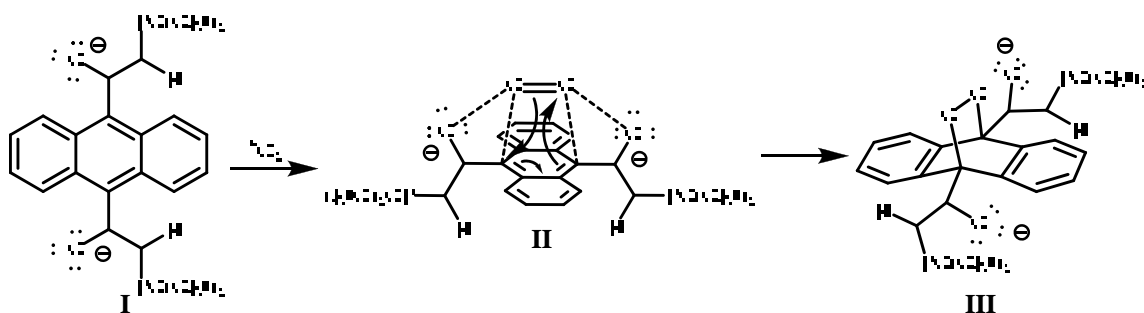
En un análisis más detallado del mecanismo de reacción de la reacción de Wittig para la obtención del puente de segunda generación tipo OAFV, el 9,10-antracendicarboxaldehído **286**, es atacado nucleofílicamente por el difosfonato, previamente desprotonado por el *t*-BuOK, para formar, de manera similar que en esquema 101, el intermediario **I** (Esquema 102).





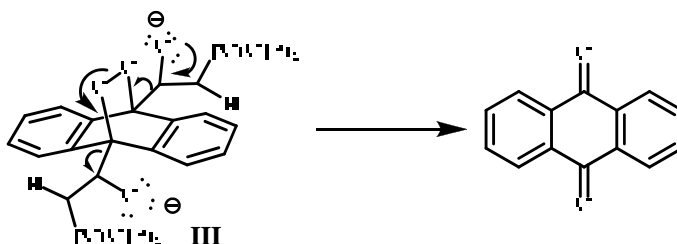
Esquema 102. Primer paso del mecanismo de reacción propuesto para la obtención de la antraquinona.

En un paso subsecuente, el oxígeno singlete inducido por la luz y sensibilizado por el 9,10-antracendicarboxaldehído, reacciona en las posiciones 9 y 10 del intermediario I, esta reacción es asistida por los pares de electrones libres del oxígeno, formando así el intermediario II. La regeneración de la aromaticidad en uno de los anillos del antraceno provoca que se rearrregle para dar lugar al endoperóxido III como se muestra en el esquema 103.



Esquema 103. Formación del endoperóxido III.

Finalmente, la ruptura del enlace O-O este endoperóxido se lleva a cabo por la introducción del par de electrones de uno de los oxígenos, dando así la formación de la antraquinona, como se muestra en el esquema 104.



Esquema 104. Apertura del endoperóxido III para la formación de la antraquinona.

Como se pudo observar, una de las formas de evitar la formación de la antraquinona es realizar una exhaustiva deoxigenación del disolvente por medio del burbujeo constante de nitrógeno en la reacción, conllevó a una notable disminución de la antraquinona.

Con base en el análisis de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  tanto del compuesto **295** como del compuesto **328**, en donde se observan únicamente señales dobles con constantes de acoplamiento de alrededor de los 16 Hz para las dos dobles ligaduras, se observó que de los tres posibles isómeros (Figura 50) que se pueden obtener, solamente se obtuvo el isómero en donde las dos dobles ligaduras tienen una isomería *trans*, por lo tanto podemos concluir que la reacción de Horner-Wadworth-Emmons procedió con una alta estereoselectividad.

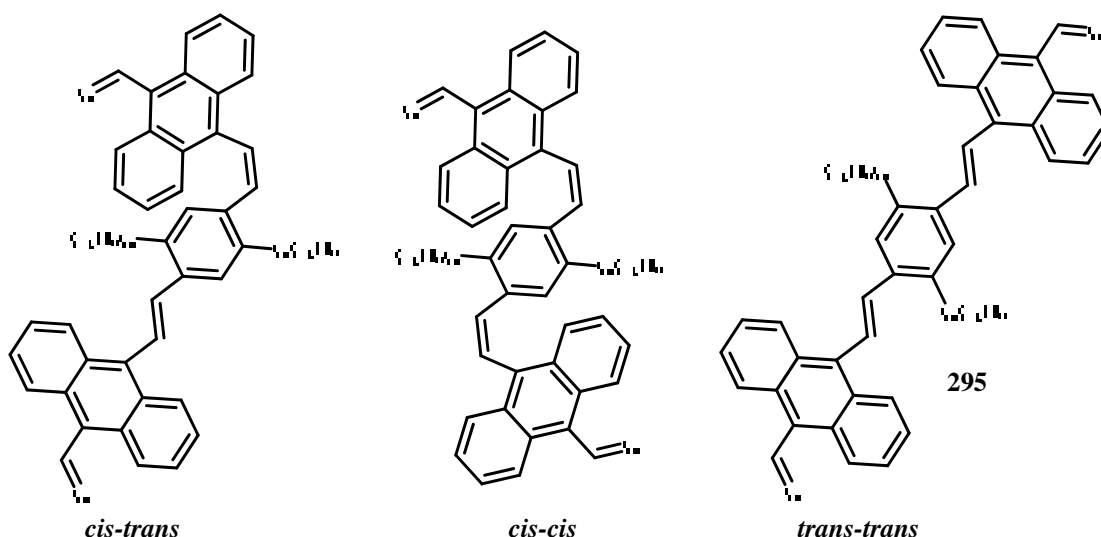


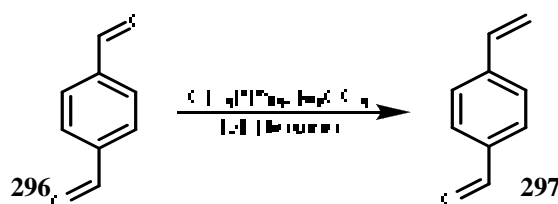
Figura 50. Posibles isómeros del compuesto 295.

## 6.1.2. Síntesis de los Puentes Tipo Oligo(Fenilvinileno) (OPV).

### 6.1.2.1. Síntesis del *p*-vinilbenzaldehído. (297).

Otra parte del presente trabajo de investigación fue la síntesis de oligofenilvinileno OPV la preparación de los puentes de tipo oligofenilvinileno (OPV) de segunda y tercera generación.

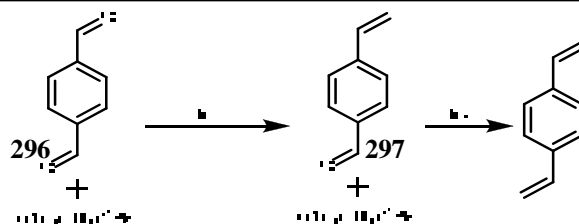
Para lo cual se inició con la obtención del *p*-vinilbenzaldehído 297 por una modificación de la reacción de Wittig entre el tereftalaldehído 296 y el bromuro de metiltrifenilfosfina en 1,4-dioxano y utilizando carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) como base como se muestra en el esquema 105. El producto 297 se obtuvo en muy buenos rendimientos (mayores al 70%) como un aceite amarillo.



Esquema 105. Síntesis del *p*-vinilbenzaldehído 297.

Esta modificación realizada por Delmas y colaboradores<sup>166</sup> se basa en la baja reactividad que tienen los iluros de fósforo en medios heterogéneos.<sup>167</sup> Así, como un resultado de la diferencia en la densidad electrónica del grupo carbonilo, existe una marcada diferencia en la reactividad entre la función carbonilo del tereftalaldehído 296 y la monolefina 297.

Los valores de las constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$  de las dos reacciones sucesivas son tales ( $k_1 \gg k_2$ ) que la formación del *p*-vinilbenzaldehído 297 predomina en presencia de cantidades estequiométricas de la sal de fosfonio y el tereftalaldehído. De esta manera, el *p*-vinilbenzaldehído 297 puede ser fácilmente extraído y purificado en altos rendimientos (Esquema 106).



Esquema 106. Constantes de velocidad para la obtención del compuesto 297.

El compuesto 297 fue inicialmente caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 51), donde se pueden observar las siguientes señales; a 5.40 y 5.87 ppm dos señales dobles, correspondientes a los protones vinílicos  $=\text{CH}_2$  con una constante de acoplamiento  $J_{gem} = 0.6$  Hz,  $J_{cis} = 11.1$  Hz y  $J_{trans} = 17.7$  Hz respectivamente. Un doble de dobles a 6.73 ppm, correspondiente al protón vinílico  $\text{CH}=\text{}$ , con constantes de acoplamiento  $J_{cis} = 10.8$  Hz y  $J_{trans} = 17.7$  Hz, dos señales dobles a 7.50 y 7.80 ppm a correspondientes a los protones del anillo aromático,  $J = 8.1$  Hz y  $J = 8.4$  Hz respectivamente. Finalmente a 9.95 ppm se observó una señal simple, correspondiente al protón del aldehído  $\text{HC}=\text{O}$ .

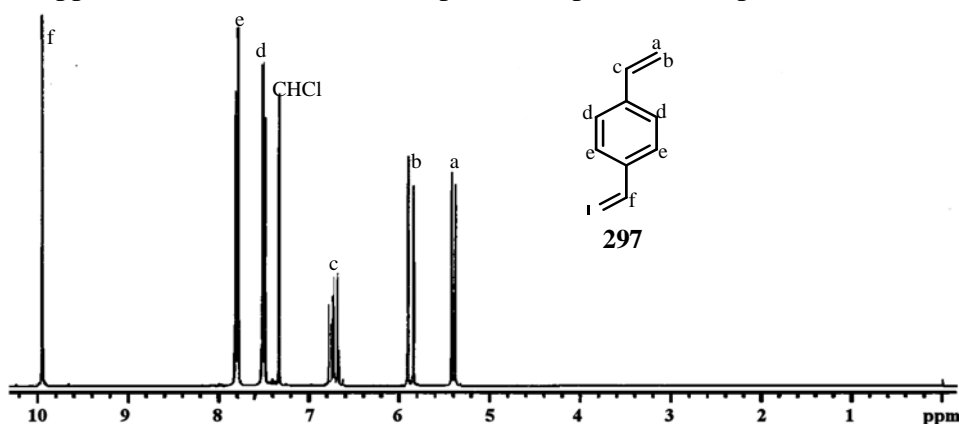


Figura 51. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del *p*-vinilbenzaldehído 297 en  $\text{CDCl}_3$  con a sus asignamientos.

En el espectro de IR se pueden observar dos bandas a  $2956$  y  $2924$   $\text{cm}^{-1}$  las cuales fueron asignadas a los estiramientos del grupo  $=\text{CH}$  de la doble ligadura, mientras que su vibración de flexión se observó como una banda media a  $829$   $\text{cm}^{-1}$ , de igual forma, en  $1576$  y  $1607$   $\text{cm}^{-1}$  se observan dos bandas asignadas a las vibraciones de estiramiento de los  $\text{C}=\text{C}$  aromáticos. En  $2853$  y  $2738$   $\text{cm}^{-1}$  se observaron dos bandas de baja intensidad asignados a los estiramientos de los  $\text{C}-\text{H}$  aromáticos y, finalmente, una banda de intensidad fuerte a  $1698$   $\text{cm}^{-1}$  fue asignada al estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carbonilo (Figura 52).

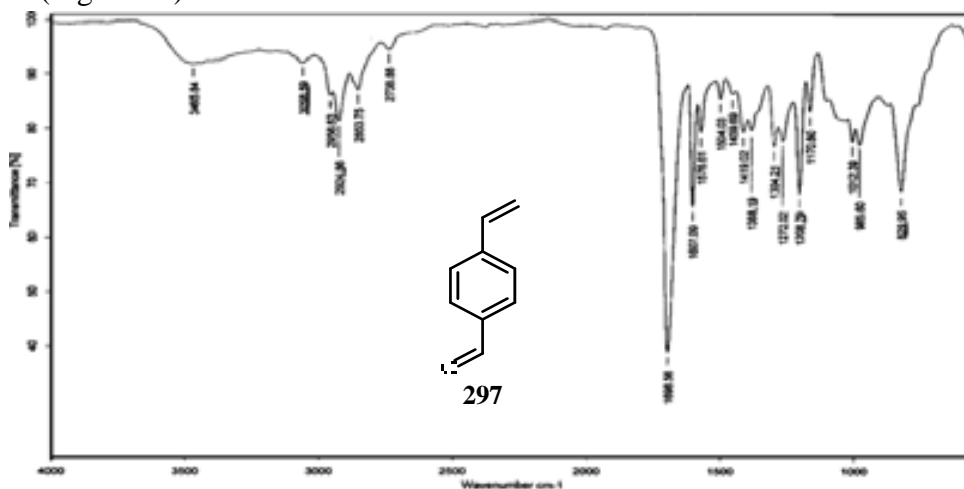


Figura 52. Espectro de IR del *p*-vinilbenzaldehído 297.

## 6.1.2.2. Síntesis del puente de segunda generación tipo OPV. (298).

Una vez sintetizado y caracterizado el *p*-vinilbenzaldehído **297**, se procedió a la obtención del puente de segunda generación de tipo OPV, a través de una reacción de acoplamiento tipo Heck entre el 2,5-dibromo-1,4-dibutoxibenceno **292** y el *p*-vinilbenzaldehído **297** utilizando TOP y acetato de paladio como catalizador en una mezcla de DMF/Et<sub>3</sub>N como disolvente. La mezcla de reacción se calentó a 130–140 °C durante 6 h, y después de purificar el compuesto **298** fue obtenido con un rendimiento del 50 % en forma de un polvo naranja.

Inicialmente, la obtención del compuesto **298** fue confirmada por RMN <sup>1</sup>H (Figura 53), donde se pueden observar las siguientes señales; a 1.04 ppm una señal triple que corresponde a los grupos metilo de la cadena alifática, a 1.60 y a 1.90 ppm dos señales múltiples asignadas a los grupos metilenos de la cadena alifática, a 4.09 una señal triple debido a los protones de los grupos CH<sub>2</sub>-O con una constante de acoplamiento de *J* = 6.6 Hz, mientras que a 7.14 ppm se observa una señal simple correspondiente a los protones aromáticos.

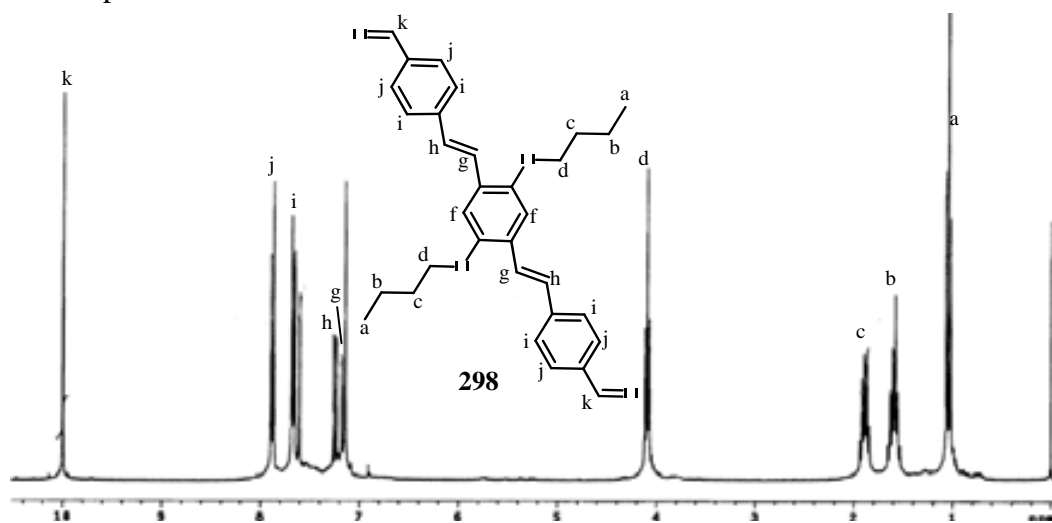


Figura 53. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del puente de segunda generación tipo OPV **298** en CDCl<sub>3</sub> con sus asignaciones.

La isomería *trans* de las dobles ligaduras fue confirmada por la obtención de constantes de acoplamiento de 16.5 Hz para dos señales dobles a 7.19 a 7.63 ppm asignadas a los protones de los grupos vinílicos. Finalmente, a 7.66 y 7.88 ppm se observaron dos señales dobles correspondientes a los protones de los anillos aromáticos que soportan al aldehído con una constante de acoplamiento *J* = 8.4 Hz, respectivamente, mientras que a 9.99 ppm se observa una señal simple, correspondiente al protón del aldehído HC=O.

Finalmente, el compuesto **298** fue caracterizado por espectrometría de masas (Figura 55), empleando la técnica de impacto electrónico (EI<sup>+</sup>), en donde se puede observar el ion molecular a 482 m/z correspondiente la masa molecular del compuesto **298**.

De igual forma y con base en el análisis de los espectros de RMN <sup>1</sup>H del compuesto **298**, en donde se observan únicamente dos señales dobles con constantes de acoplamiento de alrededor de los 16 Hz para las dos dobles ligaduras, se observó que de los tres posibles isómeros (Figura 54) que se pueden obtener, solamente se obtuvo el isómero en donde las dos dobles ligaduras tienen una isomería

*trans*, por lo tanto podemos concluir que la reacción de Mizoroki-Heck procedió con una alta estereoselectividad.

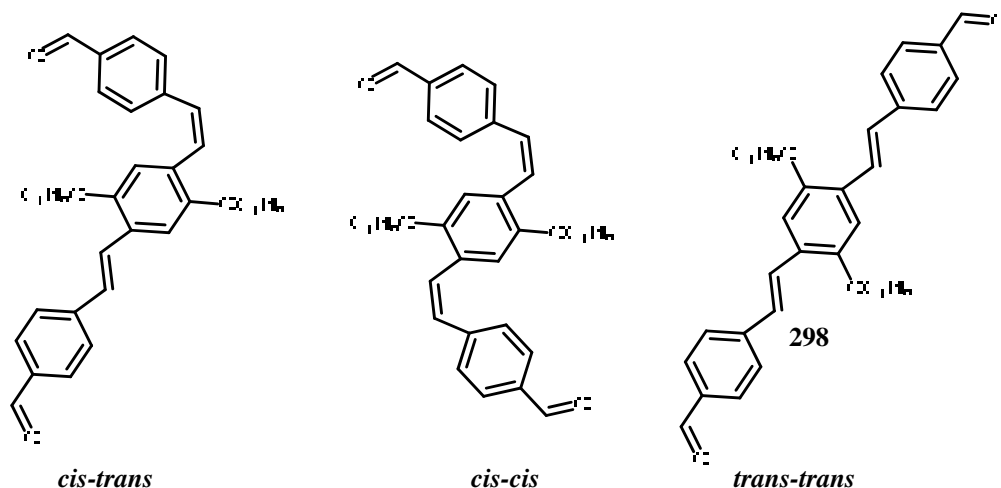
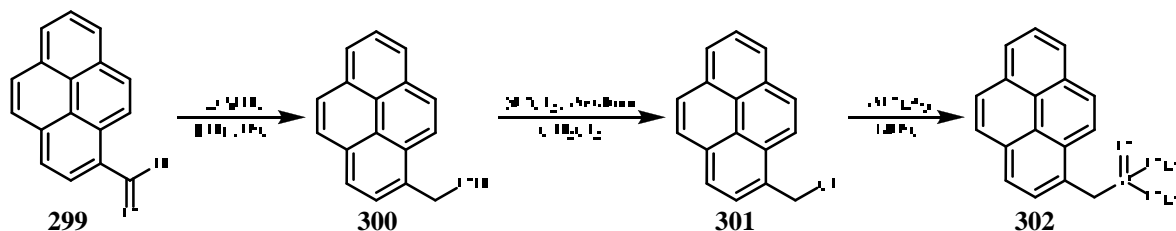


Figura 54. Posibles isómeros para el puente de segunda generación tipo OPV 298.

## 6.2. Obtención Del Sistema Donador.

La síntesis del donador se inició a partir del 1-pirencarboxaldehído **299** el cual fue reducido con hidruro de litio y aluminio para obtener el correspondiente alcohol **300** y luego fue clorado para posteriormente hacerlo reaccionar con trefosfito y obtener el correspondiente fosfonato del pireno **302** como se muestra en el esquema 107.



Esquema 107. Ruta sintética para la obtención del fosfonato del sistema donador **302**.

### 6.2.1. Síntesis del 1-pirenometanol (300).

Como se mencionó anteriormente, el 1-pirenometanol **300** fue obtenido a partir de la reacción de reducción del 1-pirencarboxaldehído **299** con hidruro de litio y aluminio en THF recientemente destilado y seco. El compuesto **300** se obtuvo con excelentes rendimientos superiores al 95% en forma de un polvo de color amarillo.

En el espectro de RMN <sup>13</sup>C (Figura 55) se puede observar una señal a 44.7 ppm el cual, a través del experimento DEPT (Figura 55) se confirmó que se trata de un carbono CH<sub>2</sub> asignado al metileno unido al hidroxilo del pireno.

En la región de los carbonos aromáticos de 120 a 133 ppm se observaron un total de 13 señales, de los cuales a través del experimento DEPT (Figura 55 insertado) se observaron que 8 señales a 122.7, 124.5, 125.6, 126.1, 127.2, 127.6, 127.9 y 128.3 ppm, correspondían a carbonos unidos a hidrógeno y

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

fueron asignados a todos los carbonos CH aromáticos del pireno, un total de 4 señales a 124.7, 125.0, 129.1 y 130.6 ppm y que no aparecían en el espectro DEPT fueron asignadas a los carbonos cuaternarios del anillo de pireno, finalmente, el último carbono cuaternario restante y que aparece a 131.9 ppm se asignó al carbono *ipso*.

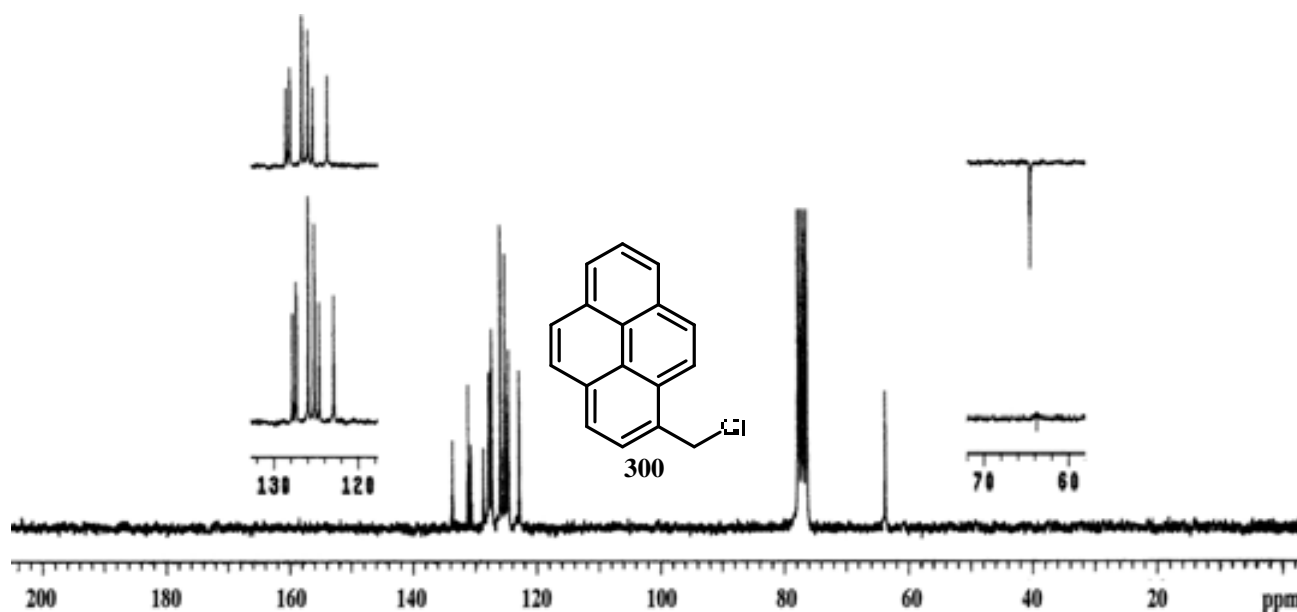
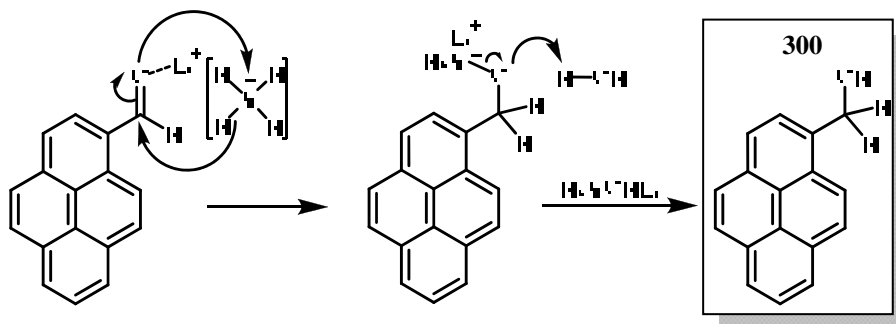


Figura 55. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  con experimento DEPT del 1-pirenometanol **300** en  $\text{CDCl}_3$ .

La masa del 1-pirenometanol fue confirmada por espectrometría de masas en donde se logró observar el ión molecular a 232  $m/z$  la cual corresponde a la masa del compuesto. Por otro lado la presencia del grupo hidroxilo se confirmó con la presencia de banda ancha característica de los grupos hidroxilo en el espectro de infrarrojo.

El primer paso en el mecanismo de la reacción de la reducción (Esquema 108) es la interacción del litio con el oxígeno el cual debilita la doble ligadura  $\text{C}=\text{O}$ , esta se rompe cuando el aluminio transfiere un hidruro al carbono del carbonilo e inmediatamente el par de electrones del oxígeno forma un enlace con el aluminio.



Esquema 108. Mecanismo de reacción para la obtención del 1-pirenometanol **300**.

La posterior hidrólisis de este producto da como resultado la formación del alcohol y la eliminación de hidróxido de trihidruro de aluminio y litio el cual se descompone a la formación de hidróxido de aluminio e hidruro de litio con la transferencia de los tres hidruros restantes.

## 6.2.2. Síntesis del 1-clorometilpireno (301).

Una vez obtenido el 1-pirenometanol **300** se procedió a la cloración de este utilizando como agente clorante el cloruro de tionilo y como base piridina. Así el 1-clorometilpireno fue obtenido en rendimientos casi cuantitativos en forma de un polvo color amarillo.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 56) se puede observar una señal simple a 5.31 ppm el cual fue asignado al protón del metileno unido a cloro, finalmente se observó una señal múltiple de 7.97 a 8.38 ppm (véase expansión) el cual fue asignado a los protones aromáticos del pireno.

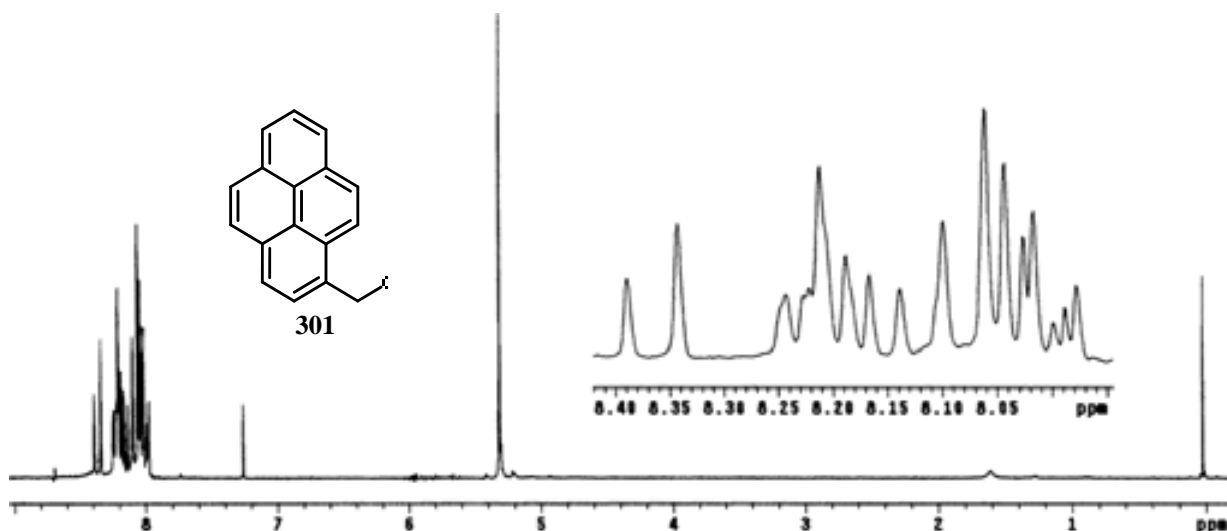


Figura 56. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  con expansión de la zona aromática del 1-clorometilpireno **301** en  $\text{CDCl}_3$ .

Las señales más importantes en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  fueron a 63.7 ppm el carbono del grupo metileno unido a cloro mientras que otra señal a 131.9 ppm se asignó al carbono *ipso* del pireno.

La obtención de cristales del compuesto **301** de calidad óptima permitió la realización de estudios de difracción de rayos X en donde se pudo confirmar su estructura (Figura 57) además de conocer la forma de la celda en donde se observan fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$  de tipo cara desfasada.

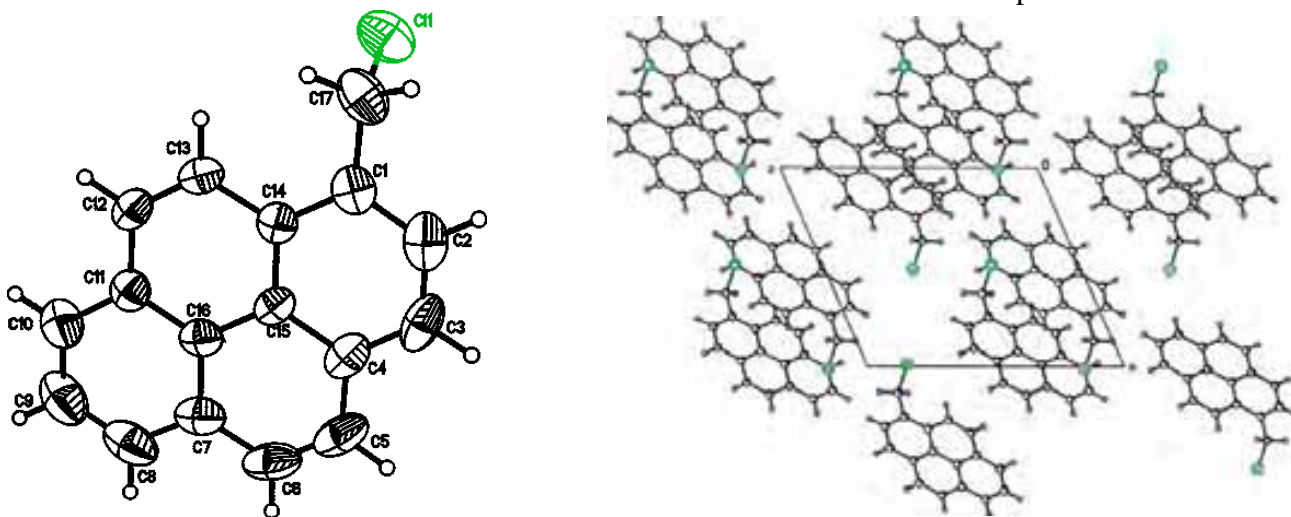


Figura 57. Estructura de rayos X y celda unitaria del 1-clorometilpireno **301**. Longitudes de enlace seleccionados [Å]:  $\text{Cl}(1)\text{-C}(17)=1.801$ ,  $\text{C}(1)\text{-C}(17)=1.491$ . Ángulos de enlace ( $^\circ$ ):  $\text{O}(2)\text{-P}(1)\text{-O}(1)=115.16$ ,  $\text{O}(2)\text{-P}(1)\text{-O}(3)=114.04$ ,  $\text{O}(1)\text{-P}(1)\text{-O}(3)=104.98$ ,  $\text{O}(2)\text{-P}(1)\text{-C}(17)=117.05$ ,  $\text{O}(1)\text{-P}(1)\text{-O}(17)=103.20$ ,  $\text{C}(1)\text{-C}(17)\text{-P}(1)=113.34$ ,  $\text{C}(14)\text{-C}(1)\text{-C}(17)=122.0$ .

### 6.2.3. Síntesis del 1-pirenfosfonato de dietilo (302).

Con la obtención y síntesis del 1-clorometil pireno, se procedió a la obtención del correspondiente 1-pirenfosfonato **302** para ello se hizo reaccionar al 1-clorometilpireno con trietilfosfita. El 1-pirenfosfonato de dietilo **302**, fue obtenido como un sólido color café amarillento y en rendimientos altos.

El fosfonato de pireno **302** fue inicialmente caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  en donde en su espectro (Figura 58) se puede observar una señal triple a 1.15 ppm la cual fue asignada a los metilos del grupo fosfonato, mientras que una señal múltiple a 3.91 ppm se asignó a los protones metilenos unidos a oxígeno del fosfonato y los protones del metileno unido a fósforo, finalmente se observó una serie de señales de 7.96 a 8.35 ppm asignadas a los protones aromáticos del pireno.

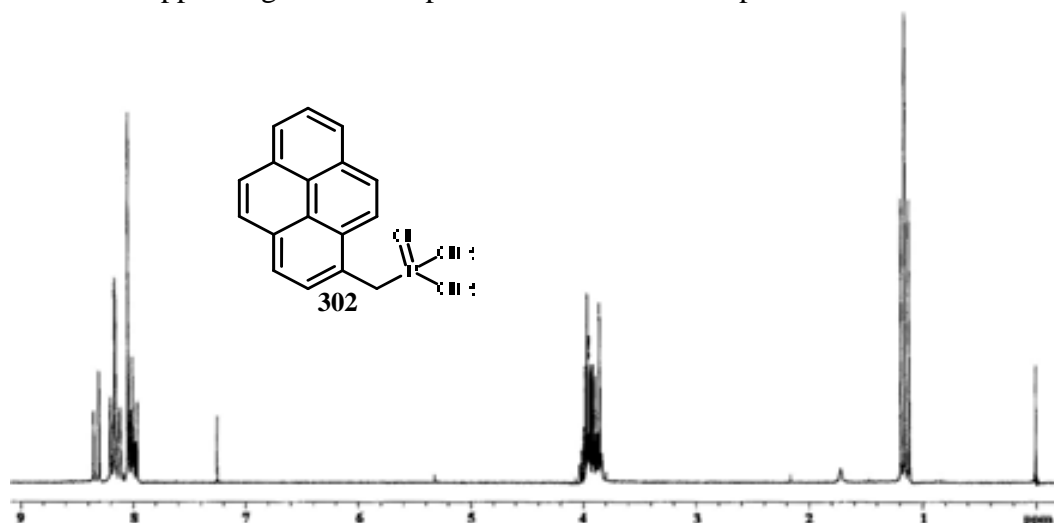


Figura 58. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 1-pirenfosfonato de dietilo **302**.

La masa del compuesto **302**, fue confirmada por espectrometría de masas, en donde se puede observar un ión molecular a 352 m/z el cual corresponde con la masa del compuesto **302**. El pico base, se observó a 215 m/z y corresponde a la masa del radical 1-pirenilmetil, es decir, la masa del compuesto **302** menos la masa del dietilfosfonato. Finalmente, la estructura del compuesto **302**, pudo ser corroborada con la obtención de cristales de la calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos X (Figura 60).

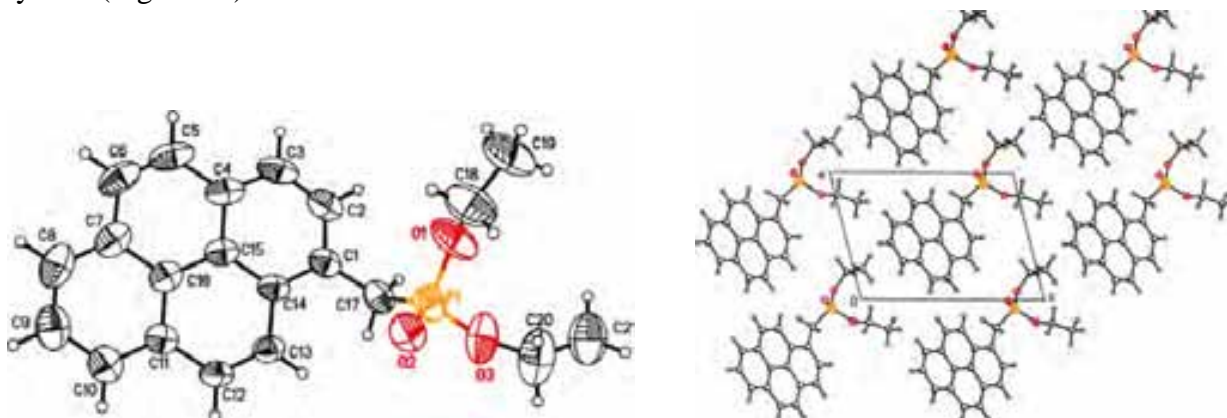


Figura 60. Estructura de difracción de rayos X y celda unitaria del 1-pirenfosfonato de dietilo **302**. Longitudes de enlace seleccionados [Å]: C1(1)-C(17)=1.801, C(1)-C(17)=1.491. Ángulos seleccionados (°): O(2)-P(1)-O(1)=115.16, O(2)-P(1)-O(3)=114.04, O(1)-P(1)-O(3)=104.98, O(2)-P(1)-C(17)=117.05, O(1)-P(1)-O(17)=103.20, C(1)-C(17)-P(1)=113.34, C(14)-C(1)-C(17)=122.0.

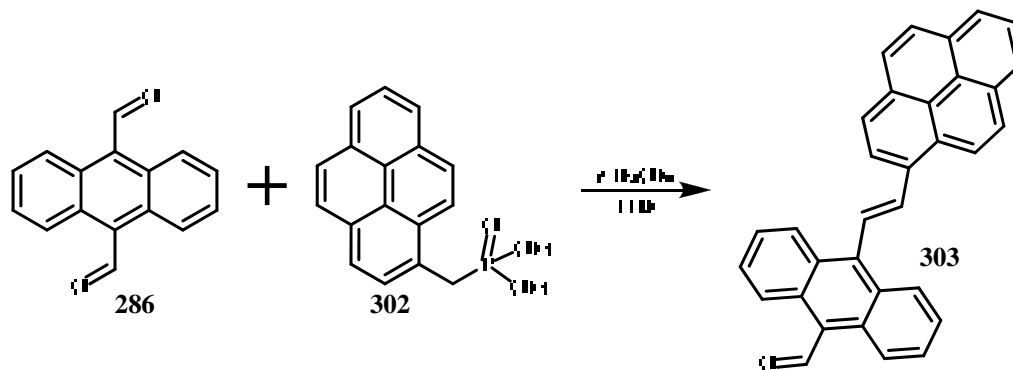


### 6.3. Obtención de los Sistemas Donador-Puente.

#### 6.3.1. Obtención de los Sistemas Donador-Puente tipo OAFV.

##### 6.3.1.1. Síntesis del sistema donador-puente OAFV de primera generación (303).

El sistema de donador-puente OAFV de primera generación se obtuvo mediante la reacción entre el fosfonato de pireno **302** y el puente de primera generación **286**, utilizando *t*-BuOK como base y THF anhidro como disolvente. El producto **303** fue obtenido como un polvo color naranja y con un rendimiento el 63% (Esquema 109).



Esquema 109. Obtención del sistema Donador-puente tipo OAFV de primera generación **303**.

Inicialmente este compuesto fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$ , en donde en el espectro (Figura 61) podemos observar 11 señales asignados a carbonos del grupo pireno, de los cuales a 122.8, 123.9, 125.6, 125.8, 127.1 y 127.8 ppm pertenecen a carbonos unidos a hidrógeno, mientras que a 121.8, 129.6, 130.8 y 131.2 ppm se observaron las señales de carbonos cuaternarios y, por último, la señal del carbono *ipso* se observó a 131.9. Las señales correspondientes a los carbonos unidos a hidrógeno pertenecientes al antraceno se observan a 125.2, 125.3, 126.2, 128.2 y 128.7 ppm, los carbonos cuaternarios se observan a 130.9 y 131.9 ppm, mientras que el carbono *ipso* del antraceno que se encuentra unido a la doble ligadura se observa a 136.4 ppm. Cabe mencionar que el otro carbono *ipso* se encuentra dentro del conjunto de señales que aparecen alrededor de 126 ppm. Finalmente, dos señales que en el espectro aparecen a 123.8 y 127.4 ppm se asignaron a los carbonos de las dobles ligaduras, mientras que la señal que aparece a 193.1 ppm se asignó al carbono del grupo aldehído.

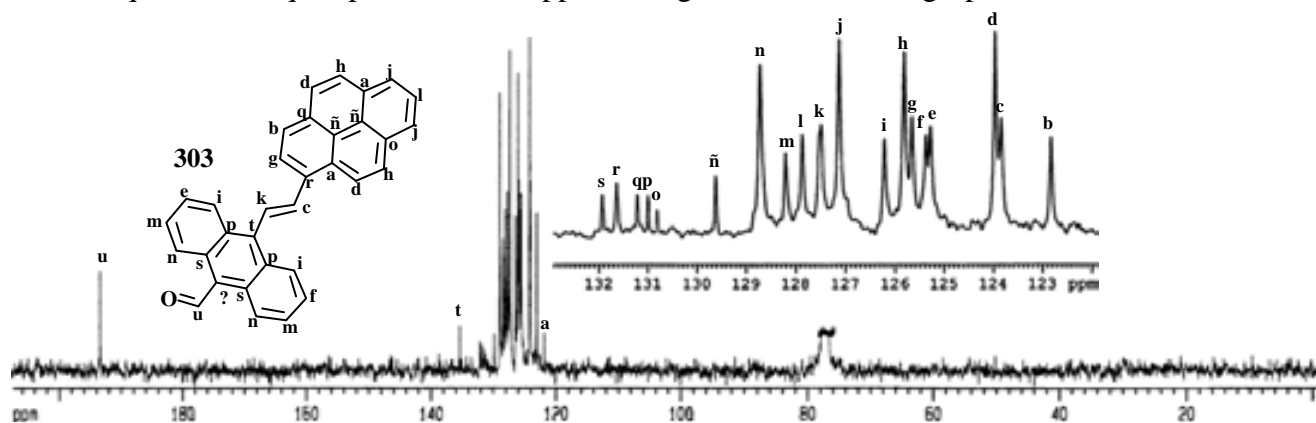
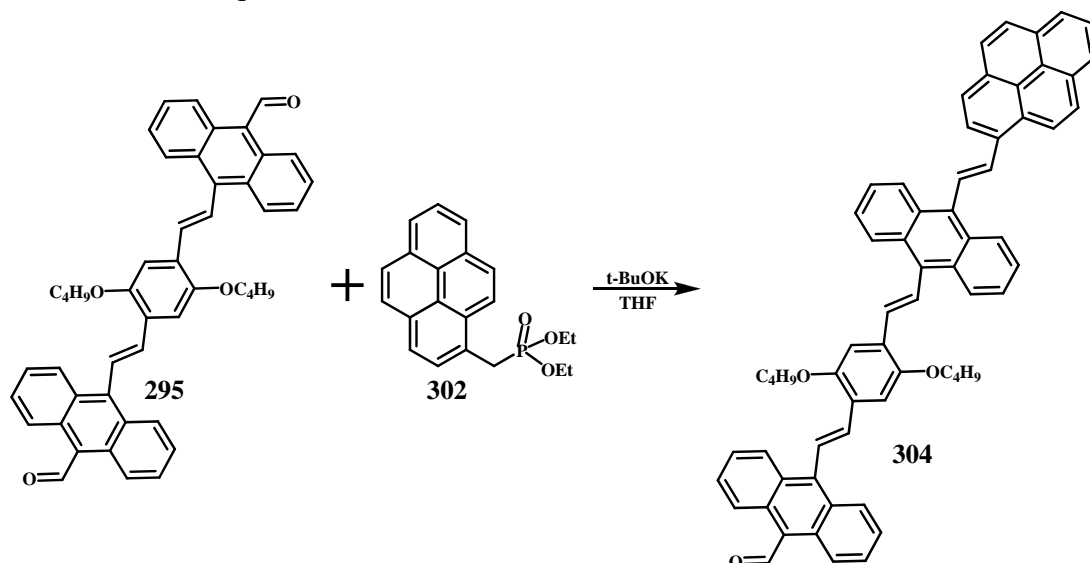


Figura 61. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  con expansión de la zona aromática y la asignación de todas las señales del compuesto **303** en  $\text{CDCl}_3$ . La señal correspondiente al carbono *ipso* y marcada con ? no fue encontrada.

La obtención del compuesto **303** fue confirmada por espectrometría de masas, en donde se puede observar el pico base a 432 m/z, correspondiente y a la masa del compuesto **303**. Otro ion a 403 m/z corresponde a la masa del compuesto **303** menos la pérdida del grupo carbonilo, mientras que otro ion molecular a 200 m/z el cual corresponde a la masa del radical pireno.

### 6.3.1.2. Síntesis del sistema donador-puente OAFV de segunda generación (**304**).

El sistema donador-puente de segunda generación de tipo OAFV **304** se obtuvo a partir de la reacción entre el puente de segunda generación tipo OAFV **295** y el fosfonato de pireno **302** bajo las mismas condiciones que la reacción anterior. El producto **304** se obtuvo como un sólido naranja con un rendimiento del 56%. (Esquema 110).



Esquema 110. Obtención del sistema Donador-puente tipo OAFV de segunda generación **304**.

El compuesto **304** fue caracterizado inicialmente por RMN  $^1\text{H}$  en donde en el espectro obtenido (Figura 62) se pueden observar a 0.95, 1.53, 1.83 y 4.17 ppm una señal triple, dos señales múltiples y otra señal triple asignadas a los protones de los grupos metilo, metilenos y metilenos unidos a oxígeno, respectivamente, de la cadena alifática. Los dos protones del grupo bencilo se observan como una señal simple a 7.42 ppm, mientras que las señales asignadas a los 16 protones aromáticos de los antracenos se observan como cinco señales múltiples y una señal doble, con constante de acoplamiento de 9 Hz, a 7.61-7.74, 7.96, 8.05, 8.06-8.11, 8.43-8.58 y 9.03 ppm.

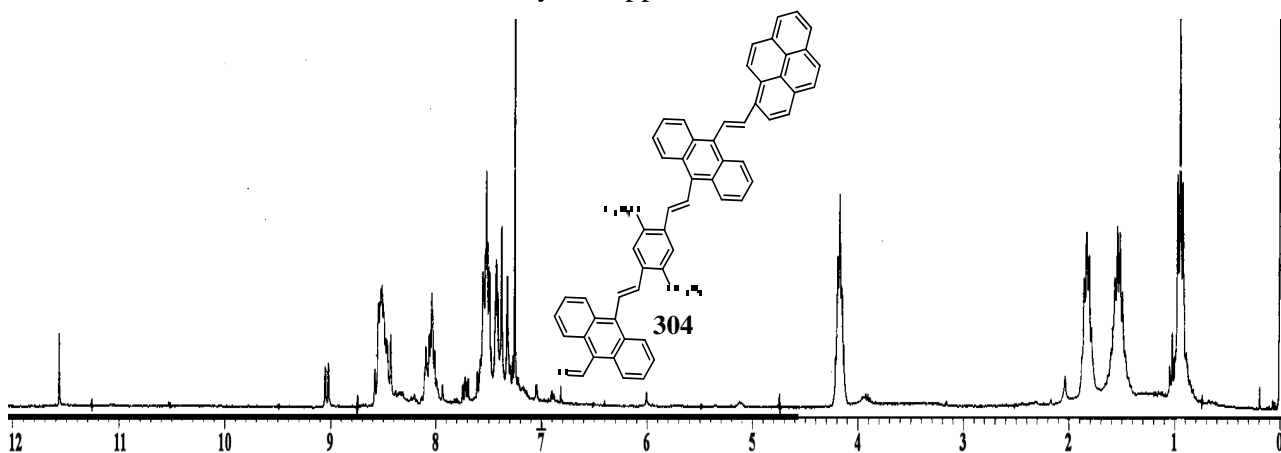


Figura 62. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del sistema donador-puente de segunda generación tipo OAFV **304** en  $\text{CDCl}_3$ .

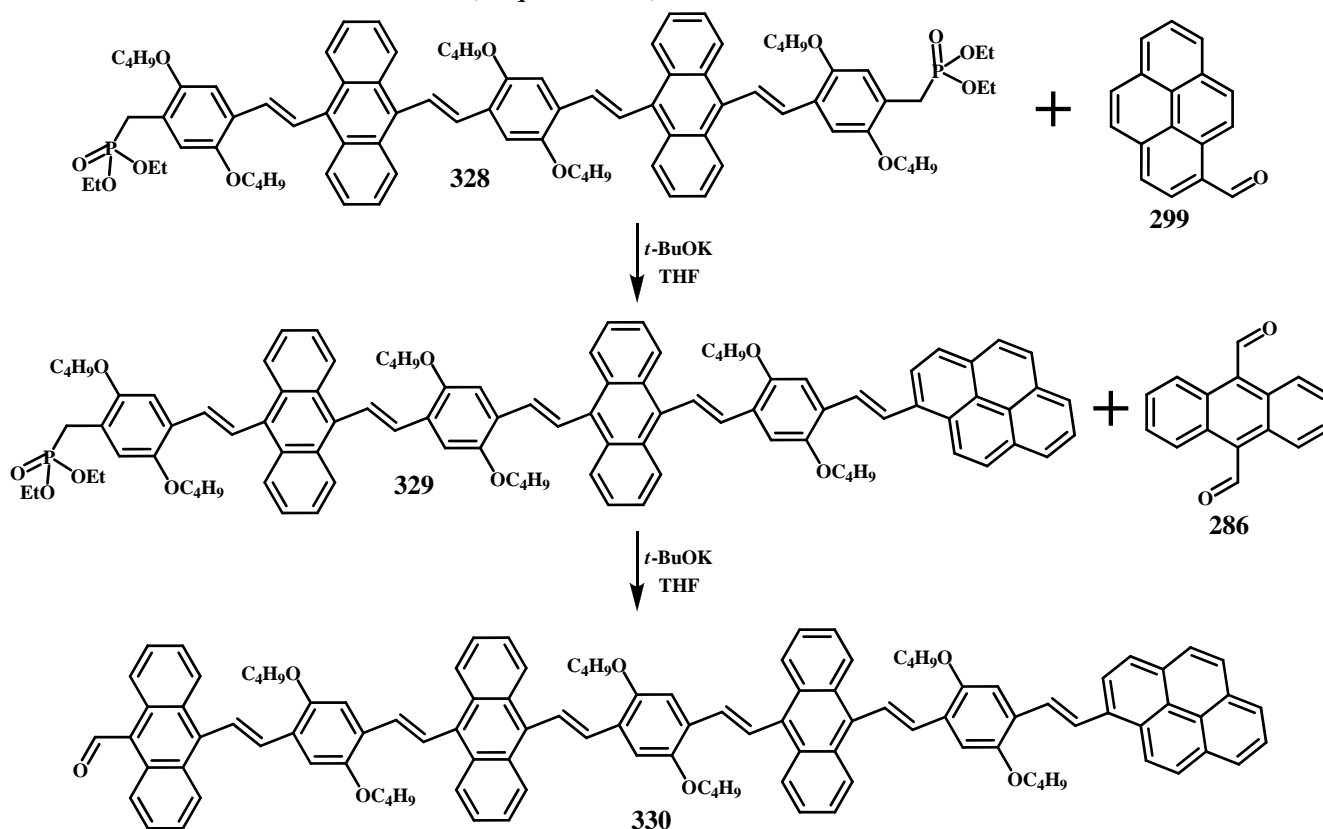
Los protones correspondientes a las dobles ligaduras se observaron como seis señales dobles a 7.35, 7.52, 7.53, 7.55 7.96 y 8.08 ppm y con contrastantes de acoplamiento de 16.2 Hz, lo que comprueba su isometría *trans*. Las señales asignadas a los protones del pireno se observaron a 7.53, 7.75, 8.10 y 8.44 ppm y dos de ellas dentro de las señales múltiples a 7.61-7.74 y 8.43-8.58 ppm. Finalmente, la presencia del grupo carbonilo se comprobó a través de una señal simple que aparece a 11.55 ppm y la cual integra para un protón.

La obtención del compuesto **304** se confirmó a través de su espectro de infrarrojo, en donde se puede observar unas bandas a 2928, 2926 y 2868  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a los estiramientos simétricos de los enlaces C=C de las dobles ligaduras, mientras que la presencia del grupo carbonilo se confirmó con la banda característica de los estiramientos C=O a 1672  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.3.1.3. Síntesis del sistema donador-puente OAFV de tercera generación (330).

Uno de los subproductos de polimerización aislado de la reacción de Horner-Emmons-Wadsworth fue el difosfonato de tetraetilo **328**, este compuesto, se utilizó como intermediario para obtener el sistema donador-puente de tercera generación, para ello primeramente se hizo reaccionar al compuesto **328** con el 1-pirencarboxaldehído **299** bajo las condiciones de la reacción de Horner Emmons-Wadsworth, y bajo un cuidadoso control estequimétrico, obteniendo el producto **329** en forma de polvo naranja con buenos rendimientos.

Finalmente, se realizó el acoplamiento con el sistema donador, haciendo reaccionar el compuesto **329** con el 9,10-antracendicarboxaldehído **286** bajo las mismas condiciones de reacción que se han manejado, así, el sistema donador-puente de tercera generación tipo OAFV **330** fue obtenido en altos rendimientos cercanos al 95% (Esquema 111).



Esquema 111. Obtención del sistema Donador-puente tipo OAFV de tercera generación **330**.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La obtención de este compuesto **329** se confirmó por espectrometría de masas (Figura 63), en donde se puede observar el ion molecular a 1495 m/z correspondiente a la masa del compuesto **329**, otros fragmentos iónicos que se observan son a 1418 m/z correspondientes a la masa del compuesto **329** menos la pérdida de 5 grupos metilos de las cadenas alifáticas. A 1050 m/z se observa otro fragmento iónico muy pequeño, correspondiente a la masa del compuesto **329** menos la pérdida completa de los grupos butoxilo.

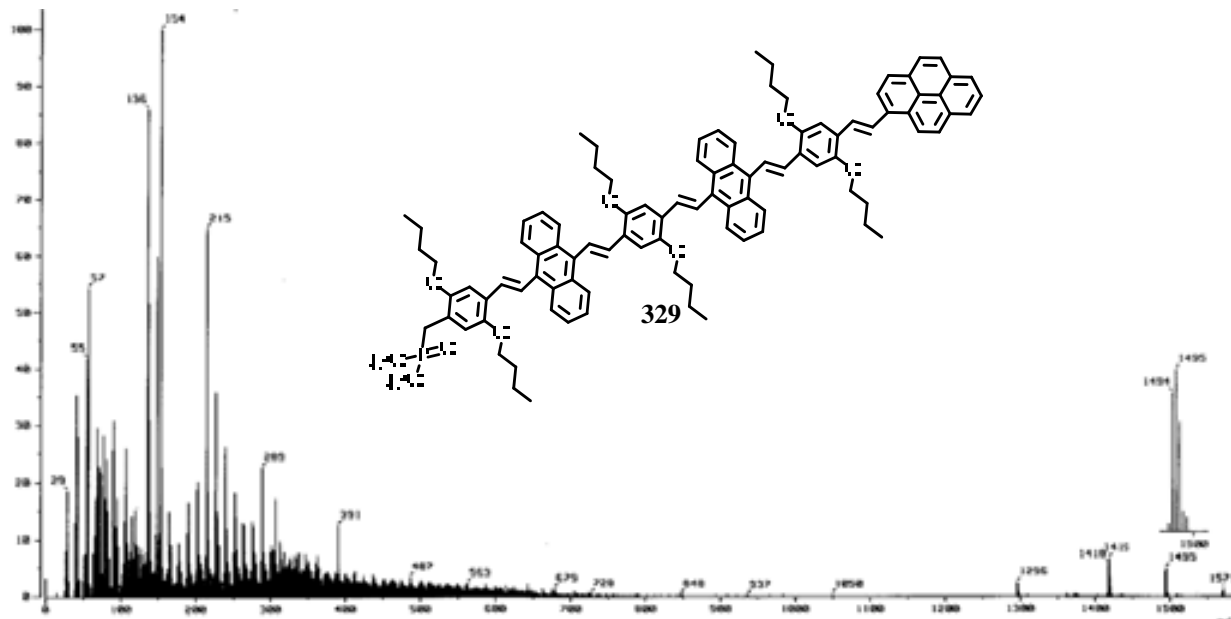


Figura 63. Espectro de masas del compuesto **329**.

De igual forma, en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el sistema donador-puente tipo OAFV de tercera generación **330** (Figura 64), Las señales más importantes se observan a 14.1 ppm la señal correspondiente al metilo de las cadenas alifáticas, mientras que los carbonos de los metilenos unidos a oxígeno se observan a 61.9 ppm. Las señales de las dobles ligaduras se observan a 125.4 y 126.1 ppm. Finalmente una señal a 152.2 ppm se asignó a los carbonos base de oxígeno de los anillos aromáticos. Cabe hacer mención que el carbono del grupo carbonilo no pudo ser observado, esto se debe a que alta relación entre el carbono del carbonilo con respecto a los demás carbonos hace que su señal sea muy pequeña por lo que se confunde con el ruido del espectro.

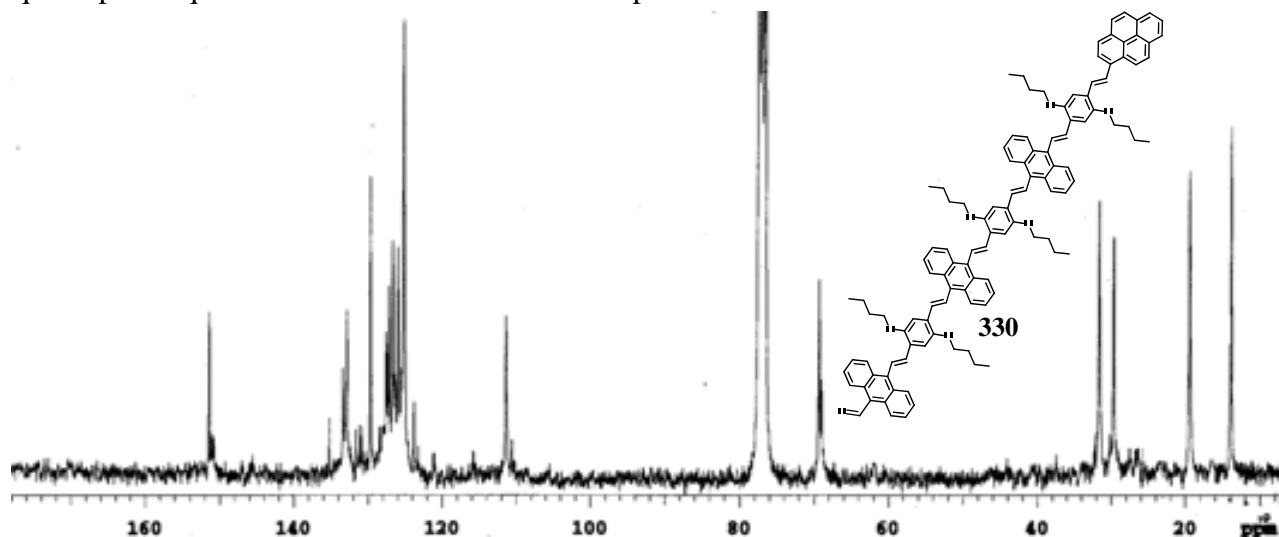


Figura 64. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del sistema donador-puente de tercera generación tipo OAFV **330** en  $\text{CDCl}_3$ .

En el análisis de todos los espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtenidos para los sistemas donador-puente **303**, **304** y **330**, se observaron que únicamente se obtuvieron señales dobles con constantes de acoplamiento de alrededor de los 16 Hz para las dobles ligaduras, esto nos permite concluir que la isomería *trans* de las dobles ligaduras en los puentes se mantiene sin ningún cambio y que, además, la reacción de Wittig realizada para la introducción del sistema donador de electrones procedió estereoselectivamente para la obtención de los isómeros en donde todos los dobles enlaces son *trans* (Figura 65).

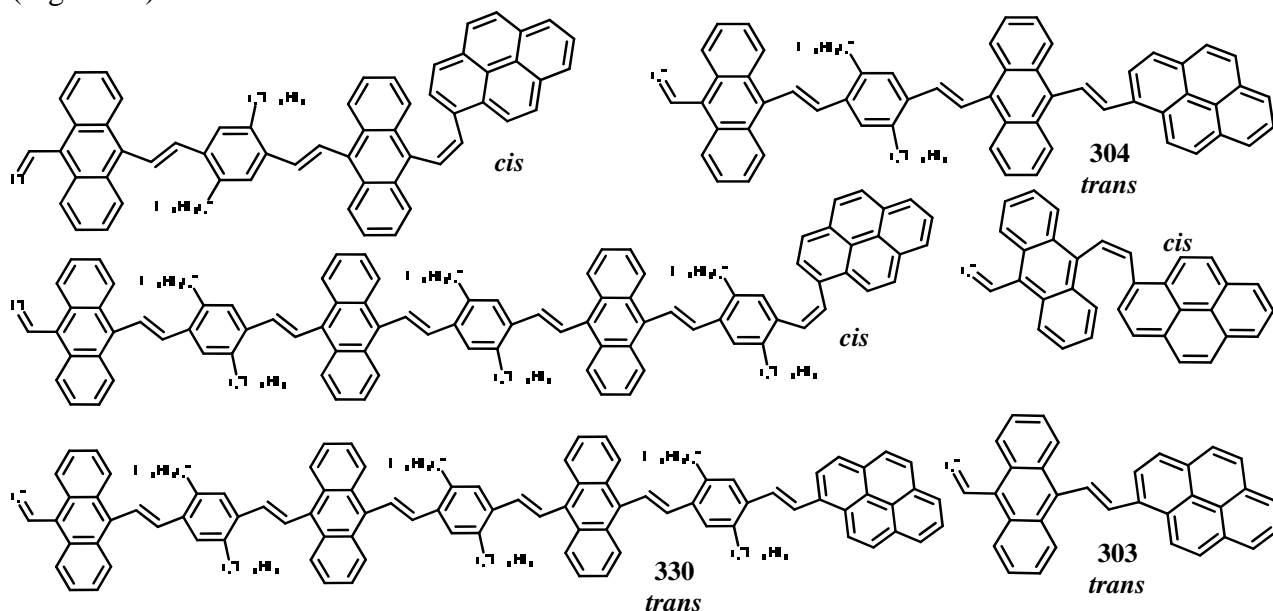
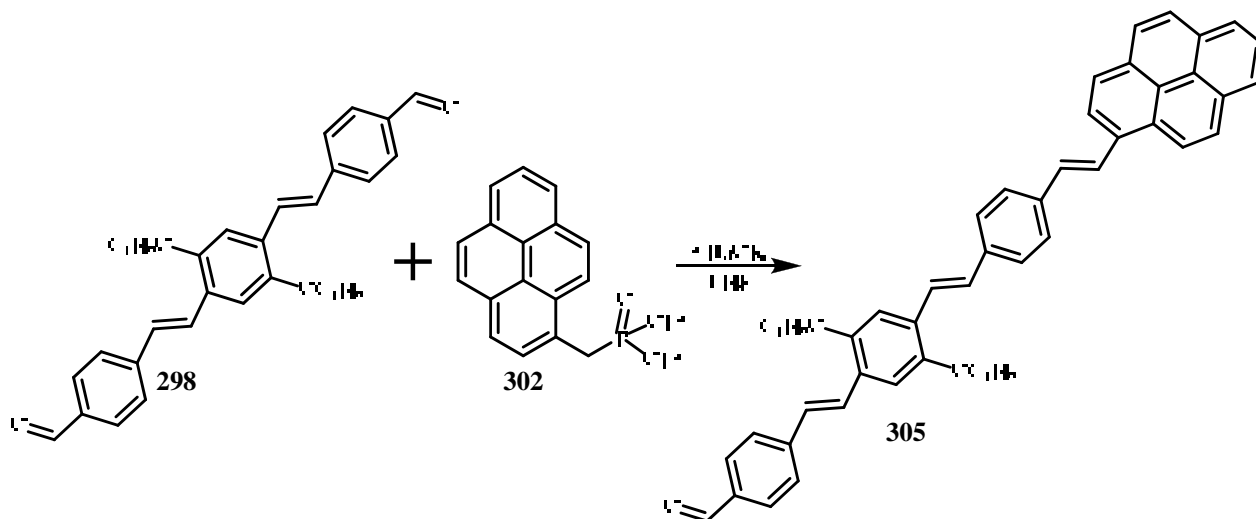


Figura 65. Posibles isómeros que se pueden obtener en la introducción del sistema donador de electrones.

## 6.3.2. Obtención de los Sistemas Donador-Puente tipo OPV.

### 6.3.2.1. Síntesis del sistema donador-puente OPV de segunda generación (305).

Una vez obtenidos los sistemas donador-puente de primera, segunda y tercera generación de tipo OAFV, se procedió con la síntesis de los sistemas donador-puente de segunda de tipo OPV **305**. Para ello, se empleó la misma metodología anterior, haciendo reaccionar el puente de segunda generación tipo OPV **298** con el fosfonato del pireno **302**. El producto **305** se obtuvo en rendimientos moderados del 38% como un sólido color naranja (Esquema 112).



Esquema 112. Obtención del sistema Donador-puente tipo OPV de segunda generación **305**.

Inicialmente, la caracterización del compuesto **305** se realizó por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 66), en donde se pueden observar las siguientes señales; a 1.03 ppm una señal múltiple que corresponde a los grupos metilo de la cadena alifática, a 1.60 y a 1.87 ppm se observan dos señales múltiples asignadas a los protones de los metilenos de la cadena alifática, a 4.08 ppm se observa una señal triple asignada a los protones de los grupos metilenos unidos a oxígeno.

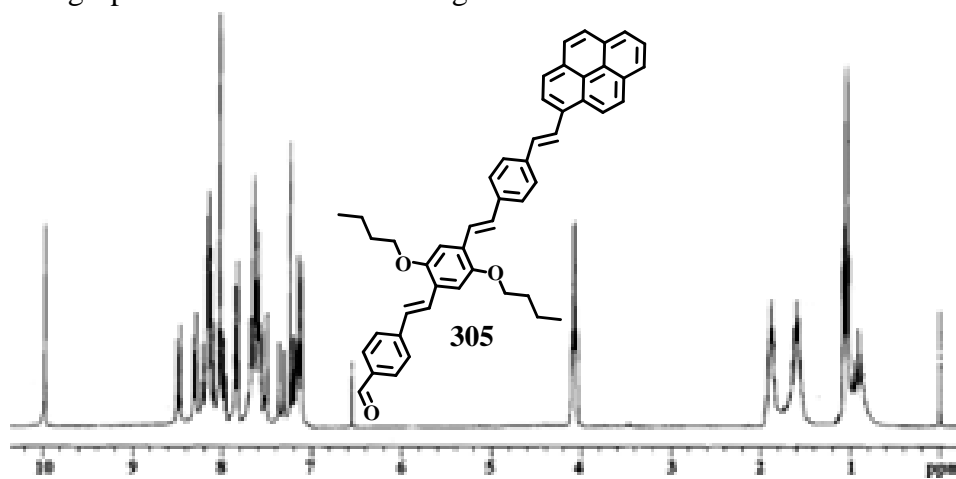


Figura 66. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del sistema donador-puente de segunda generación tipo OPV **305** en  $\text{CDCl}_3$ .

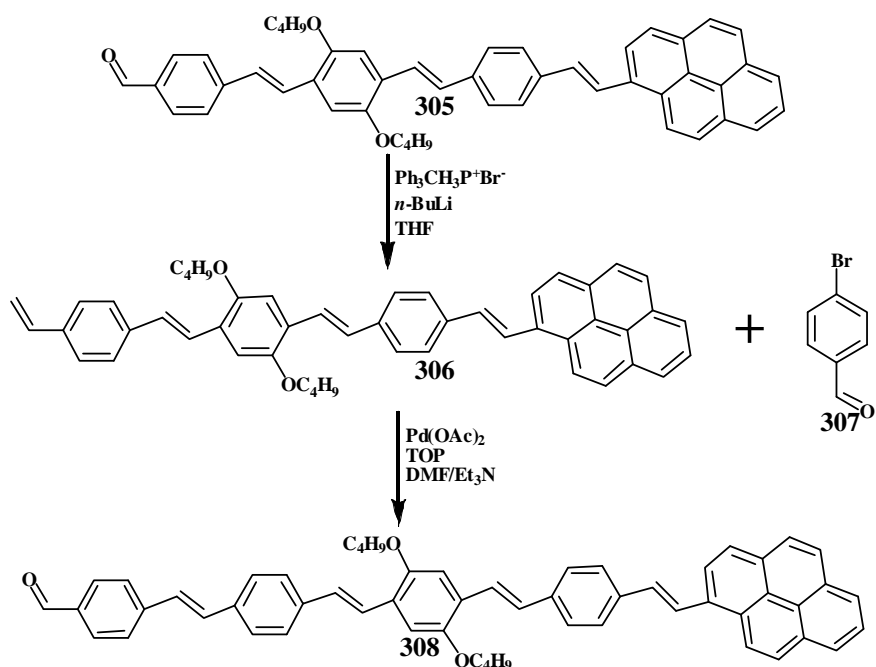
A 7.11 y 7.14 se observan dos singules correspondientes a los protones de los anillos aromáticos. A 7.15, 7.18, 7.32, 7.53 y 7.61 se observan cinco señales dobles asignadas a los protones vinílicos con constantes de acoplamiento de 16.5 Hz, 16.2 Hz lo que indica que todas las doble ligaduras presentan una isomería *trans*. A 7.58, 7.62, 7.66 y a 7.83 ppm se observan cinco señales dobles correspondientes a los protones de los anillos aromáticos con constantes de acoplamiento  $J=8.1$  Hz,  $J=8.2$  Hz y  $J=8.4$  Hz. De igual manera de 7.95-8.47 se observan las señales múltiples características de los protones del pireno y un protón del grupo vinílico. Finalmente a 9.96 se observa una señal simple correspondiente al protón del grupo aldehído.

La obtención del compuesto **305** se confirmó por espectrometría de masas en donde se observó un ion molecular a 680 m/z correspondiente a la masa molecular del compuesto **305**. También se observó un pequeño ion molecular a 624 m/z de intensidad cercana al 10% correspondiente a la masa del compuesto **305** menos la pérdida de una de las cadenas alifáticas, mientras que el ion correspondiente a la masa del compuesto menos la pérdida de las dos cadenas alifáticas se observa a 578 m/z con una intensidad cercana al 15%. Con una intensidad menor al 10 %, se pudo observar un ion molecular a 340 m/z, correspondiente a la masa molecular del compuesto **305** menos la pérdida de las cadenas alifáticas y el pireno.

### 6.3.2.2. Síntesis del sistema donador-puente tipo OPV de tercera generación (308).

Para la obtención del sistema donador-puente de tercera generación de tipo OPV se procedió a realizar una reacción de tipo Wittig al compuesto **305** para obtener el correspondiente vinilo terminal **306** en forma de un polvo naranja y con un rendimiento del 43%.

La posterior reacción del compuesto **306**, a través de un acoplamiento tipo Heck con el *p*-bromobenzaldehído **307** dio como producto el sistema donador-puente de tercera generación tipo OPV **308** en forma de un sólido color anaranjado y con un rendimiento del 10% (Esquema 113).



Esquema 113. Obtención del sistema Donador-puente tipo OPV de tercera generación **308**.

La obtención del compuesto **306** se confirmó por RMN  $^1\text{H}$ , en donde en su espectro (Figura 67), se puede observar las siguientes señales: a 1.04 ppm una señal múltiple que corresponde a los protones del grupo metilo de la cadena alifática, a 1.59 y a 1.88 ppm se observan dos señales múltiples asignadas a los protones de los grupos metilenos de la cadena alifática, a 4.08 ppm se observa una señal triple asignada a los protones de los grupos metilenos unidos a oxígeno. A 5.25 y 5.76 ppm se observan dos señales dobles asignadas a los protones vinílicos con constantes de acoplamiento *cis* y *trans* de 10.8 y 17.6 Hz respectivamente.

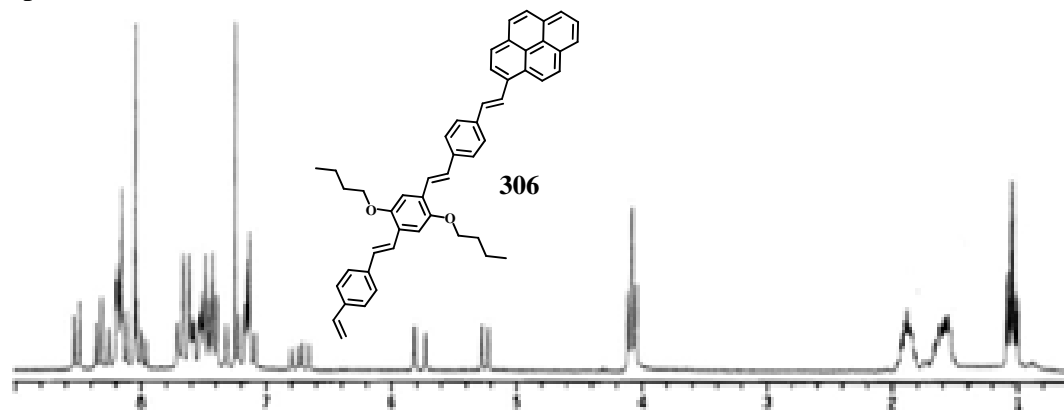


Figura 67. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **306** en  $\text{CDCl}_3$ .

Una señal a 6.74 ppm, con multiplicidad doble de dobles y constantes de acoplamiento *cis* y *trans* de 11.0 y 17.6 Hz, fue asignada al protón =CH del grupo vinílico. En 7.15 ppm se observa una señal simple asignada a dos protones del anillo aromático, a 7.17, 7.35 y 7.47 ppm observamos tres señales dobles signadas a los protones de los grupos vinílicos del sistema OPV, la obtención de constantes de acoplamiento de 15.8 a 16.6 Hz, indica que la isomería es *trans*.

En 7.46, 7.54 ppm se observaron dos señales dobles asignadas dos protones correspondientes a los protones aromáticos.

Una señal asignada a un protón de doble ligadura se observa como una señal doble a 7.57 ppm con una constante de acoplamiento *trans* de 15.6 Hz. En 7.68 ppm se observa una señal doble asignada a dos protones aromáticos.

En 7.97 ppm observamos una señal doble asignada a un protón aromático del pireno, a 8.04 ppm se observa un singulente asignado para tres protones aromáticos del pireno, en un rango de 8.11–8.26 ppm se observa una señal múltiple asignada a tres protones aromáticos del pireno y un protón vinílico. Finalmente, dos señales a 8.33 y 8.50 ppm con multiplicidad de señales dobles, fueron asignadas a dos protones del sistema aromático del pireno.

La caracterización del compuesto **308** se realizó inicialmente por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 68), en donde se puede observar las siguientes señales; a 1.06 ppm una señal múltiple que corresponde a los grupos metilo de la cadena alifática, a 1.59 y a 1.89 ppm señales múltiples correspondientes a los grupos metilenos de la cadena alifática.

En 4.09 ppm se observa una señal múltiple correspondiente a los protones de los grupos  $\text{CH}_2\text{-O}$ . A 7.13, 7.15, 7.18, 7.25, 7.35, 7.52 y 7.54 ppm se observan siete señales dobles correspondientes a los grupos vinílico  $=\text{CH}$ , con constantes de acoplamiento de 16.2 Hz y 16.5 Hz, indicando una isomería *trans*. De igual manera se observan las señales características del pireno. Por último la señal más importante se observa a 9.98 ppm como una señal simple correspondiente al protón del grupo aldehído.

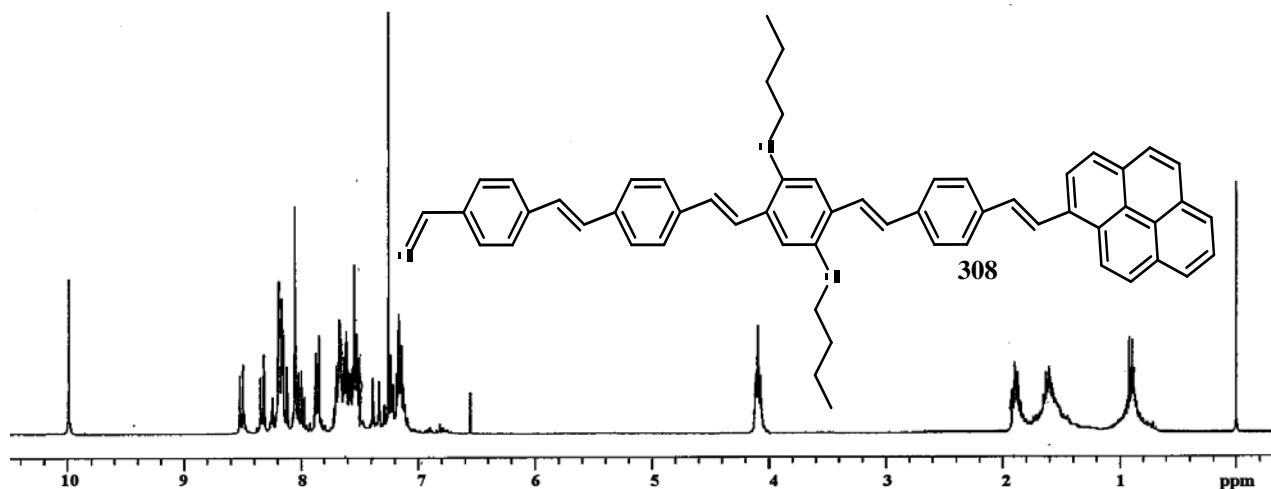


Figura 68. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **308** en  $\text{CDCl}_3$ .

La presencia del grupo carbonilo, fue confirmada por su espectro de infrarrojo en donde se pudo observar a  $1694\text{ cm}^{-1}$  la banda característica de los estiramientos  $\text{C}=\text{O}$  de los grupos carbonilos, mientras que a  $1595\text{ cm}^{-1}$  se pueden observar los estiramientos simétricos de las dobles ligaduras  $\text{C}=\text{C}$ .

De igual forma que en los casos anteriores se puede concluir que, con base en las constantes de acoplamiento de alrededor de los 16 Hz obtenidas para las dobles ligaduras en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  para los sistemas donador-puente **305** y **308**, la isomería *trans* de las dobles ligaduras en los puentes se mantiene sin ningún cambio y que, además, la reacción de Wittig realizada para la introducción del sistema donador de electrones procedió estereoselectivamente para la obtención de los isómeros en donde todos los dobles enlaces son *trans* (Figura 69).



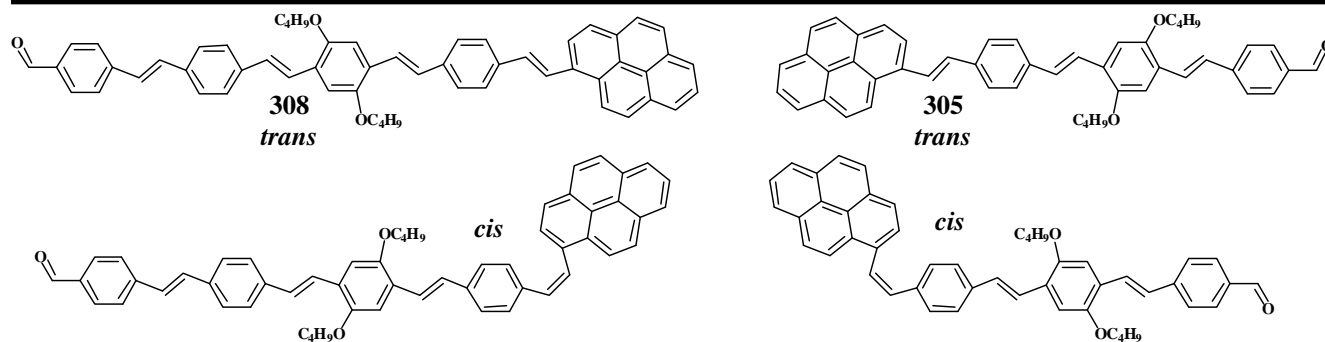


Figura 69. Posibles isómeros obtenidos por la adición del sistema donador del pireno.

## 6.4. Obtención de los Sistemas Donador-Puente Activados.

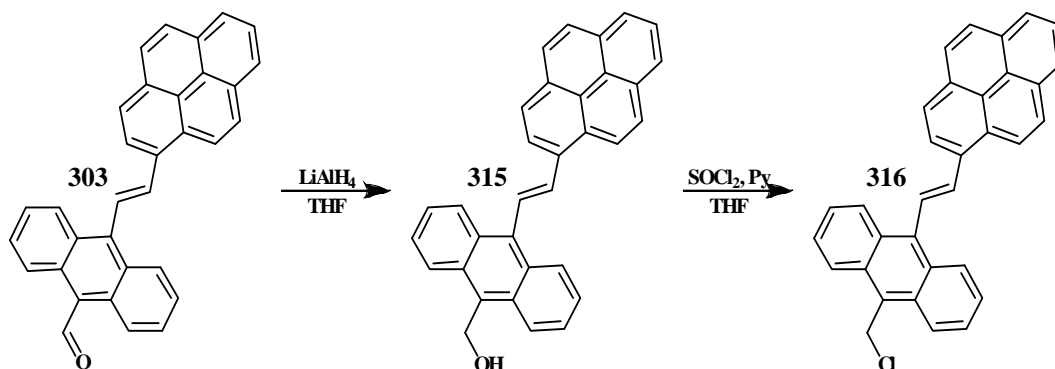
Una vez obtenidos y caracterizados tanto los sistemas donador-puente, se procedió a la obtención de los sistemas donador-puente activados, para realizar su posterior acoplamiento al sistema aceptor. Para ello, primeramente se redujeron los grupos carbonilos de los sistemas donador-puente obteniendo así los respectivos alcoholes los cuales en una posterior reacción de cloración fueron activados para su acoplamiento.

### 6.4.1. Obtención de los sistemas donador-puente tipo OAFV Activados.

#### 6.4.1.1. Obtención del sistema donador-puente tipo OAFV de primera generación Activado (316).

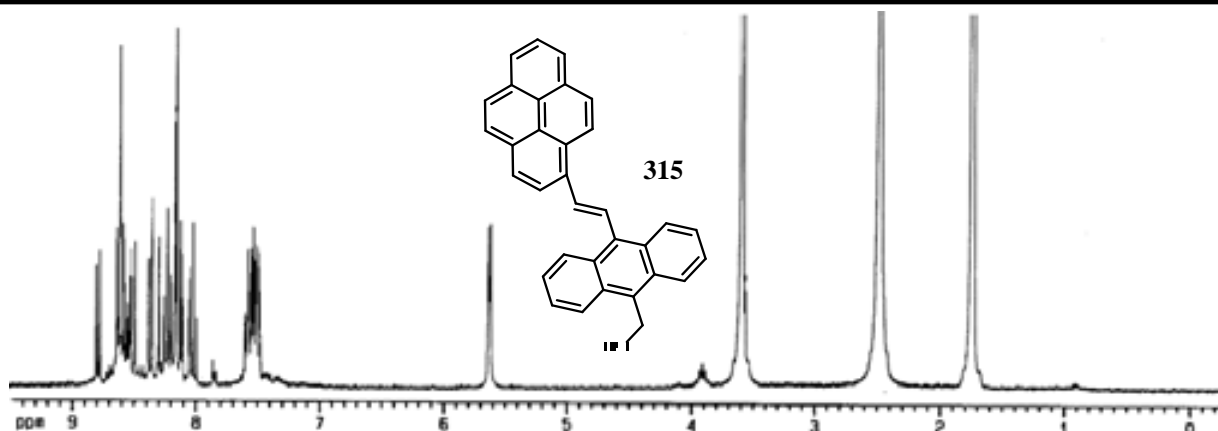
El primer paso para la obtención del sistema donador-puente tipo OAFV fue la reducción del sistema donador-puente OAFV de primera generación **303** utilizando hidruro de litio y aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) en THF seco y recién destilado. Este compuesto se obtuvo en forma de un polvo color amarillo muy insoluble y con un rendimiento del 97%.

La activación del sistema donador-puente OAFV reducido **315** se realizó a través de una reacción de cloración utilizando cloruro de tionilo como agente clorante y piridina como base, en THF seco como disolvente. El producto clorado **316** se obtuvo en forma de un aceite color ámbar y con un rendimiento del 68% (Esquema 114).



Esquema 114. Obtención del sistema Donador-puente tipo OAFV de primera generación activado **316**.

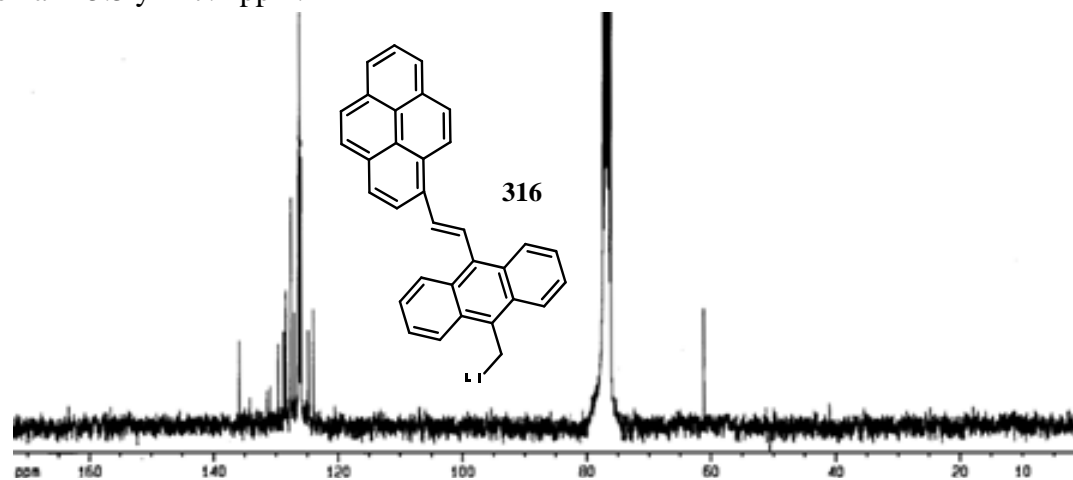
El compuesto **315** inicialmente fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  en donde en el espectro (Figura 70) se puede observar una señal triple a 3.90 ppm asignado al protón del grupo hidroxilo, a 5.61 ppm se observa una señal doble la cual fue asignada a los protones de los metilenos unidos al hidroxilo.



**Figura 70.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del sistema donador-puente de primera generación reducido **315** las señales 1.7, 2.5 y 3.7 ppm se deben al disolvente (THF).

Las señales asignadas a las dobles ligaduras se observan como dos señales dobles a 7.48 y 7.52 ppm, la obtención de constantes de acoplamiento de 14.9 y 13.7 Hz confirma la isomería *trans* de las dobles ligaduras. Las señales de los protones aromáticos del antraceno se observaron como dos dobles y dos señales múltiples a 7.49, 7.54, 8.18-8.28 y 8.57 ppm. Finalmente los protones del pireno se observaron como señales dobles y señales múltiples a 7.99, 8.03, 8.10, 8.14, 8.34, 8.49, 8.53 y 8.75 ppm. La obtención del alcohol **315**, se confirmó por su espectro de masas en donde se puede observar un ion molecular a 434 m/z el cual corresponde a la masa del compuesto **315**. Otros iones que se observan son a 403 m/z el cual corresponde a la masa del compuesto **315** menos la pérdida del metilhidroxilo, a 215 m/z se observa un ion molecular correspondiente con la masa del radical del propenilantraceno, mientras que a 203 m/z se observa la masa del pireno.

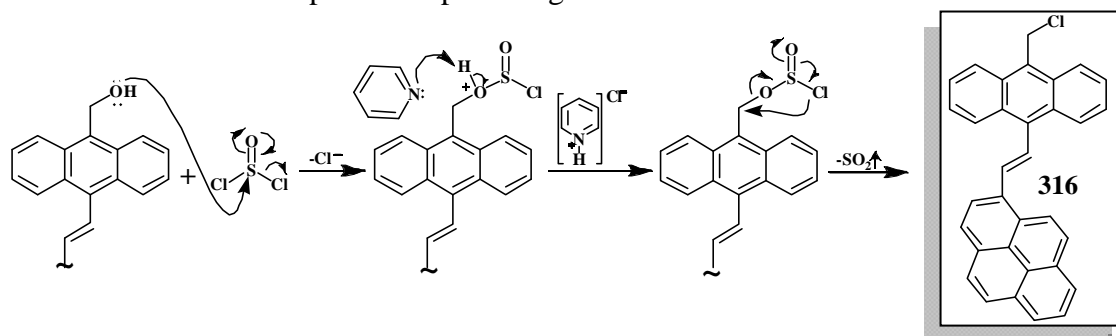
La presencia del grupo hidroxilo se confirmó por su espectro de infrarrojo con la banda correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo a  $3393\text{ cm}^{-1}$ , mientras que a  $1439\text{ cm}^{-1}$  se observa su banda de flexión fuera del plano. Por otra parte, la obtención del compuesto **316** fue confirmado por su espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 71) en donde se puede observar a 61.7 ppm el carbono unido a cloro. Los carbonos unidos a hidrógeno del antraceno se observan a 125.1, 126.1, 127.3, 127.7 ppm, mientras que los protones unidos a hidrógeno del pireno se observan a 122.6, 123.0, 123.6, 125.8, 128.0 y 129.5 ppm. Los carbonos cuaternarios del antraceno y del pireno se observaron a 125.0 y 128.6 ppm mientras que los *ipso*s se observaron a 131.4 y 144.9 ppm. Finalmente los carbonos de los grupos vinilo se observaron a 125.5 y 127.1 ppm.



**Figura 71.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del sistema donador-puente de primera generación clorado **316** en  $\text{CDCl}_3$ .

En el espectro de infrarrojo, la ausencia de la banda característica del grupo hidroxilo y la aparición de una banda intensa a  $722\text{ cm}^{-1}$  asignada al estiramiento del C-Cl, confirmó la obtención del compuesto **316**. La presencia de los grupos vinilo, fue confirmada con las bandas a  $3056$ ,  $1591$  y un pequeño hombro a  $1029\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de estiramiento simétrico y, la última, de formación de los enlaces H-C= y C=C. Por último, también se pudieron apreciar bandas intensas a  $2927$  y  $2857\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrico de los enlaces C-H del antraceno.

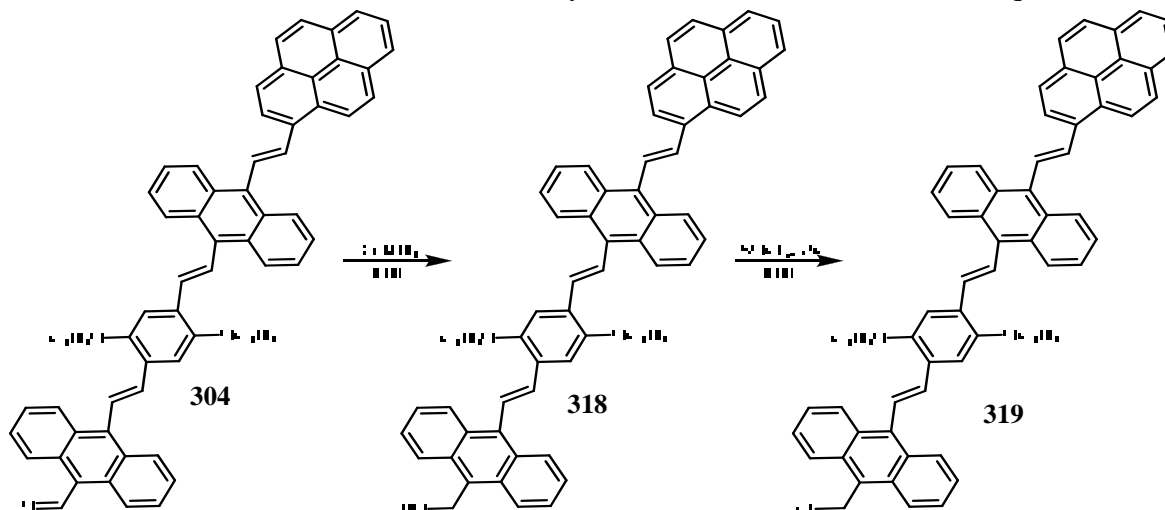
El mecanismo de reacción para la obtención del sistema donador-puente de primera generación (Esquema 115) comienza con el ataque nucleofílico por parte de los pares de electrones del hidroxilo hacia el cloruro de tionilo, lo que provoca la eliminación de uno de los cloros, la abstracción de un protón, por parte de la piridina, provoca que el oxígeno recupere su par de electrones. El paso primordial en el mecanismo es el ataque nucleofílico intramolecular ( $S_N2$ ) por parte del cloro al carbono bencílico, desplaza al oxígeno el cual forma el dióxido de azufre en forma de gas, y da lugar a la formación del sistema donador-puente de primera generación clorado **316**.



Esquema 115. Mecanismo de reacción para la cloración del sistema donador-puente de primera generación **316**.

#### 6.4.1.2. Obtención del sistema donador-puente tipo OAFV de segunda generación activado (**319**).

Una metodología similar a la anterior se utilizó para la obtención del sistema donador-puente OAFV de segunda generación activado, para ello primeramente se obtuvo, como un sólido amarillento y con un rendimiento del 94%, el sistema donador-puente OAFV de segunda generación reducido **318** a través de la reducción del compuesto **304**. La posterior cloración bajo las mismas condiciones de reacción anterior, condujo a la obtención del sistema donador-puente OAFV de segunda generación activado **319** en forma de un aceite color ámbar y con un rendimiento del 84% (Esquema 116).



Esquema 116. Obtención del sistema Donador-puente tipo OAFV de segunda generación activado **319**.

La caracterización inicial del compuesto **318** se realizó por RMN  $^{13}\text{C}$ . En su espectro (Figura 72) podemos observar cuatro señales a 13.8, 19.4, 31.6 y 69.2 ppm asignadas a los carbonos de los grupos metilos, metilenos y metilenos unidos a oxígeno de las cadenas alifáticas. Una señal importante a 61.8 ppm fue asignada al carbono unido al grupo hidroxilo.

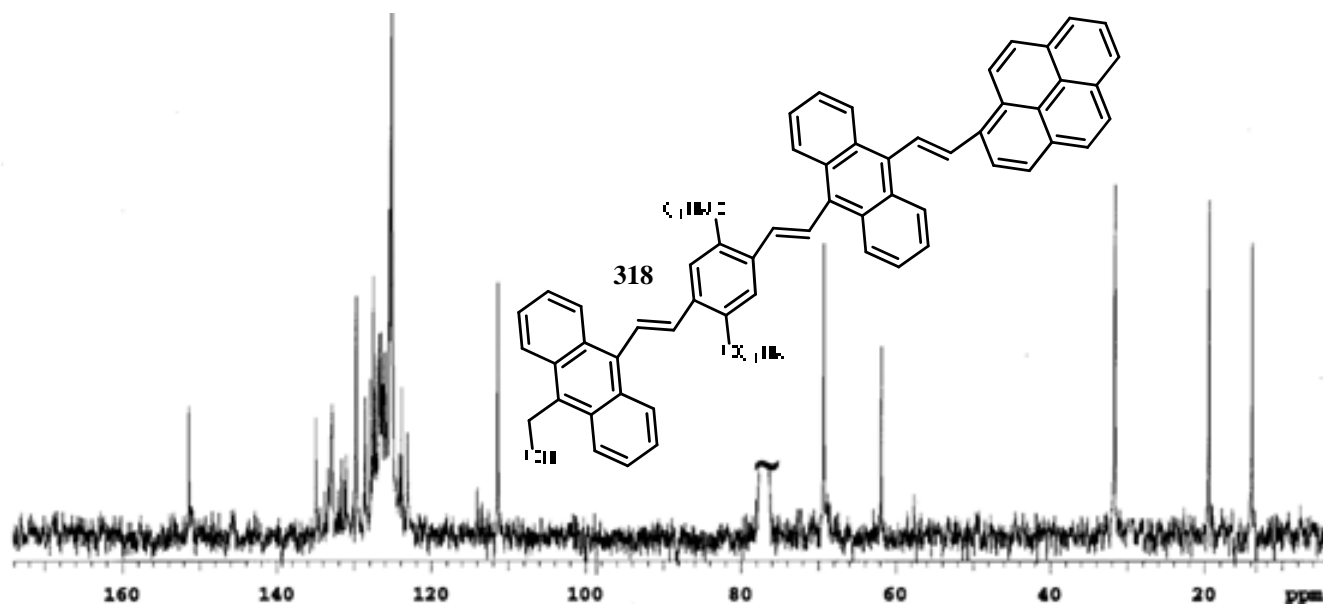


Figura 72. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del sistema donador-puente OAFV 2G reducido **318** en  $\text{CDCl}_3$ .

Las señales de carbonos unidos a hidrógeno de los aromáticos, tanto antraceno como pireno, se observan a 111.3, 123.1, 123.8, 125.1, 125.1, 125.2, 126.7 y 127.8 ppm, mientras que los carbonos cuaternarios se observaron a 126.0, 126.3, 127.2, 129.7, 129.8, 130.1, 131.0, 131.2, 131.2 y 131.6 ppm y de igual forma, los carbonos *ipso*, se observaron a 124.1, 132.8, 133.3, 133.7, 134.9, y por último a 151.3 ppm se observaron los dos carbonos unidos a oxígeno del anillo benzocíclico. Finalmente, para los grupos vinilo solo se observaron 5 señales, de las 6 señales esperadas, a 125.4, 125.9, 126.5, 127.5 y 128.5 ppm. La masa del compuesto **318** fue confirmada por espectrometría de masas se observó un ion molecular a 882 m/z correspondiente con la masa del compuesto **318**.

Otro fragmento molecular a 865/z fue asignado a la masa del compuesto **318** menos la pérdida del hidroxilo. A 852 m/z se observó la masa del compuesto **318** menos la pérdida del metilhidroxilo. Finalmente, un ion molecular a 796 m/z se asignó a la masa del compuesto **318** menos la pérdida del metilhidroxilo y una de las cadenas alifáticas.

Por otra parte, el compuesto **319** fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ , en su espectro (Figura 73) correspondiente, se puede observar tres señales múltiples a 0.92, 1.41 y 1.66 ppm y una señal triple a 4.23 ppm los cuales fueron asignadas a los grupos metilos, metilenos y metilenos unidos a oxígeno de las cadenas alifáticas.

Una señal simple a 4.71 ppm se asignó a los protones del metileno unido a cloro. Los protones de las dobles ligaduras se observaron como seis señales dobles a 6.76, 7.45, 7.32, 7.34, 7.42 y 8.00 ppm, la obtención de constantes de acoplamiento de entre 16.2 y 16.8 Hz, confirmó que la isomería de las dobles ligaduras es *trans*.

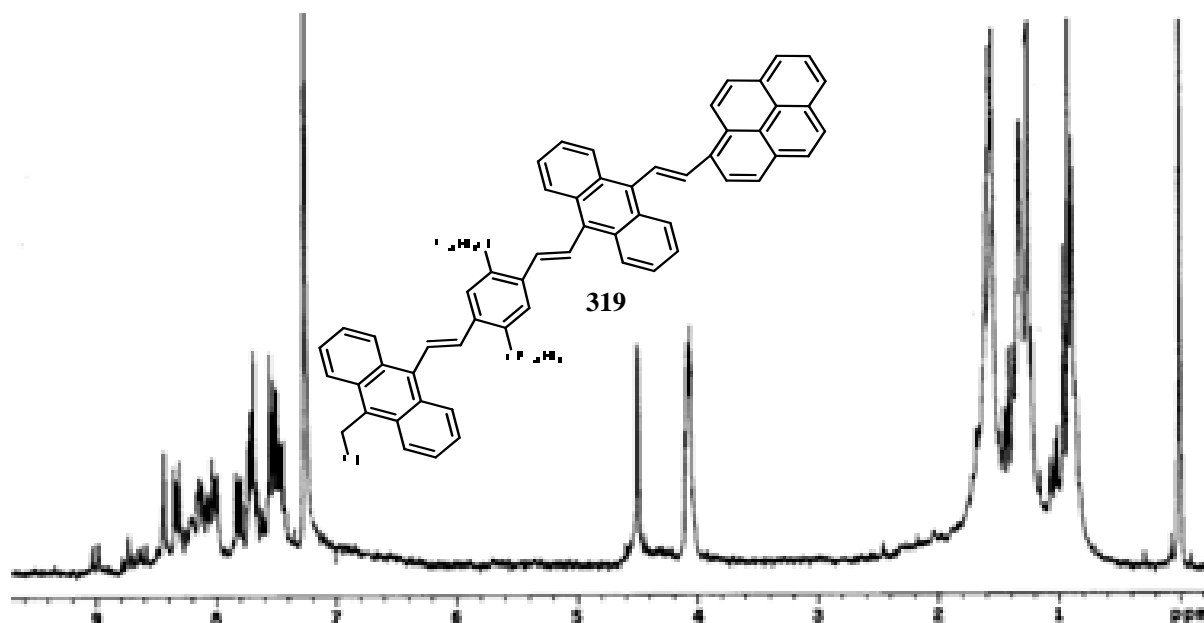


Figura 73. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del sistema donador-puente OAFV 2G clorado **319** en  $\text{CDCl}_3$ .

A 8.32 y 8.67 ppm se observaron dos señales dobles asignadas a protones del antraceno de las posiciones 4 y 5 mientras que un doble de dobles a 8.38 ppm se asignó a los protones del antraceno de las posiciones 2 y 7. Finalmente, dos señales, a 8.02-8.19 y 8.44-8.58 ppm fueron asignadas a los protones de los anillos aromáticos del pireno y los protones restantes del antraceno.

En el espectro de infrarrojo la ausencia de la banda característica de los grupos hidroxilo, y la aparición de una banda a 754  $\text{cm}^{-1}$  asignada al estiramiento C-Cl, confirmó la obtención del compuesto **319**.

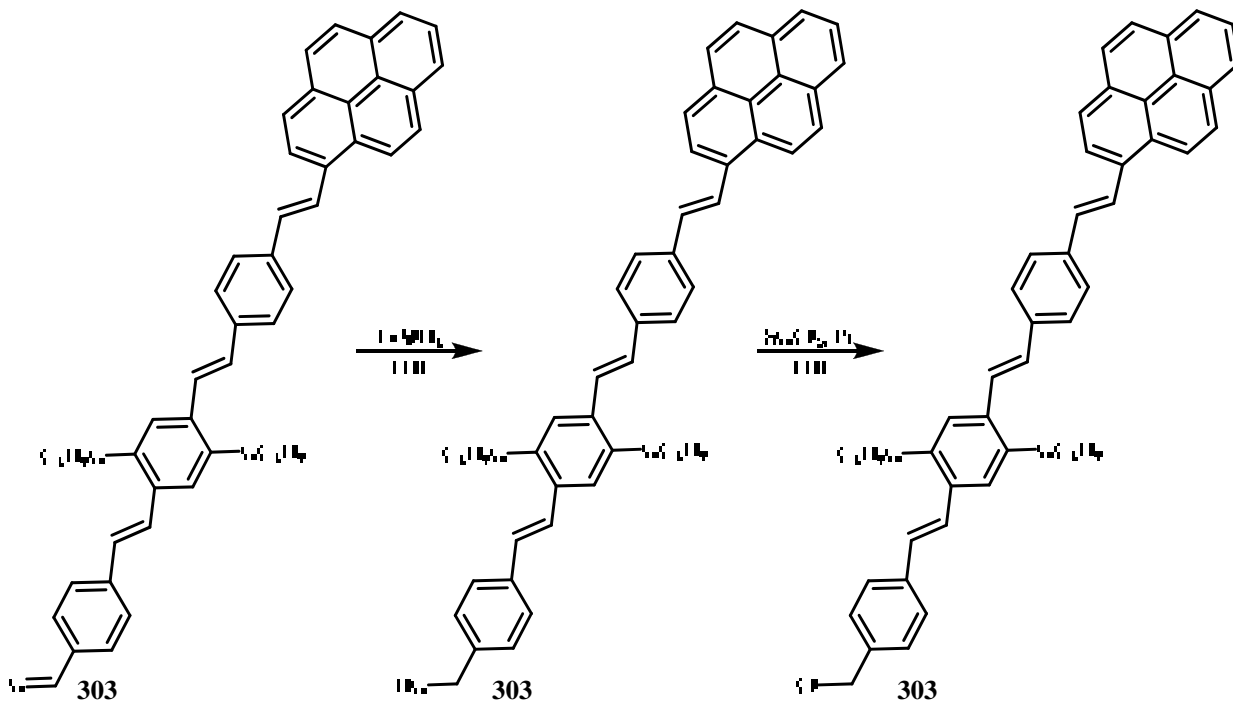
La presencia de las bandas a 2926, 1497 y una pequeña señal a 1021  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a las vibraciones de estiramiento simétrico de los enlaces H-C= y C=C confirmó la presencia de las dobles ligaduras. Un pequeño hombro a 2955 y una banda a 2860  $\text{cm}^{-1}$ , fueron asignadas a los estiramientos simétricos de los enlaces C-H del antraceno.

Con base en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  para los sistemas **315**, **316**, **318** y **319** en donde las constantes obtenidas para las señales dobles asignadas a las dobles ligaduras fueron de alrededor de 16 Hz, podemos concluir que la isomería *trans* de las dobles ligaduras se mantuvo sin cambio alguno.

## 6.4.2. Obtención de los sistemas donador-puente tipo OPV Activados.

### 6.4.2.1. Obtención del sistema donador-puente tipo OPV de segunda generación Activado (**322**).

Siguiendo la misma metodología anterior, se procedió a la obtención del sistema donador-puente tipo OPV de segunda generación activado, a partir de la reducción del sistema **305**, obteniendo el compuesto reducido **321**, y la posterior cloración del compuesto **321** como se muestra en el esquema 117.



Esquema 117. Obtención del sistema Donador-puente tipo OAFV de segunda generación activado **316**.

El compuesto **315** se obtuvo en forma de un sólido color naranja y en buenos rendimientos. La caracterización inicial por RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 74) muestra las señales correspondientes a las cadenas alifáticas como tres señales múltiples a 1.05, 1.60 y 1.88 ppm, asignados a los metilos y metilenos; y una señal triple a 4.08 ppm asignado a los protones de los metilenos unidos a oxígeno. Una señal ancha a 2.65 ppm fue asignada al protón del grupo hidroxilo, mientras que una señal simple a 4.69 ppm se asignó al protón del metileno unido a hidroxilo.

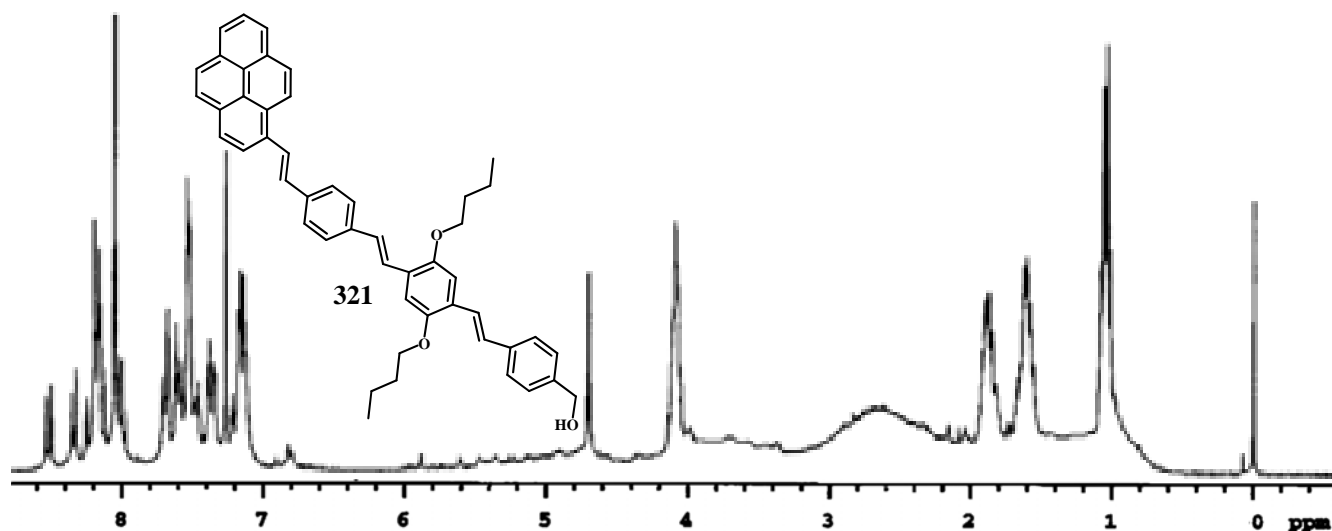


Figura 74. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del sistema donador-puente OPV 2G reducido **321** en  $\text{CDCl}_3$ .

Las señales asignadas a los protones aromáticos bencílicos se observaron como dos señales simples a 7.13 y 7.99 ppm; y tres señales dobles con constante de acoplamiento orto de 8.1 Hz a 7.35, 7.46, 7.68 ppm. Para los protones aromáticos del pireno se observaron tres señales dobles a 8.01, 8.32 y 8.50 ppm, una señal simple a 8.05 ppm y, finalmente, una señal múltiple de 8.12-8.24 ppm.

Por último, Las señales asignadas a los protones de las dobles ligaduras, se observaron como señales dobles a 7.14, 7.18, 7.34, 7.54 y 7.55 ppm y una señal dentro de la señal múltiple de 8.12-8.24, la obtención de constantes de acoplamiento de entre 15.9 a 16.5 Hz para las señales dobles, confirma la obtención de la isomería *trans* en las dobles ligaduras.

La masa del compuesto **321** se confirmó por su espectro de masas, con la presencia del ion molecular a 682 m/z. Un ion molecular a 666 m/z corresponde a la masa del correspondiente a la masa del compuesto **321** menos la pérdida del grupo hidroxilo. Otro ion molecular a 550 m/z fue asignado a la masa del compuesto menos las pérdidas del grupo hidroxilo y las cadenas alifáticas. Finalmente, un ion molecular a 305 m/z corresponde a la masa del estiril-pireno.

Finalmente, el producto clorado **322** correspondiente al sistema donador-puente OPV de segunda generación activado, fue obtenido como un aceite color ámbar y en rendimientos del 75% y en su espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 75) se pueden observar para las cadenas alifáticas, una señal a 13.9 ppm asignada a los carbonos de los grupos metilos, a 19.4 y 31.6 ppm se observan las señales correspondientes a los metilenos y a 72.2 ppm una señal asignada a los carbonos de los metilenos unidos a oxígeno. Una señal a 48.2 ppm se asignó al carbono metileno unido a cloro.

Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos unidos a hidrógeno, tanto de los fenilos como del pireno se observaron a ppm, mientras que los carbonos cuaternarios a 110.7, 123.5, 125.0, 125.1, 125.2, 125.4, 125.5, 126.6, 126.8, 126.9, 127.3, 127.4), 127.5 y 127.7 ppm, mientras que las señales de los carbonos cuaternarios del pireno se observaron a 129.5, 131.4 y 143.1 ppm y los carbonos *ipsos* se observan a 130.8, 131.2, 131.5, 131.9, 136.5, 136.6, 136.8, 137.5, 137.5. Las señales asignadas a los carbonos vinílicos se observan a 123.6 124.2, 126.0, 127.0, 127.2 y 128.4. Finalmente, una señal a 151.1 ppm se asignó a los carbonos unidos a oxígeno.

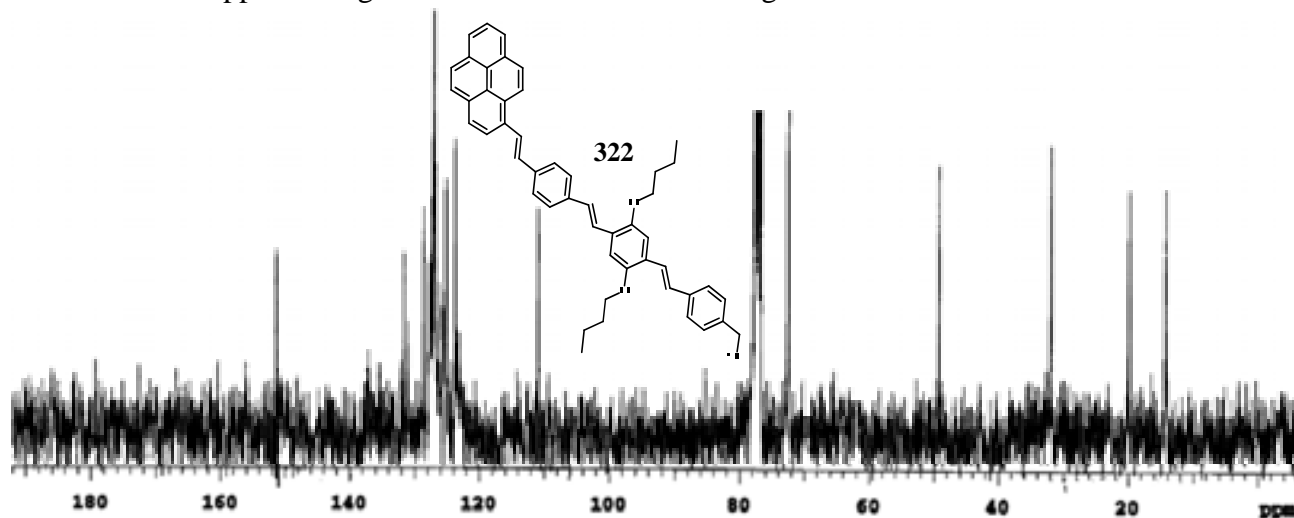
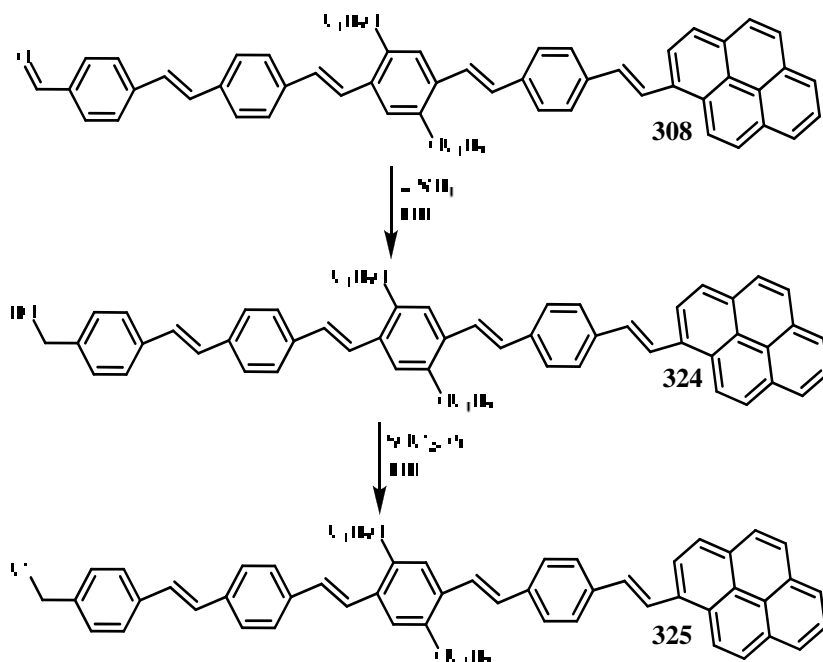


Figura 75. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del sistema donador-puente OPV 2G clorado **322** en  $\text{CDCl}_3$ .

La obtención del compuesto **322**, se comprobó por su espectro de infrarrojo en donde la ausencia de la banda característica de los grupos hidroxilo y la aparición de una banda de intensidad baja a  $749\text{ cm}^{-1}$ , asignado al estiramiento C-Cl, confirmaron la sustitución de este grupo por cloro. Otras bandas que se pueden apreciar son a  $2928$  y  $2870\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a los estiramientos simétricos de los enlaces C-H de los anillos aromáticos. Señales intensas a  $1498$  y  $1431\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a las vibraciones de estiramiento de los C=C aromáticos.

## 6.4.2.2. Obtención del sistema donador-puente tipo OPV de tercera generación activado (325).

La obtención del sistema donador-puente OPV de tercera generación comenzó con la síntesis del sistema donador-puente OPV de tercera generación reducido **324** la cual se llevó a cabo haciendo reaccionar el compuesto **308** con el hidruro de litio y aluminio, utilizando THF como disolvente y a 0°C. El producto reducido **324**, se obtuvo como un polvo naranja con un rendimiento del 95 %. La activación del sistema se realizó al hacer reaccionar con cloruro de tionilo en presencia de piridina y utilizando diclorometano como disolvente, para obtener así el sistema donador-puente OPV de tercera generación activado **325** en forma de un aceite ámbar y en rendimientos moderados del 53% (Esquema 118).



Esquema 118. Obtención del sistema Donador-puente tipo OAFV de tercera generación activado **325**.

La caracterización del producto **324** por RMN <sup>1</sup>H dio como resultado el espectro mostrado en la figura 76. En el espectro se pueden observar una señal múltiple a 1.06 ppm asignada a los protones metilenos de la cadena alifática.

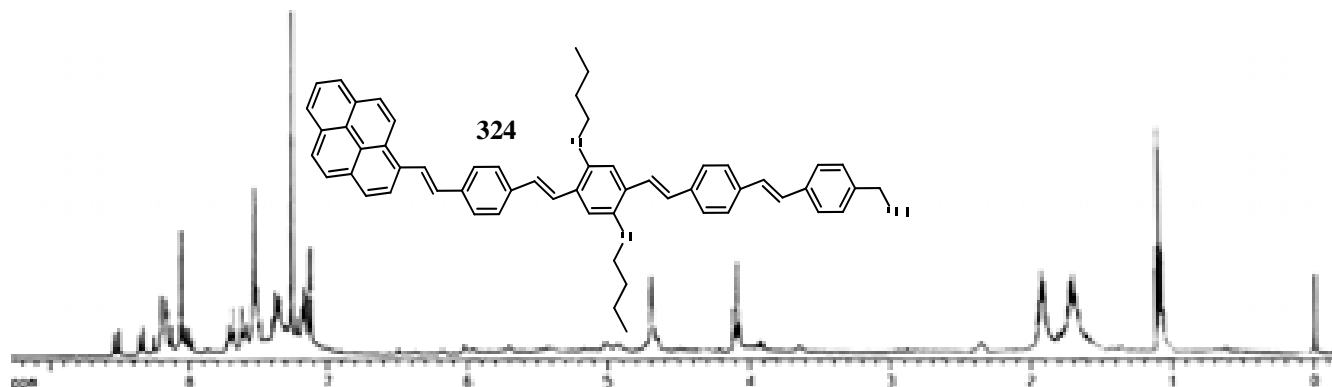


Figura 76. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del sistema donador-puente OPV 3G reducido **324** en CDCl<sub>3</sub>.

Dos señales múltiples a 1.61 y 1.90 ppm fueron asignadas a los protones metilenos mientras que los metilenos unidos a oxígeno se observan a 4.09 como una señal triple. Una señal a 2.62 ppm se asignó al protón del grupo hidroxilo, mientras que el protón del metileno unido al hidroxilo se observa como una señal simple a 4.70 ppm.



## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

A 7.12 ppm se observa una señal simple correspondiente los protones del benciloxi, una señal múltiple a 7.16 fue asignada a tres protones de las dobles ligaduras. Una señal doble con constante de acoplamiento *trans* de 15.6 Hz se asignó a otro de los protones de las dobles ligaduras. Una señal múltiple de 7.30 a 7.39 ppm se asignó a los protones aromáticos y una doble ligadura, lo mismo que una señal ancha que aparece de 7.48 a 7.52 ppm. Dos señales dobles con constantes de acoplamiento *orto* de 8.4 y 8.7 Hz se asignó a los protones de los fenilenos.

Una señal simple a 8.05 ppm se asignó a un protón del pireno y una señal ancha que aparece de 8.12 a 8.25 ppm se asignó a los protones aromáticos restantes del pireno y una doble ligadura. Otras señales para los protones del pireno se observaron como dos señales dobles a 8.33 y 8.51 ppm.

La obtención del sistema donador-puente OPV2G reducido **324** fue confirmada por su espectro de infrarrojo, en donde se pudo observar la banda característica del grupo hidroxilo a  $3339\text{ cm}^{-1}$ . También es posible observar dos bandas a  $2931$  y  $2874\text{ cm}^{-1}$  asignadas a los estiramientos simétricos de los enlaces C-H aromáticos, además señales intensas a  $1495$  y  $1453\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a las vibraciones de estiramiento de los C=C aromáticos.

Inicialmente el compuesto **325** fue caracterizado por RMN  $^{13}\text{C}$ , y en su espectro (Figura 77) se pueden observar las señales asignadas a los carbonos metilos, metilenos y metilenos unidos a oxígeno, de la cadena alifática a 13.9, 19.5, 31.9 y 69.3 ppm, mientras que la señal correspondiente al carbono unido a cloro se observó a 46.1 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos unidos a hidrógeno de los fenilos se observaron a 110.7, 123.6, 123.8, 126.6, 126.8, 126.9 y 127.2 ppm, mientras que los carbonos *ipso* y carbono unido a oxígeno se observan a 131.9, 136.8, 137.6, 140.2 ppm y 151.1 ppm.

De igual forma, las señales de carbonos unidos de hidrógeno del pireno se observan a 125.0, 125.1, 127.4, 127.5 y 127.7 ppm, mientras que a 129.5, 130.8 y 131.4 ppm se observan las señales de los carbonos cuaternarios y el carbono *ipso*. Finalmente, las señales de los carbonos vinílicos se observan a 123.2, 125.2, 126.0, 127.0, 127.3 y 128.4 ppm.

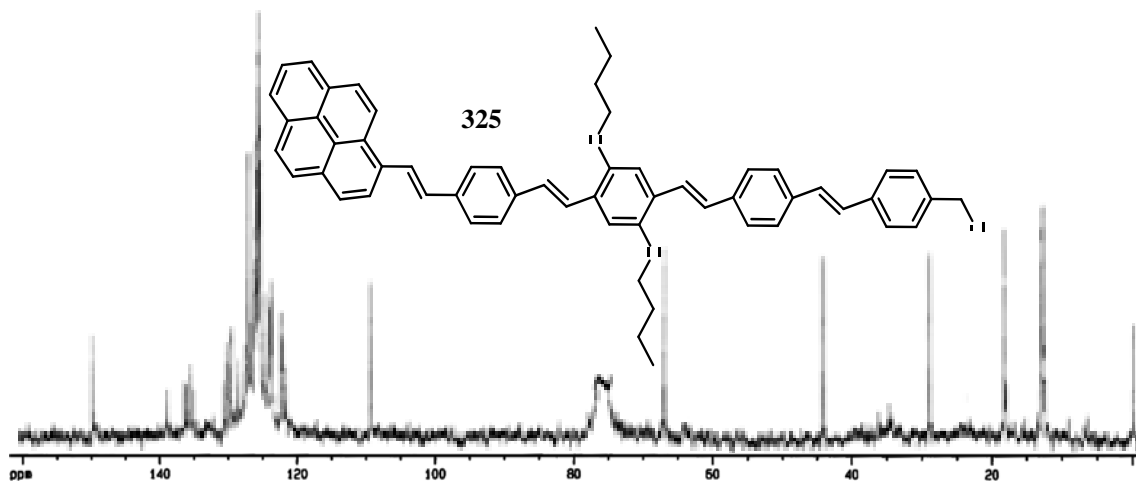


Figura 77. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del sistema donador-puente OPV 3G clorado **325** en  $\text{CDCl}_3$ .

La obtención del clorado **325** fue confirmado por su espectro de RMN  $^1\text{H}$  en donde las señales más importantes fueron las señales correspondientes a los metilos y metilenos de las cadenas alifáticas a 0.95, 1.62, 1.97 y 4.10 ppm, las señales asignadas a los protones de metileno unido a cloro y que

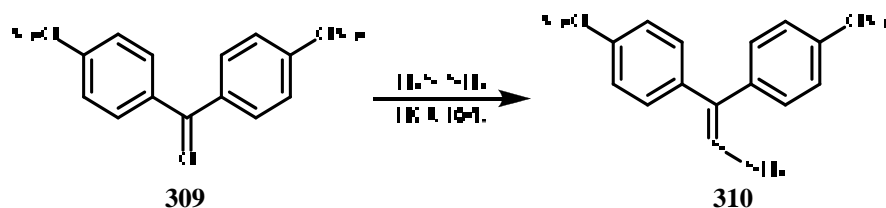
aparece a 4.54 ppm. Finalmente, la presencia de dobles ligaduras con isomería *trans* se confirmó con la presencia de señales dobles a 7.15, 7.18, 7.32, 7.35, 7.52 y 7.59 ppm con constantes de acoplamiento de entre 15.9 a 16.5 Hz.

De igual forma que con los sistemas donador-puente OAFV, la obtención de constantes de acoplamiento entre 16 Hz para las señales dobles asignadas a las dobles ligaduras, se llegó a la conclusión que la isomería *trans* de las dobles ligaduras se mantiene.

### 6.5. Obtención Del Sistema Aceptor.

#### 6.5.1. Síntesis del 4,4'-dimetoxidibenzohidrazona (310).

La primera reacción para la síntesis del sistema aceptor, fue la reacción entre la hidracina con el 4,4'-dimetoxibenzofenona **309** en presencia de unas gotas de HCl, el producto **310** se obtuvo fácilmente y en buenos rendimientos como un sólido blanco como se muestra en el esquema 119.



Esquema 119. Obtención de la 4,4'-dimetoxidibenzohidrazona **310**.

La primera reacción para la síntesis del sistema aceptor, fue la reacción entre la hidracina con el 4,4'-dimetoxibenzofenona **309** en presencia de unas gotas de HCl, el producto **310** se obtuvo fácilmente y en buenos rendimientos como un sólido blanco.

Inicialmente, el compuesto **310** fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ . En el espectro (Figura 78) se pueden observar dos señales simples a 3.79 ppm los cuales fueron asignadas a los protones de los grupos metoxilo, una señal simple a 5.32 ppm se asignó a los protones del grupo amino de la hidrazona. Las señales de los protones de los anillos aromáticos se observaron como cuatro señales dobles a 6.81, 7.03, 7.22 y 7.42 ppm con constantes de acoplamiento orto de 9, 9, 8.8 y 8.8 Hz respectivamente.

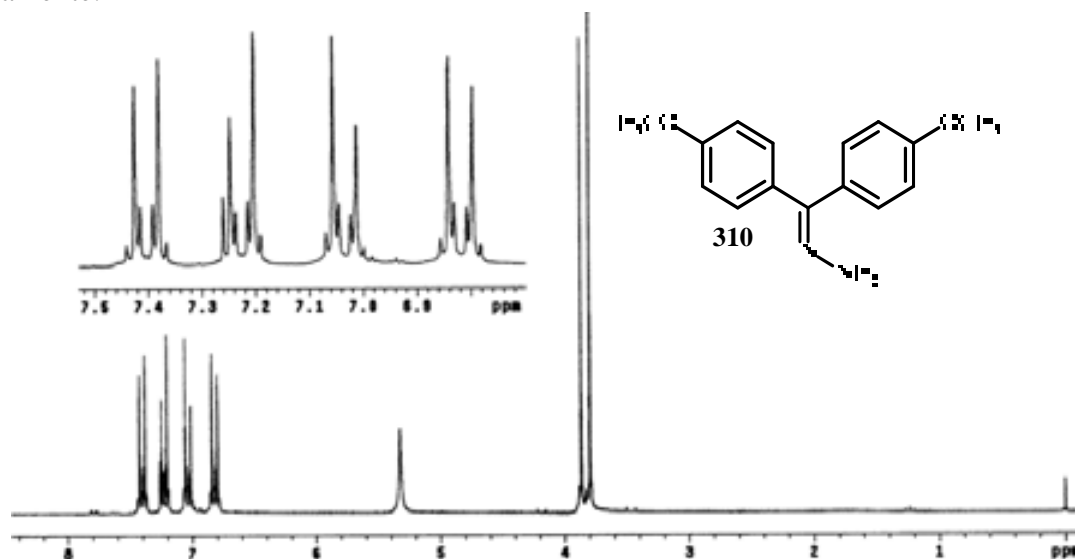
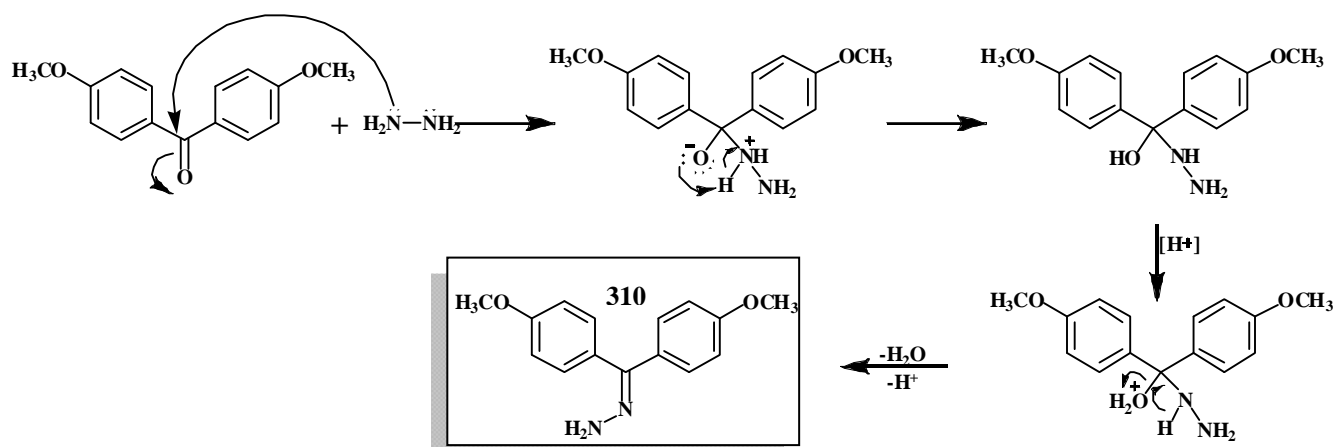


Figura 78. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 4,4'-dimetoxidibenzohidrazona **310** en  $\text{CDCl}_3$ .

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La obtención de la hidrazona **310** se confirmó por espectrometría de masas en donde se pudo observar el ion molecular a 256 m/z correspondiente con la masa del compuesto **310**. A 225 m/z se observa un ion molecular correspondiente a la masa del compuesto **310** menos la pérdida de del grupo hidracina en forma de N<sub>2</sub>. Finalmente un pequeño ion molecular a 108 m/z corresponde a la masa del anisol (Figura 75).

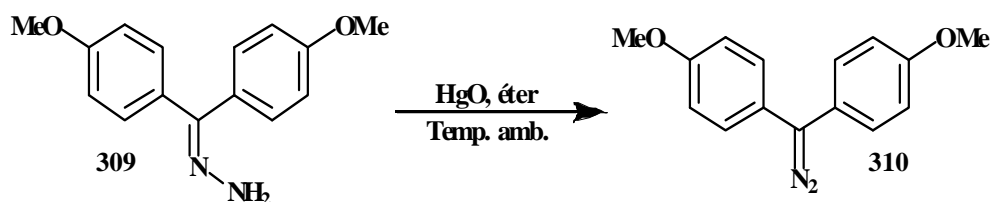
El mecanismo de reacción para la obtención de la hidrazona **310** (Esquema 120) comienza con el ataque nucleofílico del par de electrones libres de la hidracina al carbonilo de la benzofenona, provocando la deslocalización de la doble ligadura del carbonilo, el cual abstrae un protón de la hidracina quien recupera su par de electrones formando así el intermediario hidrazilmetanol, el cual se protona, el rompimiento del enlace H-N la formación de un doble enlace C=N con la consecuente eliminación de agua, produce la formación de la 4,4'-dimetoxidibenzohidrazona **310**.



Esquema 120. Mecanismo de reacción para la obtención de la 4,4'-dimetoxidibenzohidrazona **310**.

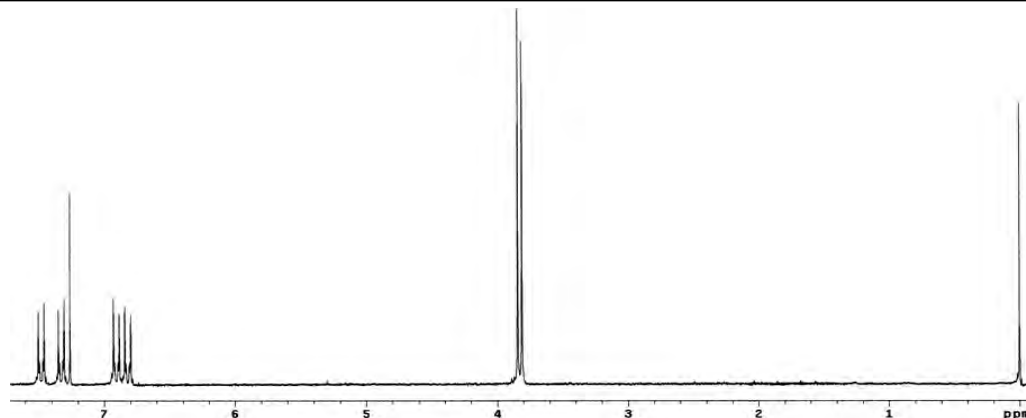
### 6.5.2. Síntesis del 4,4'-dimetoxidibenzodiazometano (**311**).

Una vez obtenido la hidrazona **310** se procedió a la obtención de su respectivo diazo **311**. La primera metodología planteada para la obtención del diazo **311** (Esquema 121), consistía en hacer reaccionar la hidrazona **310** con óxido de mercurio rojo utilizando éter de petróleo como disolvente, tal y como se reporta en la metodología reportada por Wudl.<sup>168</sup>



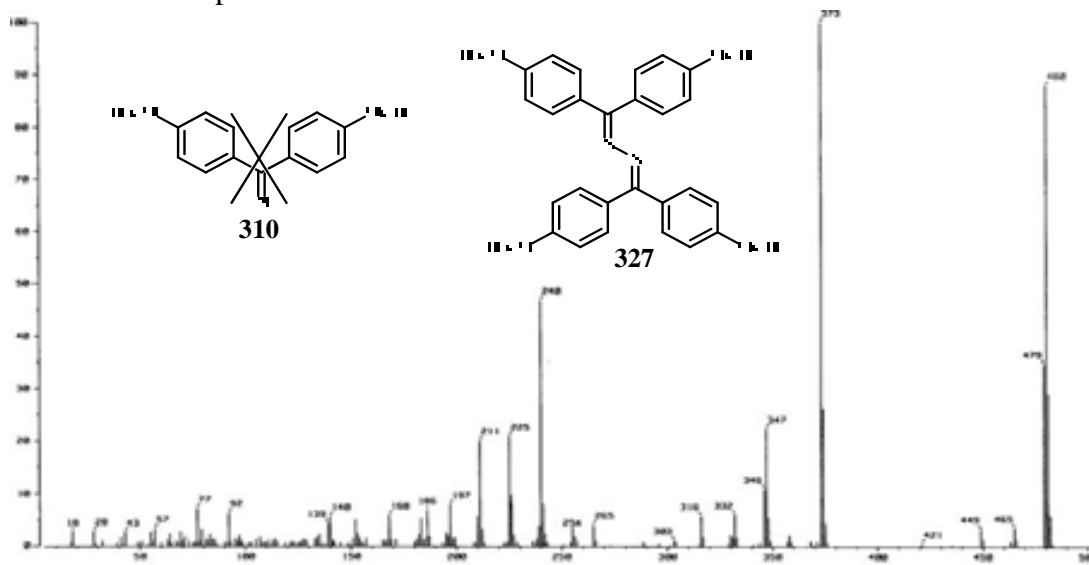
Esquema 121. Primera metodología propuesta para la obtención del compuesto diazo **310**.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 79) para el producto obtenido de la reacción se puede observar, extrañamente, dos señales simples a 3.80 y 3.83 ppm asignados a los protones de los grupos metoxilos, además de cuatro señales dobles a 6.81, 6.90, 7.32 y 7.47 ppm y con contantes de acoplamiento orto de 9, 8.8, 8.6 y 9 Hz respectivamente, fueron asignadas a los protones de los anillos aromáticos.



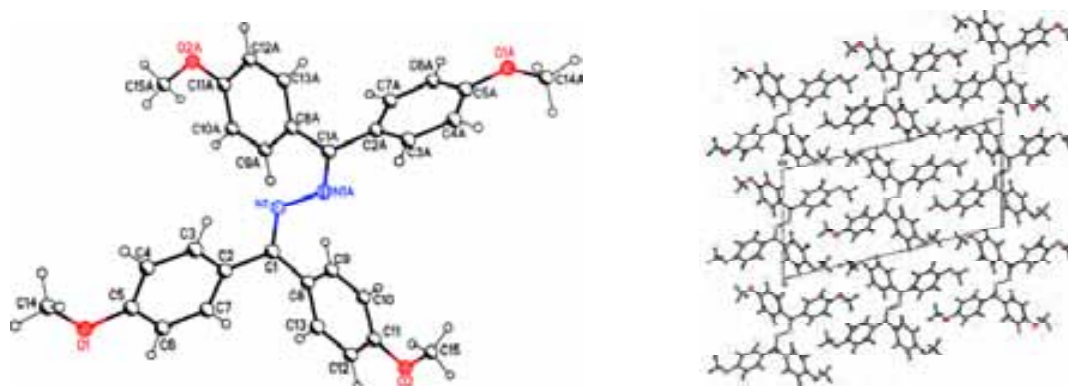
**Figura 79.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del producto obtenido de la reacción de la hidrazona con óxido de mercurio.

Sin embargo, en el espectro de masas (Figura 80) el ion molecular a 254 m/z correspondiente a la masa del compuesto **311**, se observa con una pequeña intensidad de apenas el 4%, mientras que a 480 m/z se puede observar un ion molecular de una intensidad de casi 90% el cual corresponde a casi el doble de la masa del compuesto **311**.



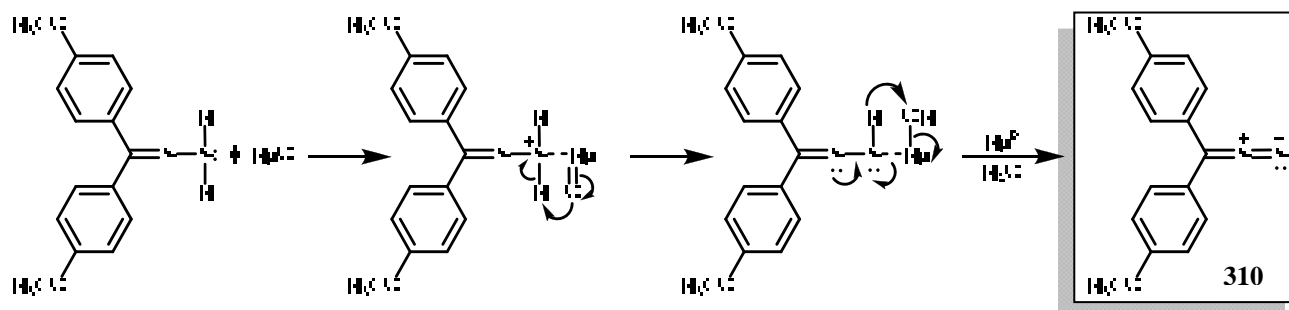
**Figura 80.** Espectro de masas del producto obtenido de la reacción de la hidrazona con óxido de mercurio (**327**).

Con base en el espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , además de los espectros de masas e infrarrojo, se propuso una estructura la cual corresponde a la 1,2-bis(4,4'-difenilmetoxi-metilen)hidracina **327**. Esta estructura, pudo ser confirmada con la obtención de cristales de localización suficiente para realizar estudios de difracción de rayos X (Figura 81).



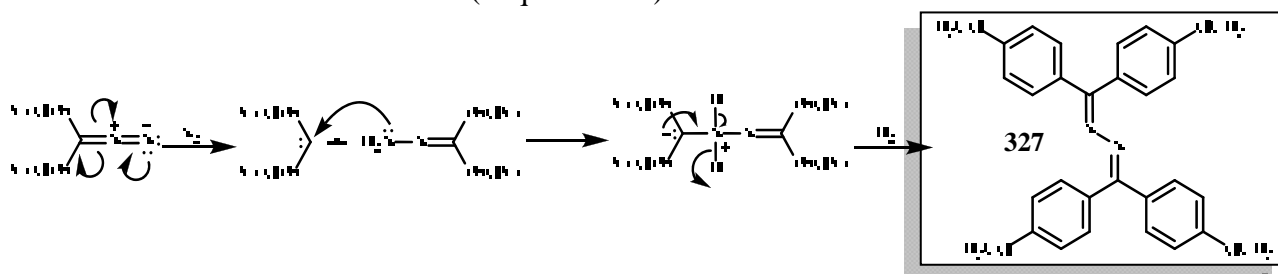
**Figura 81.** Estructura de difracción de Rayos X y su celda unitaria del 1,2-bis(4,4'-difenilmetoxi-metilen)hidracina (**327**).

La formación del 1,2-bis(4,4'-difenilmetoxi-metilen)hidracina **327**, puede explicarse con base en el siguiente mecanismo de reacción (Esquema 122). El primer paso en el mecanismo de reacción es la interacción de la hidrazona con el óxido de mercurio la formación de un intermediario N-Hg provoca que el oxígeno extraiga un protón del grupo amino, provocando que se forme un enlace H-Hg. En un segundo paso, la introducción de par de electrones por parte del nitrógeno, formando un doble enlace N=N, lo que provoca la expulsión de un hidruro el cual ataca al hidroxilo para formar agua y provoca la reducción del mercurio con la consiguiente ruptura del enlace N-Hg. Esta ruptura N-Hg conlleva a la formación del diazo **311**.



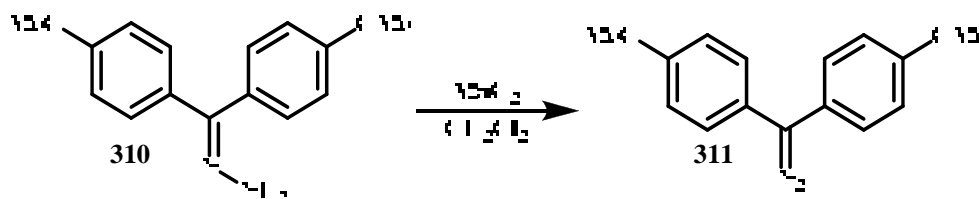
Esquema 122. Mecanismo de reacción para la obtención de diazo **310**.

Sin embargo, la razón por la que el compuesto diazo **311** no es aislado se debe a que la velocidad a la que es oxidada la hidrazona **310** por el óxido de mercurio no es tan rápida,<sup>169</sup> por lo que el diazo formado rápidamente se descompone liberando nitrógeno y formando un carbeno, el cual es atacado por un amino de la hidrazona **310**, la eliminación de un protón hace que el nitrógeno recupere su par de electrones libre mientras que la introducción del par de electrones del carbeno, proveniente del carbeno, y la eliminación de un hidruro a través de la eliminación de hidrógeno, provoca la formación del dímero del diazo **327** (Esquema 123).



Esquema 123. Mecanismo de reacción para la obtención de la 1,2-bis(4,4'-difenilmetoxi-metilen)hidracina **327**.

En una extensa revisión bibliográfica se encontró que Reimliger<sup>170</sup> preparó compuestos diazo a través de la reacción entre hidrazonas y dióxido de manganeso, así, se hizo reaccionar la 4,4'-dimetoxidibenzohidrazona **310** con dióxido de manganeso utilizando diclorometano como disolvente (Esquema 124). El 4,4'-dimetoxidibenzodiazometano (**311**) se obtuvo en excelentes rendimientos en forma de un polvo color morado.

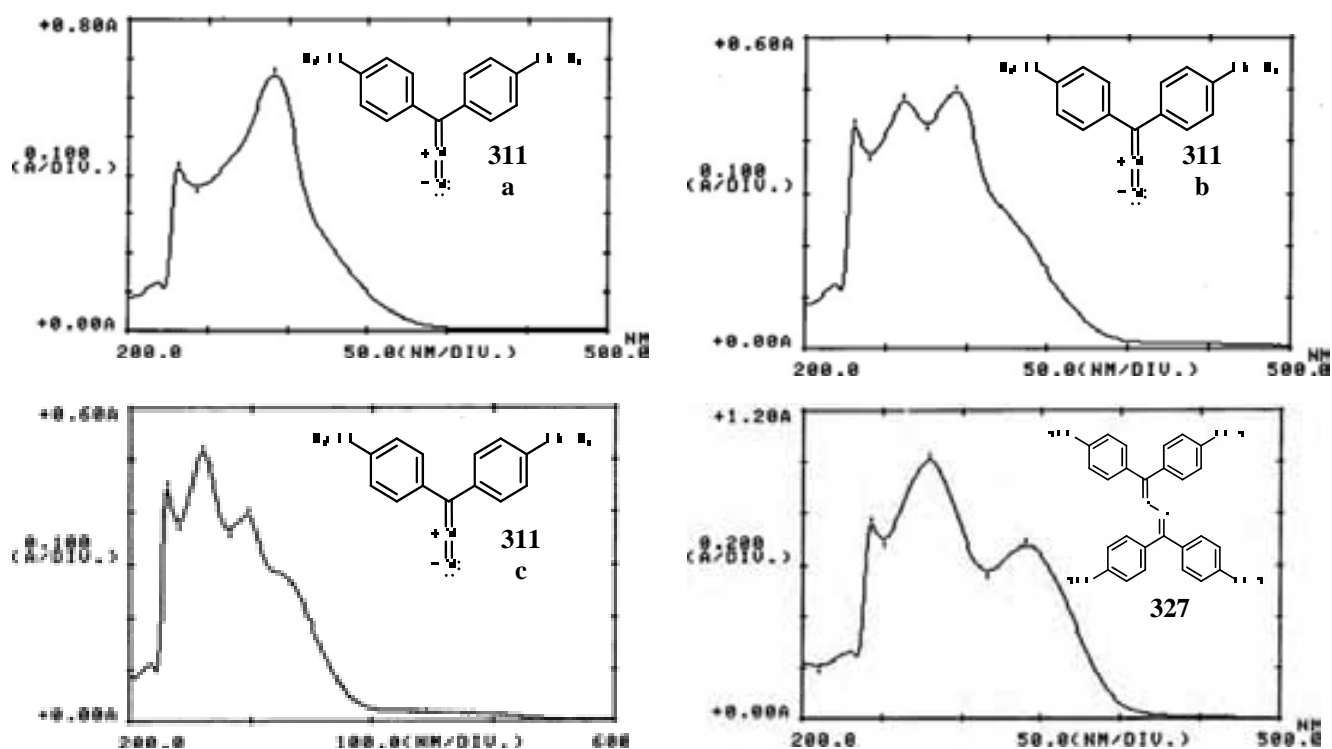


Esquema 124. Segunda metodología para la obtención de compuesto diazo **311**.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En un primer espectro de ultravioleta del diazo **311** (Figura 82a) muestra dos bandas de absorción a 231 y 291 nm asignados a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  debidas a los enlaces C-N y N=N del compuesto diazo. En un segundo espectro realizado a la misma muestra (Figura 82b), se puede observar la formación de una nueva banda de absorción a 261 nm, en un tercer espectro (Figura 82c) obtenido se puede apreciar un incremento de esta banda, mientras que la banda a 291 comienza a desaparecer.

La comparación de este tercer espectro con el espectro de ultravioleta obtenido para el dímero **327** se puede apreciar las mismas tres absorciones (a 231, 261 y 291 nm para el diazo **311** y a 243, 279, 340 nm para el dímero **327**), cabe mencionar que las absorciones no coinciden debido a que los espectros del diazo se realizaron en distintos disolventes (diclorometano para el diazo y cloroformo para el dímero), por lo que se pudo concluir que el diazo **311** rápidamente se dimeriza al compuesto **327** en presencia de la luz.



**Figura 82.** Espectros de ultravioleta para el compuesto diazo **311** (espectros a, b y c) y espectro de ultravioleta (espectro d) del dímero del compuesto diazo **327**.

La obtención del 4,4'-dimetoxidibenzodiazometano **311**, fue confirmada por RMN  $^1\text{H}$  (Figura 83), en donde en el espectro resultante se puede observar, como es de esperarse, una sola señal simple a 3.82 ppm, la cual integra para 6 protones, mientras que solamente se observan dos señales dobles a 6.93 y 7.17 ppm, con constantes de acoplamiento de 9 y 8.8 Hz, respectivamente, los cuales son característicos de protones orto.

Cabe hacer mención que cerca de la señal a 3.82 ppm y de igual forma en la región de los aromáticos, se observan dos pequeñas señales las cuales son atribuidas al proceso de dimerización. Finalmente el grupo diazo fue confirmado por infrarrojo a través de la banda de estiramiento asimétrico característica del enlace N=N a  $2028\text{cm}^{-1}$ .

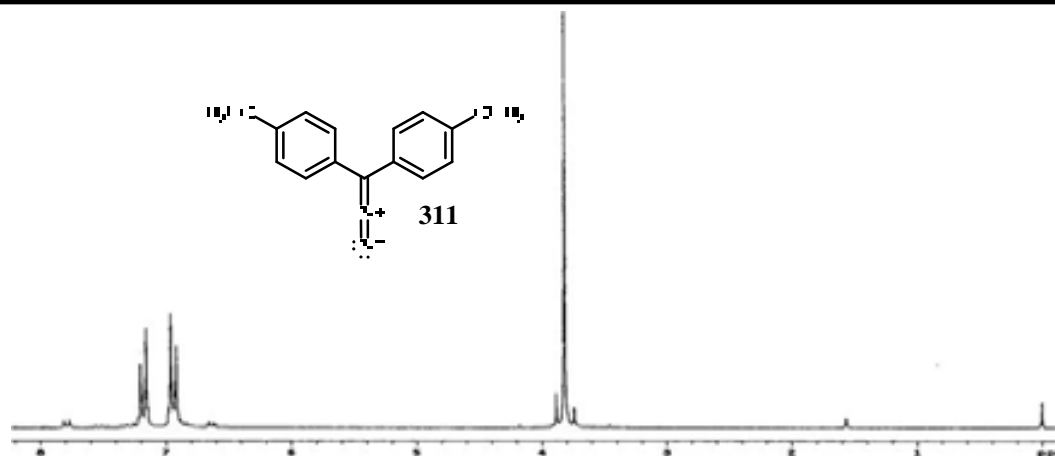
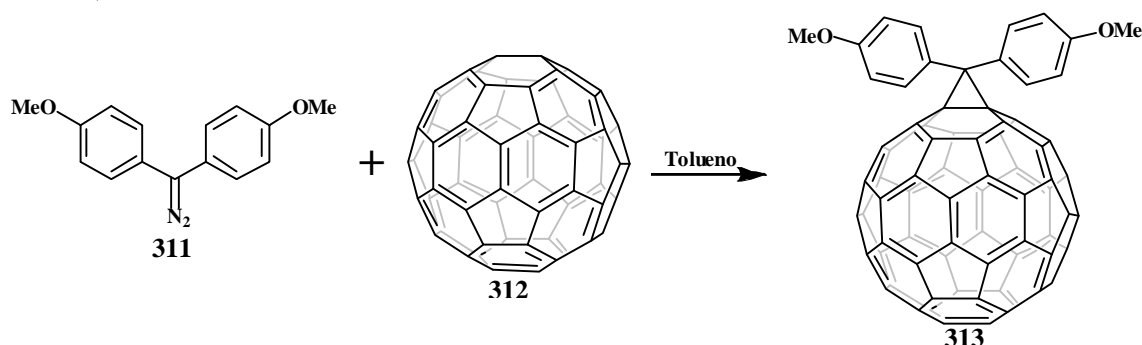


Figura 83. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 4,4'-dimetoxidibenzodiazometano **311** en  $\text{CDCl}_3$ .

### 6.5.3. Síntesis del fuleroide (**313**).

Una vez obtenido y caracterizado por todas las técnicas espectroscópicas utilizadas en química orgánica (RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , IR, UV, Masas) se continuó con la síntesis de sistema aceptor, para ello se hizo reaccionar el diazo **311** con el fulereno  $\text{C}_{60}$  **312** bajo las condiciones de la reacción de Wudl<sup>171</sup>. (Esquema 125)



Esquema 125. Metodología para la obtención del fuleroide **313**.

El fuleroide **313** fue obtenido en forma de un polvo café y en buenos rendimientos los cuales fueron superiores al 80%. Inicialmente, el derivado de fulereno fue caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ , en donde en su espectro (Figura 84), podemos observar dos señales simples a 3.77 y 3.83 ppm los cuales fueron asignadas a los protones de los grupos metoxilo, mientras que se observan cuatro señales a 6.74, 7.01, 7.27, 7.87 ppm con constantes de acoplamiento orto de 8.1 y 8.4 Hz.

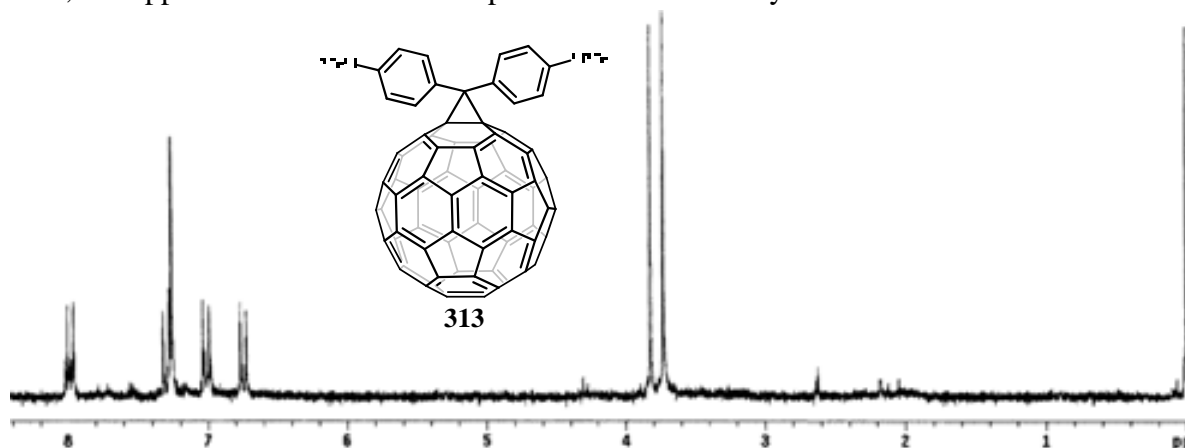
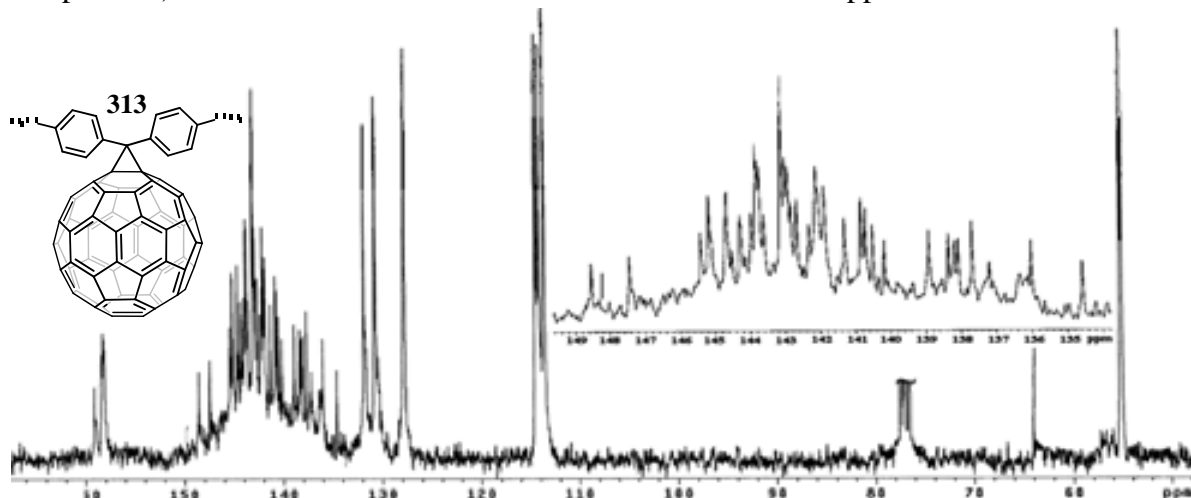


Figura 84. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del Fuleroide **313** en  $\text{CDCl}_3$ .

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

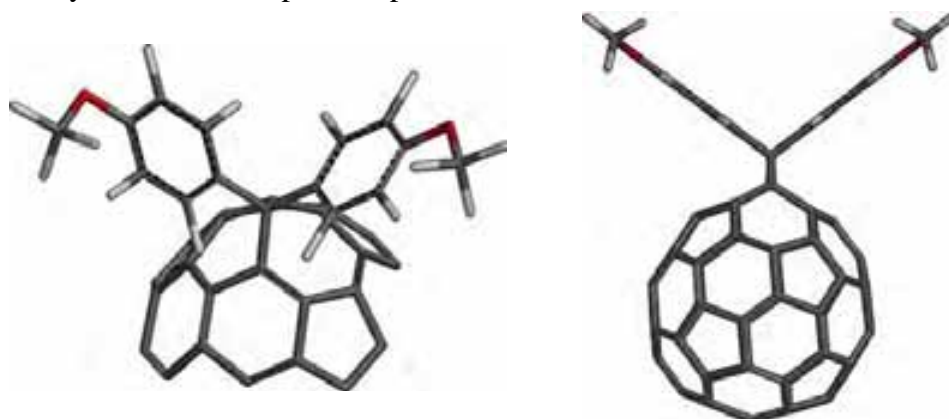
En su espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 85) se pueden observar dos señales a 55.0 y 55.2 ppm asignados a los carbonos de los grupos metoxilo, mientras que el carbono del ciclopropano se observa a 64.1 ppm, los carbonos unidos a hidrógeno de los anillos aromáticos se observan a 113.4, 114.7, 121.5, 126.5 y 136.8 ppm, mientras que los carbonos *ipso* se observan a 113.0, 132.2 y 132.5 ppm y los carbonos unidos a oxígeno a 158.2 y 159.1 ppm. Finalmente las señales correspondientes al fulereno (Véase expansión) se observan cerca de 30 señales entre 137.1 a 148.5 ppm.



**Figura 85.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del Fuleroide **313** en  $\text{CDCl}_3$ .

Con base en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  en donde se pueden observar dos señales para los grupos metoxilos y cuatro señales para los protones aromáticos, así como cerca de 32 señales para carbonos del fulereno en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , se puede llegar a la conclusión que el isómero obtenido es el fuleroide, en donde la formación del ciclopropano se da en un enlace 5-6.

El hecho de que el anillo de ciclopropano se forme en un enlace 6-5, provoca que uno de los anillos del difenilmetano quede encima de un anillo de 6 miembros del fulereno, mientras que el otro anillo quede encima de un anillo de 5 miembros del fulereno como se muestra en la figura 86. Esto trae como consecuencia que los protones del difenilmetano que se encuentran sobre el anillo de 6 miembros, el cual concentra toda la densidad electrónica de las dobles ligaduras, se encuentren más protegidos que los protones los que se encuentran sobre el anillo de 5 miembros, por esta razón, aunque los protones del difenilmetano son químicamente equivalentes, no lo son magnéticamente; esto se refleja en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el fuleroide **313** con la presencia de 2 señales para los protones del grupo metoxilo y cuatro señales para los protones de los aromáticos.

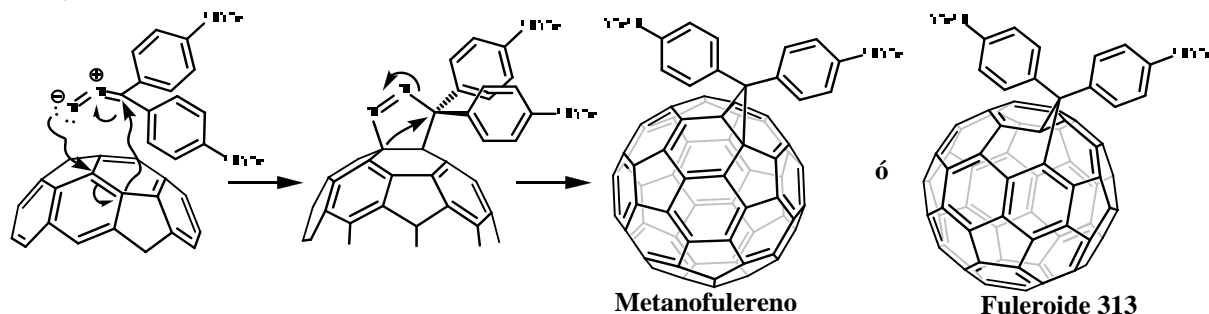


**Figura 86.** Modelos en 3D mostrando la formación del anillo de ciclopropano en el enlace 6-5 para el caso del fuleroide **313** y la simetría del fuleroide **313** que explica las 32 señales observadas en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .



De igual manera, las múltiples señales que se observaron en el espectro de RMN<sup>13</sup>C para el fullereno C<sub>60</sub>, son el resultado de la formación del anillo de ciclopropano en un enlace 6-5 (Figura 86). De esta manera la mitad de los carbonos del fullereno son carbonos equivalentes, por lo que se esperan 31 señales para los carbonos sp<sup>2</sup> del fullereno y una señal para los carbonos sp<sup>3</sup> del ciclopropano.

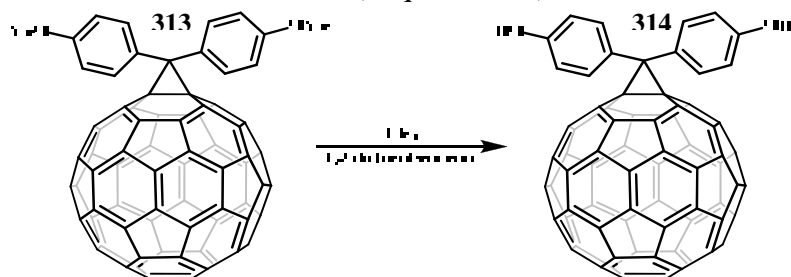
El mecanismo de reacción (Esquema 126) para la obtención del fuleroide comienza con la adición [3+2] del diazo al fullereno C<sub>60</sub> formando con esto la pirazolina (no aislada). Esta pirazolina rápidamente se descompone liberando nitrógeno para dar lugar a la formación de dos posibles isómeros, el metanofulfereno o el fuleroide.



Esquema 126. Mecanismo de reacción para la obtención del fuleroide 313.

#### 6.5.4. Obtención del Metanofulfereno desprotegido (314).

Después de la obtención del fuleroide protegido 313, se procedió a la desprotección de los metoxilo, para obtener así los correspondientes alcoholes, así, la desprotección del fuleroide 313, utilizando tribromuro de boro a 0°C, dio como resultado el fuleroide desprotegido 314 en forma de un sólido café y en rendimientos casi cuantitativos (Esquema 127).



Esquema 127. Obtención del metanofulfereno desprotegido 314.

Inicialmente, el compuesto 314 fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H. En el espectro para este compuesto (Figura 87), muestra solamente una señal a 3.41 ppm asignado a los protones de los grupos hidroxilos y solamente dos señales dobles (véase expansión) para los protones aromáticos con constantes de acoplamiento orto de 8.1 y 8.4 Hz.

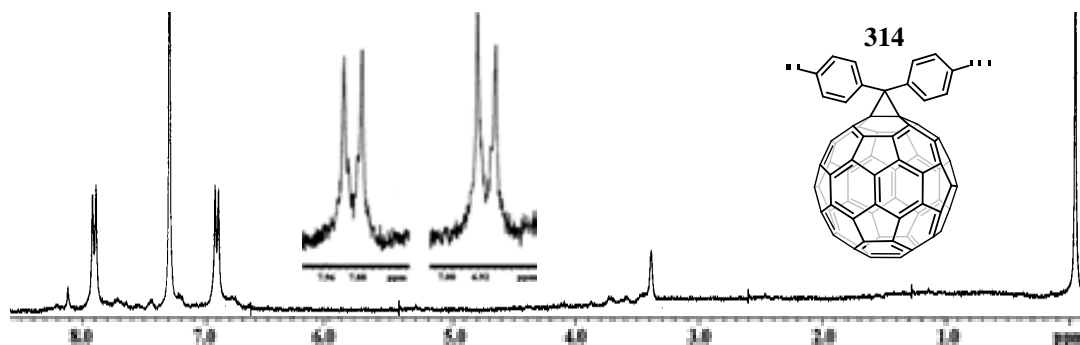


Figura 87. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del fuleroide desprotegido 314 en CDCl<sub>3</sub> + CD<sub>3</sub>OD.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 88a) se puede observar una señal a 59.9 ppm correspondiente al carbono puente del anillo de ciclopropano, las señales asignadas a los carbonos unidos a hidrógeno de los anillos aromáticos se observaron a 115.0 y 131.4 ppm mientras que los carbonos ipso y unidos a oxígeno se observaron a 130.3, y 115.6 ppm. Finalmente, para los carbonos del fullereno se observan solo 18 señales a 79.2, 127.1, 129.2, 129.9, 137.6, 140.2, 141.5, 141.7, 142.3, 142.4, 142.5, 143.3, 144.0, 144.1, 144.5, 144.6, 144.8, 148.1. La obtención de este compuesto se confirmó a través de la obtención de un ion molecular a 918 m/z en su espectro de masas (Figura 88b) el cual corresponde con la masa del fuleroide desprotegido **314**.

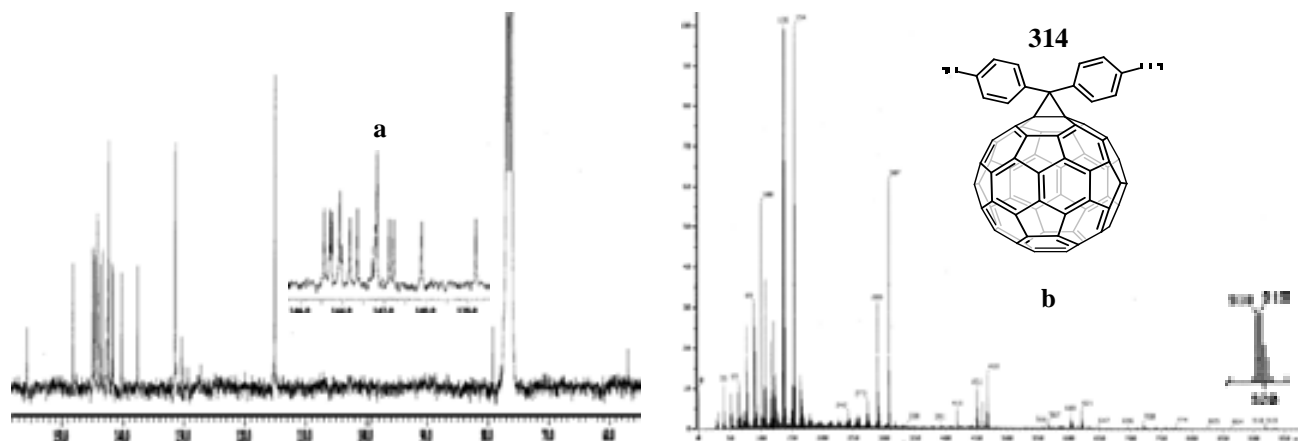


Figura 88. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$ (a) y Masas (b) del fuleroide desprotegido **314**.

Como se puede observar en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , existe una reducción en el número de señales tanto para los protones del difenilmetano como para los carbonos del fullereno, esto se debe a que ahora, el anillo de ciclopropano se encuentra formado en los enlaces 6-6, por lo que el fuleroide **313** a hacerlo reaccionar se convierte en el metanofuleroide desprotegido **314**.

Como el caso anterior, el hecho de que el anillo se encuentre localizado en un enlace 6-6 (Figura 89) coloca a los anillos aromáticos por encima de anillos de 6 miembros del fullereno, con lo cual hace que recuperen su equivalencia magnética y por lo tanto el número de señales disminuya en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  a una sola señal simple para los protones de los grupos hidroxilo y dos señales dobles para los protones de los anillos aromáticos.

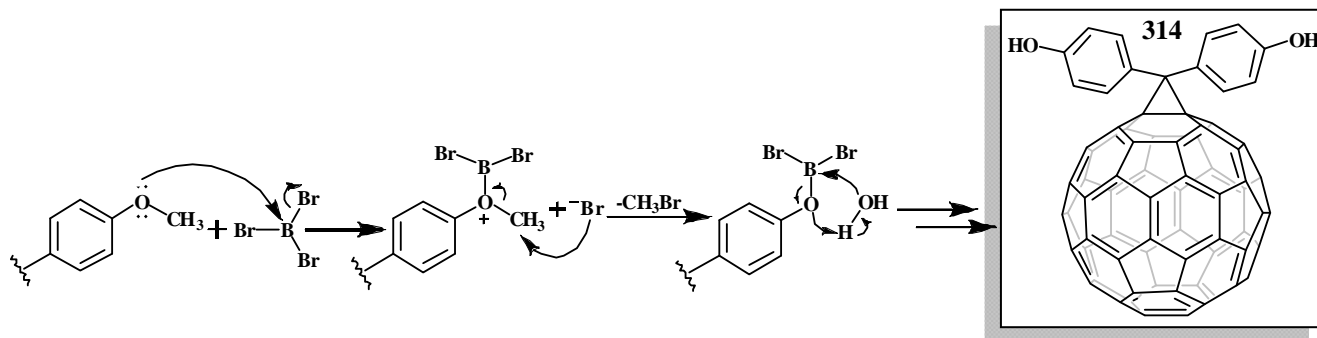


Figura 89. Espectro Modelos en 3D mostrando la formación del anillo de ciclopropano en el enlace 6-6 para el caso del metanofuleroide desprotegido **314** y la simetría del metanofuleroide **314** que explica las 18 señales observadas en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .

La reducción en el número de señales de carbono para el fullereno en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  puede explicarse a la alta simetría que alcanza el metanofuleroide (Figura 89), de tal forma que solo se observan 18 señales correspondientes a una señal para los carbonos que sostienen el anillo de

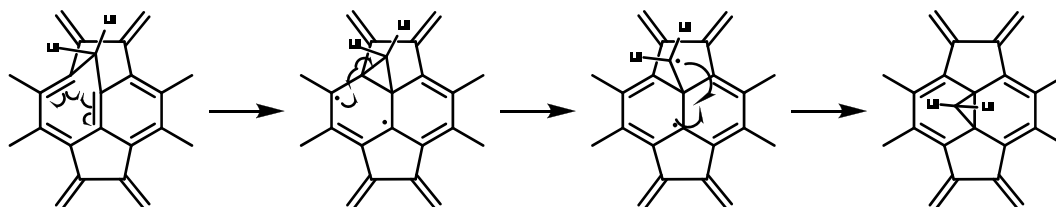
ciclopropano, una señal para los carbonos del fulereno posteriores a los carbonos del anillo de ciclopropano y 16 señales para carbonos restantes del fulereno.

El mecanismo para la desprotección de los grupos metoxilo para obtener el metanofulero desprotegido **314** se muestra en el esquema 128. El primer paso es la reacción entre el par de electrones libres del oxígeno y el tribromuro de boro para formar el intermediario boriloxinio. El ataque nucleofílico por parte del bromuro permite la recuperación del par de electrones libres del oxígeno y la liberación de bromuro de metilo. Finalmente, la adición de agua realiza desplaza al boril para dar lugar al metanofulero desprotegido **314** y la eliminación de dibromohidroxi borano el cual se descompone hasta el hidróxido de boro.



**Esquema 128.** Mecanismo de reacción para la obtención del metanofulero desprotegido **314**.

Por otra parte la conversión del isómero [6-5] abierto, fuleroide **313**, al isómero [6,6] cerrado, metanofulero **314**, se lleva a cabo por un rearrreglo de tipo di- $\pi$ -metano,<sup>172</sup> el cual es inducido por luz, (Esquema 129) el cual involucra la formación de un biradical para dar lugar al isómero [6-5] cerrado, el cual rápidamente provoca la ruptura del anillo de ciclopropano y provoca un radical en el carbono puente, el cual reacciona con el otro radical para formar nuevamente el anillo de ciclopropano sobre el enlace 6,6.



**Esquema 129.** Mecanismo de reacción para la conversión del isómero [6,5] abierto, fuleroide **313**, al isómero [6,6] cerrado, metanofulero desprotegido **314**.

Con base en los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para los compuestos **313** y **314**, se puede concluir que en la reacción para la obtención del fuleroide **313** dio como resultado el isómero [6,5]-abierto denominado fuleroide esto se comprueba con la obtención de 32 señales para el fulereno, sin embargo la desprotección del fuleroide **313** conlleva a la obtención del metanofulero **314** con una isomería [6,6]-cerrado, esto se confirmó con la obtención en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , de solo 16 señales para el fulereno.

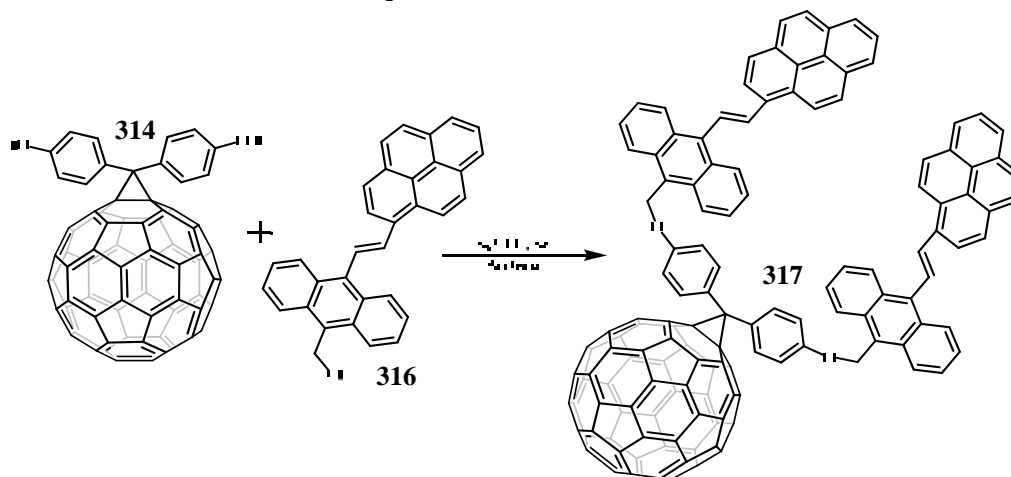
## 6.6. Obtención De Los Sistemas Donador-Puente-Aceptor.

Una vez obtenidos y caracterizados tanto los sistemas donador-puente y el sistema aceptor, se procedió al ensamble para obtener así los sistemas donador-puente-aceptor.

## 6.6.1. Obtención de los sistemas donador-puente tipo OAFV-Aceptor.

## 6.6.1.1. Obtención del sistema donador-puente OAFV de primera generación-aceptor (317).

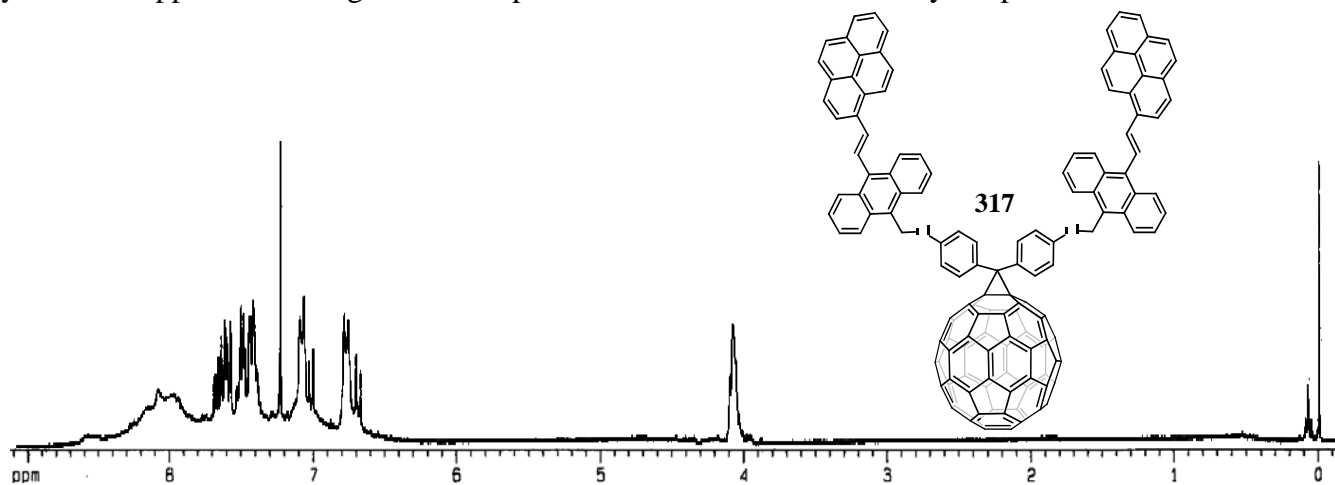
Una vez activado el sistema donador-puente tipo OAFV de primera generación **316**, se procedió a acoplarlo con el metanofulereo desprotegido **314** a través de una reacción de Williamson utilizando  $K_2CO_3$  como base e ioduro de potasio como catalizador. Así, el producto fue obtenido como un aceite color café y un rendimiento del 38% (Esquema 130).



**Esquema 130.** Ruta de síntesis para la obtención del sistema donador-puente OAFV de primera generación-Aceptor **317**.

En el espectro de RMN  $^1H$  (Figura 90) para el sistema donador-puente OAFV 1G-aceptor **317**, se puede observar a 4.10 ppm un silgulete correspondiente a los protones de los metileno unidos a oxígeno, dos señales dobles a 6.71 y 7.04 ppm con constantes de acoplamiento orto de 9 Hz fueron asignadas a los protones bencílicos.

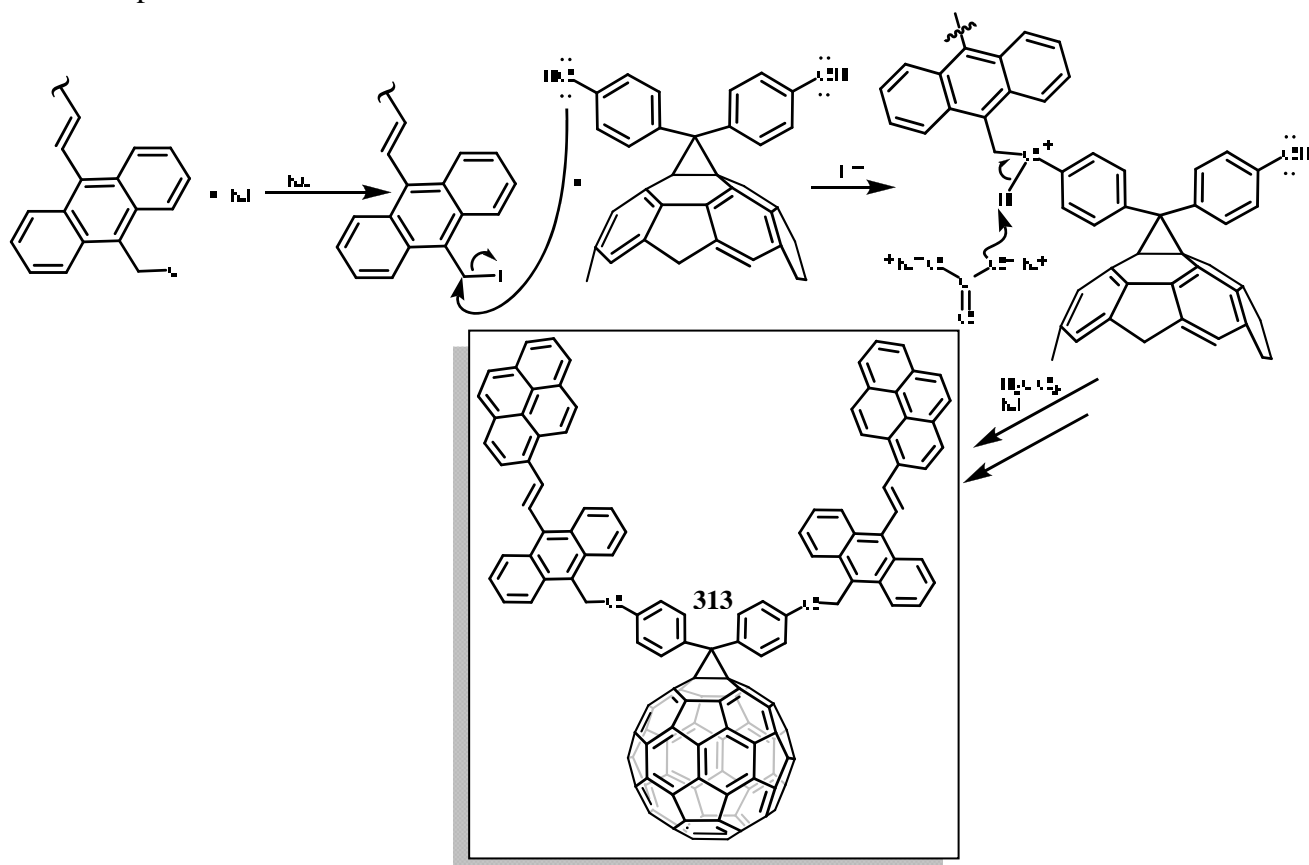
Los protones de las dobles ligaduras se observaron como señales dobles a 7.47 y 7.70 ppm, la obtención de constantes de acoplamiento de 15.9 Hz confirma la isomería *trans* de las dobles ligaduras. Los protones asignados a las dobles ligaduras, se observan como dos señales dobles a 7.47 y 7.70 ppm, la obtención de constantes de acoplamiento de 15.9 Hz confirma la isomería *trans*. Las señales correspondientes a los protones aromáticos de los antracenos de las posiciones 1,8 y 4,5 se observaron como señales dobles a 7.48 y 7.54 ppm. Finalmente una serie de señales múltiples y anchas a 7.52, 7.63 y 7.96-8.11 ppm fueron asignadas a los protones restantes del antraceno y del pireno.



**Figura 90.** Espectro de RMN  $^1H$  del sistema donador-puente OAFV 1G-Aceptor **317** en  $CDCl_3$ .

La obtención del sistema donador-puente OAFV 1G-Aceptor **317** fue confirmada con la obtención de un ion molecular a 1751 m/z en su espectro de masas (Figura 90), este ión corresponde con la masa del compuesto **317**. Otros iones que se pudieron asignar es a 1334 m/z el cual corresponde a la masa del compuesto **317** menos la pérdida de uno de los 10-pirenvilén-9-metil-antraceno mientras que a 916 m/z se observa un ion molecular correspondiente al biradical del metanofulereo.

El mecanismo para la reacción de Williamson (Esquema 131), la cual se utilizó para la obtención del sistema donador-puente OAFV 1G-aceptor, comienza con la catálisis que realiza el ioduro de potasio, el cual intercambia el cloro por yodo, el cual es mejor grupo saliente, precipitándose cloruro de potasio.

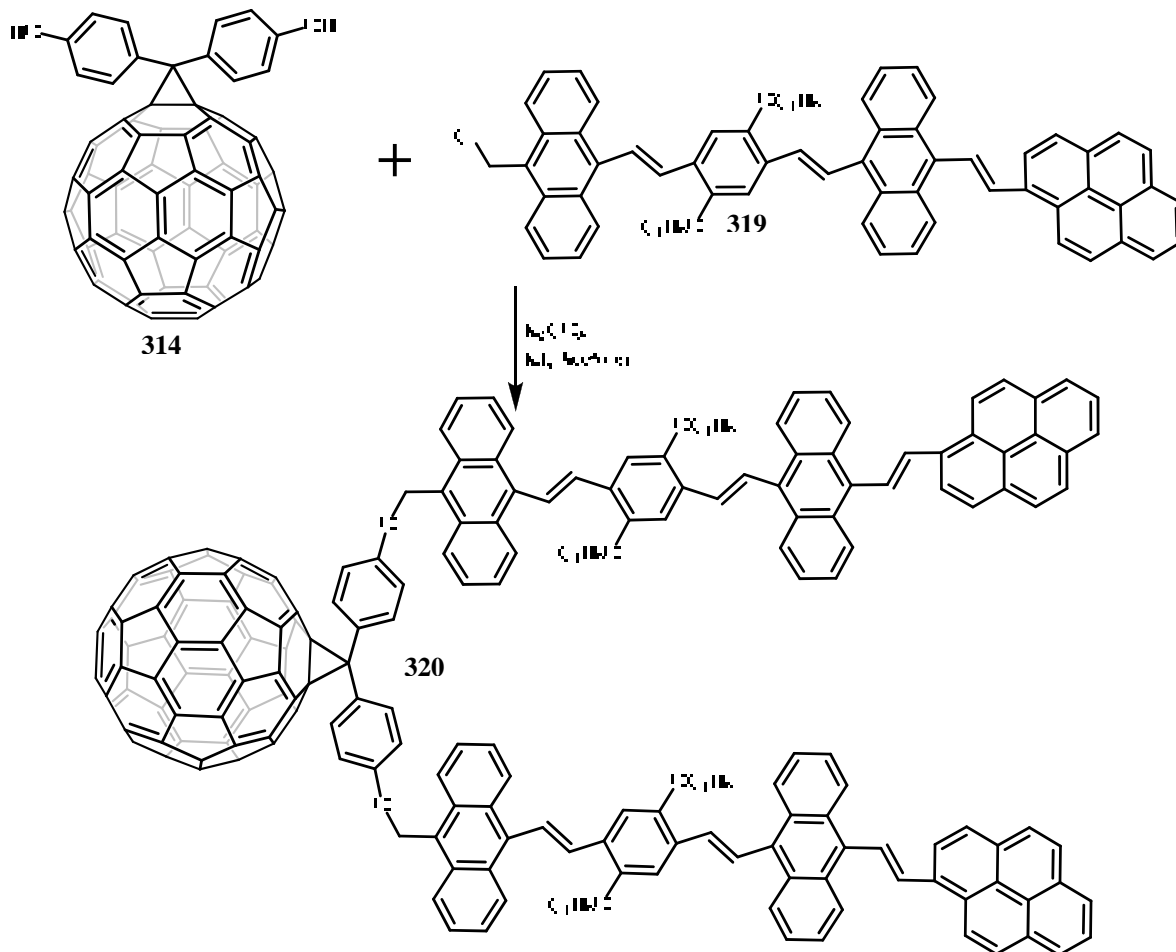


**Esquema 131.** Mecanismo de la reacción de Williamson, utilizada para la obtención del sistema donador-puente OAFV 1G-Aceptor **317**.

Después del paso catalítico, el yoduro formado es atacado nucleofílicamente por el par de electrones libres del grupo hidroxilo del metanofulereo, eliminándose el yodo en forma de yoduro. La abstracción del protón por parte del carbonato, provoca que el oxígeno recupere su par de electrones y de lugar a la formación del éter, la repetición de este mecanismo una segunda vez, da lugar a la formación del sistema donador-puente OAFV 1G-aceptor.

#### 6.6.1.2. Obtención del sistema donador-puente OAFV segunda generación-aceptor (**320**).

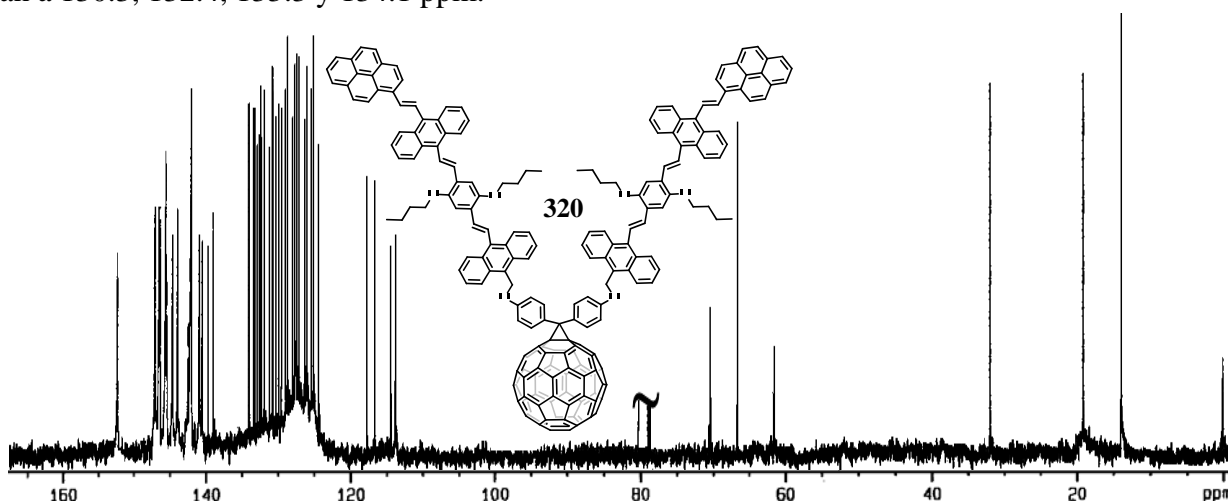
Después de la activación, a través de la cloración del sistema donador-puente OAFV 2G **319**, se procedió al ensamble del sistema donador-puente OAFV 2G-aceptor; haciendo reaccionar el compuesto **319** con el metanofulereo desprotegido **314** bajo las mismas condiciones de la reacción de Williamson utilizadas anteriormente. El sistema donador-puente OAFV 2G **320** se obtuvo como aceite color café con rendimientos aceptables del 67% (Esquema 132).



**Esquema 132.** Obtención del sistema donador-puente OAFV de segunda generación-aceptor **320**.

El compuesto **320** inicialmente se caracterizó por RMN <sup>13</sup>C (Figura 91); en su espectro, se pueden observar las señales asignadas a los carbonos de las cadenas alifáticas a 14.0 ppm el metilo, 19.1 y 31.8 ppm los metilenos y a 68.1 y 70.2 ppm los metilenos unidos a oxígeno.

Los carbonos unidos a protones aromáticos tanto del antraceno como del pireno se observan a 113.9, 114.5, 122.3, 123.5, 124.4, 125.1, 126.7, 127.5 y 131.4 ppm, mientras que los carbonos cuaternarios se observan a 126.1, 126.4, 128.7, 130.0, 131.5, 131.7 y 131.9 ppm y los carbonos *ipso*s se observan a 130.3, 132.4, 133.3 y 134.1 ppm.



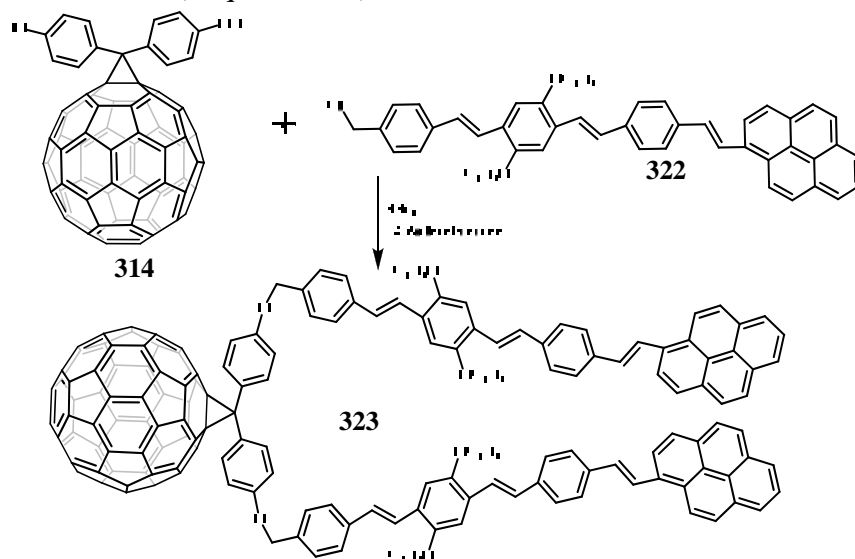
**Figura 91.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C del sistema donador-puente OAFV 2G-aceptor **320** en CDCl<sub>3</sub>.

Las señales correspondientes a los carbonos vinílicos se observaron a 125.3, 126.0, 126.6, 127.2 y 127.7 ppm. Las señales del fullereno C<sub>60</sub> se observan 18 señales de las cuales se observan a 61.6 ppm el carbono del ciclopropano, a 79.2 ppm los carbonos que forman el anillo de ciclopropano, mientras que a 127.1, 128.5, 130.8, 139.0, 139.7, 141.8, 141.9, 142.1, 142.7, 142.8, 143.3, 144.2, 144.3, 144.5, 144.7, 144.9 y 148.7 se observan las señales de los carbonos restantes del fullereno C<sub>60</sub>. Finalmente un señal a 152.5 ppm se observó una señal asignada a los carbonos unidos a oxígeno. En el espectro de IR, se pueden observar 4 bandas a 524, 580, 1179 y 1437 cm<sup>-1</sup>; las cuales se asignaron a los estiramientos vibracionales del fullereno C<sub>60</sub>. Otra banda que se puede asignar es la que aparece a 2922 cm<sup>-1</sup>; correspondiente a los estiramientos simétricos correspondientes a los enlaces C-H de los grupos antracenosos.

## 6.6.2. Obtención de los sistemas donador-puente tipo OPV-Aceptor.

### 6.6.2.1. Obtención del sistema donador-puente OPV primera generación-aceptor (323).

La síntesis del sistema **323** se llevó a cabo utilizando las mismas condiciones de la reacción de Williamson. Así, el sistema donador-puente OPV 2G-aceptor **323** se obtuvo como un aceite color café con un rendimiento del 78% (Esquema 133).



Esquema 133. Obtención del sistema donador-puente OPV segunda generación-aceptor **323**.

La primera caracterización del compuesto **323** se realizó por RMN <sup>13</sup>C (Figura 92) en donde se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos metilos, metileno y metilenos unidos a oxígeno de las cadenas alifáticas a 13.8, 19.4, 31.6 y 71.9 ppm. Una señal a 69.0 ppm se asignó a los carbonos metilenos unidos a oxígeno del metanofullereno mientras que el carbono puente del anillo de ciclopropano se observó a 52.5 ppm.

Las señales de los carbonos aromáticos unidos a hidrógeno de los grupos bencilo y pireno, se observaron a 110.5, 114.3, 122.9, 123.5, 125.0, 125.1, 125.9, 126.3 y 126.8 ppm; mientras que los carbonos cuaternarios del pireno se observan a 128.7, 129.7 y 131.5 ppm; y los carbonos *ipso* se observan a 130.8, 131.5 y 131.9. Las señales de los carbonos aromáticos unidos a oxígeno tanto del puente como del metanofullereno se observaron a 151.0 y 155.3 ppm. Las señales asignadas a los carbonos de las dobles ligaduras se observaron a 124.5, 127.0, 127.4 y 128.3 ppm. Finalmente, la presencia del fullereno C<sub>60</sub> y de la obtención de su isómero 6-6 cerrado se confirmó por la presencia de

una señal en la región de los carbonos  $sp^3$  a 68.3 ppm, asignada a los carbonos que forman el anillo de ciclopropano, y 16 señales en la región de los carbonos aromáticos  $sp^2$  las cuales son 129.0, 129.9, 132.2, 137.1, 140.4, 141.7, 141.8, 142.5, 142.6, 143.2, 144.0, 144.2, 144.7, 144.8, 144.9 y 148.3 ppm.

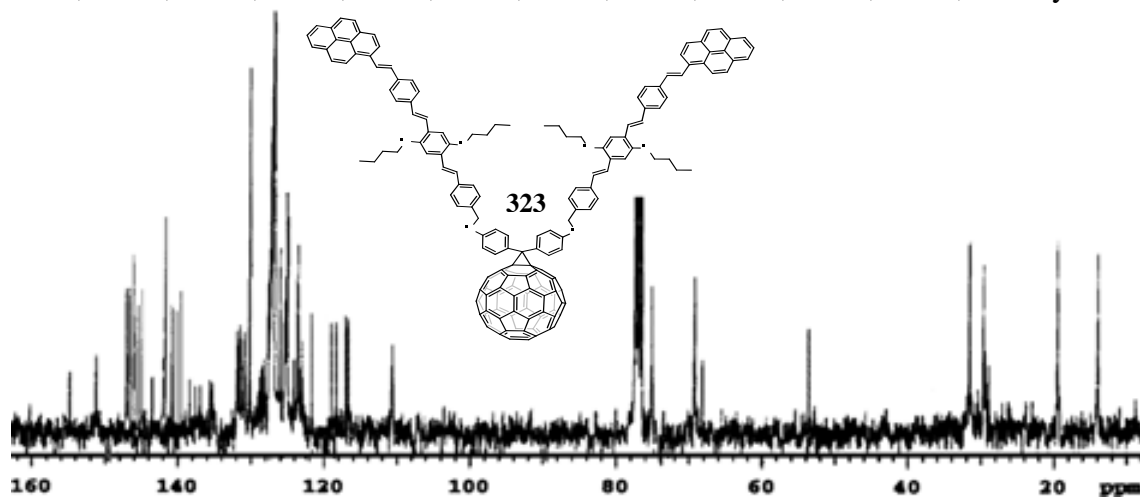
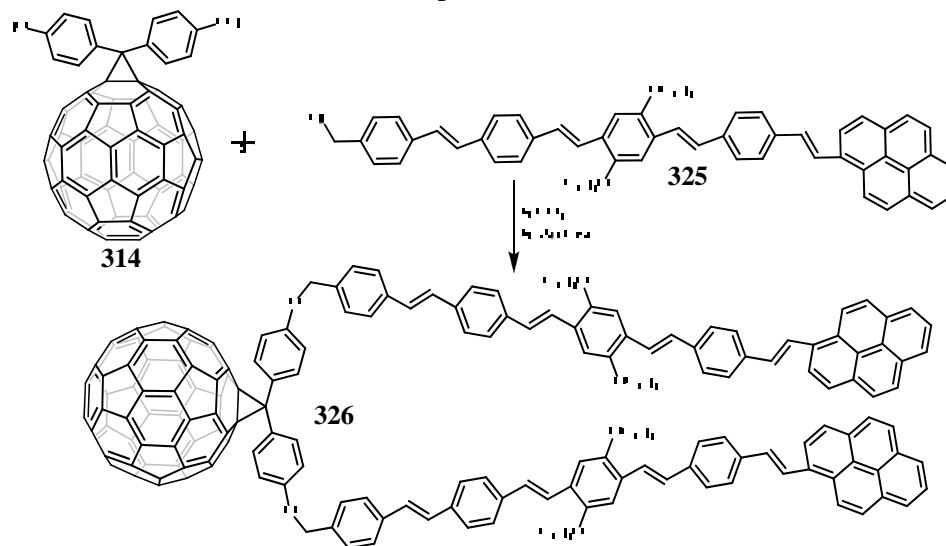


Figura 92. Espectro de RMN  $^{13}C$  del sistema donador-puente OPV 2G-Aceptor **323** en  $CDCl_3$ .

La confirmación de la obtención del sistema donador-puente OPV 2G-aceptor **323**, se realizó por infrarrojo en donde la ausencia de la banda característica de los grupos hidroxilo del metanofulereo indicó que se llevó a cabo la completa sustitución de los grupos hidroxilo, además una banda de intensidad media a  $7.74\text{ cm}^{-1}$  se asignó a los estiramientos del enlace C-Cl.

#### 6.6.2.2. Obtención del sistema donador-puente OPV tercera generación-aceptor (**326**).

Una vez obtenido y caracterizado el compuesto **325**, se procedió al acoplamiento con el metanofulereo desprotegido **314**, y bajo las condiciones de la reacción de Williamson, para obtener de esta manera el sistema donador-puente OPV 3G-aceptor **326**, en forma de un aceite color café y con un rendimiento del 78% (Esquema 134). Inicialmente, el sistema donador-puente OPV 3G-aceptor **326**, fue caracterizado por RMN  $^{13}C$ , en donde en el espectro obtenido (Figura 93) se puede observar a 14.0, 19.2 31.9 y 68.1 ppm las señales correspondientes a los metilos, metileno y metileno unidos a oxígeno de la cadena alifática, mientras que una señal a 68.8 ppm asignada a los carbonos de metileno unidos a oxígeno, confirmó la unión del sistema donador-puente al metanofulereo.



Esquema 134. Obtención del sistema donador-puente OPV tercera generación-aceptor **326**.



## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Las señales para los carbonos aromáticos unidos a hidrógeno de los fenilos y del pireno se observaron a 110.5, 114.3, 120.3, 122.9, 123.5, 124.4, 125.0, 125.1, 125.9, 126.3 y 126.8 ppm, mientras que las señales de los carbonos cuaternarios del pireno se observaron a 128.7, 128.9 y 130.0 ppm y todos los carbonos *ipso* se observaron a 130.8, 131.5, 131.9, 136.8 y 137.6 ppm. Finalmente, dos señales a 151.0 y 153.3 ppm se asignaron a los carbonos aromáticos unidos a oxígeno. La presencia de las dobles ligaduras se confirmó con la obtención de cuatro señales a 124.4, 127.0, 127.4 y 128.3 ppm.

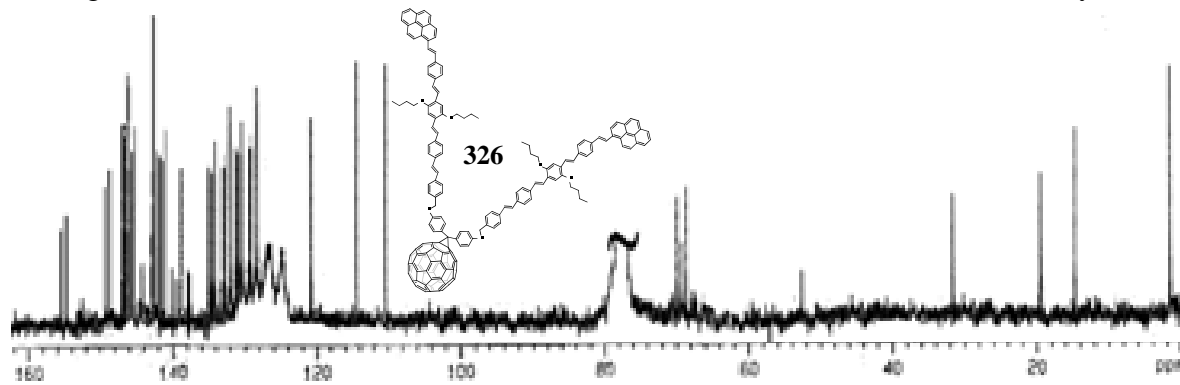


Figura 93. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del sistema donador-puente OPV 3G-aceptor **326** en  $\text{CDCl}_3$ .

La formación del anillo de ciclopropano se confirmó con presencia de una señal a 52.5 ppm, mientras que a 68.3 ppm se observó la señal correspondientes a los carbonos  $\text{sp}^3$  del fullereno, mientras que en la región de los carbonos  $\text{sp}^2$  se observaron un total de 16 señales a 129.0, 129.9, 132.2, 137.1, 140.4, 141.7, 141.8, 142.5, 142.6, 143.2, 144.0, 144.2, 144.7, 144.8, 148.3 y 148.9 ppm asignadas a los carbonos restantes del fuereno. La obtención del sistema donador-puente OPV 3G-aceptor se confirmó por RMN  $^1\text{H}$  en donde las señales más importantes son las siguientes: cuatro señales múltiples a 0.95, 1.57, 1.72 y 4.12 ppm asignados a los protones de las cadenas alifáticas. Una señal simple a 4.60 ppm se asignó a los protones de los metilenos unidos a oxígeno de la unión donador-puente con el aceptor, mientras que los protones de los anillos aromáticos del metanofullereno se observaron como dos señales dobles a 6.69 y 7.51 ppm con constantes de acoplamiento *orto* de 8.1 y 9.0 Hz. La presencia de las dobles ligaduras con una isomería *trans* se confirmó con la obtención de 7.19, 7.22, 7.32 y 7.57 ppm con constantes de acoplamiento de 16.3 y 16.5 Hz.

## 6.7. Propiedades Opto-Electrónicas.

Las propiedades opto-electrónicas están estrechamente relacionadas con la estructura de la molécula. A nivel nanométrico cualquier cambio de la estructura de la molécula lleva consigo cambios significativos en sus propiedades. En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de sistemas donador-puente-aceptor compuestos por pireno como molécula donadora, dos puentes tipo OPV de segunda y tercera generación y dos puentes tipo OAFV de primera y segunda generación y como molécula aceptora el metano fullereno. Así uno de los objetivos planteados es determinar la relación que existe entre la estructura de las moléculas previamente sintetizadas y sus propiedades foto-químicas, como lo es la respuesta entre la absorción y la emisión de luz al ser excitados a una longitud de onda determinada, para ello, es que en el presente proyecto de investigación se realizó la caracterización óptica de los compuestos obtenidos.

### 6.7.1. Espectroscopia de UV-Vis de los sistemas OPV.

Para el caso de los puentes de OPV, se pudo caracterizar más que el puente tipo OPV 2G, debido a que la metodología utilizada no permite la obtención del puente tipo OPV de tercera generación. Así, en el espectro de ultravioleta obtenido para el compuesto **298** (Figura 97) se pueden apreciar de una manera más clara las tres bandas características de los sistemas conjugados, así a 428 nm se observa la banda secundaria asignada a las transiciones  $\pi-\pi^*$  del sistema OPV, a 346 nm se observa la banda primaria, mientras que la segunda banda primaria se observa a 255 nm.

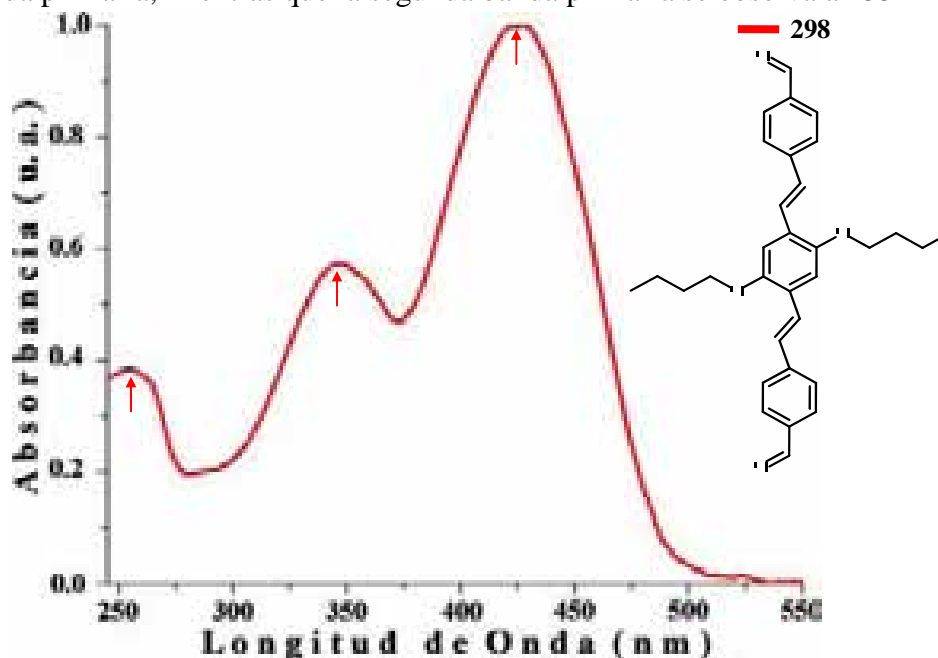
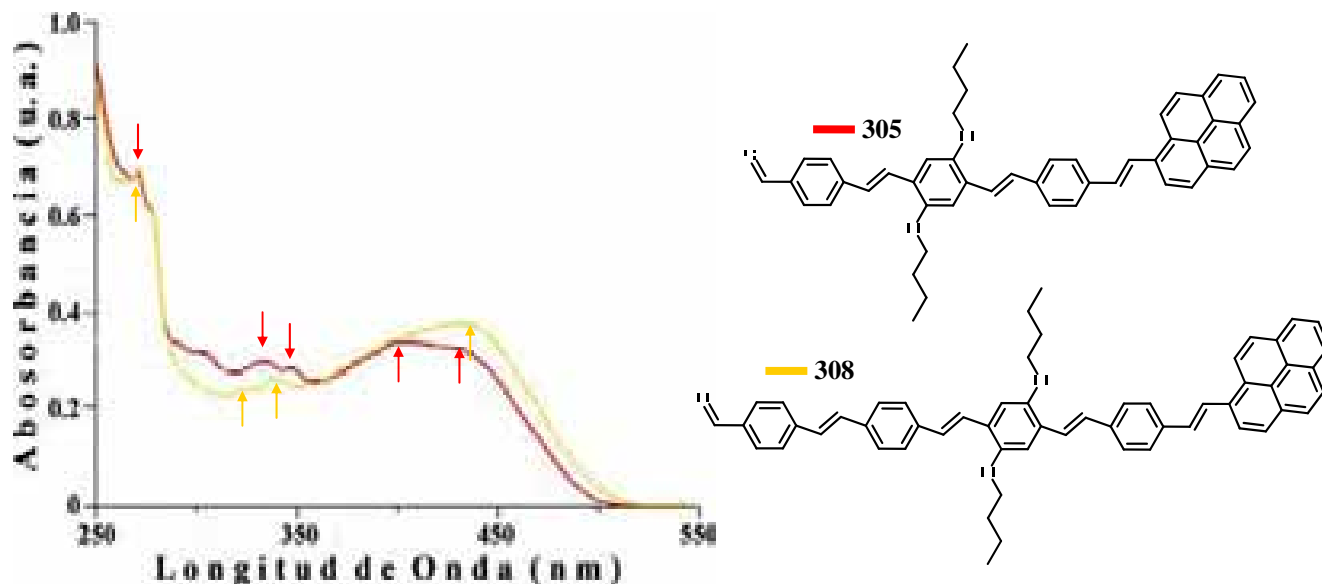


Figura 97. Espectro normalizado de absorción en cloroformo del puente tipo OPV de segunda generación **298**.

La introducción de grupo donador de electrones, conlleva a cambios significativos en los espectros de absorción (Figura 98) de los compuestos **305** y **308**. Así, para ambos compuestos se puede observar una banda de absorción muy ancha; que se encuentra en la región visible del espectro y que tiene como máximos a 425 nm (con un ligero hombro a 400 nm) para el compuesto **305** y 431 nm para el compuesto **308**, esta banda puede ser asignada, al fragmento de OPV de acuerdo con el espectro de absorción del dialdehído **298**, el cual tiene un máximo en 428 nm, así como los que se han encontrado para triadas pireno-OPV-bipiridina.<sup>173</sup>



**Figura 98.** Espectros normalizados de absorción en cloroformo del sistema donado-puente tipo OPV de segunda generación **305** y el sistema donador-puente de tipo OPV de tercera generación **306**.

También, es posible observar que las longitudes de onda para los máximos de absorción de estas bandas se encuentran ligeramente desplazadas hacia el rojo conforme aumenta el número de fragmentos estirilo en el OPV. Este efecto batocrómico que experimentan las bandas es una consecuencia directa del aumento en la conjugación del sistema.

En la región ultravioleta del espectro, se pueden observar tres picos a 347, 333 y 305 nm (visible) para el compuesto **305**, mientras que para el compuesto **308** se observan a 337, 320 y 305 nm (poco visible), seguido por tres picos de alta energía a 271 y 264 nm; estas dos últimas coinciden muy bien con las bandas de absorción del pireno. Como se puede observar, los espectros de absorción de los compuestos **305** y **308** presentan marcadas diferencias con los espectros de los cromóforos precursores, esto puede ser atribuido a una fuerte interacción electrónica entre los componentes de los sistemas **305** y **308** en el estado basal.

Para determinar la posibilidad de la formación de posibles agregados, excímeros o rotamerismo promovido por la introducción del pireno en los sistemas **305** y **308**, se obtuvieron diferentes espectros de absorción a diferentes concentraciones. En general, se encontró que los espectros de UV-Vis obtenidos presentaban cambios importantes conforme la concentración de los compuestos **305** y **308**. Así, para el caso del compuesto **305** (véase espectros en la figura 99), se puede observar una disminución tanto de la longitud de onda del máximo como en la relación entre la absorción del fragmento OPV (A402), y la banda de absorción del pireno (A271).

Así, la solución más concentrada presenta una absorción con un máximo en 402 nm y un ligero hombro en 430 nm con una la relación (A402)/(A271) da un valor de 1.33. Después de la dilución, este máximo es desplazado hipsocrómicamente a 400 nm y se vuelve menos pronunciada, mientras que el hombro que aparecía a 430 nm se desplaza a 425 nm y se convierte en la absorción principal, también la relación (A402)/(A271) decrece con la dilución hasta un valor de 0.36 para la solución menos concentrada, esto sugiere que a altas concentraciones se presenta la formación de agregados intermoleculares en estos sistemas.

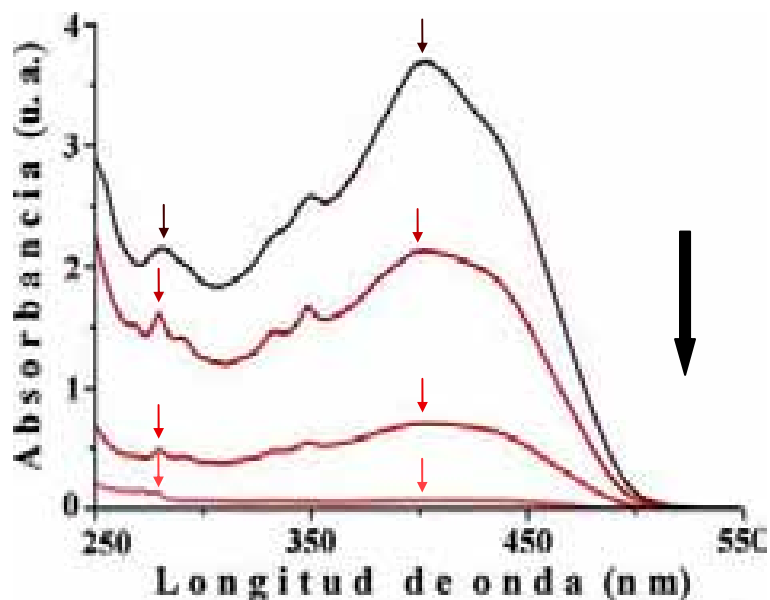


Figura 99. Espectros de absorción en cloroformo del sistema pireno-OPV de segunda generación **305** a diferentes concentraciones, la flecha en negro indica la disminución de la concentración.

La introducción de sistema aceptor de electrones constituido por el fullereno, conlleva a la obtención de los espectros de absorción mostrados en la figura 100.

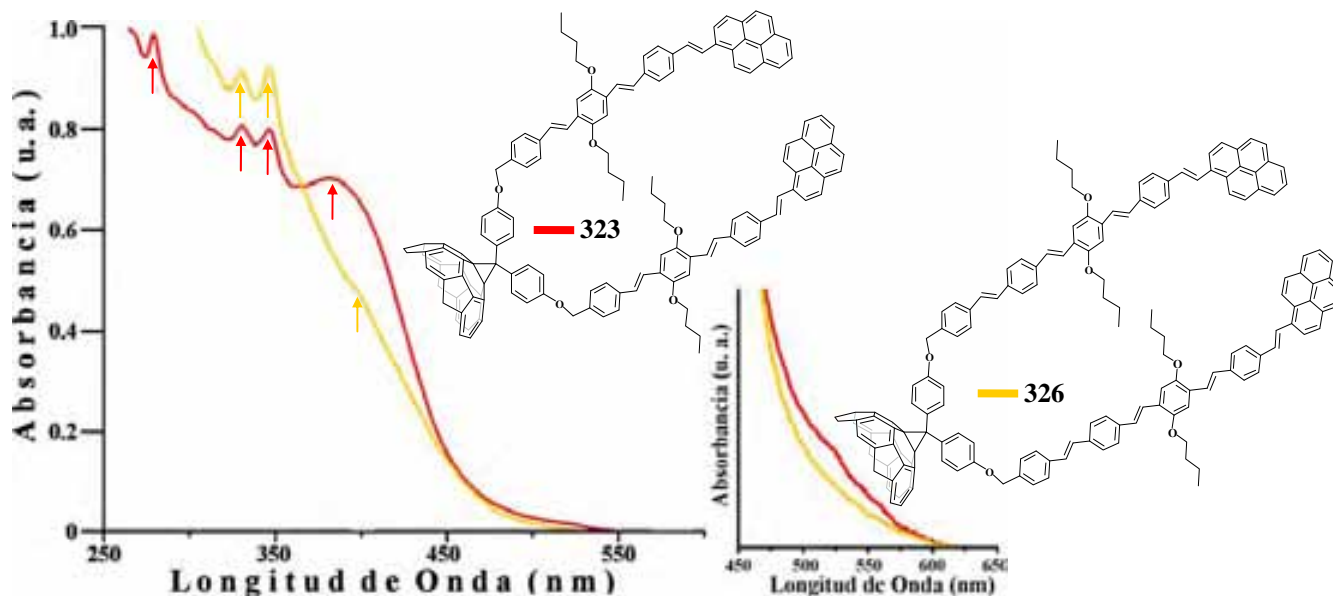


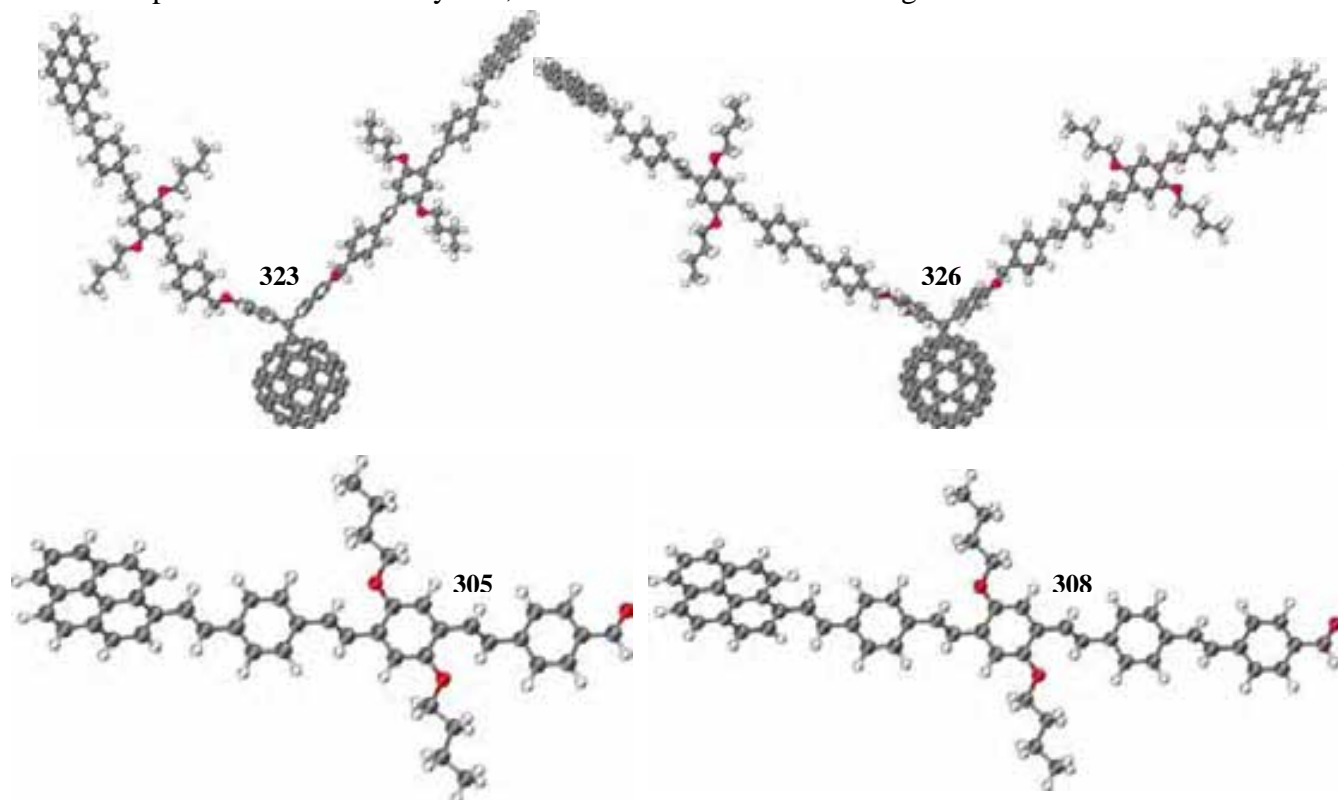
Figura 100. Espectros normalizados de absorción en cloroformo del sistema donador-puente tipo OPV de segunda generación-aceptor **323** y el sistema donador-puente de tipo OPV de tercera generación-aceptor **326**.

En estos espectros de UV-Vis obtenidos para los compuestos **323** y **326**, se pueden observar una serie de bandas a 279, 330 y 347 nm para el compuesto **323**, y en 271 (no muy evidente), 339, y 345 nm para el compuesto **326**, las cuales pueden ser asignadas a absorciones del pireno dada la comparación con los espectros de absorción UV-Vis para los compuestos **305** y **308**. Las bandas que aparecen en la región visible y que fueron asignadas a las transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$  del sistema OPV, se observan con poca resolución en relación con las bandas de absorción que se observaron para los respectivos precursores **305** y **308**. Así, para el compuesto **323** esta banda se observa con un máximo centrado en 383 nm y se encuentra con un marcado desplazamiento hacia el azul cercano a los 22 nm comparado con el compuesto **305**, de igual forma para el compuesto **326**, esta banda aparece solo como

un ligero hombro el cual se encuentra desplazado aproximadamente 30 nm con respecto al compuesto **308**. La bandas de absorción asignadas al fullereno  $C_{60}$ , no pudieron ser distinguidas debido al traslape con las bandas de absorción asociadas al fragmento pireno, sin embargo una ampliación de la zona comprendida entre 450-600 (Véase expansión en la figura 100) reveló la presencia de pequeñas bandas de absorción las cuales fueron asignadas a la presencia del fullereno  $C_{60}$ . Así, en términos generales, las diferencias en los espectros de absorción de los compuestos **323** y **326** con respecto a sus precursores **305** y **308**, así como del fullereno  $C_{60}$ , pueden ser atribuidas a importantes interacciones

Así, en el espectro de absorción para el sistema donador-puente OPV de segunda generación **323** muestra cuatro bandas de absorción a 278, 330, 346, 385 nm asignadas a las transiciones del fragmento pireno, mientras que la banda a 385 nm se asignó del puente de OPV. En este espectro se pudieron observar pequeñas bandas de absorción a 512 y 532 nm (Véase ampliación insertada) las cuales fueron asignadas al fragmento aceptor de fullereno, estas bandas demuestran una probable interacción muy débil del donador-puente con el fullereno en el estado basal.<sup>174</sup> sin embargo, no se descarta la posibilidad de que la presencia del grupo metileno que sirve de unión entre el sistema donador-OPV y el sistema aceptor de fullereno pudiera permitir un cierto grado de rotamerismo como el reportado para otros derivados fullereno-OPV.<sup>173a</sup>

La formación de agregados queda descartada ya que no se observaron cambios en los espectros de absorción de Uv-Vis; ni en las propiedades ópticas de los sistemas pireno-OPV-fullereno cuando se disminuyó la concentración de los compuestos **323** y **326**, esto es consistente con el hecho de que la introducción del fullereno provoca que los fragmentos pireno-OPV se mantengan separados y no permita su agregación, esto puede ser visualizado mejor con las conformaciones de mínima energía, calculadas para los sistemas **323** y **326**, las cuales se muestran en la figura 101.

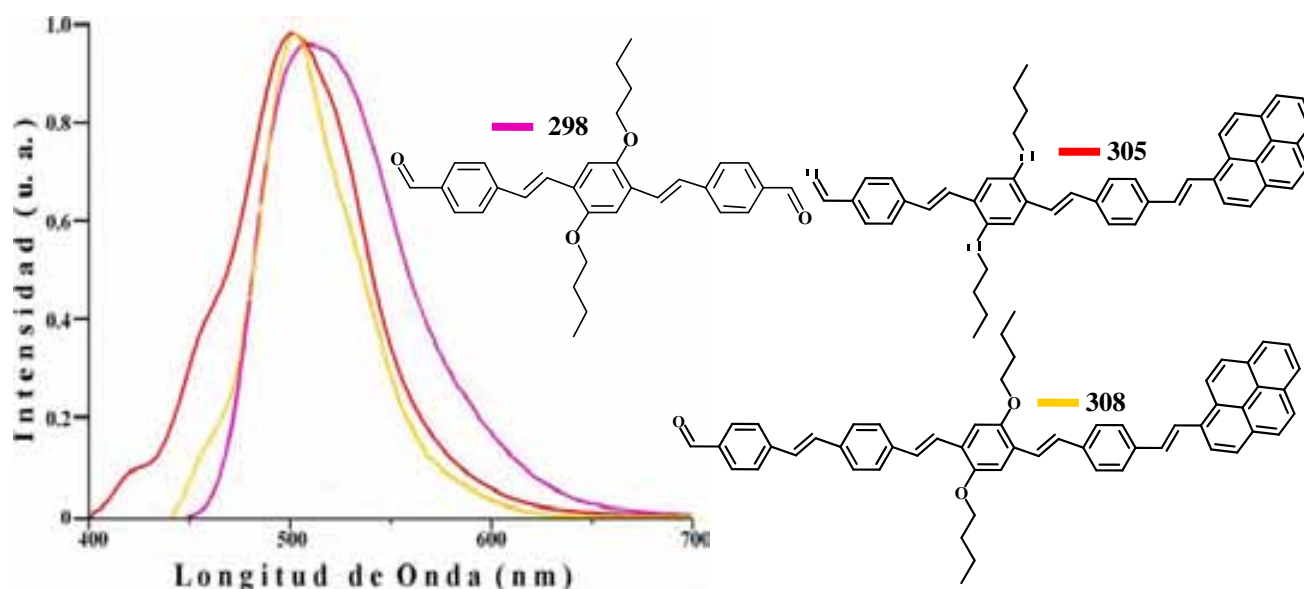


**Figura 101.** Conformaciones de mínima energía de los sistemas pireno-OPV-Fulereno **323** y **326**. Y sus respectivos precursores los sistemas pireno-OPV **305** y **308**.

Al considerar las absorptividades molares a 380 nm (correspondientes a la longitud de onda de excitación del OPV), se puede observar que se tiene un efecto antena de  $30321 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  para el compuesto **323** y de  $4345 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  para el compuesto **326**. Comparado con el PCBM, el cual tiene un coeficiente de absorptividad molar a 380 nm en cloroformo de  $417 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , es evidente que la introducción del sistema pireno-OPV conllevan a un incremento en la cantidad de luz colectada.<sup>176</sup>

### 6.7.2. Espectroscopia de fluorescencia de los sistemas OPV.

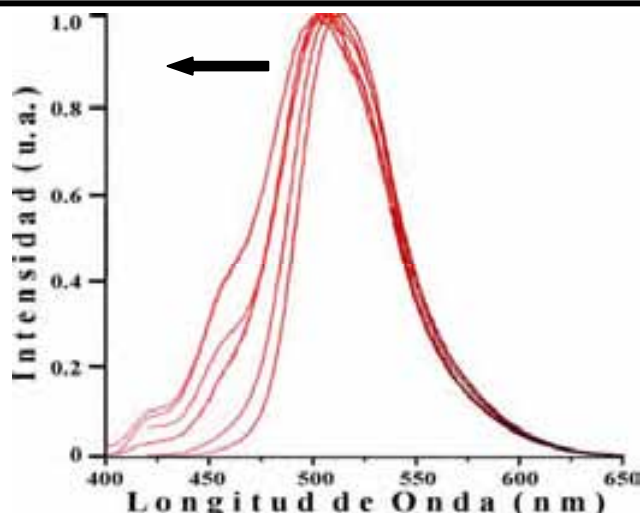
Como se puede observar en los espectros de UV-Vis, los compuestos **298**, **305** y **308** presentan fuertes absorciones en la región visible a 428, 425 y 431 nm respectivamente las cuales fueron atribuidas al fragmento OPV. Con base en esto, se realizó la excitación de estos compuestos 10 nm por debajo del máximo de absorción, para obtener así los espectros de emisión los cuales se presentan en la figura 102.



**Figura 102.** Espectros normalizados de emisión en cloroformo del puente OPV **298** ( $\lambda_{\text{exc}}=418 \text{ nm}$ ), del sistema donador-puente tipo OPV de segunda generación **305** ( $\lambda_{\text{exc}}=415 \text{ nm}$ ) y el sistema donador-puente de tipo OPV de tercera generación **308** ( $\lambda_{\text{exc}}=421 \text{ nm}$ ). Todos los espectros fueron adquiridos de soluciones con una densidad óptica menor a 0.1.

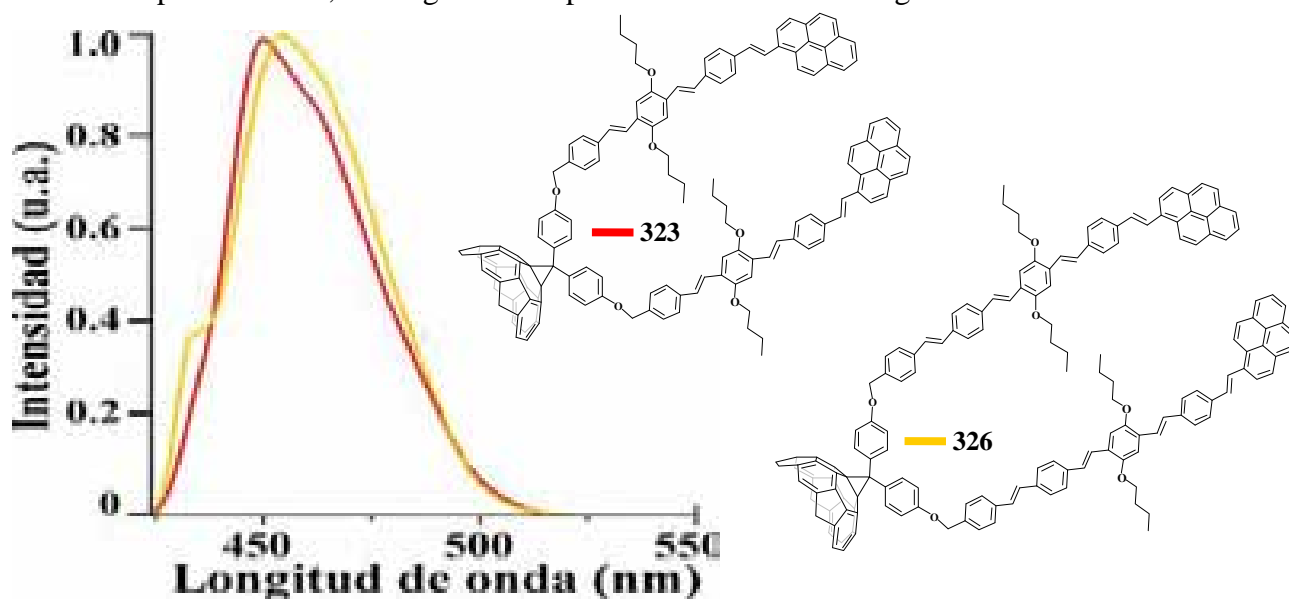
Los espectros de emisión de fluorescencia para los sistemas **305** y **308** en cloroformo, obtenidos por la excitación del fragmento OPV, muestran una banda de emisión centrada casi a la misma longitud de onda, pero ligeramente desplazadas hacia el azul con respecto a la banda de emisión del compuesto **298**. No obstante, el espectro del compuesto **305** es mucho más ancho que la del espectro del compuesto **308** y presenta una serie de hombros alrededor de los 420 y 455 nm. Estos hombros pudieran sugerir la formación de aglomerados, esto se comprobó con la obtención de espectros de emisión a diferentes concentraciones.

Así, para el compuesto **305**, en los espectros de emisión obtenidos (Figura 103) se puede apreciar un desplazamiento hacia el azul de la banda de fluorescencia conformen la disminuye la concentración del compuesto; pasando de 514 nm para la solución más concentrada a 508, 504 y finalmente 502 nm para la solución menos concentrada. Estos resultados confirman que la agregación intermolecular del sistema pireno-OPV **305** ocurre. Un resultado similar se presenta para el sistema de tercera generación **308**.



**Figura 103.** Espectros de emisión a diferentes concentraciones para el compuesto **305**. La flecha indica la disminución de la concentración.

Los espectros de emisión de fluorescencia para los sistemas donador-OPV-fulereno **323** y **326** obtenidos por la excitación del fragmento OPV así como del pireno con luz de longitud de onda de 380 y 330 nm respectivamente, dan lugar a los espectros mostrados en la figura 104.

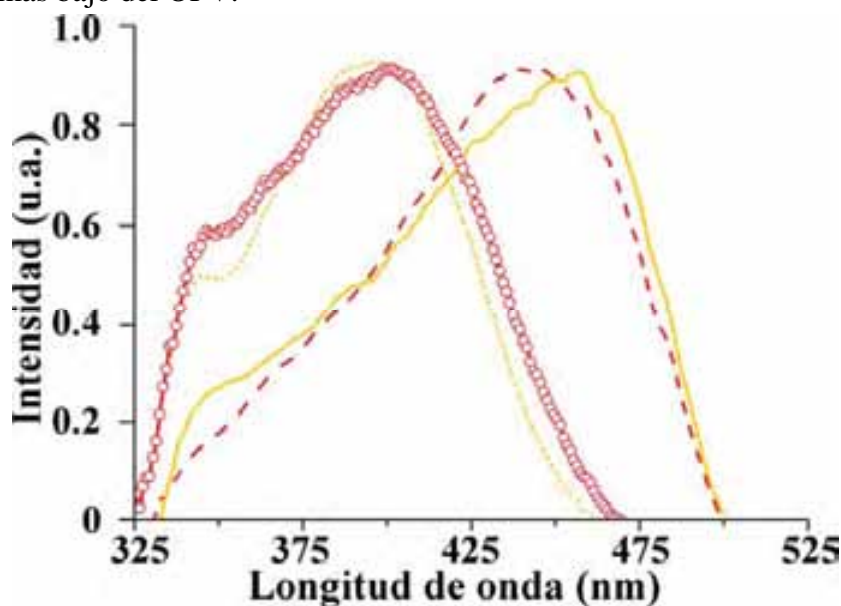


**Figura 104.** Espectros normalizados de emisión en cloroformo del sistema donador-puente OPV de segunda generación-aceptor **323** y el sistema donador-puente OPV de tercera generación-aceptor **326** a  $\lambda_{exc}=380$  nm. Los espectros corresponden a soluciones con una densidad óptica menor a 0.1.

Los espectros de emisión de fluorescencia, muestran una banda de emisión ancha con máximos a 451 nm y 458 nm para los compuestos **323** y **326** respectivamente, excitando tanto al fragmento OPV ( $\lambda_{exc}=380$  nm) como al fragmento pireno ( $\lambda_{exc}=330$  nm). Esto sugiere que aunque el pico asociado con el fragmento OPV es débil para el compuesto **323** y solo un pequeño hombro para **326**, el estado emisor corresponde al primer estado excitado del fragmento OPV. Un soporte adicional a esto son los cuatro espectros de excitación obtenidos a la banda de emisión para los compuestos **305**, **308**, **323** y **326** y que se muestra en la figura 105.

En los espectros se puede observar una marcada diferencia entre los espectros de absorción y los de excitación para todas las moléculas lo que confirma que existe una fuerte interacción electrónica

en el estado basal en donde están involucradas las transiciones  $S_0 \rightarrow S_1$ . Las energías correspondientes a los máximos de los espectros de excitación son, sin embargo, muy cercanas en energía al primer estado excitado obtenido al comienzo de los espectros de fluorescencia.<sup>175</sup> Esto, probablemente, es un indicativo de que aún cuando el fragmento pireno es excitado, la energía de excitación es transferida al estado electrónico más bajo del OPV.



**Figura 105.** Espectros de excitación en solución de cloroformo para los compuestos **305** (—), **308** (— —), **323** (.....), **326** (—○—). Todos los espectros fueron colectados a la longitud de onda de emisión. Los espectros corresponden a soluciones con una densidad óptica menor a 0.1.

El cálculo de los rendimientos cuánticos de la fluorescencia de los sistemas pireno-OPV de segunda y tercera generación **305** y **308** fueron de alrededor del 30 al 40%. No obstante, después de la inserción del fragmento aceptor de electrones, es posible observar un drástico apagamiento de la fluorescencia especialmente para el sistema más conjugado (**326**).

Sin embargo, es poco probable que este apagamiento de la fluorescencia se deba a una transferencia de energía a través de un mecanismo de Förster debido a que los compuestos **305** y **308** emiten en una región cercana a los 500 nm en donde el metanofulereneno **314** prácticamente no absorbe, es decir, el traslape entre el espectro de absorción del difenilmetanofulereneno **314** y el espectro de fluorescencia de los compuestos **305** y **308** es muy pequeño.

Dado que los desplazamientos de Stokes (véase el apéndice para la determinación de los desplazamientos de Stokes) no presentan grandes cambios al pasar de los sistemas pireno-OPV **305** y **308**, a los sistemas pireno-OPV-fulereneno **323** y **326**, se excluye que el apagamiento de la fluorescencia sea debida a una conversión interna de los sistemas.

Así con base en lo anterior, y dado la ausencia de bandas de emisión el espectro de fluorescencia por parte del fulereneno  $C_{60}$ , se puede entrever que el mecanismo que provoca el apagamiento de la fluorescencia se trate de un proceso de transferencia de carga del fragmento OPV al fulereneno  $C_{60}$ . Esta hipótesis esta en concordancia con los encontrados por otros autores en sistemas similares de OPV- $C_{60}$ <sup>177</sup>, más sin embargo, se necesitan estudios de fotofísica para soportar esta suposición. Finalmente, todos los datos ópticos están resumidos en la tabla 2.



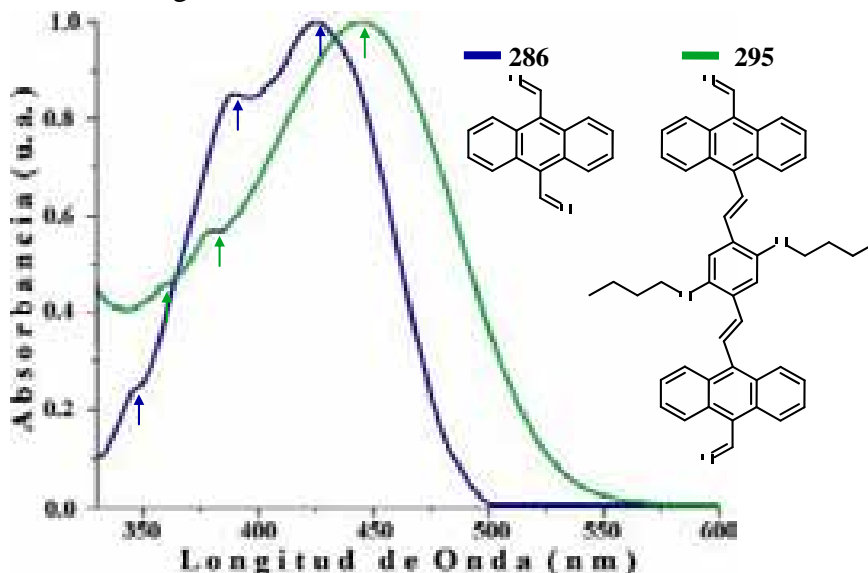
**Tabla 2.** Propiedades ópticas de los sistemas pireno-OPV **305** y **308** y de los sistemas pireno-OPV-fulereo **323** y **326**. Las lecturas se realizaron utilizando cloroformo como disolvente. Los espectros de emisión corresponden a soluciones con una densidad óptica menor a 0.1.

Compuesto	$\lambda$ abs. (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	$\lambda$ emis. (nm)	$\phi_{OPV}$ (%)	Desplazamiento de Stokes (nm)
<b>305</b>	264, 271, 333, 347, 425	40703, 40545, 21427, 22498, 19458	501	34.2	76
<b>308</b>	264, 271, 320, 337, 431	1270, 1232, 1435, 1585, 2267	502	39.1	71
<b>323</b>	279, 330, 347, 383	40160, 31925, 33690, 29893	451	13.7	68
<b>326</b>	271, 329, 345, 396 (ho)	13509, 6796, 6796, 3676	458	5.70	62

Con base a lo anterior podemos concluir que la funcionalización con el fulereno C<sub>60</sub> conlleva a un incremento en la absortividad molar de las triadas con respecto al metanofulereo lo que conlleva a una mejor colección de la luz. El apagamiento de la fluorescencia en los sistemas pireno-OPV-C<sub>60</sub> con relación a los precursores, sugieren una transferencia de electrones desde el fragmento de OPV hacia el Fulereo C<sub>60</sub>.

### 6.7.3. Espectroscopia de UV-Vis de los sistemas OAFV.

Inicialmente se realizaron estudios de espectroscopia UV-Vis en solución para los sistemas puentes tipo OAFV. Los espectros de UV-Vis obtenidos, utilizando cloroformo como disolvente, para **286** y **295** se muestran en la Figura 106.

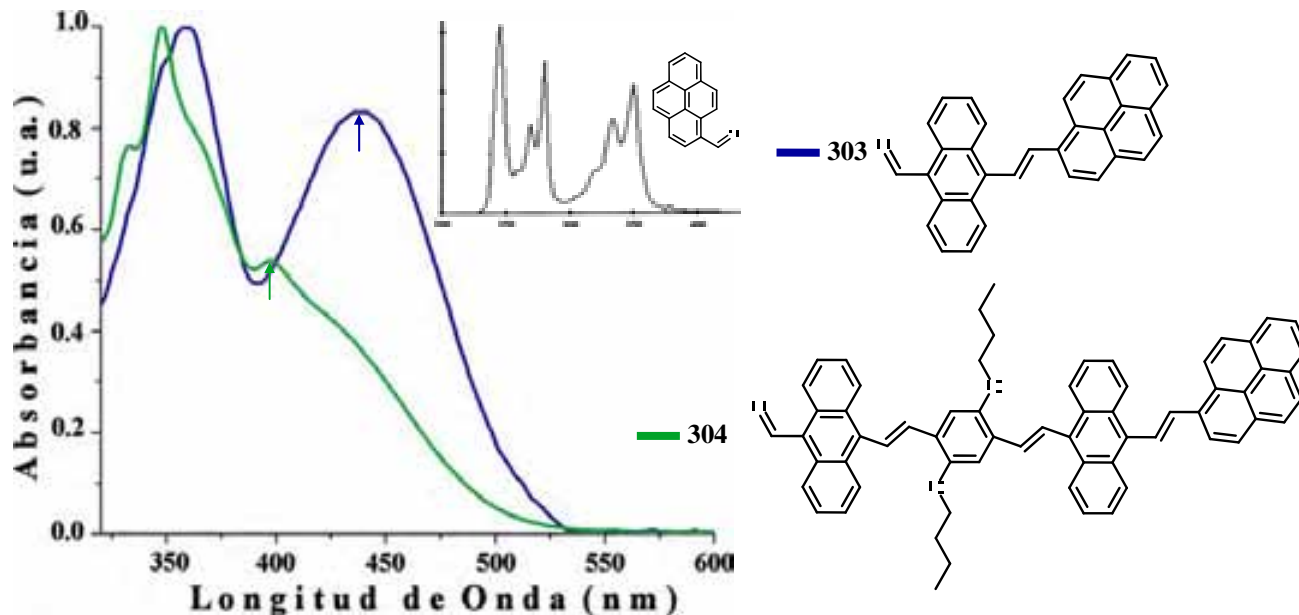


**Figura 106.** Espectros normalizados de absorción en cloroformo de los puentes tipo OAFV de primera y segunda generación **286** y **295**.

En la región visible se puede observar una fuerte absorción con un máximo de 425 para el compuesto **286** y a 444 para el compuesto **295**. Estas bandas fueron asignadas a las transiciones  $\pi-\pi^*$  del sistema OAFV. Una serie de pequeños hombros a 389 y 345 nm, para el compuesto **286** y a 382 y 357 nm para el compuesto **295** los cuales coinciden en posición con las principales transiciones vibrónicas del antraceno y se asemejan a las reportadas para otros sistemas reportados en la literatura.<sup>178</sup>

Como era de esperar, existe un desplazamiento de los máximos de absorción al pasar del puente de primera generación al de segunda generación, esto se debe a un aumento en la conjugación del sistema.

La introducción del fragmento donador al puente para obtener los compuestos **303**, **304**, conlleva a un cambio importante en los espectros de absorción como se puede observar en la figura 107.



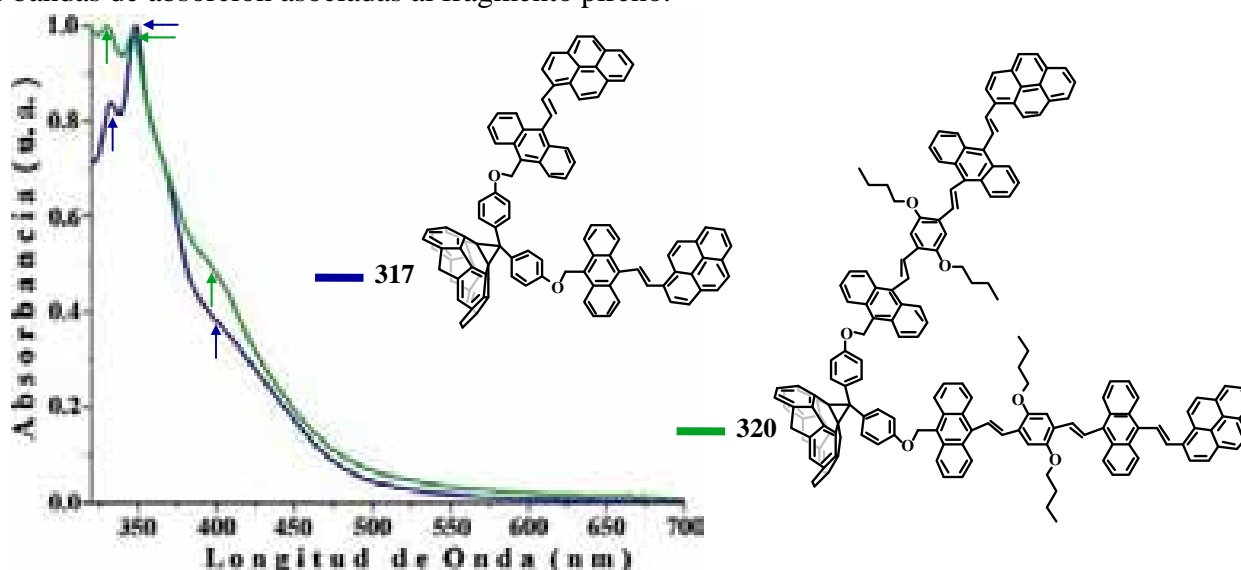
**Figura 107.** Espectro de absorción normalizado de los sistemas pireno-OAFV de segunda generación **303** y **304**. Todos los espectros fueron obtenidos utilizando cloroformo como disolvente.

Inicialmente, se puede observar una fuerte absorción en la región visible a 438 nm para el compuesto **303** y 397 nm para el compuesto **304** la cual se observa solamente como un hombro. En la región ultravioleta a 358 nm (para **303**) y 347 nm (para **304**) se puede observar nuevas bandas las cuales fueron asignadas a transiciones del fragmento pireno por comparación de su espectro (véase espectro de UV-Vis del pireno insertado). Para el compuesto **304**, se puede observar un hombro muy marcado el cual fue asignado a las transiciones del antraceno, este hombro casi no se puede distinguir para el compuesto **303**. Los cambios significativos en los espectros de ultravioleta se pudieran deber muy probablemente a la fuerte interacción que existe entre el pireno y el puente tanto en la primera como en la segunda generación. Otra consecuencia que trae la introducción del pireno es el desplazamiento hipsocrómico que se observa cuando se pasa de la primera generación a la segunda debido probablemente a que la introducción del grupo pireno este favoreciendo la formación de agregados como en el caso de los sistemas pireno-OPV **305** y **308**.

La introducción del sistema fullereno conlleva nuevamente a cambios significativos en estos espectros de UV-Vis obtenidos para los compuestos **317** y **320** (Figura 108). En ellos se pueden observar dos bandas a 348 y 332 nm para el compuesto **317**, y en 246 y 330 nm para el compuesto **326**, las cuales pueden ser asignadas a absorciones del pireno y antraceno, dada la comparación con los espectros de absorción UV-Vis para los compuestos **303** y **304**.

Los pequeños hombros que aparecen en la región visible, fueron asignadas a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  del sistema OAFV, estos se observan con poca resolución en relación con las bandas de absorción que se observaron para los respectivos precursores **303** y **304**. Así, para el compuesto **317** esta banda se

observa con un máximo centrado en 394 nm y se encuentra con un marcado desplazamiento hacia el azul cercano a los 44 nm comparado con el compuesto **303**, de igual forma para el compuesto **320**, ésta banda se encuentra fuertemente desplazada aproximadamente 45 nm con respecto al compuesto **304**. La bandas de absorción asignadas al fullereno C<sub>60</sub>, no pudieron ser distinguidas debido al traslape con las bandas de absorción asociadas al fragmento pireno.

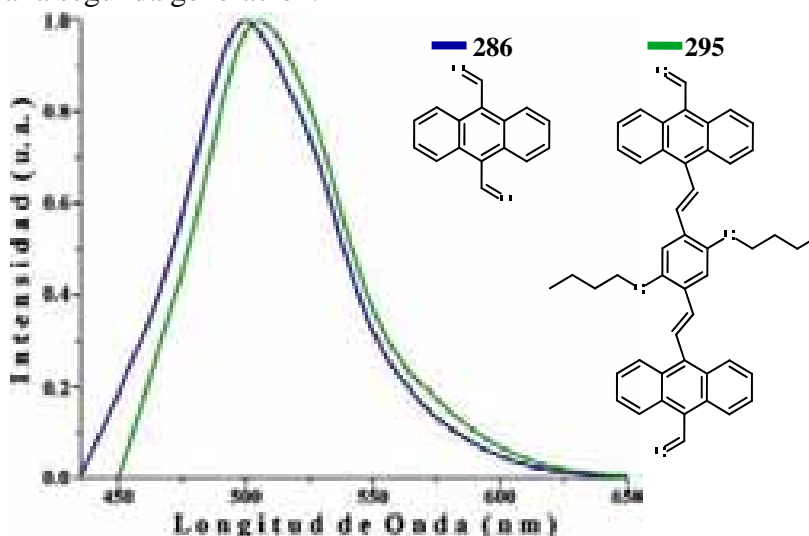


**Figura 108.** Espectros de absorción normalizados para los sistemas pireno-OAFV-Fulereno de primera y segunda generación **317** y **320**. Todos los espectros fueron obtenidos utilizando cloroformo como disolvente.

Así, en términos generales, las diferencias en los espectros de absorción de los compuestos **317** y **320** con respecto a sus precursores **303** y **304**, así como del fullereno C<sub>60</sub>, pueden ser atribuidas a importantes interacciones en el estado basal.

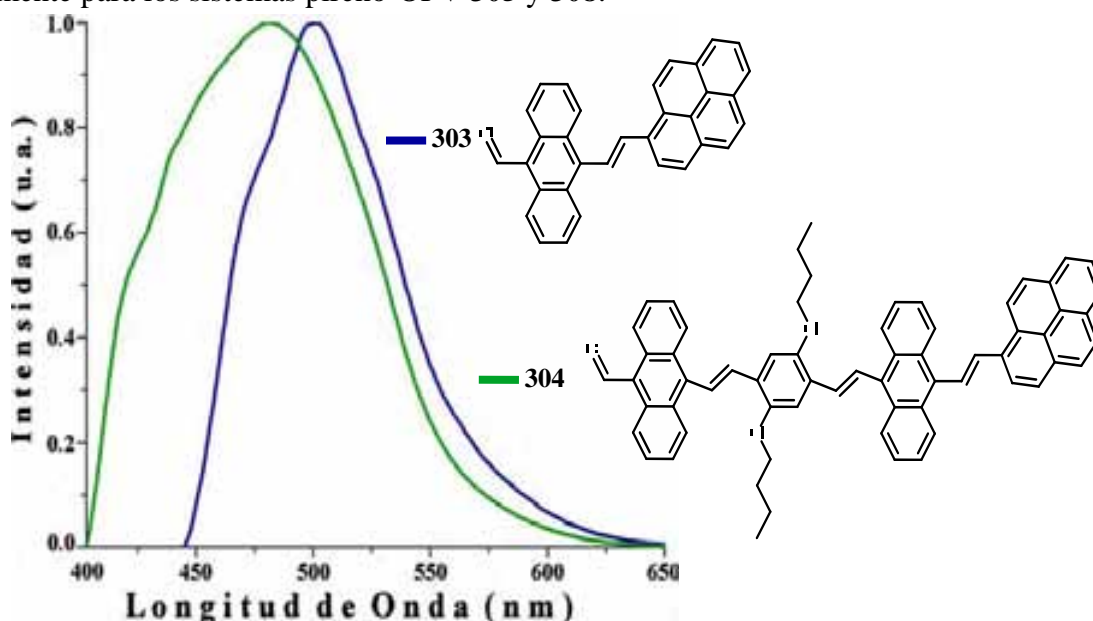
#### 6.7.4. Espectroscopia de fluorescencia de los sistemas OAFV.

Los espectros de fluorescencia para los sistemas puente OAFV de primera y segunda generación (Figura 109) se puede observar una sola banda de emisión con un máximo en 500 nm para el puente de primera generación **286** y a 504 nm para el puente de segunda generación **295**. Este pequeño desplazamiento de la banda de emisión se debe al incremento en la conjugación del sistema al pasar de la primera a la segunda generación.



**Figura 109.** Espectros de emisión de fluorescencia normalizados en cloroformo de los sistemas puente OAFV de primera **286** ( $\lambda_{exc}=416$  nm) y segunda **295** ( $\lambda_{exc}=428$  nm).

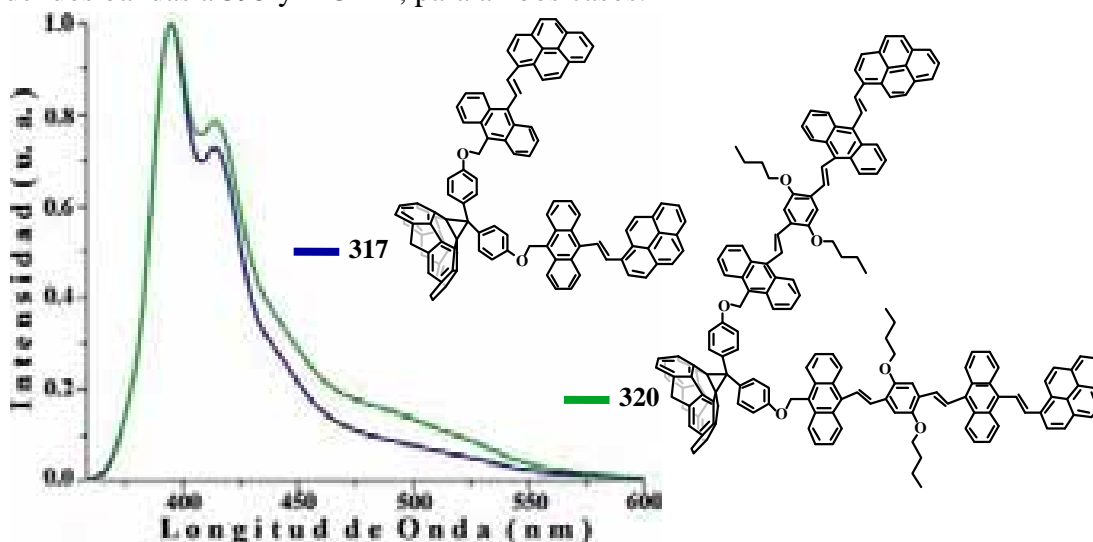
Para los sistemas donador-puente OAFV de primera generación **303** y segunda generación **304**, se observa un ensanchamiento de las bandas de emisión y un desplazamiento hipsocrómico (Figura 110) cuando se pasa del sistema donador-puente de primera generación **303** al sistema donador-puente de segunda generación, esto se debe, muy probablemente a la formación de agregados como se reportó anteriormente para los sistemas pireno-OPV **305** y **308**.



**Figura 110.** Espectros de emisión de fluorescencia normalizados en cloroformo de los sistemas donador-puente OAFV de primera **303** ( $\lambda_{exc}=429$  nm) y segunda **304** generación ( $\lambda_{exc}=337$  nm).

El cálculo de los rendimientos cuánticos para estos dos sistemas revela un fuerte apagamiento de la fluorescencia del pireno cuando es unido a los puentes OAFV así el rendimiento cuántico para el sistema **303** fue de  $\phi = 3\%$ , mientras que el rendimiento cuántico para el sistema **304** fue de  $\phi=1.4\%$ . Este fuerte apagamiento de la fluorescencia, puede ser atribuido a un fuerte proceso de transferencia de energía entre el sistema donador constituido por el pireno y el puente OAFV.

En los espectros de emisión para el sistema donador-puente-aceptor OAFV de primera y segunda generación **317** y **320** respectivamente (Figura 111), la excitación a 338 nm, da lugar a la emisión de dos bandas a 395 y 413 nm, para ambos casos.



**Figura 111.** Espectros de emisión de fluorescencia normalizados en cloroformo de los sistemas donador-puente-aceptor OAFV-aceptor de primera **317** ( $\lambda_{exc}=338$  nm) y segunda **320** generación ( $\lambda_{exc}=338$  nm).

Estas bandas de emisión se observaron fuertemente apagadas con rendimientos cuánticos de 6%, este fuerte apagamiento se atribuyó a un probable proceso de transferencia de carga o energía singulete-singulete del fragmento donador-puente OAFV, tanto de primera como de segunda generación, al Fulerenos  $C_{60}$  (OAFV $\rightarrow$  $C_{60}$ ), esto se confirmó por la presencia de bandas de emisión a 793 nm (Figura 112) lo que indica que se trata de un proceso de transferencia de energía desde un estado  $^*S_0 \rightarrow S_0$ .<sup>177</sup>

Para corroborar que estas bandas de emisión no se trataban de líneas de scattering del equipo (las cuales aparecen a aproximadamente el doble de la longitud de onda de excitación) se decidió realizar un espectro de emisión excitando a ambos sistemas (**317** y **320**) a 310 nm (Figura 112) en el espectro obtenido muestra nuevamente esta banda de emisión en el mismo desplazamiento en ambos sistemas donador-puente -Aceptor OAFV.



**Figura 112.** Expansión de los espectros de fluorescencia para los sistemas donador-puente OAFV-aceptor. **a)** Sistema donador-puente OAFV de primera generación **317** excitando a 338 nm (—) y excitando a 310 nm (—). **b)** Sistema donador-puente OAFV de segunda generación-aceptor **320** excitando a 338 nm (—) y excitando a 310 nm (—).

En la tabla 3, se presenta un resumen de las longitudes de excitación utilizadas para la obtención de los espectros de emisión, así como, las longitudes de emisión y el rendimiento cuántico de la fluorescencia ( $\phi$ ).

**Tabla 3.** Propiedades ópticas de los sistemas pireno-OAFV **303** y **304** y de los sistemas pireno-OAFV-fulereno **317** y **320**. Las lecturas se realizaron utilizando cloroformo como disolvente. Los espectros de emisión corresponden a soluciones con una densidad óptica menor a 0.1.

Compuesto	$\lambda$ abs. (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	$\lambda$ emis. (nm)	$\phi_{OPV}$ (%)
<b>303</b>	438 y 358	18333	500	3%
<b>304</b>	397, 347 y 332	12441	481	1.4%
<b>317</b>	348 y 332	4380	395, 413	6%
<b>320</b>	346 y 330	11892	395, 414	6%

### 6.7.5. Obtención de Películas.

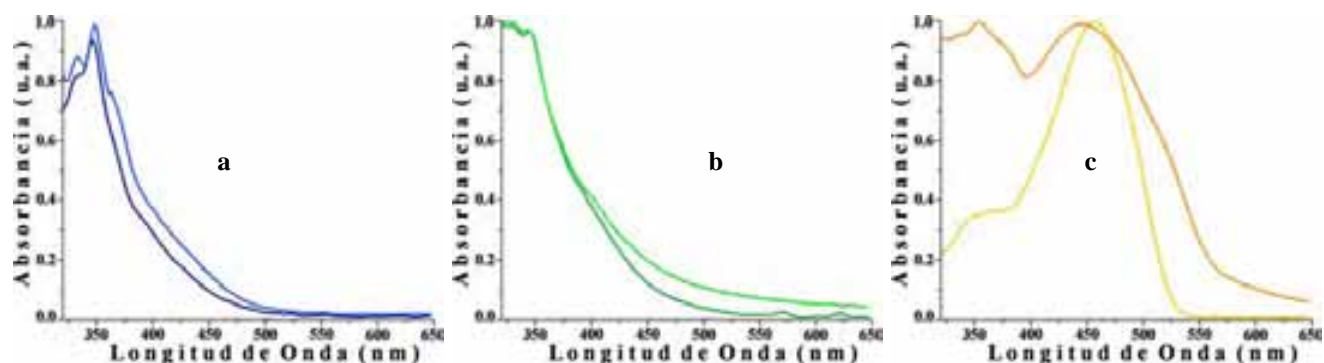
La obtención de películas delgadas soportadas sobre una placa de ITO/vidrio, se realizó a través del procedimiento de spin coating para ello se eligieron tres muestras correspondientes a los sistemas donador-puente OAFV de primera y segunda generación **317** y **320**, así como el sistema donador-puente OPV de tercera generación **326**.

#### 6.7.5.1. Espectroscopia de absorción y emisión de las películas obtenidas.

En los espectros de absorción obtenidos a partir de las películas realizadas para estos compuestos (Figura 113), se puede observar que las bandas de absorción se conservan tanto en solución como en película, sin embargo, existe un ensanchamiento de las bandas y en los casos de los sistemas **317** y **320**, sus máximos se encuentran ligeramente desplazados batocrómicamente 3 y 2 nm

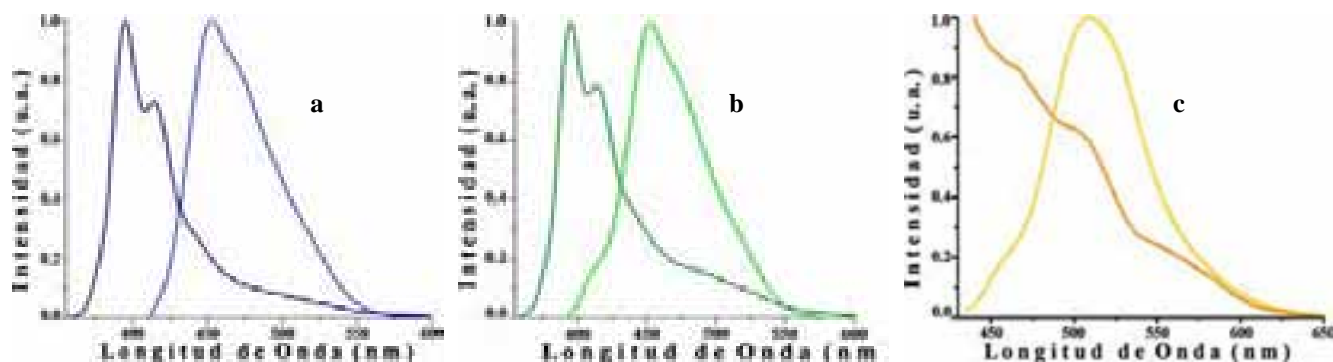
## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

respectivamente. Este desplazamiento batocrómico se debe a que en el estado sólido existen interacciones con otras moléculas adyacentes lo que facilitan su excitación. Sin embargo, para el caso del sistema **326** se puede observar que el desplazamiento es hipsocrómico de 19 nm debido a la formación probable de algún empaquetamiento o agregado en el estado sólido.



**Figura 113.** Espectros de absorción normalizados de las películas obtenidas y en solución (cloroformo). a) Espectro del sistema donador-puente OAFV de primera generación-aceptor **317** en solución (—) y en película (—) con. b) Sistema donador-puente OAFV de segunda generación-aceptor **320** en solución (—) y en película (—). c) Sistema donador-puente OPV de tercera generación-aceptor **326** en solución (—) y en película (—).

Como es de esperarse, los espectros de emisión de las películas (Figura 114) muestran bandas de emisión muy similares, aunque, mucho más anchas para los sistemas **317** y **320**, también se observa un muy marcado desplazamiento batocrómico de la banda máxima de emisión en las películas de 57 nm, debido a las fuertes interacciones que se dan entre las moléculas en el estado sólido.



**Figura 114.** Espectros de emisión normalizados de las películas obtenidas y en solución (cloroformo). a) Espectro del sistema donador-puente OAFV de primera generación-aceptor **317** en solución (—) y en película (—) con. b) Sistema donador-puente OAFV de segunda generación-aceptor **320** en solución (—) y en película (—). c) Sistema donador-puente OPV de tercera generación-aceptor **326** en solución (—) y en película (—).

Sin embargo, el espectro de emisión para el sistema OPV 326, muestra un espectro totalmente inestructurado, esto es indicativo que en estado sólido probablemente se forman estructuras tipo agregados además de la formación de exímeros debidos al pireno. Finalmente, En la tabla 4 se muestra un resumen de las propiedades de absorción y emisión de los sistemas **317**, **320** y **326**.

**Tabla 4.** Propiedades de las películas obtenidas para los sistemas **317**, **320** y **326**

Compuesto	$\lambda$ de absorción (nm)	$\lambda$ de Emisión (nm)	Coefficiente de absorción ( $\text{nm}^{-1}$ )	Espesor de la película (nm)	Conductividad ( $\sigma$ , S·cm)
<b>317</b>	351	452	$2.471 \times 10^{-3}$	89	$9.77 \times 10^{-8}$

<b>320</b>	347	452	$6.4 \times 10^{-4}$	245	$4.82 \times 10^{-8}$
<b>326</b>	418	463, 501, 554	$7.388 \times 10^{-3}$	90	$7.12 \times 10^{-8}$

Con base en lo anterior, podemos concluir que para los sistemas Donador-puente OAFV de primera y segunda generación **303** y **304**, se observa un fuerte ensanchamiento de las bandas de emisión además de un desplazamiento hipsocrómico al pasar del sistema donador-puente OAFV de primera generación **303** al sistema donador-puente OAFV de segunda generación **304**, este desplazamiento puede ser atribuido a la formación agregados.

La introducción del fulereno para la obtención de los sistemas donador-puente-acceptor OAFV de primera y segunda generación **317** y **320** conlleva a un fuerte apagamiento de la fluorescencia del pireno, atribuido a un proceso de transferencia de energía entre los puentes OAFV al sistema aceptor conformado por el Fulerenos  $C_{60}$ . La obtención de bandas de emisión a 793 nm en los espectros de los sistemas **317** y **320**, confirmó este proceso de transferencia de energía y se trata de un proceso de desde un estado  $^*S_0 \rightarrow S_0$ .

#### 6.7.5.2. Otras propiedades medidas.

Dentro de los estudios complementarios que se les realizaron a las películas obtenidas se encuentran los estudios de perfilometría, los cuales muestran que el espesor de las películas obtenidas es de 80 nm 245 nm y 90 nm para los sistemas **317**, **320** y **326** respectivamente, mientras que los estudios de conductimetría muestran valores de  $9.77 \times 10^{-8}$ ,  $4.82 \times 10^{-8}$  y  $7.12 \times 10^{-8}$  S·cm para los sistemas **317**, **320** y **326**, lo que sitúa a estos compuestos como semiconductores que los hacen candidatos para la elaboración de dispositivos opto-electrónicos.

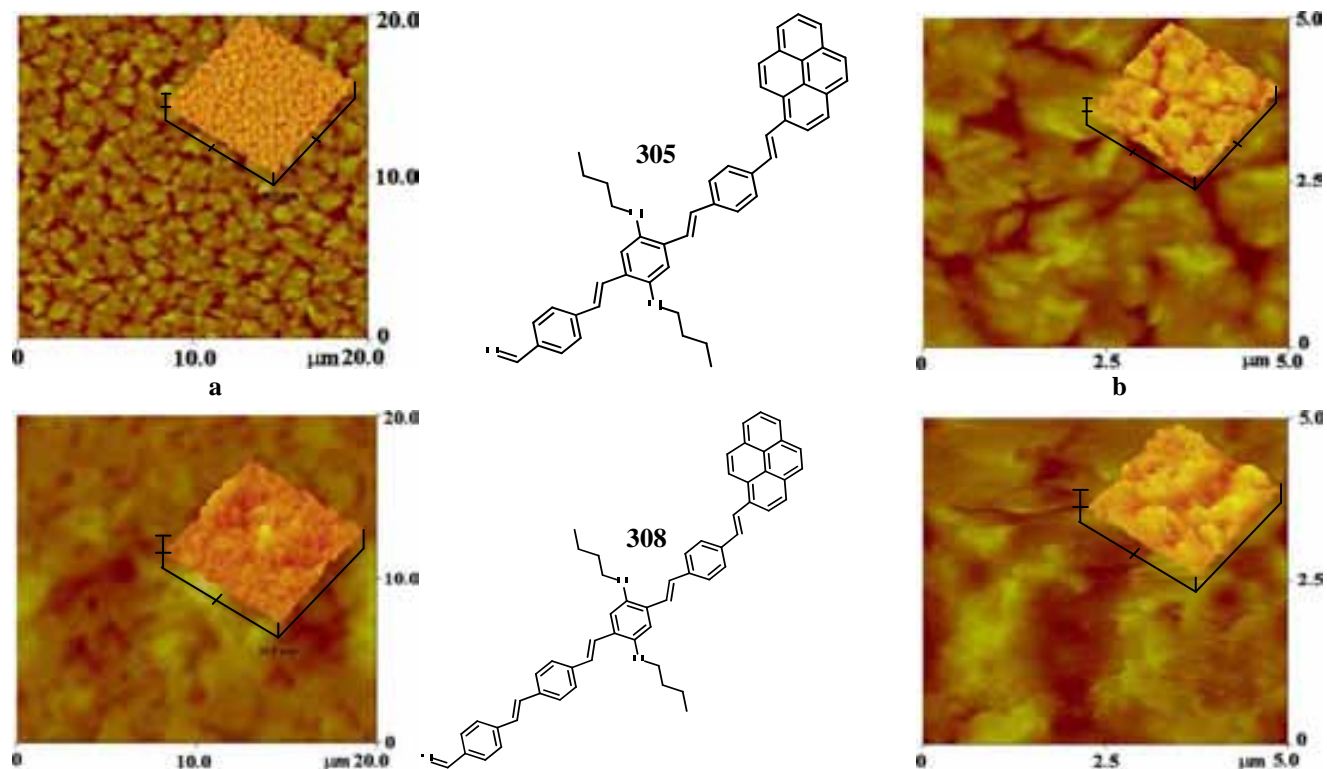
Así, con base en los espectros de absorción y emisión de las películas así como la destinación de rendimientos cuánticos de los compuestos **317** y **320**, y de los estudios de conductimetría, podemos concluir que estos sistemas son candidatos para la elaboración de dispositivos fotovoltaicos, mientras que el sistema **326** para la elaboración de diodos electroluminiscentes.

#### 6.7.5.3. Estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM).

Una de las propiedades importantes de los sistemas  $\pi$ -conjugados para poder ser considerados, para su aplicación como como dispositivos fotoelectrónicos es su solubilidad y que con estos se puedan formar capas de espesores definidos mono capas o policapas.

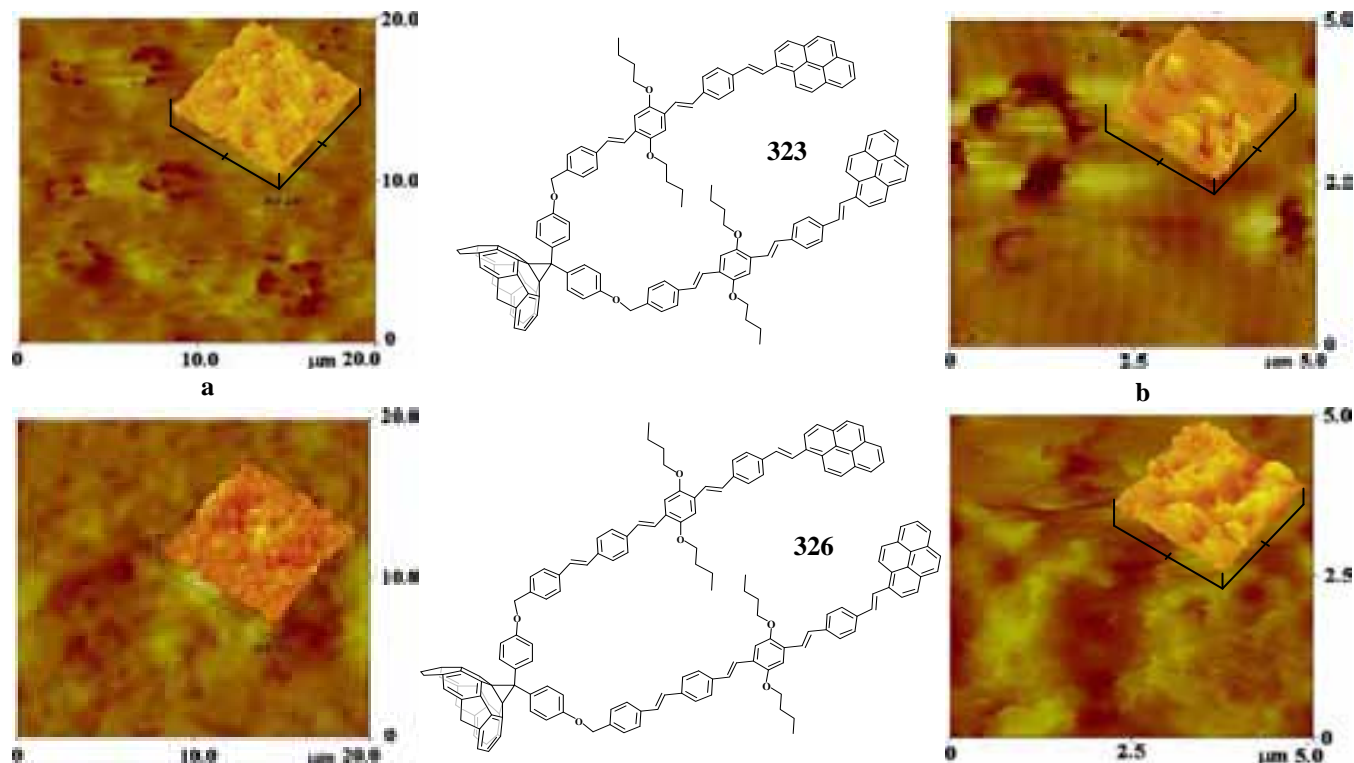
Es por esta razón que en el presente trabajo de investigación se realizaron estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM). Para ello se depositaron sobre sustratos de vidrio películas delgadas de los compuestos **305**, **308**, **323** y **326**, correspondientes a los sistemas donador-puente OPV de segunda y tercera generación así como de los sistemas donador-puente-acceptor.

Las fotografías tomadas por microscopía de fuerza atómica (AFM) de los compuestos **305** y **308** (Figura 115), muestran propiedades morfológicas muy similares y consisten en pequeños cristales homogéneamente distribuidos.



**Figura 115.** Fotografías para los compuestos **306** y **308** por microscopía de fuerza atómica (AFM). a) Lectura realizada a 20  $\mu\text{m}$ . b) Lectura realizada a 5  $\mu\text{m}$ .

La naturaleza cristalina de estos compuestos es reflejada en un alto valor de rugosidad calculada ( $R_q$ ) siendo esta de 51 nm para **305** y de 37 nm para **308**, para un área escaneada de 400  $\mu\text{m}^2$ , en contraste con los 3.5 nm de rugosidad que presenta el sustrato sin película.



**Figura 116.** Fotografías para los compuestos **323** y **326** por microscopía de fuerza atómica (AFM). a) Lectura realizada a 20  $\mu\text{m}$ . b) Lectura realizada a 5  $\mu\text{m}$ .



Los sistemas donador-puente-aceptor compuestos **323** y **326** (Figura 116) se puede observar que las películas están compuestas de aglomerados que coexisten con la película amorfa. Esto fue comprobado con la obtención de las rugosidades calculadas ( $R_q$ ) las cuales fueron de 11 y 27 nm para el sistema donador-puente-aceptor de segunda y tercera generación-aceptor respectivamente, así, mientras más grande es la molécula los aglomerados son más grandes. En las películas no se detectaron ningún defecto como agujeros; sin embargo, se pudo detectar, para ambos sistemas, una superficie pegajosa que no permitió el escaneo a velocidades mayores a 1.0 Hz. Este carácter es consistente con la textura viscosa observada en el estado sólido para ambos sistemas, aunque no se observó ninguna textura posible cuando se analizó con la luz polarizada.

Así, con base a lo anterior, podemos concluir que las películas obtenidas para los sistemas donador-puente OPV de primera y segunda generación-aceptor, muestran un carácter mesomórfico y que se pueden emplear como dispositivos optoelectrónicos.

## 7. CONCLUSIONES.

- Se realizó la obtención de sistemas puentes de primera y segunda generación derivados del oligo(antracenfenilenvinileno) (OAFV) con una conformación *trans*, la cual fue confirmada con la obtención de constantes de acoplamiento de aproximadamente 16 Hz.
- Se realizó la obtención de sistemas puentes de segunda y tercera generación derivados del oligo(fenilenvinileno) (OPV) con una conformación *trans*, la cual fue confirmada con la obtención de constantes de acoplamiento de aproximadamente 16 Hz.
- Se realizó el acoplamiento del sistema donador de electrones con los puentes obtenidos para la obtención de los sistemas donador-puente de primera y segunda generación OAFV y los sistemas donador-puente de segunda y tercera generación OPV. El acoplamiento del sistema donador por medio de una reacción de Horner-Emmons-Wadsworth, procedió estereoselectivamente, obteniéndose únicamente el isómero *trans*.
- Para la obtención del sistema aceptor de fulereno, la reacción entre el fulereno C<sub>60</sub> y el diazoderivado, dio como resultado la obtención del isómero [6,5] abierto denominado fuleroide, el cual fue confirmado por su espectro de RMN <sup>13</sup>C con la obtención de 32 señales para el fragmento de fulereno y por RMN <sup>1</sup>H por la obtención de cuatro señales asignadas a los protones de los anillos aromáticos.
- La reacción de desprotección del fuleroide anterior conllevó a la conversión del isómero [6-5] abierto al isómero [6,6] cerrado, esto se explicó a través de un mecanismo de rearrreglo de tipo di- $\pi$ -metano inducido por luz. La obtención del metanofulereno desprotegido fue confirmada a través de su espectro de RMN <sup>13</sup>C en donde el número de señales asignadas al fulereno se redujeron a solo 18 señales, mientras que en su espectro de RMN <sup>1</sup>H solo se observaron 2 señales dobles para los protones aromáticos.
- El ensamble de los sistemas donador-puente-aceptor, no conlleva a cambios en la isomería *trans* de las dobles ligaduras. Esto fue corroborado por la obtención de constantes de acoplamiento de alrededor de 16 Hz.
- Los espectros de absorción para los sistemas puente de primera y segunda generación OAFV, muestran un desplazamiento batocrómico debido a un aumento en la conjugación del sistema, sin embargo la introducción del pireno al puente, conlleva a la obtención de un desplazamiento hipsocrómico de las bandas de absorción, debido a la formación de agregados intermoleculares. Además se observó una pérdida de la estructura vibracional de las bandas de absorción de los espectros de absorción atribuido, probablemente, a interacciones entre el pireno y los puentes de primera y segunda generación en el estado basal. La introducción del fulereno provoca la desaparición de la banda asignada a las transiciones  $\pi-\pi^*$ , debido, muy probablemente a una fuerte transferencia de carga del pireno al fulereno C<sub>60</sub>.

- Los espectros de absorción para los sistemas donador-puente OPV de segunda y tercera generación se observó que la introducción del pireno a los sistemas puente, no conlleva a grandes cambios en los espectros de absorción esto pudiera ser atribuido a una poca interacción entre el pireno y los puentes, esto mismo se presenta para el caso de los sistemas donador-puente OPV-Aceptor de segunda y tercera generación. También se observaron desplazamientos batocrómico de las bandas de absorción al pasar de los sistemas de segunda generación a los sistemas de tercera generación, debido al aumento de la conjugación del sistema.
- Los estudios de fluorescencia para los sistemas donador-puente de primera y segunda generación-aceptor, mostraron bandas de emisión alrededor de los 800 nm para ambos casos, lo que implica un proceso de transferencia de energía tipo  $^*S_0 \rightarrow S_0$  desde los sistemas puente al fulereno  $C_{60}$ . Esto se confirmó con un apagamiento de la fluorescencia de pireno para ambos casos.
- Los estudios de fluorescencia con excitación 375 y 428 nm, para los sistemas de segunda y tercera generación no mostraron bandas de emisión alrededor de los 800 nm, sin embargo la excitación con luz de longitud de onda de 310 nm, muestran bandas de emisión entre 725 y los 765 nm las cuales son características de procesos de transferencia de energía desde el pireno en estado excitado al fulereno  $C_{60}$  ( $^1Py^* - C_{60} \rightarrow Py - ^1C_{60}^*$ ).
- Los estudios realizados a las películas de los sistemas donador-puente-aceptor muestran que los sistemas OAFV pudieran ser utilizados como celdas solares, mientras que los sistemas OPV pudieran ser candidatos para la elaboración de dispositivos emisores de luz (OLED's).

## 8. BIBLIOGRAFÍA.

1. R. E. Blankenship. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Blackwell Science, Oxford UK, **2002**.
2. S. S. Sun, N. S. Sariciftci (Eds). *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials and Devices*, Taylor & Francis Group, Boca Raton FL, **2005**.
3. A. Collins, C. Critchley. *Artificial Photosynthesis: From Basic Biology to Industrial Application*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, **2005**.
4. H. Frank, A. J. Young, G. Britton, R.J. Cogdell (Eds). *The Photochemistry of Carotenoids: Applications in Biology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**.
5. B. R. Green, W. W. Parson (Eds). *Light-Harvesting Antennas in Photosynthesis*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**.
6. D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40.
7. J. M. Shively, L. L. Barton (Eds). *Variations in Autotrophic Life*. Academic Press, London, **1991**.
8. a) A. G. Hyslop, M. Orphanide, U. Javed, E. G. Megehee. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 355, 272. b) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs. *Nature.* **1995**, 374, 517.
9. I. B. Martini, B. Ma, T. Da Ros, R. Helgeson, F. Wudl, B. J. Schwartz. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 253.
10. C. W. Chu, J. Ouyang, J. H. Tseng, Y. Yang. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1440.
11. A. M. Brouwer, J. C. Eijkelhoff, R. J. Willemsse, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. M. Warman. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2988.
12. K. G. Thomas, M. V. George, P. V. Kamat. *Helv. Chim. Acta.* **2005**, 88, 1291.
13. A. C. Benniston, A. Harriman. *Materials Today.* **2008**, 11, 26.
14. a) W. Ruttiger, G. C. Dismukes. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1. b) M. Yagi, M. Kaneko. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 21. c) L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 36. d) S. Mukhopadhyay, S. K. Mandal, S. Bhaduri, W. Armstrong. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3981.
15. a) S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4029. b) J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Jr Murphy, D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3855. c) S. J. Raven, T. J. Meyer. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4478. d) D. Geselowitz, T. J. Meyer. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3894. e) J. R. Schoonover, J. Ni, L. Roecker, P. S. White, T. J. Meyer. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5885. f) C. W. Chronister, R. A. Binstead, J. Ni, T. J. Meyer. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3814. g) E. L. Lebeau, S. A. Adeyemi, T. J. Meyer. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6476.
16. K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata. *Science.* **2004**, 303, 1831.
17. a) C. A. Tracwell, A. Cua, D. H. Stewarr, D. F. Bocian, G. W. Brudvig. *Biochemistry.* **2001**, 40, 193. b) P. Faller, A. Pascal, A. W. Rutherford. *Biochemistry.* **2001**, 40, 6431.
18. a) K. Kalyanasundaram. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, San Diego, **1992**. b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85. c) D. N. Reinhoudt (Ed.). *Comprehensive Supramolecular Chemistry vol. 10*. Elsevier, Oxford, UK, **1996**.
19. a) R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4093. b) R. M. Williams, M. Koeberg, J. M. Lawson, Y.-Z. An, Y. Rubin, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5055. c) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 974. d) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, A. Bianco, C. Toniolo. *J. Inf.*

- Rec. Mater.* **1998**, *24*, 33. e) K. G. Thomas, V. Biju, M. V. George, D. M. Guldi, P. V. Kamat. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, *102*, 5341. f) K. G. Thomas, V. Biju, D. M. Guldi, P. V. Kamat, M. V. George. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 755.
20. a) F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1453. b) S. Hünig, G. Klesslich, D. Schentzow, R. Zahradnik and P. Carsky, *Int. J. Sulfur Chem.* **1971**, *6*, 109.
21. a) P. Rothemund. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010. b) P. Rothemund. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625.
22. A. D. Alder, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
23. a) J. L. Y. Kong, P. A. Loach. *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 737. b) P. L. Dutton, J. S. Leigh, H. Scarpa (Eds). *Frontiers of Biological Energetics: From Electrons to Tissues, Vol 1.* Academic, New York, **1978**]
24. S. Nishitano, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, A. Karen, T. Okada, N. Mataga. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7771.
25. J. P. Collman, A. O. Chong. G. B. Jameson, R. T. Oakley, E. Rose, E. R. Schmittou, J. Ibers. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 516.
26. a) J. Morgado, I. C. Santos, L. F. Veiros, R. T. Henriques, M. T. Duarte, M. Almeida, L. Alcácer. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2387. b) H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 213.
27. L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn. *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1229.
28. V. D. Parker. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *98*, 98
29. F. Wudl, R. C. Haddon, E. T. Zellers, F. B. Bramwell. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2491.
30. L. Gattermann. *Just. Liebs. Ann. Chem.* **1912**, *393*, 1912.
31. a) Y. Kono, H. Miyamoto, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, T. Takanori, M. Sawada. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1222. b) K. Watanabe, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura. *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1233. c) P. Fournar, P. Meunier. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 583. d) Y. L. Gol'dfarb, T. B. Vol'kenshtein, B. V. Lopatin. *Zh. Obshch. Khim.* **1964**, *34*, 969.
32. B.-C. Wang, J.-C. Chang, H.-C. Tso, H.-F. Hsu, C.-Y. Cheng. *J. Mol. Struc. (Teochem).* **2003**, *629*, 11.
33. a) T. Azumi, S. P. McGlynn. *J. Chem. Phys.* 1964, *41*, 3131. b) E. Clar, W. Schmidt. *Tetrahedron.* **1976**, *32*, 2563.
34. a) A. Streitwieser Jr., R. G. Lawler, D. Schwaab. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1470. b) T. Yuji, M. Tetsuji, T. Akihiko. *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu.* **2001**, *79*, 1382.
35. J. B. Birks, I. H. Munro, D. J. Dyson. *Proc. R. Soc. A.* **1963**, *275*, 575.
36. a) D. O'Connor, V. Y. Shafirovich, N. E. Geacintov. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9831. b) T. L. Netzel, K. Nafisi, J. Headrick, B. E. Eaton. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17948. c) M. Manoharan, K. L. Tivel, M. Zhao, K. Nafisi, T. L. Netzel. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17461. d) M. A. Fox, E. Galoppini. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5277.
37. a) N. Mataga. *Pure & Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1255. b) J. Herbich, A. Kapturkiewicz. *Chem. Phys.* **1991**, *158*, 143. c) A. Slamaschwok, M. Ottolenghi, D. Avnir. *Nature.* **1992**, *355*, 240. d) J. Dobkowski, J. Waluk. *Polish J. Chem.* **1993**, *67*, 1389. e) F. C. D. Schryver, D. Declercq, S. Depaemelaere, E. Hermans, A. Onkelinx, J.W. Verhoeven, J. Gelan. *J. Photochem. Photobiol. C. Chem.* **1994**, *82*, 171. f) A. Wiessner, G. Hüttmann, W. Kühnle, H. Staerk. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14923. g) K. Wynne, G. D. Reid, R. M. Hochstrasser. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2287. h) A.

- Wiessner, W. Kühnle, T. Fiebig, H. Staerk. *J. Phys. Chem. A*. **1997**, *101*, 350. i) T. Fiebig, W. Kühnle, H. Staerk. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 7. j) S. Techert, S. Schmatz, A. Wiessner, H. Staerk. *J. Phys. Chem. A*. **2000**, *104*, 5700. k) J. Daub, R. Engl, J. Kurzawa, S. E. Miller, S. Schneider, A. Stockmann, M. R. Wasielewski. *J. Phys. Chem. A*. **2001**, *105*, 5655. l) T. Fiebig, K. Stock, S. Lochbrunner, E. Riedle. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 81.
38. a) B. Bodenant, F. Fages. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1451. b) G. J. Wilson, W. H. F. Sasse, A. W.-H Mau. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 583.
39. R. H. Mitchell, V. Boekelheide. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3510.
40. M. Kobayashi, S. Machida, S. Takahashi, K. Horie, H. Yoshikawa, H. Masuhara. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 394.
41. J. Larsen, F. Puntoriero, T. Pascher, N. McClenaghan, S. Campagna, E. Åkesson, V. Sundström. *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 2643.
42. T. A. Zeidan, Q. Wang, T. Fiebig, F. D. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9848.
43. J. B. Birks, I. H. Munro, D. J. Dyson. *Proc. R. Soc. A*. **1963**, *275*, 575.
44. F. M. Winnik. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.
45. J. K. Choi, S. H. Kim, J. Yoon, K.-H. Lee, R. A. Bartsch, S. Kim. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8011.
46. S. Cicchi, P. Fabbrizzi, G. Ghini, A. Brandi, P. Foggi, A. Marcelli, R. Righini, C. Botta. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 754.
47. D. S. Acker, W. R. Hertler. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3370.
48. P. W. Anderson, P. A. Lee, M. Saitoh. *Solid State Commun.* **1973**, *13*, 595.
49. a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948. b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, O. J. Sadman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Meeger. *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125.]
50. R. C. Wheland, E. L. Martin. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3101.
51. J. S. Miller (Ed.). *Extended Linear Chain Compounds Vol. 1*. Plenum Press, New York, **1982**.
52. H. S. Nalwa (Ed.). *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1 Charge-Transfer Salts, Fullerenes and Photoconductors*. John Wiley & Sons. West Sussex, England. **1997**.
53. N. Martin, C. Seoane, J. L. Segura, J. L. Marco, M. Hanack. *Synth. Met.* **1991**, *42*, 1873.
54. a) P. De La Cruz, N. Martin, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert, F. H. Cano, A. Leverenz, M. Hanack. *Synth. Met.* **1992**, *48*, 59. b) P. De La Cruz, N. Martin, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert, F. H. Cano, A. Gonzales, J. M. Pingarron. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6192. c) P. Bando, N. Martin, J. L. Segura, C. Seoane, E. Orti, P. M. Viruela, R. Viruela, A. Albert, F. H. Cano. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4618.
55. M. R. Bryce, E. Chinarro, A. Green, N. Martin, A. J. Moore, L. Sánchez, C. Seoane. *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1857.
56. a) A. Hirsch. *The Chemistry Of Fullerenes*. Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, **2002**. b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press. San Diego, California, **1996**.
57. H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213.
58. E. W. Goldy, R. Taylor. *Pure & Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1411.
59. D. E. H. Jones. *New Scientist*. **1966**, *35*, 245.
60. E. Osawa. *Kugaku*. **1970**, *25*, 854.
61. a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. *Nature*. **1985**, *318*, 162. b) T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 65.

62. D. E. Bradley *Br. J. Appl. Phys.* **1954**, 5, 65.
63. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. *Nature*. **1990**, 347, 354.
64. A. S. Koch, K. C. Khemani, F. Wudl. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4543.
65. a) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama, R. E. Smalley. *Mater. Res. Symp. Proc.* **1991**, 206, 627. b) W. A. Scrivens, J. M. Tour. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6932. c) K. Kikuchi, N. Nahahara, M. Honda, S. Suzuki, K. Saito, H. Shiromaru, K. Yamauchi, I. Ikemoto, T. Kuramochi, S. Hino, Y. Achiba. *Chem. Lett.* **1991**, 20, 1607.
66. G. Peters, M. Jansen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 223.
67. R. Taylor, G. J. Langley, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. *Nature*. **1993**, 366, 728.
68. a) D. E. Manolopoulos, J. C. May, S. E. Down. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 181, 105. b) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, R. C. Batten. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 3103.
69. a) M. Schulman, R. L. Disch, M. A. Miller, R. C. Peck. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 45. b) H. P. Lüthi, J. Almöf. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 135, 357. c) D. I. Dunlap. *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **1988**, 22, 257. d) G. E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 176, 423. e) M. Häser, J. Almhöf, G. E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 181, 497.
70. a) C. S. Yannoni, P. P. Bemier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salem. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3190. b) W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Mathewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, I. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton. *Nature*. **1991**, 353, 147. c) K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries. *Science*. **1991**, 254, 410. d) S. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers. *Nature*. **1991**, 254, 408.
71. a) T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203. b) H. W. Kroto. *Nature*. **1987**, 329, 529.
72. W. E. Billups, M. A. Ciufolini (Eds.). *Buckminsterfullerenes*. VCH Weinheim, **1993**.
73. H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, R. Huffman, W. Kratschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630.
74. a) Gasyana, P. N. Schatz, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 183, 283. b) S. Leach, M. Vervloet, A. Despres, E. Breheret, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton. *Chem. Phys.* **1992**, 160, 451.
75. a) P.-M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, K. C. Khernani, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2780. b) U. Becker, G. Denninger, V. Dyakonov, B. Gotschy, K. Klos, G. Rosler, A. Hirsch, H. Winter. *Europhys. Lett.* **1993**, 21, 267. c) V. Dyakonov, G. Rosler, H. Klos, B. Gotschy, G. Denninger. *Synth. Met.* **1993**, 55, 3214. d) H. Moriyama, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Watanabe. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1185. e) A. Penicaud, A. Perez-Benitez, R. Gleason V., E. Munoz, R. Escudero. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10392. f) C. A. Foss, D. L. Feldheim, D. R. Lawson, P. K. Dorhout, C. M. Elliott, C. M. Martin, B. A. Parkinson. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, L84. g) B. Miller, J. M. Rosarnilia. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 273.
76. a) A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 766. b) A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1061.
77. a) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3576. b) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5454. c) J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, L. B. Knight. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 204, 481.

78. a) C. C. Henderson, P. A. Cahill. *Science*. **1993**, 259, 1885. b) S. Ballenweg, R. Gleiter, W. Kratschmer. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3737. c) T. F. Gum, M. S. Meier, V. K. Vance, M. Clayton. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9862.
79. a) F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sehsharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch. *Science*. **1991**, 252, 548. b) J. M. Wood, B. Kahr, S. H. Hoke II, L. Dejarne, R. G. Cooks, D. Ben-Amotz. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5907. c) H. H. Thorp, W. A. Karlsbeck. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 314, 363. d) R. Taylor, J. P. Parsons, A. G. Avent, S. P. Rannard, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. *Nature*. **1991**, 351, 277. e) K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, A. B. Smith III, J. P. McCauley Jr., D. R. Jones, R. T. Gallagher. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1103.
80. a) C. Bingel. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957. b) J.-F. Nicoud. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7737
81. a) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 243. b) H. Yamaguchi, S. Murata, T. Akasaka, T. Suzuki. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3529.
82. R. Taylor (Ed). *The Chemistry of the Fullerenes*. World Scientific. Publishing, Singapore, **1995**.
83. a) M. A. Yurovskaya, I. V. Trushkov. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, 51, 367. b) S. R. Wilson, D. I. Schuster, B. Nuber, M. S. Meier, M. Maggini, M. Prato, R. Taylor. *Full.: Chem., Phys. Technol.* **2000**, 91. c) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, O. Almarsson. *Science*. **1991**, 254, 1186. d) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, O. Almarsson. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7300.
84. a) F. Wudl. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 157. b) L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich. *Helv. Chim. Acta.* **1993**, 76, 1231. c) R. Pellicciari, D. Annibali, G. Costantino, M. Marinozzi, B. Natalini. *Synlett.* **1997**, 1196.
85. A. Skiebe, A. Hirsch. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 335.
86. A. B. Smith III, R. M. Strongin, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. C. King. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5829.
87. J. Osterdot, M. Nieger. P.-M. Windscheif, F. Vögtle. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2331.
88. M. V. Reinov, M. A. Yurovskaya. *Russ. Chem. Rev.* **2007**, 76, 715.
89. A. Hirsch, M. Brettereich. *Fullerenes: Chemistry And Reactions*. Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
90. a) F. Diederich, F.; L. Isaacs, D. Philp. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* **1994**, 391. (b) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7301.
91. M. H. Hall, H. Lu, P. B. Shevlin. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1349.
92. a) P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050. (b) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978. (c) C. A. Reed, R. D. Bolskar. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1075.
93. a) F. Diederich, C. Thilgen. *Science*. **1996**, 271, 317. b) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp. *J. Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243.
94. a) G. Orlandi, F. Negri. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, 1, 289. b) D. M. Guldi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 321. c) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527. d) B. M. Illescas, N. Martín. *C. R. Chimie.* **2006**, 9, 1038. e) H. Imahori, K. Tamaki, H. Yamada, K. Yamada, Y. Sakata, Y. Nishimura, I. Yamazaki, M. Fujitsuka, O. Ito. *Carbon*. **2000**, 38, 1599. f) G. R. Deviprasad, P. M. Smith, M. E. Zandler, L. M. Rogers, F. D'Souza. *Photosynth. Res.* **2006**, 87, 105. g) F. Diederich, R. Kessinger. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 537. h) F. Zhou, C. Jehoulet, A. J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 11004.
95. K. G. Thomas. *Electrochem. Soc., INTERFACE.* **1999**, 8, 30.



96. a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Akoi, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa and Y. Sakata. *Chem. Lett.* **1996**, 263, 545. b) D. M. Guldi, K.-D. Asmus. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5744.
97. a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl. *Science*. **1992**, 258, 1474. b) K. Yoshino, H.-Y. Xiao, S. Morita, T. Kawai, A. A. Zakhidov, T. Noguchi. *Solid State Commun.* **1993**, 85, 85. c) R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, A. Heeger. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 8641.
98. Y. Araki, O. Ito. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2008**, 9, 93.
99. a) A. M. Ramos, M. T. Rispens, J. K. J. van Duren, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6714. b) M. Maggini, D. M. Guldi, S. Mondini, G. Scorrano, F. Paolucci, P. Ceroni, S. Roffia. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1992. c) J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, S.-G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7467. f) M. Gutierrez-Nava, G. Accorsi, P. Masson, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5076. g) D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, C. Brabec, N. S. Sariciftci. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1141.
100. 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.
101. a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata. *Chem. Lett.* **1995**, 265. b) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11771.
102. a) D. Gust, P. Mathis, A. L. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, W. R. Lehman, T. A. D. Gust, P. Mathis, A. L. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, W. R. Lehman, T. A. Moore, R. V. Bensasson, E. J. Land, C. Chachaty. *Photochem. Photobiol.* **1983**, 37S, 46. b) T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore. *Nature*. **1984**, 307, 630.
103. a) P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1400.
104. a) M. Adam, K. Müllen. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 439. b) M. R. Bryce. *Mater. Chem.* **1995**, 5, 1481. c) Y. Yamashita, M. Yomura. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1933.
105. a) M. M. Alam, A. Watanabe, O. Ito. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 104, 59. b) M. M. Alam, O. Ito, N. Sakurai, H. Moriyama. *Fuller. Sci. Nanotechnol.* **1998**, 6, 1007.
106. M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandoña, G. Farnia. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 5221.
107. a) E. Allard, J. Cousseau, J. Oruduna, J. Garin, H. Luo, Y. Araki, O. Ito. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5944. b) S. Chopin, Z. Gan, J. Cousseau, Y. Araki, O. Ito. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2288.
108. F. Caporossi, B. Floris, P. Galloni, E. Gatto, M. Venanzi. *Eur. J. Chem.* **2006**, 4362.
109. M. Á. Herranz, B. Illescas, N. Martin, C. Luo, D. M. Guldi. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5728.
110. a) K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds). *The Porphyrin Handbook*, Vol. 8, Academic Press, San Diego, **2000**. b) M. R. Wasielewski. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435.
111. H. Imahori, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, 105, 325.
112. a) T. Tago, T. Minowa, Y. Okada, and J. Nishimura. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 93, 8461. b) Y. Nakamura, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* **1995**, 2351.

113. M. Fujitsuka, H. Luo, Y. Murata, N. Kato, O. Ito, K. Komatsu. *Chem. Lett.* **2002**, 31, 968.
114. Y. Wada, T. Tago, K. Sugata, J. Nishimura. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5955.
115. A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, O. Ito, G. R. Deviprasad, P. M. Smith, L. M. Rogers, M. E. Zandler, F. D'Souza. *Chem. Phys.* **2006**, 325, 452.
116. a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 402. b) A. P. H. J. Schenning, P. Jonkheijm, J. Hofkens, S. De Feyter S, T. Asavei, M. Cotlet, F. C. De Schryver, E. W. Meijer. *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **2002**, 1264
117. J. McMurry. *Organic Chemistry*, Thomson Editores, México, **2004**.
118. C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, C. R. Fincher, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
119. G. Zotti, S. Martina, G. Wegner, A.-D. Schlüter. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 798.
120. J. Roncali. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
121. M. Armour, A. G. Davies, J. Uphadhyay, A. J. Wasserman. *J. Polym. Sci.* **1967**, A1, 1527.
122. a) L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend. *Nature.* **2005**, 434, 194. b) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 579; c) J. I. Kroschwitz (Ed). *High Performance Polymers and Composites*, John Wiley & Sons, E. U. A., **1991**.
123. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds (Eds.). *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, **1998**.
124. M. Zheng, F. Bai, D. Zhu. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 10, 476.
125. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes. *Nature*, **1990**, 347, 539.
126. a) A. E. Siegrist. *Helv. Chim. Acta.* **1967**, 50, 906. b) A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, K. Weber. *Helv. Chim. Acta.* **1969**, 52, 2521. b) A. E. Siegrist. *Helv. Chim. Acta.* **1981**, 64, 662.
127. R. McDonald, T. J. Cambell. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4669.
128. D. J. Kim, S.-H. Kim, T. Zyung, J.-J. Kim, I. Cho, S. K. Choi. *Macromol.* **1996**, 29, 3657.
129. a) L. Rajaraman, M. Balasubramanian, M. J. Nanjan. *Curr. Sci.* **1980**, 49, 101. b) W. J. Feast, L. S. Millichamp. *Polym. Commun.* **1983**, 24, 102. c) M. Rehahn, A. D. Schlütter. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, 375.
130. H.-P. Weitzel, A. Bohnen, K. Müllen. *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 2815.
131. H.-P. Weitzel, K. Müllen. *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 2837.
132. a) M. A. Fox. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 569. b) W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7877.
133. J. Jortner, M. A. Ratner. *Molecular Electronics A 'Chemistry for the 21st Century'; Monograph*, Blackwell Science Ltd, Oxford, **1997**.
134. B. Albinsson, M. P. Eng, K. Pettersson, M. U. Winters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5847.
135. a) H. Staerk, H.-G. Busmann, W. Kühnle, R. Treichel. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1906. b) U. Werner, H. Staerk. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9274. c) H. Staerk, W. Kühnle, R. Mitzkus, R. Treichel, A. Weller. *Springer Ser. Chem. Phys.* **1984**, 38, 380. d) A. Weller, H. Staerk, R. Treichel. *J. Chem. Soc., Faraday Discuss.* **1984**, 78, 271. e) M. Migita, T. Okada, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, N. Nakashima, K. Yoshihara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3311.
136. a) E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5577. b) E. A. Weiss, M. J. Tauber, R. F. Kelley, M. J. Ahrens, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11842.

137. R. H. Goldsmith, L. E. Sinks, R. F. Kelley, L. J. Betzen, W. H. Liu, E. A. Weiss, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **2005**, *102*, 3540.
138. W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski. *Nature*. **1998**, *396*, 60.
139. a) M. J. Tauber, R. F. Kelley, J. M. Giaimo, B. Rybtchinski, M. R. Wasielewski. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1782. c) R. H. Goldsmith, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner. *J. Phys. Chem. A*. **2006**, *110*, 20258. d) K. Müllen, G. Wegner. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1998**.
140. a) D. L. Pearson, J. M. Tour. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376. b) D. L. Pearson, L. Jones, J. S. Schumm, J. M. Tour. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 303. c) J. M. Tour. *Polymer News*. **2000**, *25*, 329.
141. a) L. Jones, J. S. Schumm, J. M. Tour. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1388. b) J. P. Collman, M. Zhong, S. Constanzo, C. J. Sunderland, A. Aukauloo, K. Bearg, L. Zeng. *Synthesis*. **2001**, 367. c) T. Gu, J.-F. Nierengarten. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3175. d) J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C.-W. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118. e) S. M. Dirk, D. W. Price, S. Chanteau, D. V. Kosynkin, J. M. Tour. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 5109. f) J. J. Hwang, J. M. Tour. *Tetrahedron*. **2002**, *58*, 10387.
142. a) A. K. Flatt, S. M. Dirk, J. C. Henderson, D. E. Shen, J. Su, M. A. Reed, J. M. Tour. *Tetrahedron*. **2003**, *59*, 8555. b) A. Syamakumari, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3353. c) M. S. Wong, Z. H. Li, M. F. Shek, M. Samroc, A. Samoc, B. Luther-Davies. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2999. d) T. Gu, P. Ceroni, G. Marconi, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6432. e) H. D. Sikes, J. F. Smalley, S. P. Dudek, A. R. Cook, M. D. Newton, C. E. Chidsey, S. W. Feldberg. *Science*. **2001**, *291*, 1519. g) H. Detert, E. Sugiono. *Synth. Met.* **2000**, *115*, 89.
143. A. Osuka, N. Tanabe, S. Kawabata, I. Yamazaki, Y. Nishimura. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7177.
144. a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Akoi, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 545. b) H. Imahori, S. Fukuzumi. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 525.
145. a) T. D. M. Bell, T. A. Smith, K. P. Ghiggino, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Raw. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *247*, 223. b) L. Shanche, I. Pérez, N. Martín, D. M. Guldi. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2457. c) T. Nakamura, M. Fujitsuka, Y. Araki, O. Ito, J. Ikemoto, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo. *J. Phys. Chem. B*. **2004**, *108*, 10700. d) G. De la Torre, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1267.
146. F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5340.
147. M. Wielopolski, C. Atienza, T. Clack, D. M. Guldi, N. Martín. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6379.
148. S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, G. Grube, F. Effenberger. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3502.
149. a) J. Ikemoto, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, M. Fujitsuka, O. Ito. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 309. b) T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita. *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 443.
150. J. S. Lindsey, I.C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
151. M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2848.
152. B. H. Klanderma. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *31*, 2618.
153. E. Konz, R. Pistorius, A.-G. Hoechst. *Synthesis*. **1979**, *8*, 603.
154. N. Kuhnert, A. Lopez-Periago, M. G. Rossignolo. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 524.
155. H. Ndayikengurukiye, S. Jacobs, W. Tachelet, J. V. D. Looy, A. Pollaris, H. J. Geise, M. Claeys, J. M. Kauffmann, S. Janietz. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13811.

156. W. E. Bachmann, M. Carmack. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2494.
157. H. Staudinger a, O. Kupfer. *Ber. Dtsch. Chem. Off.* **1991**, 44, 2197.
158. R. Huisgen, R. Fleischmann, A. Eckell. *Chem. Ber.* **1977**, 110, 500.
159. G. L. Blanc. *Bull. Soc. Chim. France.* 1923, 33, 313.z
160. H. B. Hass, M. L. Bender. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 1767.
161. G. Wittig, U. Schöllkopf. *Chem. Ber.* 1954, 87, 1318.
162. a) R. F. Heck, J. P. Jr Nolley. *J. Org. Chem.* 1972, 37, 2320. b) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, 44, 581.
163. A. Michaelis, R. Kaehne. *Ber.* 1898, 31, 1048. b) A. E. Arbuzov. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 1906, 38, 687.
164. a) L. Horner, H. M. R. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre. *Ber.* **1958**, 91, 61. b) L. Horner, H. M. R. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre. *Ber.* **1959**, 92, 2499. c) W. S. Jr Wadsworth, W. D. Emmons. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1733.
165. S. Kuroda, M. Oda, H. Syumiya, S. M. I. Shaheen, R. Miyatake, T. Nishikawa, A. Yoneda, T. Tanaka, M. Mouri y M. Kygoku. *Heterocycles.* **2004**, 62, 153.
166. Y. Le Biogot, M. Delmas, A. Gaset. *Synth. Commun.* 1983, 13, 177.
167. a) W. P. Weber, g. W. Gokel. *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis.* Springer Verlag, Berlin, 1997. b) E. V. Dehmlow, S. Barahona-Naranjo. *J. Chem. Res.* 1980, 142. c) M. Delmas, Y. Le Biogot, A. Gaset, J. P. Gorrichon. *Synth. Commun.* 1981, 11, 125.
168. S. Shi, K. C. Khemani, Q. Li, F. Wudl. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10656.
169. J. Miller. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 560.
170. H. Reimlinger. *Chem. Ber.* **1954**, 97, 3493.
171. F. Wudl. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 157.
172. R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, F. Wudl. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 544.
173. a) S. Leroy, T. Soujanya, F. Fages. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1665. b) S. Leroy-Lhez, F. Fages. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2684. c) S. Leroy-Lhez, A. Parker, P. Lapouyade, C. Belin, L. Ducasse, J. Oberlé, F. Fages. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 949.
174. a) R. Seshadri, C. N. R. Rao, H. Pal, T. Mukherjee, J. P. Mittal. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 205, 395. b) M. C. Rath, H. Pal, T. Mukherjee. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, 103, 4993.
175. La energía del primer estado excitado puede ser estimada a partir del comienzo del espectro de emisión y es igual a 3.10 eV para **305** y 2.82 eV para **308**, 316 eV para **323** y 3.11 eV para **326**.
176. S. Leroy-Lhez, M. Allain, J. Oberlé, F. Fages. *New J. Chem.* **2007**, 31, 1013.
177. G. Accorsi, N. Armaroli, J.-F. Eckert, J.-F. Nierengarten. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 65.
178. S. Heun, H. Bässler, U. Müller, K. Müllen. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7355.
179. Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo. *Macromol.* **2003**, 35, 7872.
180. W. H. Melhuish. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 229.

## 9. ANEXOS.

### 9.1. Caracterización Óptica en Solución.

#### 9.1.1. Espectros de Absorción.

Los espectros de absorción en solución se obtuvieron en cloroformo de grado espectroscópico marca *Aldrich*. Las lecturas se realizaron mediante un espectrofotómetro UV-Vis *Shimadzu 2401PC* en un rango de 700 a 250 nm de longitud de onda a una velocidad de barrido de 210 nm/min.

El coeficiente de extinción molar en solución  $\epsilon$  se obtuvo mediante la ley de Lambert-Beer, de acuerdo a la ecuación 1

$$A = \epsilon b C \quad (1)$$

Donde:

- A: Absorbancia.
- $\epsilon$ : Coeficiente de extinción molar.
- b: Longitud del paso óptico.
- C: Concentración.

#### 9.1.2. Cálculo de la Banda Gap Óptica.

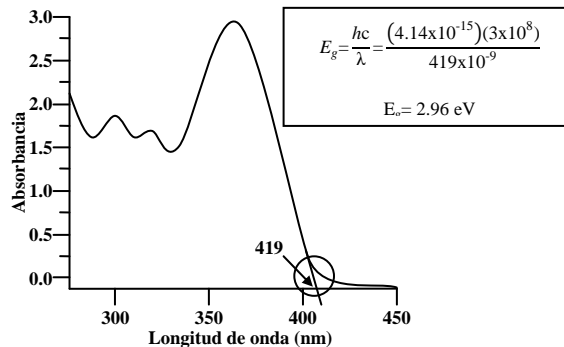
Otro de los valores que se obtiene de los espectros de absorción es la banda gap óptica ó brecha energética la cual es calculada con la ecuación 2 de *Plank* mostrada a continuación:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Donde:

- $E_g$ : Brecha energética o banda gap.
- $h$ : Constante de Plank ( $4.14 \times 10^{-15}$  eV·s).
- $c$ : Velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^8$  m/s).
- $\lambda$ : Longitud de onda (m).

Para el cálculo de la banda gap se toma como  $\lambda$ , la longitud de onda donde la absorbancia comienza a crecer trazando una línea tangencial al inicio de la curva de absorción, como se muestra en la figura 117.



**Figura 117.** Cálculo de la banda gap  $E_g$  en el espectro de UV-Vis.

### 9.1.3. Cálculo del desplazamiento de Stokes.

Se le llama así a la reducción de la energía de un fotón en cierto proceso, esto es la diferencia que existe (en unidades de longitud de onda) entre las posiciones de la banda máxima de absorción y emisión de una misma transición como se observa en la figura 118.

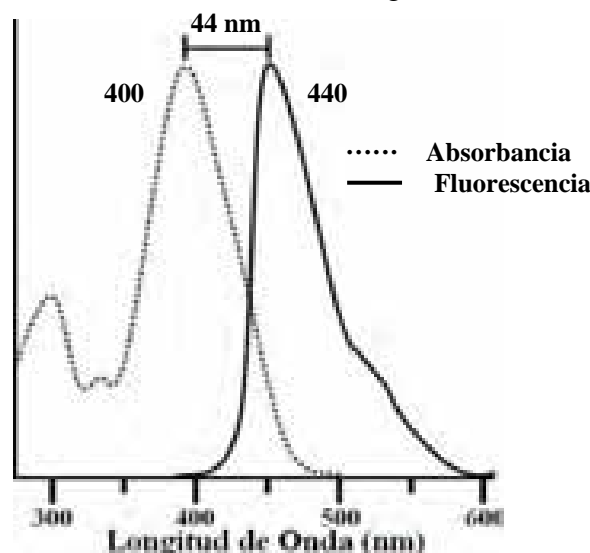


Figura 118. Cálculo del desplazamiento de “Stokes”.

Cuando una molécula absorbe luz, entra en un estado electrónico excitado, el desplazamiento de Stokes ocurre porque la molécula pierde una pequeña cantidad de energía absorbida antes de liberar el resto de su energía como fluorescencia.

### 9.1.4. Cálculo del Rendimiento Cuántico.

Para el cálculo del rendimiento cuántico ( $\phi$ ) se utilizó la metodología descrita por Chujo<sup>179</sup> la cual se basa en la relación que existe entre la absorbancia y la fluorescencia para soluciones diluidas con absorbancias menores a 0.1. La constante de proporcionalidad depende de la intensidad de la lámpara de excitación, la cual es un parámetro desconocido y varía día con día. Por lo tanto se requiere en paralelo realizar el mismo estudio para un estándar y de esta forma anular este parámetro.

El estándar que se eligió como referencia para nuestro estudio y que está más acorde al tipo de molécula reportada, además de la facilidad de uso y adquisición en el mercado fue el sulfato de quinina, el cual se disuelve en una solución en agua de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una concentración de 0.1M, y presenta un valor de rendimiento cuántico de 0.54 en un rango de emisión de entre 400-600 nm<sup>180</sup>.

*Procedimiento:*

- El primer paso es la obtención de los datos de absorbancia de las muestras y el estándar (sulfato de quinina), para ello se utilizaron celdas para UV-Vis de 10 mm y un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC, en un rango de 700 a 250 nm de longitud de onda y a una velocidad de barrido de 210 nm/min.

- Se preparó la solución del estándar a una concentración tal para obtener un valor de 0 a 0.1 de absorbancia, esta solución fue leída en el espectrofotómetro utilizando una solución en agua de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una concentración de 0.1M como blanco.
- Posteriormente se preparan las soluciones en cloroformo grado espectroscópico a concentraciones tales que su absorbancia sea menor a 0.1. Las lecturas de las muestras se realizan utilizando cloroformo como blanco.
- Una vez obtenidas las soluciones con absorbancias menores a 0.1, se realiza las lecturas para la obtención de los espectros de fluorescencia, para ello se utilizó un espectrofluorímetro *Perkin Elmer LS50B*, empleando longitudes de onda de excitación de 10 nm por arriba de la longitud de onda del pico de absorción máximo.
- Una vez obtenidos los espectros se procede al cálculo del rendimiento cuántico mediante la ecuación 3.

$$\phi_{\text{muestra}} = \phi_{\text{STD}} \left[ \frac{A_{\text{STD}} * F_{\text{muestra}}}{F_{\text{STD}} * A_{\text{muestra}}} \right] * \left[ \frac{\eta_{\text{muestra}}}{\eta_{\text{muestra}}} \right]^2 \quad (3)$$

Donde:

$\phi_{\text{muestra}}$ : Rendimiento cuántico de la muestra.

$\phi_{\text{STD}}$ : Rendimiento cuántico del estándar (sulfato de quinina).

$A_{\text{STD}}$ : Absorbancia del estándar.

$A_{\text{muestra}}$ : Absorbancia de la muestra.

$F_{\text{muestra}}$ : Fluorescencia de la muestra.

$F_{\text{STD}}$ : Fluorescencia de la muestra.

$\eta_{\text{muestra}}$ : Índice de refracción del disolvente de la muestra.

$\eta_{\text{STD}}$ : Índice de refracción del disolvente del estándar.

- La fluorescencia de la muestra, se obtiene mediante el cálculo del área bajo la curva del espectro de emisión.

## 9.2. Elaboración de las Nanopelículas.

### 9.2.1. Preparación de los Sustratos.

Uno de los factores esenciales para la elaboración de dispositivos optoelectrónicos, es la adecuada preparación de las nanopartículas, ya que deben reunir ciertas propiedades para así poder ser destinadas para una adecuada caracterización en el estado sólido, un eficaz estudio morfológico, una caracterización electroquímica efectiva y la obtención de un dispositivo eficiente. En nuestro estudio se utilizó la técnica de spin coating (SC), mientras que el uso de diferentes sustratos como son vidrio cuarzo y sustrato con ITO es requerido para realizar las diferentes caracterizaciones como el análisis morfológico de las películas (sustrato de vidrio), el análisis óptico (sustrato de cuarzo) y las pruebas electroquímicas y eléctricas (sustrato con ITO).

### 9.2.2. Limpieza de los Sustratos.

Las láminas de vidrio y cuarzo se colocan en ultrasonido usando acetona, con la finalidad de eliminar impurezas de grasa, posteriormente se depositan en una mezcla sulfocrómica ( $\text{Cr}^{6+}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ , oxidante) a 25 °C por 72 h. al término se enjuagan con agua destilada hasta retirar los residuos de la mezcla crómica. Se recomienda eliminar los restos de agua del sustrato con aire comprimido y secarlos en la estufa de 15 a 20 min a 60°C.

Para los sustratos con ITO se realiza el mismo procedimiento pero este tipo de sustratos no se introducen en la mezcla sulfocrómica. Para ello se coloca el sustrato en una solución de detergente “*alcanox*” en ultrasonido por 5 min, posteriormente se enjuagan con agua del grifo y finalmente se someten a tres enjuagues con agua desionizada o destilada en ultrasonido durante 5 min cada uno. De igual forma, se eliminan los residuos de agua del sustrato con aire y se secan en la estufa de 15 a 20 min a 60°C.

### 9.2.3. Elaboración de Películas por Spin-Coating.

La técnica de Spin-Coating es relativamente sencilla y rápida, la cual se basa en el empleo de una fuerza centrífuga para la formación de una película sobre un sustrato (Figura 119). Se limita a la deposición de materiales a partir de disoluciones e involucra los siguientes pasos: la deposición de la disolución orgánica sobre la superficie del sustrato, el esparcimiento de la disolución a bajas revoluciones por minuto (rpm) y la formación de un espesor uniforme por el centrifugado a altas rpm. La evaporación del disolvente, inducida por la fuerza centrífuga, permite obtener películas en gran medida isotrópicas. La morfología superficial de la película depende del tipo de disolvente y la concentración de la disolución, así como de la velocidad de centrifugación empleada.



**Figura 119.** Técnica de spin coating donde se muestra la aplicación, esparcimiento y centrifugado de la muestra y un equipo la elaboración de películas por spin coating.

Las películas elaboradas por Spin Coating se obtuvieron a partir de soluciones con concentraciones de entre 2 a 10 g/L empleando una velocidad de centrifugado de 1000 rpm aproximadamente y un tiempo de centrifugado de 20 s.

## 9.3. Caracterización de las Películas.

### 9.3.1. Estudios de Perfilometría en Película.



El estudio de perfilometría consiste en la realización de una pequeña incisión a la película para que la punta del perfilómetro detecte esa hendidura realizada a nivel del sustrato y así identificar el espesor de la nanopelícula como se muestra en la figura 120.

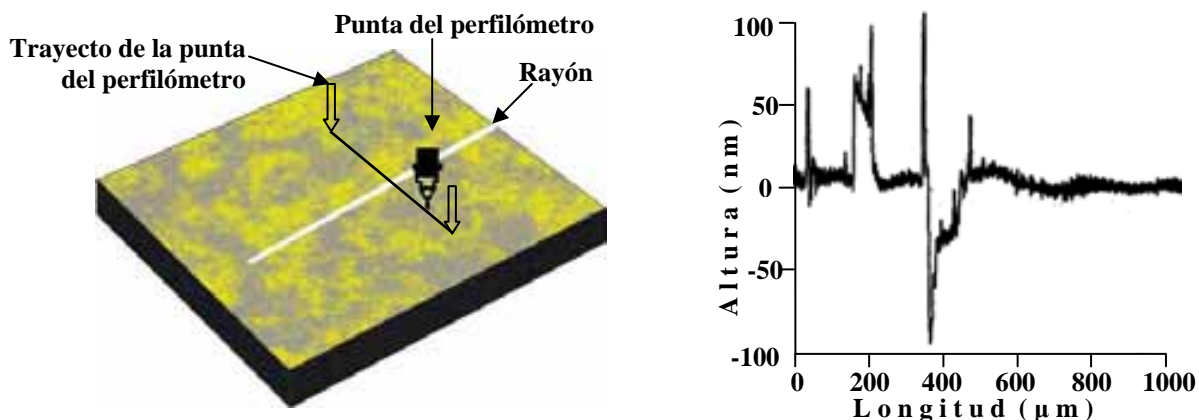


Figura 120. Estudio de perfilometría para las películas obtenidas.

### 9.3.2. Estudios de Absorción en Película.

La caracterización espectroscópica se realizó con películas en sustratos de cuarzo, elaboradas mediante la técnica de spin-coating y utilizando los mismos equipos que para la caracterización en solución. El uso de celdas de cuarzo se debe a que este material es invisible para la región comprendida entre 200 a 800 nm. Así, una vez obtenidos los espectros de absorción se realizó el cálculo de coeficiente de extinción molar en película  $\epsilon_{\text{pel}}$  utilizando los datos de los espesores obtenidos con el perfilómetro ( $d$ ) y mediante una adaptación de la ecuación 4 de Lambert-Beer.

$$A = \epsilon_{\text{pel}} d \quad (4)$$

# Synthesis of Pyrene-Anthracene Conjugated Molecular Rods

J.G. Domínguez Chávez, S. Hernandez Ortega and M. Martínez-García\*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México

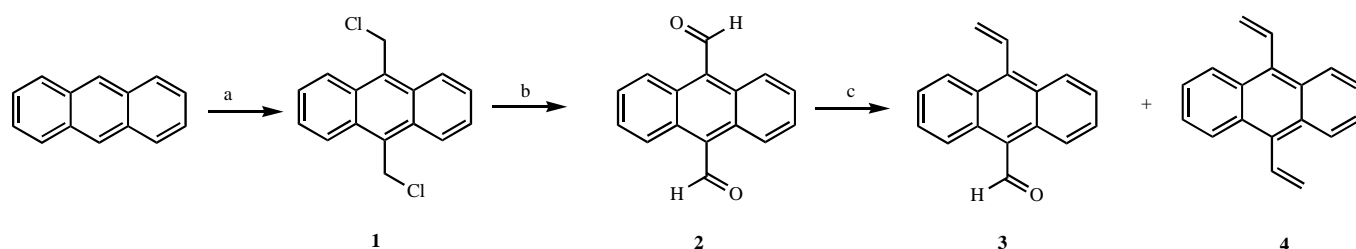
**Abstract:** Fully conjugated pyrene-anthracene-based molecular rods were synthesized by the Horner-Wadsworth–Emmons reaction utilizing potassium *tert*-butoxide in dry THF. The synthesized rods, which have butylene groups as solubility spacers in the main chain, exhibited good solubility in polar solvents. The solutions of the synthesized pyrene-containing molecular rods exhibited a blue shift in the UV-vis from the absorption maximum due to the presence of the pyrene group in comparison with the dialdehydes. The chemical structure and purity of the synthesized rods were confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, FAB+, MALDI-TOF, electrospray mass spectra and elemental analysis.

**Keywords:** Molecular rods, Horner-Wadsworth–Emmons, anthracene, pyrene.

The presence of charge-transfer reaction centers in macromolecules depends on factors as the composition, the separation in the interchromophore, the overall dynamical and supramolecular reorganization, and the electronic coupling [1]. The synthesis of artificial charge-transfer model systems in which the introduction of simple molecular changes is used to control and tune the magnitude of the electron-transfer parameters became a theme of great interest in the last years. The molecular chains or bridges inside the molecule provide endless opportunities, since they determine the

cal entities in molecular and supramolecular electronic and photonic devices [7]. In this context, the combination of anthracene and styrene with pyrene compounds could lead to systems with good response in the electron-transfer processes [8].

In the present work, we describe the synthesis of a new series of compounds in which pyrene is linked to a vinyl anthracene and oligo(phenylvinylene)anthracene. These conjugated block oligomers with well defined structure and do-



**Scheme 1.** a) 1,4-dioxane, HCl, NaCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b) DMSO, N<sub>2</sub>, EtOH, 2-nitropropane, Na; c) CH<sub>3</sub>(Ph)<sub>3</sub>PBr, *n*-BuLi, THF, N<sub>2</sub>.

structural features and the size of the electronic coupling between the donor and acceptor fragments [2]. The modification of the spacer gives the possibility to introduce a systematic alteration of separation, orientation, and overlap without affecting the electronic nature of the donor–acceptor pair, for which the coupling is proportional to the overlap of their electronic clouds [3]. The electron-transfer processes depend on molecular size and structure, as well as the temperature and the free-energy difference between the donor and acceptor in donor–bridge–acceptor systems. Currently, monodisperse and soluble  $\pi$ -conjugated systems with a well-defined length and composition are receiving a growing interest for the design of molecular wires [4] and rods [5], since they can be used as tunable building blocks [6] for nanoscale chemi-

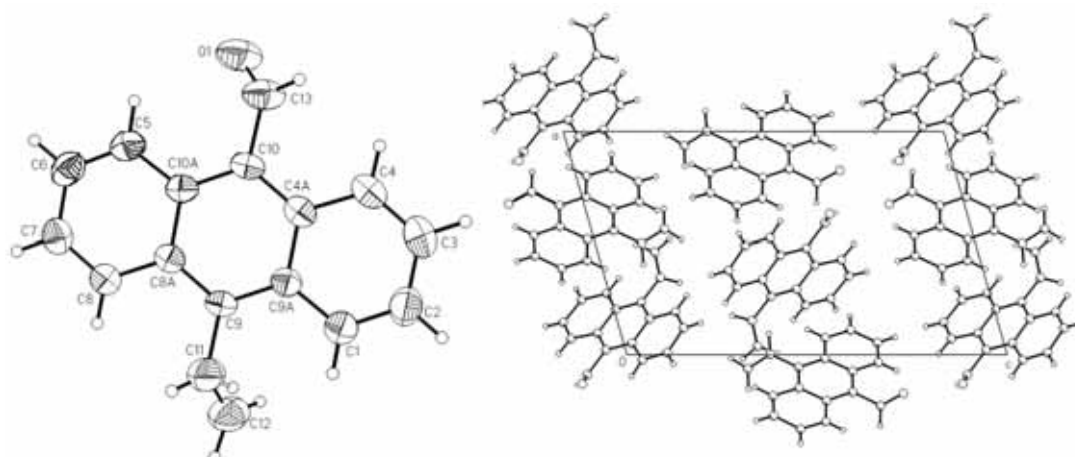
nor-bridge array were synthesized by Heck and Horner–Wadsworth–Emmons reactions using aromatic mono vinyl aldehydes, dialdehydes and diphosphonates as monomers.

## RESULTS AND DISCUSSION

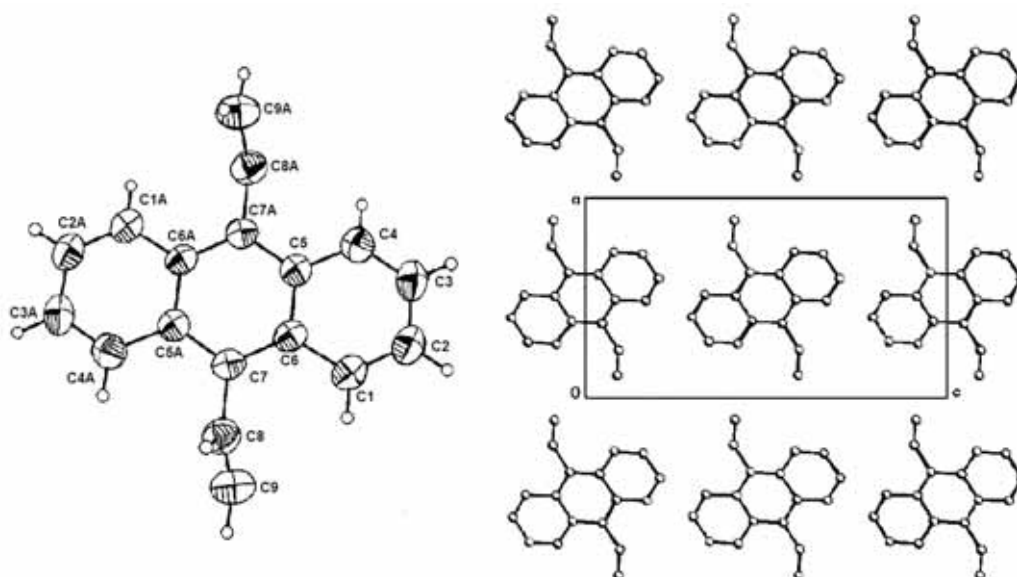
The synthesis of the monovinyl and divinylanthracene **3** and **4** was started from a chloromethylation of the anthracene to obtain the 9,10-bis(chloromethyl) anthracene **1**. Treatment of **1** with sodium, 2-nitropropane in DMSO and ethanol gives the anthracene-9,10-dicarbaldehyde **2** in good yield (83 %). Compound **2** was treated with CH<sub>3</sub>(Ph)<sub>3</sub>PBr, *n*-BuLi in dry THF to obtain compounds **3** and **4** (Scheme 1).

The following signals were observed in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **3**: two doublets at  $\delta$  5.48 and at  $\delta$  5.97 for the vinylic protons, which coupling constant  $J = 18$  Hz; one multiplet at 7.25 due to the =CH group; three signals at  $\delta$  7.40, 7.53, 8.22 and 8.80 due to the aryl group, and, finally, the signal at  $\delta$  11.30 assigned to the carboxylic group.

\*Address correspondence to these authors at the Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México; E-mail: margar@servidor.unam.mx



**Fig. (1).** Crystal structure and crystal packing of the 10-vinylnanthracene-9-carbaldehyde **3**. Selected bond lengths [Å]: O(1)-C(13)=1.162, C(10)-C(13)=1.471, C(9)-C(11)= 1.477, C(11)-C(12)=1.206. Selected angles (°): C(10A)-C(10)-C(13)=121.3, C(4A)-C(10)-C(13)=117.9, C(8A)-C(9)-C(11)=118.7, O(1)-C(13)-C(10)=128.1, C(12)-C(11)-C(9)=118.7.



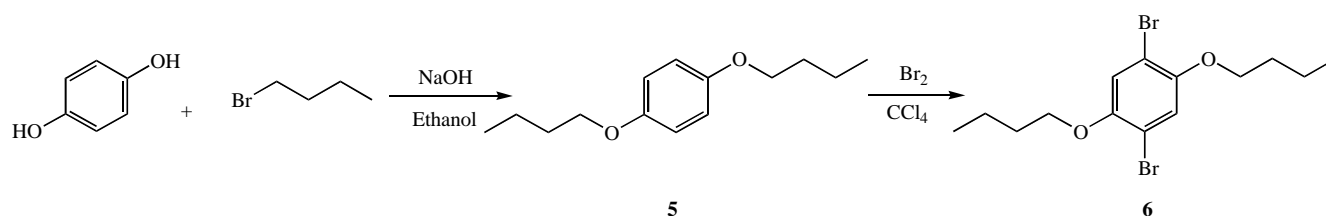
**Fig. (2).** Crystal structure and crystal packing of the 9,10-divinylnanthracene **4**. Selected bond lengths [Å]: C(8)-C(9)=1.284, C(7)-C(8)=1.477. Selected angles (°): C(5)-C(7)-C(8)=119.87, C(9)-C(8)-C(7)=126.35.

The mono and divinyl anthracenes **3** and **4** were crystallized in dichloromethane and the structures were confirmed by X-ray crystallographic studies (Figs. 1 and 2).

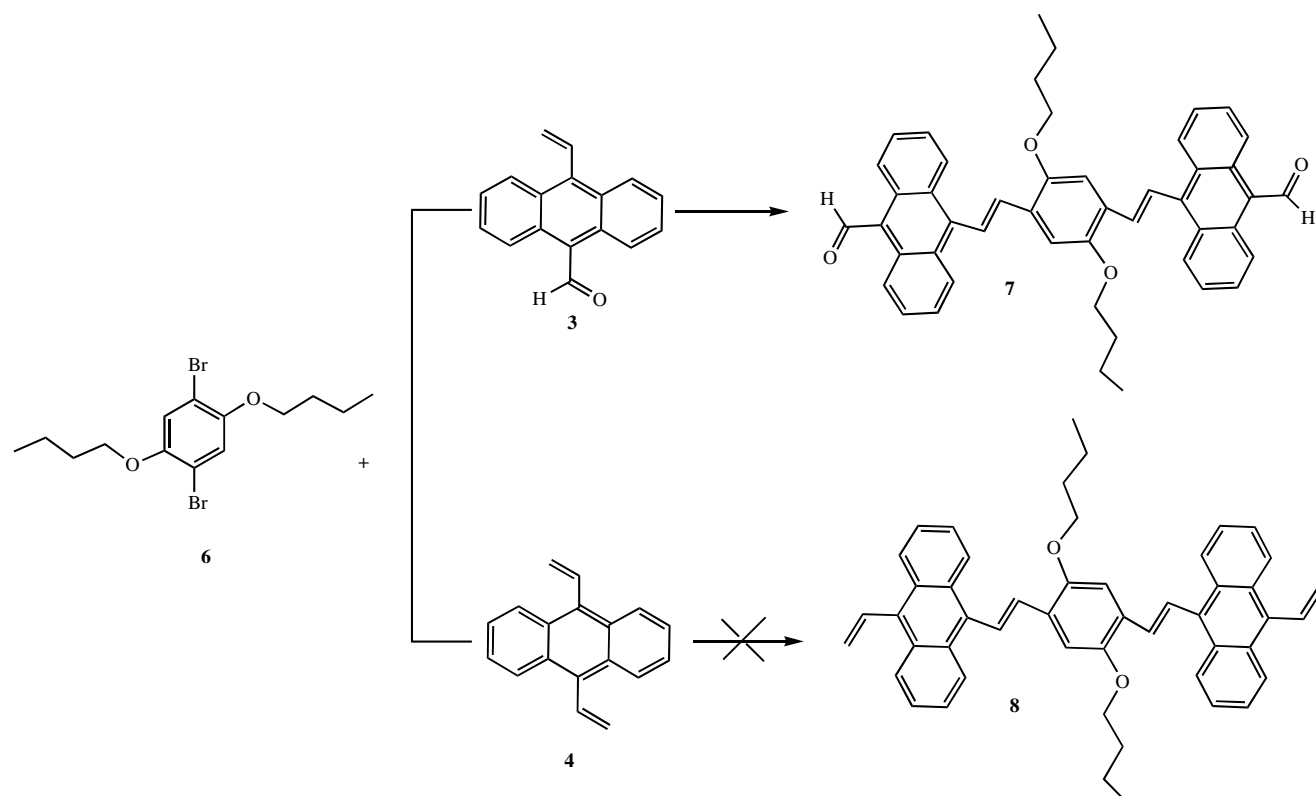
In the second step, the synthesis of the counterpart for the oligoanthracenevinylene (OAV) preparation started with the alkylation of the hydroquinone with 1-bromobutane under

classical Williamson conditions (NaOH, ethanol, reflux) to yield the 1,4-dibutoxybenzene **5** in 94 % yield. Halogenation of **5** with bromine in CCl<sub>4</sub> afforded 1,4-dibromo-2,5-dibutoxybenzene **6** in 85 % yield (Scheme 2).

As **6** has two bromine groups a Mizoroki-Heck cross coupling reaction was carried out with two equivalents of 10-



**Scheme 2.** Synthesis of 1,4-dibromo-2,5-dibutoxybenzene **6**.

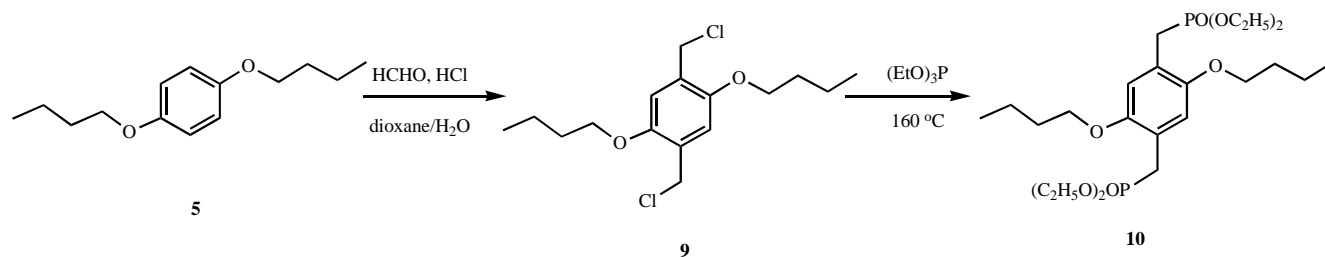


**Scheme 3.** Synthesis of the dihaldehydes **7** and **8**.

vinylanthracene-9-carbaldehyde **3** and 9,10-divinylanthracene **4**. For this Pd(OAc)<sub>2</sub> was used as catalyst in presence of tri-*o*-tolylphosphine (TOP) in DMF-Et<sub>3</sub>N (1:1) at 110 °C (Scheme 3). Under these conditions, the bridge compound **7** was obtained in low yield (5 %), and compound **8** was not observed. This could be due to the fact that the central step in the mechanism of the Heck reaction is the *syn*-addition of the palladium-organic species to the double bond. In the case of 9, 10- divinylanthracene **4**, due to its stereochemistry, the necessary proximity of the insertion compound cannot be achieved. As a result, no addition to the vinylic double bond was observed.

To avoid the problem, the Horner–Wadsworth–Emmons reaction [9, 10] was used. For this, the 1,4 dibutoxy benzene **5** was converted to the benzyl chloride **9**. Then, **9** was converted to **10** *via* a Michaelis-Arbuzov reaction [11-13] in high yield (Scheme 4).

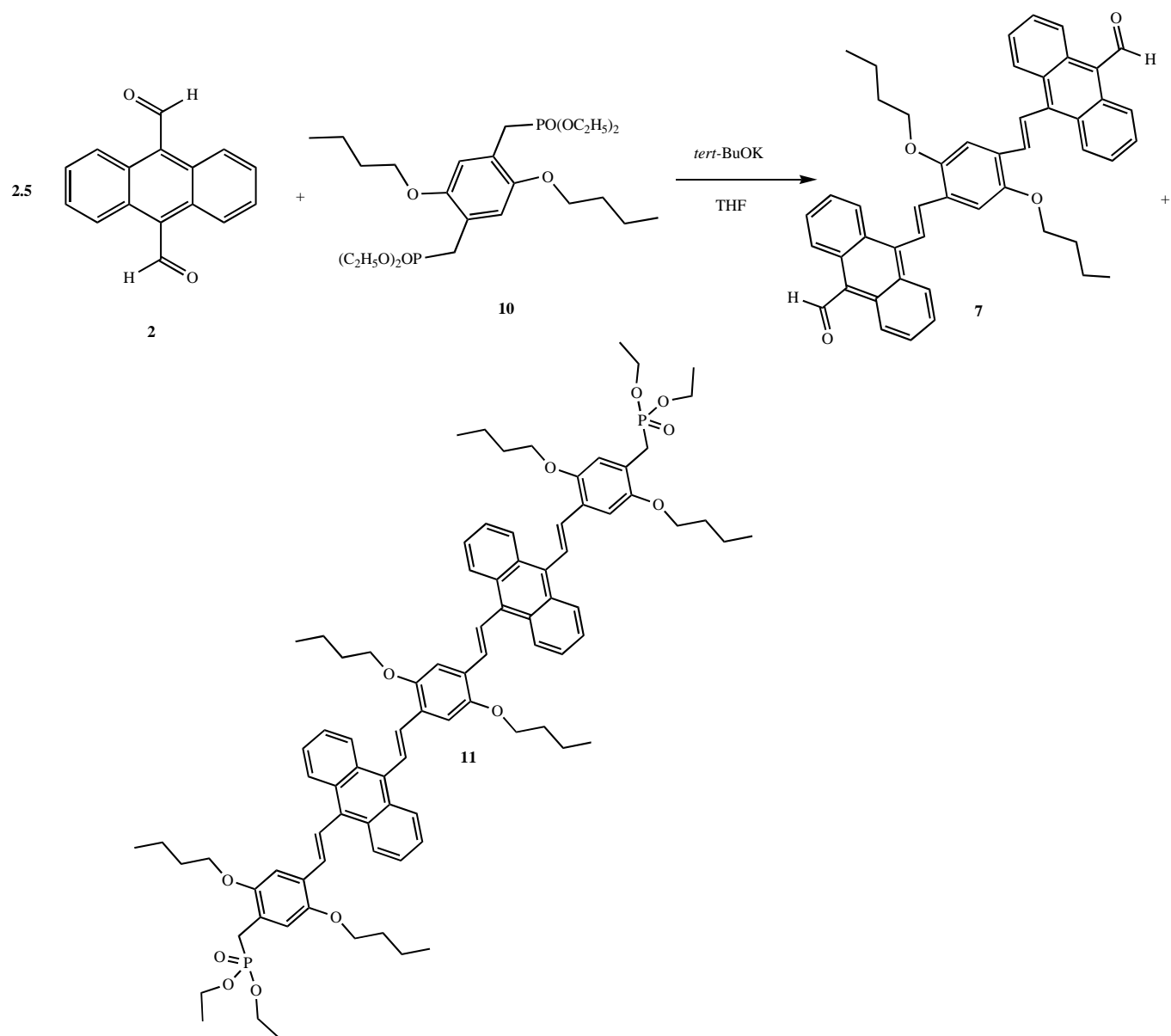
The Horner–Wadsworth–Emmons reaction was carried out between the anthracene-9,10-dicarbaldehyde **2** and **10** using potassium *tert*-butoxide in dry THF for 5 h (Scheme 5).



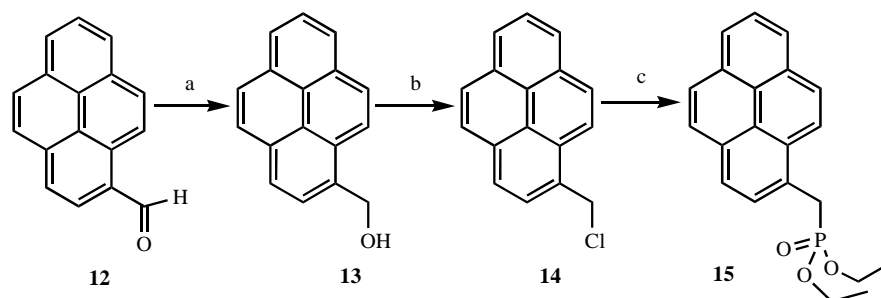
**Scheme 4.** Synthesis of the tetraethyl (2,5-dibutoxy-1,4-phenylene)bis(methylene) diphosphonate **10**.

Compounds **7** and **11** were characterized by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. In the spectrum of **7** the following signals were observed: one triplet at δ<sub>H</sub> 0.96 assigned to the CH<sub>3</sub> groups, two multiplets at δ<sub>H</sub> 1.44 and at δ<sub>H</sub> 1.72 due to the CH<sub>2</sub> groups, one triplet at δ<sub>H</sub> 4.30 for the CH<sub>2</sub>-O, two doublets at δ<sub>H</sub> 7.54 and at δ<sub>H</sub> 7.69 with a coupling constants *J*=16.8 and *J*=17.1 Hz for the vinylic protons, the characteristic signals at δ<sub>H</sub> 8.06, δ<sub>H</sub> 8.98 for the anthracene, and finally one singlet at δ<sub>H</sub> 11.54 due to the carbonyl group HC=O. For compound **11**, the most important signal was one doublet due to the ethyl group joined with the phosphonate at δ<sub>H</sub> 3.33 with coupling constant *J*<sub>H-P</sub> = 21.9 Hz. In the <sup>31</sup>P NMR spectrum of compound **11** one singlet was observed at 27.57 ppm.

The donor **15** was synthesized from the commercially available 1-pyrenecarboxaldehyde **12** *via* the reduction of the aldehyde **12** to obtain the pyren-1-ylmethanol **13** and its chlorination with SOCl<sub>2</sub> and pyridine to obtain the compound **14** (Scheme 6) and finally, treatment of **14** with triethyl phosphite yielded the compound **15**.



**Scheme 5.** Synthesis of the dialdehydes **7** and **11**.

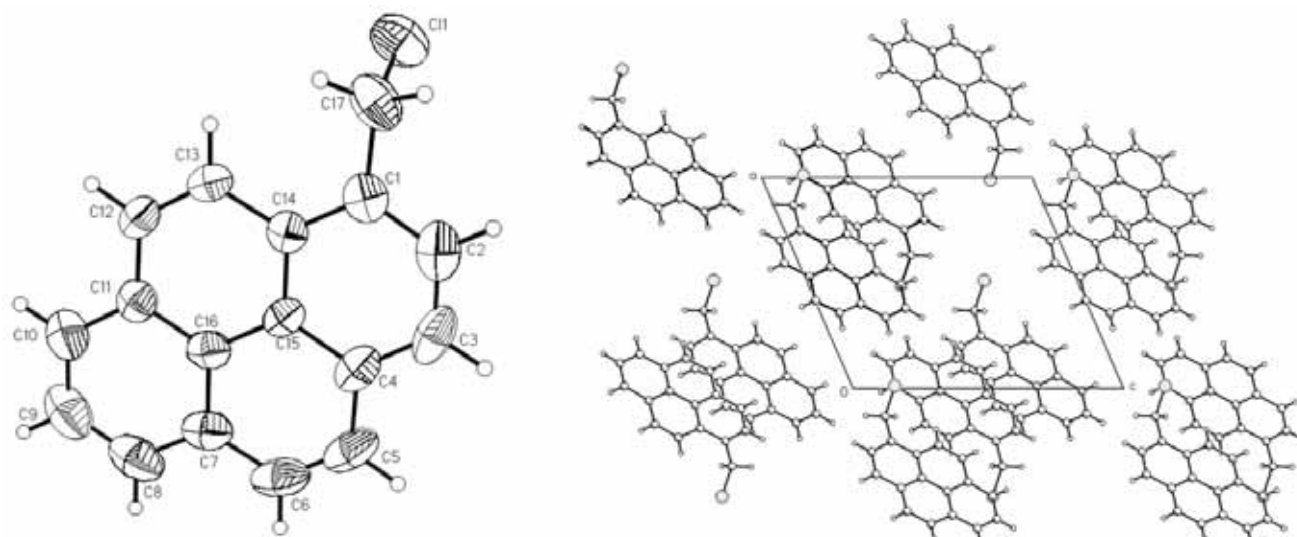


**Scheme 6.** Synthesis of the pyrene derivatives a)  $\text{LiAlH}_4$ , THF,  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ ; b)  $\text{SOCl}_2$ , Py,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; c)  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , *tert*-BuOK, THF.

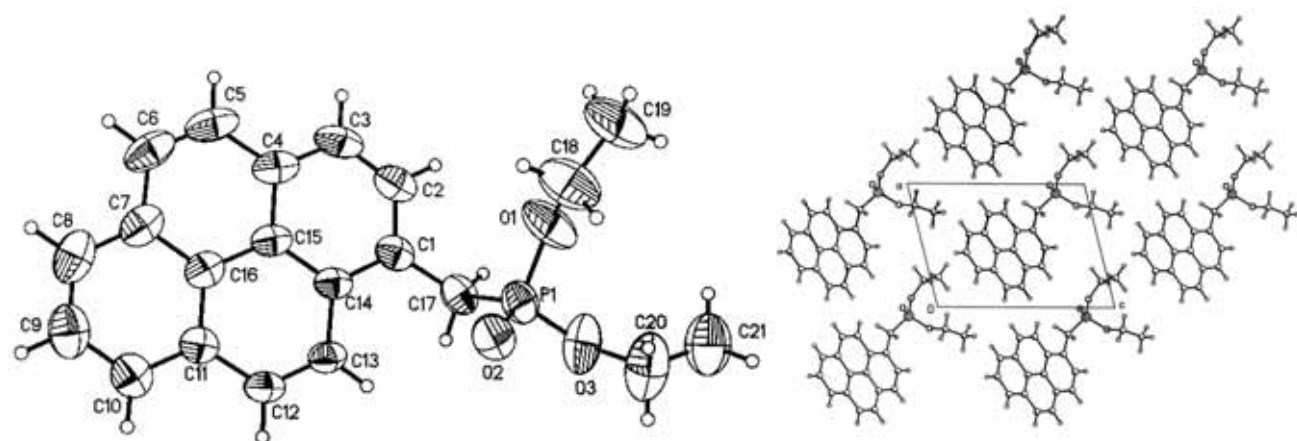
The following signals were observed in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **13**: one singlet at  $\delta_{\text{H}}$  1.95 for the OH proton, one singlet at  $\delta_{\text{H}}$  5.31 due to the  $\text{CH}_2$  group and for the pyrene group (multiplets at  $\delta_{\text{H}}$  7.93- 8.29). The formation of the 1-(chloromethyl)pyrene **14** and the diethyl pyren-1-ylmethylphosphonate **15** was confirmed by X-ray diffraction studies as shown in Figs. (**3** and **4**).

To obtain the donor-bridge system of first and second generation, we used the same methodology reported above between the dialdehyde **3**, or **11** and the diethyl pyren-1-ylmethylphosphonate **15** (Scheme 7).

In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the first generation aldehyde **16** two doublets were observed at  $\delta_{\text{H}}$  7.57 and at  $\delta_{\text{H}}$  7.72 due



**Fig. (3).** Crystal structure and crystal packing of the 1-(chloromethyl)pyrene **14**. Selected bond lengths [Å]: Cl(1)-C(17)=1.801, C(1)-C(17)=1.491. Selected angles (°): C(2)-C(1)-C(17)=118.5, C(14)-C(1)-C(17)=122.1, C(1)-C(17)-Cl(1)=110.88.



**Fig. (4).** Crystal structure and crystal packing of diethyl pyren-1-ylmethylphosphonate **15**. Selected bond lengths [Å]: Cl(1)-C(17)=1.801, C(1)-C(17)=1.491. Selected angles (°): O(2)-P(1)-O(1)=115.16, O(2)-P(1)-O(3)=114.04, O(1)-P(1)-O(3)=104.98, O(2)-P(1)-C(17)=117.05, O(1)-P(1)-O(17)=103.20, C(1)-C(17)-P(1)=113.34, C(14)-C(1)-C(17)=122.0.

to the vinylic protons with coupling constants  $J = 15.0$  and  $J = 14.7$  Hz, respectively. Also the characteristic signals due to the pyrene moiety were observed at  $\delta_{\text{H}}$  7.58 to 8.05, and finally one singlet at  $\delta_{\text{H}}$  11.58 assigned to the aldehyde proton.

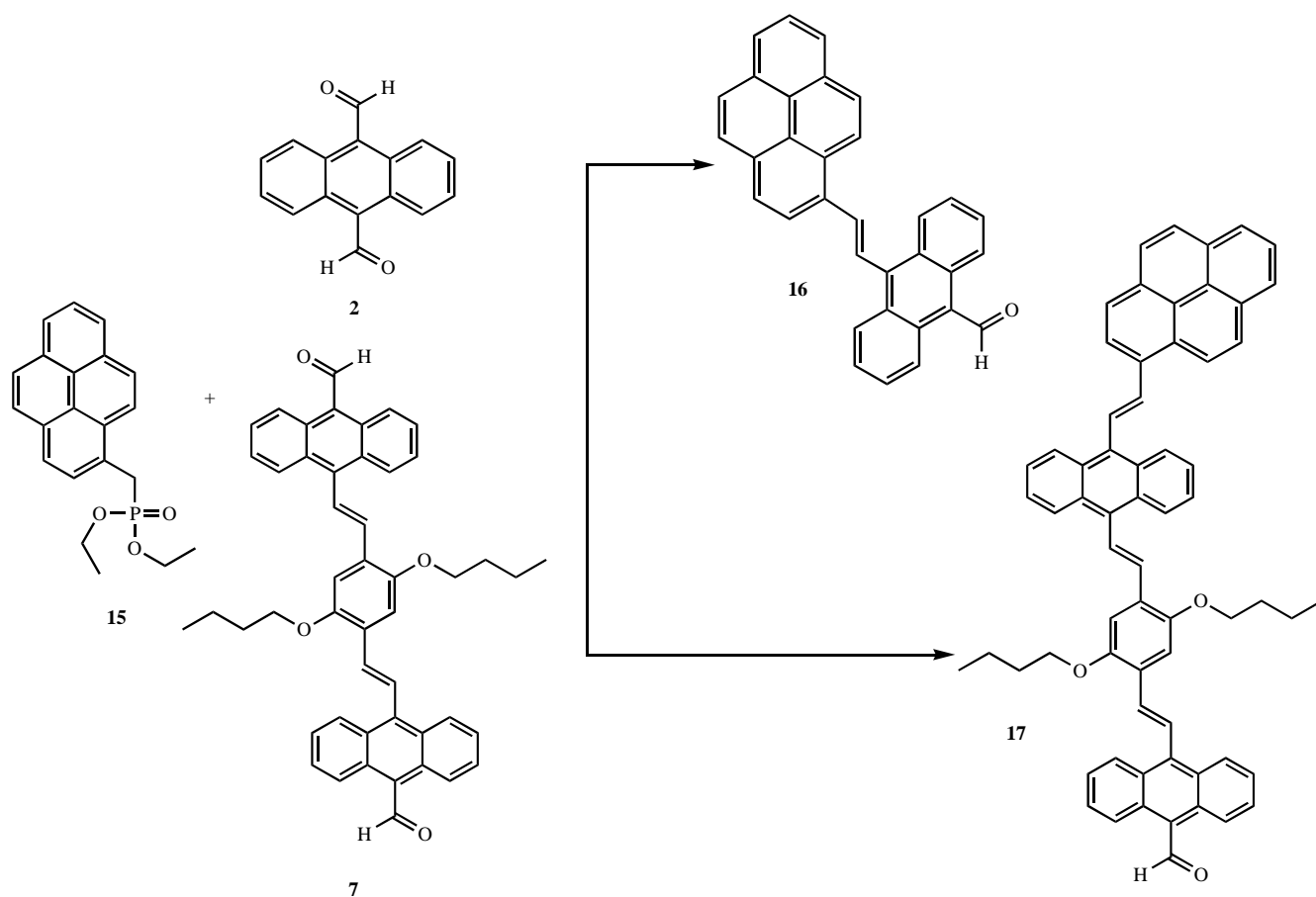
The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **17** showed one triplet at  $\delta_{\text{H}}$  0.95 due to the methyl groups, two doublets at  $\delta_{\text{H}}$  1.53 and 1.83 assigned to the  $\text{CH}_2$  groups of the aliphatic chain, one triplet at  $\delta_{\text{H}}$  4.17 due to the  $\text{CH}_2\text{-O}$  groups, six doublets at  $\delta_{\text{H}}$  7.25-8.44 due to the vinylic protons, with coupling constants  $J = 16.2$  Hz, multiplets due to the anthracene and pyrene groups, and one singlet at  $\delta_{\text{H}}$  11.55 assigned to the proton of the aldehyde group. The structures of the aldehydes **16** and **17** were confirmed by FAB+ mass spectrometry.

Compound **11**, pyrene carboxaldehyde **12** and the anthracene dialdehyde **2** were used to obtain pyrene derivative **19** using the same Horner-Wadsworth-Emmons reaction upon the conditions described above (Scheme 8).

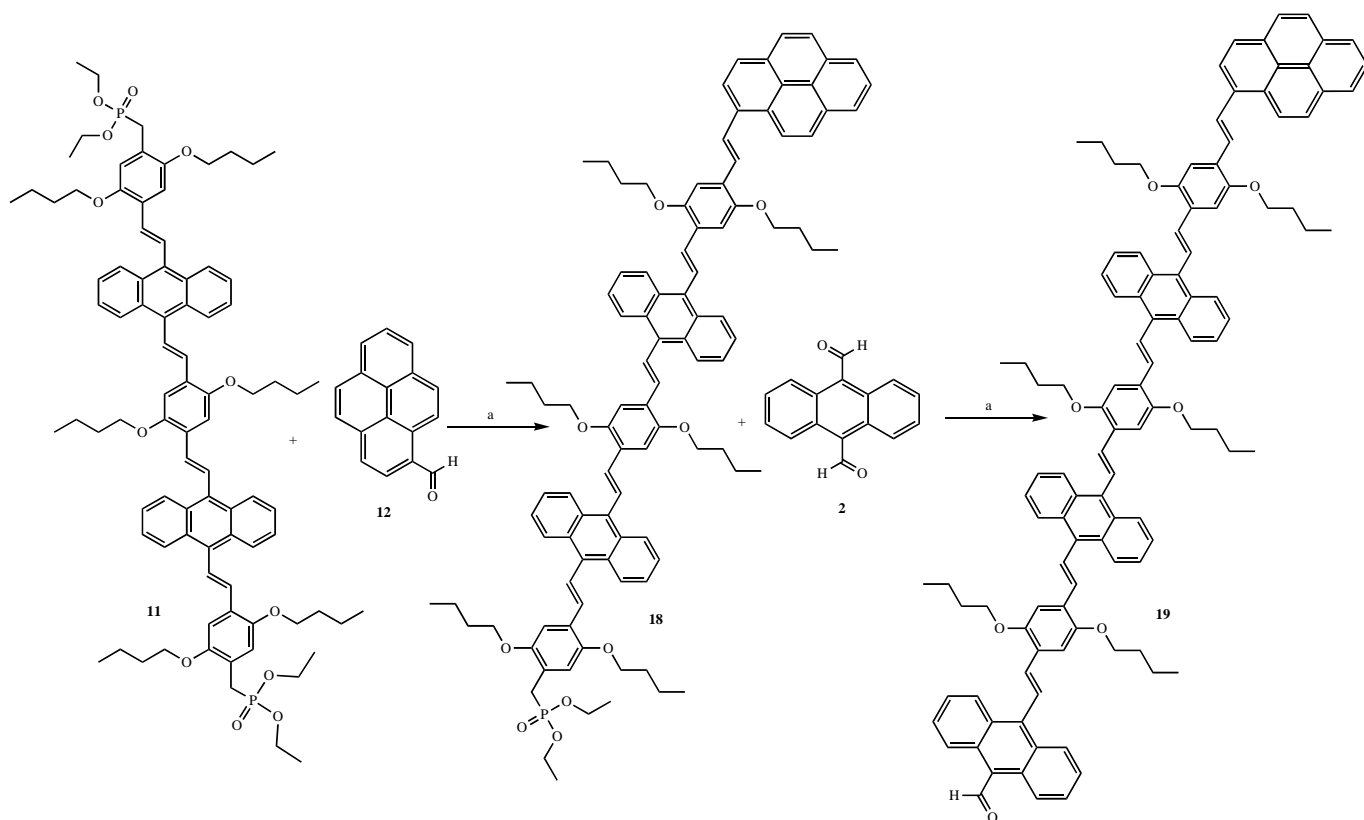
In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the compound **18** one doublet was observed at  $\delta$  3.33 with a coupling constant of  $J =$

21.9 Hz, due to the methylene group joined to the phosphonate fragment ( $\text{CH}_2\text{-P}$ ). In addition, signals assigned to the anthracenyl group were observed: one singlet at  $\delta$  8.86, one doublet at  $\delta$  8.41 with a coupling constant  $J = 6.9$  Hz double of doublets at  $\delta$  8.1 with coupling constants  $J = 6.4$  Hz, and finally one multiplet at  $\delta$  7.4. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of compound **19** characteristic signals for the anthracene and the pyrene moieties were observed at  $\delta$  111.3-134.8.

Fig. (5) shows the UV-Vis spectra of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions of the dialdehydes **2**, **7** (Fig. 5a) and the corresponding pyrene containing systems **16**, **17** and **19** (Fig. 5b). The absorption spectra of dialdehydes **2**, **7** showed two main peaks at 232-237 and 264-270 nm and broad band with maximum at 423 nm. The presence of one more anthracene and the styryl group in compounds **16**, **17** and **19** provoked an ipsochromic shift in the first two peaks, and the broad signal became bigger and its maximum was shifted to 427 nm. In the case of the pyrene-monoaldehyde **16**, the signals became broader and the most significant change is the appearance of two maxima observed at 334 and at 363 nm, attributed to the pyrene moiety. These maxima were red shifted passing from



**Scheme 7.** Synthesis of the rods of first **16** and second **17** generation (*tert*-BuOK in dry THF).



**Scheme 8.** Synthesis of the molecular antenna of third generation **19** a) *tert*-BuOK, dry THF.

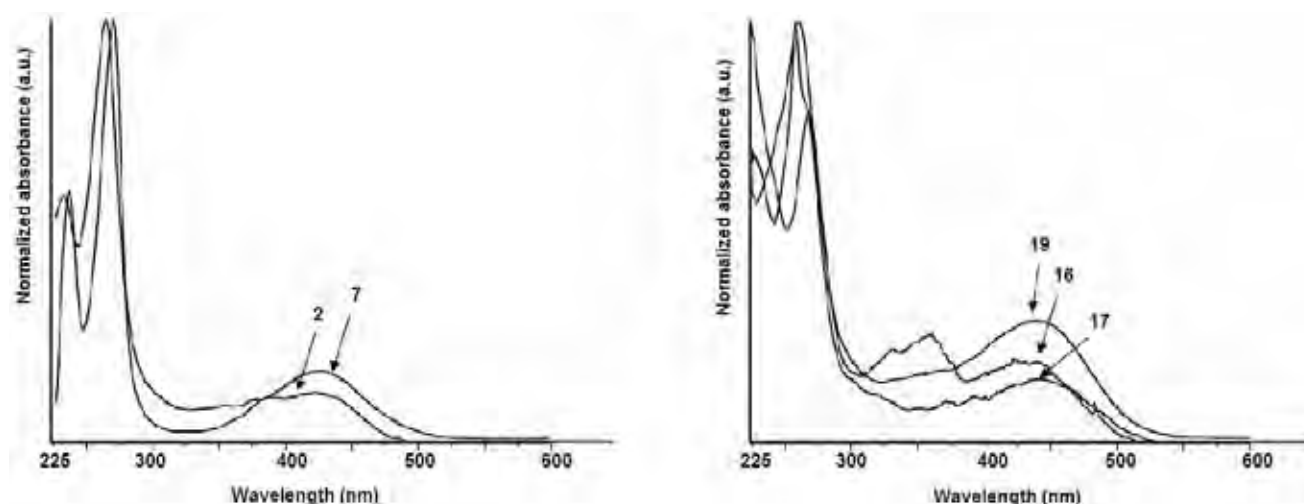


Fig. (5). UV-vis spectra of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions of a) dialdehydes **2** and **7**; b) monoaldehydes **16**, **17** and **19**.

Table 1. UV-vis Data of the Dialdehydes **2**, **7** and Monoaldehydes **16**, **17** and **19**

Compound	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Band gap, eV
<b>2</b>	237, 270, 423	4.30
<b>7</b>	232, 264, 427	4.13
<b>16</b>	228, 270, 334, 363, 443	4.13
<b>17</b>	230, 261, 273, 374, 394, 445	4.12
<b>19</b>	224, 260, 348, 449	4.11

the first **16** to the second generation **17** which is in agreement with the higher conjugation of the dianthracenyl in comparison with the mono anthracenyl fragment. In the case of compound **17** the band attributed to the anthracene moiety was strongly diminished. Sharpness in the peaks at 400 to 500 nm is observed suggesting a higher molecular order in solution for the greater molecules. The fact that the optical absorption properties of the pyrene-anthracene and pyrene-anthracene-styrene-anthracene fragments are not affected by the nature of the aliphatic chain in the styrene are coincident with those of the corresponding conjugated model molecules suggests that each moiety in the rod acts as an isolated molecule.

## CONCLUSIONS

Fully conjugated rods with anthrylene vinylene and phenylene vinylene repeated units were successfully synthesized by Horner-Wadsworth-Emmons reaction utilizing potassium *tert*-butoxide in dry THF. The synthesized rods which have butylene groups as solubility spacers in the main chain exhibited good solubility in polar solvents. The solutions of the synthesized pyrene-containing molecular rods exhibited a blue shift in the UV-vis from the absorption maximum due to presence of the pyrene group compared to the dialdehydes.

## EXPERIMENTAL SECTION

### Materials and Equipments

Solvents and reagents were purchased as reagent grade and used without further purification. Acetone was distilled

over calcium chloride. Tetrahydrofuran was distilled from sodium and benzophenone. Column chromatography was performed on Merck silica gel 60 Å (70-230 mesh).  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Varian-Unity-300 MHz with tetra-methylsilane (TMS) as an internal reference. Infrared (IR) spectra were measured on a Nicolet FT-SSX spectrophotometer. Elemental analyses were performed by Galbraith Laboratories, INC Knoxville. FAB+ mass spectra were taken on a JEOL JMS AX505 HA instrument. Electrospray mass spectra were taken on a Bruker Daltonic, Esquire 6000.

### 9,10-Bis(chloromethyl)anthracene (**1**)

1,4-dioxane 40 ml of and hydrochloric acid 5 ml were saturated with hydrogen chloride gas, prepared from sodium chloride and sulfuric acid. Then anthracene 5g (28.08 mmol) was added. The mixture was stirred slowly and heated to 60°C overnight. The fine granular solid was filtered and dissolved in dichloromethane and washed with water. The solvent was removed in vacuum, and the residue was chromatographed on alumina (hexane-diethyl ether, 3:1) to give 9,10-bis(chloromethyl)anthracene (**1**) as a yellow powder, yield 4.8 g, 17.51 mmol (63%), m.p. 280-282 °C (lit [15] m.p. 253-255). FTIR (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057, 1952, 1706, 1621, 1525, 1475, 1444, 1245, 1181, 1032, 764, 689, 620, 559. 405, 383, 364, 263, 232.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ (ppm): 5.86 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 7.69 (m, 4H, Ar-H), 8.49 (m, 4H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ (ppm): 124.7 (Ar), 126.7 (Ar), 129.2 (Ar), 130.6 (Ar), 132.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ). EM: m/z: 274  $[\text{M}]^+$  Calc. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ : C, 69.84; H, 4.40 (%). Found: C, 69.83; H, 4.38.



**Anthracene-9,10-dicarbaldehyde (2)**

A stirred suspension of 9,10-bis(chloromethyl)anthracene (1) 1 g (3.6 mmol) and anhydrous dimethyl sulfoxide 20 ml under nitrogen at room temperature were added slowly to a solution of sodium 0.2 g (8.6 mmol), ethanol 12 ml and 2-nitropropane 1.2 ml (13.6 mmol). The mixture was stirred for 12 h. Cold water was added, and the precipitate was filtered and dried. The product was purified by silica gel chromatography using hexane as an eluent to give 9,10-anthracenedicarboxaldehyde (2) as an orange powder, yield 0.7 g, 2.99 mmol (83%), m.p. 243-244 °C. FTIR (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3080, 2860, 1677, 1444, 1353, 1177, 1022, 889, 744, 562. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 437, 265.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 200 MHz),  $\delta$ (ppm) 7.67 (m, 4H, Ar-H), 8.69 (m, 4H, Ar-H), 11.44 (s, 2H, HC=O).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ (ppm): 124.1 (Ar), 128.3 (Ar), 130.2 (Ar), 131.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 194.2 (HC=O). EM: m/z: 234  $[\text{M}]^+$  Calc. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$ : C, 82.04; H, 4.30 (%). Found: C, 82.03; H, 4.31 (%).

**10-Vinylanthracene-9-carboxaldehyde (3)**

9,10-anthracenedicarboxaldehyde (2) 2 g (8.53 mmol) was added to the suspension of methyltriphenylphosphonium bromide 3.04 g (8.53 mmol) and *n*-Buthyl lithium 3.28 ml (8.52 mmol) under nitrogen at 0°C in dry THF 40 ml. The solution was stirred overnight. After that, a few drops of water were added and the mixture was concentrated and purified by silica gel chromatography using a mixture of hexane-dichloromethane 90:10 as an eluent to give 10-vinylanthracene-9-carboxaldehyde (3) as orange crystals, yield 1.5 g, 6.48 mmol (76%), m.p. 93-95 °C. FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 2927, 1675, 1437, 1188, 1118, 721, 542. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 403, 382, 265.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 5.48 (dd, 1H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{trans}} = 18$  Hz), 5.97 (dd, 1H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{cis}} = 11.7$  Hz), 7.25 (q, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 18$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 11.7$  Hz), 7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.53 (m, 2H, Ar-H), 8.22 (m, 2H, Ar-H), 8.80 (m, 2H, Ar-H), 11.30 (s, 1H, HC=O).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm) 122.9 (=CH<sub>2</sub>), 124.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 125.0 (Ar), 126.2 (Ar), 128.3 (Ar), 128.5 (Ar), 128.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.8 (=CH), 193.2 (C=O). EM: m/z: 232  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$ : C, 87.90; H, 5.21 (%). Found: C, 87.92; H, 5.23 (%).

**9, 10-Divinylanthracene (4)**

Yield 0.19 g, 0.85 mmol (10%), yellow crystals, m.p 84-86 °C. FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 2927, 1675, 1437, 1188, 1118, 721, 542. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 403, 382, 265.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 5.45 (dd, 1H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{trans}} = 17.8$  Hz), 5.98 (dd, 1H, = $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{cis}} = 11.4$  Hz), 7.38-7.53 (m, 6H, H-Ar, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.4$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 10.2$  Hz), 8.33 (dd, 4H, H-Ar,  $J_{\text{cis}} = 11.7$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 123.0 (=CH<sub>2</sub>), 125.8 (Ar), 126.3 (Ar), 128.9 (Ar), 133.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.8 (=CH). EM: m/z: 230  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ : C, 93.87; H, 6.13 (%). Found: C, 93.85; H, 6.15 (%).

**1,4-Dibutoxybenzene (5)**

Ground NaOH (16.0 g, 285 mmol) was added to EtOH (250 mL), and the mixture was stirred for 20 min. Upon addition of hydroquinone (12.1 g, 110 mmol), the solution turned dark brown, it was stirred for another 30 min, and heated to reflux. After 15 min, (*S*)-2-methylbutyl-*p*-toluenesulfonate (58.64 g, 242 mmol) was added dropwise. The resulting suspension was stirred for another 16 h, cooled

to room temperature, and filtered. The solvent was evaporated, and the residue was purified by silica gel chromatography using hexane as an eluent to afford 1,4-dibutoxybenzene (5) as white flakes, yield 9.52 g, 42.8 mmol (94 %) m.p. 45-47 °C (lit. [14] m.p. 44.5-45.2). FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2958, 2935, 1866, 1510, 1471, 1235, 1121, 1042, 828, 760. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 293, 242.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 0.96 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.9$  Hz), 1.47 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6.7$  Hz), 6.83 (s, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 68.3 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 115.3 (Ar), 153.1 (Ar-O). EM: m/z: 222  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : C, 75.63; H, 9.97; Found: C, 75.65; H, 9.96 (%).

**1,4-Dibromo-2,5-dibutoxybenzene (6)**

To a solution of 5 (9.04 g, 20.24 mmol) in carbon tetrachloride (100 mL), were added to 2.6 mL of bromine. The reaction mixture was heated to 60 °C and stirred for 48 h. Then a solution 1N of NaOH was added to the reaction mixture. The organic phase was partially evaporated under vacuum and the residue was precipitated from hexane, to obtain 1,4-dibromo-2,5-dibutoxybenzene (6), as a white solid, yield 12.8 g, 33.86 mmol (90 %), m.p. 76-77 °C (lit. [16] m.p. 72 °C) FTIR (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2959, 2934, 2871, 1506, 1470, 1229, 1032, 824. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 301, 242.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.97 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.6$  Hz), 1.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6.4$  Hz), 4.63 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 6.91 (s, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_2$ ), 41.6 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 68.2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 115.2 (Ar), 150.8 (Ar-O), 153.0 (Ar-O). EM: m/z: 318  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2$ : C, 60.19; H, 7.58; Found C, 60.18; H, 7.57 (%).

**1,4-Dibutoxy-2,5-bis(chloromethyl)benzene (9)**

A solution of 5 (10.04 g, 40.1 mmol) in 1,4-dioxane (60 mL) was cooled to 0 °C, and aqueous HCl (35 mL) 37% was added. HCl gas was bubbled through the solution while 36% aqueous formaldehyde (20 mL) was added dropwise, the mixture was stirred at room temperature for 1.5 h and then it was heated to 60 °C and stirred for 16 h. The mixture was partially evaporated and methanol (150 mL) was added, the suspension was filtered. The solid was recrystallized from hexane to afford 1,4-dibutoxy-2,5-dichloromethylbenzene (9) as a white powder, yield 12.8 g, 40.23 mmol (90.1 %), m.p 86-87°C. FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2959, 2934, 2871, 1506, 1470, 1229, 1032, 824. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 301, 242.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.97 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.7$  Hz), 1.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6.4$  Hz), 4.63 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 6.91 (s, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 41.6 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 68.2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 115.2 (Ar), 150.8 (Ar-O), 153.0 (Ar-O). EM: m/z: 318  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Cl}_2$ : C, 60.19; H, 7.58; Cl, 22.21 (%); Found: C, 60.18; H, 7.56 (%).

**Tetraethyl (2,5-dibutoxy-1,4-phenylene)bis(methylene)diphosphonate (10)**

Triethyl phosphite (8.1 ml, 47.23 mmol) and 9 (6.7 g, 20.98 mmol) were stirred at 160 °C for 4 h. The reaction mixture was cooled at room temperature and purified by silica gel chromatography using ethyl acetate as an eluent to afford 2,5-bis(buthyloxy)-1,4-bis(benzyloxy)phosphonate (10)

as a yellow pale oil, yield 0.3 g, 19.20 mmol (94.4%), FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2960, 2934, 2872, 1507, 1217, 1030, 965, 754. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 296, 241.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.95 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.19 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 3.26 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 3.88 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.01 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.79 (s, 2H, Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 16.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2$ ), 27.3 ( $\text{CH}_2$ ), 31.2 ( $\text{CH}_2$ ), 61.5 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 67.9 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 68.4 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 115.1 (Ar), 121.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 150.2 (Ar-O), 153.0 (Ar-O). EM: m/z: 522  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{P}_2$ : C, 55.16; H, 8.49; P, 11.85 (%). Found: C, 55.14; H, 8.50 (%);

**10,10'-(1E,1'E)-2,2'-(2,5-Dibutoxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl)dianthracene-9-carboxaldehyde (11)**

A solution of **10** (0.89 g, 1.7 mmol) and *tert*-BuOK (0.47 g, 4.18 mmol) in dry THF (5 mL), under nitrogen was added dropwise to aldehyde **2** (1 g, 4.26 mmol) dissolved in dry THF (10 mL). The reaction mixture was stirred for 5 h. The solution was poured on crushed ice, and 6 M HCl (6 mL) was added. The aqueous phase was extracted, and the organic layer was subsequently washed with an aqueous solution of 3 M HCl. The organic layer was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; the solvent was removed in vacuum, and the residue was purified by aluminum oxide chromatography using hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2:1 as an eluent to afford 10,10'-(1E,1'E)-2,2'-(2,5-dibutoxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl)dianthracene-9-carboxaldehyde (**11**) as an orange solid, yield 0.874 g, 1.28 mmol (30%), t, desc. 165 °C. FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2959, 2932, 1724, 1674, 1450, 1285, 1123, 1073, 736. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 401, 373, 266, 241.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.93 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=6.9$  Hz), 1.55 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.16 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ,  $J=6.6$  Hz), 7.54 (m, 8H, =CH, Ar-H,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz), 7.69 (m, 6H, =CH, Ar-H,  $J_{\text{trans}}=17.1$  Hz), 8.06 (dd, 4H, Ar-H,  $J=8.2, 8.0$  Hz), 8.98 (dd, 4H, Ar-H,  $J=8.0$  Hz), 11.54 (s, 2H, HC=O).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.1 ( $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 65.5 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 123.5 (=CH), 125.6 (=CH), 126.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 127.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.5 (Ar), 128.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 (Ar), 130.8 (=C), 192.9 (HC=O). FAB<sup>+</sup> Ms: (m/z): 682  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_4$ : C, 84.43; H, 6.20 (%). Found: C, 84.43; H, 6.22 (%).

Tetraethyl (4,4'-(1E,1'E)-2,2'-(10,10'-(1E,1'E)-2,2'-(2,5-dibutoxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl)bis (anthracene-10,9-diyl)) bis(ethene-2,1-diyl) bis(2,5-dibutoxy-4,1-phenylene)bis(methylene)diphosphonate (**12**) as a yellow solid, yield 0.57 g, 0.4 mmol (24 %), t, desc. 230°C. FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3043, 2956, 2931, 2868, 1499, 1384, 1203, 1029, 755. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 447, 344, 265.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 0.94 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=6.6$  Hz), 1.02 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=6.9$  Hz), 1.32 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=6.5$  Hz), 1.52 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.33 (d, 4H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $J_{\text{H-P}}=21.9$  Hz), 4.09 (m, 20H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 7.05 (s, 2H, H-Ar), 7.24 (d, 2H, =CH,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz), 7.24 (s, 2H, H-Ar), 7.29 (s, 2H, H-Ar), 7.33 (d, 2H, =CH,  $J_{\text{trans}}=16.5$  Hz), 7.45 (d, 2H, =CH,  $J_{\text{trans}}=16.2$  Hz), 7.49 (m, 8H, H-Ar<sub>ant</sub>,  $J=6.2$  Hz), 7.96 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}}=16.5$  Hz), 8.04 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}}=16.8$  Hz), 8.49 (m, 8H, H-Ar<sub>ant</sub>,  $J=8.4$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 13.85 ( $\text{CH}_3$ ), 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 (P- $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 68.9 (O- $\text{CH}_2$ ), 69.2 (O- $\text{CH}_2$ ), 110.6 (HC<sub>ar</sub>), 111.3 (HC<sub>ar</sub>), 115.7 (HC<sub>ar</sub>), 121.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.1 (HC<sub>ar</sub>), 125.5 (=CH), 125.9 (=CH), 126.6

(HC<sub>ant</sub>), 127.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.6 ( $\text{C}_{\text{ant}}$ ), 132.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 132.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 150.7 (O-C), 151.3 (O-C). FAB<sup>+</sup> Ms (m/z): 1418  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{88}\text{H}_{108}\text{O}_{12}\text{P}_2$ : C, 74.45; H, 7.67 (%). Found: C, 74.43; H, 7.69 (%).

**1-Pyrene-methanol (13)**

A solution of 1-pyrenecarboxaldehyde **13** (5 g, 21.7 mmol) in 50 mL of dry THF was added dropwise to a lithium aluminum hydride (0.82 g, 10.8 mmol) in 50 mL of dry THF. The reaction was carried out at 0 °C for 4 h. After this time, 10 mL of water were added and the reaction mixture was filtered in Celite®. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in dichloromethane. The resulting solution was dried over sodium sulfate, filtered and the product was purified by silica gel chromatography using hexane as an eluent to afford 1-pyrene-methanol (**15**) as a yellow powder, yield 4.9 g, 21.11 mmol (97 %), m.p. 123-125 °C. FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3279, 1590, 1181, 1064, 1008, 841, 706. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 344, 328, 315, 278, 267, 257, 244.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.95 (s, 1H, OH), 5.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.93-8.29 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{pyr}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 63.7 ( $\text{CH}_2$ ), 122.9 (Ar), 124.6 (Ar), 124.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.2 (Ar), 125.9 (Ar), 127.3 (Ar), 127.8 (Ar), 128.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ). EM: m/z: 232  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$ : C, 87.90; H, 5.21 (%); Found: C, 87.91; H, 5.20 (%).

**1-Chloromethyl-pyrene (14)**

A solution of pyridine (1 mL, 14.0 mmol) and  $\text{SOCl}_2$  (1.45 mL, 14.0 mmol) in 100 mL of dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added to **13** (4.1 g, 17.7 mmol), and then this mixture was cooled to -10 °C. The reaction was carried out in nitrogen atmosphere for 7 h. After this, the solvent was evaporated and the resulting oil was dried and purified by silica gel chromatography using a mixture of hexane-dichloromethane 2:1 as an eluent to afford 1-chloromethyl pyrene (**16**) as a brownish powder, yield 4.3 g, 17.19 mmol (99%), m.p. 148-149 °C. FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3042, 1591, 1254, 842, 688. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 378, 349, 333, 280, 269, 245.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 5.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.97-8.38 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{pyr}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 44.7 ( $\text{CH}_2$ ), 122.7 (Ar), 124.5 (Ar), 124.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.6 (Ar), 126.1 (Ar), 127.2 (Ar), 127.6 (Ar), 127.9 (Ar), 128.3 (Ar), 129.11 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ). EM: m/z: 250  $[\text{M}]^+$ . Calc. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{Cl}$ : C, 81.44; H, 4.42; Cl, 14.14 (%); found: C, 81.44; H, 4.42(%).

**1-Pyrenephosphonate (15)**

Triethyl phosphite (4 mL, 24.07 mmol) and **16** (5.0 g, 19.94 mmol) were stirred at 140 °C for 5 h. The reaction mixture was cooled at room temperature and purified by silica gel chromatography using ethyl acetate as an eluent to afford 1-pyrenephosphonate (**17**) as yellow pale oil, yield 10.3 g, 19.9 mmol (98 %). FTIR. (pellet, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3042, 2982, 2906, 1243, 1058, 1024, 960, 790, 616. UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 376, 345, 329, 314, 278, 267, 257, 244.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 1.15 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=6.7$  Hz), 3.91 (m, 6H,  $\text{H}_2\text{C-P}$ ,  $\text{H}_2\text{C-O}$ ), 7.96-8.35 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{pyr}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 30.1 and 32.8 ( $\text{H}_2\text{C-P}$ ), 62.2 ( $\text{H}_2\text{C-O}$ ), 123.7 (Ar), 124.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 124.8 (Ar), 124.9 (Ar), 125.1 (Ar), 125.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.9 (Ar), 127.1 (Ar), 127.3 (Ar), 127.5 (Ar), 128.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),

130.5 (C<sub>ar</sub>), 131.2 (C<sub>ipso</sub>). EM: m/z: 352 [M]<sup>+</sup>. Calc. for C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P: C, 71.58; H, 6.01; P, 8.79 (%); found: C, 71.56; H, 6.01; P, 8.77 (%).

**(E)-10-(2-(Pyren-1-yl)vinyl)anthracene-9-carbaldehyde (16)**

A solution of 9,10-anthracenedicarboxaldehyde **2** (3.0 g, 8.54 mmol), 1-pyrenephosphonate **15** (2 g, 8.54 mmol) in 100 ml of dry THF was stirred under nitrogen at room temperature, and *tert*-BuOK (1.04 g, 8.54 mmol) was added. The solution was stirred for 10 h, then water (2 ml) was added. The solvent was evaporated under vacuum and the residue was purified by silica gel chromatography using a mixture of 60:40 hexane-dichloromethane as an eluent to afford (E)-10-(2-(pyren-1-yl)vinyl)anthracene-9-carbaldehyde (**16**) as an orange powder, yield 2.31 g, 5.34 mmol (63%), m.p. >300 °C. FTIR. (pellet, KBr, cm<sup>-1</sup>): 3040, 1671, 1519, 1409, 1257, 1109, 843, 754, 618. UV-vis (CHCl<sub>3</sub>, nm) λ<sub>max</sub>: 435, 361, 270, 241. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.57 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 15 Hz), 7.58 (s, 1H, H<sub>pyr</sub>), 7.72 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 14.7 Hz), 7.72 (s, 1H, H<sub>pyr</sub>), 8.05 (dd, 2H, H<sub>ant</sub>, J = 7.5, 10.2 Hz), 8.13 (s, 2H, H<sub>pyr</sub>), 8.20 (dd, 2H, H<sub>ant</sub>, J = 7.8, 11.1 Hz), 8.31 (d, 2H, H<sub>pyr</sub>, J = 8.1 Hz), 8.37 (d, 2H, H<sub>pyr</sub>, J = 9.3 Hz), 8.61 (d, 2H, H<sub>ant</sub>, J = 8.7 Hz), 8.63 (d, 1H, H<sub>pyr</sub>, J = 7.8 Hz), 8.05 (d, 2H, H<sub>ant</sub>, J = 9.0 Hz), 11.58 (s, 1H, HC=O). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 122.8 (Ar), 1123.8 (Ar), 123.9 (Ar), 125.2 (Ar), 125.3 (=CH), 125.6 (Ar), 125.8 (Ar), 126.2 (Ar), 127.1 (Ar), 127.4 (Ar), 127.8 (Ar), 128.2 (Ar), 128.7 (Ar), 128.2 (Ar), 129.6 (C<sub>ar</sub>), 131.2 (C<sub>ar</sub>), 131.6 (C<sub>ipso</sub>), 131.9 (C<sub>ipso</sub>), 193.1 (HC=O). EM: m/z: 432 [M]<sup>+</sup>. Calc. for C<sub>33</sub>H<sub>20</sub>: C, 91.64; H, 4.66 (%); Found; C, 91.64; H, 4.66 (%).

**10-((E)-2,5-Dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2-(pyren-1-yl)vinyl)anthracen-9-yl)vinyl)styryl)anthracene-9-carbaldehyde (17)**

A solution of **11** (0.63 g, 0.92 mmol) and 1-pyrenephosphonate **15** (2 g, 8.54 mmol) in 20 ml of dry THF was stirred under nitrogen at room temperature, and *tert*-BuOK 0.113g (0.92 mmol) was added. The reaction was stirred and heated at 60 °C overnight, and then water (2 ml) was added, the solvent was evaporated under vacuum and the residue was purified by silica gel chromatography using a mixture of 60:40 hexane-dichloromethane as an eluent to afford 10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2-(pyren-1-yl)vinyl)anthracen-9-yl)vinyl)styryl)anthracene-9-carbaldehyde (**17**) as a orange powder, yield 0.45 g, 0.51 mmol (56 %), m.p. >300 °C. FTIR. (pellet, KBr, cm<sup>-1</sup>): 3052, 2960, 2868, 1672, 1441, 1265, 1180, 1034, 752. UV-vis (CHCl<sub>3</sub>, nm) λ<sub>max</sub>: 437, 254. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 0.95 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, J = 6.7 Hz), 1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.17 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-O, J = 6.6 Hz), 7.35 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.52 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.53 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.53 (s, 1H, H<sub>pyr</sub>), 7.55 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.61-7.74 (m, 2H, H<sub>ant</sub>), 7.75 (s, 2H, H<sub>pyr</sub>), 7.96 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 7.96 (m, 4H, H<sub>ant</sub>), 8.05 (m, 4H, H<sub>ant</sub>), 8.08 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 8.06-8.11 (m, 2H, H<sub>ant</sub>), 8.10 (s, 2H, H<sub>pyr</sub>), 8.44 (d, 2H, H<sub>pyr</sub>, J = 7.7 Hz), 8.43-8.58 (m, 2H, H<sub>ant</sub>), 9.03 (d, 2H, H<sub>ant</sub>, J = 9.0 Hz), 11.55 (s, 1H, HC=O). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 13.8 (CH<sub>3</sub>), 19.4 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 69.2 (CH<sub>2</sub>-O), 111.2 (Ar), 123.8 (Ar), 125.1 (Ar), 125.3 (=CH), 125.5 (Ar), 126.2 (Ar), 126.3 (C<sub>ipso</sub>), 126.6 (=CH), 127.1 (=CH), 128.7 (Ar), 129.6 (=CH), 131.5 (C<sub>ar</sub>), 131.9 (C<sub>ar</sub>),

132.8 (C<sub>ipso</sub>), 133.3 (C<sub>ipso</sub>), 151.3 (Ar-O). EM: m/z: 880 [M]<sup>+</sup>. Calc. for C<sub>65</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>: C, 88.60; H, 5.95 (%); Found; C, 88.60; H, 5.95.

**Diethyl 2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(pyren-1-yl)vinyl)styryl)anthracen-9-yl)vinyl)styryl)anthracen-9-yl)vinyl)benzylphosphonate (18)**

A solution of **17** (0.57 g, 0.40 mmol), and 1-pyrene carboxaldehyde **13** (0.11 g, 0.32 mmol) in 100 ml of dry THF was stirred under nitrogen and cooled at room temperature, and *tert*-BuOK (0.11 g, 0.98 mmol) was added. The solution was stirred for 10 h, and then water (2 ml) was added, the solvent was evaporated under vacuum and the residue was purified by silica gel chromatography using a mixture of 60:40 hexane-dichloromethane as an eluent to afford diethyl 2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(pyren-1-yl)vinyl)styryl)anthracen-9-yl)vinyl)styryl)anthracen-9-yl)vinyl)benzylphosphonate (**18**) as an orange powder, yield 0.52 g, 0.34 mmol (86%), m.p. >300 °C. FTIR. (pellet, KBr, cm<sup>-1</sup>): 3043, 2958, 2925, 2866, 1726, 1497, 1382, 1202, 1029, 756. UV-vis (CHCl<sub>3</sub>, nm) λ<sub>max</sub>: 677, 440, 264. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 0.96 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, J = 6.5 Hz), 1.56 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 3.33 (d, 2H, CH<sub>2</sub>-P, J<sub>H-P</sub> = 21.9 Hz), 4.13 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-O), 7.05 (s, 1H, H-Ar), 7.05 (s, 1H, H-Ar), 7.25 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 17.1 Hz), 7.29 (s, 1H, H-Ar), 7.31 (s, 1H, H-Ar), 7.36 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.5 Hz), 7.37 (br, 2H, H-Ar, H<sub>py</sub>), 7.43 (s, 1H, H-Ar), 7.47 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.8 Hz), 7.52 (m, 10H, H<sub>py</sub>, H<sub>ant</sub>), 7.75 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 15.9 Hz), 7.96 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 17.1 Hz), 8.06 (m, 3H, H<sub>py</sub>), 8.06 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.8 Hz), 8.17 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 8.17 (m, 3H, H<sub>py</sub>), 8.34 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.2 Hz), 8.44 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 15.9 Hz), 8.54 (m, 8H, H<sub>ant</sub>), 8.55 (d, 1H, =CH, J<sub>trans</sub> = 16.8 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 13.8 (CH<sub>3</sub>), 16.4 (CH<sub>3</sub>), 19.4 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (P-CH<sub>2</sub>), 61.9 (O-CH<sub>2</sub>), 69.2 (O-CH<sub>2</sub>), 123.7 (HC<sub>ar</sub>), 125.1 (HC<sub>ar</sub>), 125.9 (=CH), 126.3 (=CH), 126.6 (HC<sub>py</sub>), 127.1 (HC<sub>ant</sub>), 127.5 (HC<sub>ant</sub>), 128.4 (C<sub>ipso</sub>), 129.6 (C<sub>ant</sub>), 130.7 (C<sub>ipso</sub>), 133.0 (C<sub>ipso</sub>), 131.6 (C<sub>ipso</sub>), 132.8 (HC<sub>py</sub>), 133.3 (C<sub>py</sub>), 135.1 (C<sub>py</sub>), 150.3 (O-C), 151.4 (O-C). EM: m/z: 1495 [M]<sup>+</sup>. Calc. for C<sub>101</sub>H<sub>107</sub>O<sub>9</sub>P: C, 81.09; H, 7.21 (%); Found; C, 81.10; H, 4.66 (%).

**10-((E)-2,5-Dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(pyren-1-yl)vinyl)styryl)anthracen-9-yl)vinyl)styryl)anthracen-9-yl)vinyl)styryl)anthracene-9-carbaldehyde (19)**

A solution of 9,10-anthracenedicarboxaldehyde **2** (0.10 g, 0.42 mmol) and **18** (0.52 g, 0.34 mmol) in 100 ml of dry THF was stirred under nitrogen at room temperature, *tert*-BuOK (0.06 g, 0.53 mmol) was added. The solution was stirred for 10 h, and then water (2 ml) was added, the solvent was evaporated under vacuum and the residue was purified by silica gel chromatography using a mixture of 60:40 hexane-dichloromethane as an eluent to afford 10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(10-((E)-2,5-dibutoxy-4-((E)-2-(pyren-1-yl)vinyl)styryl)anthracen-9-yl)vinyl)styryl)anthracen-9-yl)vinyl)styryl)anthracene-9-carbaldehyde (**19**) as an orange powder, yield 0.53 g, 0.33 mmol (98 %), m.p. >300 °C. FTIR. (pellet, KBr, cm<sup>-1</sup>): 3046, 2955, 2930, 2868, 1627, 1413, 1383, 1198, 1029, 977,

755. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm)  $\lambda_{\text{max}}$ : 224, 260, 348, 449.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, acetone- $d_6$ ),  $\delta$ (ppm): 0.974 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.84 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 4.28 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6.99 (d, 2H, H-Ar,  $J = 8.2$ , 8.0 Hz), 7.41 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.5$  Hz), 7.46-7.64 (br, 10H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ , =CH,  $\text{H}_{\text{Ant}}$ ), 7.85-7.81 (br, 7H, =CH, H-Ar,  $\text{H}_{\text{Ant}}$ ), 7.91 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ,  $J = 7.7$  Hz), 7.96 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 15.9$  Hz), 7.99 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 8.06 (br, 2H,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ), 8.12 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 15.9$  Hz), 8.12 (br, 2H,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ), 8.17-8.18 (br, 5H,  $\text{H}_{\text{Ant}}$ ,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ), 8.24 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.8$  Hz), 8.25 (d, 1H, =CH,  $J_{\text{trans}} = 16.2$  Hz), 8.43 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{Ant}}$ ,  $J = 9.3$  Hz), 8.51-8.66 (br, 7H,  $\text{H}_{\text{Ant}}$ , =CH,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ), 8.87 (br, 2H,  $\text{H}_{\text{Ant}}$ ), 9.56 (br, 2H,  $\text{H}_{\text{Ant}}$ ), 10.87 (s, 1H,  $\text{HC=O}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (acetone- $d_6$ ),  $\delta$ (ppm): 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 20.1 ( $\text{CH}_2$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$ ), 61.9 ( $\text{O-CH}_2$ ), 111.5 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 111.9 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 124.9 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 125.4 (=CH), 125.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 126.1 (=CH), 126.4 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 127.3 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 127.8 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 128.8 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 129.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 152.2 ( $\text{O-C}$ ). EM:  $m/z$ : 1574 [ $\text{M}$ ] $^+$ . Calc. for  $\text{C}_{113}\text{H}_{106}\text{O}_7$ : C, 86.11; H, 6.78 (%); Found; C, 86.12; H, 4.66 (%).

### X-Ray Crystallography

Suitable crystals of compounds **3**, **4**, **14** and **15** (obtained by crystallization from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at room temperature) were rolled in epoxy resin and mounted on a glass fiber. Bruker Apex AXS CCD area detector X-Ray diffractometer was the instrument used for the determination. The data were first reduced and corrected for absorption using psi-scans, and then solved using the program SHELL-XS. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters and the hydrogen atoms were refined at calculated positions with thermal parameters constrained to the carbon atom on which they were attached.

### SUPPLEMENTARY MATERIALS

Supplementary materials can be viewed at [www.bentham.org/open/toocj](http://www.bentham.org/open/toocj)

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the DGAPA (IN211408). We would also like to thank Nieves Z. S. M., Rios O. H.,

Velasco L., Huerta S. E., Patiño M. M. R., and Peña G. M. A. for technical assistance.

### REFERENCES

- [1] (a) Fox, M. A.; Channon, M. *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier: Amsterdam, **1988**; (b) Balzani, V. *Electron Transfer in Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **2001**.
- [2] Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13148.
- [3] Newton, M. D. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 767.
- [4] (a) Tour, J. M. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 537; (b) Tour, J. M.; *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 791.
- [5] Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1863.
- [6] Martín, R. E.; Mäder, T.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 817.
- [7] (a) Segura, J. L.; Martín, N. *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2403; (b) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH: Weinheim, **1995**, Chapter 8.
- [8] (a) Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2042; (b) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.
- [9] Nakatsuji, S.; Matsuda, K.; Uesugi, Y.; Nakashima, K.; Akiyama, S.; Katzer, G.; Fabian, W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1991**, 861.
- [10] Pfeifer, S.; Hörhold, H. H. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 1870.
- [11] Arbuzov, A. E. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **1906**, *38*, 687.
- [12] Michaelis, A.; Kaehne, R. *Ber.* **1898**, *31*, 1048.
- [13] (a) Weitzel, H. P.; Bohnen, A.; Muellen, K. *Makromol. Chem.*, **1990**, *191*(11), 2815; (b) Weitzel, H. P.; Muellen, K. *Makromol. Chem.*, **1990**, *191*(11), 2837; (c) Skowronski, R.; Chodkiewicz, W.I.; Cadiot, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, *11*, 4235; (d) Hong-Chen, L.; Chien-Min, T.; Guan-Hao, H.; Jyh-Ming, L. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2006**, *44*(2), 783; (e) Bueschel, M.; Ajayaghosh, A.; Eldo, J. *Macromolecules*, **2002**, *35*(22), 8405; (f) Eldo, J.; Ajayaghosh, A. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*(1), 410; (g) Liang, L.; Yi, P.; Liming, D.; Karasz, F. E. *Macromolecules*, **2001**, *34*(19), 6756; (h) Eldo, J.; Arunkumar, E.; Ajayaghosh, A. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*(32), 6241.
- [14] Zongqiang, Y.; Songting, T.; Yingping, Z.; Benhu, F.; Zhuliang, Y.; Yongfang, L. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *102*, 3955.
- [15] Kuhnert, N.; Lopez-Periago, A.; Rossignolo, M. G. *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 524.
- [16] Miller, W. M.; Amidon, W. R.; Tawney, O. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 2848.

Received: October 17, 2008

Revised: December 11, 2008

Accepted: December 11, 2008

© Chávez *et al.*; Licensee Bentham Open.

This is an open access article licensed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted, non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the work is properly cited.