



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS**  
**QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLITIOFENOS**  
**CON GRUPOS PIRENO**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA:  
ERIC GUADALUPE MORALES ESPINOZA

TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO D. F. ABRIL 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Este trabajo se realizó en el Laboratorio E-105 del Departamento de Reología del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y en el Laboratorio C2 163 del Departamento de Química de la Universidad de Waterloo en Canadá.

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) número de becario 227102, por el apoyo económico otorgado durante los semestres (2011-2 al 2015-1) para la elaboración de este proyecto y tesis. Además, por la beca mixta asignada para la realización de una estancia de investigación en la Universidad de Waterloo, Canadá. Al proyecto CONACYT 128788.

Al instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme otorgado la infraestructura necesaria para realizar este proyecto de investigación.

Al Dr. Ernesto Rivera García del (IIM) de la UNAM por su dirección y apoyo en la realización de este proyecto de investigación, así como por su disposición para apoyarme en todo momento.

Al Dr. José Alfredo Vázquez Martínez de la Facultad de Química de la UNAM y al Dr. Humberto Vázquez Torres de la UAM Iztapalapa, que formaron parte de mi comité tutor, cuyas aportaciones permitieron obtener resultados satisfactorios en este proyecto.

Al Prof. Jean Duhamel y su grupo de investigación del Laboratorio C2 163 de la Universidad de Waterloo, Canadá, con quien realicé mi estancia de investigación, le agradezco su ayuda, disposición y conocimientos necesarios para completar este proyecto.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, al Q. F. B. Damaris Cabrero, el I. Q. Gerardo Cedillo y el M. en C. Salvador López por su ayuda en la caracterización de las muestras obtenidas.

# Dedicatorias

## Productos de Investigación

### Congresos

1. Eric G. Morales-Espinoza, Ernesto Rivera, **“Synthesis and characterization of novel polythiophenes bearing oligo ethylene glycol spacers and pyrene units”**, International Conference on Polymers and Advance Materials, POLYMAT-SILQCOM 2013, Huatulco, Oaxaca, México, del 13 al 17 de Octubre de 2013.
2. Eric G. Morales-Espinoza, Efraín Rodríguez-Alba, Ernesto Rivera **“Synthesis and characterization of novel monomer of thiophene and pyrene”** XXI International Materials Research Congress, Cancún, México, del 12 al 16 de Agosto de 2012.

### Publicaciones Internacionales

1. Eric G. Morales-Espinoza, Edgar Aguilar-Ortíz, Aldo Vázquez-Arce, Efraín Rodríguez-Alba, Humberto Vázquez-Torres and Ernesto Rivera, **“Synthesis and Characterization of Novel Luminescent Polythiophenes Containing Pyrene Units and Oligo(ethylene glycol) Spacers: Thermal and Optical properties”** *Synthetic Metals*, **2015**, 199, 223-231.
2. Eric G. Morales-Espinoza, Ernesto Rivera, Reyna Reyes-Martínez, Simón Hernández-Ortega, and David Morales-Morales, **“Crystal structure of 1-methoxyppyrene”** *Acta Crystallographica*, **2015**, E71, o210-o211.

## Resumen

Este trabajo de investigación se enfoca en la síntesis y caracterización de cuatro nuevos politiofenos con grupos pireno unidos vía diferentes espaciadores en la cadena principal (**HP3**, **HP9**, **HP11** y **HP15**). Los monómeros de tiofeno (**3**, **9**, **11** y **15**) fueron sintetizados a partir del 3-bromo-4-metiltiofeno. Para la incorporación del cromóforo se emplearon diferentes derivados de pireno (1-pirenbutanol, 1-pirenmetanol, 1-hidroxipireno y 1-bromopireno). Los monómeros fueron polimerizados oxidativamente empleando  $\text{FeCl}_3$ . Con la finalidad de obtener una serie de copolímeros solubles se emplearon cuatro monómeros de tiofeno (**6**, 3-hexiltiofeno, 3-deciltiofeno y 3-dodeciltiofeno), los cuales tienen en su estructura una cadena flexible de diferente longitud. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante FTIR, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . El estudio de las propiedades fotofísicas de estas moléculas se realizó mediante espectroscopía de absorción UV-vis, espectroscopia de emisión (steady-state fluorescence) y el decaimiento de la fluorescencia (Time-resolved fluorescence). Adicionalmente, se sintetizaron tres derivados del pireno, los cuales sirvieron como compuestos modelo para determinar en cuáles monómeros existe transferencia de energía. Los monómeros presentan un rendimiento cuántico de  $\Phi = 0.5-0.6$  muy similar al de su respectivo compuesto modelo. El tiempo de vida en el estado excitado de los monómeros **9** y **11** es muy cercano al que presentan los compuestos modelo **20** y **21**, mientras que el compuesto **15** muestra una disminución con respecto al compuesto **19**. En los polímeros **HP9**, **HP11** y **HP15** se observó una reducción de la emisión del pireno, además, confirmamos que en estas cadenas poliméricas no se lleva a cabo emisión debida a la formación de excímeros de pireno.

## Abstract

This investigation work has focused on the synthesis and characterization of four new polythiophenes bearing pyrene groups, linked via different spacers to the polymer backbone (**HP3**, **HP9**, **HP11** and **HP15**). The thiophene monomers (**3**, **9**, **11** and **15**) have been synthesized from 3-bromo-4-methylthiophene, and for the incorporation of the chromophore different pyrene derivatives were used (1-pyrenebutanol, 1-pyrenemethanol, 1-hydroxypyrene and 1-bromopyrene). The monomers were polymerized by the oxidation with FeCl<sub>3</sub>. Thiophene monomers such as (**6**, 3-hexylthiophene, 3-decylthiophene and 3-dodecylthiophene) were copolymerized in order to obtain soluble polymers. These compounds were characterized by FTIR and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C RMN spectroscopy. Their optical and photophysical properties were studied by UV-Visabsorption, steady-state fluorescence and time-resolved fluorescence. Three compounds containing pyrene units were synthesized (model compounds) in order to determine which monomers exhibit energy transfer. The monomers showed a quantum yield ( $\Phi = 0.5 - 0.6$ ) very similar to their respective model compound. The fluorescence decays of the monomers (**9** and **11**) are very similar to those of the respective model compounds (**20** and **21**). On the other hand, the  $\Phi$  value of compound **15** has decreased in comparison with the compound **19**. The polymers (**HP9**, **HP11** and **HP15**) exhibit a lower pyrene emission. We confirm that there is no excimer formation in these polymers.



# Índice

<b>1.- Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2.- Antecedentes.....</b>	<b>2</b>
2.1.- Polialquiltiofenos.....	4
2.2.- Polialcoxítiofenos.....	8
2.3.- Cromismo.....	10
2.3.1.- Termocromismo.....	10
2.3.2.- Ionocromismo.....	10
2.3.3.- Solvatocromismo.....	11
2.4.- Politiofenos reportados en este grupo.....	12
2.5.-Fluorescencia.....	15
2.5.1.-Transferencia de energía.....	17
2.6.- Pireno.....	18
<b>3.- Objetivos.....</b>	<b>24</b>
<b>4.- Resultados y Discusión.....</b>	<b>25</b>
4.1.- Síntesis y caracterización de monómeros.....	25
4.1.1.- Síntesis del monómero 3.....	25
4.1.2.- Síntesis del monómero 6.....	29
4.1.3.- Síntesis del monómero 9.....	33
4.1.4.- Síntesis del monómero 11.....	38
4.1.5.- Síntesis del monómero 15.....	41
4.2.- Síntesis y caracterización de polímeros.....	47
4.2.1.- Síntesis del Homopolímero HP3.....	47
4.2.1.1.- Síntesis de los copolímeros CP1, CP2 y CP3.....	48
4.2.1.2.- Síntesis de los copolímeros CP4, CP5 y CP6.....	51
4.2.1.3.- Propiedades Térmicas.....	54
4.2.2.- Síntesis del Homopolímero HP9.....	56
4.2.3.- Síntesis del Homopolímero HP11.....	57
4.2.4.- Síntesis del Homopolímero HP15.....	59
4.2.5.- Síntesis de los copolímeros CP7 y CP8.....	60
4.2.6.- Síntesis de los copolímeros CP9 y CP10.....	60
4.3.- Síntesis de los compuestos modelo.....	61
4.4.- Propiedades Fotofísicas.....	65
<b>5.-Conclusiones.....</b>	<b>81</b>
<b>6.- Desarrollo experimental.....</b>	<b>82</b>
6.1.- Condiciones generales.....	82
6.2.- Síntesis de monómeros.....	83
6.3.- Síntesis de polímeros.....	98
6.3.1- Síntesis de homopolímeros.....	98
6.3.2- Síntesis de copolímeros.....	102
<b>7.- Bibliografía.....</b>	<b>106</b>
<b>8.- Artículos publicados.....</b>	<b>108</b>

## **1. Introducción**

Los politiofenos han encontrado gran aceptación en la comunidad científica. Estos polímeros semiconductores son muy interesantes, ya que tiene propiedades con potenciales aplicaciones en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, sensores, en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs, por sus siglas en inglés, “organic light emitting diodes”); pueden también desempeñarse como transportadores de carga y formar parte del material emisor, y en la fabricación de materiales captadores de energía solar. Presentan un alto coeficiente de absorción de luz, son estables en condiciones ambientales y algunos copolímeros han sido reportados con una alta estabilidad térmica. Han encontrado un gran campo de aplicación, principalmente por su fácil obtención (por métodos químicos y electroquímicos); otra característica de gran importancia es que se pueden funcionalizar de forma sencilla, dando origen a nuevas series de polímeros con la habilidad de combinar las propiedades del sustituyente con las del politiofeno.

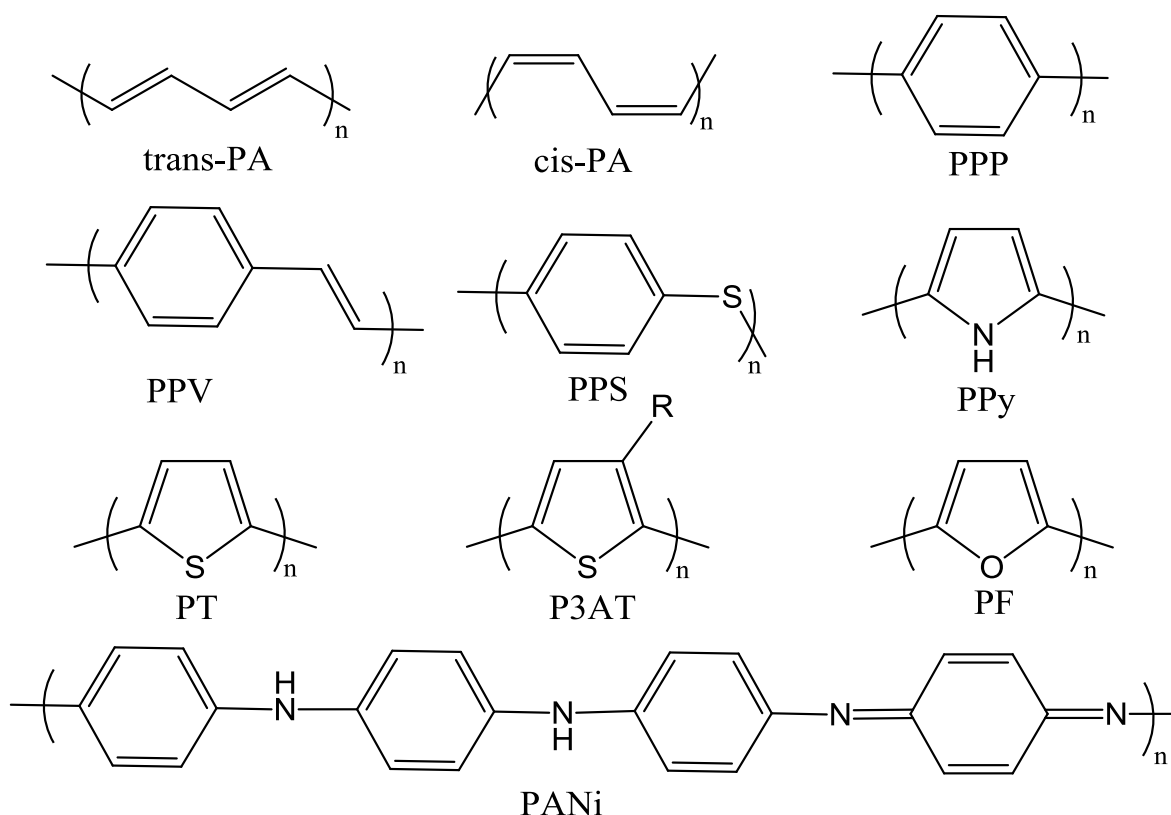
Por otro lado, uno de los cromóforos más utilizados es el pireno, el cual tiene un alto coeficiente de absorción, sus propiedades de emisión y formación de excímeros son bien conocidas, tiene una alta estabilidad térmica y un tiempo de vida en el estado excitado de 600 ns en ciclohexano. Estas propiedades hacen del pireno un excelente candidato en el diseño de materiales para la fabricación de OLEDs.

En la literatura reciente se encuentran pocos reportes de la síntesis y propiedades de oligo y politiofenos que tengan unidades de pireno, por lo que es de suma importancia el diseño, síntesis y estudio de nuevas moléculas que incorporen en su estructura a estos dos grupos.

El propósito general de este trabajo es la síntesis y caracterización de una nueva serie de politiofenos que contienen unidades de pireno unidas a la cadena polimérica principal vía diferentes espaciadores, los cuales le confieren a los monómeros y polímeros obtenidos diferentes propiedades ópticas y fotofísicas.

## 2. Antecedentes

Los polímeros conjugados son una clase de polímeros que poseen un sistema  $\pi$ -conjugado extendido, es decir, una secuencia alternada de enlaces sencillos y dobles a lo largo de la cadena polimérica. Este tipo de materiales poliméricos son nombrados en la literatura como polímeros conductores, debido a su habilidad de conducir electricidad cuando están parcialmente oxidados o reducidos.<sup>1</sup> El ímpetu por el estudio de este tipo de polímeros se originó en el año de 1977, cuando se encontró que el poliacetileno incrementaba su conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) al ser dopado con yodo. En los primeros trabajos sobre polímeros conductores dopados con yodo se reportaron valores de  $\sigma$  para poliacetileno del orden de  $10^3$  S/cm,<sup>2</sup> mientras que para polipirrol y politiofeno (Figura 1) los mejores valores estuvieron por debajo de 200 S/cm.



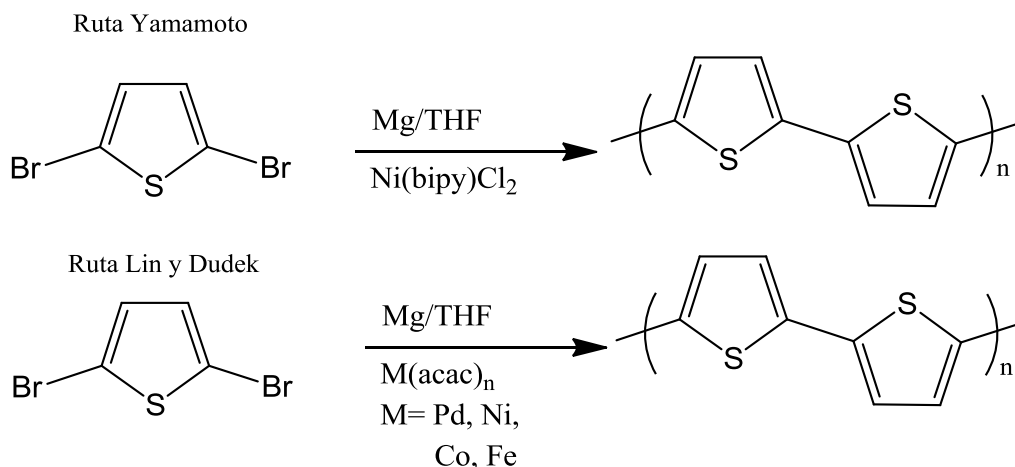
**Figura 1.** Estructura y acrónimos de polímeros conjugados representativos.

Una de las primeras desventajas que estos polímeros presentaron fue su baja solubilidad en disolventes orgánicos, lo cual limitó sus aplicaciones y

procesamiento. La incorporación de cadenas alquílicas incrementó la solubilidad, abriendo la posibilidad de obtener una gran variedad de polímeros, que pueden contener diferentes grupos funcionales. Una enorme cantidad de trabajo, trabajo experimental y teórico han sido realizados, para dar lugar al desarrollo de métodos sintéticos que permiten un mejor control en la estructura y propiedades electrónicas de este tipo de polímeros.

La utilización de este tipo de polímeros a escala industrial continúa siendo limitada, debido principalmente a los aspectos de conductividad, capacidad de almacenamiento de carga y estabilidad en condiciones ambientales, las cuales son insuficientes para competir con los materiales actualmente utilizados.

Los oligotiofenos y politiofenos como materiales semiconductores han despertado el interés de muchos investigadores, debido a que presentan buena conductividad eléctrica y una alta estabilidad en condiciones ambientales.<sup>3</sup> Una de las primeras síntesis de politiofenos sin sustituir (PT) fue reportada en 1980 por dos grupos de investigación diferentes, ambos utilizaron 2,5-dibromo tiofeno y las polimerizaciones fueron catalizadas por un metal (Figura 2). Yamamoto utiliza Mg en tetrahidrofuano (THF) como disolvente en presencia de cloruro de bipyridina níquel (II), para obtener PTs de bajo peso molecular, insolubles en THF. La precipitación de estos polímeros en el medio de reacción limita la formación de cadenas de alto peso molecular. Empleando este método de síntesis se obtiene 78% de polímero insoluble; la fracción soluble corresponde a oligómeros de bajo peso molecular, mientras que las cadenas con un mayor peso molecular de 3000 no son solubles en disolventes orgánicos, lo cual limita sus aplicaciones.<sup>4</sup> Resultados similares fueron reportados por Lin y Dudek cuando llevaron a cabo la polimerización de 2,5-dibromotiofeno en presencia de Mg en THF utilizando alguno de los siguientes catalizadores  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2$  o  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .<sup>5</sup>

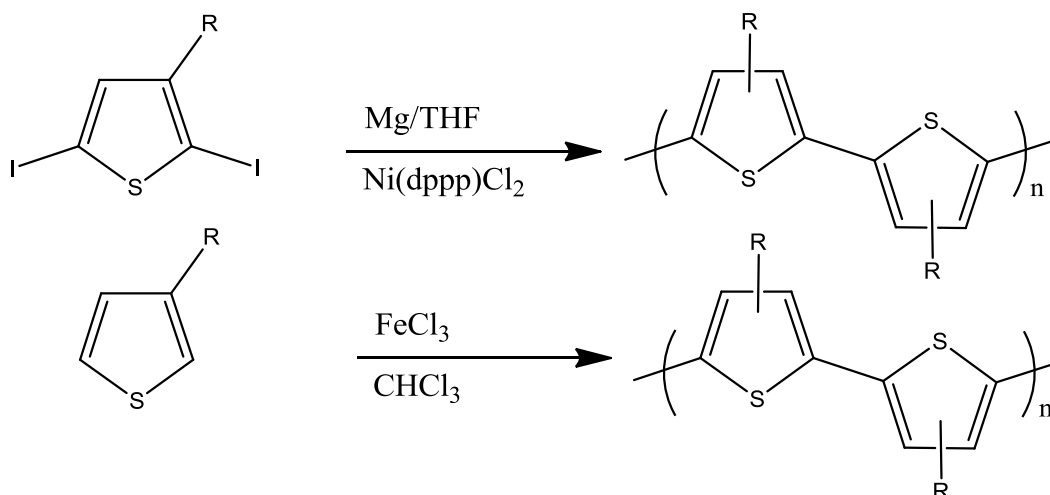


**Figura 2.** Síntesis química de politiofenos

La variación de las cantidades de magnesio, disolvente, tipo de metal (Mg, Zn, etc.) concentración del monómero, tipo de halógeno presente en el monómero, temperatura, tiempo de reacción y tipo de catalizador, han permitido diseñar mejores métodos de síntesis de PTs. Sugimoto en el año de 1984 describió la síntesis de PT por el tratamiento de tiofeno con  $\text{FeCl}_3$ .<sup>6</sup>

## 2.1 Poli(alquiltiofenos)

Teniendo como limitante la baja solubilidad del PT no sustituido, se optó por la polimerización de alquiltiofenos. El primer polialquiltiofeno reportado fue el poli(3-metiltiofeno) (PMT) sintetizado químicamente, el cual resultó ser insoluble. Elsenbaumer y colaboradores reportaron en 1985 la primer síntesis química de poli(3-alquiltiofenos) (PATs) estables en condiciones ambientales y lo más importante, estos polímeros resultaron ser altamente solubles (Figura 3).<sup>7</sup>

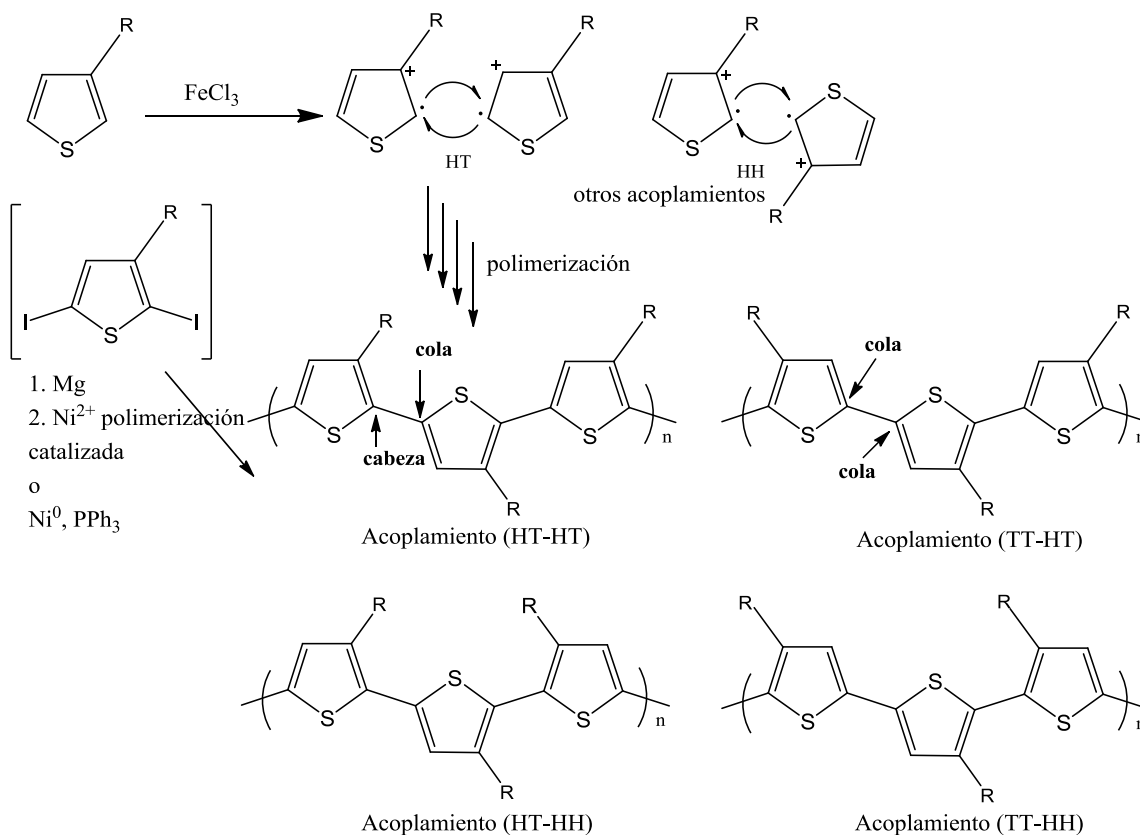


**Figura 3.** Síntesis de poli(3-alkil tiofenos)

Poco tiempo después otros grupos de investigación reportaron la preparación química de PATs. La ventaja de utilizar cadenas alquílicas mayores a cuatro carbonos es que se obtienen politiofenos que pueden ser fundidos y procesados en disolución para la fabricación de películas delgadas, las cuales después de ser oxidadas exhiben altos valores de conductividad eléctrica del orden de 1-5 S/cm.<sup>8</sup> Los polímeros obtenidos por este método inicialmente reportaron bajos pesos moleculares de  $M_n = 3,000-8,000$  g/mol y valores de polidispersidad de  $PDI = 2$ ; reportes posteriores mostraron que se pueden obtener altos pesos moleculares con este tipo de polímeros.<sup>9</sup>

Sugimoto reportó un método simple para la preparación de PATs, en éste los monómeros de 3-alkiltiofeno se disuelven en cloroformo y se polimerizan vía oxidativa con FeCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>5</sub>, o RuCl<sub>3</sub>. Generalmente, el más utilizado para la preparación de PATs es FeCl<sub>3</sub>, obteniendo polímeros con  $M_n = 30,000-300,000$ , con valores de  $PDI = 1.3-5$ .<sup>10</sup>

La polimerización con FeCl<sub>3</sub> se inicia con la oxidación del alkiltiofeno para producir un centro radicalario principalmente en la posición 2 o 5 del anillo de tiofeno, el cual se propaga para la formación del polímero.



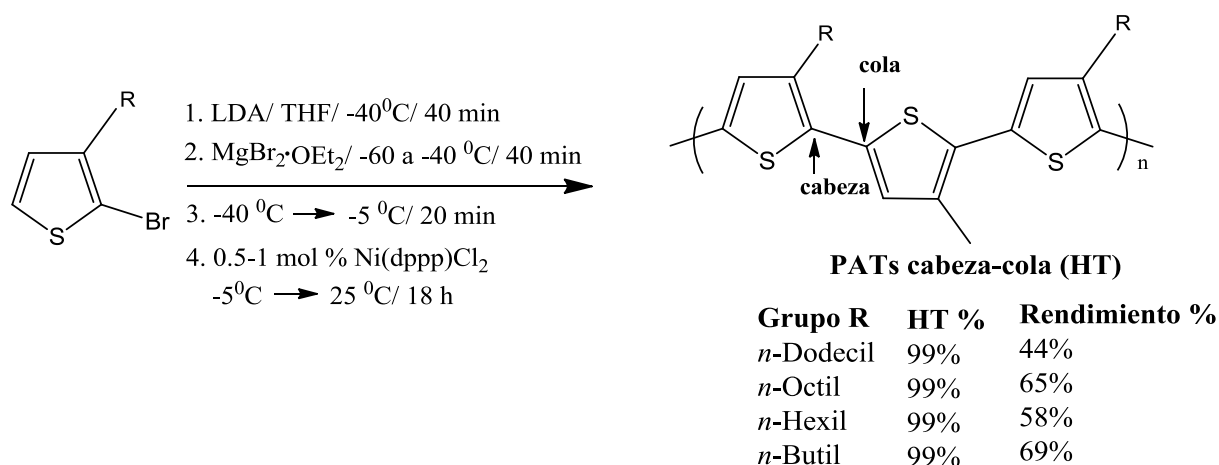
**Figura 4.** Posibles acoplamientos en la síntesis de PATs

Debido a que los 3-alquiltiofenos son moléculas simétricas, hay tres orientaciones relativas posibles cuando dos tiofenos están acoplados entre la posición 2 y 5, dichas posiciones reciben el nombre de cabeza y cola respectivamente, se abrevian como HT (por sus siglas en inglés “Head-Tail”). La primera es 2,5' cabeza-cola (HT), la segunda es 2,2' cabeza-cabeza (HH), la tercera es 5,5' cola-cola (TT). Los métodos de obtención de polímeros antes mencionados generan cadenas poliméricas con los tres posibles acoplamientos, lo cual da origen a una mezcla de cuatro triadas de regioisómeros cuando se emplean tiofenos 3-sustituidos (asimétricos) (Figura 4).<sup>11</sup>

Los politiofenos con acoplamientos HH generan cambios desfavorables en la cadena polimérica debido al factor estérico, ya que causan torsiones en la cadena polimérica principal, lo cual disminuye el grado de conjugación en el polímero. Por otro lado, el acoplamiento HT favorece la formación de politiofenos donde predominan las conformaciones planares de baja energía, lo que da origen a

polímeros altamente conjugados. Un incremento en la torsión entre los anillos de tiofeno se ve reflejado en un mayor valor de la banda prohibida (en inglés “bandgap”), con una disminución en el valor de conductividad.

La síntesis de PATs acoplados de la forma HT se llevaba a cabo en los años 90's mediante el método de McCullough y Lowe. Este tipo de polímeros se obtenían con alto porcentaje de acoplamiento HT-HT (98-100%). Este método consiste en generar 2-bromo-3-(bromo magnesio)-3-alkiltiofeno, el cual se polimeriza con cantidades catalíticas de Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (Figura 5). Se obtuvo un polímero soluble en cloroformo con rendimiento de 44-69%, un peso molecular Mn= 20,000-40,000 g/mol y un valor de polidispersidad de PDI= 1.4.<sup>12</sup>

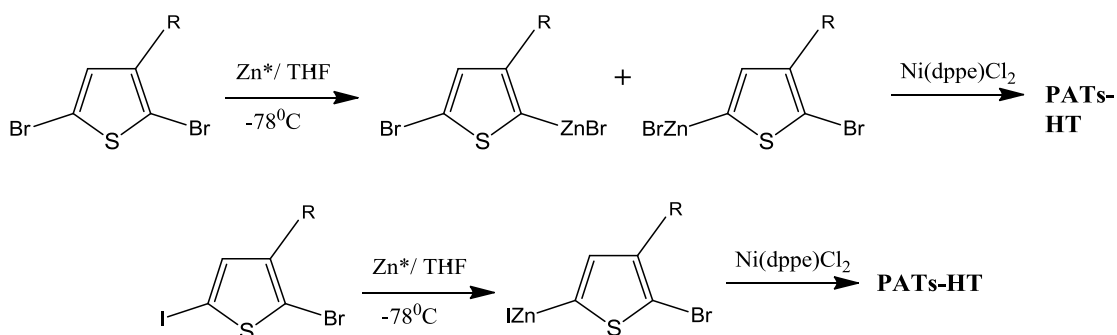


**Figura 5.** Síntesis de PATs. Método de McCullough

Otro modo de obtener PATs con acoplamiento HT es mediante el método de Chen y Rieke. En esta metodología se utiliza un intermediario organometálico asimétrico. El compuesto de partida es 2,3-dibromotiofeno, el cual se adiciona a una solución de Zinc, dando como resultado una mezcla de isómeros; la proporción de estos isómeros es dependiente de la temperatura del medio de reacción y no del efecto estérico del sustituyente en la posición 3 del anillo de tiofeno, lo cual es una gran ventaja. La posterior adición de Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> genera cadenas poliméricas regioregulares con acoplamientos HT. Es posible obtener un solo intermediario organometálico mediante el uso de 2-bromo-3-alkil-5-iodo tiofeno, el cual al ser adicionado a una solución de Zinc da exclusivamente el yoduro de organozinc, que

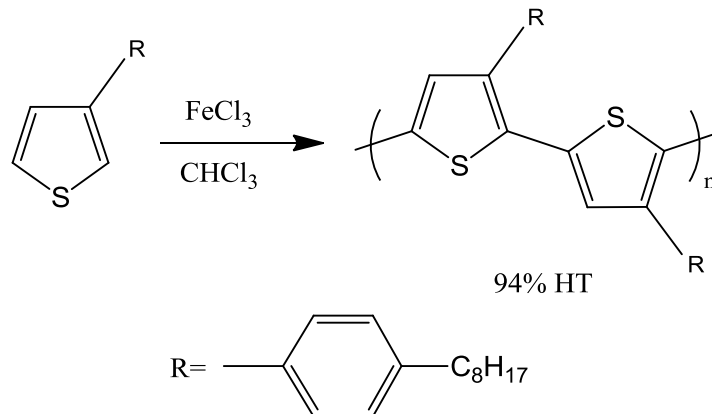


bajo las mismas condiciones de polimerización utilizadas con 2,3-dibromotiofeno, produce el polímero con acoplamiento HT (Figura 6).<sup>13</sup>



**Figura 6.** Obtención de PATs-HT. Método de Riecke

Otra metodología para la síntesis de HT-PATs es la de Anderson y colaboradores, la cual utiliza condiciones oxidativas. Apoyándose en el impedimento estérico, y adicionando de forma lenta  $\text{FeCl}_3$  da origen a la síntesis regioselectiva de politiofenos fenil-sustituidos (Figura 7), con valores de polidispersidad de  $\text{PDI} = 2.5$ .<sup>14</sup>



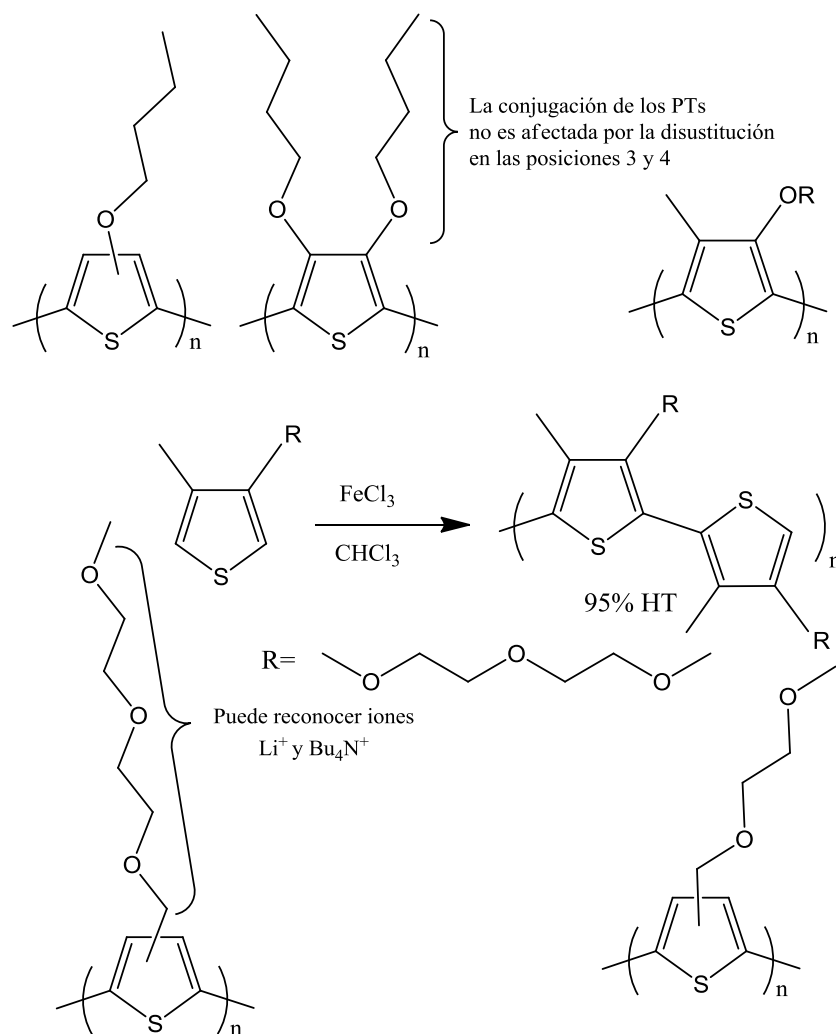
**Figura 7.** Polimerización oxidativa utilizando  $\text{FeCl}_3$

## 2.2 Poli(alcoxitiofenos)

Los polialcoxitiofenos tienen diversas ventajas con respecto a los PATs. La primera es que el átomo de oxígeno está unido directamente al anillo de tiofeno, originando que la banda prohibida del polímero disminuya significativamente. Por

otro lado, las cadenas pueden actuar como unidades de reconocimiento molecular, convirtiéndose en candidatos para la fabricación de sensores.

Levesque y Leclerc llevaron a cabo la polimerización de poli(3-alcoxi-4-metil tiofenos) utilizando  $\text{FeCl}_3$  obtuvieron un material polimérico con una alta regioregularidad (Figura 8).<sup>15</sup>



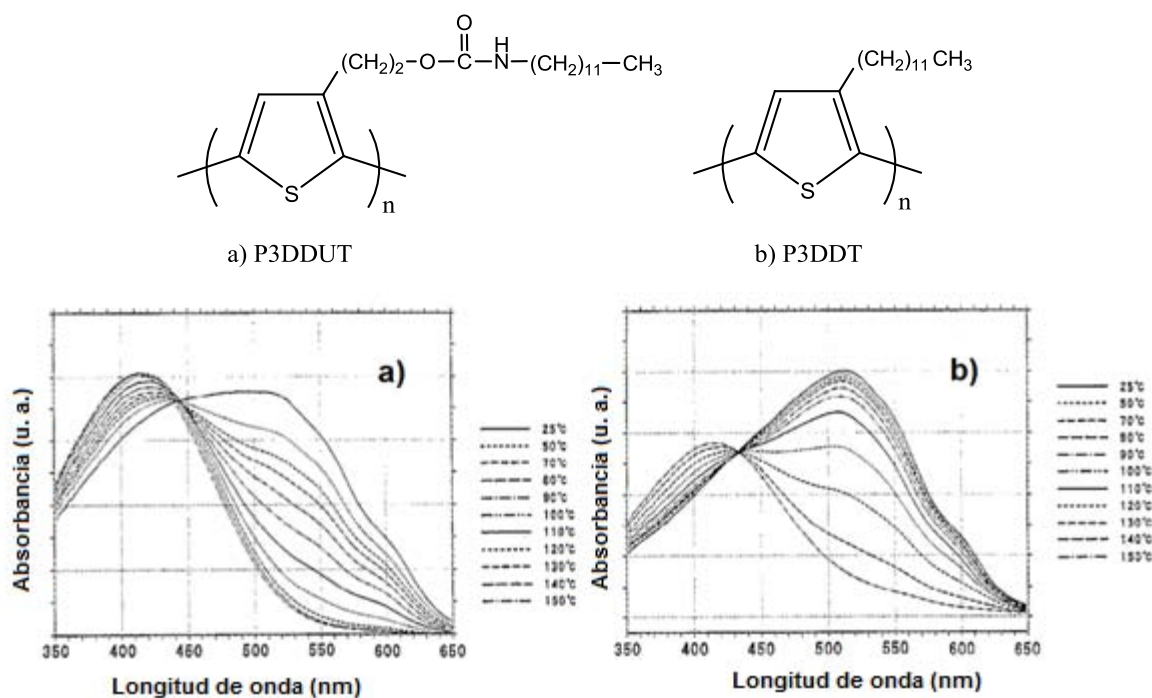
**Figura 8.** Polialcoxitiofenos

En un principio, los polialcoxitiofenos sintetizados tenían baja solubilidad debido al pequeño tamaño de las cadenas alcoxi, dando origen a polímeros insolubles de bajo peso molecular. Sin embargo, ésto se solucionó rápidamente al utilizar cadenas de mayor tamaño o al utilizar tiofenos 3,4 disustituídos (Figura 8).

## 2.3 Cromismo

Una propiedad muy interesante que presentan los politiofenos es el cromismo, el cual se define como un cambio reversible del color en un compuesto originado por un estímulo. Hay diversos tipos de cromismo según el estímulo aplicado:

**2.3.1 Termocromismo:** es un cambio reversible en el color de un compuesto inducido por un cambio en la temperatura. Para ilustrar este fenómeno, Hirota y colaboradores reportaron el estudio comparativo entre dos PTs; los dos polímeros utilizados fueron P3DDT y P3DDUT, los cuales muestran un cambio de color (de rojo marrón a amarillo) con un punto isosbético bien definido (Figura 9).<sup>16</sup>



**Figura 9.** Espectros absorción UV-vis dependientes de la temperatura a) P3DDUT y b) P3DDT

**2.3.2 Ionocromismo:** cambio reversible en el color originado por la adición de iones. Por ejemplo, la exposición del alcoxipolitifeno (Figura10) a iones litio en acetonitrilo, origina un desplazamiento hacia el azul del valor de  $\lambda_{max}$  de 11 nm, pero si se compara con la adición de iones  $Pb^{2+}$  y  $Hg^{2+}$  en cloroformo presenta un desplazamiento hipsocrómico de 176 nm.<sup>17</sup> Ésto es debido a la polaridad del

disolvente empleado, el otro factor a tomar en cuenta es el tamaño del ion empleado.

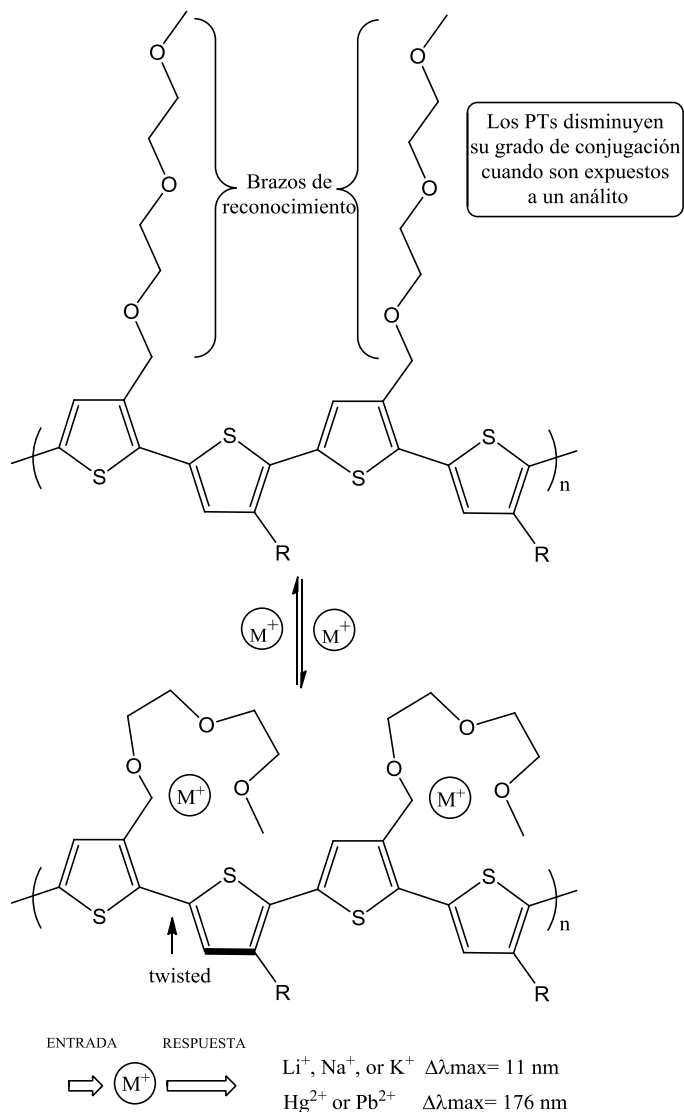
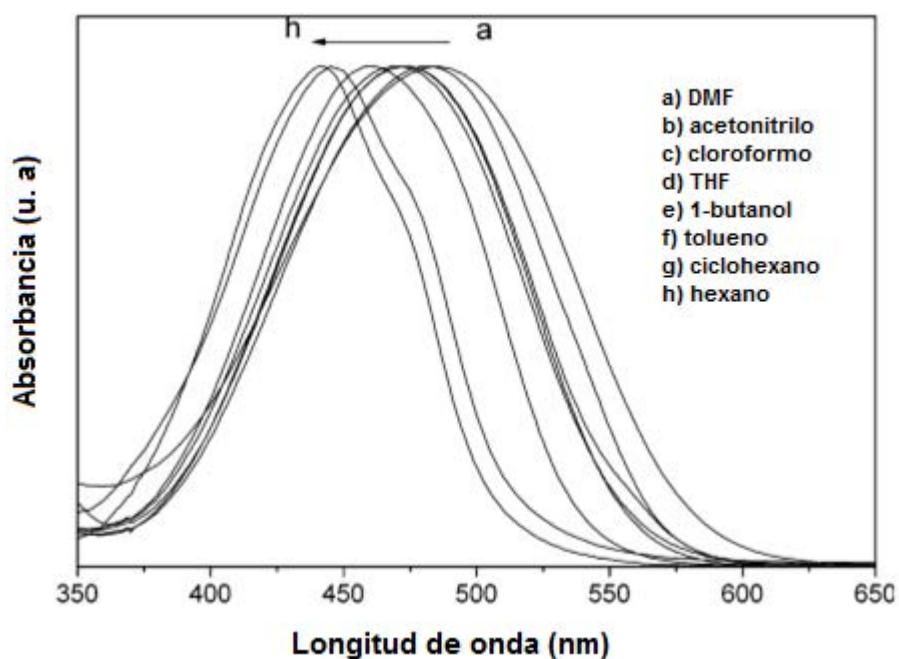
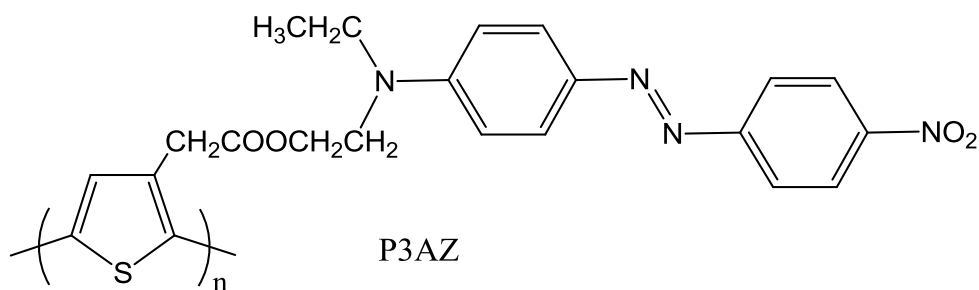


Figura 10. Politiofenos quimioselectivos

**2.3.3 Solvatocromismo:** cambio reversible en el color inducido por un cambio en la polaridad del disolvente. Un ejemplo es el del polímero reportado por Balogh, el cual presenta un máximo de absorción a 444 nm cuando se utiliza como disolvente hexano, y cuando se emplea DMF presenta un máximo de absorción a 485 nm, lo cual muestra un claro desplazamiento batocrómico (desplazamiento hacia el rojo) cuando se incrementa la polaridad del disolvente (Figura 11).<sup>18</sup>



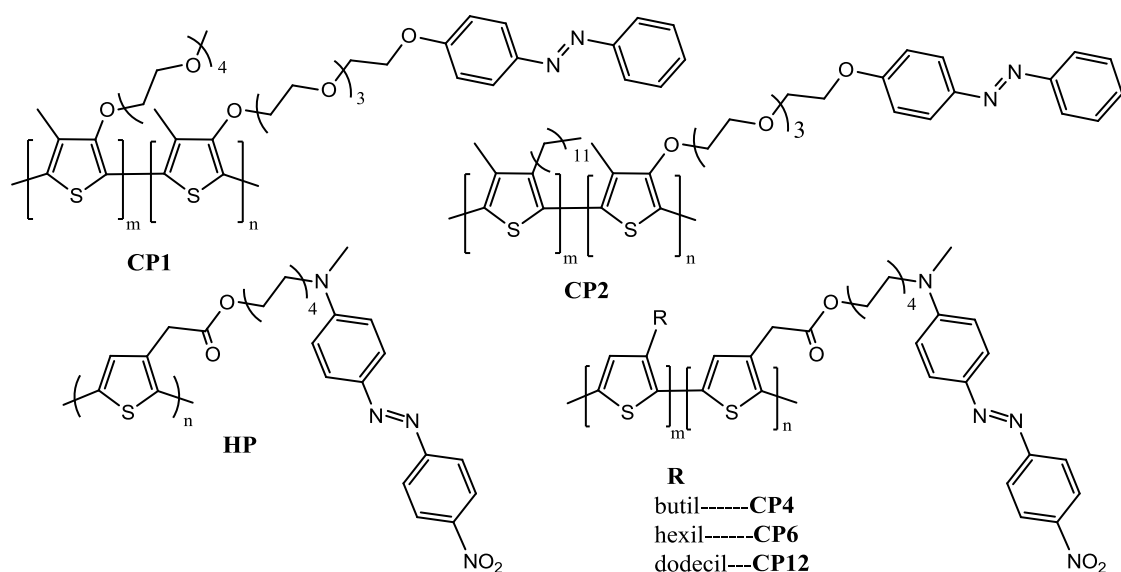
**Figura 11.** Espectro de UV-vis de P3Az en diferentes disolventes

Existen otras variedades de cromismo tales como el electrocromismo, halocromismo, piezocromismo, fotocromismo.

## 2.4 Politiofenos reportados en este grupo de investigación

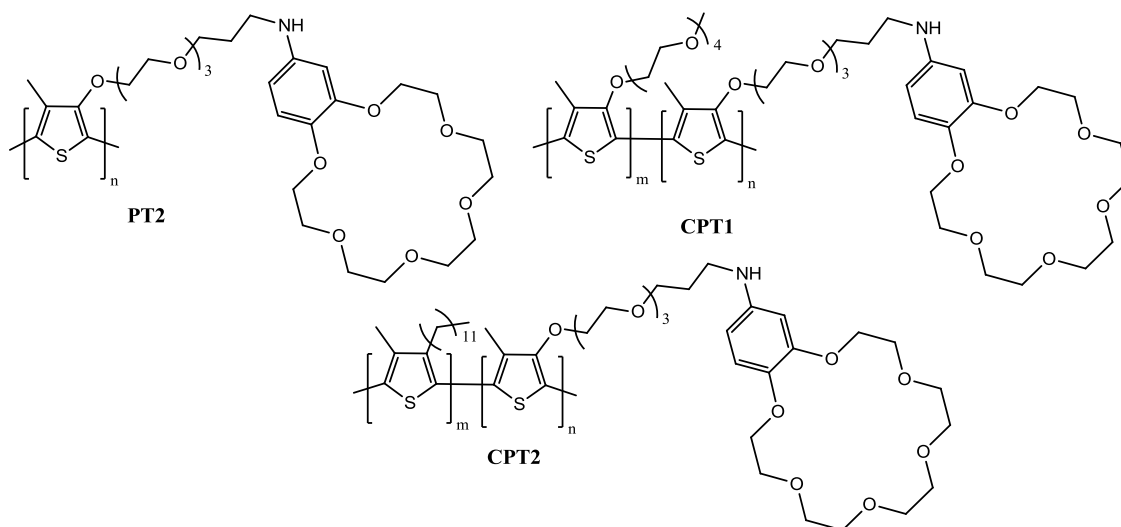
En este grupo de investigación se cuenta con la experiencia de haber trabajado anteriormente con politiofenos, para lo cual se ha realizado la síntesis y caracterización de diferentes monómeros de tiofeno, unidos mediante diferentes espaciadores a moléculas como porfirinas, azobenceno y éteres corona. Por ejemplo, los politiofenos unidos mediante segmentos de oligo(etilenglicol) a unidades de azobenceno (Figura 12). Los copolímeros CP1 y CP2 muestran un comportamiento solvatocrómico muy similar cuando se utiliza cloroformo y mezclas

en diferentes proporciones de cloroformo:metanol para preparar disoluciones de éstos polímeros. CP1 presenta una alta temperatura de transición vítrea y una baja estabilidad térmica con respecto a CP2 ( $T_g$  de 35 y 13 °C,  $T_5$  de 225 y 307 °C respectivamente).<sup>19</sup> La síntesis de una serie diferente de tiofenos con grupos azobenceno (Figura 12), resultó en la obtención de los politiofenos (HP, CP4, CP6 y CP12) con pesos moleculares entre 16,500-46,990 g/mol. En cuanto a sus propiedades térmicas se observó que el polímero HP presenta baja estabilidad térmica con respecto a los copolímeros CP4, CP6 y CP12.<sup>20</sup>



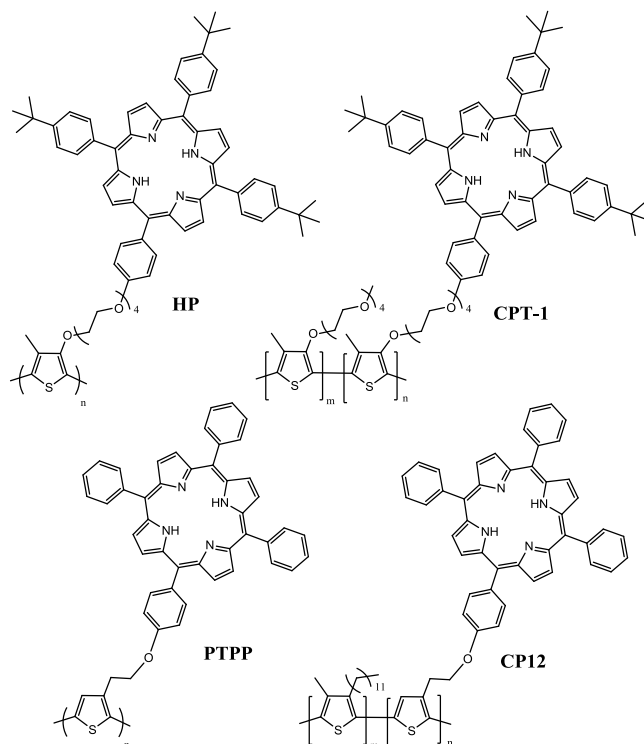
**Figura 12.** Politiofenos con unidades azobenceno

La utilización de éteres corona unidos mediante segmentos de oligo(etilenglicol) a la cadena polimérica principal, dio como resultado la serie de politiofenos mostrados en la figura 13. Estos compuestos presentaron un efecto solvatocrómico en mezclas de  $\text{CHCl}_3$ :MeOH, además de un efecto termocrómico, en el cual se observa una extensión de la conjugación en el estado sólido, a temperatura ambiente.<sup>21</sup>



**Figura 13.** Politiofenos con éteres corona

Por otro lado, la utilización de una porfirina asimétrica unida mediante segmentos de oligo(etilenglicol) a la cadena polimérica principal, permitió obtener una serie de politiofenos sustituidos (Figura 14), y sus propiedades ópticas y fotofísicas fueron reportadas.<sup>22</sup>



**Figura 14.** Politiofenos con porfirinas asimétricas

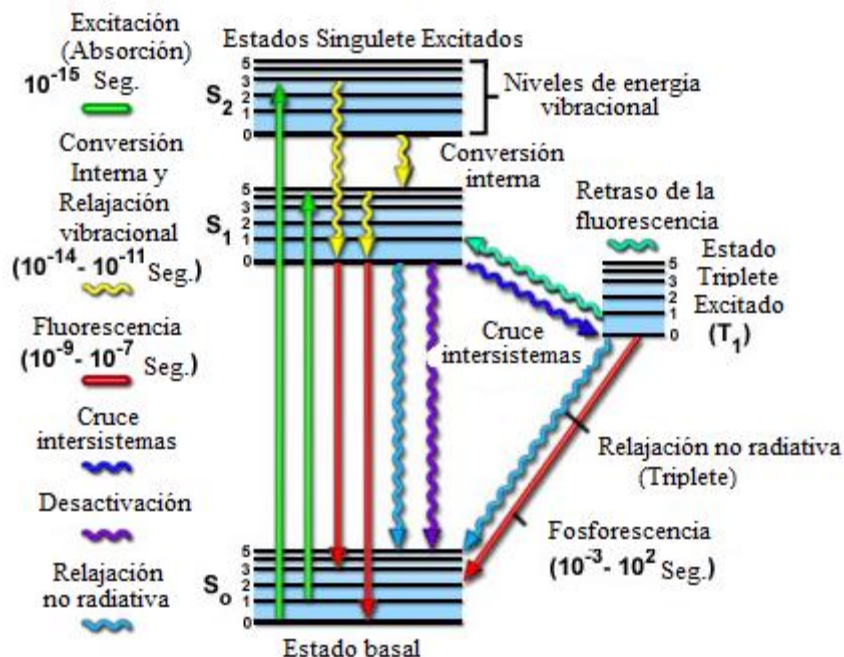
## 2.5 Fluorescencia

El proceso de la luminiscencia, es cuando una sustancia puede emitir luz, desde estados electrónicamente excitados. Dependiendo de la naturaleza del estado excitado, de la que provenga la emisión de luz, la luminiscencia puede ser dividida en dos categorías: Fosforescencia, cuando la emisión de luz proviene de un estado triplete excitado, en el cual un electrón se encuentra en un orbital de mayor energía y además presenta una orientación del spin idéntica a la que presenta el electrón en el estado basal. Esta se denomina una transición prohibida y la rapidez de emisión es lenta ( $10^{-3}$ - $10^2$ s) con lo cual se obtienen los tiempos de vida en el estado excitado (“lifetimes”, por su nombre en inglés) de fosforescencia que van desde milisegundos a segundos o incluso mayores. La segunda ocurre cuando el electrón se encuentra en un estado singulete excitado, en el que el electrón se encuentra apareado (spin opuesto) al de un segundo electrón en el estado basal; como consecuencia, el primer electrón retorna sin inversión del spin y genera una emisión rápida de un fotón; a este proceso se le denomina fluorescencia. En este tipo de emisión, la rapidez de emisión es generalmente muy alta, del orden de  $10^{-8}$ s, además poseen un típico tiempo de vida en el estado excitado cercano a 10 ns ( $10^{-9}$ s).

Un espectro de emisión de fluorescencia es un gráfico de la intensidad de fluorescencia *versus* la longitud de onda expresada en nanómetros.

El proceso que ocurre entre la absorción y la emisión de luz es interpretado comúnmente utilizando el diagrama de Jablonski (Figura 15).





**Figura 15.** Diagrama de Jablonski.

En este diagrama podemos apreciar el estado basal, primer y segundo estado electrónico excitado denotados como  $S_0$ ,  $S_1$  y  $S_2$ , respectivamente. En cada uno de estos niveles electrónicos de energía, los cromóforos pueden tener un número de energía vibracional denominado como 0, 1, 2, 3, etc. Después de la absorción de energía pueden ocurrir varios procesos. Un cromóforo normalmente es excitado a un nivel vibracional mayor  $S_1$  o  $S_2$ , las moléculas rápidamente se relajan hasta  $S_1$ ; este proceso se denomina conversión interna y generalmente ocurre a una rapidez de  $10^{-12}$  s; esta conversión interna se completa justo antes de que se genere la emisión. Una muy interesante consecuencia del regreso de un estado excitado de mayor energía al nivel basal, es que el espectro de emisión es típicamente una imagen en el espejo del espectro de absorción de la transición  $S_1 \leftarrow S_0$ . No todas las moléculas siguen este mismo camino, muchas pueden experimentar una inversión de spin y pasar a un estado triplete excitado  $T_1$ , el fenómeno de emisión que es originado desde un estado  $T_1$  se denomina fosforescencia y generalmente se da a mayor longitud de onda (menor energía) en comparación con la fluorescencia. La conversión con inversión de spin se denomina cruce intersistema.<sup>23a</sup>

Una característica que cabe señalar es que la fluorescencia ocurre a menor energía o mayor longitud de onda en comparación con la absorción. Esta diferencia energética espectral se conoce como desplazamiento de Stokes; los cromóforos generalmente regresan a los niveles vibracionales  $S_0$  como resultado de la disipación de energía.

Dos de las características más importantes que debemos conocer de un cromóforo son el rendimiento cuántico ( $Q$ ) y el tiempo de vida en el estado excitado ( $\tau$ ).

Los procesos responsables de regresar al estado basal como son la rapidez de emisión del cromóforo ( $\Gamma$ ) y la constante de rapidez de decaimiento no radiativo ( $k_{nr}$ ) al estado  $S_0$ , son los parámetros que nos interesan.

El rendimiento cuántico está definido por la razón del número de fotones emitidos por el número de fotones absorbidos, el cual siempre será  $<1$ .

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}}$$

El tiempo de vida en el estado excitado de un cromóforo es definido por el tiempo promedio que la molécula permanece en el estado excitado antes de decaer al estado fundamental.<sup>23b</sup>

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}}$$

### 2.5.1 Transferencia de energía

El fenómeno de transferencia de energía (FRET por sus siglas en inglés “Fluorescence Resonance Energy Transfer”) es una interacción dependiente de la distancia entre dos moléculas D-A (donador-aceptor), en la cual la energía de excitación es transferida desde un cromóforo excitado (donador) hacia un cromóforo (aceptor) sin emisión de un fotón, por esto último suele conocerse solamente como transferencia de energía de resonancia (RET por sus siglas en inglés “Resonance

Energy Transfer”). La molécula del donador típicamente emite a menor longitud de onda cercano al rango de absorción del aceptor.

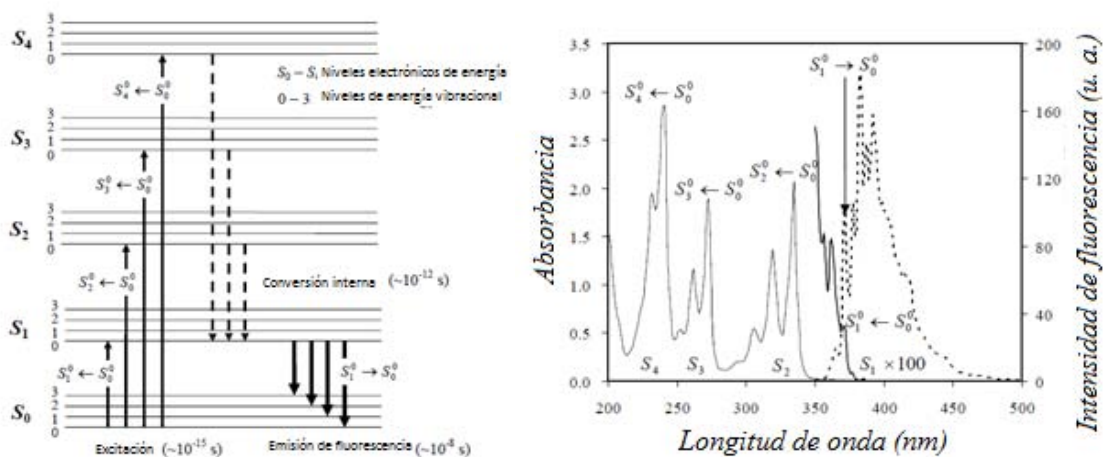
La distancia a la cual se obtiene un 50% de la eficiencia de transferencia de energía es conocida como radio de Förster ( $R_0$ ), y típicamente esta distancia está entre 20-60 Å. Una forma de conocer  $R_0$  es mediante la obtención de la integral de traslape  $J(\lambda)$ , el rendimiento cuántico del donador  $Q_D$ , el término  $k^2$ , factor que describe la orientación relativa en el espacio de los dipolos donador-aceptor que generalmente se toma como 2/3, y  $n$  es el índice de refracción del disolvente.<sup>24</sup>

$$R_0 = 0.211(\kappa^2 n^{-4} Q_D J(\lambda))^{1/6} \text{ (in \AA)}$$

### 2.6 Pireno

El pireno es un cromóforo fluorescente que puede ser excitado por irradiación de luz UV. Un factor que vuelve al pireno una molécula muy atractiva es su gran capacidad de absorción y emisión, originada por un alto coeficiente de absorción molar en la región del UV cercano ( $\epsilon$ ) y un alto rendimiento cuántico de fluorescencia  $\phi = 0.6$ , lo cual permite trabajar con soluciones muy diluidas.<sup>25</sup> Además, el pireno presenta un tiempo de vida en el estado excitado ( $\tau$ ) relativamente largo, que puede alcanzar los 420 ns en solución de ciclohexano. El espectro de absorción de la molécula de pireno muestra diversas bandas de absorción, donde los picos de transición representan la excitación del pireno desde el estado basal hacia los niveles de más alta energía  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  y  $S_4$ , éstos pueden ser encontrados a  $\lambda = 372$ , 334, 272 y 243 nm cuando se utiliza ciclohexano como disolvente. La banda correspondiente a la transición  $S_1 \leftarrow S_0$  es poco intensa debido a que la transición entre los estados electrónicos  $S_0$  y  $S_1$  está prohibida por simetría.<sup>26</sup> En diversos estudios, el pireno ha sido excitado en la banda de transición  $S_2^0 \leftarrow S_0^0$  usando una longitud de excitación entre 334-345 nm, dependiendo del derivado de pireno que se esté utilizando y el tipo de disolvente. Trabajar a longitudes de onda donde el pireno tiene un alto coeficiente de absorción molar, permite generar una excitación eficiente. La absorción y fluorescencia del pireno pueden ser explicadas por el

diagrama de Jablonski (Figura 16). Con la cantidad de estudios realizados a esta molécula no es de extrañarse que sea la más empleada como sonda fluorescente para estudiar la dinámica interna de diversas macromoléculas.<sup>27</sup>

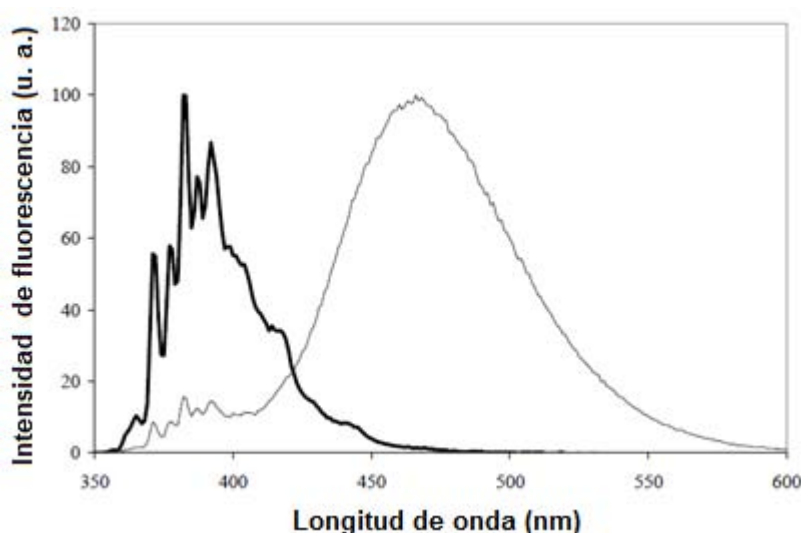


**Figura 16.** Diagrama de Jablonski (izq.), espectros correspondientes a las transiciones de la molécula de pireno (der.); absorción (línea sólida), emisión (línea punteada) en ciclohexano,  $[Py] = 2.5 \times 10^{-6} M$ ,  $\lambda_{ex} = 344 \text{ nm}$  para el espectro de emisión.

La agregación o asociación de moléculas de pireno  $P_A$  en solución, puede ser detectada mediante su espectro de absorción. El valor de  $P_A$  se define como la relación de la absorbancia pico-valle de la transición  $S_2^0 \leftarrow S_0^0$ . Cuando el valor de  $P_A$  es mayor o igual a 3.0 sugiere que no hay asociación de los grupos pireno (Figura 16). Ésto se observa comúnmente cuando se emplean disolventes en los cuales el pireno es completamente soluble. Valores de  $P_A$  menores a 3.0, indican la presencia de asociación de los grupos pireno. Estos son obtenidos típicamente cuando se utiliza agua como disolvente.<sup>28</sup>

Después de la absorción, un pireno no asociado “monómero” en el estado excitado ( $Py^*$ ) puede desactivarse por sí mismo y regresar a su estado basal mediante la emisión de fluorescencia. También es posible que se dé el caso de asociarse con otro pireno en estado basal ( $Py$ ) y formar un excímero ( $E^*$ ). Hay que hacer la aclaración de que el monómero de pireno excitado y el excímero de pireno son dos especies fluorescentes diferentes. En efecto, la emisión del monómero de pireno excitado se caracteriza por una serie de bandas agudas entre 360 y 425 nm,

y su presencia en el espectro de emisión indica la existencia de niveles vibracionales discretos en el monómero de pireno en el estado basal, mientras que la emisión del excímero de pireno presenta una banda característica ancha, no estructurada, de emisión centrada en 480 nm.<sup>29</sup> Un ejemplo de la emisión de este tipo de especies fluorescentes se muestra en la figura 17, en la cual observamos la emisión del monómero cuando se trabaja con muestras de baja concentración, por ejemplo 2  $\mu$ M; caso contrario, cuando empleamos soluciones concentradas (20 mM), observamos predominantemente la emisión del excímero.



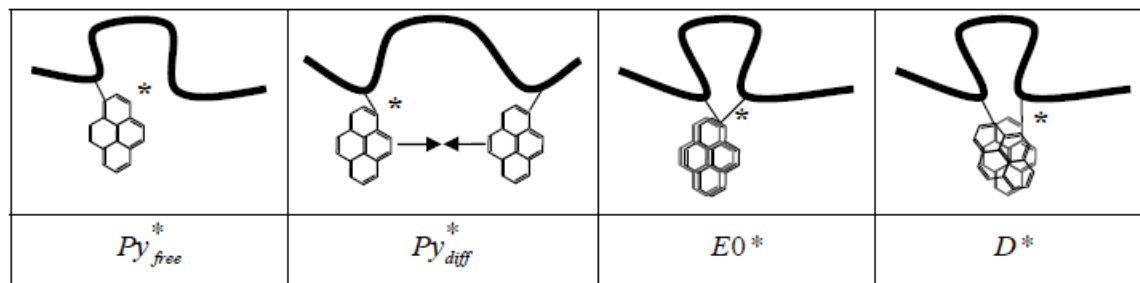
**Figura 17.** Espectro de emisión de pireno en ciclohexano, 2  $\mu$ M (-) y 20 mM (-),  $\lambda_{ex}$ = 336nm.

La longitud de onda de emisión del excímero es mayor que la longitud de onda de emisión del monómero. En el caso del pireno, el excímero presenta un tiempo de vida en el estado excitado ( $\tau$ ) mucho más corto que el del “monómero” ( $\tau_E < \tau_M$ ).

Existen dos caminos que conducen a la formación de excímeros de pireno. El primero es cuando la asociación entre los dos pirenos (uno de ellos debe de estar en el estado excitado y el otro en el estado basal) ocurre por difusión. Este proceso que se denomina excímero dinámico, ya que los dos pirenos tuvieron que desplazarse para encontrarse e interactuar. El segundo camino ocurre cuando dos moléculas de pireno ya están pre-asociadas en el estado basal y cuando son

excitadas originan una emisión del excímero. Este caso se conoce como excímero estático, ya que los pirenos no tuvieron que desplazarse para interactuar entre ellos.

Se han realizado diversos estudios sobre polímeros utilizando pireno como sonda o marcador fluorescente. Se han reportado cuatro posibles especies de pireno en el estado excitado, generadas después de una cierta excitación, a las cuales se refieren como  $Py^*_{free}$ ,  $Py^*_{diff}$ ,  $E0^*$ ,  $D^*$  (Figura 18).<sup>30</sup>

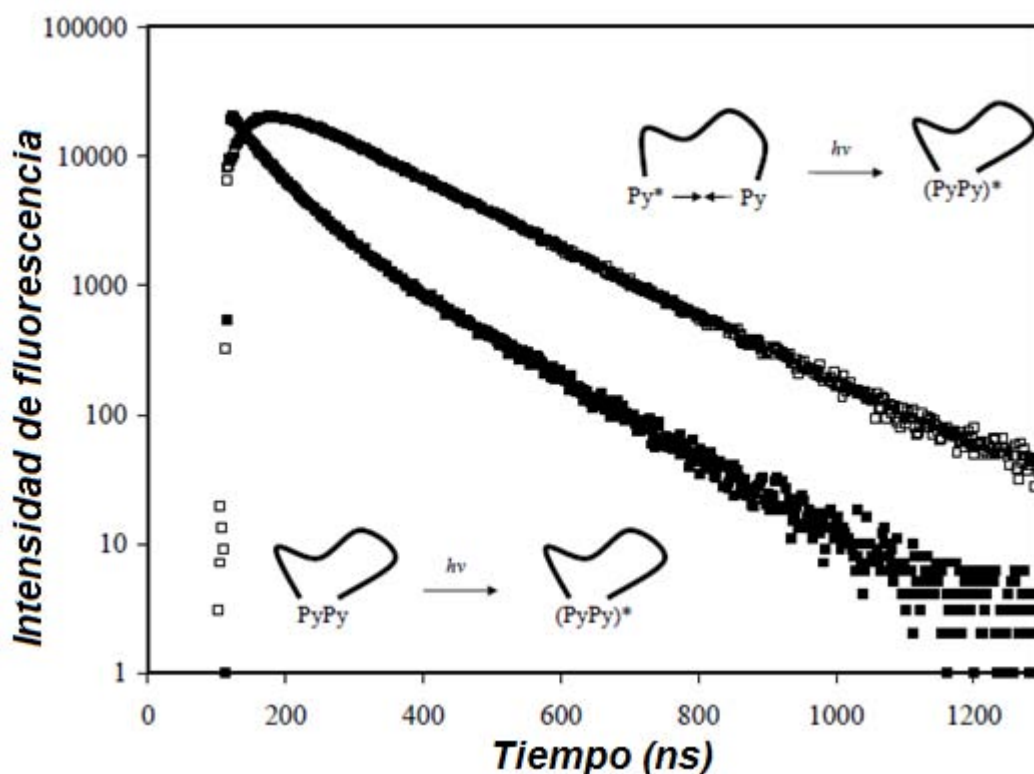


**Figura 18.** Especies excitadas de pireno comúnmente encontradas en polímeros marcados

La especie marcada como  $Py^*_{free}$  es un pireno excitado que emite con un tiempo de vida en el estado excitado ( $\tau_M$ ) y nunca forma un excímero;  $Py^*_{diff}$  es el pireno excitado que forma un excímero mediante difusión con otro pireno en el estado basal;  $E0^*$  representa un excímero de pireno constituido por dos unidades de pireno correctamente agregadas. La geometría restringida de las unidades de pireno unidas a macromoléculas implica que no todos los excimeros se forman a través de una alineación correcta de dos unidades de pireno. Esto da origen a excimeros estáticos ( $D^*$ ), los cuales son generados a través de la excitación directa de una pobre pre-asociación de dos moléculas de pireno. Hay que tener en cuenta que este último tipo de excimeros emiten con un tiempo de vida en el estado excitado diferente al de los excimeros dinámicos del tipo  $E0^*$  ( $\tau_D \neq \tau_{E0}$ ).<sup>31</sup>

Teniendo en cuenta los dos caminos de formación de excimeros y utilizando fluorescencia estática, el espectro de emisión obtenido no da información acerca de la forma en que un excímero fue formado, pero estos dos procesos se pueden diferenciar mediante fluorescencia dinámica o en función del tiempo.

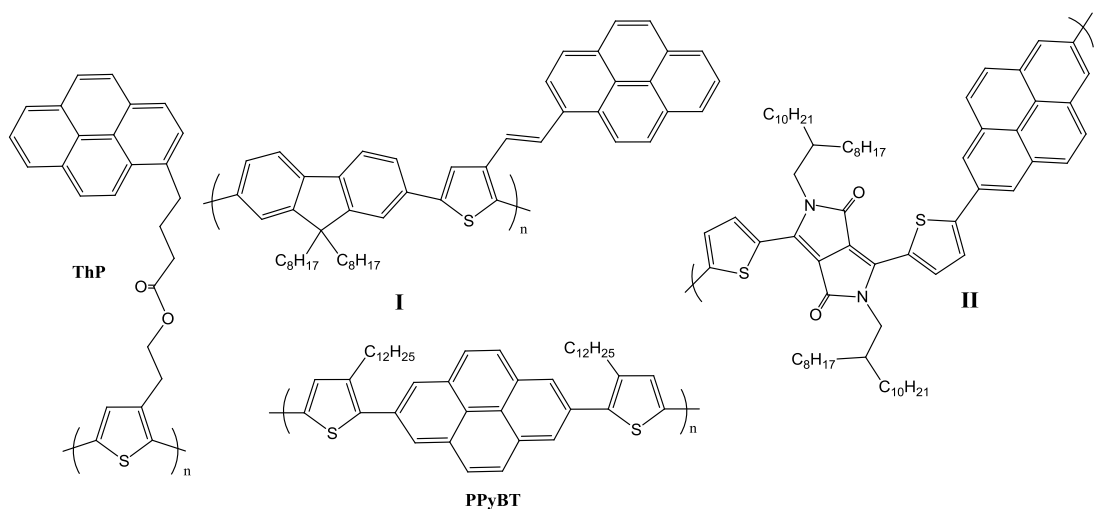
En un proceso de difusión entre dos moléculas de pireno “excímero dinámico”, la formación del excímero se retrasa originando una pendiente positiva, seguida de una pendiente negativa correspondiente a su desactivación ( $\square$ ), lo cual origina un aumento en el tiempo de decaimiento del excímero. Por otro lado, si la formación del excímero es por una excitación directa de dos grupos pireno interactuando en el estado basal “excímero estático”, este excímero se forma instantáneamente y no hay incremento en el tiempo de detección del decaimiento del excímero, solamente se observa una pendiente negativa correspondiente a su desactivación ( $\blacksquare$ ) (Figura 19).<sup>32</sup>



**Figura 19.** Decaimiento de fluorescencia del excímero de PEO(5K)-Py2 en DMF ( $\square$ ,  $[Py]= 2.5 \times 10^{-6} M$ ) y en H<sub>2</sub>O ( $\blacksquare$ ,  $[Py]= 1.0 \times 10^{-5} M$ ),  $\lambda_{ex}= 344 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}= 510 \text{ nm}$ .

Realizando una búsqueda bibliográfica nos dimos cuenta que existen pocos reportes de politiofenos con grupos pireno unidos a la cadena principal. Por ejemplo, Abd-El-Aziz y colaboradores reportaron una serie de monómeros de tiofeno a los cuales incorporaron naftaleno, cumarina y pireno (ThP) como grupos pendientes. Estos monómeros fueron polimerizados vía electroquímica y describieron sus

valores de conductividad.<sup>33</sup> Otro trabajo es el de Vyprachticky y colaboradores, en el cual obtienen el copolímero (I), que fue caracterizado mediante FTIR, RMN <sup>1</sup>H y GPC.<sup>34</sup> Polímeros con pireno ubicado en la cadena principal han sido reportados, por ejemplo, (PPyBT) presenta gran estabilidad térmica y emisión de color azul en solución. Además, estos compuestos mostraron agregación intramolecular debido a las interacciones pireno-pireno,<sup>35</sup> por otro lado, se observó una alta movilidad de carga para el polímero (II), esto después de ser fabricado el transistor orgánico.<sup>36</sup> En la figura 20 se muestran las estructuras de los polímeros anteriormente mencionados.



**Figura 20.** Polímeros con unidades de pireno

Teniendo en cuenta las interesantes propiedades que presentan los polialcoxitiolenos, y por otro lado, las propiedades fotofísicas del pireno, es que en este trabajo de investigación se plantearon los siguientes objetivos.



## 3. Objetivos

### Objetivo General

Sintetizar y caracterizar una nueva serie de politiofenos a partir de 3-bromo-4-metiltiofeno, con unidades de pireno unidas a la cadena polimérica principal empleando cuatro espaciadores de diferente longitud.

### Objetivos particulares

Caracterizar por espectroscopía de FTIR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los monómeros y polímeros sintetizados.

Determinar los pesos moleculares de los polímeros mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

Estudiar las propiedades térmicas de los polímeros mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Estudiar las propiedades ópticas y fotofísicas de los monómeros y polímeros mediante espectroscopía UV-vis y espectroscopía de fluorescencia.

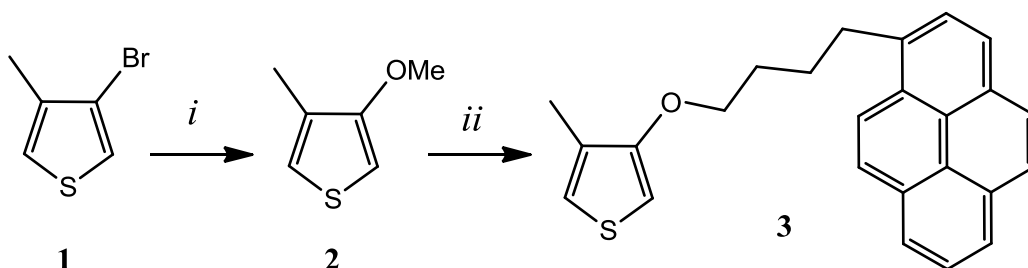
## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Síntesis y caracterización de monómeros

Para la síntesis de los monómeros de tiofeno unidos a un grupo pireno vía un espaciador flexible de oligo(etilenglicol), se empleó una estrategia sintética específica para cada compuesto. Cabe destacar que estos monómeros no han sido previamente reportados en la literatura.

#### 4.1.1 Síntesis del monómero **3**

La ruta de síntesis empleada para la obtención del primer monómero se muestra en el esquema 1.



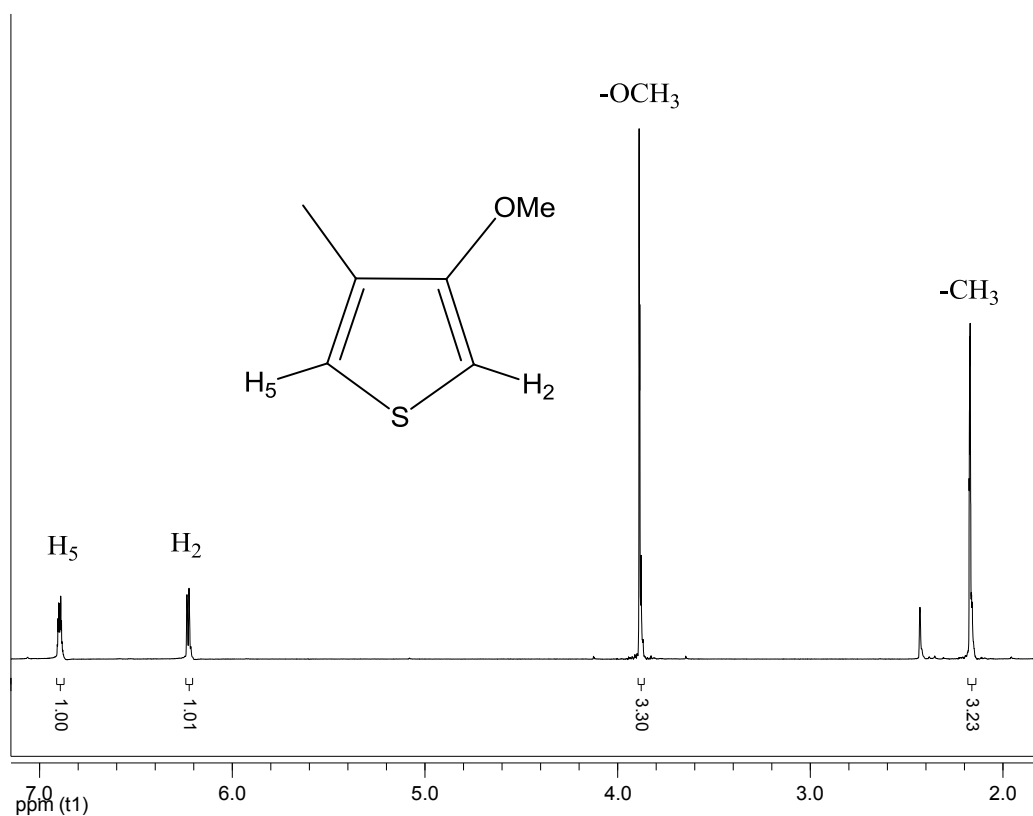
**Esquema 1.** Ruta de síntesis del monómero **3**, *i*) NaOMe/ MeOH 28%, CuBr, NMP, 110 °C, 72 horas, *ii*) 1-pirenbutanol, bisulfato de sodio, tolueno, 100 °C, 36 horas.

Todos los compuestos sintetizados en el presente trabajo de investigación fueron caracterizados mediante espectroscopías FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

#### Síntesis del compuesto **2**

Para la primera etapa de síntesis del monómero **3** se empleó una metodología similar a la utilizada por Li y colaboradores<sup>37</sup> en la obtención de 3-metoxi-4-metil tiofeno **2**. Se empleó 3-bromo-4-metil tiofeno **1** como compuesto de partida, dicho compuesto se hizo reaccionar con una solución de metóxido de sodio en metanol al 28% en presencia de bromuro de cobre, usando NMP como disolvente. El producto bruto se purificó por cromatografía para dar el compuesto **2** puro, con un rendimiento del 80%. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 1) entre 6.88-6.91 ppm se observa una

señal múltiple que es asignada para el hidrógeno del anillo de tiofeno en la posición cinco; en 6.23 ppm aparece una señal doble asignada para el hidrógeno correspondiente a la posición dos, con una constante de acoplamiento de  $J = 3.24$  Hz, típica en este tipo de anillos. Seguida de una señal simple en 3.89 ppm asignada a los tres hidrógenos del grupo metoxi, y finalmente, en 2.17 ppm se aprecia una señal simple asignada a los tres hidrógenos del grupo metilo.



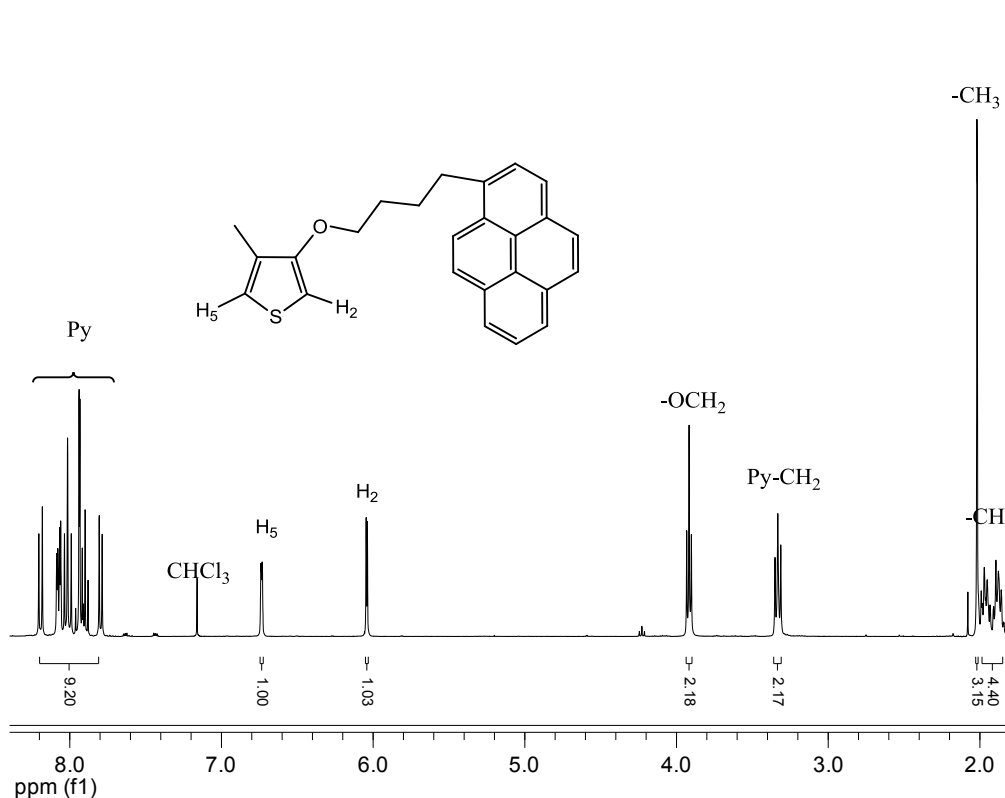
**Figura 1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **2** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

### Síntesis del monómero **3**

El siguiente paso de la síntesis consistió en llevar a cabo el acoplamiento del compuesto **2** con 1-pirenbutanol. Ésto se realizó tomando como condiciones de reacción las reportadas por Lee y colaboradores,<sup>38</sup> usando tolueno como disolvente y bisulfato de sodio anhidro. El producto se purificó por cromatografía en columna para dar el compuesto **3**, con un rendimiento del 70%.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **3** (Figura 2) se observa de 1.94-2.01 y entre 2.03-2.09 ppm dos señales múltiples que fueron asignadas para los cuatro hidrógenos de los grupos metileno intermedios de la cadena butírica; en 2.12

ppm observamos una señal simple asignada a los tres hidrógenos del grupo metilo; continuando con la asignación de señales, de 3.41-3.45 ppm se observa una señal múltiple, la cual es asignada a los hidrógenos del grupo metileno que se encuentra unido al grupo pireno; por otra parte, de 4.00-4.03 ppm se observa otra señal múltiple, que integra para dos hidrógenos del grupo metileno unido al átomo de oxígeno; en la zona aromática, observamos en 6.14 ppm una señal doble que integra para un hidrógeno del anillo de tiofeno en la posición dos, con una  $J= 3.21$  Hz; de 6.84-6.89 ppm se aprecia una señal múltiple asignada al hidrógeno del anillo de tiofeno en la posición cinco; la asignación de las señales para los hidrógenos del grupo pireno inició en 7.90 ppm, donde se observa una señal doble, la cual es asignada al hidrógeno de la posición siete del grupo pireno, con una  $J= 7.74$  Hz; en 8.29 ppm se observa una señal doble asignada al hidrógeno de la posición tres del grupo pireno, con una  $J= 9.21$  Hz. Esta señal doble es comúnmente observada en derivados de pireno; de 8.09 a 8.19 ppm observamos una señal múltiple asignada para siete hidrógenos del grupo pireno.



**Figura 2.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del monómero **3** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 3) en 156.31 y 128.96 ppm se encuentran las señales asignadas a los carbonos de las posiciones cuatro y tres del anillo de tiofeno; las señales para los carbonos de las posiciones cinco y dos en el anillo de tiofeno aparecen en 119.89 y 96.14 ppm respectivamente; además, se pueden identificar dieciséis señales entre 136.70-123.47 ppm, asignadas a los carbonos del grupo pireno; en la región de carbonos alifáticos, se pueden apreciar claramente dos señales en 69.79 y 33.25 ppm, las cuales son asignadas a los carbonos de los grupos metileno unidos al átomo de oxígeno y al grupo pireno respectivamente; las señales que se encuentran en 29.29 y 28.36 ppm corresponden a los carbonos de los grupos metileno intermedios de la cadena; finalmente, en 12.84 ppm se observa una señal atribuida al carbono del grupo metilo.

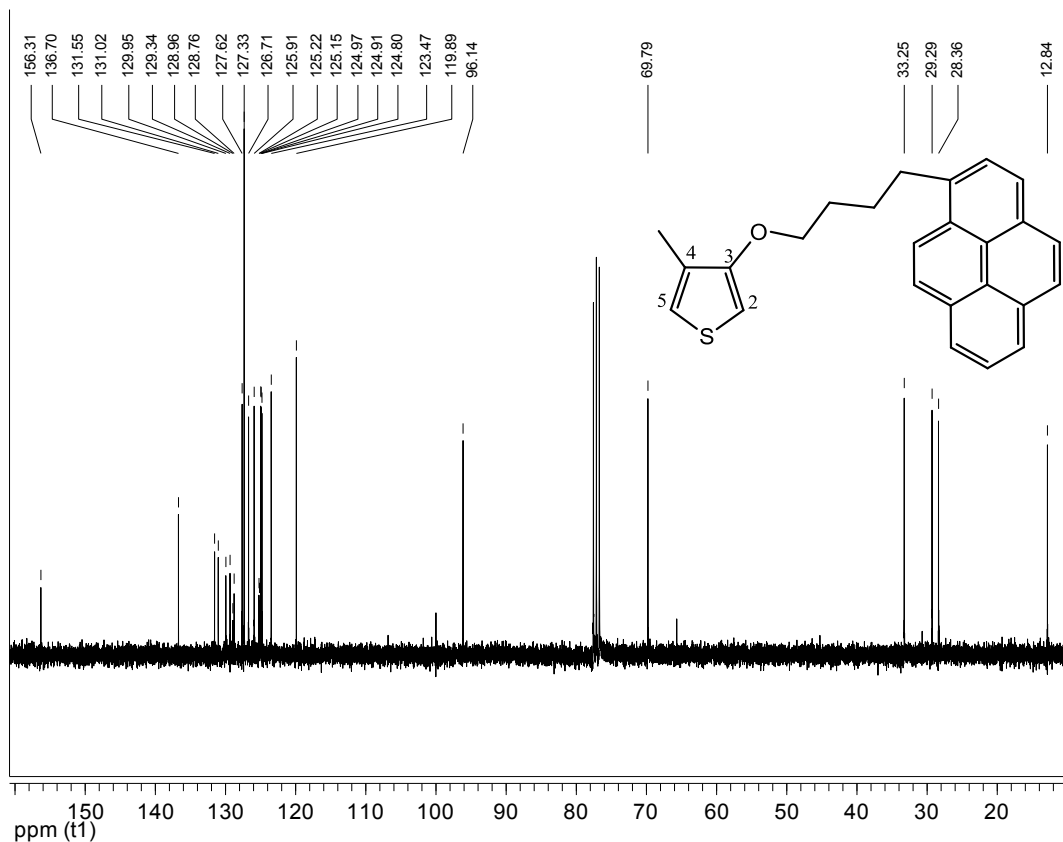
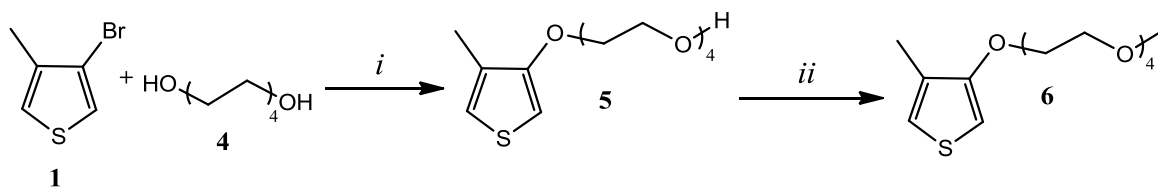


Figura 3. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero **3** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).

### 4.1.2 Síntesis del monómero **6**

La ruta de síntesis empleada para obtener el monómero **6** está descrita en el esquema 2; el compuesto **6** se empleó como monómero para realizar la síntesis de los copolímeros:



**Esquema 2.** Ruta de síntesis del monómero **6**, *i*) Na (s), CuI, NMP, 110 °C, 48 horas, *ii*) KOH, CH<sub>3</sub>I, DMSO, temp. amb., 24 horas.

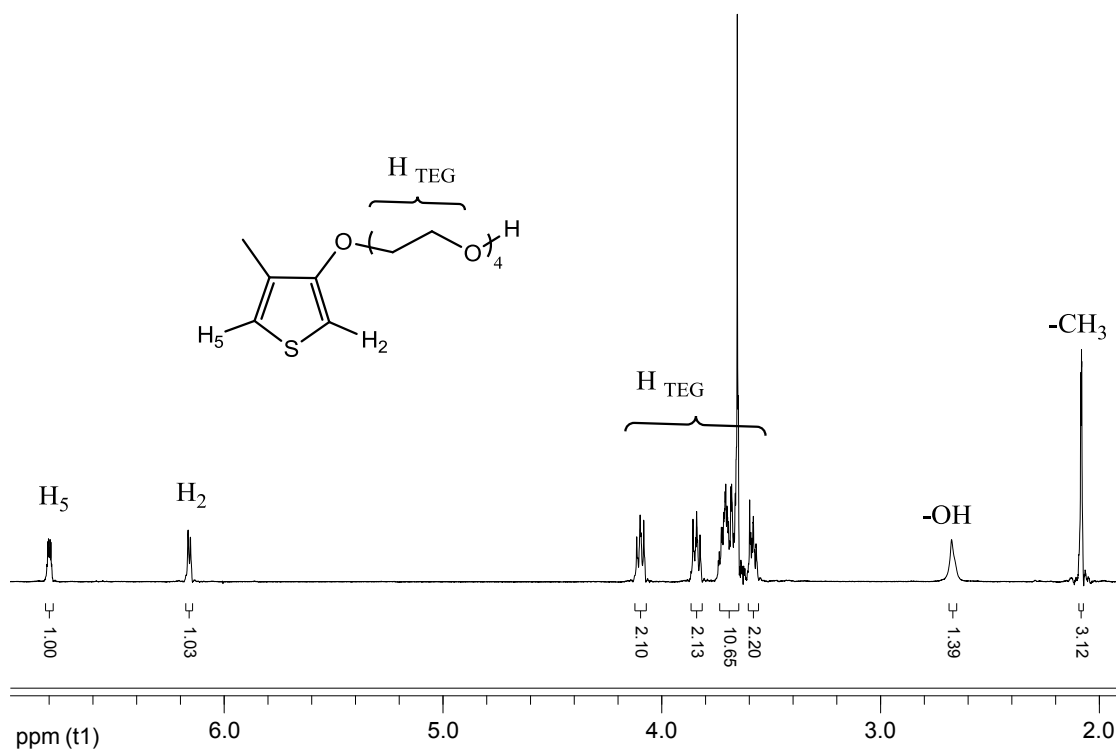
## Síntesis del compuesto **5**

Las condiciones de reacción empleadas para la síntesis del monómero **6** fueron descritas previamente por nuestro grupo de investigación.<sup>39</sup> Primeramente se hicieron reaccionar tetraetilenglicol y sodio bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente para obtener el alcóxido correspondiente. Posteriormente, el alcóxido se hizo reaccionar con 3-bromo-4-metilthiopheno y usando NMP como disolvente a 110 °C, durante 48 horas, para dar el producto deseado. Éste se purificó por cromatografía en columna para generar el compuesto **5**, con un rendimiento del 46%.

El compuesto **5** es de gran importancia debido a que se empleó como precursor para la síntesis de dos monómeros de tiofeno unido a pireno, propuesto en este trabajo de investigación.

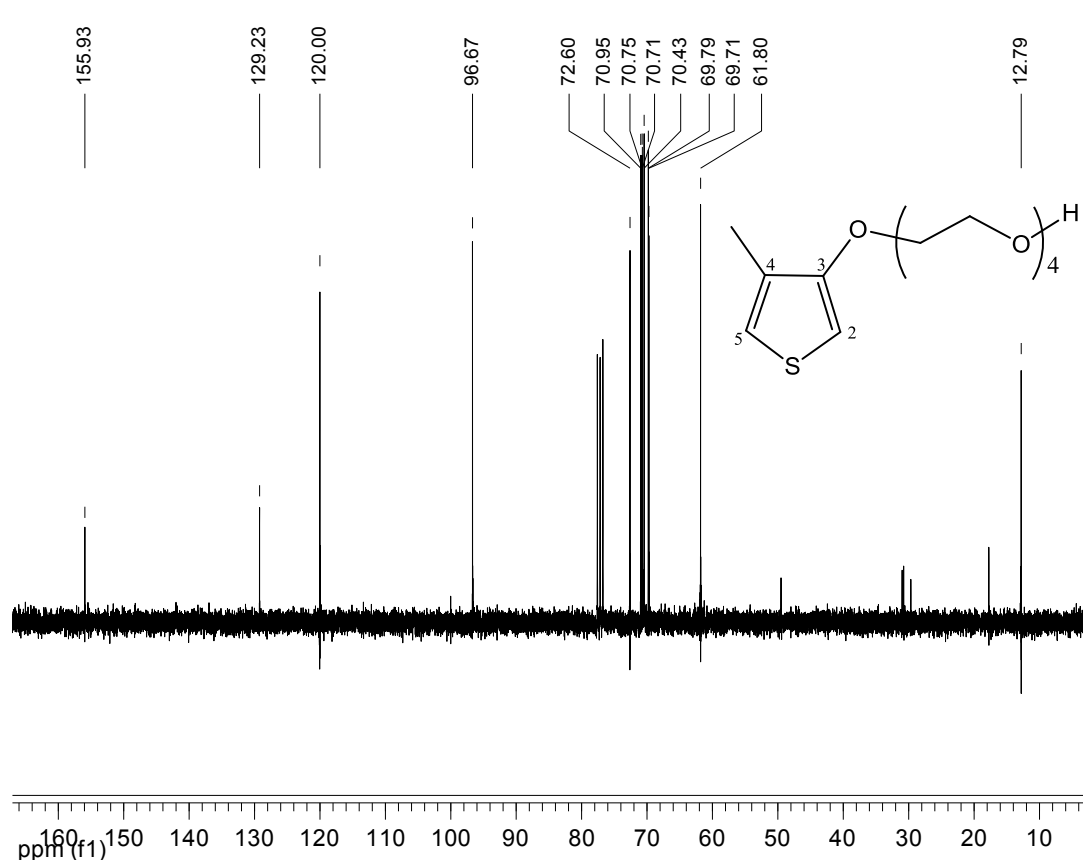
En el espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto **5** (Figura 4), se observa en 6.79-6.81 ppm una señal múltiple la cual es asignada al hidrógeno del anillo de tiofeno en la posición cinco; en 6.15 ppm se aprecia una señal doble asignada al hidrógeno de la posición dos del anillo, con una constante de acoplamiento  $J= 3.0$  Hz; en 4.08-4.11 ppm se observa una señal múltiple asignada a los hidrógenos del grupo metileno más cercano al heterociclo; continuando con la asignación de señales, se observan tres grupos de señales múltiples en 3.82-3.86, 3.64-3.74 y 3.57-3.60 ppm, las cuales son atribuidas a los hidrógenos de los grupos metileno; además, en 2.68 ppm se observa una señal ancha que es asignada al hidrógeno presente en el grupo

OH de la molécula, seguida de una señal simple en 2.08 ppm correspondiente a los tres hidrógenos del grupo metilo.



**Figura 4.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto **5** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

En el espectro de RMN <sup>13</sup>C (Figura 5) en 155.93 y 129.23 ppm se observan dos señales asignadas a los carbonos *ipso* de las posiciones tres y cuatro del anillo de tiofeno; en 120.00 y 96.67 ppm observamos las señales correspondientes a los carbonos del heterociclo de las posiciones dos y cinco, seguidas de ocho señales correspondientes a los carbonos de los grupos metileno que se encuentran en 72.60, 70.95, 70.75, 70.71, 70.43, 69.79, 69.71 y 61.80 ppm; finalmente, en 12.79 ppm observamos la señal asignada al carbono del grupo metilo.



**Figura 5.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **5** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).

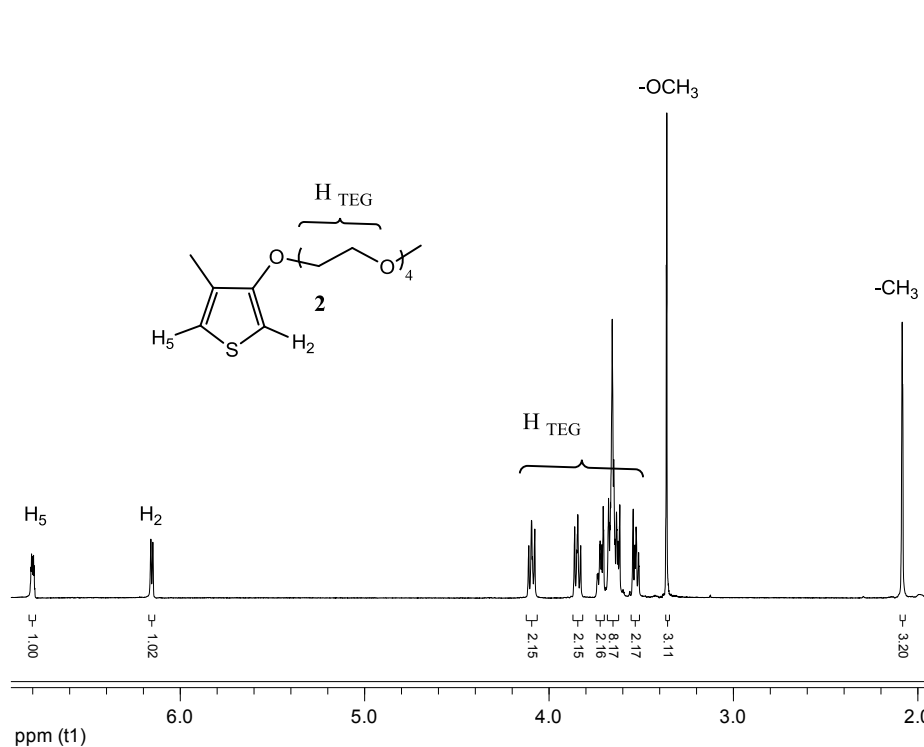
### Síntesis del monómero **6**

El siguiente paso en la síntesis del monómero **6** fue realizar una protección del grupo OH presente en la cadena de oligoetilenglicol recientemente incorporada al heterociclo, bajo las condiciones de reacción empleadas en la literatura.<sup>39</sup> El primer paso fue la obtención del alcóxido, para lo cual se trató el compuesto **5** en presencia de KOH disuelto en DMSO a temperatura ambiente, con posterior adición de yodometano. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna para dar el compuesto **6** como producto puro, con un rendimiento del 54%.

La caracterización del compuesto **6** se llevó a cabo mediante RMN  $^1\text{H}$  (Figura 6). En 6.80-6.81 ppm se observa una señal múltiple asignada para el hidrógeno de la posición cinco del anillo de tiofeno; en 6.15 ppm observamos una señal doble correspondiente al hidrógeno de la posición dos del anillo, con una  $J = 3.2$  Hz; posteriormente, se aprecian cinco señales múltiples asignadas a los hidrógenos de



los grupos metileno, las cuales se encuentran en 4.08-4.11, 3.84-3.86, 3.72-3.74, 3.62-3.71 y 3.52-3.55 ppm; en 3.37 ppm se observa una señal simple asignada a los tres hidrógenos del grupo (O-CH<sub>3</sub>), y finalmente en 2.09 ppm observamos una señal simple correspondiente a los tres hidrógenos del grupo metilo.



**Figura 6.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del monómero **6** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

Cuando realizamos el análisis del espectro de RMN <sup>13</sup>C del monómero **6** (Figura 7), observamos dos señales en 156.01 y 129.25 ppm asignadas a los carbonos *ipso* del anillo de tefeno; en 119.98 y 96.62 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos de las posiciones dos y cinco del heterociclo; las señales que observamos en 72.03, 70.98, 70.76, 70.72, 70.61, 69.78 y 69.73 ppm son atribuidas a los carbonos de los grupos metileno; la señal que se encuentra en 59.10 ppm es asignada al carbono del grupo (OCH<sub>3</sub>); finalmente, en 12.80 ppm se observa la señal atribuida al carbono del grupo metilo.

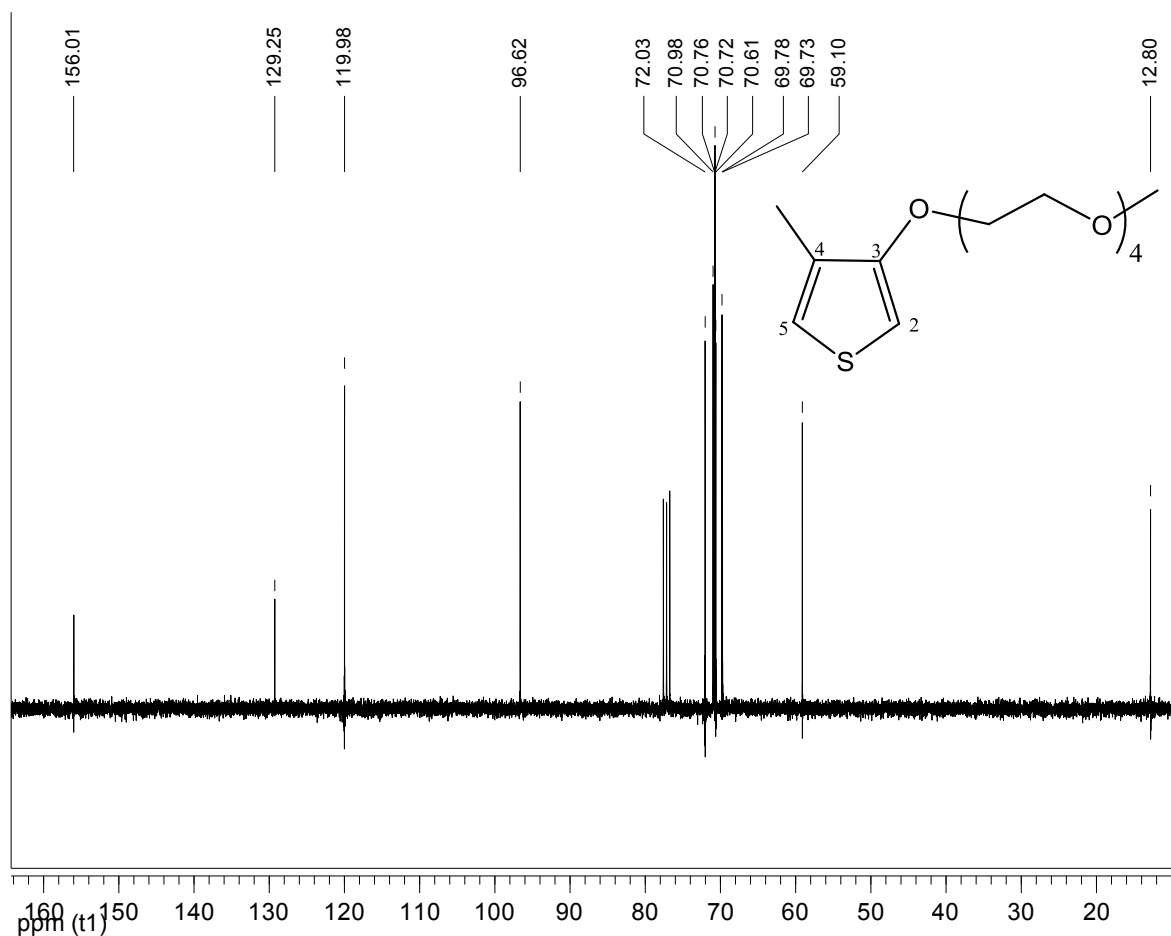
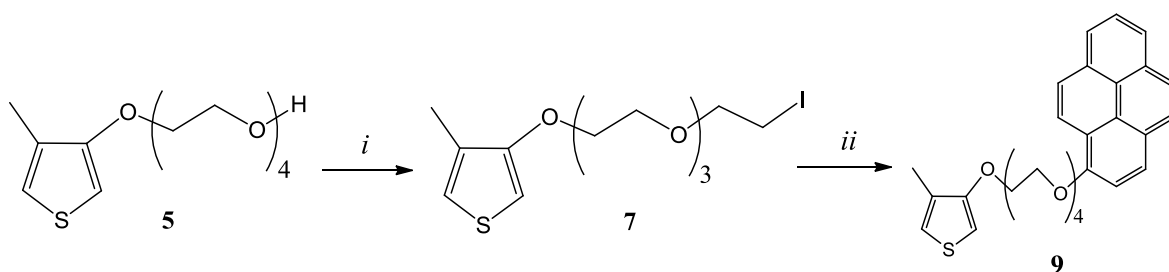


Figura 7. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero **6** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).

#### 4.1.3 Síntesis del monómero **9**

Como se había mencionado anterioridad, el compuesto **5** fue empleado para obtener dos monómeros de tiofeno, unidos a un grupo pireno, vía un espaciador flexible. Las condiciones empleadas para la obtención del monómero **9** se muestran en el esquema 3.

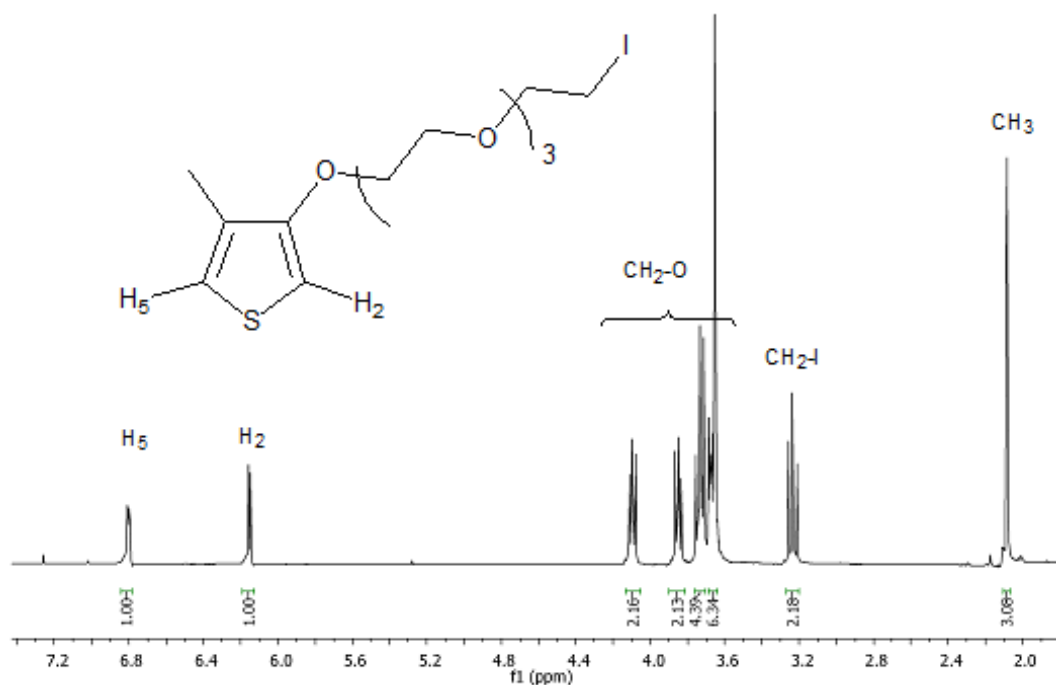


Esquema 3. Ruta de síntesis del monómero **9**, *i*) imidazol,  $\text{P}(\text{Ph})_3$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , temp. amb., 3 horas, *ii*) 1-hidroxipireno,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , acetona, reflujo, 48 horas.

### Síntesis del compuesto 7.

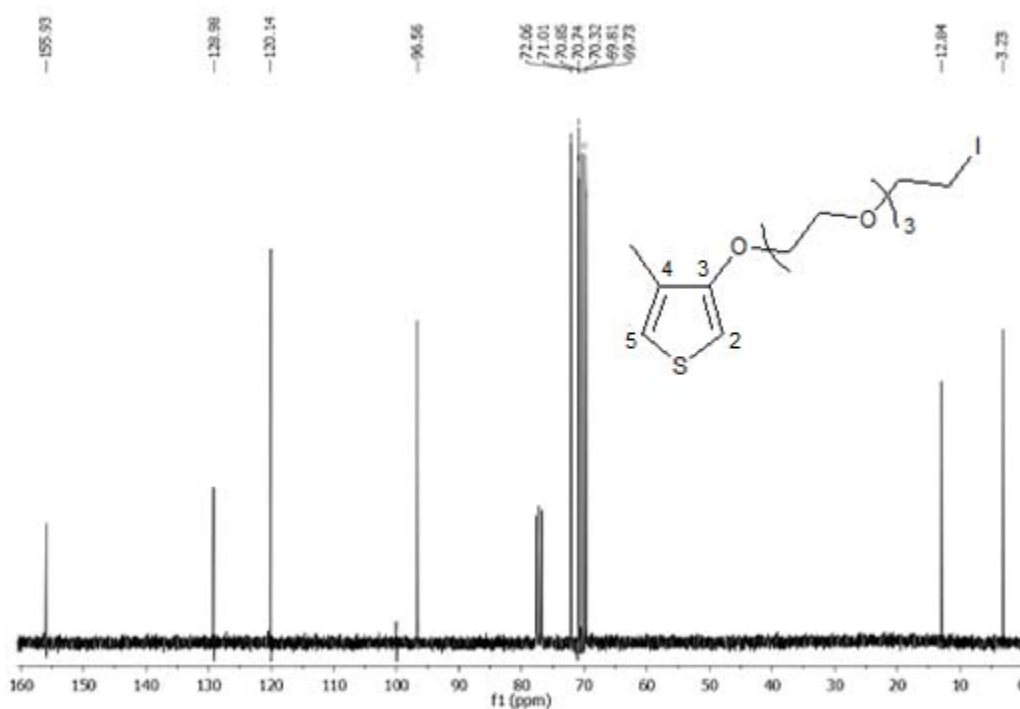
El primer paso consistió en una reacción de sustitución nucleofílica sobre el grupo OH; esta reacción de halogenación permitió tener un mejor grupo saliente en la molécula, lo cual facilitó la obtención del compuesto **9** en el siguiente paso de reacción. Las condiciones empleadas para esta primera etapa de síntesis fueron reportadas previamente por nuestro grupo de investigación.<sup>39</sup> Para la obtención de este compuesto se hicieron reaccionar trifenílfosfina, imidazol y yodo en diclorometano bajo atmósfera de nitrógeno con posterior adición del compuesto **5**. El producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para dar el compuesto **7** con un rendimiento del 87%.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto **7** (Figura 8); en 6.80-6.81 ppm se observa una señal múltiple asignada para el hidrógeno de la posición cinco en el anillo de tiofeno; en 6.15 ppm se aprecia una señal doble correspondiente al hidrógeno de la posición dos del tiofeno, con una  $J= 3.0$  Hz; posteriormente, observamos cinco señales múltiples en 4.08-4.11, 3.83-3.87, 3.71-3.76, 3.64-3.69 y 3.21-3.26 ppm, correspondientes a los hidrógenos de los grupos metileno, esta última señal múltiple se asigna al grupo metileno unido al halógeno; finalmente, en 2.09 ppm se observa una señal simple correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo.



**Figura 8.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto **7** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

En el espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto **7** (Figura 9), en 155.93, 128.98, 120.14, 96.56 ppm observamos las señales correspondientes a los carbonos aromáticos del anillo de tiofeno; en 72.06, 71.01, 70.85, 70.74, 70.32, 69.81, 69.73 ppm observamos siete señales asignadas a los carbonos de los grupos metileno unidos a un átomo de oxígeno; en 12.84 ppm se observa la señal asignada al carbono del grupo metilo, y en 3.23 ppm observamos la señal correspondiente al carbono del grupo metileno unido al halógeno.



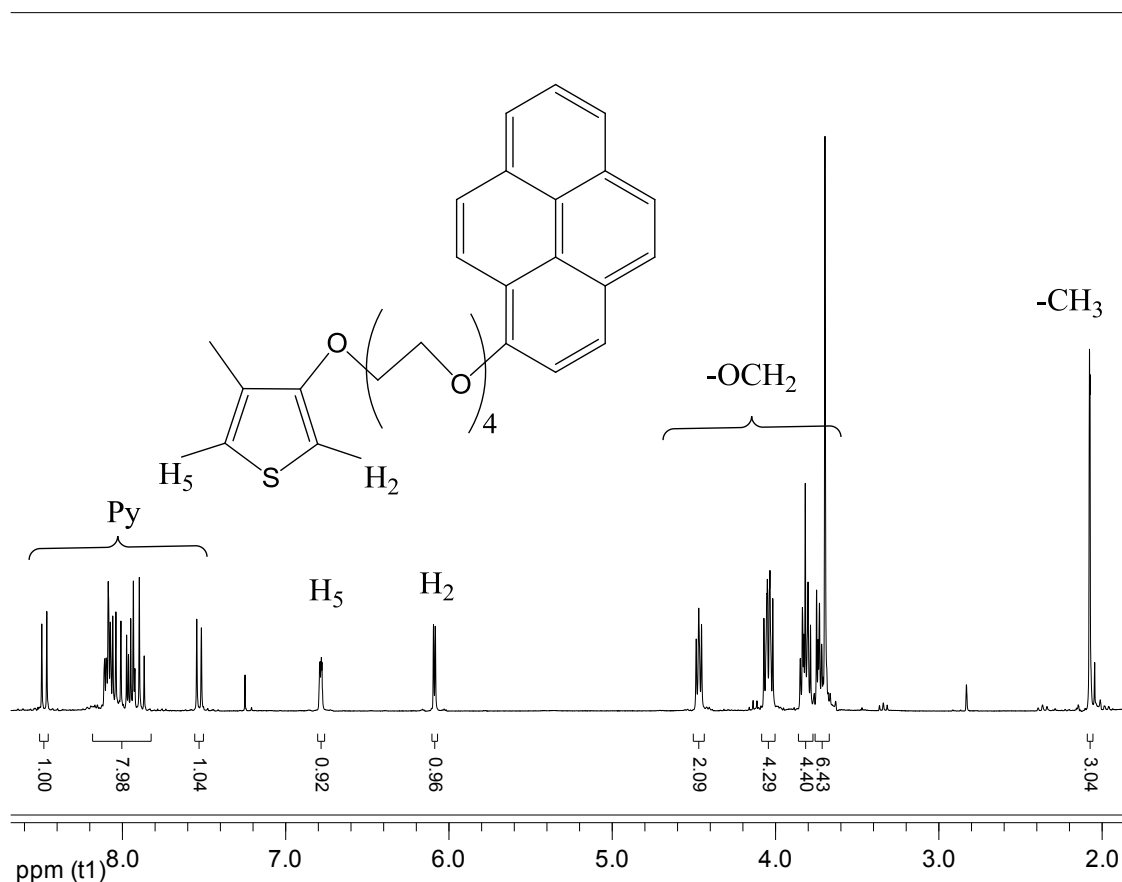
**Figura 9.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto **7** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz).

### Síntesis del monómero **9**

En esta etapa de síntesis, se llevó a cabo una reacción de sustitución, en la cual se hicieron reaccionar el compuesto **7** y 1-hidroxipireno **8**, en acetona anhidra empleando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base y calentando a reflujo por 48 horas. El producto obtenido se purificó por cromatografía en columna, obteniéndose el compuesto **9** puro con un rendimiento del 65%.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H del monómero **9** (Figura 10), en 8.47 y 7.53 ppm se observan dos señales dobles que integran para un hidrógeno cada una, con una constante de acoplamiento de  $J= 9.1$  y  $8.45$  Hz respectivamente, las cuales fueron asignadas a los hidrógenos de las posiciones tres y siete del grupo pireno; se observa una señal múltiple de 7.87-8.11 ppm que integra para siete hidrógenos correspondientes a el grupo pireno presente en la molécula; de 6.78-6.79 ppm observamos una señal múltiple asignada al hidrógeno de la posición cinco del tiorfeno; en 6.08 ppm observamos una señal doble correspondiente al hidrógeno de la posición dos del heterociclo, con una constante de acoplamiento de  $J= 3.2$  Hz; en 4.45-4.49, 4.02-4.07, 3.78-3.85, y 3.70-3.75 ppm observamos cuatro señales

múltiples correspondientes a los hidrógenos de los grupos metileno; por último, en 2.08 ppm observamos una señal simple asignada a los hidrógenos del grupo metilo presente en esta estructura.



**Figura 10.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del monómero **9** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

Analizando el espectro de RMN <sup>13</sup>C del monómero **9** (Figura 11), las señales que observamos en 156.00 y 129.27 ppm son asignadas a los carbonos de las posiciones tres y cuatro del anillo de tiofeno; observamos dos señales en 120.05 y 96.67 ppm que son atribuidas a los carbonos de las posiciones cinco y dos del heterociclo; las señales que se observan en 152.99, 131.84, 131.79, 127.37, 126.53, 126.50, 126.25, 125.94, 125.60, 125.23, 125.05, 124.44, 124.33, 121.50, 120.71 y 109.65 ppm correspondientes a los dieciséis carbonos de la molécula de pireno; además, en 71.17, 70.99, 70.89, 70.86, 70.08, 69.78, 69.69 y 68.83 ppm observamos ocho señales que son asignadas a los carbonos de los grupos metileno del espaciador; finalmente, en 12.88 ppm observamos la señal correspondiente al carbono del grupo metilo.

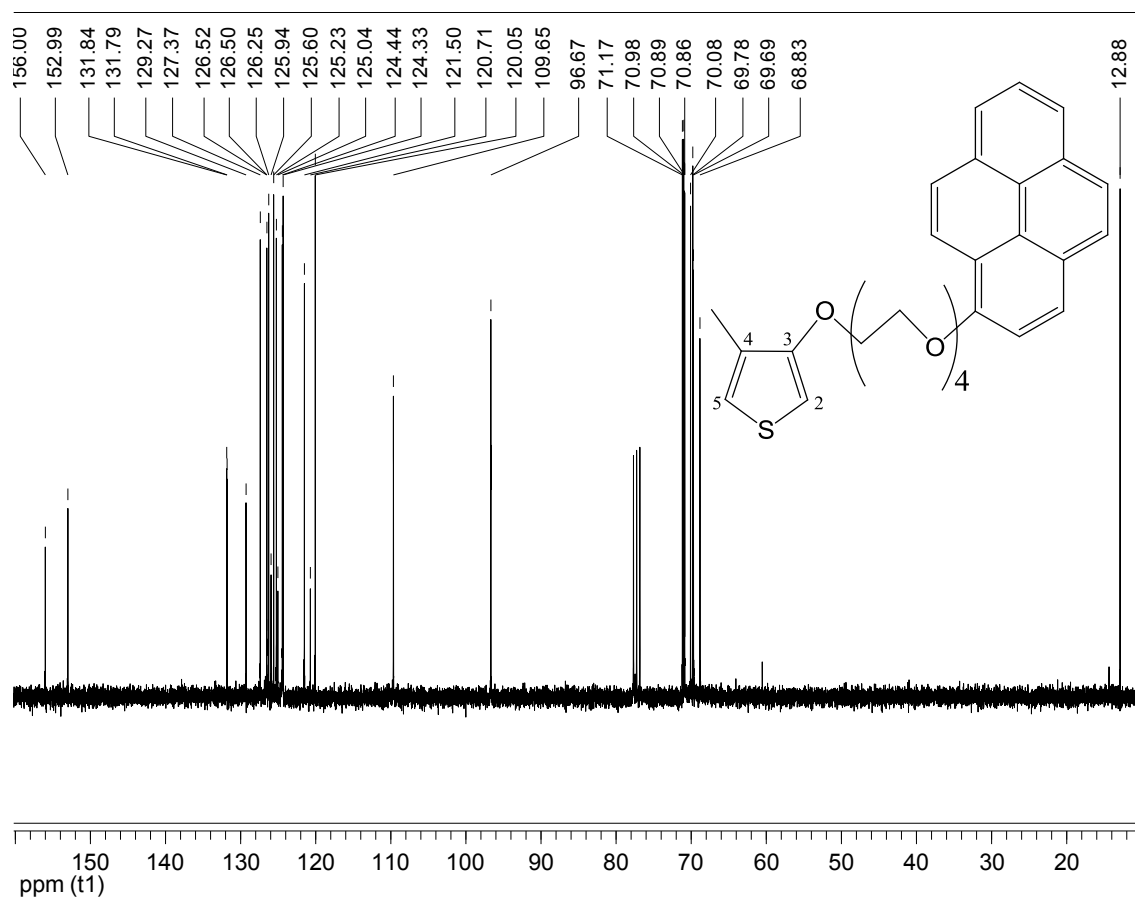
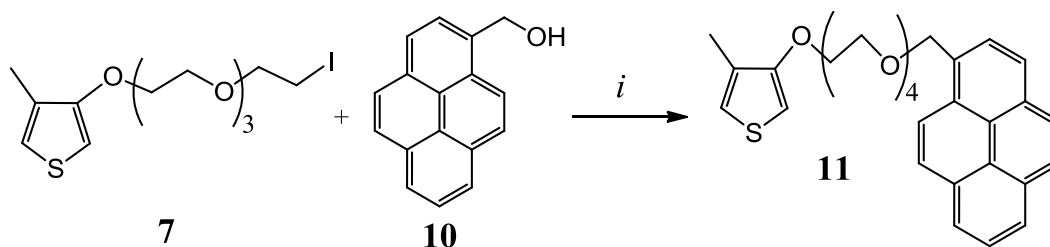


Figura 11. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero **9** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).

#### 4.1.4 Síntesis del monómero **11**

Nuevamente, utilizamos el compuesto **7** para la síntesis del siguiente monómero que contiene un espaciador flexible en su estructura; la ruta empleada la podemos ver en el esquema 4.

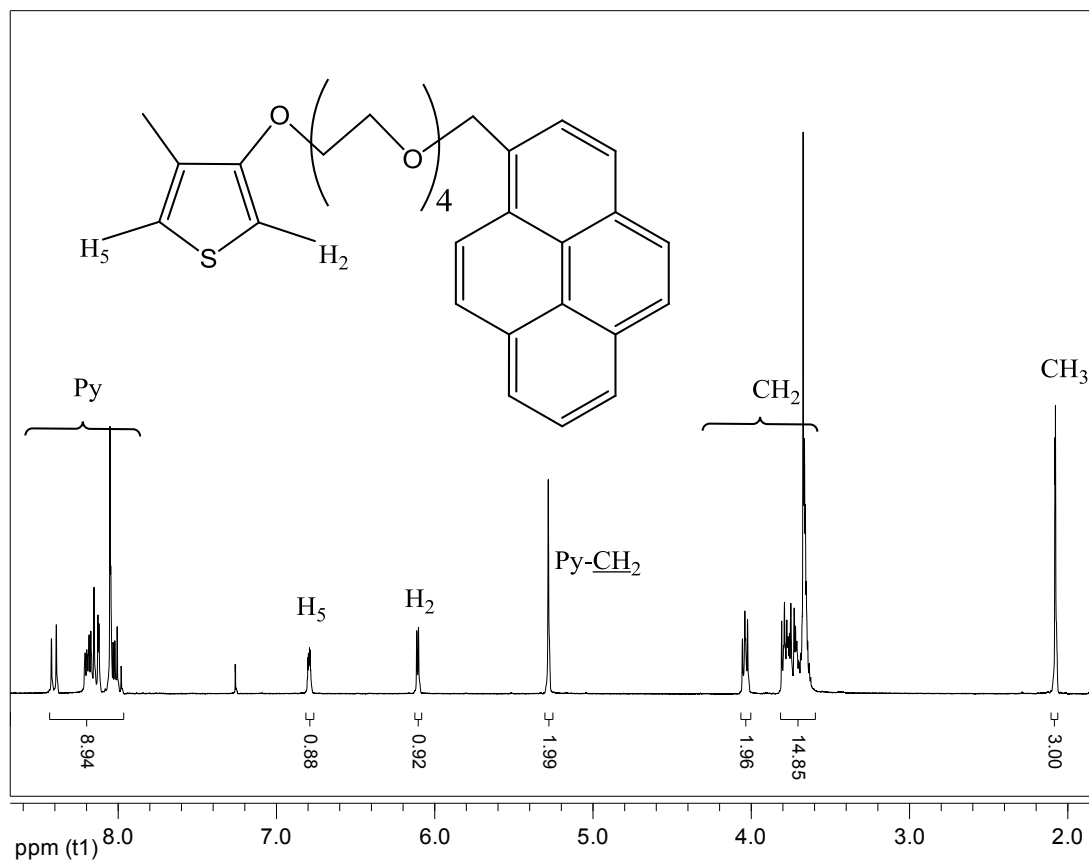


Esquema 4. Ruta de síntesis del compuesto **11**, *i*) KOH, DMSO, temp. amb. 48 horas.

Para la síntesis del compuesto **11**, se llevó a cabo una reacción de sustitución nucleofílica. Primeramente, el alcohol **10** se hizo reaccionar con KOH en DMSO, para generar el alcóxido correspondiente. Posteriormente, éste se hizo reaccionar a su vez con el compuesto halogenado a temperatura ambiente por 48 horas. El producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para dar el compuesto **11** puro, con un rendimiento del 75%.

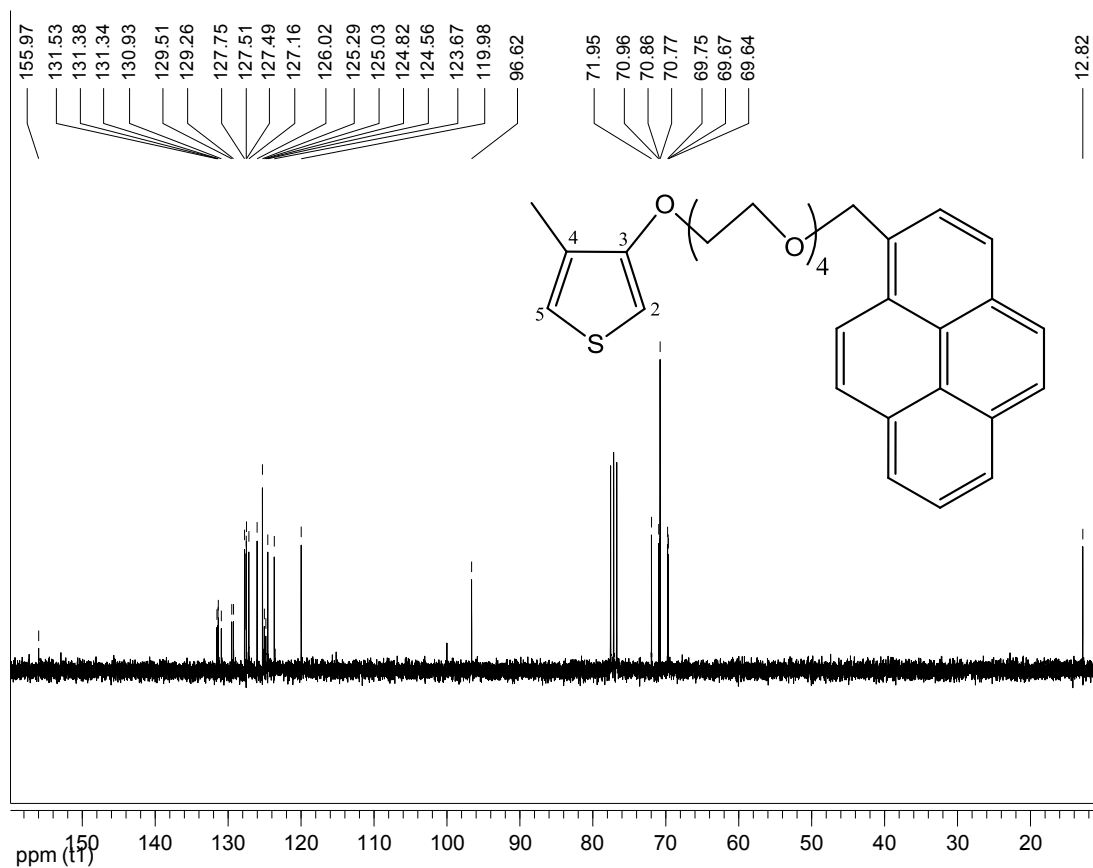
La asignación de señales para el monómero **11** se muestra en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 12), en 8.41 ppm observamos una señal doble correspondiente al hidrógeno de la posición tres del grupo pireno, con una constante de acoplamiento  $J= 9.25$  Hz; de 7.98-8.21 ppm observamos una señal múltiple asignada para ocho hidrógenos del grupo pireno; de 6.79-6.80 ppm observamos una señal múltiple asignada al hidrógeno de la posición cinco del tiofeno; el hidrógeno de la posición dos del heterociclo es asignada a la señal doble que observamos en 6.11 ppm, con una constante de acoplamiento  $J= 3.2$  Hz, típica de estos compuestos; posteriormente, en 5.28 ppm podemos observar una señal simple asignada a los hidrógenos bencílicos; de 4.02-4.06, 3.69-3.81 y 3.63-3.67 ppm podemos ver tres señales múltiples correspondientes a los hidrógenos de los grupos metileno; finalmente, en 2.07 ppm observamos una señal simple asignada a los hidrógenos del grupo metilo.





**Figura 12.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del monómero **11** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

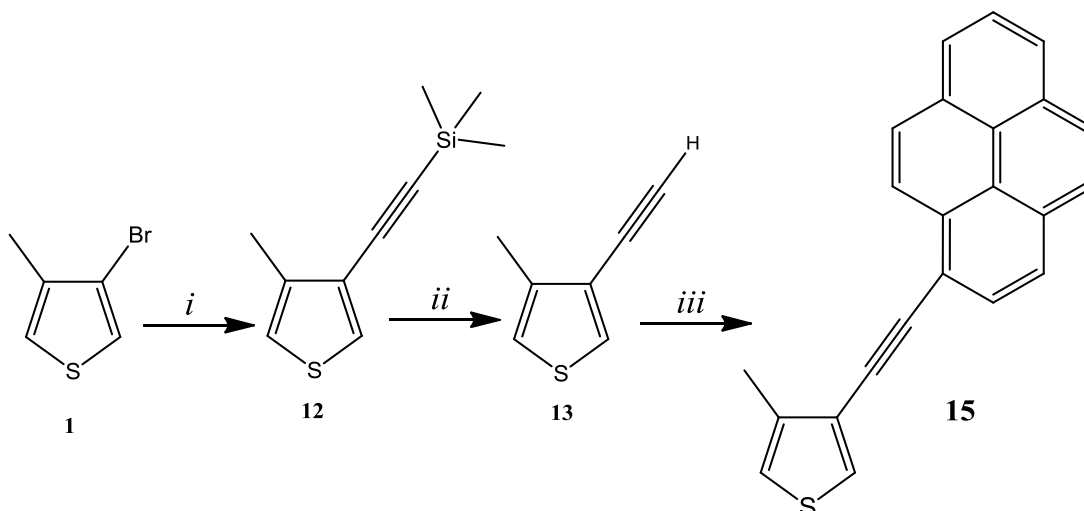
En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de este monómero (Figura 13), podemos observar en 155.97 y 129.26 ppm las señales correspondientes a los carbonos *ipso* del heterociclo; los carbonos de las posiciones cinco y dos del tiofeno son asignados a las señales que observamos en 119.98 y 96.62 ppm; en la zona aromática podemos ver una serie de señales en 131.53, 131.38, 131.34, 130.93, 129.51, 127.75, 127.51, 127.49, 127.16, 126.02, 125.29, 125.03, 124.82, 124.56 y 123.67 ppm correspondientes a los carbonos del grupo pireno; además, en 71.95, 70.96, 70.86, 70.77, 69.75, 69.67 y 69.64 ppm observamos las señales asignadas a los carbonos de los grupos metileno; por último, la señal correspondiente al carbono del grupo metilo la observamos en 12.82 ppm.



**Figura 13.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero **11** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).

#### 4.1.5 Síntesis del monómero **15**

El último de los monómeros sintetizados contiene en su estructura un anillo de tiofeno unido a un grupo pireno mediante un triple enlace, con lo cual se tiene un espaciador corto y rígido; la ruta sintética empleada se muestra en el esquema 5.

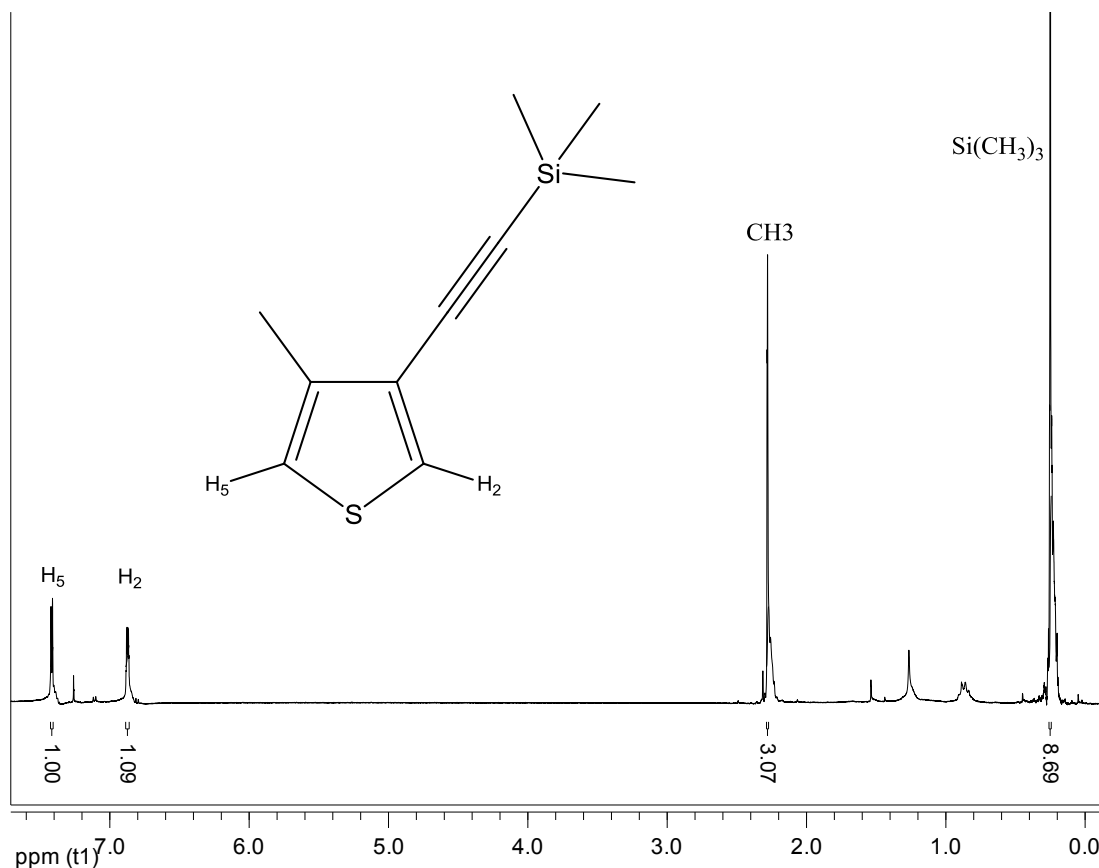


**Esquema 5.** Ruta de síntesis del monómero **15**, *i*) Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N, TMSA, 70 °C, 24 horas, *ii*) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH, temp. amb., 5 horas *iii*) 1-yodopireno, Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N, 70 °C, 24 horas.

### Síntesis del compuesto **12**

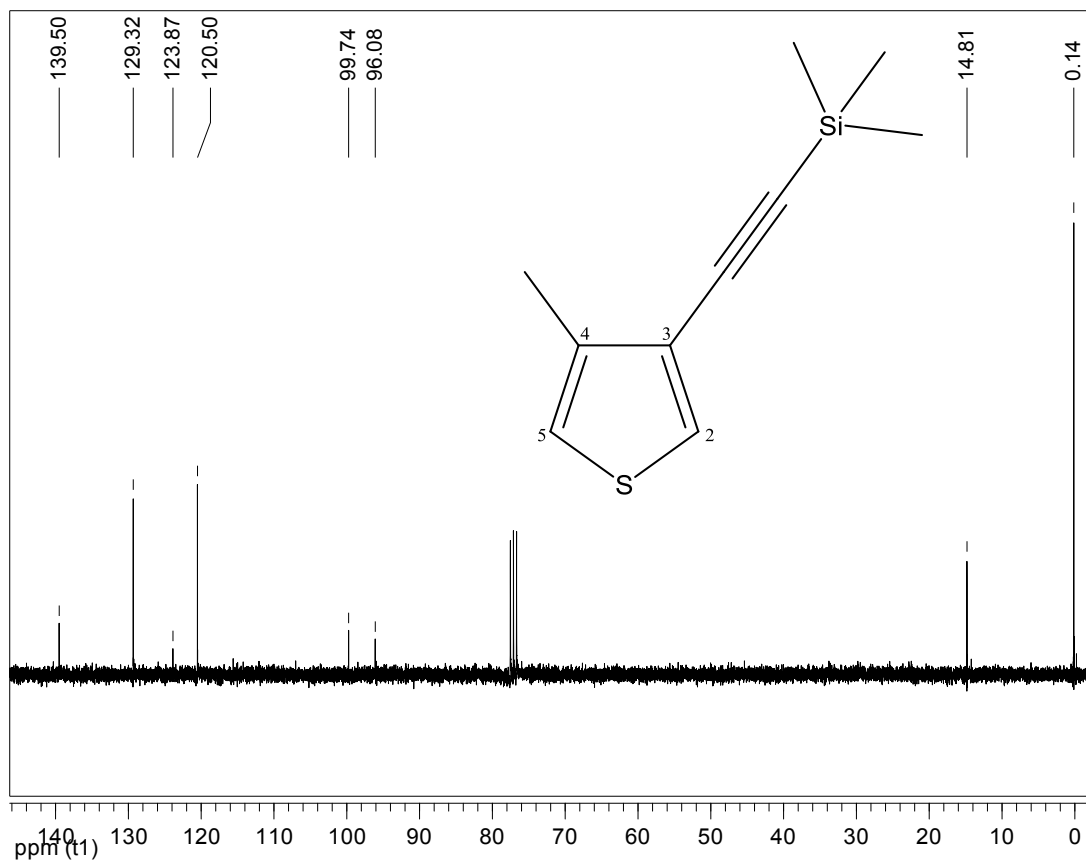
Las condiciones de reacción empleadas para la síntesis de este compuesto fueron similares a las reportadas por Yuan y colaboradores.<sup>44</sup> Inicialmente se hicieron reaccionar 3-bromo-4-metiltiofeno con trimetilsililacetileno (TMSA), en presencia de Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, CuI, en Et<sub>3</sub>N bajo atmósfera de nitrógeno a 60 °C durante 24 horas. Posteriormente, el producto bruto se purificó por columna cromatográfica. El alquino intermedio puro se obtuvo con un rendimiento del 54%.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto **12** (Figura 14), observamos en 7.41 ppm una señal doble asignada para el hidrógeno de la posición cinco del anillo de tiofeno, con una constante de acoplamiento de  $J = 3.3$  Hz; de 6.86-6.88 ppm podemos observar una señal múltiple correspondiente al hidrógeno de la posición dos del heterociclo; la señal simple asignada a los hidrógenos del grupo metilo se observa en 2.28 ppm; finalmente, la señal simple en 0.25 ppm es atribuida a los hidrógenos de los grupos metilo unidos al átomo de silicio.



**Figura 14.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **12** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **12** se muestra en la figura 15, en el cual observamos en 139.50, 123.87, 129.32 y 120.50 ppm las señales correspondientes a los carbonos del heterociclo; en 96.08 y 99.74 ppm podemos observar las señales atribuidas a los carbonos del alquino intermedio; posteriormente, en 14.81 ppm es posible observar la señal asignada al carbono del grupo metilo; finalmente, en 0.14 ppm observamos la señal correspondiente a los carbonos de los grupos metilo unidos al átomo de silicio.

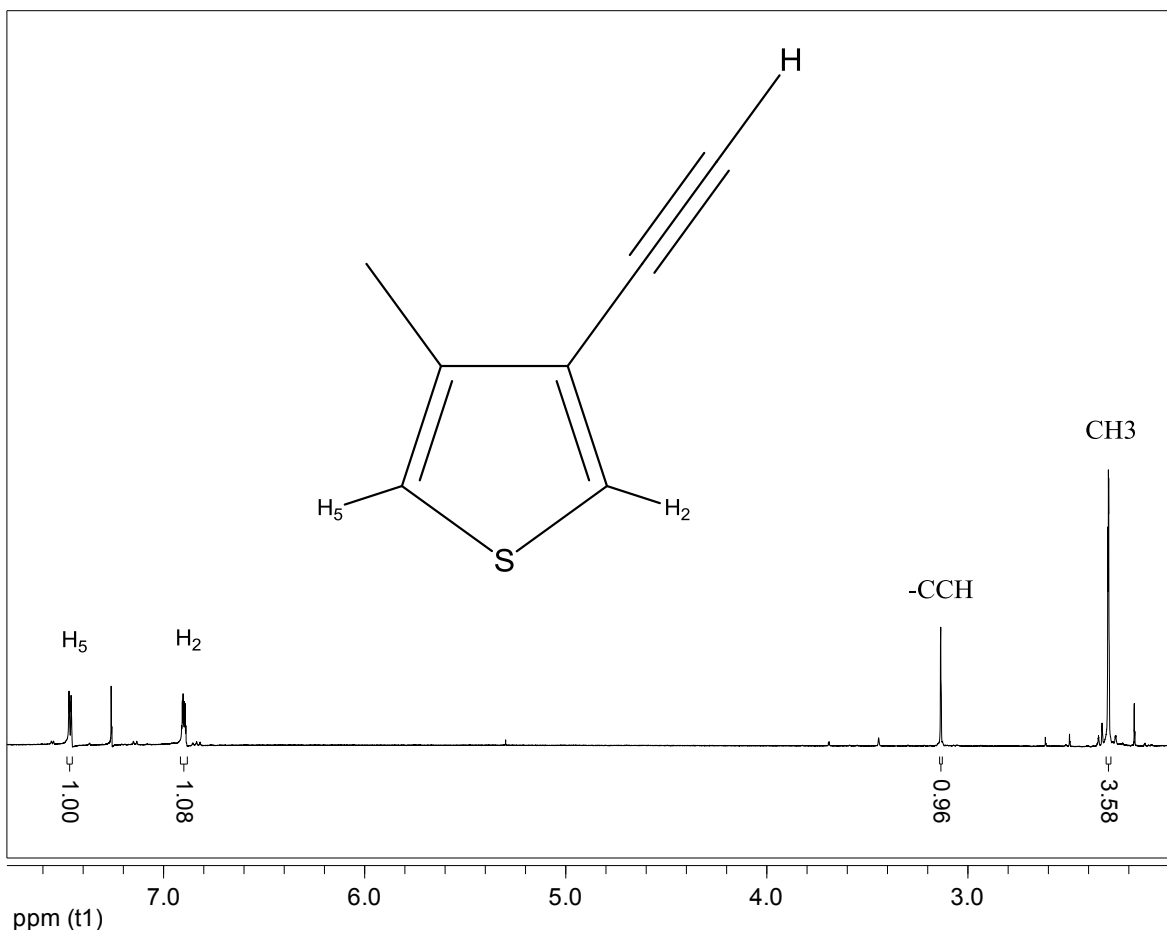


**Figura 15.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto **12** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz).

### Síntesis del compuesto **13**

Para continuar con la ruta de síntesis planteada, se realizó la desprotección del alquino, para esto, el compuesto **12** se hizo reaccionar con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base y metanol como disolvente, a temperatura ambiente durante 5 horas. El crudo de reacción se separó por columna cromatográfica para dar el producto puro **13**, con un rendimiento del 95%.

El espectro de RMN <sup>1</sup>H de este compuesto se muestra en la figura 16. Podemos observar de 7.45-7.47 y 6.89-6.90 ppm dos señales múltiples correspondientes a los hidrógenos de las posiciones cinco y dos del tiofeno respectivamente; en 3.14 ppm observamos una señal simple, la cual es asignada para el hidrógeno del alquino terminal; por último, en 2.30 ppm observamos una señal simple correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo.



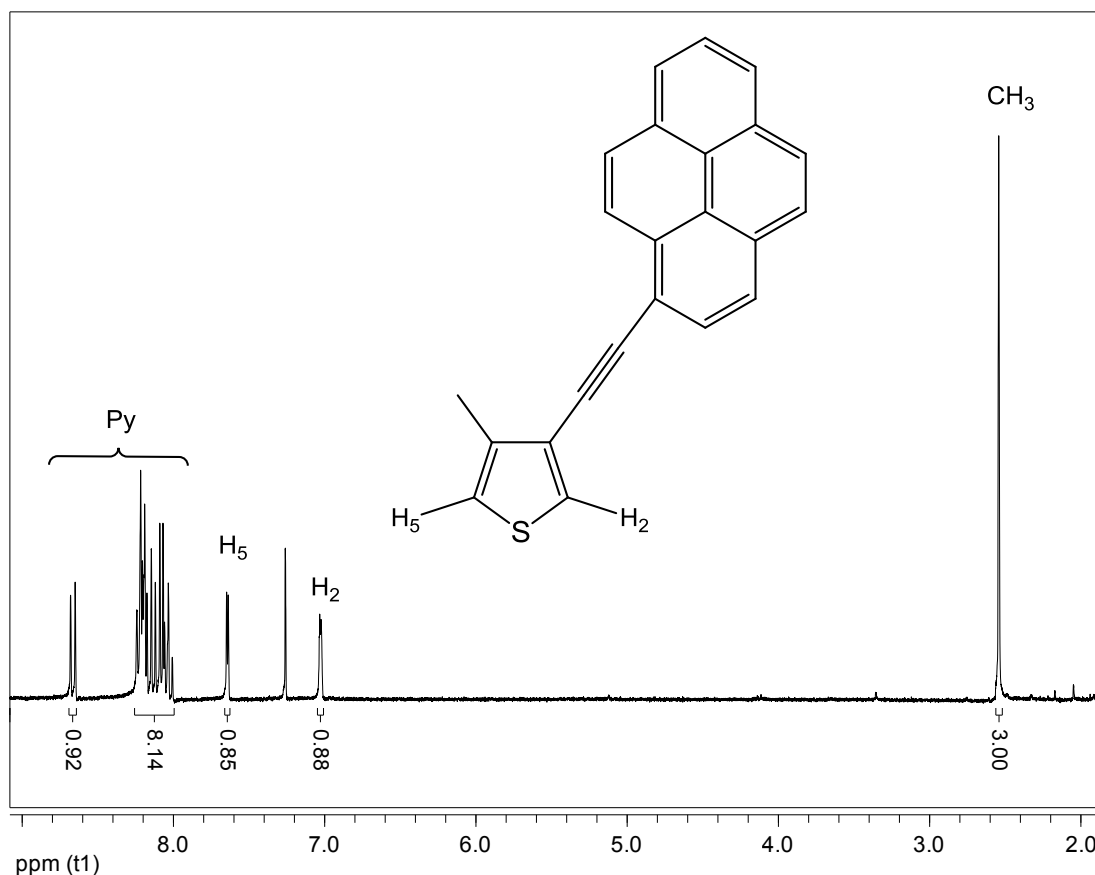
**Figura 16.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **13** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

### Síntesis del monómero **15**

Como etapa final de la ruta empleada para sintetizar el monómero **15**, se llevó a cabo un acoplamiento tipo Sonogashira, empleando el compuesto **13**, 1-iodopireno,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CuI}$  en  $\text{Et}_3\text{N}$  a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  durante 24 horas. El compuesto obtenido se purificó por columna cromatográfica para dar el producto **15**, con un rendimiento del 40%.

Como podemos observar en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **15** (Figura 17), en 8.66 ppm hay una señal doble asignada para el hidrógeno de la posición tres del grupo pireno, con una constante de acoplamiento de  $J = 9.0$  Hz; de 8.01-8.24 ppm observamos una señal múltiple correspondiente a los ocho hidrógenos del grupo pireno; en 7.64 ppm observamos una señal doble asignada al hidrógeno en la posición cinco del tiofeno, con una constante de acoplamiento de  $J = 3.0$  Hz;

posteriormente, observamos una señal múltiple de 7.02-7.03 asignada para el hidrógeno de la posición dos del tiofeno; por último, en 2.54 ppm observamos una señal simple asignada a los hidrógenos del grupo metilo.



**Figura 17.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del monómero **15** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de este monómero se muestra en la figura 18. En 139.32 y 124.11 ppm aparecen las señales correspondientes a los carbonos *ipso* del heterociclo de las posiciones tres y cuatro respectivamente; en 129.69 y 120.92 ppm se observan las señales asignadas a los carbonos de las posiciones cinco y dos del tiofeno; en 131.80, 131.37, 131.25, 131.18, 128.77, 128.41, 128.18, 127.34, 126.32, 125.67, 125.64, 125.60, 124.62, 124.44, 118.06, 100.00 ppm se observan las señales de los carbonos del grupo pireno; en 90.35 y 89.96 ppm observamos dos señales atribuidas a los carbonos del alquino; finalmente, en 15.34 ppm hay una señal correspondiente al carbono del grupo metilo.

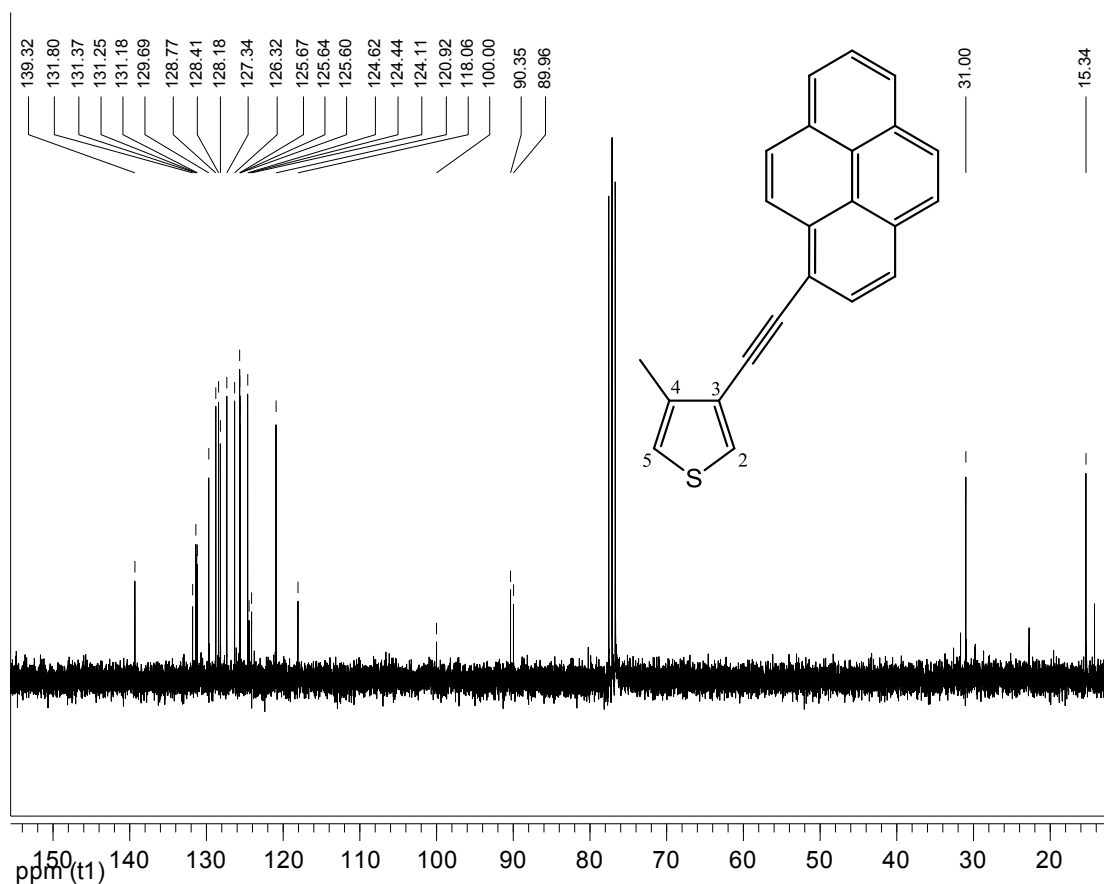


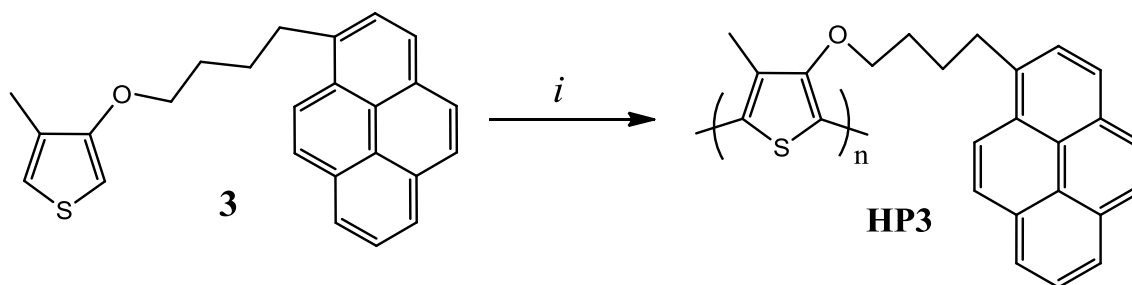
Figura 18. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero **15** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).

## 4.2 Síntesis y caracterización de polímeros

Una vez sintetizados y caracterizados los monómeros **3**, **9**, **11** y **15** se procedió a realizar sus reacciones de polimerización, para lo cual se emplearon las condiciones generales reportadas en la literatura por Perepichka y colaboradores.<sup>40</sup>

### 4.2.1 Síntesis del homopolímero **HP3**

El primer monómero polimerizado fue el compuesto **3** (Esquema 6).



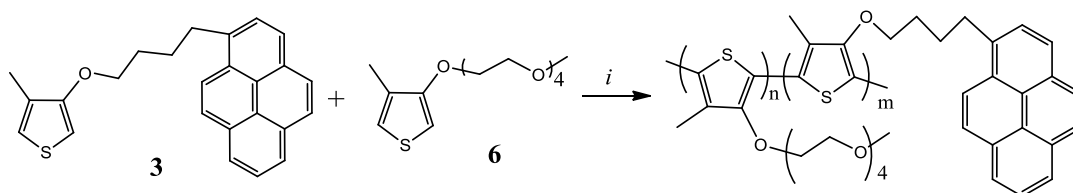


## Esquema 6. Síntesis del homopolímero **HP3**, *i*) FeCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>.

Esta reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando una solución de FeCl<sub>3</sub> en CHCl<sub>3</sub> como agente oxidante. Posteriormente, se adicionó lentamente una solución del compuesto **3** en CHCl<sub>3</sub>. El periodo de reacción empleado fue de 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionó metanol para precipitar el producto. El producto **HP3** fue lavado con una solución de hidróxido de amonio para la reducción del polímero obtenido, debido a que por este método de polimerización el compuesto que se genera está en su forma oxidada. El polímero **HP3** se obtuvo como un sólido de color amarillo con un rendimiento del 90%. Este polímero resultó ser insoluble en los disolventes orgánicos comúnmente empleados (CHCl<sub>3</sub>, tolueno, acetona, THF, DMSO), lo cual imposibilitó su caracterización por medio de RMN de líquidos. Debido a que el polímero **HP3** no se hincha en presencia de disolvente, tampoco se pudo caracterizar empleando RMN en gel.

### 4.2.1.1 Síntesis de Copolímeros **CP1**, **CP2** y **CP3**

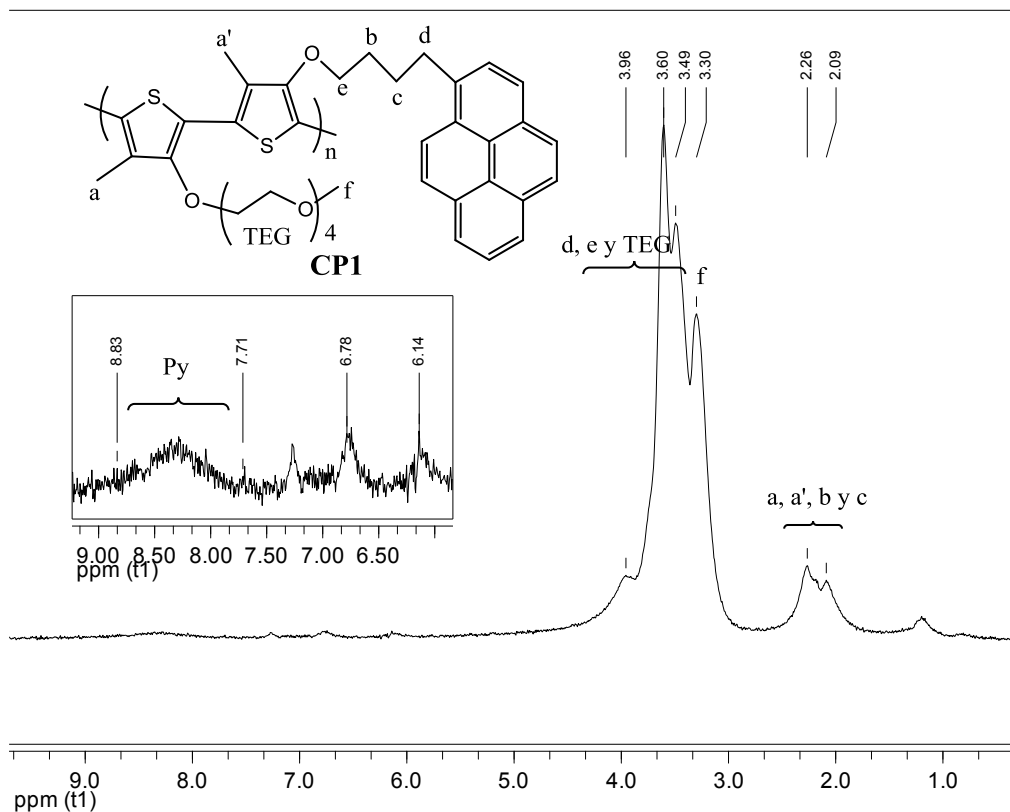
Teniendo en cuenta la falta de solubilidad del polímero obtenido, se decidió realizar la copolimerización entre los monómeros **3** y **6** (Esquema 7), en diferentes proporciones de ambos monómeros (1:4, 1:10 y 1:15) dando como resultado los copolímeros **CP1**, **CP2** y **CP3** con 78, 80 y 85% de rendimiento respectivamente; éstos resultaron ser sólidos insolubles de color negro.



Monómeros	Proporción	Copolímero
3:6	1:4	CP1
3:6	1:10	CP2
3:6	1:15	CP3

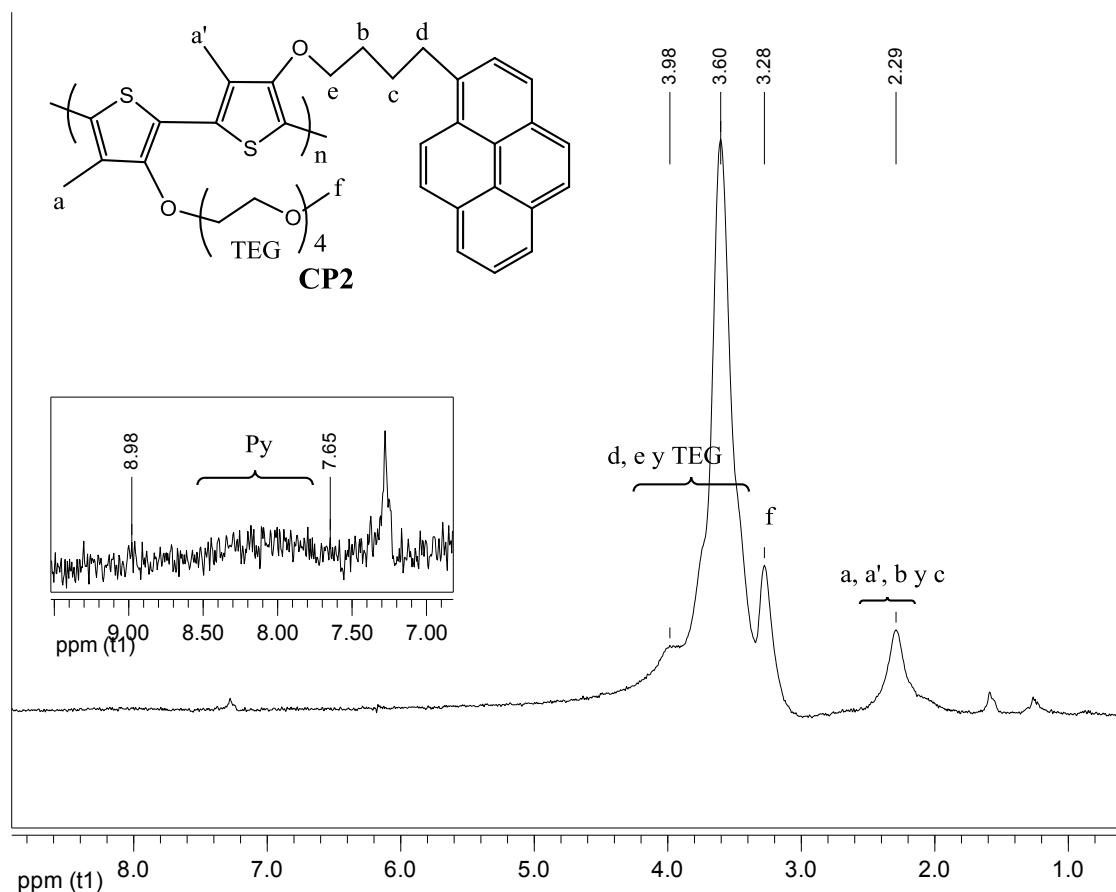
## Esquema 7. Síntesis de los copolímeros **CP1**, **CP2** y **CP3**, *i*) FeCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>.

Solamente los dos primeros copolímeros **CP1** y **CP2** tienen la capacidad de hincharse en presencia de un disolvente orgánico ( $\text{CHCl}_3$ , tolueno, acetona, THF, DMSO). Se utilizó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente para la obtención de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  en gel, de los copolímeros anteriormente mencionados. En la figura 19 observamos en 2.09 y 2.26 ppm un par de señales de amplia intensidad, asignadas a los hidrógenos de los grupos metilo unidos a los anillos de tiofeno. Es posible observar estos grupos metilo con diferente desplazamiento químico ocasionado por los múltiples acoplamientos que existen en la cadena polimérica (HT-HT, TT-HT, HT-HH, TT-HH); además, en esta zona esperamos la presencia de los hidrogenos de los grupos metileno de la cadena butírica, unida al grupo pireno; en 3.30 ppm observamos una señal correspondiente a los hidrógenos de los grupos ( $\text{OCH}_3$ ); posteriormente, encontramos señales de amplia intensidad asignadas a los hidrógenos de los grupos metileno unidos al átomo de oxígeno y al grupo pireno; realizando una expansión de la zona aromática, de 7.71-8.83 ppm se observa una señal amplia asignada a los hidrógenos del grupo pireno; finalmente, en 6.14 y 6.78 ppm se observan las señales correspondientes a los hidrógenos presentes en los heterociclos de los extremos de las cadenas poliméricas.



**Figura 19.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H en gel del copolímero **CP1** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

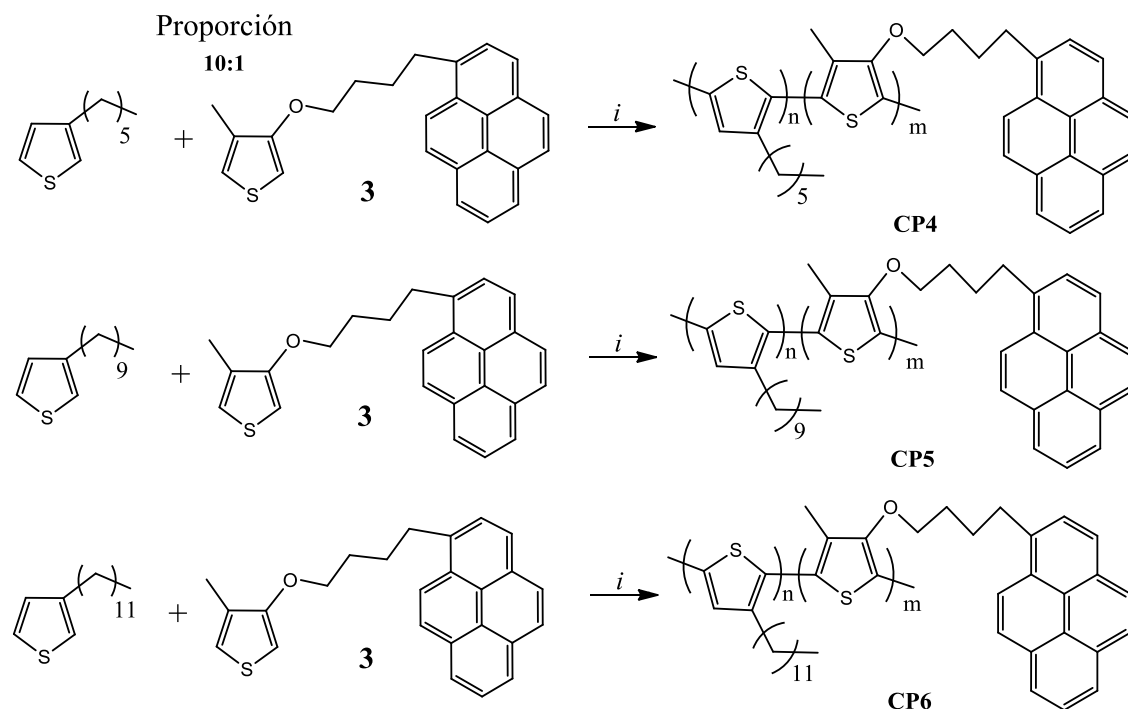
El siguiente copolímero analizado fue el **CP2**, en el espectro de RMN <sup>1</sup>H en gel (Figura 20), en 2.29 ppm se observa una señal ancha debida a los hidrógenos de los grupos metilo unidos al heterociclo. Para los grupos metileno de la cadena, a diferencia del compuesto anterior **CP1**, en este espectro no se observan más picos en esta zona, lo cual nos indica una mayor regioregularidad debido a la mayor cantidad de monómero **6** con respecto al monómero **3** durante la reacción de polimerización (10:1 respectivamente). Continuando con la asignación en 3.28 ppm observamos una señal asignada a los hidrógenos de los grupos (OCH<sub>3</sub>), enseguida observamos un conjunto de señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos metileno unidos al oxígeno y al grupo pireno; al realizar una expansión de la zona aromática, de 7.65 a 8.96 ppm se observa una señal de muy baja intensidad correspondiente a los hidrógenos del grupo pireno; esta disminución en la intensidad la podemos atribuir a la baja cantidad de monómero **3** empleada en la copolimerización.



**Figura 20.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H en gel del copolímero **CP2** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

#### 4.2.1.2 Síntesis de Copolímeros **CP4**, **CP5** y **CP6**

Debido a que los copolímeros obtenidos fueron insolubles, se decidió preparar una nueva serie de copolímeros con monómeros de tiofeno comercialmente disponibles (3-hexiltiofeno, 3-deciltiofeno y 3-dodeciltiofeno) en una relación 10:1 (Esquema 8), bajo las mismas condiciones de reacción utilizadas con anterioridad.

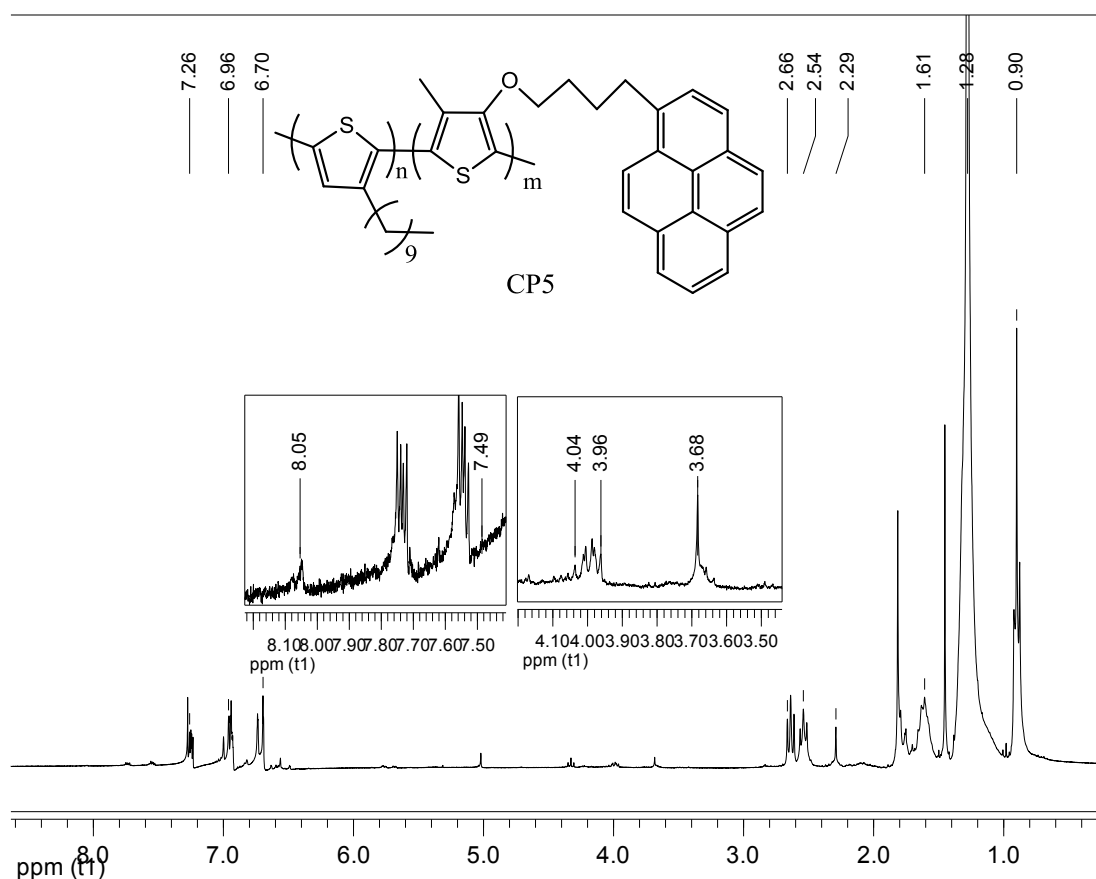


**Esquema 8.** Síntesis de los copolímeros **CP4**, **CP5** y **CP6**, *i*)  $FeCl_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $N_2$ .

El copolímero **CP4** se obtuvo como un sólido insoluble de color negro con un rendimiento del 70%, el cual no tiene la propiedad de hincharse en presencia de algún disolvente orgánico.

El copolímero **CP5** se obtuvo como un sólido soluble de color negro, con un rendimiento del 40%. En el espectro de RMN  $^1H$  (Figura 21) del copolímero **CP5**, podemos observar de 0.90-1.61 ppm las señales asignadas a los hidrógenos de los grupos metilo y metileno de la cadena alquílica; en 2.29 ppm se observa con una intensidad menor, la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo unido al heterociclo; en 2.54 y 2.66 ppm se observan dos señales asignadas a los hidrógenos del grupo metileno de la cadena alquílica unida al heterociclo. Es posible observar estos metilenos con diferente desplazamiento químico ocasionado por los múltiples acoplamiento que hay en la cadena polimérica (HT-HT, TT-HT, HT-HH, TT-HH). En 3.68 y en 4.04-3.96 ppm (ver expansión) encontramos dos señales, las cuales asignamos a los hidrógenos de los grupos metileno unidos al grupo pireno y al oxígeno que se encuentran en una de las unidades monoméricas empleadas para

la polimerización. Por otro lado, de 7.49-8.05 (ver expansión) se observan las señales asignadas a los hidrógenos del grupo pireno. El porcentaje de acoplamiento HT-HT es del 17% mientras que para el acoplamiento TT-HT es del 20%. Dichos porcentajes se calcularon analizando el espectro de RMN y utilizando los valores reportados por Barbarella y colaboradores.<sup>41</sup>



**Figura 21.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del copolímero **CP5** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

El copolímero **CP6** resultó ser un sólido de color negro soluble en disolventes orgánicos, el cual se obtuvo con un rendimiento del 60%. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 22) de este compuesto observamos las señales asignadas para los hidrógenos de la cadena alquílica de 0.88-1.44 ppm, una señal de baja intensidad en 2.09 ppm es asignada a los hidrógenos del grupo metilo unido al heterociclo de una de las unidades monoméricas; en 1.99 ppm se observa una señal ancha atribuida a los hidrógenos de los grupos metileno de la cadena butírica; en 2.81 ppm se observa la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo metileno unido al

heterociclo; por otro lado, en 3.06, 4.04 y 4.19 ppm se observan las señales asignadas a los hidrógenos de los grupos metileno unidos al grupo pireno y al oxígeno; en 7.73-8.30 ppm (ver expansión) se observa las señales correspondientes a los hidrógenos del grupo pireno presente en uno de los monómeros empleados. El porcentaje de acoplamiento HT-HT es del 22%, mientras que para el acoplamiento TT-HT es del 35%; estos valores fueron obtenidos empleando los datos de la referencia citada anteriormente.

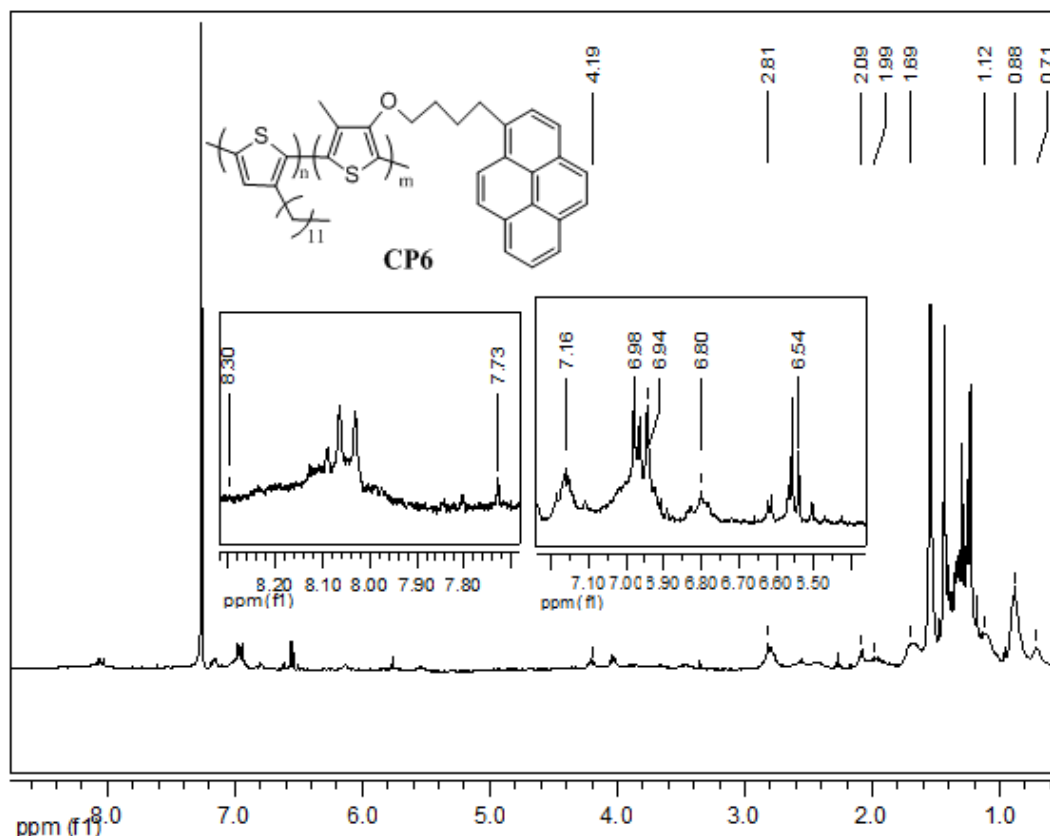
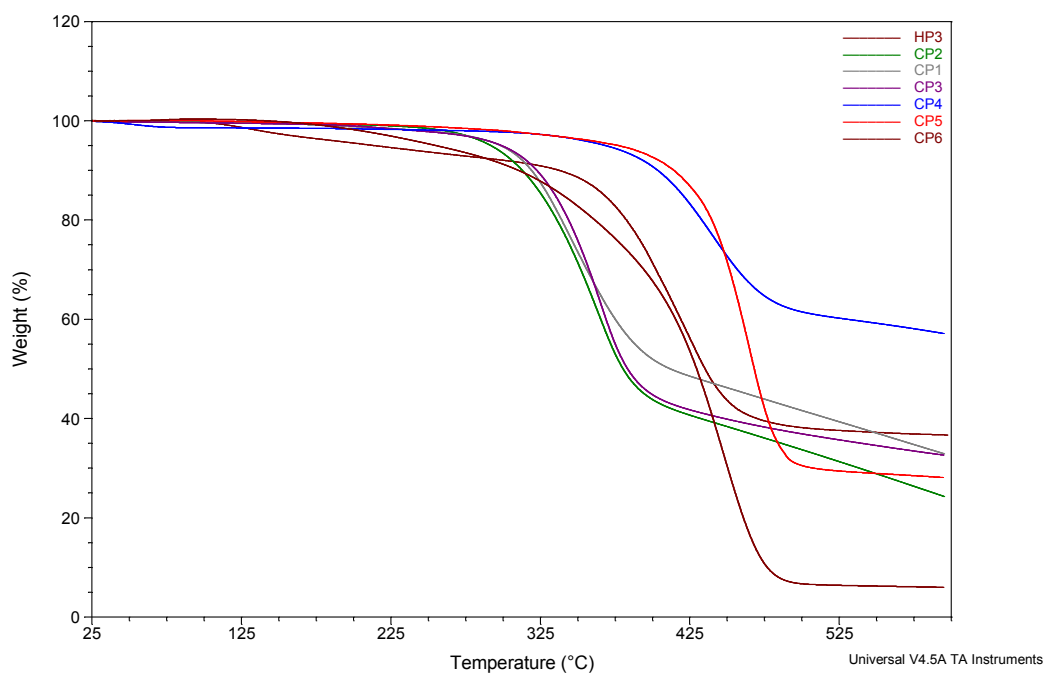


Figura 22. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del copolímero CP6 ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

### 4.2.1.3 Propiedades térmicas

Para estudiar las propiedades térmicas de los polímeros HP3, CP1, CP2, CP3, CP4, CP5 y CP6, se realizó un estudio de su estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA); esta técnica relaciona la pérdida de masa en función de la temperatura. El polímero HP3 presenta buena estabilidad térmica con un  $T_{10}$  (temperatura a la que el polímero pierde 10% de su peso) a una temperatura de 340  $^{\circ}\text{C}$  (Figura 23). Si comparamos este valor con el obtenido con el copolímero

**CP3** ( $T_{10} = 323$  °C) podemos observar una disminución debida a la fragmentación de la cadena de oligo(etilenglicol). Para el polímero **HP3** observamos un 37% de masa remanente a 600 °C. Con respecto a los copolímeros con cadenas alquílicas, para **CP4** y **CP5** vemos un incremento en el valor de  $T_{10} = 403$  y  $414$  °C, con un remanente del 57 y 28% a 600 °C, respectivamente. Estos datos son muy consistentes con los reportados en la literatura.<sup>42</sup> Es importante mencionar que todos estos polímeros presentan una sola etapa de descomposición.



**Figura 23.** Curvas TGA de los polímeros **HP3**, **CP1**, **CP2**, **CP3**, **CP4**, **CP5** y **CP6**.

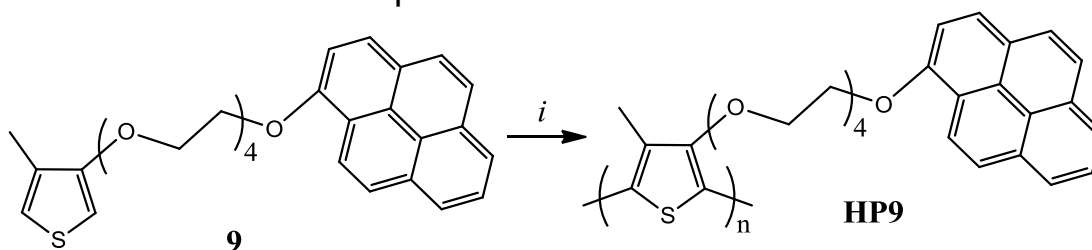
Los valores de temperatura de transición vítrea  $T_g$  de los polímeros obtenidos fueron obtenidos mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido DSC. Esta transición fue clara al usar un flujo reversible de calor del segundo ciclo de calentamiento. Los valores obtenidos fueron muy similares para los polímeros **HP3**, **CP1**, **CP3** y **CP4** ( $T_g = 22-24$  °C) (Tabla 1). El copolímero **CP2** no mostró transición vítrea en el rango de temperatura de la prueba de DSC. Valores de  $T_g$  diferentes a los encontrados anteriormente fueron mostrados por los copolímeros **CP5** y **CP6** ( $T_g = -38$  y  $-34$  °C, respectivamente). Estos valores son el resultados de la influencia de las cadenas alquílicas unidas a los anillo de tiofeno de los polímeros  $C_{10}$  y  $C_{12}$ .



**Tabla 1.** Propiedades térmicas

Polímero	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	Degradación drástica (°C)	% Peso remanente
HP3	23	340	364-455	37
CP1	24	318	311-403	33
CP2	---	312	302-391	25
CP3	22	323	310-400	32
CP4	23	403	387-488	57
CP5	-38	414	417-495	28
CP6	-34	312	330-476	5

#### 4.2.2 Síntesis del homopolímero **HP9**



**Esquema 9.** Síntesis del homopolímero **HP9**, *i*) FeCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>.

Para la obtención del homopolímero **HP9** se emplearon las condiciones de reacción anteriormente mencionadas (Esquema 9). Este homopolímero se obtuvo como un sólido de color café oscuro con un rendimiento del 43%. El polímero resultó ser soluble en los disolventes orgánicos comúnmente empleados. En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 24), en 2.10, 2.34 y 2.44 ppm observamos tres señales asignadas a los hidrógenos de los grupos metilo. Como habíamos observado en los polímeros anteriores, existe un ligero desplazamiento químico ocasionado por los múltiples acoplamientos presentes en la cadena polimérica (HT-HT, TT-HT, HT-HH, TT-HH). De 3.38 a 4.50 ppm se observan las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos metileno de la cadena espaciadora; de 7.55 a 8.51 ppm se observan las señales asignadas a los hidrógenos de las unidades de pireno presentes en la cadena polimérica. Es importante mencionar la ausencia de señales de los hidrógenos de las posiciones dos y cinco del heterociclo.

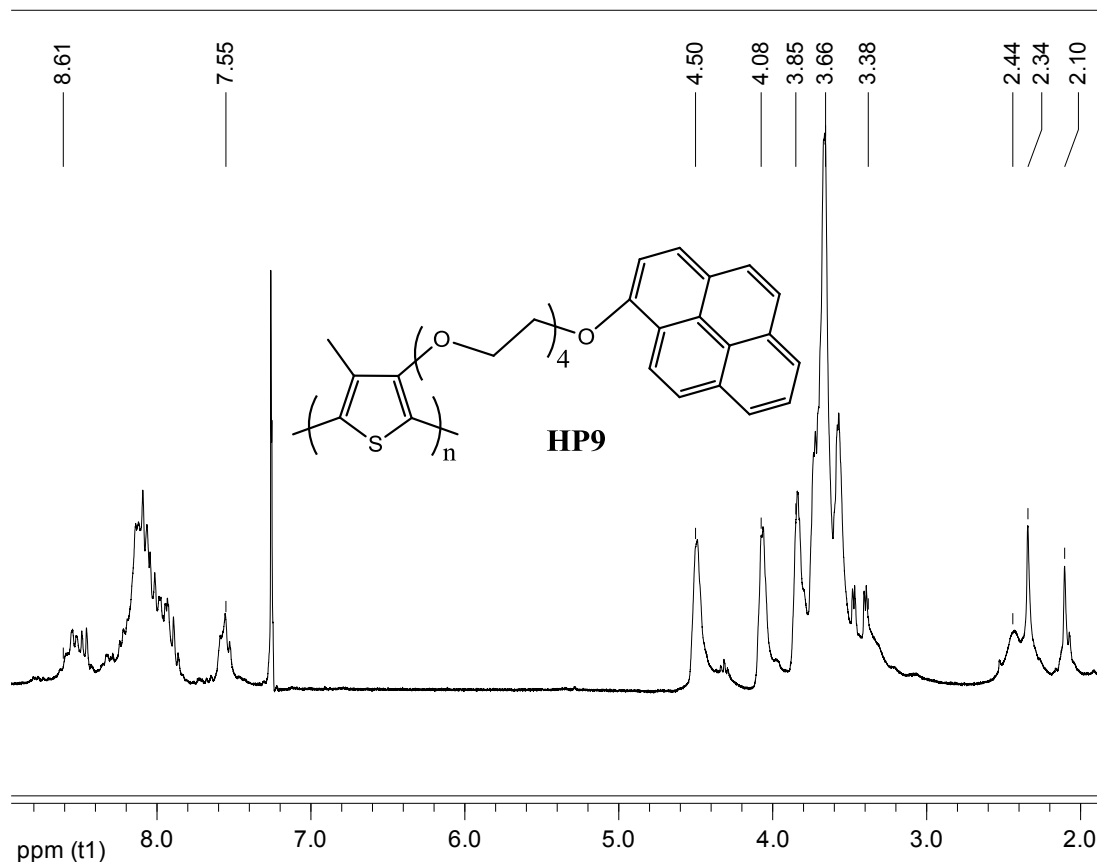
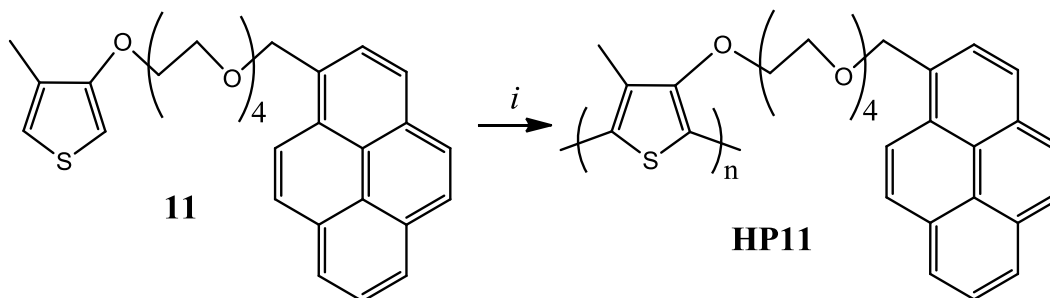


Figura 24. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del copolímero **HP9** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

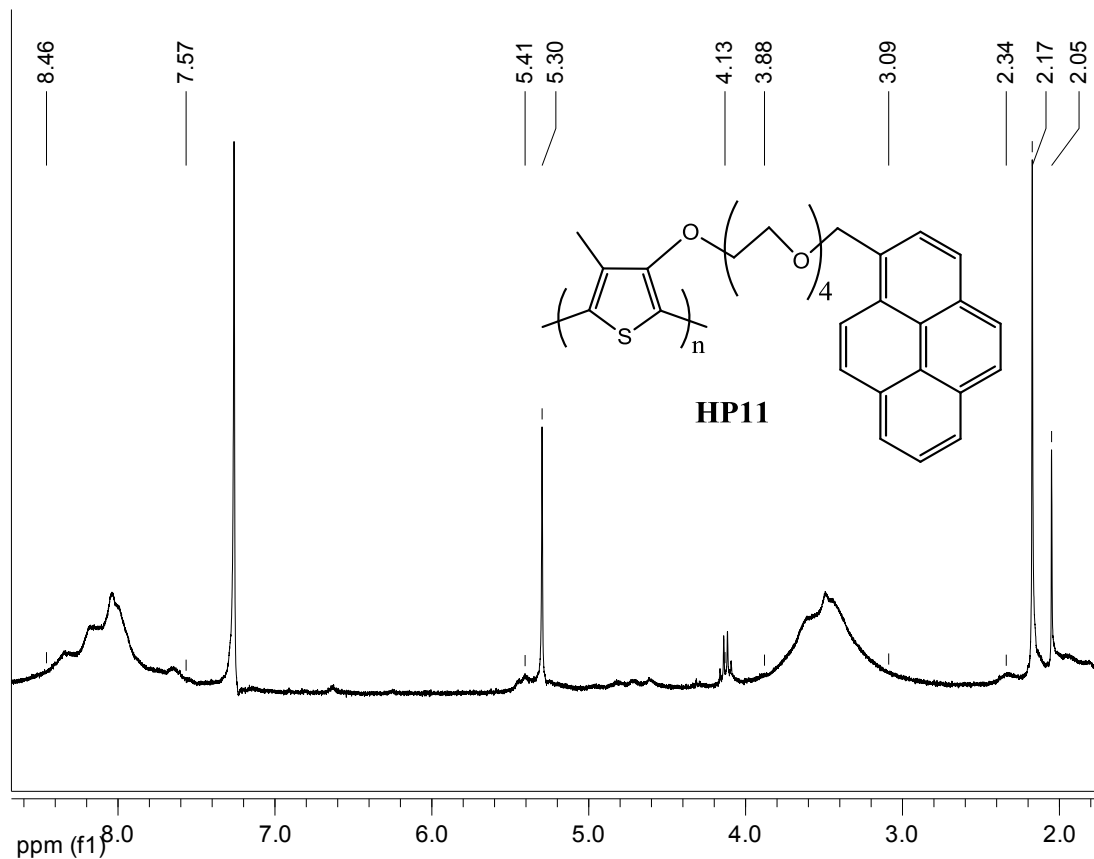
#### 4.2.3 Síntesis del homopolímero **HP11**



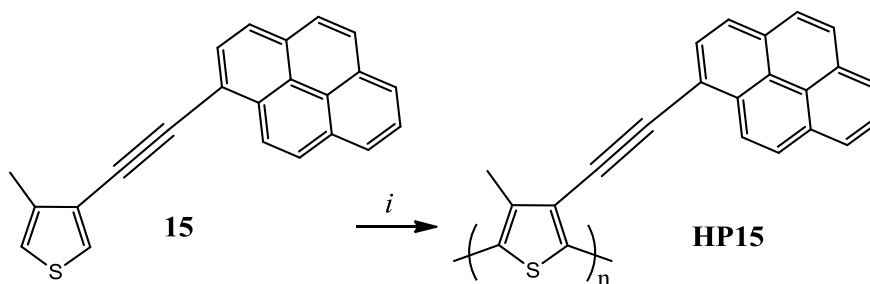
Esquema 10. Síntesis del homopolímero **HP11**, *i*)  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{N}_2$ .

Para la obtención del homopolímero **HP11**, se emplearon las condiciones de reacción anteriormente mencionadas (Esquema 10); este homopolímero se obtuvo como un sólido soluble de color café oscuro, con un rendimiento del 70%. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 25), en 1.90 y 2.34 ppm se observan dos señales

asignadas a los hidrógenos de los grupos metilo. Nuevamente, se percibe un ligero desplazamiento químico ocasionado por los múltiples acoplamientos existentes en la cadena polimérica (HT-HT, TT-HT, HT-HH, TT-HH); entre 3.09 y 3.88 ppm se observan las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos metileno de la cadena espaciadora; en 5.41 ppm es posible observar la señal asignada a los hidrógenos bencílicos presentes en la estructura; posteriormente, entre 7.57 y 8.46 ppm se observan las señales asignadas a los hidrógenos de las unidades de pireno presentes en la cadena polimérica. Cabe mencionar la ausencia de las señales de los hidrógenos en las posiciones dos y cinco del heterociclo. También se observan algunas señales de disolvente residual (en 5.30 ppm para  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , en 4.13, 2.05 y 1.26 ppm para AcOEt y en 2.17 ppm para acetona).

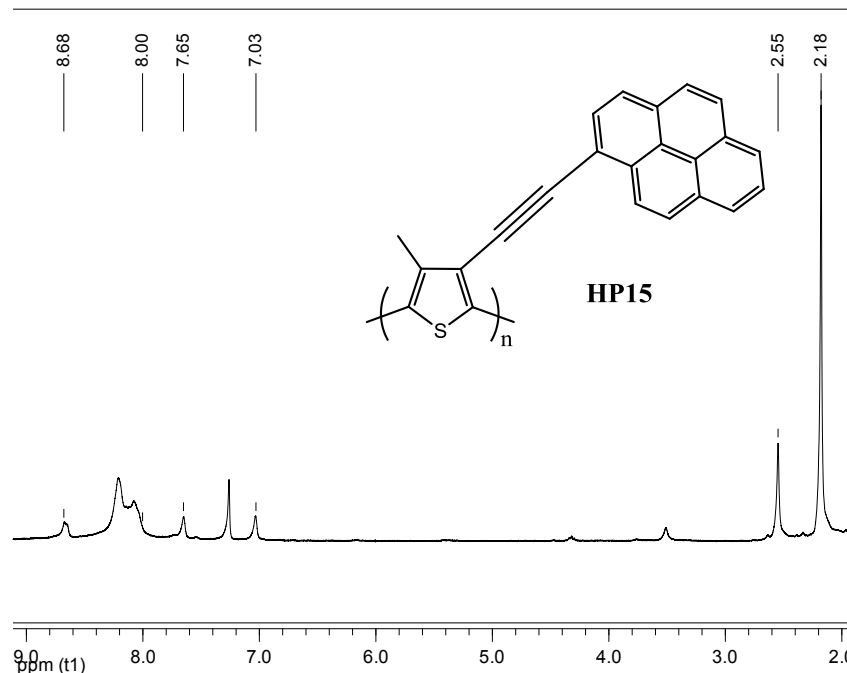


**Figura 25.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del copolímero **HP11** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).  
4.2.4 Síntesis del homopolímero **HP15**



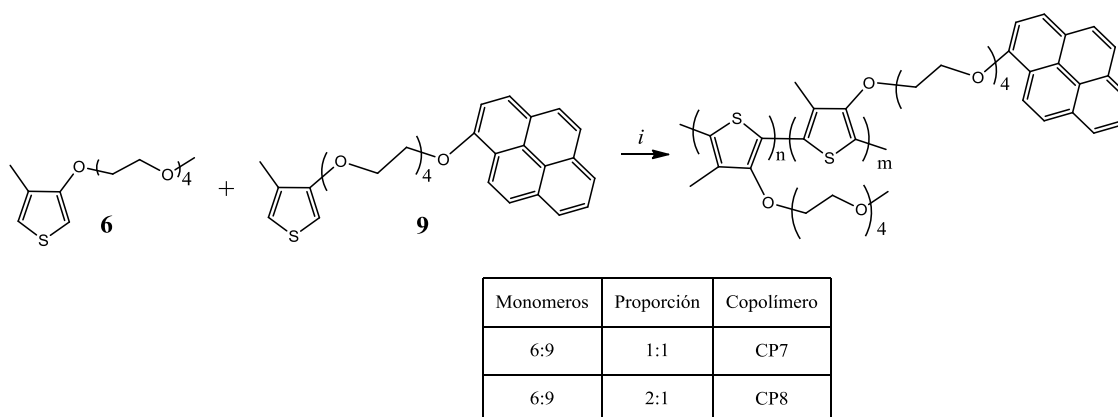
**Esquema 11.** Síntesis del homopolímero **HP15**, *i*) FeCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>.

El homopolímero **HP15** fue obtenido con las condiciones de reacción anteriormente mencionadas (Esquema 11). Este homopolímero se obtuvo como un sólido de color café oscuro con un rendimiento del 75%. El polímero resultó ser soluble. En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 26), en 2.55 ppm se observa una señal asignada a los hidrógenos del grupo metilo; en 7.03 y 7.65 ppm se observan las señales correspondientes a los hidrógenos de los extremos de las cadenas poliméricas; por último, de 8.00-8.66 ppm observamos las señales correspondientes para los hidrógenos de los grupos pireno.



**Figura 26.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del copolímero **HP15** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).  
4.2.5 Síntesis de los Copolímeros **CP7** y **CP8**

La síntesis de los copolímeros **CP7** y **CP8** se llevó a cabo bajo las condiciones de reacción anteriormente mencionadas (Esquema 12), obteniéndose en ambos casos un sólido de color negro con un rendimiento del 60 y 63%, respectivamente. Estos polímeros resultaron ser insolubles en los disolventes orgánicos comúnmente utilizados, además, no presentan la propiedad de hincharse en presencia de algún disolvente, lo cual dificultó su caracterización. En el espectro de FTIR observamos las bandas vibracionales en  $1074\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace (C-O), en  $1455\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), en  $1556\text{ cm}^{-1}$  asignada a los estiramientos (C=C),  $2849$  y  $2918\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) y en  $3027\text{ cm}^{-1}$  asignada a los estiramientos de los enlaces C-H de los grupos aromáticos.

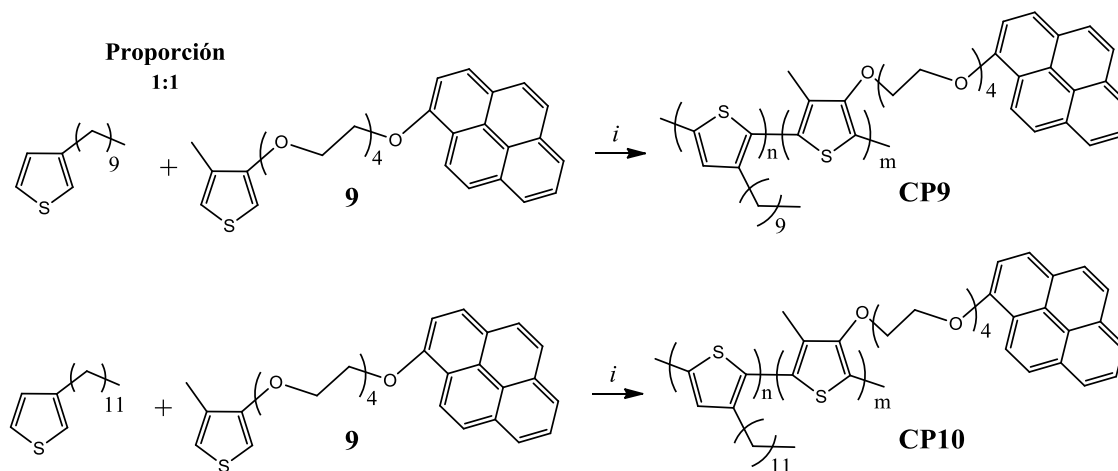


**Esquema 12.** Síntesis de los copolímeros **CP7** y **CP8**, *i*)  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{N}_2$ .

## 4.2.6 Síntesis de los Copolímeros **CP9** y **CP10**

La síntesis de los copolímeros **CP9** y **CP10** se realizó bajo las condiciones de reacción anteriormente mencionadas (Esquema 13), obteniéndose en ambos casos un sólido de color negro con un rendimiento del 70 y 75% respectivamente. Dichos polímeros resultaron ser insolubles en los disolventes orgánicos, además, no presentan la propiedad de hincharse en presencia de algún disolvente, lo cual dificultó su caracterización. En el espectro de FTIR del copolímero **CP9** observamos las bandas siguientes vibracionales; en  $1122\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace (C-O), en  $1456\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), en  $1655\text{ cm}^{-1}$  la banda vibracional de los

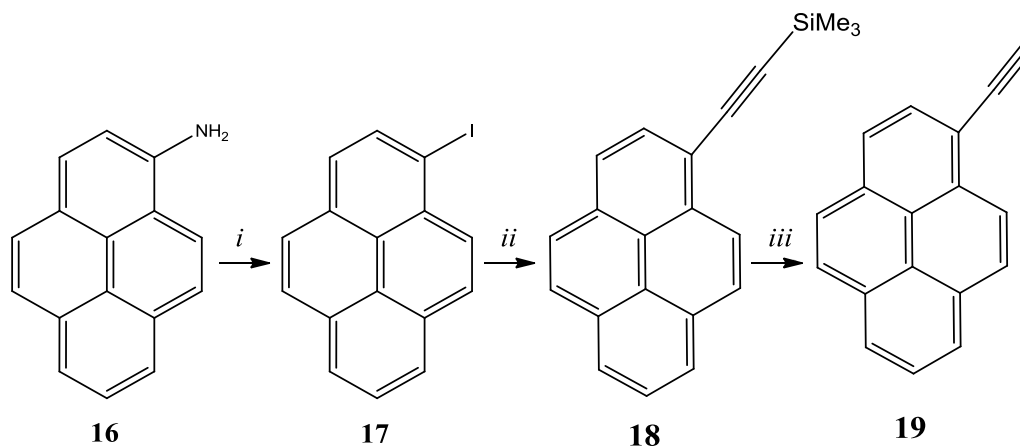
enlaces (C=C), en 2849 y 2910  $\text{cm}^{-1}$  las correspondientes para los estiramientos de los enlaces C-H de los grupos metilo.



**Esquema 13.** Síntesis de los copolímeros **CP9** y **CP10**, *i*)  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{N}_2$ .

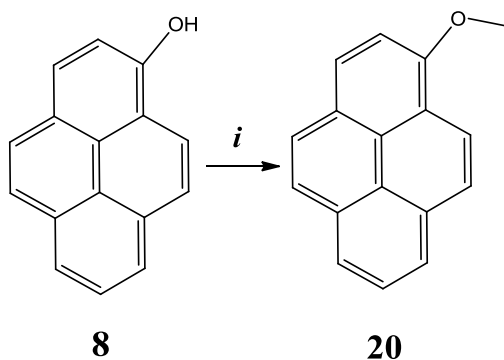
## 4.3 Síntesis de compuestos modelo

Como parte de la obtención de compuestos modelo empleados para el estudio de las propiedades ópticas y fotofísicas de los monómeros y polímeros obtenidos, realizamos la síntesis del 1-etinilpireno **19**, a partir de 1-aminopireno **16** (Esquema 14), empleando las condiciones reportadas por Rivera y colaboradores,<sup>43</sup> el alquino terminal **19** se obtuvo como un sólido de color amarillo.

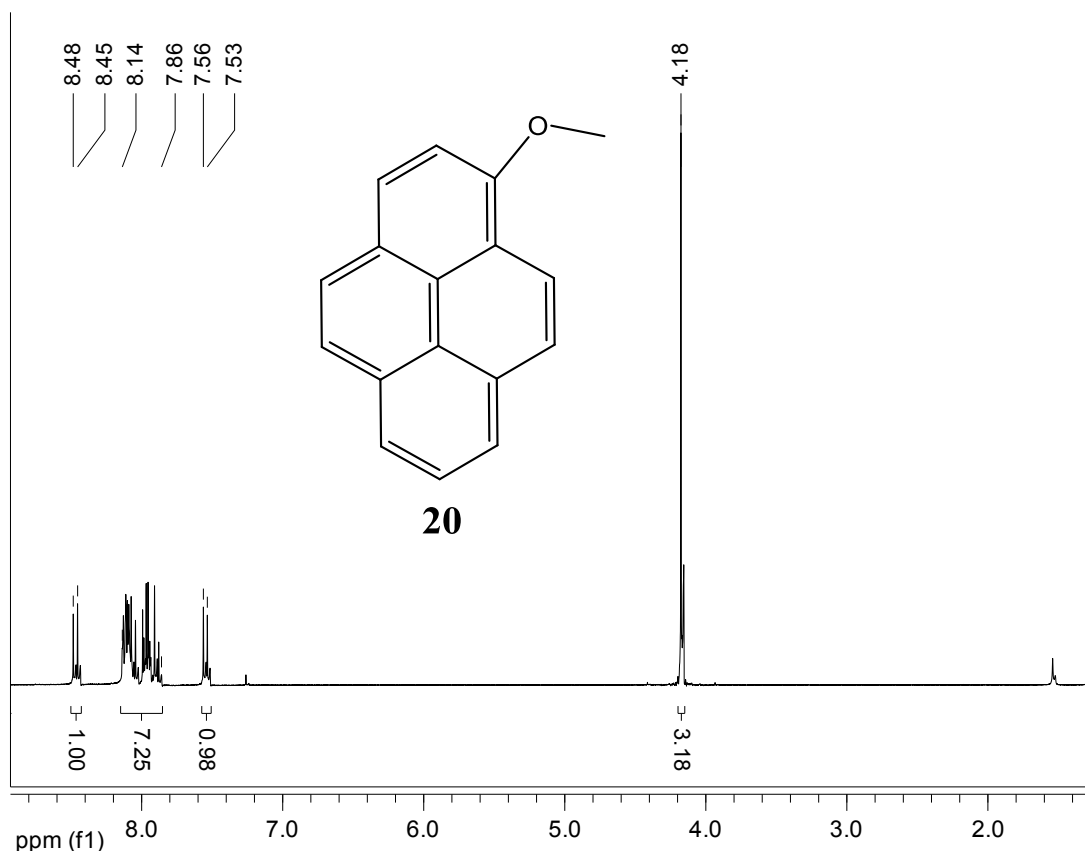


**Esquema 14.** Síntesis de 1-etinilpireno **19**, *i*)  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KI}$ , *ii*)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{TMSA}$ , *iii*)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , metanol.

El siguiente compuesto obtenido fue 1-metoxipireno **20** (Esquema 15). Para ello, se hizo reaccionar 1-hidroxipireno en presencia de KOH en DMSO para dar el alcóxido correspondiente. Posteriormente, se adicionó yodometano y esta mezcla se dejó en agitación constante por 24 horas. El compuesto puro se obtuvo con un rendimiento del 60%. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 27); en 8.47 ppm se observa una señal doble asignada al hidrógeno de la posición tres del grupo pireno, con una constante de acoplamiento  $J= 9.0$  Hz; de 8.14-7.86 ppm se observa una señal múltiple correspondiente para siete hidrógenos del grupo pireno; en 7.55 ppm se observa una señal doble asignada al hidrógeno de la posición siete del grupo pireno, con una constante de acoplamiento  $J= 9.0$  Hz; finalmente, en 4.18 ppm se observa una señal simple asignada a los tres hidrógenos del grupo ( $\text{OCH}_3$ ).



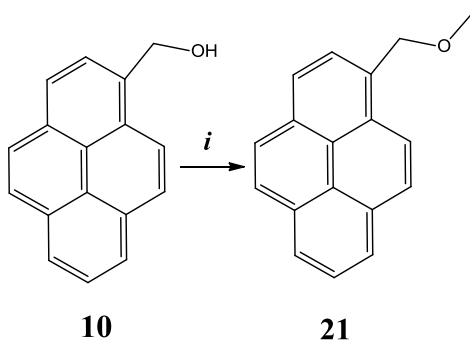
**Esquema 15.** Síntesis de 1-metoxipireno **20**, *i*) KOH, DMSO,  $\text{CH}_3\text{I}$ .



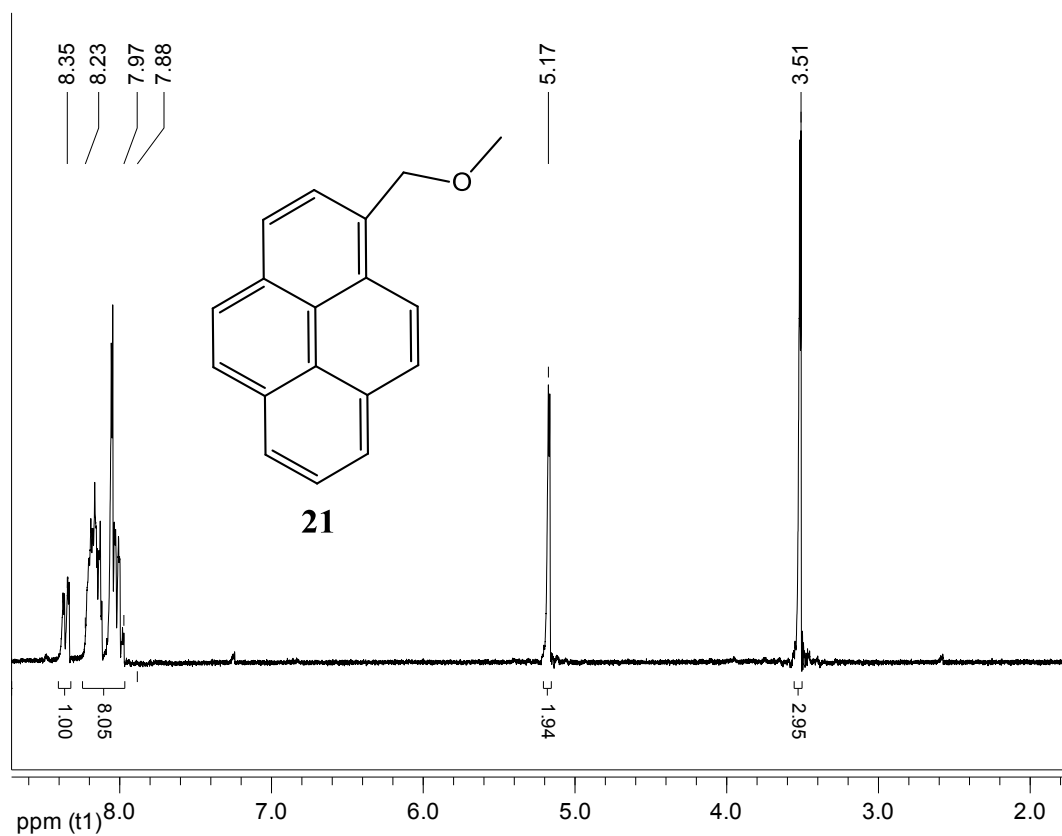
**Figura 27.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de 1-metoxipireno **20** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

La síntesis del compuesto 1-(metoximetil)pireno **21** (Esquema 16), se llevó a cabo a partir de 1-pirenmetanol, el cual se trató con KOH en DMSO para la obtención del alcóxido correspondiente; posteriormente se hizo reaccionar con yodometano a temperatura ambiente por 24 horas. El compuesto puro se obtuvo con un rendimiento del 50%. En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 28); en 8.35 ppm se observa una señal doble asignada al hidrógeno de la posición tres del grupo pireno, con una constante de acoplamiento de  $J=9.1$  Hz; de 8.23-7.97 ppm se observa una señal múltiple correspondiente para ocho hidrógenos del grupo pireno; en 5.17 ppm se observa una señal simple asignada a los hidrógenos del grupo metileno; y en 3.51 ppm se observa una señal simple asignada a los tres hidrógenos del grupo (OCH<sub>3</sub>).





**Esquema 16.** Síntesis de 1-(metoximetil)pireno **21**, *i*) KOH, DMSO, CH<sub>3</sub>l.



**Figura 28.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de 1-(metoximetil)pireno **21** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

#### 4.4 Propiedades fotofísicas

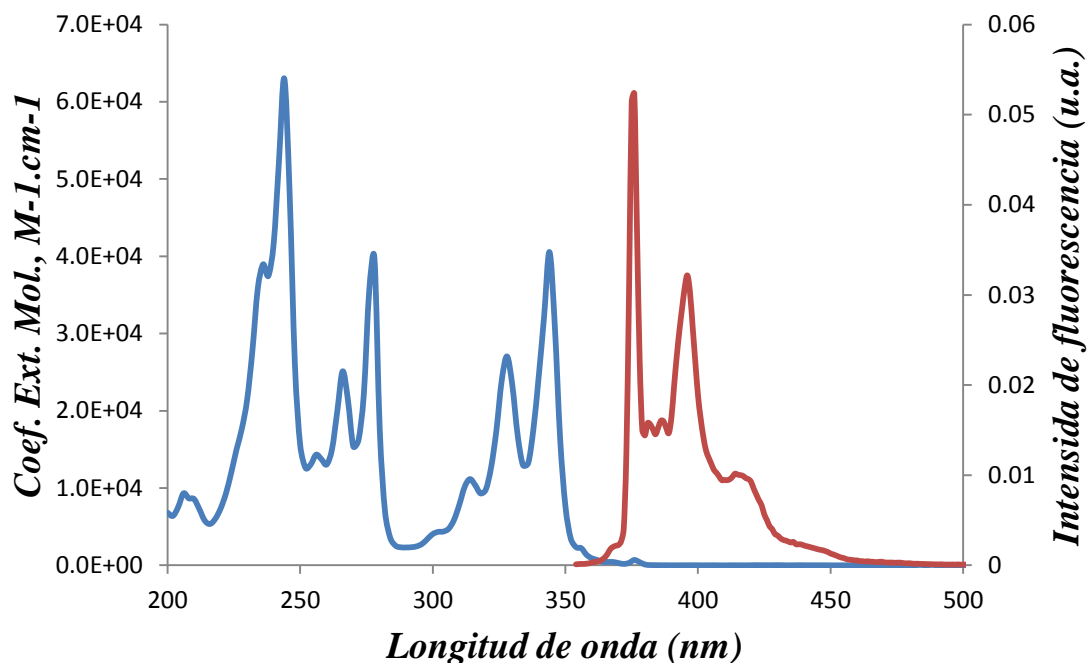
**Tabla 2.** Radio de foster  $R_0$ , coeficiente de extinción molar  $\epsilon$ , rendimiento cuántico  $Q$  de los monómeros, polímeros y compuestos modelo.

Compuesto	$\epsilon$	$Q$	$\langle\tau\rangle$	$R_0$
<b>15</b>	37600 $\lambda=364$	0.54	2.9 ns, $\lambda=391$	---
<b>3</b>	40900 $\lambda=344$	0.64	206 ns, $\lambda=376$	---
<b>9</b>	23300 $\lambda=348$	0.60	20 ns, $\lambda=383$	---
<b>6</b>	2960 $\lambda=254$	---	---	---
<b>11</b>	40400 $\lambda=344$	0.50	274 ns, $\lambda=375$	---
<b>19</b>	39600 $\lambda=358$	0.51	67.6 ns, $\lambda=391$	---
<b>20</b>	26000 $\lambda=348$	0.60	20.9 ns, $\lambda=383$	---
<b>21</b>	40600 $\lambda=344$	0.54	284 ns, $\lambda=376$	---
<b>2</b>	4400 $\lambda=252$	---	---	---
<b>HP15</b>	7700 $\lambda=356$	0.24	10 ns, $\lambda=386$	30.99
<b>HP9</b>	19200 $\lambda=372$	0.04	11 ns, $\lambda=385$	37.66
<b>HP11</b>	27100 $\lambda=346$	0.04	50 ns, $\lambda=376$	35.06

#### Monómero **3**

Como parte de la caracterización de los compuestos obtenidos con unidades de pireno, es necesario estudiar las propiedades fotofísicas que presentan estas moléculas. El primer aspecto por analizar es la espectroscopía de absorción UV-vis. El compuesto **3** presenta las bandas características de absorción reportadas para la molécula de pireno a 344 nm, 278 nm y 244 nm correspondientes a las transiciones  $S_2 \leftarrow S_0$ ,  $S_3 \leftarrow S_0$  y  $S_4 \leftarrow S_0$ , respectivamente (Figura 29). Después de realizar una curva de calibración se calculó el coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) a 344 nm en THF, el cual tiene un valor de 40,900  $M^{-1}cm^{-1}$ . El grado de agregación ( $P_A = I_p/I_v$ ) entre las moléculas de pireno se puede obtener a partir del espectro de absorción UV-vis. Es necesario recordar que un valor de  $I_p/I_v \geq 3$  (donde  $I_p$  es la intensidad del pico de la banda y la intensidad del valle) indica que no existe pre-asociación de los grupos pireno en el estado basal, mientras que un valor de  $I_p/I_v \leq$

3 indica que sí existe dicha pre-asociación. En este caso, el compuesto **3** presenta un valor de  $P_A = 3.12$ , lo que nos indica que no existe una pre-asociación en el estado basal de las unidades de pireno.



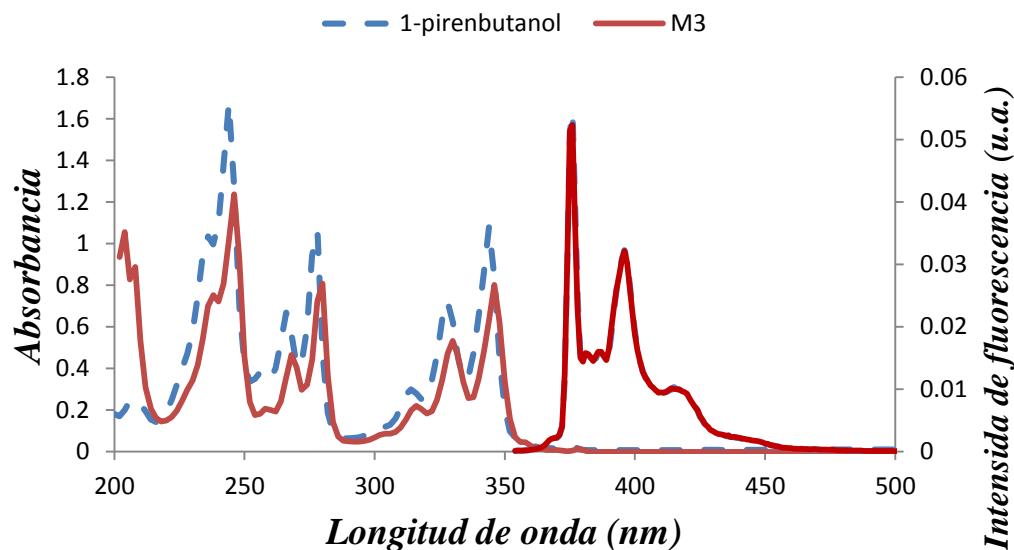
**Figura 29.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **3** en THF.

En el espectro de emisión del compuesto **3** (Figura 29), se puede observar una banda correspondiente a la transición (0,0) localizada en 376 nm, además, de cuatro bandas más entre 381-414 nm, todas correspondientes a la emisión del monómero de pireno excitado.

Se determinó el rendimiento cuántico relativo del compuesto **3** que resultó ser de  $\Phi = 0.64$ ; este valor fue obtenido empleando el rendimiento cuántico reportado para 1-pirenbutanol en THF que tiene un valor de  $\Phi = 0.52$ .

El tiempo de vida de la fluorescencia del compuesto **3** fue el siguiente parámetro evaluado, obteniéndose un valor de tiempo de vida en el estado excitado promedio  $\tau = 209$  ns con  $\chi^2 = 1.02$  en THF, con lo cual nos damos cuenta que esta molécula posee un largo tiempo de vida en el estado excitado, muy parecido al de su homólogo el 1-pirenbutanol, el cual posee un valor de  $\tau = 210$  ns en THF.<sup>45</sup>

Una vez evaluados estos parámetros para el monómero **3**, y debido a que en su estructura tenemos una unidad de pireno unida mediante un espaciador a un anillo de tiofeno en la posición 3, en este caso se tomó como compuesto modelo al 1-pirenbutanol (Figura 30). Para dicho compuesto se evaluaron los mismos parámetros, obteniéndose un coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) de  $41,100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , rendimiento cuántico de  $\Phi = 0.52$  a  $344 \text{ nm}$  y un tiempo de vida en el estado excitado de  $210 \text{ ns}$  con un valor de  $\chi^2 = 1.12$  en THF. Podemos darnos cuenta que los valores son muy similares con respecto al monómero **3**. Si observamos el espectro de absorción UV-vis de ambos compuesto es evidente que poseen las mismas bandas de transición, y al observar los espectros de emisión podemos ver que se sobreponen. Tomando en cuenta estos valores obtenidos podemos concluir que no existe alguna transferencia de energía de la molécula de pireno hacia el anillo de tiofeno.

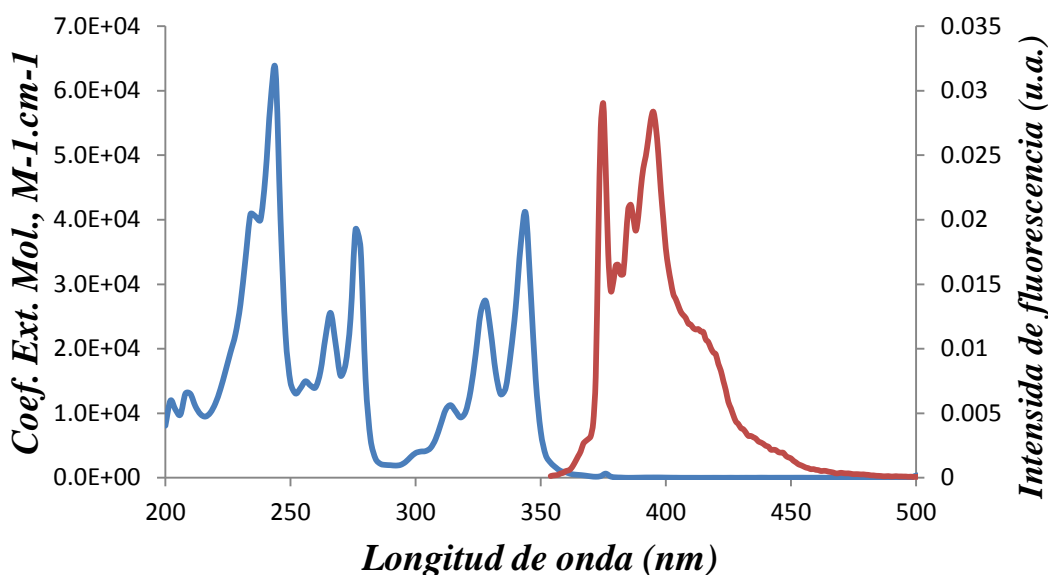


**Figura 30.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **3** y 1-pirenbutanol en THF.

### Monómero **11**

El espectro de absorción UV-vis del compuesto **11** presenta una serie de bandas características de absorción del pireno, igual que el monómero anterior, las

cuales se encuentran en 344 nm, 274 nm y 244 nm, correspondientes a las transiciones  $S_2 \leftarrow S_0$ ,  $S_3 \leftarrow S_0$  y  $S_4 \leftarrow S_0$ , respectivamente (Figura 31). De igual forma que con el compuesto **3** se calculó el coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) a 344 nm en THF el cual tiene un valor de  $\epsilon = 40,400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Se obtuvo un valor de  $P_A = 3.2$ , lo que indica que no existe una pre-asociación de las unidades de pireno en el estado basal



**Figura 31.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **11** en THF.

En el espectro de emisión del compuesto **11** (Figura 31), se puede observar una banda de emisión debida a la transición (0, 0) localizada en 375 nm. Además se aprecian cuatro bandas más entre 381-450 nm, todas correspondientes a la emisión de “monómero” (pireno excitado en el estado no asociado).

Se determinó el rendimiento cuántico relativo del compuesto **11** que resultó ser  $\Phi = 0.50$ , el cual es ligeramente menor al que presenta el compuesto **3**.

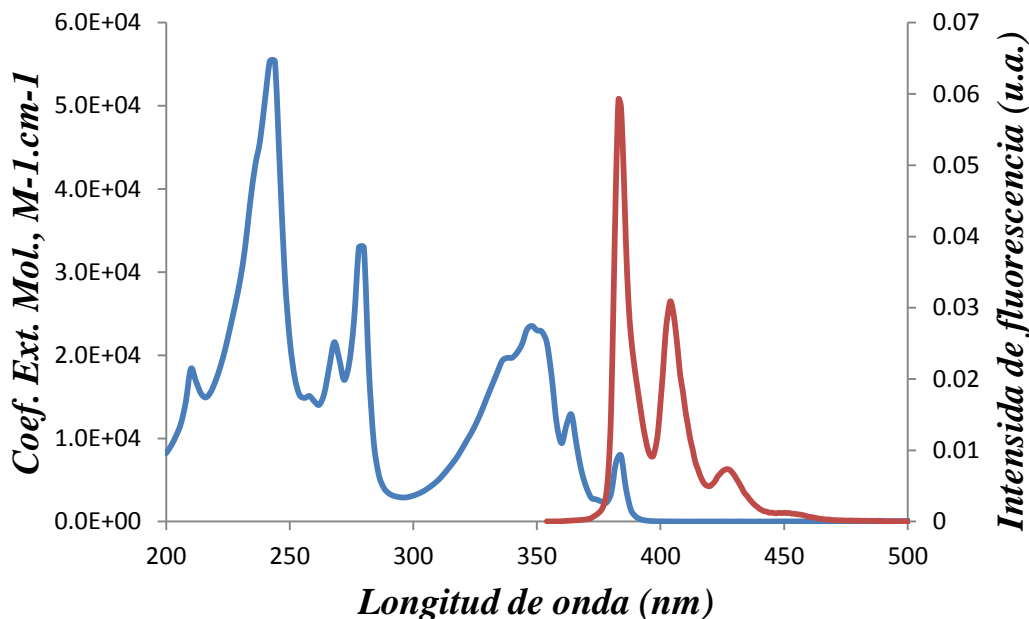
El siguiente parámetro evaluado fue el decaimiento de la fluorescencia del compuesto **11**, el cual presenta un valor de  $\tau = 274 \text{ ns}$  con un valor de  $\chi^2 = 1.17$  en THF, con lo cual nos damos cuenta que esta molécula posee un largo tiempo de vida en el estado excitado, incluso mayor que el del compuesto **3** y el 1-pirenbutanol.

Nuevamente, realizamos una comparación de los parámetros obtenidos mediante el uso de la espectroscopia UV-Vis y fluorescencia entre el compuesto **11**

y el compuesto modelo **21**. Para este compuesto obtuvimos un valor en el coeficiente de extinción molar de  $\epsilon=40,600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a 344 nm, un rendimiento cuántico de  $\Phi= 0.54$  y un tiempo de vida en el estado excitado de  $\tau= 284 \text{ ns}$  con un valor de  $\chi^2= 1.11$  en THF. De igual forma, como en los compuestos anteriormente analizados, nos damos cuenta que los valores son muy similares con respecto al monómero **11**. Si comparamos el espectro de absorción UV-vis y el de emisión de ambos compuestos podemos observar que prácticamente se sobreponen. Por los valores obtenidos anteriormente, podemos concluir que para el monómero **11** no existe ninguna transferencia de energía de la molécula de pireno hacia el anillo de tiofeno.

### Monómero **9**

En la literatura está reportado que se pierde la simetría de la molécula de pireno cuando se colocan sustituyentes en su estructura. Mas aun cuando se encuentra un sustituyente electroattractor como es el caso del oxígeno unido directamente a la unidad de pireno. Este efecto lo podemos observar fácilmente en el espectro de absorción UV-vis del compuesto **9**, en el cual seguimos observando las transiciones  $S_2 \leftarrow S_0$ ,  $S_3 \leftarrow S_0$  y  $S_4 \leftarrow S_0$  en 348 nm, 278 nm y 242 nm, respectivamente; pero, a diferencia de los casos anteriores donde un grupo metileno se encuentra unido directamente a la unidad de pireno, podemos notar que la banda de transición  $S_2 \leftarrow S_0$  no está bien definida y se observa la aparición de una nueva banda en 379 nm, la cual corresponde a la transición  $S_1 \leftarrow S_0$  (Figura 32). Se calculó el coeficiente de extinción molar a 348 nm en THF el cual tiene un valor de  $\epsilon=23,300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 32.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **9** en THF.

En el espectro de emisión del compuesto **9** (Figura 32), se puede observar una banda debida a la transición (0, 0) localizada en 383 nm. Además, se aprecian dos bandas más en 404 y 427 nm. Es de esperar un comportamiento diferente en el espectro de emisión de esta molécula con respecto de los monómeros **3** y **11**. Dichas bandas de emisión corresponden a una emisión de “monómero” (pireno excitado en el estado no asociado). Se determinó el rendimiento cuántico relativo del compuesto **9** que resulto ser de  $\Phi = 0.60$ .

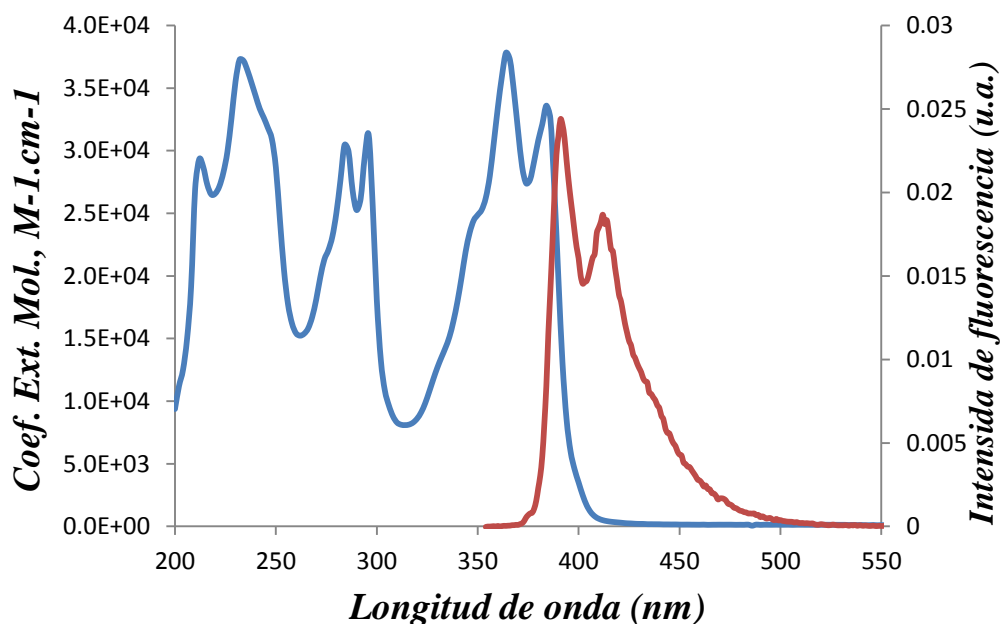
El siguiente parámetro evaluado fue el perfil de decaimiento de fluorescencia del compuesto **9**, el cual tiene un valor de  $\tau = 20$  ns, con un valor de  $\chi^2 = 1.11$  en THF. Con estos valores nos percatamos que esta molécula posee un corto tiempo de vida en el estado excitado, si lo comparamos con los monómeros **3** y **11**.

Estos parámetros fueron comparados con los obtenidos para el compuesto modelo **20**. Para dicho compuesto obtuvimos un valor en el coeficiente de extinción molar de  $\epsilon = 26,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a 348 nm, con un rendimiento cuántico de  $\Phi = 0.60$ , un tiempo de vida en el estado excitado de  $\tau = 21$  ns y un valor de  $\chi^2 = 0.97$  en THF. Nuevamente, como ocurre con los compuestos anteriormente analizados, nos damos cuenta que los valores son muy similares y si comparamos los espectros de

absorción UV-vis y de emisión de ambos compuestos, podemos observar que prácticamente se superponen. Dados los valores obtenidos anteriormente, podemos concluir que para el monómero **9**, no existe transferencia de energía alguna de la molécula de pireno hacia el anillo de tiofeno.

### Monómero **15**

Con respecto al monómero **15**, se observó que se pierde la simetría de la molécula de pireno al estar unido directamente a un triple enlace; este efecto lo podemos observar fácilmente en el espectro de absorción UV-vis del compuesto **15**, en el cual seguimos observando las transiciones  $S_2 \leftarrow S_0$ ,  $S_3 \leftarrow S_0$  y  $S_4 \leftarrow S_0$  en 384 nm, 296 nm y 232 nm, respectivamente (Figura 33). Se calculó el coeficiente de extinción molar en 384 nm en THF que tiene un valor de  $\epsilon = 33,600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 33.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **15** en THF.

En el espectro de emisión del compuesto **15** (Figura 33), se puede observar una banda debida a la transición (0, 0) en 391 nm. Además, se aprecia una banda adicional en 412 nm. Es de esperar un comportamiento diferente en el espectro de



emisión de esta molécula con respecto de los monómeros **3**, **9** y **11**. Estas bandas de emisión corresponden al monómero de pireno excitado.

Se determinó el rendimiento cuántico relativo del compuesto **15** que resulto de  $\Phi = 0.54$ .

El siguiente parámetro evaluado fue el decaimiento de la fluorescencia del compuesto **15**, el cual tiene un valor de  $\tau = 2.9$  ns con un valor de  $\chi^2 = 1.10$  en THF, con lo cual nos damos cuenta que esta molécula posee un corto tiempo de vida en el estado excitado, incluso menor al que presentó el compuesto **9**.

Para este análisis se empleó el compuesto modelo **19**, se obtuvo un valor en el coeficiente de extinción molar de  $\epsilon = 39,600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a 358 nm, un rendimiento cuántico de  $\Phi = 0.51$  y un tiempo de vida en el estado excitado de  $\tau = 67.6$  ns con un valor de  $\chi^2 = 1.06$  en THF. Comparando estos resultados con los obtenidos para el monómero **15**, podemos observar una disminución muy notable en el tiempo de vida en el estado excitado del compuesto **15**. Los espectros de absorción UV-vis y de emisión de ambos compuestos, presentan grandes diferencias en las bandas de transición, esto es ocasionado por la extensión de la conjugación que tiene el compuesto **15**, dando como resultado la transferencia de energía por parte del pireno hacia el heterociclo.

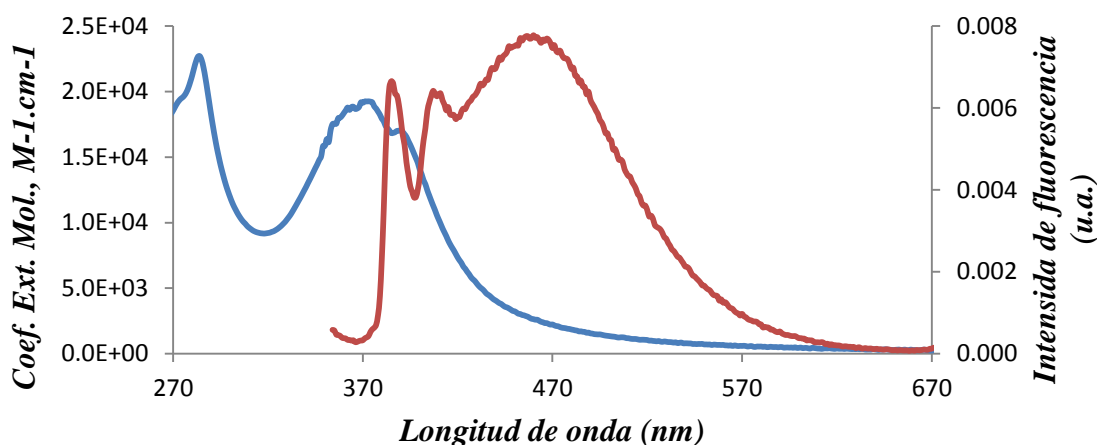
Una parte muy importante de este trabajo de investigación fue realizar la caracterización de las propiedades ópticas y fotofísicas de los polímeros obtenidos, los cuales presentan características muy importantes desde el punto de vista estructural, por ejemplo, la presencia de grupos cromóforos unidos por diferentes espaciadores a una cadena polimérica  $\pi$ -conjugada.

### Homopolímero **HP9**

En el espectro de absorción UV-vis del homopolímero **HP9** (Figura 34), observamos grandes diferencias con respecto a su correspondiente monómero **9**. Una de las principales es la aparición de una banda de absorción que va desde 370 a 530 nm, lo cual refleja la presencia de la cadena  $\pi$ -conjugada de politiofeno. Se calculó el coeficiente de extinción molar de  $\epsilon = 19,200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a 372 nm en THF.

En el espectro de emisión (Figura 34) del polímero **HP9** podemos observar la presencia de las bandas de emisión correspondientes al monómero en 384 nm acompañada de una banda de emisión muy similar a la que presentan los excímeros de pireno en 464 nm.

Se determinó el rendimiento cuántico relativo del polímero **HP9** que resultó de  $\Phi = 0.04$ . Comparando este valor con el de su respectivo monómero, podemos darnos cuenta de que hay un apagamiento de la fluorescencia bastante fuerte.

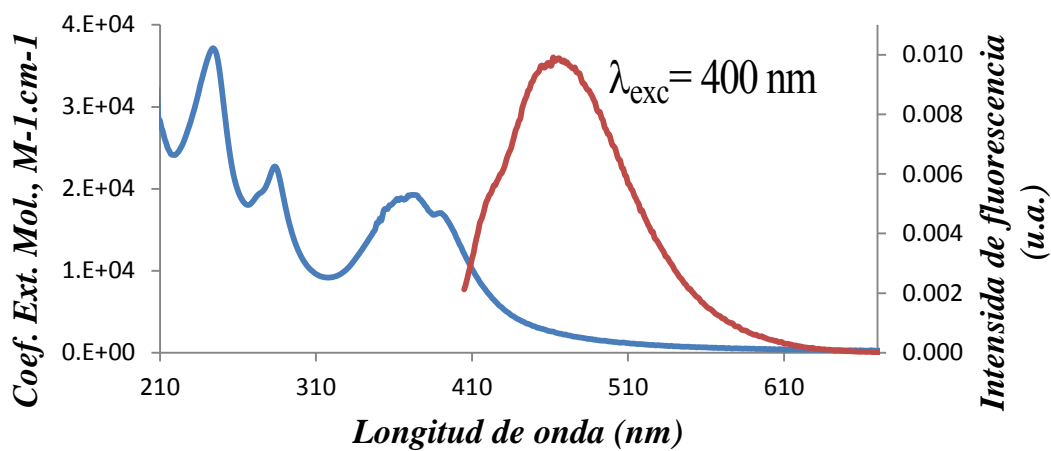


**Figura 34.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **HP9** en THF.

El siguiente parámetro a evaluar fue el decaimiento de la fluorescencia del compuesto **HP9**, el cual tiene un valor de  $\tau = 11$  ns con un valor de  $\chi^2 = 1.19$  a una longitud de onda de 385 nm, en THF. Cuando excitamos a  $\lambda = 500$  nm, lo cual es típico para el estudio de excímeros de pireno, nos dimos cuenta que obtuvimos un valor de  $\tau = 0.6$  ns con un valor de  $\chi^2 = 1.18$ , lo cual es un resultado atípico de los excímeros de pireno.

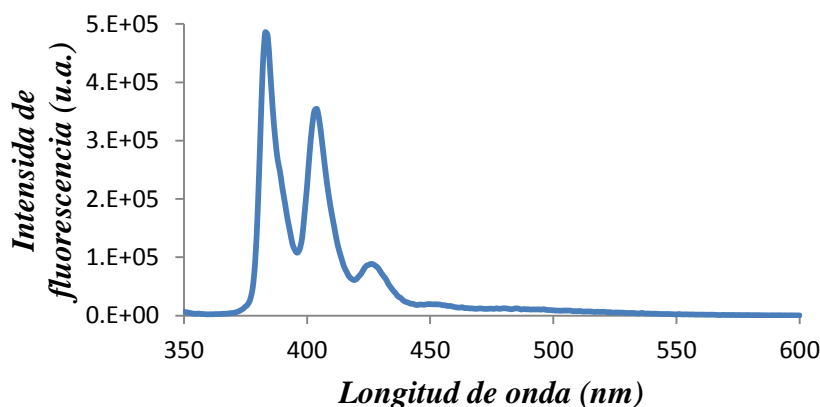
Para confirmar la presencia de estos excímeros decidimos cambiar la longitud de excitación para la adquisición de un nuevo espectro de fluorescencia; ahora utilizamos 400 nm, debido a que en esta región el monómero correspondiente **9** no absorbe energía. Como resultado obtuvimos una banda de emisión (Figura 35) que se sobrepone con la banda de emisión del supuesto excímero que aparece en la figura 34; nos damos cuenta de que esta banda de emisión es debida a la cadena

pi-conjugada de los politiofenos. Con esto podemos concluir que en el polímero **HP9** no se lleva a cabo la formación de excímeros en solución.



**Figura 35.** Espectro de absorción y emisión ( $\lambda_{exc}= 400$  nm) del compuesto **HP9** en THF.

Para apoyar la afirmación anterior, decidimos realizar la adquisición de un espectro de emisión del monómero **9** a una concentración alta, para de observar la formación del excímero de pireno (Figura 36), en el cual no se observa la típica banda de emisión del excímero en 500 nm. Lo que sí se observó es una ligera emisión que se extiende desde  $\lambda= 450$  nm hasta  $\lambda= 545$  nm. Empleando la técnica de “geometría de fase frontal”, logramos obtener además el decaimiento del estado excitado.



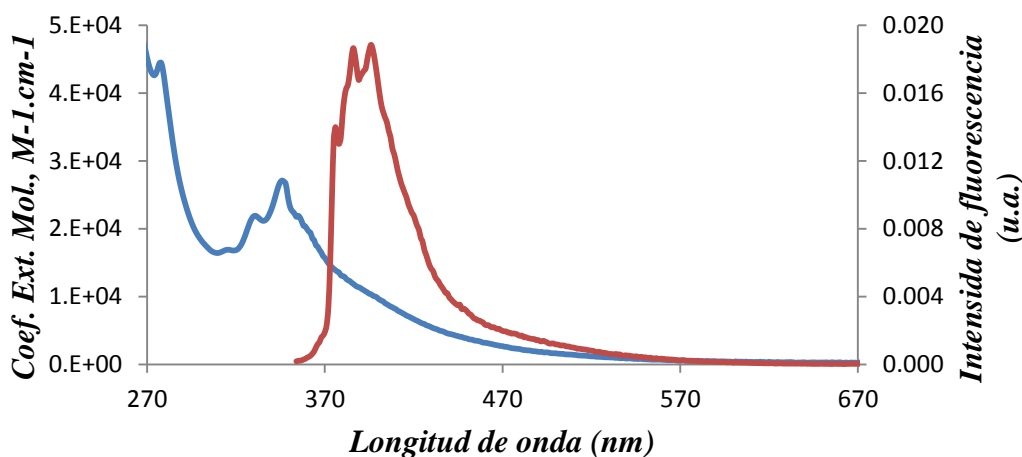
**Figura 36.** Espectro de emisión del monómero **9** en THF, ( $2.96 \times 10^{-3}$  M).

## Homopolímero **HP11**

En el espectro de absorción UV-vis (Figura 37) del homopolímero **HP11** observamos grandes diferencias respecto a su correspondiente monómero **11**. Una de las principales es la aparición de una banda de absorción que se extiende hasta 575 nm, lo cual refleja la presencia de la cadena pi-conjugada de politiofeno. Se calculó el coeficiente de extinción molar a 346 nm en THF, el cual tiene un valor de  $\epsilon = 27,100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de emisión del polímero **HP11** podemos observar la presencia de las bandas de emisión correspondientes a la emisión de “monómero” en 376 nm acompañada de una banda de emisión poco intensa que se extiende hasta 575 nm, aparentemente debida a la formación de excímeros de pireno.

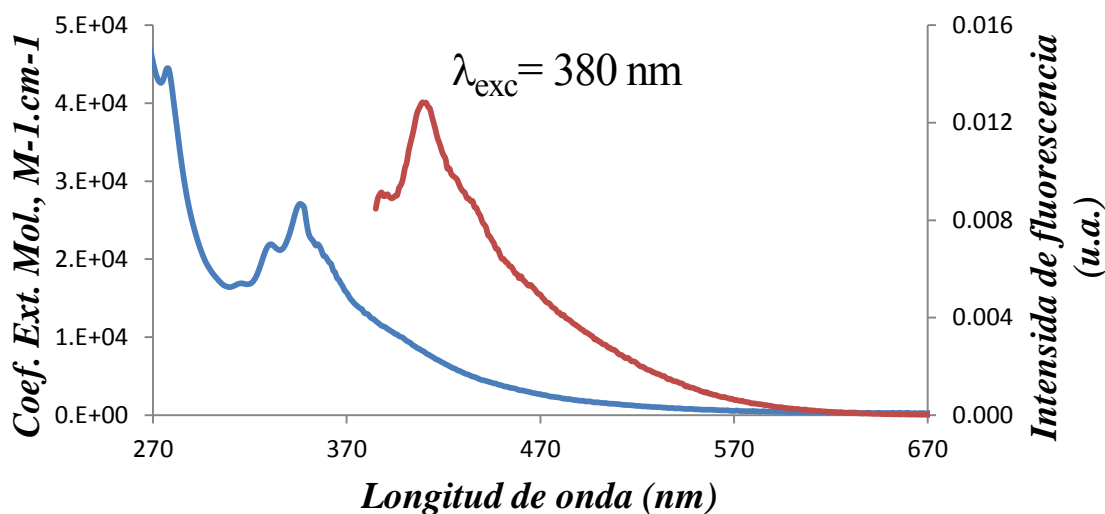
Se determinó el rendimiento cuántico relativo del compuesto **HP11** que resultó de  $\Phi = 0.04$ . Comparando este valor con el de su respectivo monómero y de igual forma como sucedió con el polímero anterior, podemos darnos cuenta de que hay un apagamiento de la fluorescencia muy significativo.



**Figura 37.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **HP11** en THF.

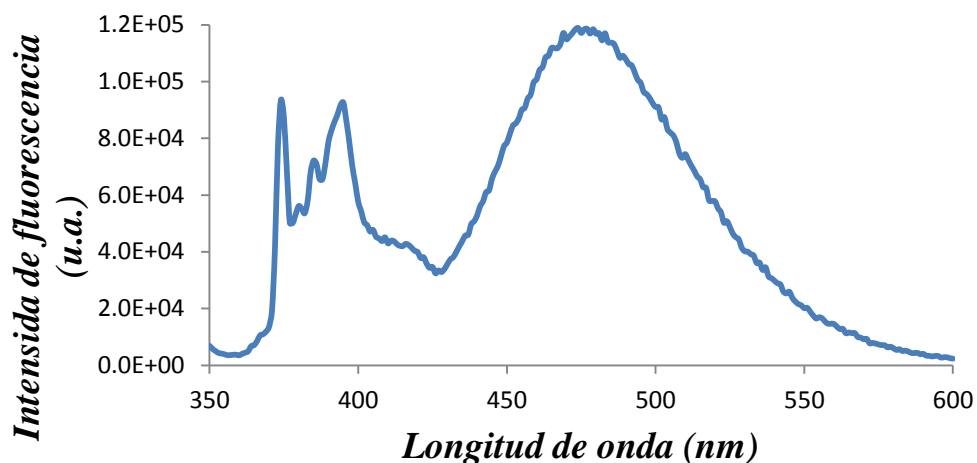
De igual forma evaluamos el decaimiento de la fluorescencia del compuesto **HP11**, el cual tiene un valor de  $\tau = 50 \text{ ns}$  con una correlación  $\chi^2 = 0.98$  a una longitud de onda de 376 nm en THF. Al excitar a  $\lambda = 500 \text{ nm}$  (típico para el estudio de excímeros de pireno), el valor obtenido fue  $\tau = 3.4 \text{ ns}$  con una correlación  $\chi^2 = 1.6$ .

Se diseñó un experimento para confirmar la presencia de estos excímeros para lo cual decidimos cambiar la longitud de excitación para la adquisición de un nuevo espectro de fluorescencia; ahora decidimos excitar a 380 nm, debido a que en esta región el monómero **11** no absorbe energía. El resultado obtenido es una banda de emisión (Figura 38), que se sobrepone con la banda de emisión del supuesto excímero que aparece en la figura 37. Al igual que con el polímero anterior, nos damos cuenta que esta banda de emisión se debe a la cadena pi-conjugada de los politiofenos. Con esto podemos concluir que en el polímero **HP11** no tiene lugar la formación de excímeros en solución.



**Figura 38.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **HP11** en THF.

Decidimos realizar la adquisición de un espectro de emisión del monómero **11** a una alta concentración, con la finalidad de observar la formación del excímero de pireno (Figura 39). Podemos observar un típico espectro de emisión, en el cual tenemos en 374 nm la banda de emisión de “monómero” acompañada por una intensa señal de emisión centrada en 476 nm, correspondiente a la emisión del excímero.



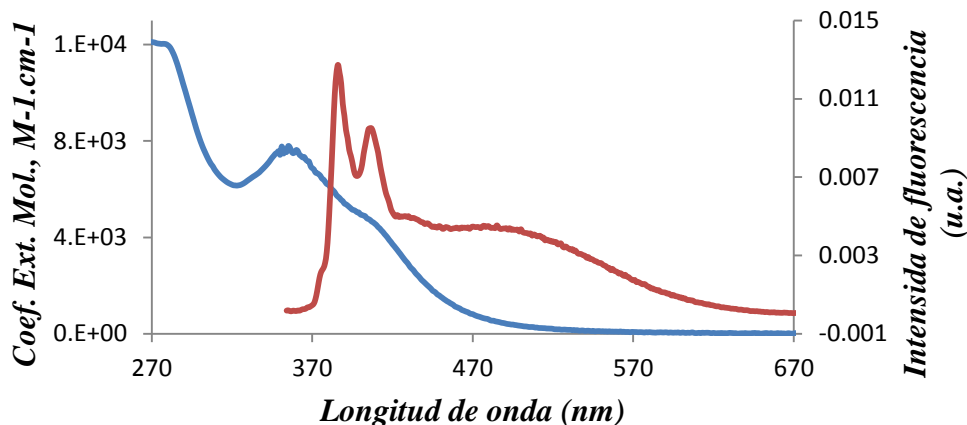
**Figura 39.** Espectro de emisión del monómero **11** en THF, ( $6.14 \times 10^{-3}$  M).

### Homopolímero **HP15**

En el espectro de absorción UV-vis (Figura 40) del homopolímero **HP15** observamos diferencias marcadas respecto a su correspondiente monómero **15**. Nuevamente, una de las principales es la aparición de una banda de absorción que se extiende hasta 530 nm, lo cual refleja la presencia de la cadena pi-conjugada de politiofeno. Se calculó el coeficiente de extinción molar a 356 nm en THF el cual tiene un valor de  $\epsilon = 7,700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de emisión del polímero **HP15**, podemos observar la presencia de las bandas de emisión de “monómero” en 386 nm, acompañada de una banda de emisión intensa que se extiende hasta 670 nm, aparentemente debida a la formación de excímeros de pireno.

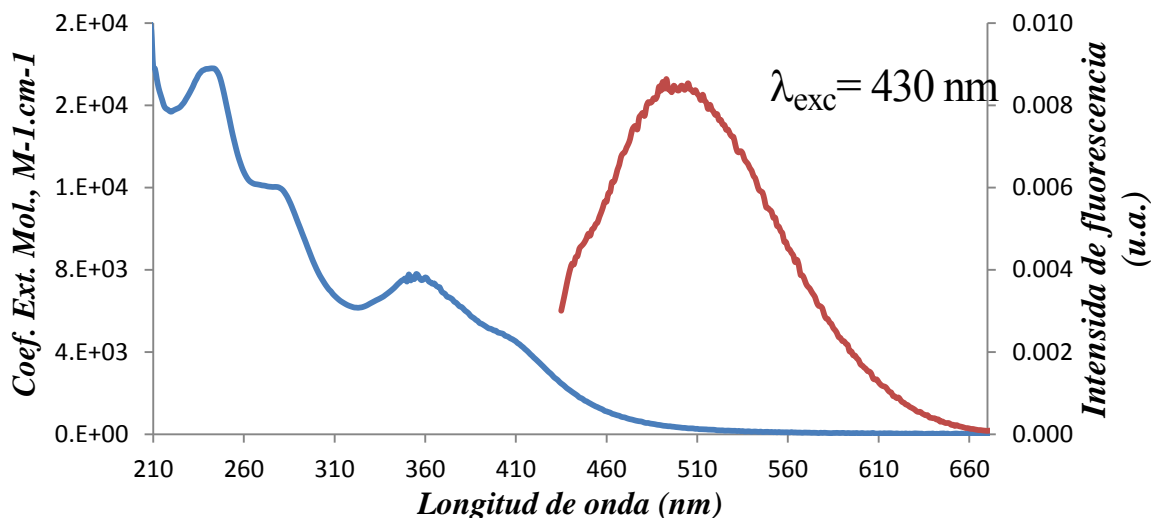
Se determinó el rendimiento cuántico relativo del compuesto **HP15** que resultó de  $\Phi = 0.24$ . Comparando este valor con el de su respectivo monómero podemos darnos cuenta de que hay un apagamiento de la fluorescencia bastante fuerte; por otro lado, si comparamos el rendimiento cuántico de los tres polímeros estudiados este último posee una mayor fluorescencia.



**Figura 40.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **HP15** en THF.

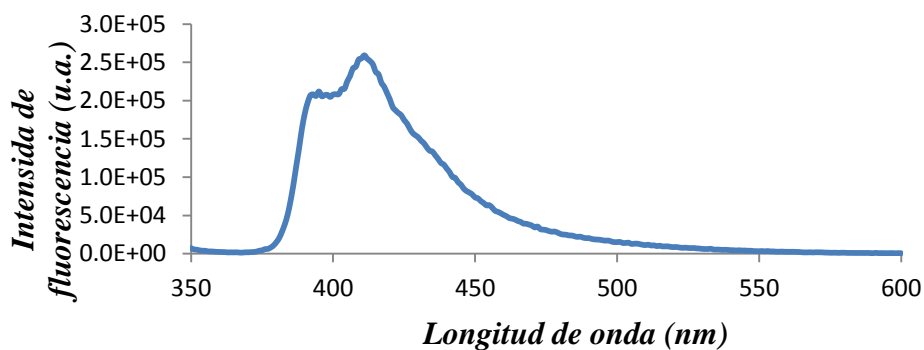
El siguiente parámetro evaluado fue el decaimiento de la fluorescencia del compuesto **HP15**, el cual tiene un valor de  $\tau = 10$  ns, con una correlación  $\chi^2 = 1.09$ , a una longitud de onda de 386 nm en THF. Cuando utilizamos como longitud de onda de excitación 500 nm, lo cual es típico para el estudio de excímeros de pireno, nos dimos cuenta que obtuvimos un valor de  $\tau = 1.5$  ns, con una correlación de  $\chi^2 = 1.31$ , lo cual es un resultado atípico de los excímeros de pireno.

Para confirmar la presencia de dichos excímeros decidimos cambiar la longitud de excitación para la adquisición de un nuevo espectro de fluorescencia, ahora excitando a 430 nm, debido a que en esta región el monómero correspondiente **15** no absorbe. Como resultado obtuvimos una banda de emisión (Figura 41), que se sobrepone a la banda de emisión del supuesto excímero que aparece en la figura 40. Evidentemente esta banda de emisión es debida nuevamente a la cadena pi-conjugada de los politiofenos. Con esto podemos concluir que en el polímero **HP15** no se lleva a cabo la formación de excímeros en solución.



**Figura 41.** Espectro de absorción y emisión del compuesto **HP15** en THF.

Para confirmar lo anteriormente dicho, decidimos realizar la adquisición de un espectro de emisión del monómero **15** a una alta concentración, con la finalidad de observar la formación del excímero de pireno (Figura 42). Se puede observar una banda de emisión del monómero acompañada por una señal intensa de emisión que se extiende hasta 570 nm, correspondiente a la emisión del excímero.



**Figura 42.** Espectro de emisión del monómero **15** en THF, ( $5.44 \times 10^{-3}$  M).



## 5. Conclusiones

- Se realizó la síntesis y caracterización de cuatro nuevos monómeros de tiofeno unidos a un grupo pireno con un espaciador diferente (**M2**, **M3**, **M4** y **M6**). Estos monómeros presentan valores altos de rendimientos cuánticos de fluorescencia. Además, se determinó el tiempo de vida en el estado excitado de estos nuevos compuestos.
- A partir de estos monómeros se sintetizaron exitosamente cuatro homopolímeros **HP2**, **HP3**, **HP4** y **HP6**. Así mismo, se sintetizaron diez copolímeros (**CP1...CP10**) con la finalidad de obtener polímeros solubles, de los cuales sólo en los copolímeros **CP5**, **CP6** y **CP10** se logró obtener una fracción soluble.
- Para los monómeros **M3**, **M4** y **M6** se demostró que no existe transferencia de energía vía donador-aceptor desde la unidad de pireno hacia el heterociclo.
- El monómero **M2**, al ser una estructura altamente conjugada, presentó transferencia de energía, lo cual se vio reflejado en la disminución del tiempo de vida en el estado excitado con respecto a su compuesto modelo.
- El rendimiento cuántico de los homopolímeros **HP2**, **HP4** y **HP6** fue muy bajo (0.03-0.2) debido a una fuerte transferencia de energía por parte de las unidades de pireno hacia la cadena polimérica.
- La banda de emisión fuerte de los homopolímeros **HP2**, **HP4** y **HP6** resultó ser originada por la cadena de politiofeno y no debida a la formación de excímeros de pireno.

## **6. Desarrollo Experimental**

### **6.1 Condiciones Generales**

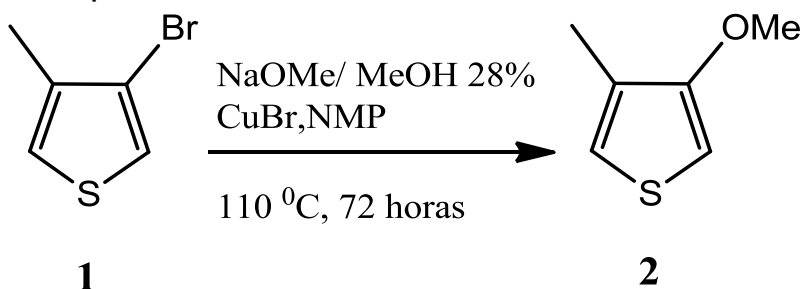
Los reactivos empleados para llevar a cabo la síntesis de los monómeros y polímeros fueron comprados a la compañía Sigma-Aldrich y utilizados sin ningún tratamiento previo.

Los espectros de RMN en solución fueron adquiridos a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Bruker Avance operando a 400 y 75 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente y en algunas ocasiones se empleó un espectrofotómetro Varian Unity operando a 300 y 75 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Los espectros de FTIR fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con base diamante o Nicolet modelo 6700 con base diamante. Los espectros de absorción fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian Cary 1 Bio UV/vis, se utilizó THF como disolvente, empleando celdas de cuarzo de 1 cm y concentraciones de soluto de  $2 \times 10^{-5}$  a  $3 \times 10^{-6}$  M, se verificó que la ley de Lambert-Beer aplicara para las concentraciones de trabajo. Los espectros de emisión fueron adquiridos en un fluorímetro Photon Technology International LS-100 empleando una lámpara de arco de Xenón continua Ushio UXL-75Xe con un sistema de detección PTI 814, empleando celdas de cuarzo de 1 cm. Se utilizó un fluorímetro IBH Ltd. time-resolved equipado con un NanoLED IBH 340 nm para adquirir los decaimientos de fluorescencia.

El análisis termogravimétrico (TGA) con muestras de 5 mg se realizó en un Hi-Res TGA 2950 Instrument (desde 20 a 600 °C) y el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue empleado un calorímetro TA Instruments 2920, con muestras de 5-7 mg (desde -50 a 250 °C). En ambos casos con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los pesos moleculares de los polímeros fueron determinados por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas del inglés "Gel Permeation Chromatography") en un equipo Waters 2695 Instrument conectado a un Detector de índice de refracción modelo Waters 2414, las medidas fueron tomadas utilizando THF y un estándar de poliestireno.

## 6.2 Síntesis de monómeros

### Síntesis del compuesto 2



**Esquema 1**

Se adicionaron 3-bromo-4-metilthiopheno **1** (2 g, 11.29 mmol) y CuI (1.29 g, 6.78 mmol) a una mezcla de 7.5 mL de metóxido de sodio (28% en metanol) y 6 mL de NMP en agitación. Esta solución se dejó reaccionar a 110 °C por 72 horas bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Posteriormente, la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se extrajo utilizando éter etílico (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, el disolvente se evaporó y el producto bruto se purificó mediante columna cromatográfica en sílica gel, empleando hexano como eluyente. Se obtuvieron 1.15 g del compuesto **2** como un líquido aceitoso de color amarillo. Rendimiento: 80%.

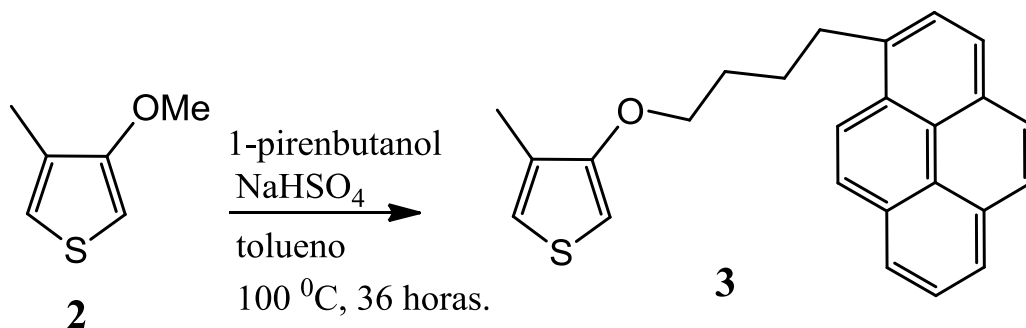
### Caracterización

**UV-vis** (THF, nm)  $\lambda = 252$  nm.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 6.88-6.91 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.23 (d, 1H, H<sup>2</sup>,  $J = 3.24$  Hz), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 157.17 (1C, C<sup>b</sup>), 129.16 (1C, C<sup>c</sup>), 120.17 (1C, C<sup>d</sup>), 95.77 (1C, C<sup>a</sup>), 57.36 (1C, OCH<sub>3</sub>), 12.74 (1C, CH<sub>3</sub>).

### Síntesis del monómero 3



**Esquema 2**

Se adicionó 3-metoxi-4-metiltiofeno **2** (0.071 g, 0.554 mmol) a una mezcla de 1-pirenbutanol (0.177 g, 0.645 mmol) y NaHSO<sub>4</sub> (0.01 g, 0.083 mmol) en tolueno (30 mL). La mezcla se hizo reaccionar con agitación a 100 °C, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 36 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción fue llevada a temperatura ambiente, se adicionaron 50 mL de agua y se realizaron extracciones con éter etílico (4 x 30 mL). La fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro, después se filtró y se llevó a sequedad. El producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de sílica gel, utilizando hexano como eluyente. El producto deseado **3** fue obtenido como un sólido de color amarillo (0.143 g). Rendimiento: 70%.

### Caracterización

**Pf:** 78-83 °C.

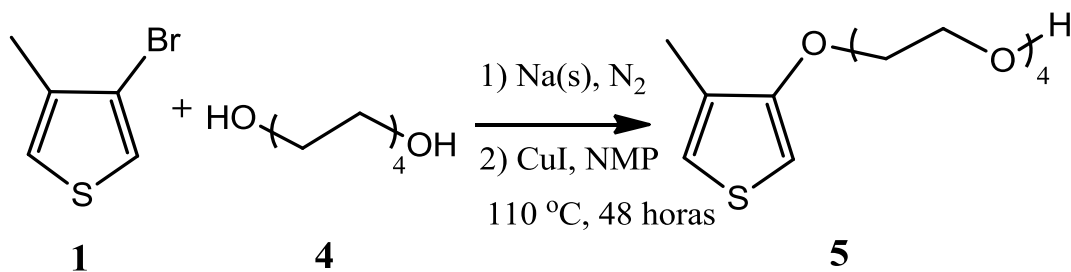
**UV-vis** (THF, nm)  $\lambda = 344$  ( $S_2 \leftarrow S_0$ ), 278 ( $S_3 \leftarrow S_0$ ), 244 ( $S_4 \leftarrow S_0$ ).

**FTIR**(película,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1124 (C-O), 1455 (CH<sub>2</sub>), 1559 (C=C), 2861, 2929 (CH<sub>3</sub>), 3037 (C-H<sub>aromático</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 8.29 (d, 1H,  $J = 9.21$  Hz), 8.09-8.19 (m, 7H, Py), 7.90 (d, 1H,  $J = 7.74$  Hz), 6.84-6.89 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.14 (d, 1H, H<sup>2</sup>,  $J = 3.21$  Hz), 4.00-4.03 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.41-3.45 (m, 2H, Py-CH<sub>2</sub>), 2.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.03-2.09 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.94-2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$ (ppm): 156.31 (C<sup>b</sup>), 128.96 (C<sup>c</sup>), 119.89 (C<sup>d</sup>), 96.14 (C<sup>a</sup>), 136.70, 131.55, 131.02, 129.95, 129.34, 128.76, 127.62, 127.33, 126.71, 125.91, 125.22, 125.15, 124.97, 124.91, 124.80, 123.47 (C<sub>Py</sub>), 69.79 (OCH<sub>2</sub>), 33.25 (Py-CH<sub>2</sub>), 29.29 (CH<sub>2</sub>), 28.36 (CH<sub>2</sub>), 12.84 (CH<sub>3</sub>-Tio).

Síntesis del compuesto **5**



Se hizo reaccionar tetraetilenglicol **4** (5.5 g, 28.3 mmol) y sodio (0.64 g, 27.8 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno durante cinco horas, para obtener el alcóxido correspondiente. Posteriormente, se adicionó a esta solución 3-bromo-4-metiltiofeno (2.0 g, 11.3 mmol), CuI (2.3 g, 12.1 mmol) en NMP (10 mL), esta mezcla se dejó reaccionar a 110 °C durante 48 h. Transcurrido este tiempo, la solución se enfrió a temperatura ambiente, se filtró, el filtrado se lavó con agua y se extrajo con éter etílico (3 x 15 mL). La fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se concentró a presión reducida, finalmente el producto fue purificado por cromatografía en columna en sílica gel, empleando acetato de etilo como eluyente, El producto **5** se obtuvo como un aceite de color amarillo claro (1.51 g). Rendimiento: 46%.

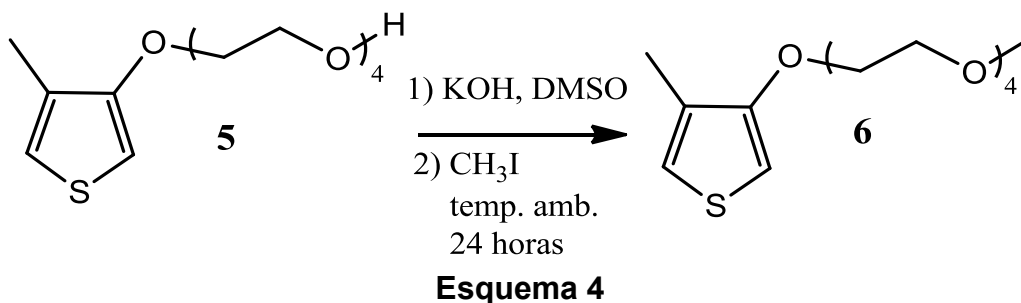
Caracterización

**FTIR** (película,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1119 (C-O), 1448 (CH<sub>2</sub>), 1562 (C=C), 2867 (CH<sub>3</sub>), 3107 (C-Haromático), 3436 (OH).

**RMN <sup>1</sup>H** CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 6.79-6.81 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.15 (d, 1H, J= 3.0 Hz, H<sup>2</sup>), 4.08-4.11 (m, 2H, Tio-O-CH<sub>2</sub>), 3.82-3.86 (m, 2H, Tio-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.64-3.74 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 3.57-3.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 2.68 (br s, OH), 2.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Tio).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$  (ppm): 155.93 (C<sup>b</sup>), 129.23 (C<sup>c</sup>), 120.00 (C<sup>d</sup>), 96.67 (C<sup>a</sup>), 72.60, 70.95, 70.75, 70.71, 70.43, 69.79, 69.71, 61.80 (8C, OCH<sub>2</sub>), 12.79 (1C, CH<sub>3</sub>-Tio).

Síntesis del monómero **6**



Se adicionó **5** (0.5 g, 1.7 mmol) a una solución de KOH (0.453 g, 8.1 mmol) disuelto en DMSO (10 mL). La mezcla se dejó con agitación a temperatura ambiente durante una hora, para la obtención del alcóxido correspondiente. Posteriormente, se adicionó yodometano (1.9 g, 13.4 mmol) y la mezcla de reacción se dejó con agitación constante durante 24 horas. Después de este tiempo, se filtró la mezcla de reacción, se vertió en 20 mL de agua y posteriormente se realizaron extracciones con diclorometano (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida. La mezcla resultante se purificó por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>) empleando acetato de etilo como eluyente. Se obtuvo un aceite de color amarillo como producto puro (0.28 g). Rendimiento: 54%.

### Caracterización

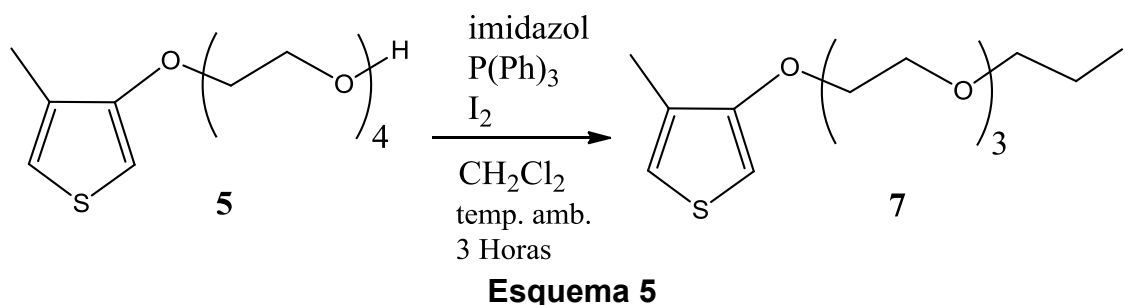
**UV-vis** (THF, nm)  $\lambda = 252$  nm

**FTIR** (película,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1101 (C-O), 1448 (CH<sub>2</sub>), 1563 (C=C), 2870 (CH<sub>3</sub>), 3100 (C-H<sub>aromatico</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 6.80-6.81 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.15 (d, 1H, J= 3.2 Hz, H<sup>2</sup>), 4.08-4.11 (m, 2H, Tio-O-CH<sub>2</sub>), 3.84-3.86 (m, 2H, Tio-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.72-3.74 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.62-3.71 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.52-3.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.37 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3H, Tio-CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 156.01 (C<sup>b</sup>), 129.25 (C<sup>c</sup>), 119.98 (C<sup>d</sup>), 96.62 (C<sup>a</sup>), 72.03, 70.98, 70.76, 70.72, 70.61, 69.78, 69.73 (CH<sub>2</sub>-O), 59.10 (OCH<sub>3</sub>), 12.80 (CH<sub>3</sub>).

### Síntesis del compuesto **7**



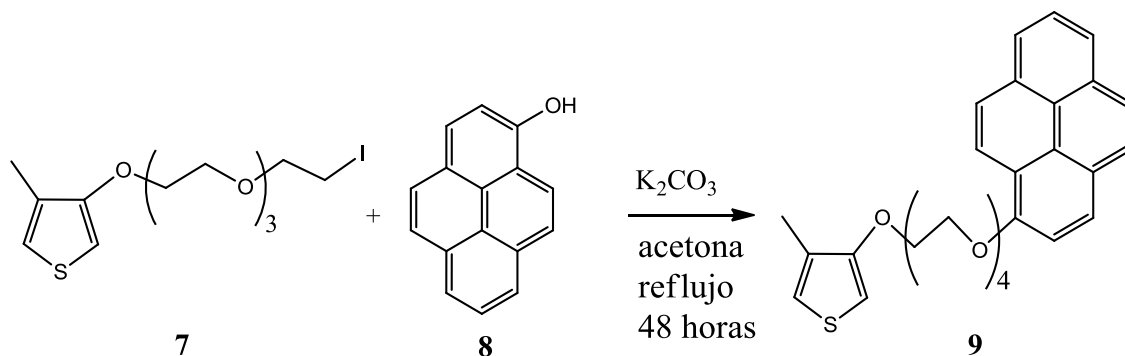
Se colocó en un matraz trifenilfosfina (0.393 g, 1.5 mmol), Imidazol (0.102 g, 1.5 mmol), Iodo (0.381 g, 1.5 mmol) y 4 mL de diclorometano bajo atmósfera de nitrógeno con agitación constante. Posteriormente, se adicionó una solución del compuesto **5** (0.290 g, 1 mmol) en 2 mL de diclorometano; la mezcla de reacción se mantuvo en atmósfera inerte durante un período de tres horas a temperatura ambiente. Después, se hicieron lavados con agua para eliminar las sales, la fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante columna cromatográfica de (SiO<sub>2</sub>), usando una mezcla hexano: acetato de etilio (9:1) como eluyente. El compuesto **7** se obtuvo como un aceite transparente (0.284 g). Rendimiento: 87%.

## Caracterización

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm): 6.80-6.81 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.15 (d, 1H, H<sup>2</sup>, *J*= 3.0 Hz), 4.08-4.11 (m, 2H, Tio-O-CH<sub>2</sub>), 3.83-3.87 (m, 2H, Tio-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71-3.76 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.64-3.69 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.21-3.26 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-I), 2.09 (s, 3H, Tio-CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm): 155.93 (C<sup>b</sup>), 128.98(C<sup>c</sup>), 120.14 (C<sup>d</sup>), 96.56 (C<sup>a</sup>), 72.06, 71.01, 70.85, 70.74, 70.32, 69.81, 69.73 (CH<sub>2</sub>-O), 12.84 (CH<sub>3</sub>), 3.23 (CH<sub>2</sub>-I).

## Síntesis del monómero **9**



Esquema 6

En un matraz de bola se mezclaron **7** (0.25 g, 0.62 mmol), **8** (0.15 g, 0.68 mmol) disueltos en 6 mL de acetona anhidra. Posteriormente, se adicionó  $K_2CO_3$  (0.164 g, 1.19 mmol) a la solución previamente preparada. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 48 horas con agitación vigorosa. Transcurrido este tiempo, la solución fue llevada a temperatura ambiente, filtrada y el disolvente fue evaporado a presión reducida. La mezcla resultante se purificó mediante columna cromatográfica empacada con  $SiO_2$ , empleando una mezcla de hexano: acetato de etilio (7:3) como eluyente para purificar el compuesto **9**, el cual se obtuvo como un aceite de color amarillo (0.22 g). Rendimiento: 65%.

### Caracterización

**UV-vis** (THF, nm)  $\lambda$ : 379 ( $S_1 \leftarrow S_0$ ), 348 ( $S_2 \leftarrow S_0$ ), 278 ( $S_3 \leftarrow S_0$ ), 242 ( $S_4 \leftarrow S_0$ ).

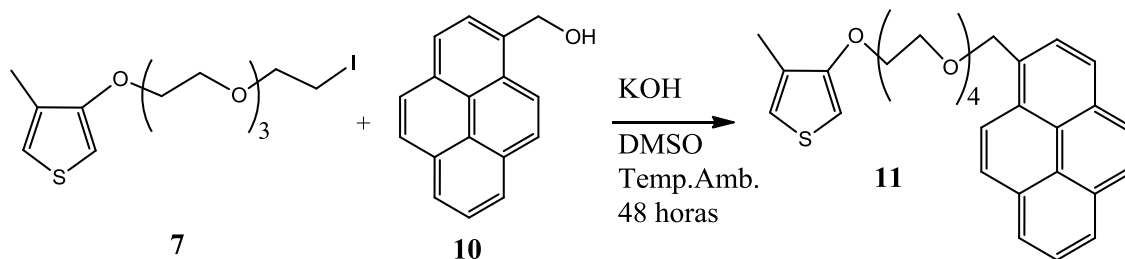
**FTIR**(película,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 1113 (C-O), 1505 ( $CH_2$ ), 1562 (C=C), 2867 ( $CH_3$ ), 3039 (C-Haromatico).

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ (ppm): 8.47 (d, 1H, Py,  $J = 9.1$  Hz), 7.87-8.11 (m, 7H, Py), 7.53 (d, 1H, py,  $J = 8.45$  Hz), 6.78-6.79 (m, 1H,  $H^5$ ), 6.08 (d, 1H,  $J = 3.2$  Hz,  $H^2$ ), 4.45-4.49 (m, 2H, Tio-O- $\underline{CH_2}$ ), 4.02-4.07 (m, 4H,  $CH_2$ -O), 3.78-3.85 (m, 4H,  $CH_2$ -O), 3.70-3.75 (m, 6H,  $CH_2$ -O), 2.08 (s, 3H, Tio- $\underline{CH_3}$ ).

**RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 156.00 ( $C^b$ ), 129.27 ( $C^c$ ), 120.05 ( $C^d$ ), 96.67 ( $C^a$ ), 152.99, 131.84, 131.79, 127.37, 126.53, 126.50, 126.25, 125.94, 125.60, 125.23, 125.05, 124.44, 124.33, 121.50, 120.71, 109.65 ( $C_{Py}$ ), 71.17, 70.99, 70.89, 70.86, 70.08, 69.78, 69.69, 68.83 ( $OCH_2$ ), 12.88 ( $CH_3$ ).

### Síntesis del monómero **11**





**Esquema 7**

Se preparó una solución de KOH (0.05 g, 0.89 mmol) disuelto en DMSO (7 mL), a la cual se adicionó **10** (0.16 g, 0.69 mmol). La mezcla se dejó con agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno durante una hora a temperatura ambiente, para la obtención del alcóxido correspondiente. Una vez transcurrido este tiempo, se adicionó **7** (0.28 g, 0.69 mmol), posteriormente la solución dejó con agitación constante durante 48 horas. Después de este tiempo, la solución se filtró y se adicionaron 20 mL de agua. Inmediatamente se realizaron extracciones con diclorometano (3 X 20 mL). La fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida. La mezcla resultante se purificó por columna cromatográfica en SiO<sub>2</sub> utilizando una mezcla de hexano: acetato de etilo 8:2 como eluyente. El compuesto **11** de forma pura se obtuvo como un aceite de color amarillo (0.26 g). Rendimiento: 75%.

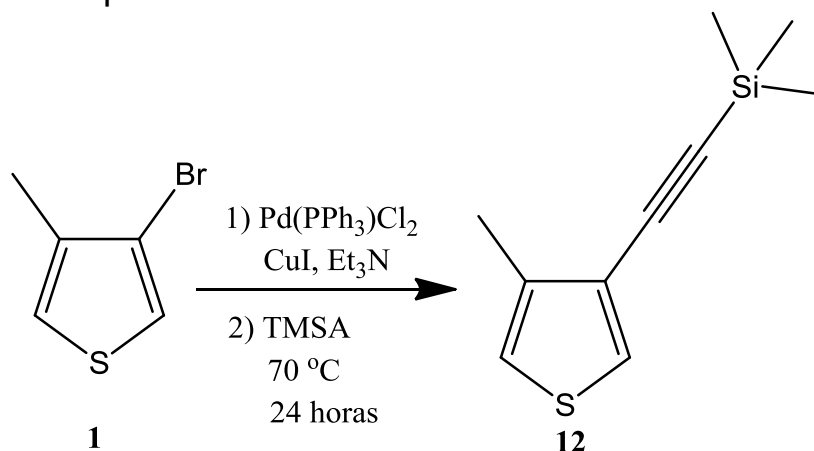
### Caracterización

**UV-vis** (THF, nm)  $\lambda$ : 344 ( $S_2 \leftarrow S_0$ ), 274 ( $S_3 \leftarrow S_0$ ), 244 ( $S_4 \leftarrow S_0$ ).

**FTIR**(película,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):1088 (C-O), 1448 (CH<sub>2</sub>), 1562 (C=C), 2862 (CH<sub>3</sub>), 3039 (C-H<sub>aromatico</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8.41 (d, 1H, Py,  $J$ = 9.25 Hz), 7.98-8.21 (m, 8H, Py), 6.79-6.80 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.11 (d, 1H,  $J$ = 3.2 Hz, H<sup>2</sup>), 5.28 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Py), 4.02-4.06 (m, 2H, Tio-O-CH<sub>2</sub>), 3.69-3.81 (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>), 3.63-3.67 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>), 2.07 (s, 3H, Tio-CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 155.97 (C<sup>b</sup>), 129.26 (C<sup>c</sup>), 119.98 (C<sup>d</sup>), 96.62 (C<sup>a</sup>), 131.53, 131.38, 131.34, 130.93, 129.51, 127.75, 127.51, 127.49, 127.16, 126.02, 125.29, 125.03, 124.82, 124.56, 123.67 (C<sub>Py</sub>), 71.95, 70.96, 70.86, 70.77, 69.75, 69.67, 69.64 (O-CH<sub>2</sub>), 12.82 (CH<sub>3</sub>).

Síntesis del compuesto **12**

Esquema 8

En un matraz de bola se colocó 3-bromo-4-metiltiofeno **1** (2 g, 11.29 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (0.15 g, 0.22 mmol) y CuI (0.04 g, 0.22 mmol) en 20 mL de Et<sub>3</sub>N bajo atmósfera de nitrógeno con agitación constante durante 15 minutos. Posteriormente, se adicionó trimetilsililacetileno (TMSA) (1.33 g, 13.56 mmol); la mezcla de reacción fue llevada a una temperatura de 60 °C durante 24 horas. La solución fue enfriada hasta temperatura ambiente, se filtró y el disolvente se evaporó a presión reducida. Para la purificación del compuesto **12** se empleó una columna cromatográfica de (SiO<sub>2</sub>) utilizando hexano como eluyente. El alquino intermediario puro se obtuvo como un aceite de color amarillo claro (1.18 Rendimiento: 54%).

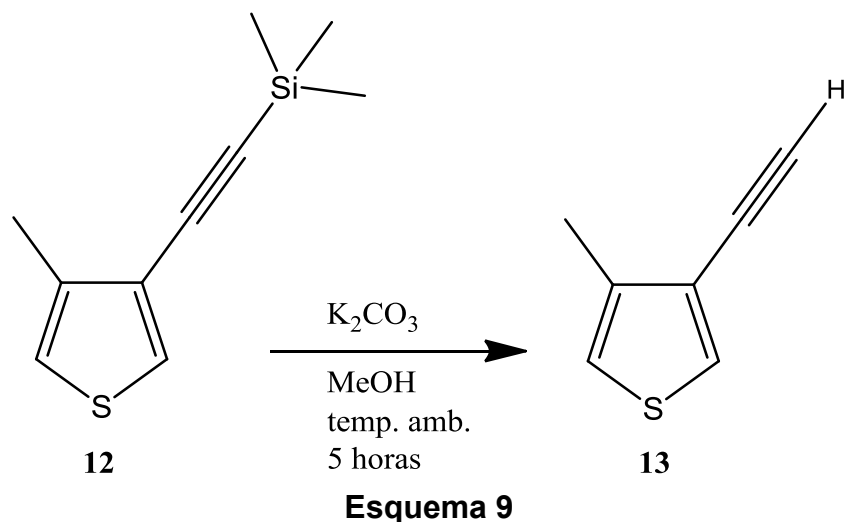
## Caracterización

**FTIR** (película,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2152 (C≡C), 1462, 1376 (Si-CH<sub>3</sub>), 2848, 2955 (CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.41 (d, 1H, H<sup>5</sup>,  $J$ = 3.3 Hz), 6.86-6.88 (m, 1H, H<sup>2</sup>), 2.28 (s, 3H, Tio-CH<sub>3</sub>), 0.25 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 139.50 (C<sup>b</sup>), 123.87 (C<sup>c</sup>), 129.32 (C<sup>d</sup>), 120.50 (C<sup>a</sup>), 96.08 (C<sub>alquino</sub>), 99.74 (C<sub>alquino</sub>), 14.81 (Tio-CH<sub>3</sub>), 0.14 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Síntesis del compuesto **13**



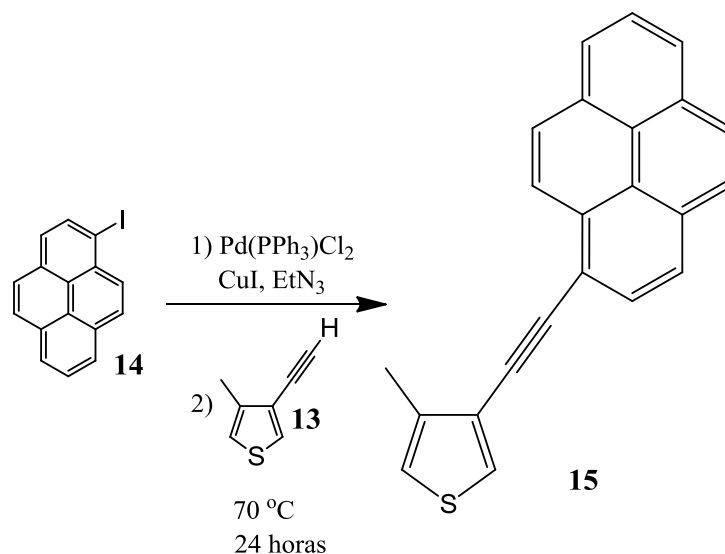
En un matraz de bola se colocó **12** (1.12 g, 5.77 mmol) y  $K_2CO_3$  (2.39 g, 17.3 mmol) en (20 mL) de metanol; la mezcla se dejó reaccionar con agitación constante durante cinco horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionaron 20 mL de diclorometano y se realizaron lavados con agua (3 x 15 mL). La fase orgánica se secó con  $Na_2SO_4$  y el disolvente se evaporó a presión reducida. Para la purificación de este compuesto se empleó una columna cromatográfica de ( $SiO_2$ ), empleando hexano como eluyente. El compuesto **13** fue obtenido como un aceite de color amarillo (0.67 g). Rendimiento: 95%.

### Caracterización

**FTIR** (película,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 3296 (C-H<sub>alquino</sub>), 2258 ( $C\equiv C$ ), 2850, 2920 ( $CH_3$ ) 2953 (C-H aromático).

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.45-7.47 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.89-6.90 (m, 1H, H<sup>2</sup>), 3.14 (s, 1H, alquino), 2.30 (s, 3H, Tio-CH<sub>3</sub>).

### Síntesis del monómero **15**



**Esquema 10**

Se colocó en un matraz de bola 1-yodopireno **14** (1.72 g, 6.12 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.085 g, 0.12 mmol) y CuI (0.023 g, 0.12 mmol) en Et<sub>3</sub>N (20 mL) con agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. Posteriormente, se adicionó **13** (0.75 g, 6.12 mmol); la mezcla de reacción fue calentada a 70 °C durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a presión reducida y se empleó una columna cromatográfica de (SiO<sub>2</sub>) y hexano como eluyente para la purificación del alquino intermediario. El compuesto **15** se obtuvo como un sólido de color negro (0.79 g). Rendimiento: 40%.

### Caracterización

**UV-vis** (THF, nm)  $\lambda$ : 384 nm ( $S_2 \leftarrow S_0$ ), 296 ( $S_3 \leftarrow S_0$ ), 232 ( $S_4 \leftarrow S_0$ ).

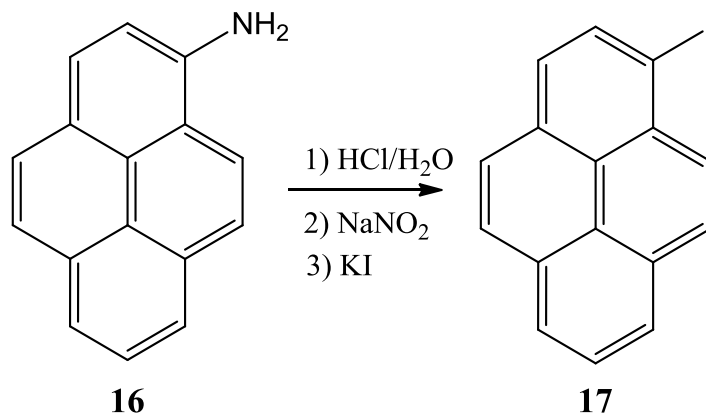
**Pf**: 88-92°C

**FTIR** (película,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2197 ( $C \equiv C$ ), 2870, 2907 (CH<sub>3</sub>), 3102 (C-H aromático).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8.66 (d, 1H, Py,  $J=9.0$  Hz), 8.01-8.24 (m, 8H, Py), 7.64 (d, 1H, H<sup>5</sup>,  $J=3.0$  Hz), 7.02-7.03 (m, 1H, H<sup>2</sup>), 2.54 (s, 3H, Tio-CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 139.32 (C<sup>b</sup>), 124.11 (C<sup>c</sup>), 129.69 (C<sup>d</sup>), 120.92 (C<sup>a</sup>), 131.80, 131.37, 131.25, 131.18, 128.77, 128.41, 128.18, 127.34, 126.32, 125.67, 125.64, 125.60, 124.62, 124.44, 118.06, 100.00 (C<sub>Py</sub>), 90.35 (C<sub>alquino</sub>), 89.96 (C<sub>alquino</sub>), 15.34 (Tio-CH<sub>3</sub>).

### Síntesis del compuesto **17**



**Esquema 11**

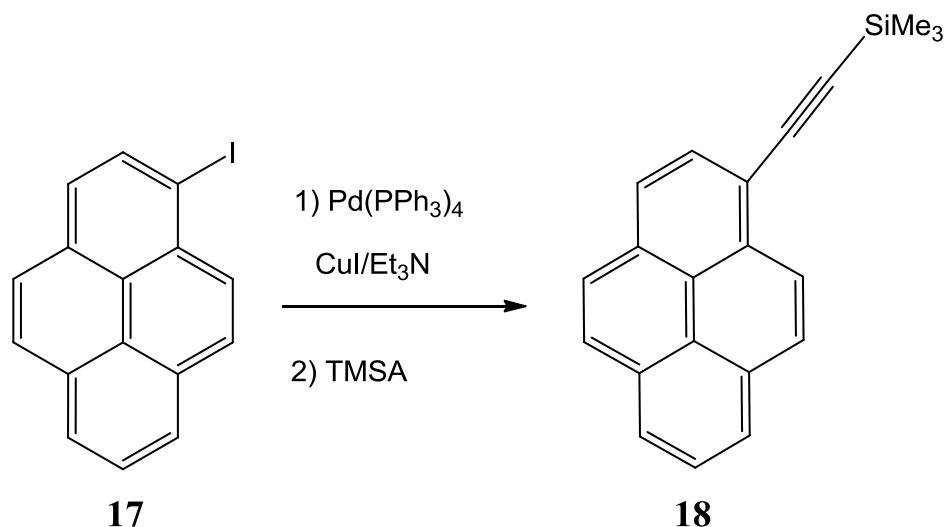
En un matraz se adicionó 1-aminopireno **16** (2.0 g, 9.25 mmol) a 25 mL de una solución de HCl/H<sub>2</sub>O (1:2) con agitación vigorosa a una temperatura de 0 °C. Posteriormente, se adicionó en pequeñas porciones una solución de NaNO<sub>2</sub> (0.64 g, 9.27 mmol) en agua (5 mL). Después de 5 minutos, se adicionó una solución de KI (1.55 g, 9.25 mmol). La mezcla de reacción se dejó con agitación a temperatura ambiente por dos horas y después se incrementó la temperatura a 60 °C durante una hora. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente, después el producto crudo se separó por filtración, se disolvió en éter etílico y se lavó con una solución concentrada de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. La solución orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub>, el disolvente se evaporó a presión reducida. Para la purificación del compuesto **17**, se utilizó una columna cromatográfica con (SiO<sub>2</sub>) empleando hexano como fase móvil. El producto puro se obtuvo como un sólido amarillo (1.12g). Rendimiento: 37%.

#### Caracterización

**Pf:** 83-86 °C (Lit.85-87 °C)<sup>46</sup>

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm): 8:45 (d, 1H, *J*= 8.1 Hz), 8.44–7.95 (m, 7H), 7.79 (d, 1H *J*= 8.0 Hz) ppm.

### Síntesis del compuesto **18**



**Esquema 12**

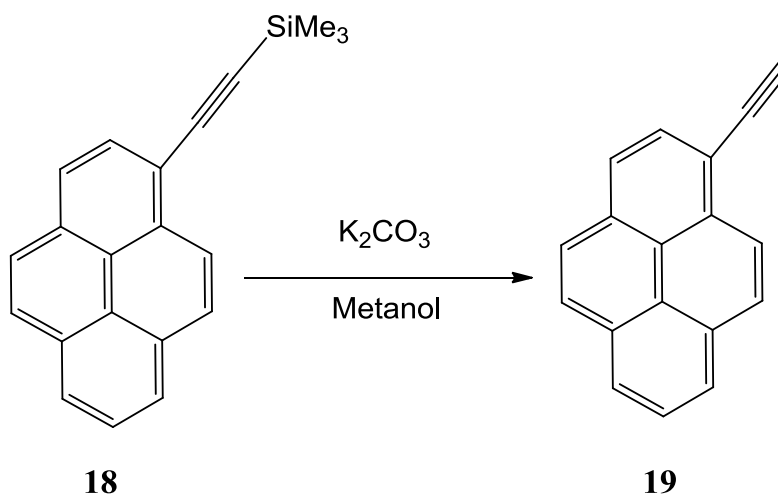
Se colocó en un matraz 1-yodopireno **17** (2.0 g, 6.1 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.12 g, 0.10 mmol) y CuI (0.2 g, 1 mmol) en Et<sub>3</sub>N (30 mL) con agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. Posteriormente, se adicionaron (0.6 g, 6 mmol) de trimetilsililacetileno (TMSA), la mezcla de reacción fue calentada a 60 °C durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a presión reducida y el producto bruto se purificó empleando una columna cromatográfica de (SiO<sub>2</sub>) y hexano como eluyente. El compuesto **18** se obtuvo como un sólido de color negro (1.63 g). Rendimiento: 94%.

#### Caracterización

**Pf:** 98-101 °C (Lit.102-103 °C)<sup>47</sup>

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm): 8:58 (d, 1H, Py, J= 9.0 Hz), 8.24–8.01 (m, 8H, Py), 0.41 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### Síntesis del compuesto **19**



Esquema 13

En un matraz se colocó 1-trimetilsilietilpireno **18** (0.5 g, 2 mmol) y  $K_2CO_3$  (0.5 g, 4 mmol) en 20 mL de metanol, la mezcla fue agitada durante cinco horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionaron 20 mL de diclorometano y se realizaron lavados con agua (3 x 15 mL). La fase orgánica se secó con  $Na_2SO_4$  y el disolvente se evaporó a presión reducida. Para la purificación de este compuesto se empleó una columna cromatográfica de  $SiO_2$ , empleando hexano como eluyente. El compuesto **19** fue obtenido como un sólido de color amarillo (0.42 g). Rendimiento: 94%.

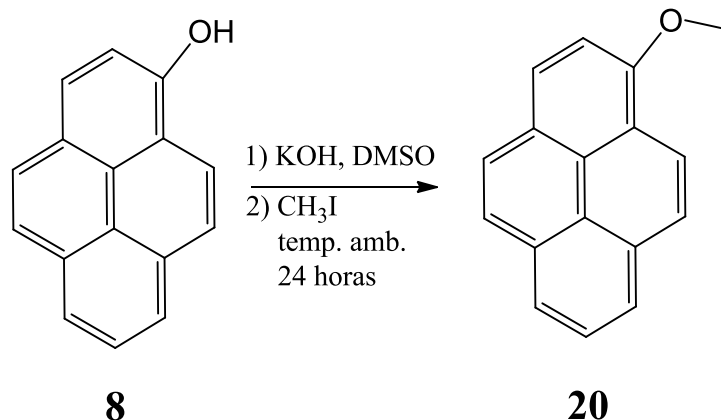
#### Caracterización

**UV-vis** (THF, nm)  $\lambda$ : 384 ( $S_1 \leftarrow S_0$ ), 358 ( $S_2 \leftarrow S_0$ ), 284 ( $S_3 \leftarrow S_0$ ), 248 ( $S_4 \leftarrow S_0$ ).

**Pf**: 108-111 °C (Lit. 116-117 °C)<sup>48</sup>

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8.59 (d, 1H, Py,  $J = 9.0$  Hz), 8.24–7.99 (m, 8H, Py), 3.63 (s, 1H, alquino).

#### Síntesis del compuesto **20**



**Esquema 14**

Se adicionó 1-hidroxipireno **8** (0.5 g, 2.3 mmol) a una solución de KOH (0.5 g, 8.9 mmol) disuelto en DMSO (10 mL); la mezcla se dejó con agitación a temperatura ambiente durante una hora para la obtención del alcóxido correspondiente. Posteriormente, se adicionó yodometano (1.8 g, 13.0 mmol) y la mezcla de reacción se dejó con agitación constante durante 24 horas. Después de este tiempo la mezcla de reacción se filtró, se vertió en 20 mL de agua y posteriormente se realizaron extracciones con diclorometano (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se evaporó a presión reducida, la mezcla resultante fue purificada por columna cromatográfica en SiO<sub>2</sub>, empleando acetato de etilo como fase móvil. Se obtuvo un sólido de color amarillo como producto puro (0.31 g). Rendimiento: 60%.

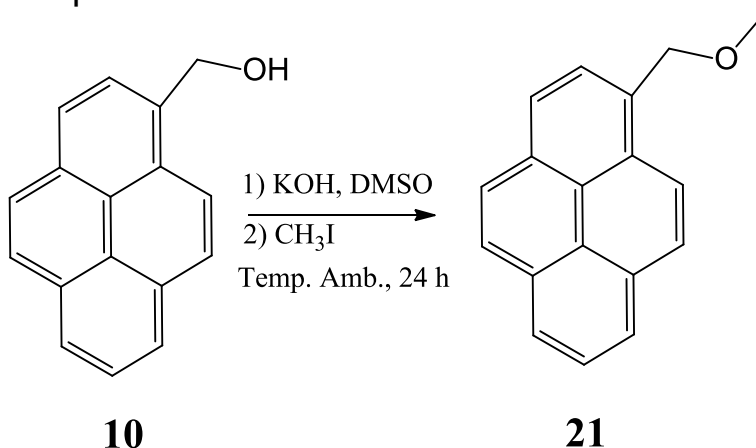
### Caracterización

**UV-vis** (THF, nm)  $\lambda$ : 382 ( $S_1 \leftarrow S_0$ ), 348 ( $S_2 \leftarrow S_0$ ), 276 ( $S_3 \leftarrow S_0$ ), 242 ( $S_4 \leftarrow S_0$ )

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8.47 (d, 1H, Py,  $J= 9.0$  Hz), 8.14–7.86 (m, 7H, Py), 7.55 (d, 1H, Py,  $J= 9.0$  Hz), 4.18 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 153.78, 131.84, 131.80, 127.35, 126.49, 126.48, 126.20, 125.92, 125.57, 125.36, 125.08, 124.34, 124.25, 121.23, 120.37, 108.18 (C<sub>Py</sub>), 56.25 (OCH<sub>3</sub>).



Síntesis del compuesto **21**

Esquema 15

Se adicionó 1-pirenmetanol **10** (0.5 g, 2.1 mmol) a una solución de KOH (0.5 g, 8.9 mmol) disueltos en DMSO (10 mL); la mezcla se dejó con agitación a temperatura ambiente durante una hora para la obtención del alcóxido correspondiente. Posteriormente, se adicionó yodometano (1.7 g, 12.0 mmol); la mezcla de reacción se dejó con agitación constante durante 24 horas. Después de este tiempo, la solución se filtró, se vertió en 20 mL de agua y posteriormente se realizaron extracciones con diclorometano (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub> el disolvente se evaporó a presión reducida. La mezcla resultante se purificó por columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>) empleando acetato de etilo como eluyente. Se obtuvo un sólido de color amarillo como producto puro (0.26 g). Rendimiento: 50%.

## Caracterización

**UV-vis** (THF, nm)  $\lambda$ : 344 ( $S_2 \leftarrow S_0$ ), 276 ( $S_3 \leftarrow S_0$ ), 244 ( $S_4 \leftarrow S_0$ )

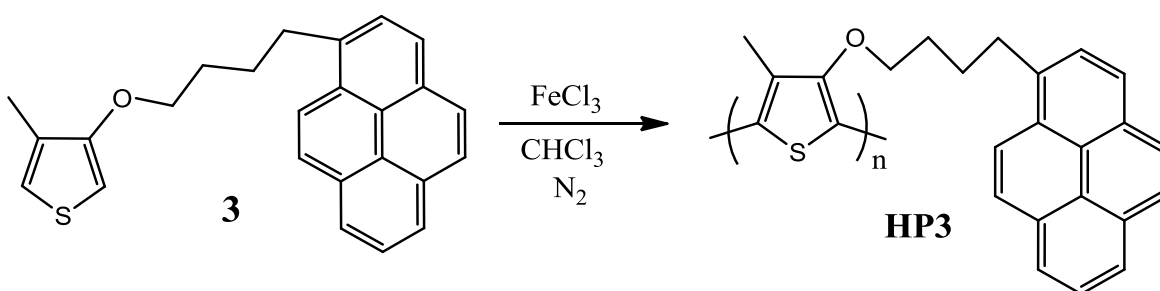
**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8:35 (d, 1H, Py,  $J= 9.1$  Hz), 8.23–7.97 (m, 8H, Py), 5.17 (s, 2H, Py-CH<sub>2</sub>-O), 3.51 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

## 6.3 Síntesis de los polímeros

### 6.3.1 Síntesis del homopolímeros

Para la obtención de los homopolímeros HP3, HP9, HP11 y HP15 se emplearon las condiciones generales reportadas en la literatura por Perepichka y colaboradores.<sup>40</sup>

#### Síntesis del homopolímero **HP3**



**Esquema 16**

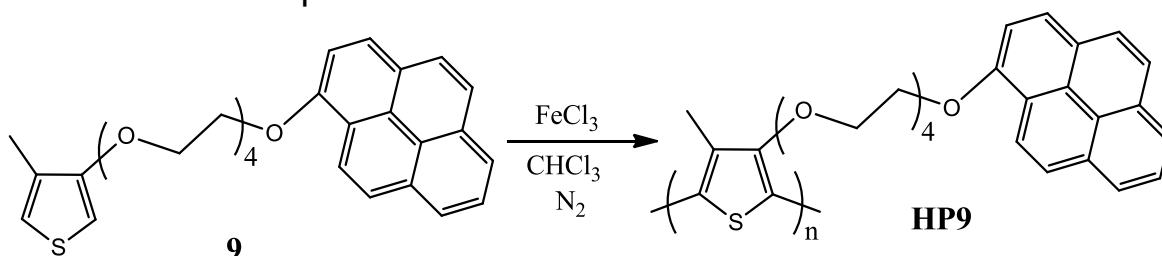
Se preparó una solución de  $\text{FeCl}_3$  (0.14 g, 0.86 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionó lentamente una solución del compuesto **3** (0.08 g, 0.216 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (1 mL); la mezcla se dejó reaccionar con agitación constante a temperatura ambiente durante un período de 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionaron 100 mL de metanol para precipitar el producto. El politiofeno **HP3** fue aislado por filtración y el producto se lavó con una solución de hidróxido de amonio (1M) para la reducción del polímero obtenido. El polímero **HP3** se obtuvo como un sólido de color amarillo. Rendimiento: 90%.

#### Caracterización

**Pf:** >300°C

**FTIR**(película,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1051 (C-O), 1446 ( $\text{CH}_2$ ), 1566 (C=C), 2861, 2920 ( $\text{CH}_3$ ), 3036 (C- $\text{H}_{\text{aromatico}}$ ).

Síntesis del homopolímero **HP9**



Se preparó una solución de  $\text{FeCl}_3$  (0.13 g, 0.81 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se adicionó lentamente una solución del compuesto **9** (0.1 g, 0.2 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (1 mL). La mezcla se dejó reaccionar con agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionaron 100 mL de metanol para precipitar el producto. El politiofeno **HP9** fue aislado por filtración, el producto se lavó con una solución de hidróxido de amonio (1M) para la reducción del polímero oxidado. El polímero **HP9** se obtuvo como un sólido de color café oscuro. Rendimiento: 43%.

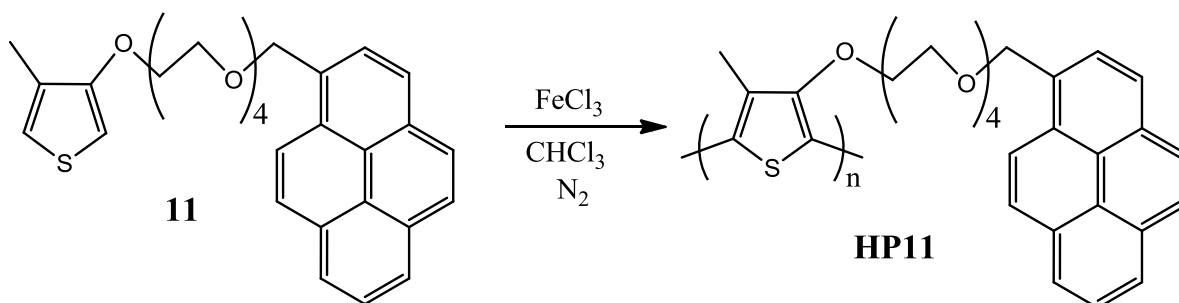
Caracterización

**Pf:** >300 °C

**FTIR** (película,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1103 (C-O), 1494 ( $\text{CH}_2$ ), 1596 (C=C), 2850, 2917 ( $\text{CH}_3$ ), 3035 (C-H<sub>aromatico</sub>).

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8.55-7.55 (Py), 4.50 (Tio-O-CH<sub>2</sub>), 4.06 (Py-O-CH<sub>2</sub>), 3.83 (O-CH<sub>2</sub>), 3.65 (O-CH<sub>2</sub>), 3.57 (O-CH<sub>2</sub>), 3.40 (O-CH<sub>2</sub>), 2.34 (Tio-CH<sub>3</sub>), 2.10 (Tio-CH<sub>3</sub>).

### Síntesis del homopolímero **HP11**



**Esquema 18**

Se preparó una solución de  $\text{FeCl}_3$  (0.12 g, 0.79 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se adicionó lentamente una solución del compuesto **11** (0.1 g, 0.19 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (1 mL), la mezcla se dejó reaccionar con agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionaron 100 mL de metanol para precipitar el producto. El politiofeno **HP11** fue aislado por filtración, se lavó con una solución de hidróxido de amonio (1M) para la reducción del polímero oxidado. El polímero **HP11** fue obtenido como un sólido de color café oscuro. Rendimiento: 70%.

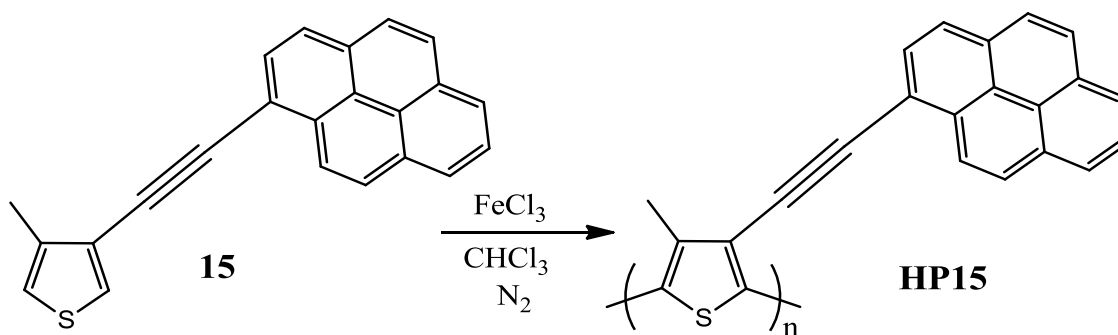
#### Caracterización

**Pf:**  $>300^\circ\text{C}$

**FTIR** (película,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ): 1072 (C-O), 1455 ( $\text{CH}_2$ ), 1601 (C=C), 2850, 2918 ( $\text{CH}_3$ ), 3035 (C-H<sub>aromatico</sub>).

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8.35-7.63 (Py), 5.29 (Py-CH<sub>2</sub>-O), 4.13 (Tio-O-CH<sub>2</sub>), 3.46 (O-CH<sub>2</sub>), 2.17 (Tio-CH<sub>3</sub>), 2.04 (Tio-CH<sub>3</sub>).

### Síntesis del homopolímero **HP15**



Se preparó una solución de  $\text{FeCl}_3$  (0.14 g, 0.89 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se adicionó lentamente una solución del compuesto **15** (0.07 g, 0.22 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (1 mL); la mezcla se dejó reaccionar con agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionaron 100 mL de metanol para precipitar el producto. El politiofeno **HP15** se aisló por filtración, se lavó con una solución de hidróxido de amonio (1M) para la reducción del polímero oxidado. El polímero **HP15** fue obtenido como un sólido de color café oscuro. Rendimiento: 75%.

#### Caracterización

**Pf:** >300°C

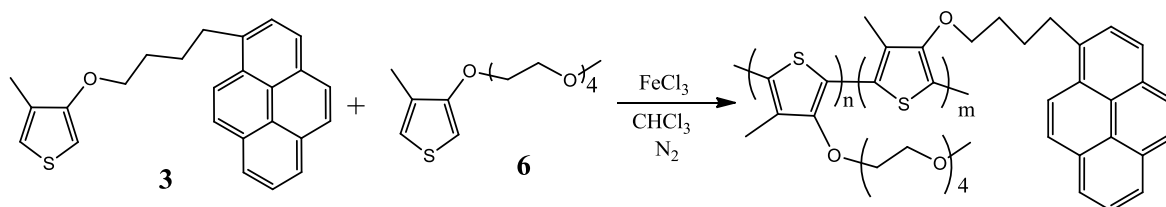
**FTIR** (película,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2154 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 2918 ( $\text{CH}_3$ ), 3040 ( $\text{C-H}$  aromático).

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 8.00-8.68 (Py), 7.65 y 7.03 (Tio), 2.55 (Tio- $\text{CH}_3$ ).

### 6.3.2 Síntesis de copolímeros

#### Síntesis de copolímeros **CP1**, **CP2** y **CP3**

Para la obtención de los copolímeros **CP1**, **CP2**, y **CP3** se emplearon las condiciones generales reportadas en la literatura por Perepichka y colaboradores.<sup>49</sup>



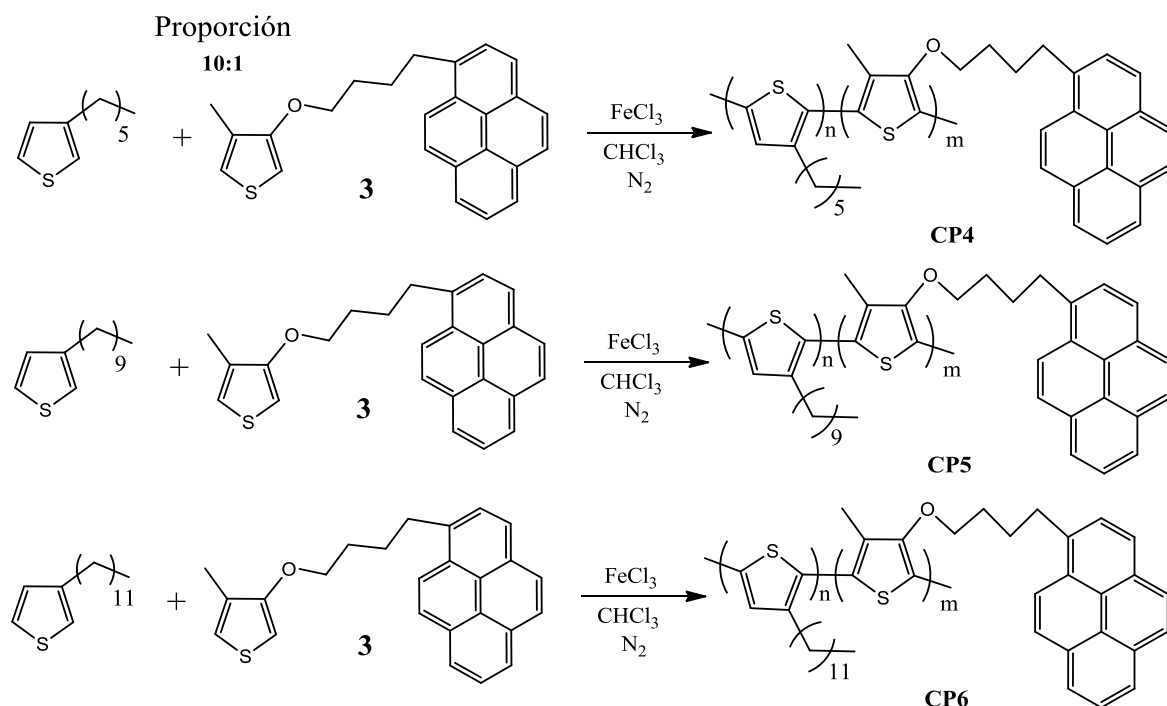
Monómeros	Proporción	Copolímero
3:6	1:4	CP1
3:6	1:10	CP2
3:6	1:15	CP3

**Esquema 20**

Se preparó una solución de FeCl<sub>3</sub> (0.17 g, 1.08 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se adicionó lentamente una solución del compuesto **3** (0.02 g, 0.054 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (1 mL) y (0.065 g, 0.213 mmol) del compuesto **6** disueltos en CHCl<sub>3</sub> (1 mL). La mezcla se dejó reaccionar con agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionaron 100 mL de metanol para precipitar el producto. El copolímero **CP1** fue aislado por filtración, el producto se lavó con una solución de hidróxido de amonio (1M) para la reducción del polímero oxidado. El polímero **CP1** fue obtenido como un sólido de color negro. Rendimiento: 78%.

Para la síntesis de los copolímeros **CP2** y **CP3** se empleó una metodología similar a la descrita anteriormente. Las cantidades empleadas de agente oxidante y monómeros fue la siguiente: FeCl<sub>3</sub> (0.19 g, 1.18 mmol), **3** (0.01 g, 0.027 mmol), y **6** (0.082 g, 0.269 mmol) para la obtención del copolímero **CP2**. Este producto se obtuvo como un sólido de color negro con un rendimiento del 80%, mientras que para la síntesis del copolímero **CP3** se empleó FeCl<sub>3</sub> (0.225 g, 1.38 mmol), **3** (0.0081 g, 0.0218 mmol), y **6** (0.1 g, 0.328 mmol). El copolímero resultante se obtuvo como un sólido de color negro con un rendimiento de 85%.

**Síntesis de copolímeros CP4, CP5 y CP6**



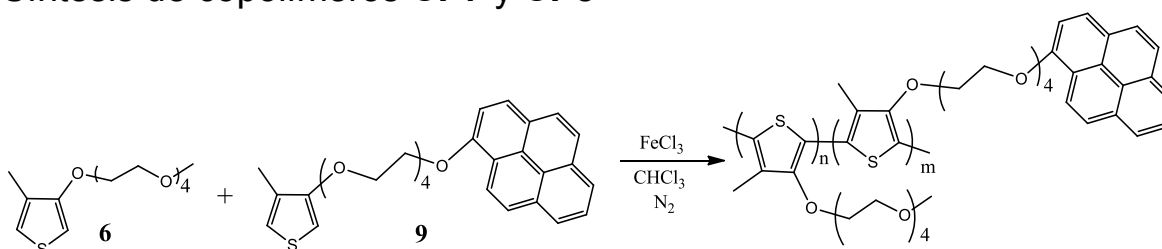
**Esquema 21**

Se preparó una solución de FeCl<sub>3</sub> (0.192 g, 1.18 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se adicionó lentamente una solución del compuesto **3** (0.01 g, 0.027 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (1 mL) y 3-hexiltiofeno (0.045 g, 0.27 mmol) disuelto en CHCl<sub>3</sub> (1 mL). La mezcla se dejó reaccionar con agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionaron 100 mL de metanol para precipitar el producto. El copolímero **CP4** fue aislado por filtración, el producto fue lavado con una solución de hidróxido de amonio (1M) para la reducción del polímero obtenido. El polímero **CP4** fue obtenido como un sólido de color negro con un rendimiento del 70%.

Para la síntesis de los copolímeros **CP5** y **CP6** se empleó una metodología similar a la descrita anteriormente. Las cantidades empleadas de agente oxidante y monómeros fueron las siguientes: FeCl<sub>3</sub> (0.56 g, 2.35 mmol), **3** (0.02 g, 0.054 mmol), y 3-deciltiofeno (0.121 g, 0.54 mmol) para la obtención del copolímero **CP5**. Este compuesto se obtuvo como un sólido de color negro con un rendimiento del

40%, mientras que para la síntesis del copolímero **CP6** se empleó  $\text{FeCl}_3$  (0.578 g, 3.5 mmol), **3** (0.03 g, 0.081 mmol) y 3-dodeciltiofeno (0.204 g, 0.81 mmol), el copolímero resultante se obtuvo como un sólido de color negro con un rendimiento de 60%.

## Síntesis de copolímeros **CP7** y **CP8**



Monómeros	Proporción	Copolímero
6:9	1:1	CP7
6:9	2:1	CP8

**Esquema 22**

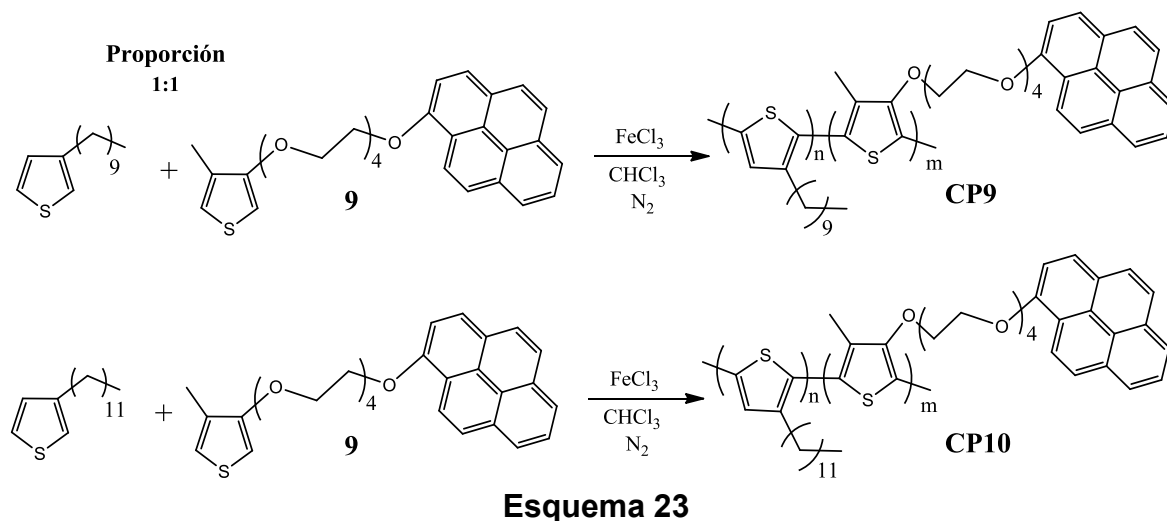
Se preparó una solución de  $\text{FeCl}_3$  (0.158 g, 0.97 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno. Después, se adicionó lentamente una solución del compuesto **6** (0.06 g, 0.12 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (1 mL) y **9** (0.037 g, 0.12 mmol) disueltos en  $\text{CHCl}_3$  (1 mL); la mezcla se dejó reaccionar con agitación constante a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionaron 100 mL de metanol para precipitar el producto. El copolímero **CP7** fue aislado por filtración, el producto se lavó con una solución de hidróxido de amonio (1M) para la reducción del polímero obtenido. El polímero **CP7** fue obtenido como un sólido de color negro con un rendimiento del 60%.

Para la síntesis del copolímero **CP8** se empleó una metodología similar a la ya descrita. Las cantidades empleadas de agente oxidante y monómeros fue la siguiente:  $\text{FeCl}_3$  (0.238 g, 1.46 mmol), **6** (0.06 g, 0.12 mmol) y **9** (0.074 g, 0.24 mmol) para la obtención del copolímero **CP8**, este compuesto se obtuvo como un sólido de color negro con un rendimiento del 63%.



**FTIR** (película,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1074 (C-O), 1455 ( $\text{CH}_2$ ), 1556 (C=C), 2849, 2918 ( $\text{CH}_3$ ), 3027 (C-H<sub>aromatico</sub>).

### Síntesis de copolímeros **CP9** y **CP10**



Se preparó una solución de  $\text{FeCl}_3$  (0.132 g, 0.81 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se adicionó lentamente una solución del compuesto **9** (0.05 g, 0.102 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (1 mL) y 3-deciltiofeno (0.023 g, 0.102 mmol) de disueltos en  $\text{CHCl}_3$  (1 mL); la mezcla de reacción fue colocada con agitación constante a temperatura ambiente por 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se agregaron 100 mL de metanol para precipitar el producto. El copolímero **CP9** fue aislado por filtración, el producto fue lavado con una solución de hidróxido de amonio (1M) para reducir del polímero oxidado. El polímero **CP9** fue obtenido como un sólido de color negro con un rendimiento del 70%.

Para la síntesis del copolímero **CP10** se empleó una metodología similar a la descrita anteriormente. Las cantidades empleadas de agente oxidante y monómeros fue la siguiente:  $\text{FeCl}_3$  (0.158 g, 0.97 mmol), **9** (0.06 g, 0.12 mmol) y 3-dodeciltiofeno (0.031 g, 0.12 mmol) para la obtención del copolímero **CP10**. Este compuesto se obtuvo como un sólido de color negro con un rendimiento del 75%.

**CP9**, **FTIR** (película,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1122 (C-O), 1456 ( $\text{CH}_2$ ), 1655 (C=C), 2849, 2910 ( $\text{CH}_3$ ).

**CP10**, **FTIR** (película,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1122 (C-O), 1456 ( $\text{CH}_2$ ), 1538 (C=C), 2851, 2921 ( $\text{CH}_3$ ).

## 7. Bibliografía

1. Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
2. Patil, A. O.; Heeger, A. J.; Wuld, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 183.
3. Allard, D.; Allard, S.; Brehmer, M.; Conrad, L.; Zentel, R.; Stromberg, C.; Schultze, J.W. *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 3137.
4. Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1980**, 18, 9.
5. Lin, J. W. P.; Dudek, L. P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1980**, 18, 2869.
6. Yoshino, K.; Hayashi, S.; Sugimoto, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, 23, L899.
7. Jen, K. Y.; Oboodi, R.; Elsenbaumer, R. L. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, 53, 79.
8. Hotta, S.; Rughooputh, S. D. D. V.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Macromolecules* **1987**, 20, 212
9. Chen, S. A.; Tsai, C. C. *Macromolecules* **1993**, 26, 2234.
10. Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3105.
11. Sato, M.; Morii H. *Polym. Commun.* **1991**, 32, 42.
12. McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70.
13. Chen, T.A.; Rieke, R. D. *Synth. Met.* **1993**, 60, 175.
14. Andersson, M. R.; Selse, D.; Berggren, M.; Jarvinen, H.; Hjertberg, T.; Inganäs, O.; Wennerstrom, O.; Osterholm, J. E. *Macromolecules* **1994**, 27, 6503.
15. Levesque, I.; Leclerc, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2293.
16. Hirota, N.; Hisamatsu, N.; Maeda, S.; Tsukahara, H.; Hyodo, K. *Synth. Met.* **1996**, 80, 67.
17. Moulton, J.; Smith, P. *Polymer* **1992**, 33, 2340.
18. Gonçalves, V. C.; Balogh, D. T. *European Polymer Journal* **2006**, 42, 3303.
19. Tapia, F.; Reyna-González, J. M.; Huerta, G.; Almeida, S.; Rivera, E. *Polym. Bull.* **2010**, 64, 581.
20. Dircio, J.; Gelover-Santiago, A.; Caicedo, C.; Carreón-Castro, M. P.; Valdez-Hernández, Y.; Rivera, E. *Designed Monomers and Polymers* **2012**, 15, 175.
21. Almeida, S.; Rivera, E.; Reyna-González, J. M.; Huerta, G.; Tapia, F.; Aguilar-Martínez, M. *Synth. Met.* **2009**, 159, 1215.
22. a) Aguilar-Ortíz, E.; Zaragoza-Galán, G.; Solladié, N.; Rein, R.; Aguilar-Martínez, M.; Macías-Ruvalcaba, N.; Rivera, E. *Synth. Met.* **2012**, 162, 1000.  
b) Vázquez-Arce, A.; Zaragoza-Galán, G.; Aguilar-Ortíz, E.; Morales-Espinoza, E. G.; Rodríguez-Alba, E.; Rivera, E. *Designed Monomers and Polymers* **2014**, 17, 1, 78.
23. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition*, **2006**, Springer Science Business Media, LLC: Singapore, a) p 1-5. b) p 8-11.
24. Clegg, RM. Fluorescence resonance energy transfer. In *Fluorescence imaging spectroscopy and microscopy*, **1996**, John Wiley & Sons, New York. p 179–252.

25. Birks, J.B. *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley: New York, **1970**, p. 301–371.
26. a) Dong, D. C.; Winnik, M. A. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2560. b) Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039.
27. Duhamel, J. *Molecular Interfacial Phenomena of Polymers and Biopolymers*, Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England **2005**; p. 216-222.
28. Winnik, F. M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.
29. Siu, H.; Duhamel, J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1144.
30. Siu, H.; Duhamel, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9287.
31. Prazeres, T. J. V.; Beingessner, R.; Duhamel, J.; Olesen, K.; Shay, G.; Bassett, D. R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7876.
32. Abd-El-Aziza, A. S.; Dalgakiran, S.; Kucukkaya, I.; Wagner, B. D. *Electrochimica Acta* **2013**, *89*, 445.
33. Výprachtický, D.; Cimrová, V.; Kmínek, I.; Pavlacková, P.; *Macromol. Symp.* **2010**, *295*, 94.
34. Chen, H.; Hu, X.; Siu-Choon, N. G. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 5562.
35. Yang, D. S.; Kim, K. H.; Cho, M. J.; Jin, J.; Choi, D. H. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 1457.
36. Li, C.; Numata, M.; Bae, A.; Sakurai, K.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4548.
37. Lee, S.; Becht, G.; Lee, B.; Burns, C. T.; Firestone, M. A. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2063.
38. Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2281.
39. Barbarella, G.; Bongini, A.; Zambianchi, M.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 3039.
40. Acharya, A.; Mishra, R.; Armenian, R. S. *J. Phys.* **2010**, *3*, 195.
41. Rivera, E.; Belletete, M.; Zhu, X.; Durocher, G.; Giasson, R. *Polymer* **2002**, *43*, 5059.
42. Yuan, Y.; Michinobu, T. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 225.
43. Fowler, M. A.; Duhamel, J.; Bahun, G. J.; Adronov, A.; Rivera, E. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 14689.
44. Radner, F. *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 5, 481.
45. Hissler, M.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3366.
46. Crisp, G. T.; Jiang, Y.L. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2571.



# “Synthesis and characterization of novel luminescent polythiophenes containing pyrene units and oligo(ethylene glycol) spacers: Thermal and optical properties”



Eric G. Morales-Espinoza<sup>a</sup>, Edgar Aguilar-Ortíz<sup>a</sup>, Aldo Vázquez-Arce<sup>a</sup>,  
Efraín Rodríguez-Alba<sup>a</sup>, Humberto Vázquez-Torres<sup>b</sup>, Ernesto Rivera<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510 D.F. Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 D.F, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 8 July 2014

Received in revised form 6 November 2014

Accepted 29 November 2014

Available online 6 December 2014

### Keywords:

Polythiophene

Pyrene

Optical properties

Fluorescence

## ABSTRACT

A novel pyrene containing thiophene monomer 3-methyl-4-(4-(pyren-1-yl)butoxy) thiophene was synthesized and fully characterized by FTIR and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopies. This monomer was polymerized and copolymerized in the presence of 3-methyl-4-(tetraethoxy) thiophene, 3-hexylthiophene, 3-decylthiophene, and 3-dodecylthiophene using FeCl<sub>3</sub> as oxidizing agent, to give the corresponding homopolymer **HP3** and copolymers (**CP1**, **CP2**, **CP3**, **CP4**, **CP5** and **CP6**). These polymers exhibited good thermal stability with *T*<sub>10</sub> values between 312 and 414 °C, and *T*<sub>g</sub> values varying from −38 to 24 °C. **CP5** exhibited two absorption bands at 246 and 416 nm whereas **CP6** absorbed only at 242 nm. The emission spectra of both polymers showed a monomer emission at 376–396 followed by an intense excimer emission at 570 nm, which reveals the presence of intramolecular non parallel pyrene–pyrene interactions.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Polythiophene (**PT**) is one of the most promising  $\pi$ -conjugated polymers due to its high stability, ease of structural modification and controllable optical and electrochemical behaviour. At the beginning, its applications were limited because of its insolubility in many organic solvents, due to its extended  $\pi$ -conjugated structure. Furthermore, alkyl chains have been introduced into the thiophene unit in order to get monomers able to give soluble polymers. The resulting poly(3-alkylthiophene)s showed to be processable conducting polymers, whose electronic properties can be modified, allowing their full characterization by spectroscopic methods [1]. The stability of poly(3-alkylthiophenes) in the doped state can be achieved by releasing the side alkyl chains crowding along the backbone or by introducing alkoxy groups. The incorporation of alkoxy groups into polythiophenes increases significantly their conductivity without diminishing their solubility in organic media [2,3].

For many polythiophenes, interesting properties such as thermochromism [4–6], ionochromism [5–7], photochromism [8], piezochromism [9] and biochromism [10] have been reported in the literature. Colour changes are due to transitions from planar to twisted conformation of the polymer backbone and viceversa, thereby modifying the effective conjugation length, which produces a shift of the absorption bands in their UV–vis spectra [11]. In polymers bearing alkoxy groups at 3-position of the thiophene rings, the lone pairs of the oxygen atom enter into conjugation with the polymer backbone, inducing a planar conformation [12]. This causes an augment in the effective degree of conjugation, which improves significantly the electronic mobility and conductivity in these polymers.

The chromic properties of substituted polythiophenes make them excellent prospects for light emitting diodes [13], gas sensors [14–16], biomedical applications [17], metal ions sensors [18,19] and biosensors [20–23]. Besides, due to their potential medical and industrial applications in the elaboration of electrochemical ion sensors, porphyrin functionalized conducting polymers based on polythiophene have been also prepared, in order to get a controlled electrochemical response to metal ions [24–26].

On the other hand, pyrene is a very powerful fluorescent probe which has been widely used for polymer labeling because it easily

\* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4733; fax: +52 55 5616 1201.  
E-mail address: [riverage@unam.mx](mailto:riverage@unam.mx) (E. Rivera).

forms excimers. In addition, pyrene has a longer singlet lifetime than other chromophores, which facilitates the excimer formation. The main photophysical properties of pyrene excimers have been studied in detail by Winnik [27]. An excimer emission band appears if an excited-state molecule associates with a ground-state molecule after which the photon is delocalized over the conjugate to show a net change in the fluorescence spectral profile. The resulting photophysical properties give us useful information about the conjugated geometry, internal stacking and long distance interactions.

In our research group, we have synthesized a huge variety of  $\pi$ -conjugated polymers and oligomers bearing pyrene units in their structure. We studied the effect of the internal stacking in the optical and photophysical properties [28–32]. Very recently, we studied the incorporation of pyrene into dendritic molecules bearing porphyrin and fullerene moieties in order to study the fluorescence energy transfer phenomenon (FRET) as a function of the distance between the donor (pyrene) and the acceptor group (porphyrin or fullerene) [33–35].

In this work, we report the synthesis and characterization of novel series of thiophene monomers (Fig. 1) and polythiophenes bearing pyrene units and flexible alkyl spacers (Fig. 2). Monomers and polymers were fully characterized by FTIR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies, and their thermal properties were analyzed by TGA and DSC. The optical properties of the soluble part of the polymers were studied by absorption and fluorescence spectroscopy. Because of their chromic properties, pyrene's ability to form excimers and oxygen sensitivity these polymers can be used as sensors and can be incorporated in luminescent devices as promising orange light emitters.

## 2. Experimental

### 2.1. Apparatus

FTIR spectra of monomers and polymers were recorded on a Nicolet 510 P spectrometer in KBr pressed pellets for solid samples and in film for liquid compounds.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of all the compounds were carried out in  $\text{CDCl}_3$  solution, using a Bruker Avance 400 spectrometer, operating at 400 MHz for  $^1\text{H}$  and at 100 MHz for  $^{13}\text{C}$ , respectively.

Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted with samples of 5 mg on a Hi-Res TGA 2950 Instrument (from 20 to 600 °C) and differential scanning calorimetry (DSC) was carried out in a differential scanning calorimeter (MDSC) TA Instruments 2920 on samples of 5–7 mg (from –50 to 250 °C), in both cases with a

heating rate of 10 °C/min. Absorption spectra of the polymers in  $\text{CHCl}_3$  solution (spectrometric grade, concentration  $3 \times 10^{-5}$  M) were scanned on a Varian Cary 1 Bio UV/vis spectrophotometer model 8452 A. Molecular weights of the polymers, were determined by gel permeation chromatography (GPC), using a Waters 2695 Instrument connected to a differential refractive index detector model Waters 2414. Measurements were performed using tetrahydrofuran (THF) as solvent against a polystyrene standard.

Steady state fluorescence spectra were recorded on a Photon Technology International LS-100 steady-state system with a pulsed xenon flash lamp as the light source. The slit widths on the excitation and emission monochromators equaled 2 and 1 nm, respectively. All spectra were obtained in  $\text{CHCl}_3$  solution (spectrometric grade, concentration  $1.2 \times 10^{-6}$  M,  $1.7 \times 10^{-8}$  M,  $1.9 \times 10^{-8}$  M, for monomer **4**, **CP5** and **CP6**, respectively) with the usual right-angle configuration, exciting at  $\lambda = 345$  nm.

### 2.2. Chemicals

3-Bromo-4-methylthiophene, 3-hexylthiophene, *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, reagent grade), dimethyl sulfoxide (DMSO, reagent grade), methyl iodide, 1-pyrenebutanol, and  $\text{FeCl}_3$  employed in the synthesis were purchased from Aldrich and used as received. Prior to use, tetra(ethylene glycol) was dried under vacuum. Chloroform, used in the polymerizations was distilled over calcium hydride ( $\text{CaH}_2$ ) in order to remove traces of water.

### 2.3. Synthesis of monomers and polymers

3-Methyl-4-(tetraethoxy) thiophene (**1**) (Fig. 1) was synthesized using a procedure previously reported by us [24]. Tetra(ethylene glycol) (5.5 g, 28.3 mmol) and Na (0.64 g, 27.8 mmol) were reacted for 5 h under nitrogen atmosphere to give the corresponding alkoxide. Afterwards, a mixture of 3-bromo-4-methylthiophene (2.0 g, 11.3 mmol), CuI (2.3 g, 12.1 mmol) in NMP (10 mL) was added and the reaction mixture was heated at 110 °C for 48 h. Then, it was cooled to room temperature, filtered, and the filtrates were extracted with diethyl ether ( $3 \times 15$  mL), dried with  $\text{MgSO}_4$ , and concentrated under reduced pressure. Finally, the product was purified by column chromatography in silica gel, using ethyl acetate as eluent to give a light yellow oil (1.51 g, 5.20 mmol). Compound **1** was obtained as main product. Yield: 46%.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm) (Fig. 3): 6.79–6.81 (m, 1H,  $\text{H}^5$ ), 6.15 (d, 1H,  $J = 3.0$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 4.08–4.11 (m, 2H, Thioph–O– $\text{CH}_2$ ), 3.82–3.86 (m, 2H, Thioph–O– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.64–3.74 (m, 10H, all the other  $\text{OCH}_2$ ), 3.57–3.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ –OH), 2.68 (br s, OH), 2.08 (s, 3H,

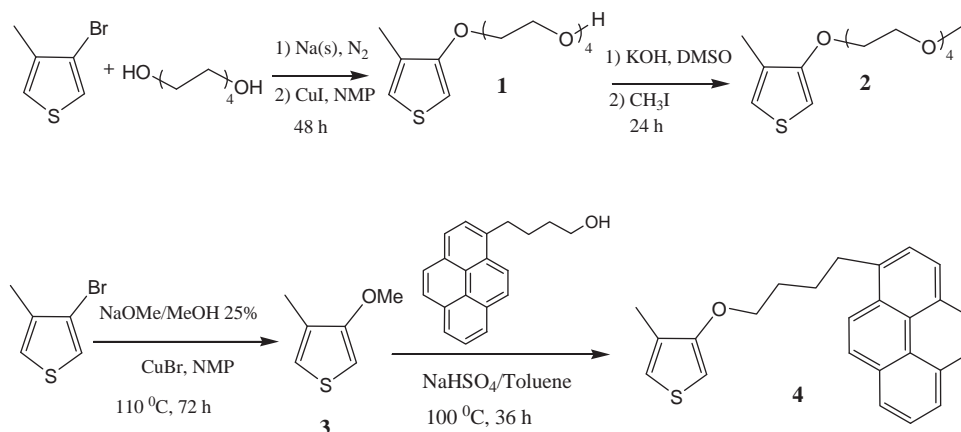


Fig. 1. Synthesis of the thiophene monomers.

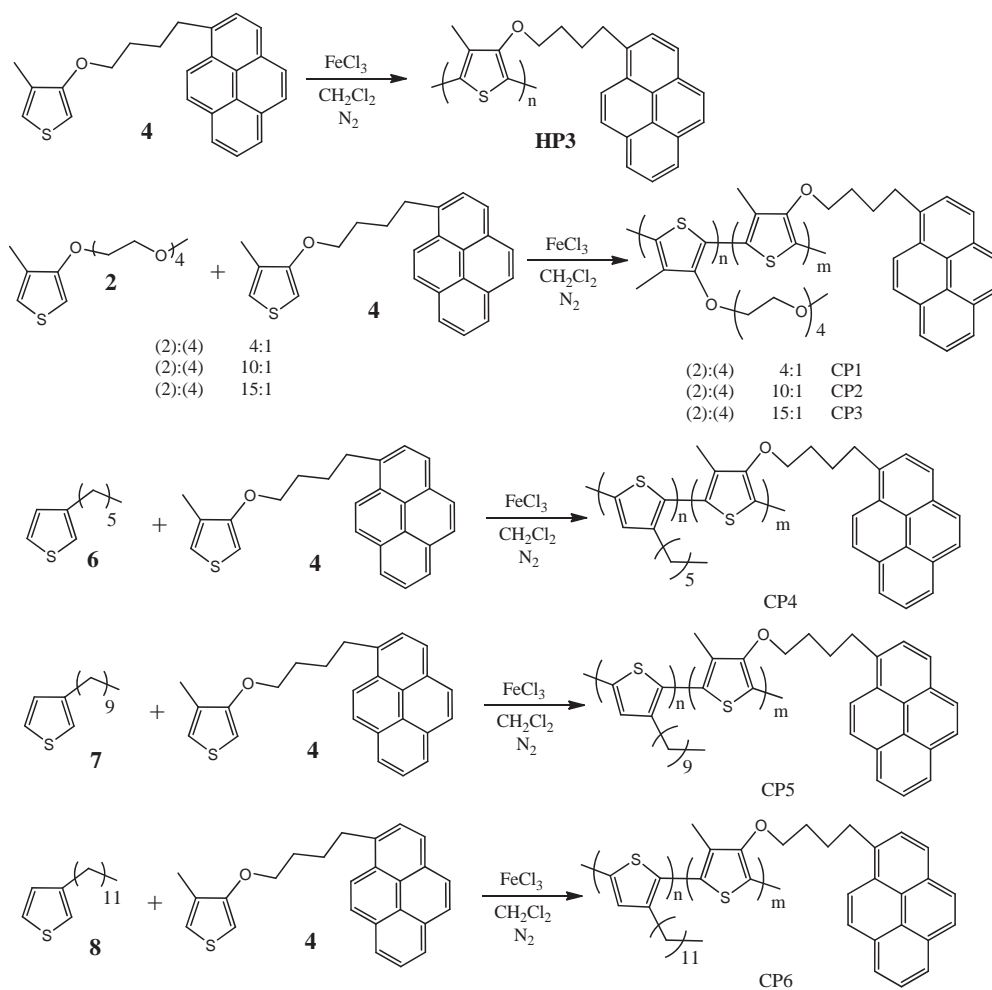


Fig. 2. Synthesis of the obtained polythiophenes.

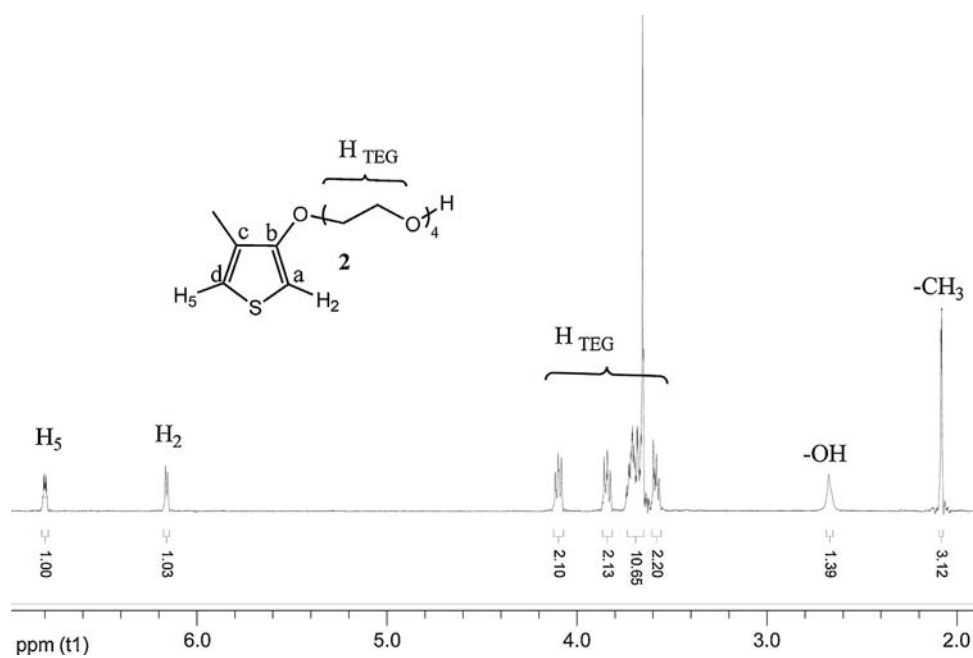


Fig. 3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of monomer (2) in CDCl<sub>3</sub> solution.

CH<sub>3</sub>–Thioph). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, ppm): 155.96 (1C, C<sup>b</sup>), 129.29 (1C, C<sup>c</sup>), 120.10 (1C, C<sup>d</sup>), 96.74 (1C, C<sup>a</sup>), 72.71, 70.99, 70.79, 70.74, 70.44, 69.85, 69.75, 61.85 (8C, all OCH<sub>2</sub>), 12.89 (1C, CH<sub>3</sub>–Thioph).

3-Methyltetra(oxyethylene) oxy-4-methylthiophene (**2**) was obtained from **1**, according to the procedure previously reported by us [13]. **1** (0.5 g, 1.7 mmol) was added to a solution of KOH (0.453 g, 8.1 mmol) dissolved in DMSO (10 mL); the mixture was reacted for 1 h at room temperature to form the corresponding alkoxide. Then, methyl iodide (1.9 g, 13.4 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 24 h. Afterwards, it was filtered and poured into water to remove the DMSO and the product was extracted with dichloromethane. The organic phase was dried with MgSO<sub>4</sub> and concentrated at reduced pressure. The resulting product was purified by flash column chromatography in silica gel, using ethyl acetate as eluent. The pure product resulted to be yellow oil (0.28 g, 0.9 mmol). Yield: 54%.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm) (Fig. 4): 6.80–6.81 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.15 (d, 1H, *J* = 3.2 Hz, H<sup>2</sup>), 4.08–4.11 (m, 2H, Thioph–O–CH<sub>2</sub>), 3.84–3.86 (m, 2H, Thioph–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>), 3.72–3.74 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.62–3.71 (m, 8H, all the other OCH<sub>2</sub>), 3.52–3.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>3</sub>), 3.37 (s, 3H, O–CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3H, ThiophCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, ppm): 156.01 (1C, C<sup>b</sup>), 129.25 (1C, C<sup>c</sup>), 119.98 (1C, C<sup>d</sup>), 96.62 (1C, C<sup>a</sup>), 72.03, 70.98, 70.76, 70.61, 69.68, 69.73 (all CH<sub>2</sub>–O), 59.10 (1C, OCH<sub>3</sub>), 12.80 (CH<sub>3</sub>).

3-Methoxy-4-methylthiophene (**3**) was synthesized using a procedure similar to that reported in reference [14]. 3-bromo-4-methylthiophene (2 g, 11.29 mmol) and CuI (1.29 g, 6.78 mmol) were added to a mixture of 7.5 mL of sodium methoxide (28% in methanol) and NMP (6 mL); then the mixture refluxed for 3 days under N<sub>2</sub> atmosphere. After cooling, the solid was filtrated, and the filtrates were extracted three times with diethyl ether. The organic phase was dried with magnesium sulfate and evaporated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography in silica gel, using hexane as eluent to give **3** as a light yellow oil (1.15 g). Yield: 80%.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm) (Fig. 5): 6.88–6.91 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.23 (d, 1H, H<sup>2</sup>, *J* = 3.0 Hz), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, ppm): 157.17 (1C, C<sup>b</sup>), 129.16 (1C, C<sup>c</sup>), 120.17 (1C, C<sup>d</sup>), 95.77 (1C, C<sup>a</sup>), 57.36 (1C, OCH<sub>3</sub>), 12.74 (1C, CH<sub>3</sub>).

3-Methyl-4-(4-(pyren-1-yl) butoxy) thiophene (**4**) was synthesized using a procedure similar to that reported in the literature [15]. 3-Methoxy-4-methylthiophene (0.071 g, 0.554 mmol) was added to a mixture of 1-pyrenebutanol (0.177 g, 0.645 mmol) and NaHSO<sub>4</sub> (0.01 g, 0.083 mmol) in toluene (30 mL) under argon atmosphere and the mixture was heated at 100 °C until all the produced methanol was removed by distillation. The reaction mixture was cooled to room temperature, washed several times with water, and extracted with diethyl ether. The organic phase was combined and dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography in silica gel using hexane as eluent. The desired product was obtained as a yellow solid (0.143 g). Yield: 70%.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm) (Fig. 6): 7.89–8.30 (m, 9H, Py), 6.84–6.89 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 6.14 (d, 1H, H<sup>2</sup>, *J* = 3.19 Hz), 4.00–4.03 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.41–3.45 (m, 2H, Py–CH<sub>2</sub>), 2.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.03–2.09 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.94–2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm): 156.31 (C<sup>b</sup>, Thioph), 128.96 (C<sup>c</sup>, Thioph), 119.89 (C<sup>d</sup>, Thioph), 96.14 (C<sup>a</sup>, Thioph), 136.70, 131.55, 131.02, 129.95, 129.34, 128.76, 127.62, 127.33, 126.71, 125.91, 125.22, 125.15, 124.97, 124.91, 124.80, 123.47 (C<sub>Py</sub>), 69.79 (OCH<sub>2</sub>), 33.25 (Py–CH<sub>2</sub>), 29.29 (CH<sub>2</sub>), 28.36 (CH<sub>2</sub>), 12.84 (CH<sub>3</sub>–Thioph).

### 2.3.1. Synthesis of homopolymer (HP3)

Poly(3-methyl-4-(4-(pyren-1-yl) butoxy) thiophene) (**HP3**) (Fig. 2) was obtained according to the procedure reported in [13]. A solution of FeCl<sub>3</sub> (0.14 g, 0.864 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (5 mL) was prepared; then, **4** (0.08 g, 0.216 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) was added dropwise under inert atmosphere. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature; then the solution was poured into methanol (200 mL) to precipitate the product. The resulting polythiophene **HP3** was isolated by filtration, washed with methanol, dried, and reduced, washing it several times with an ammonium hydroxide solution (1 M). The polymer was obtained as a yellow solid. Yield: 90%.

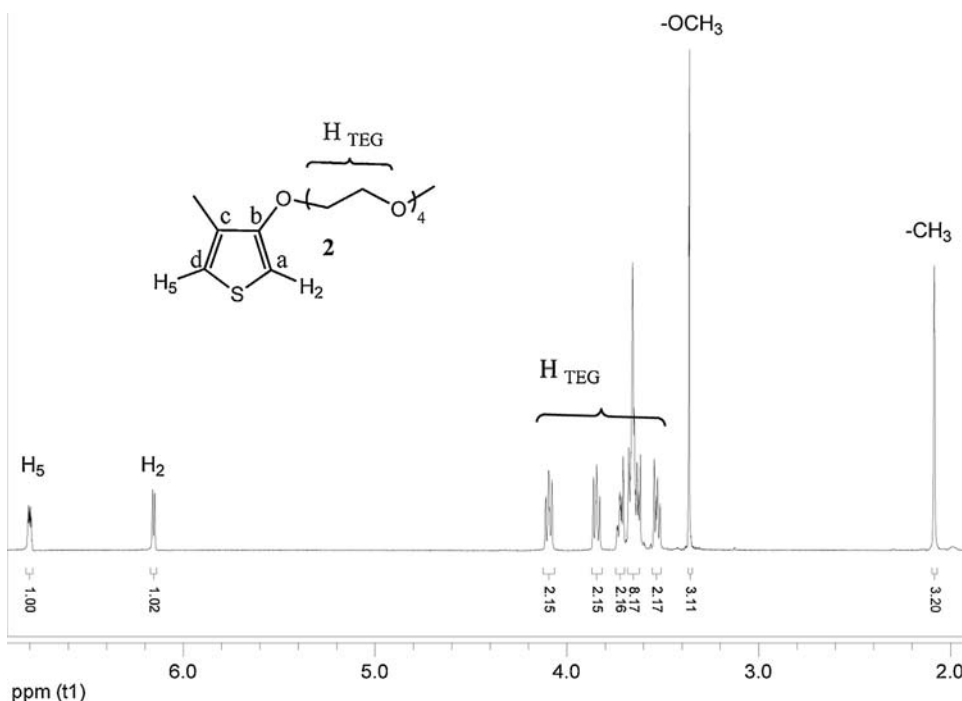


Fig. 4. <sup>1</sup>H NMR spectrum of **2** in CDCl<sub>3</sub> solution.

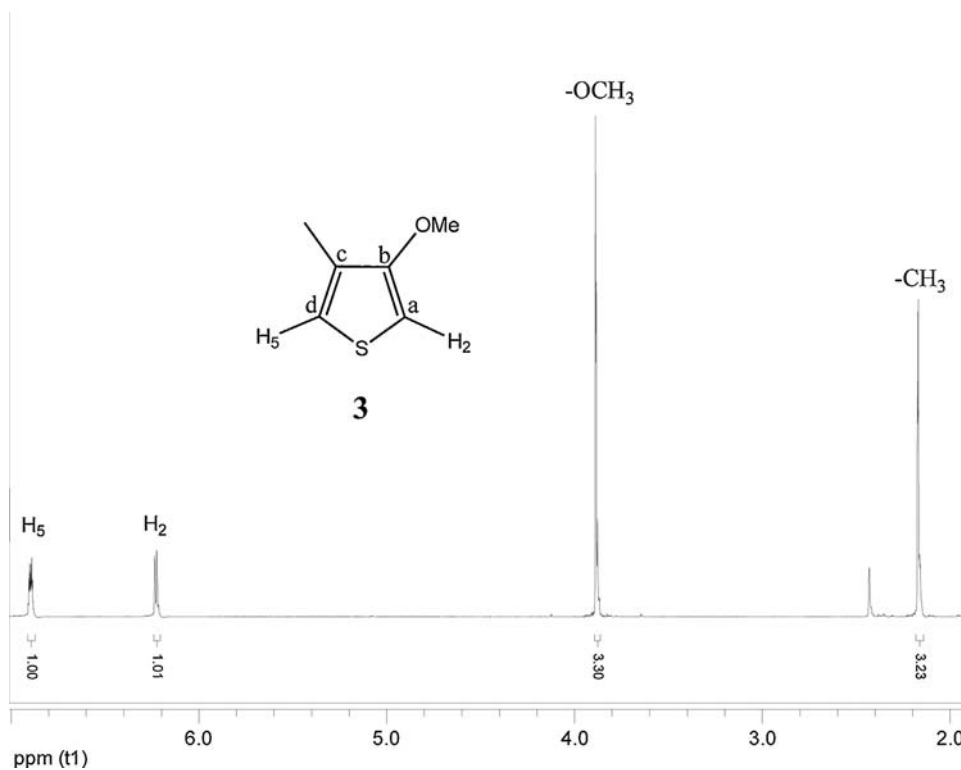


Fig. 5. <sup>1</sup>H NMR spectrum of **3** in CDCl<sub>3</sub> solution

### 2.3.2. Synthesis of copolymer (CPI)

A solution of FeCl<sub>3</sub> (0.17 g, 1.08 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (3 mL) was prepared. Another mixture of **4** (0.02 g, 0.054 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) and **2** (0.065 g, 0.213 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) were added dropwise to the FeCl<sub>3</sub> solution. The reaction mixture was reacted for 24 h at room temperature; then the resulting solution

was poured into methanol (200 mL) in order to precipitate the polymer. The crude product was separated by filtration, washed with methanol, dried and reduced, washing it several times with an ammonium hydroxide solution (1 M). A black copolymer was obtained. Yield: 78%.

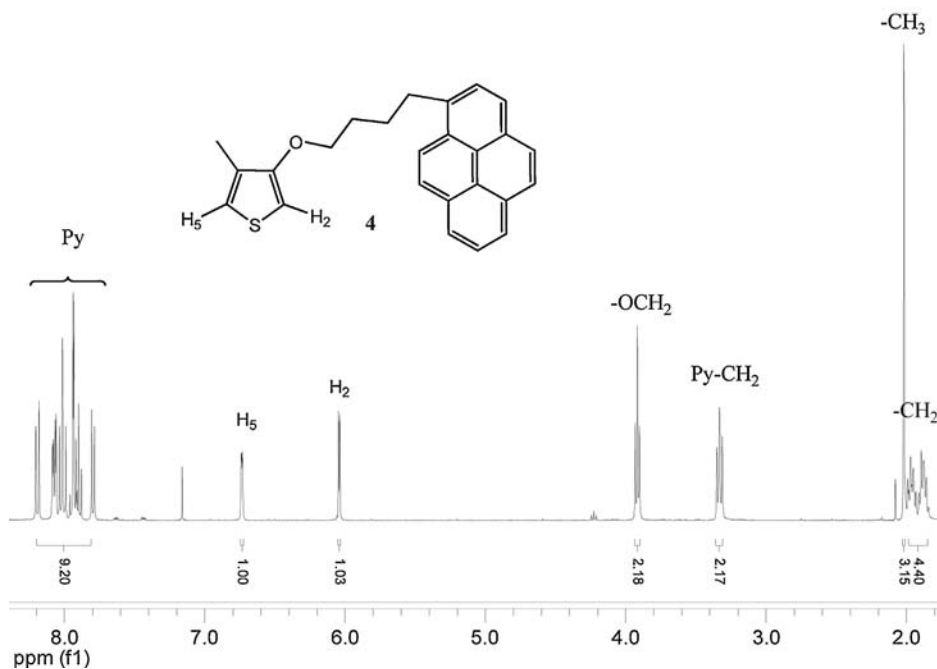


Fig. 6. <sup>1</sup>H NMR spectrum of monomer (**4**) in CDCl<sub>3</sub> solution.



### 2.3.3. Synthesis of copolymer (CP2)

A solution of FeCl<sub>3</sub> (0.19 g, 1.18 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (3 mL) was prepared. Other solutions of **4** (0.01 g, 0.027 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) and **2** (0.082 g, 0.269 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) were added dropwise to the FeCl<sub>3</sub> solution. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. Then it was poured into methanol (200 mL) in order to precipitate the product. The obtained polymer was separated by filtration, washed with methanol, dried, and reduced, washing it several times with an ammonium hydroxide solution (1 M). A black copolymer was obtained. Yield: 80%.

### 2.3.4. Synthesis of copolymer (CP3)

A solution of FeCl<sub>3</sub> (0.225 g, 1.387 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (3 mL) was prepared. Two solutions of **4** (0.0081 g, 0.0218 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) and **2** (0.1 g, 0.328 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) were added dropwise to the FeCl<sub>3</sub> solution. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. Then the solution was poured into methanol (200 mL) in order to precipitate the product. The polymer was separated by filtration, washed with methanol, dried, and reduced, washing it several times with an ammonium hydroxide solution (1 M). A black copolymer was obtained. Yield: 80%.

### 2.3.5. Synthesis of copolymer (CP4)

A solution of FeCl<sub>3</sub> (0.192 g, 1.18 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (3 mL) was prepared. Two solutions of **4** (0.01 g, 0.027 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) and 3-hexylthiophene (0.045 g, 0.27 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) were added dropwise to the FeCl<sub>3</sub> solution. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. Afterwards, the resulting solution was poured into methanol (200 mL) in order to precipitate the polymer. The product was isolated by filtration, washed with methanol, dried, and reduced, washing it several times with an ammonium hydroxide solution (1 M). A black copolymer was obtained. Yield: 70%.

### 2.3.6. Synthesis of copolymer (CP5)

A solution of FeCl<sub>3</sub> (0.56 g, 2.35 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (3 mL) was prepared. Other solutions of **4** (0.02 g, 0.054 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) and 3-decylthiophene (0.121 g, 0.54 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) were added dropwise to the FeCl<sub>3</sub> solution. The reaction mixture was reacted for 24 h at room temperature. Then, the resulting solution was poured into methanol (200 mL) in order to precipitate the polymer. The crude product was separated by filtration, washed with methanol, dried, and reduced, washing it with an ammonium hydroxide solution (1 M). A black copolymer was obtained. Yield: 41%.

### 2.3.7. Synthesis of copolymer (CP6)

A solution of FeCl<sub>3</sub> (0.578 g, 3.5 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (3 mL) was prepared. Two solutions: **4** (0.03 g, 0.081 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL) and 3-dodecylthiophene (0.204 g, 0.81 mmol) dissolved in CHCl<sub>3</sub> (1 mL), were added dropwise to the FeCl<sub>3</sub> solution. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. After that, the solution was poured into methanol (200 mL) in order to precipitate the polymer. The product was separated by filtration, washed with methanol, dried, and reduced with an ammonium hydroxide solution (1 M). A black copolymer was obtained. Yield: 61%.

## 3. Results and discussion

In this work, we report the synthesis and characterization of a new series of polythiophenes: one homopolymer (**HP3**) and six copolymers (**CP1**, **CP2**, **CP3**, **CP4**, **CP5** and **CP6**). The synthesis of the monomers and polymers are illustrated in Figs. 1 and 2, respectively. The new monomers were synthesized from 3-

bromo-4-methyl-thiophene. This compound was reacted with the tetra(ethylene glycol) alkoxide (prepared *in situ* with sodium), using CuI as catalyst and NMP as solvent under inert atmosphere to give the corresponding 3-alkoxythiophene (**1**). This intermediate was reacted with CH<sub>3</sub>I, using KOH as base and DMSO as solvent to afford the desired monomer (**2**). On the other hand, 3-bromo-4-methyl-thiophene was reacted with sodium methoxide using CuI as catalyst and NMP as solvent under inert atmosphere to give the corresponding 3-methoxy-4-methylthiophene (**3**). This intermediate was further reacted with 1-pyrenbutanol and NaHSO<sub>4</sub> using toluene as solvent to yield the desired monomer (**4**).

Compound **4** was polymerized by using FeCl<sub>3</sub> as oxidizing agent and CHCl<sub>3</sub> as solvent to give the corresponding homopolymer **HP3**. On the other hand, co-monomer **2** was also co-polymerized in the presence of **4**, using ratios 2:4 (4:1, 10:1 and 15:1) in order to obtain the corresponding copolymers **CP1**, **CP2**, and **CP3**, respectively. Monomer **4** was also co-polymerized in the presence of 3-hexylthiophene, 3-decylthiophene and 3-dodecylthiophene (ratio 1:10) to give the corresponding copolymers **CP4**, **CP5**, and **CP6**, respectively. Since most of these polymers were fairly or poorly soluble in common organic solvents, they were analyzed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in gel. For that, the polymers were swollen in minimum amount of chloroform in order to get good quality gels.

### 3.1. Characterization of monomers and polymers

The structure of monomer (**4**) was confirmed by FTIR and NMR spectroscopies, whereas the characterization of monomer (**2**) has been previously reported by us [13]. Since not all the polymers resulted to be soluble in organic media, the molecular weights of the soluble ones, **CP5** and **CP6**, were estimated by GPC, giving Mw values of 20,000 g/mol (**CP5**) and 22,000 g/mol (**CP6**), and polydispersities of 1.5 (**CP5**) and 1.8 (**CP6**).

#### 3.1.1. FTIR and NMR spectroscopy

In the FTIR spectra of the polymers, the existence of the alkoxy chains was confirmed by the presence of C–H stretching band at 2865 and 2960 cm<sup>-1</sup> due to –CH<sub>2</sub>– and –CH<sub>3</sub> groups. Ring vibrational modes are also seen at 1570, 1447 and 1348 cm<sup>-1</sup>. The band at 1080 cm<sup>-1</sup> can be assigned to C(ring)–O–C stretching.

The <sup>1</sup>H NMR spectra of monomer (**4**) in CDCl<sub>3</sub> solution is shown in (Fig. 6). As we can see, there is a multiplet at 7.89–8.30 ppm due to the protons of the pyrene unit, followed by a multiplet at 6.84–6.89 assigned to proton H<sup>5</sup> of thiophene ring and a doublet at 6.14 ppm, which is attributed to proton H<sup>2</sup> with J = 3.19 Hz. In addition, a multiplet at 4.00–4.03 ppm arising from the protons of OCH<sub>2</sub>, as well as a multiplet at 3.41–3.45 ppm corresponding to protons of Py-CH<sub>2</sub> can be also observed. The signal related to protons of the methyl group appears at 2.12 ppm, followed by two multiplets at 2.03–2.09 and 1.94–2.01 ppm due to the protons of the CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub> groups.

In the <sup>13</sup>C NMR spectrum of **4** there are four signals due to the thiophene ring at 156.31, 128.96, 119.89 and 96.14 ppm, corresponding to carbons C<sup>b</sup>, C<sup>c</sup>, C<sup>d</sup>, and C<sup>a</sup>, respectively. Moreover, the signals arising from the carbons of pyrene unit (sixteen carbons) appeared in the range between 136.70–123.47 ppm. The signal of OCH<sub>2</sub> appears at 69.79 ppm, as well as a peak at 33.25 ppm corresponding to Py-CH<sub>2</sub>, which is followed by two more signals at 29.29 and 28.36 attributed to the methylene groups CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub> of the aliphatic chain. Finally, we can observe a signal at 12.84 ppm due to the CH<sub>3</sub> group.

In the <sup>1</sup>H NMR spectrum in gel [38] of copolymer **CP1** (swollen in chloroform), we can perceive a low intensity multiplet at 7.65–8.98 ppm corresponding to the pyrene unit present in the

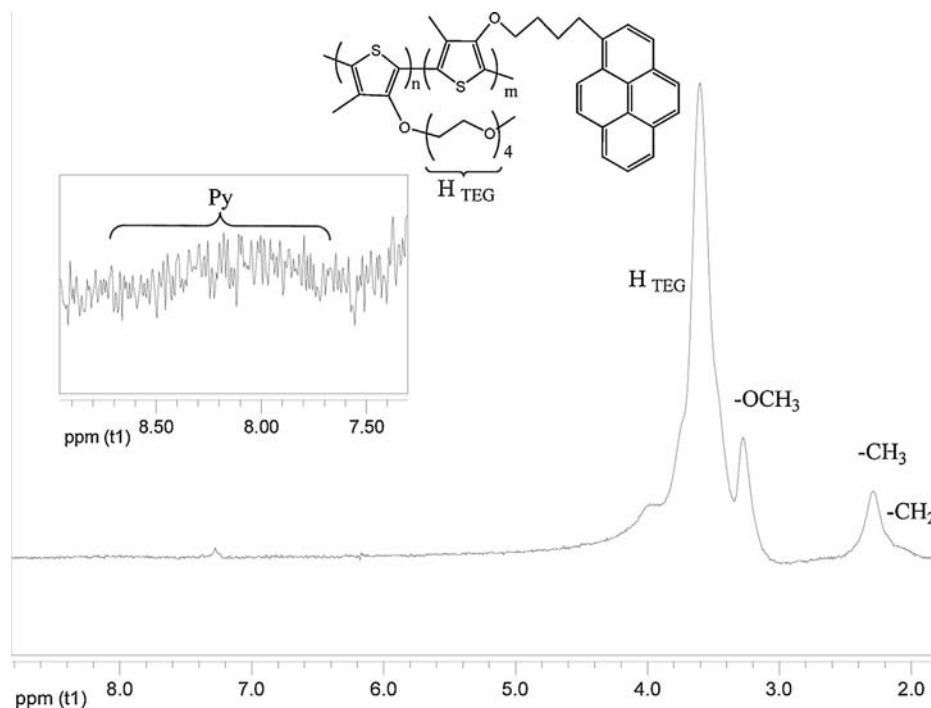


Fig. 7.  $^1\text{H}$  NMR spectrum in gel of **CP2** swollen in  $\text{CDCl}_3$ .

monomer, which is an indication that the copolymerization effectively occurred. The signal at 3.60 ppm and the discrete peak at 3.98 ppm are observed for the  $\alpha$ -methylene protons of the alkoxy group, and similar observations were obtained for copolymer **CP2** (Fig. 7).

### 3.1.2. Thermal properties of the polymers

TGA thermograms of the polymers are shown in Fig. 8. Homopolymer **HP3** shows a good thermal stability with the  $T_{10}$  (10 wt% loss temperature) value of 340 °C, which can be due to a fragmentation of the oligo(ethylene glycol) chain, remaining 36 wt

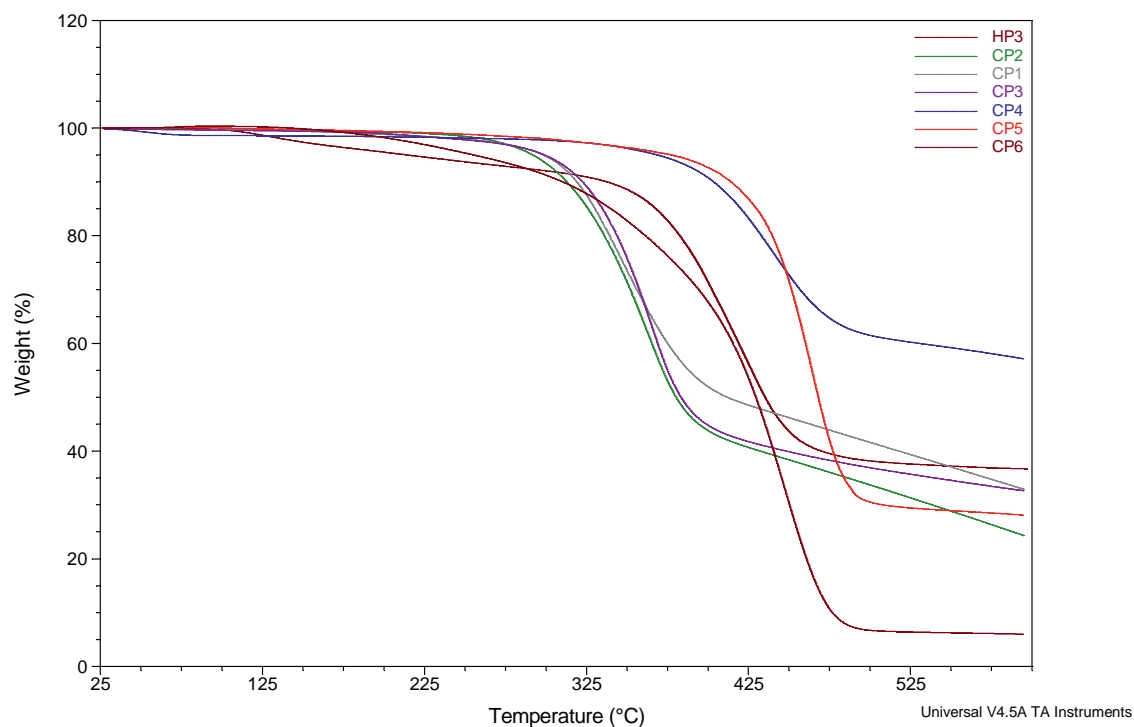


Fig. 8. TGA curves of the polymers **HP3**, **CP1**, **CP2**, **CP3**, **CP4**, **CP5** and **CP6**.

**Table 1**  
Thermal properties of the polymer samples.

Polymer	$T_g$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	Drastic degradation (°C)	Wt% remaining
HP3	23	340	364–455	37
CP1	24	318	311–403	33
CP2	–	312	302–391	25
CP3	22	323	310–400	32
CP4	23	403	387–488	57
CP5	–38	414	417–495	28
CP6	–34	312	330–476	5

% at 600 °C. Glass transition temperature ( $T_g$ ) was measured with a differential scanning calorimeter (MDSC) TA Instruments 2920 on samples of 5–7 mg from –50 to 250 °C with a heating rate of 5 °C/min under  $N_2$  flux of 50 cc/min, a period of 40 s and an amplitude of 0.5 °C.  $T_g$  was assigned at the medium point of transition on the reversing heat flow thermograms. The thermal properties, including the  $T_g$  values of all the polymer samples, are summarized in Table 1.

TGA thermograms the obtained polymers are shown in (Fig. 8). The decomposition profile of the polymers CP4 and CP5 resembles that reported for polythiophene [36] with a higher remaining mass for the former (57 wt%) than for the latter (28 wt%) after heated up to 600 °C, due to the relative high content of thiophene rings in the backbone chain for CP4 (Table 1). CP4 and CP5 showed a drastic degradation above 450 °C with  $T_{10}$  values between 403 and 414 °C, whereas the other copolymers showed to be thermally less stable with  $T_{10}$  values between 312–323 °C, exhibiting degradation beyond 300 °C.

In contrast, the decomposition profile of polymers HP3, CP1, CP2, and CP3 resembles to that of polyethylene and poly(ethylene glycol), [37] which seems to be in agreement with the structures drawn in Fig. 2. It is worth noting that CP6 exhibits a very low remaining mass (5 wt%) and a smooth decomposition profile, which is typical for polyethylene segments, due to the highest alkyl character of this polymer, compared to the others (Table 1).

Regarding the  $T_g$  measurement of the polymers, it is important to mention that such a transition was clearly showed in the reversing heat flow signal of the second run. The  $T_g$  values for all the polymers were very similar among them (from 22 to 24 °C), except those for CP2, CP5, and CP6. Indeed, CP2 did not show any  $T_g$  in the temperature range applied for DSC tests, and appeared to be a crosslinked network, whereas CP5 and CP6 showed a  $T_g$  of –38 and –34 °C, respectively. These last results are due to the influence of the large alkyl chains attached to thiophene rings of these polymers:  $C_9$  and  $C_{11}$ , for CP5 and CP6, respectively.

### 3.1.3. Optical properties of the polymers

Since some of the polymers were poorly soluble, we decided to study the optical properties of those that showed a good solubility in organic media. The optical properties of the monomer (4) and soluble copolymers, CP5 and CP6, were studied by absorption and

**Table 2**  
Optical properties of the monomer 4 and the copolymers.

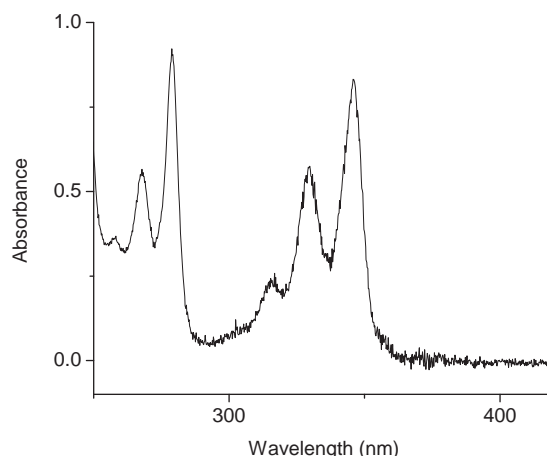
Compound	Absorption $\lambda$ (nm)	Cut off (nm)	Emission $\lambda$ (nm)	Cut off $\lambda$ (nm)
4	345 <sup>a</sup>	360	376–396 <sup>c</sup>	480
CP5	246 <sup>a</sup> , 416 <sup>b</sup>	538	350–450 <sup>c</sup> 570 <sup>d</sup>	–
CP6	242 <sup>a</sup>	470	350–450 <sup>c</sup> 570 <sup>d</sup>	–

<sup>a</sup> absorption band of the pyrene.

<sup>b</sup> absorption band of the polythiophene backbone.

<sup>c</sup> monomer emission.

<sup>d</sup> excimer emission.



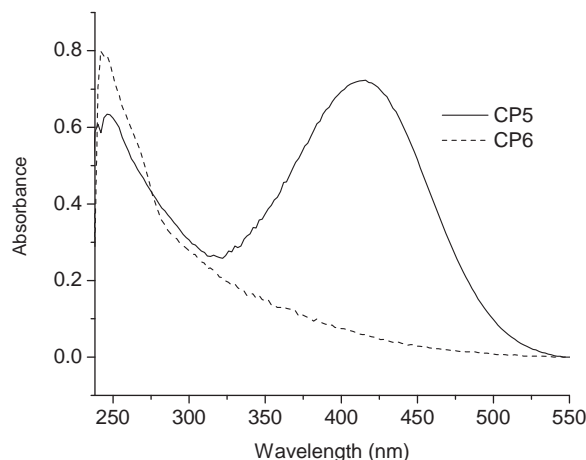
**Fig. 9.** Absorption spectrum of the monomer (4) in  $CHCl_3$  solution.

steady state fluorescence spectroscopy. The results are summarized in Table 2.

The absorption spectrum of the monomer (4) in  $CHCl_3$  solution (Fig. 9) exhibited a well-structured absorption band at  $\lambda = 344$  nm, due to the  $S_0\tilde{O}S_2$  transition of the pyrene units. Since the  $S_0\tilde{O}S_1$  transition band of this chromophore has a very low intensity and appears at 370 nm, for practical purposes monomer (4) was excited at  $\lambda = 344$  nm in order to obtain the emission spectra [27]. This compound has a molar extinction coefficient of  $\epsilon = 40,926 M^{-1} cm^{-1}$  at  $\lambda = 344$  nm, very close to that reported for pyrene in THF solution ( $\epsilon = 45,000$ ).

On the other hand, the absorption spectra of copolymers CP5 and CP6 (Fig. 10) are very different. For instance CP5 exhibited two absorption bands at 246 and 416 nm, due to the thiophene units and the conjugated sequences, respectively. However, CP6 only showed one absorption band at 242 nm followed by a tail that indicates a lower degree of conjugation for this copolymer. This can be attributed to the presence of longer aliphatic chains in CP6, which causes a twist of polythiophene backbone skewing it from planarity. Since the pyrene content is very low with respect to that of thiophene, the  $S_0\tilde{O}S_2$  band ( $\lambda = 345$  nm) is partially hidden by the absorption band of the polythiophene backbone in these copolymers.

The fluorescence spectrum of the monomer (4) is shown in Fig. 11 and exhibits a broad emission band in the range between 360 and 465 nm, which is due to the  $S_1 \rightarrow S_0$  transition of pyrene



**Fig. 10.** Absorption spectra of copolymers CP5 and CP6 in  $CHCl_3$ .

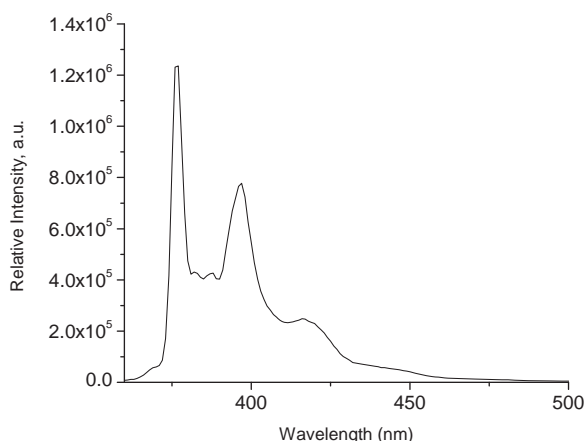


Fig. 11. Emission spectrum of the monomer (4) in  $\text{CHCl}_3$  solution.

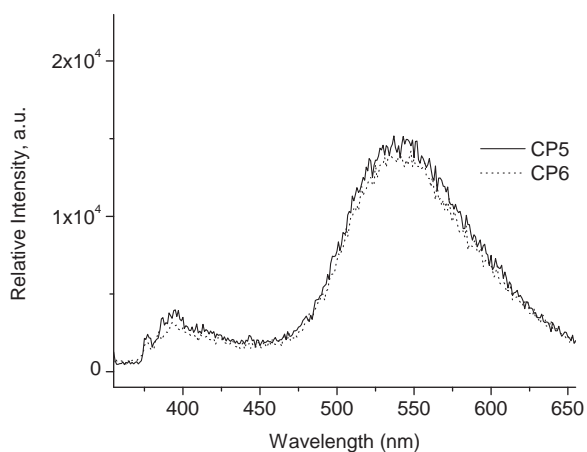


Fig. 12. Emission spectra of copolymers CP5 and CP6 in  $\text{CHCl}_3$  solution.

in the non-associated state, named “monomer emission” this emission is very similar to that of the pyrene molecule according to the literature [27]. For this monomer, practically no excimer emission was observed.

In contrast, when the emission spectra of copolymers CP5 and CP6 (Fig. 12) were recorded, we observed a broad “monomer emission” band at 350–450 nm followed by a very intense excimer emission at 570 nm, which reveals the presence of intramolecular pyrene–pyrene interactions in these copolymers. Although the pyrene content in these copolymers is not very high, the long aliphatic spacers present in the polymer allowed pyrene units to encounter giving rise to the formation of excimers. Since the excimer band is very red-shifted, we can affirm that in these polymers the pyrene units interact in a non parallel way. A similar behavior was observed in other conjugated polymers containing pyrene such as *cis*-poly(1-ethylenepyrene) (*cis*-PEP) [31,32].

#### 4. Conclusions

A new series of polythiophenes bearing pyrene units and well defined oligo(ethylene glycol) spacers were synthesized and characterized. The obtained polymers exhibited a good thermal stability with  $T_{10}$  values between 312 and 414 °C and  $T_g$  values varying from –38 to 24 °C. Only copolymers CP5 and CP6 showed a good solubility in organic media. The absorption spectra of CP5 exhibited absorption two bands at 246 and 416 nm, whereas CP6

showed one absorption band at 242 nm revealing that the former possesses a higher degree of conjugation. The emission spectra of both polymers exhibited a monomer emission at 376–396 nm followed by an intense excimer emission at 570 nm, which reveals the presence of intramolecular pyrene–pyrene interactions in these polymers despite the low pyrene content. This can be due to a twist of the polymer backbone jointly with the effect of the long alkyl spacers.

#### Acknowledgements

We thank Gerardo Cedillo, Miguel Canseco, and Salvador López-Morales for their technical assistance in the characterization of the polymers. We are also grateful to the mexican institutions PAPIIT (Project IN-100513) and CONACYT (Project 128788) for financial support.

#### References

- [1] H.S.O. Chan, S.C. Ng, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1167.
- [2] G. Zotti, R.A. Marin, M.C. Gallazzi, *Chem. Mater. Technol.* 9 (1997) 2945.
- [3] S.H. Hosseini, A. Entezami, *Polym. Adv. Technol.* 12 (2001) 524.
- [4] C. Roux, M. Leclerc, *Macromolecules* 25 (1992) 2141.
- [5] I. Lévesque, M. Leclerc, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2843.
- [6] I. Lévesque, P. Bazinet, J. Roovers, *Macromolecules* 33 (2000) 2952.
- [7] M.J. Marsella, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12214.
- [8] I. Lévesque, M. Leclerc, *Macromolecules* 30 (1997) 4347.
- [9] K. Yoshino, S. Nakajima, M. Onada, R. Sugimoto, *Synth. Met.* 28 (1989) 349.
- [10] L. Kumpumbu-Kalemba, M. Leclerc, *Chem. Commun.* (2000) 1847.
- [11] F. Raymond, N. Di Césare, M. Belletête, G. Durocher, M. Leclerc, *Adv. Mater.* 10 (1998) 599.
- [12] E. Zhou, C. He, Z. Tan, C. Yang, Y. Li, *J. Polym. Sci. Part A* 44 (2006) 4916.
- [13] I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2281.
- [14] F. Tanaka, T. Kawai, S. Kojima, K. Yoshino, *Synth. Met.* 102 (1999) 1358.
- [15] R. Rella, P. Siciliano, F. Quaranta, T. Primo, L. Valli, L. Schenetti, A. Mucci, D. Iarossi, *Sens. Actuators B* 68 (2000) 203.
- [16] R. Rella, P. Siciliano, F. Quaranta, T. Primo, L. Valli, L. Schenetti, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 198–200 (2002) 829.
- [17] T.J. Rivers, T.W. Hudson, C. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 33.
- [18] Z. Mousavi, J. Bobacka, A. Ivaska, *Electroanalysis* 17 (2005) 1609.
- [19] Y. Tang, F. He, M. Yu, F. Feng, L. An, H. Sun, S. Wang, Y. Li, D. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 389.
- [20] P.C. Pandey, S. Upadhyay, G. Singh, R. Prakash, R.C. Srivastava, P.K. Seth, *Electroanalysis* 12 (2000) 517.
- [21] R. Singhal, K. Takashima, K. Kaneto, S.B. Samanta, S. Annapoorni, B.D. Malhotra, *Sens. Actuators B* 86 (2002) 42.
- [22] R. Singhal, A. Chaubey, K. Kaneto, W. Takashima, B.D. Malhotra, *Biotechnol. Bioeng.* 83 (2004) 277.
- [23] M. Béra-Abérem, H.A. Ho, M. Leclerc, *Tetrahedron* 60 (2004) 11169.
- [24] S. Almeida, E. Rivera, J.M. Reyna-Gonzalez, G. Huerta, F. Tapia, M. Aguilar-Martínez, *Synth. Metals* 159 (2009) 1215.
- [25] F. Tapia, J.M. Reyna-Gonzalez, G. Huerta, S. Almeida, E. Rivera, *Polym. Bull.* 64 (2010) 581.
- [26] E. Aguilar-Ortiz, G. Zaragoza-Galán, R. Rein, N. Solladié, M. Aguilar-Martínez, N. Macías-Ruvalcaba, E. Rivera, *Synth. Metals* 162 (2012) 1000.
- [27] F.M. Winnik, *Chem. Rev.* 93 (1993) 587.
- [28] E. Rivera, M. Belletête, X.X. Zhu, G. Durocher, R. Giasson, *Polymer* 43 (2002) 5068.
- [29] E. Rivera, R. Wang, X.X. Zhu, D. Zargarian, R. Giasson, *J. Mol. Catal. A* 204 (2003) 325.
- [30] M. Belletête, E. Rivera, R. Giasson, X.X. Zhu, G. Durocher, *Synth. Metals* 143 (2004) 37.
- [31] E. Rivera, Aguilar-Martínez G. Terán, R.F. Flores, J.A. Bautista-Martínez, *Polymer* 46 (2005) 4789.
- [32] O. Morales-Saavedra, E. Rivera, *Polymer* 47 (2006) 5330.
- [33] G.M. Zaragoza-Galán, J. Fowler, R. Duhamel, N. Rein Solladié, E. Rivera, *Langmuir* 28 (11) (2012) 195.
- [34] G. Zaragoza-Galán, M. Fowler, R. Rein, N. Solladié, J. Duhamel, E. Rivera, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 8280.
- [35] G. Zaragoza-Galán, J. Ortíz-Palacios, B.X. Valderrama, A.A. Camacho-Dávila, Chávez-Flores, V.H. Ramos-Sánchez, E. Rivera, *Molecules* 19 (2014) .
- [36] A. Acharya, R. Mishra, G.S. Roy, *Armenian J. Phys.* 3 (2010) 195.
- [37] J.A. Conesa, A. Marcilla, R. Font, J.A. Caballero, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 36 (1996) 1.
- [38] H.D.H. Stöver, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* 24 (1991) 883.



## Crystal structure of 1-methoxy-pyrene

Eric G. Morales-Espinoza,<sup>a</sup> Ernesto Rivera,<sup>a\*</sup> Reyna Reyes-Martínez,<sup>b</sup> Simón Hernández-Ortega<sup>b</sup> and David Morales-Morales<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510, Mexico, and <sup>b</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510, Mexico. \*Correspondence e-mail: riverage@unam.mx

Received 21 February 2015; accepted 23 February 2015

Edited by H. Stoeckli-Evans, University of Neuchâtel, Switzerland

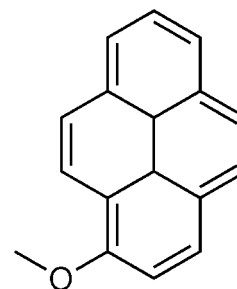
The title compound, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O, crystallized with three independent molecules (*A*, *B* and *C*) in the asymmetric unit. In the crystal, the three independent molecules are linked by  $\pi$ - $\pi$  interactions [centroid-centroid distances = 3.551 (3)–3.977 (2) Å], which lead to the formation of trimers. Between the trimers there are a number of C—H... $\pi$  interactions generating a laminar arrangement parallel to (010). The methoxymethyl group in molecule *A* is disordered over two sets of sites, with an occupancy ratio of 0.56 (9):0.44 (9).

**Keywords:** crystal structure; pyrene; organic photovoltaics;  $\pi$ - $\pi$  interactions; C—H... $\pi$  interactions.

**CCDC reference:** 1050924

### 1. Related literature

For information concerning  $\pi$ -conjugate systems, see: Dössel *et al.* (2012); Kim *et al.* (2008). For the synthesis of the title compound, see: Almeida *et al.* (2009). For details of the structures of pyrene and pyrene derivatives, see: Camerman & Trotter (1965); Gruber *et al.* (2006, 2010).



## 2. Experimental

### 2.1. Crystal data

C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O	$V = 3537.6 (6) \text{ \AA}^3$
$M_r = 232.27$	$Z = 12$
Orthorhombic, $Pca2_1$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 16.4163 (15) \text{ \AA}$	$\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$
$b = 15.8838 (15) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$c = 13.5669 (13) \text{ \AA}$	$0.38 \times 0.35 \times 0.23 \text{ mm}$

### 2.2. Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer	5670 independent reflections
15159 measured reflections	3664 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.103$

### 2.3. Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.058$	22 restraints
$wR(F^2) = 0.170$	H-atom parameters constrained
$S = 1.01$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.19 \text{ e \AA}^{-3}$
5670 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.17 \text{ e \AA}^{-3}$
500 parameters	

**Table 1**

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

*Cg*1, *Cg*2, *Cg*3 and *Cg*4 are the centroids of the C38–C41/C50/C49, C7–C11/C16, C11–C16, and C28–C33 rings, respectively.

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C17—H17C... <i>Cg</i> 1 <sup>1</sup>	0.96	2.93	3.78 (3)	148
C34—H34C... <i>Cg</i> 2 <sup>1</sup>	0.96	2.99	3.770 (7)	140
C19—H19... <i>Cg</i> 3 <sup>1</sup>	0.93	2.99	3.733 (6)	138
C44—H44... <i>Cg</i> 4	0.93	2.64	3.529 (6)	160

Symmetry code: (i)  $-x + \frac{1}{2}, y + 1, z + \frac{1}{2}$

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2012); data reduction: *SAINTE*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2013* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 2006); software used to prepare material for publication: *SHELXL2013* and *DIAMOND*.

### Acknowledgements

The financial support of this research by CONACYT (grant No. CB2010-154732) and PAPIIT (grant Nos. IN201711-3 and IN213214-3) is gratefully acknowledged. We are also grateful

to CONACYT (project 128788) and PAPIIT (project IN100513).

---

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: SU5089).

---

## References

- Almeida, S., Rivera, E., Reyna-González, J. M., Huerta, G., Tapia, F. & Aguilar-Martínez, M. (2009). *Synth. Met.* **159**, 1215–1223.
- Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2012). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Camerman, A. & Trotter, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 636–643.
- Dössel, L. F., Kamm, V., Howard, I. A., Laquai, F., Pisula, W., Feng, X., Li, C., Takase, M., Kudernac, T., De Feyter, S. & Müllen, K. (2012). *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5876–5886.
- Gruber, T., Seichter, W. & Weber, E. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, o2569–o2570.
- Gruber, T., Seichter, W. & Weber, E. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o443.
- Kim, H. M., Lee, Y. O., Lim, C. S., Kim, J. S. & Cho, B. R. (2008). *J. Org. Chem.* **73**, 5127–5130.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2015). E71, o210–o211 [doi:10.1107/S2056989015003783]

## Crystal structure of 1-methoxypyrene

Eric G. Morales-Espinoza, Ernesto Rivera, Reyna Reyes-Martínez, Simón Hernández-Ortega and David Morales-Morales

### S1. Introduction

$\pi$ -conjugated aromatic compounds are promising materials for use in opto-electronic devices, particularly for organic photovoltaics (OPVs). These compounds exhibit both energy and charge transfer, and their absorption and emission wavelengths can be tuned (Dössel *et al.*, 2012). Pyrene derivatives have been extensively studied due to their excellent optical and electronic properties for example, excimer/monomer emission. Moreover, pyrene shows a long fluorescence lifetime which reaches 400 ns in cyclohexane solution (Kim *et al.*, 2008). Due to its susceptibility to aromatic substitution at the 1-, 3-, 6- and 8-positions, pyrene is often functionalized at these positions in order to improve its properties. In this context the title compound, 1-methoxypyrene, appears in the literature as an important intermediate in the synthesis of more elaborate compounds. Thus, in this context we report herein on the synthesis and crystal structure of the title compound.

### S2. Experimental

#### S2.1. Synthesis and crystallization

1-methoxypyrene was synthesized from 1-pyrenol which is synthesized from 1-pyrenecarboxaldehyde that is commercially available (Aldrich). Pyrenol (0.3 g, 1.37 mmol) was added to a solution of KOH (0.23 g, 4.12 mmol) dissolved in DMSO (7 mL). To this solution, methyl iodide (0.25 g, 1.78 mmol) was added and the resulting reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature to produce the desired product (Almeida *et al.*, 2009). Yellow crystals of the title compound were obtained by recrystallization from  $\text{CHCl}_3$ .  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.47 (*d*, ArH, 1H), 8.09 (*m*, ArH, 4H), 7.94 (*m*, ArH, 4H), 7.55 (*d*, ArH, 1H), 4.17 (*s*,  $\text{CH}_3$ , 3H) ppm.

#### S2.2. Refinement

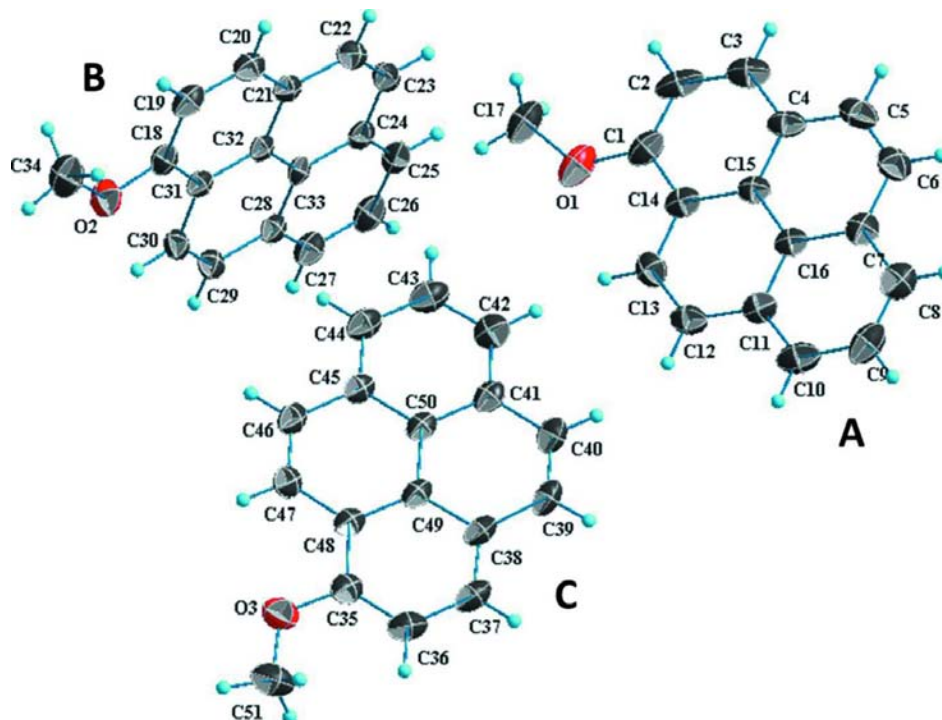
Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. The H atoms were included in calculated positions and treated as riding: C—H = 0.93 - 0.96 Å with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$  for the methyl H atoms and =  $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  for other H atoms. The methoxy methyl group (C17) in molecule A is disordered over two sites with an occupancy ratio of 0.56 (9):0.44 (9).

### S3. Results and discussion

The asymmetric unit of the title compound consist of three independent molecules (A, B and C), as shown in Fig. 1. The pyrene moiety shows bond lengths and angles similar to those observed for free pyrene (Camerman & Trotter, 1965) and other pyrene derivatives (Gruber *et al.*, 2006, 2010).

In the crystal, the three molecules are linked by  $\pi$ - $\pi$  interactions to give a trimeric motif. The distances between centroids of the aromatic rings have values in the range of 3.551 (3) to 3.977 (2) Å. The most significant are those

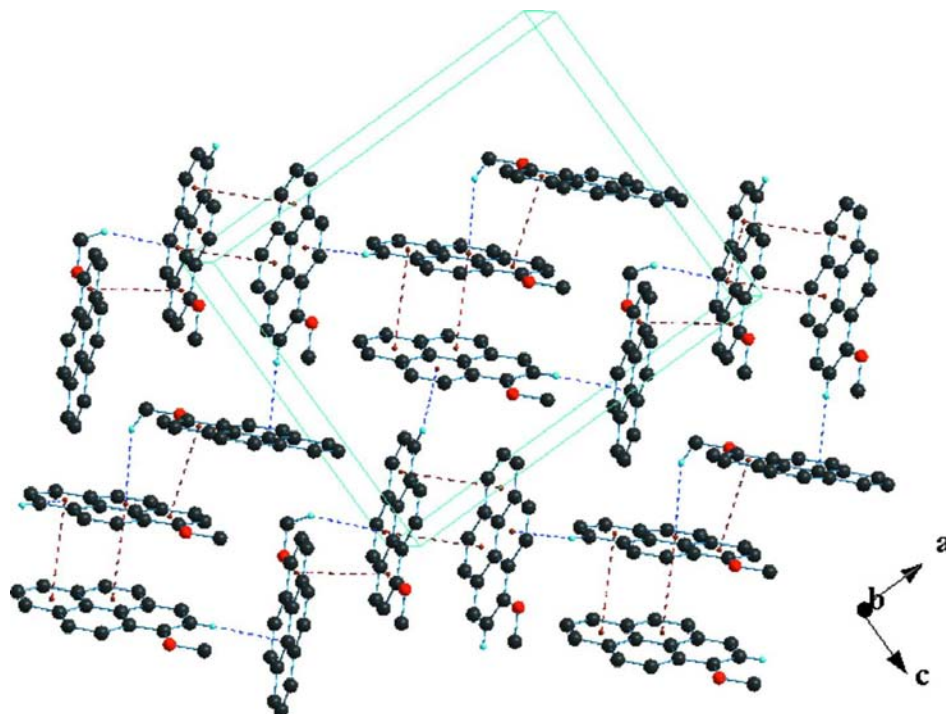
between molecules A and C [ $\text{Cg1}\cdots\text{Cg9}^i = 3.755(3) \text{ \AA}$ , where Cg1 and Cg9 are the centroids of rings C1—C4/C15/C14 and C35—C38/C49/C48, respectively; symmetry code: (i)  $x+1/2, -y+1, z$ ] and molecules B and C [ $\text{Cg6}\cdots\text{Cg12}^{ii} = 3.551(3) \text{ \AA}$ , where Cg6 and Cg12 are the centroids of rings C21—C24/C33/C32 and C45—C50, respectively; symmetry code: (ii)  $-x+1/2, y, z-1/2$ ]. Between the trimmers there are C—H $\cdots$  $\pi$  interactions generating a laminar arrangement parallel to the *ac* plane (Table 1 and Fig. 2).



**Figure 1**

The molecular structure of the title compound, with atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 35% probability level. The minor component of the disordered methyl group of molecule *A* is not shown.



**Figure 2**

A view along the *b* axis of the crystal packing of the title compound, showing the laminar arrangement as a result of the  $\pi$ - $\pi$  and C—H $\cdots$  $\pi$  interactions (dashed lines; see Table 1 for details).

### 1-Methoxypyrene

#### Crystal data

$C_{17}H_{12}O$

$M_r = 232.27$

Orthorhombic,  $Pca2_1$

$a = 16.4163$  (15) Å

$b = 15.8838$  (15) Å

$c = 13.5669$  (13) Å

$V = 3537.6$  (6) Å<sup>3</sup>

$Z = 12$

$F(000) = 1464$

$D_x = 1.308$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 8039 reflections

$\theta = 2.3$ – $25.4^\circ$

$\mu = 0.08$  mm<sup>-1</sup>

$T = 298$  K

Prism, colourless

$0.38 \times 0.35 \times 0.23$  mm

#### Data collection

Bruker APEXII CCD  
diffractometer

$\varphi$  and  $\omega$  scans

15159 measured reflections

5670 independent reflections

3664 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.103$

$\theta_{max} = 25.4^\circ$ ,  $\theta_{min} = 1.3^\circ$

$h = -19 \rightarrow 16$

$k = -19 \rightarrow 17$

$l = -16 \rightarrow 13$

#### Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.058$

$wR(F^2) = 0.170$

$S = 1.00$

5670 reflections

500 parameters

22 restraints

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites  
 H-atom parameters constrained  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0923P)^2]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$\Delta\rho_{\max} = 0.19 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -0.17 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 Extinction correction: *SHELXL2013* (Sheldrick, 2015),  $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\text{Fc}^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$   
 Extinction coefficient: 0.0054 (14)

*Special details*

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
C1	0.2494 (4)	0.3042 (4)	0.8372 (4)	0.0827 (17)	
O1	0.2510 (3)	0.3889 (3)	0.8159 (4)	0.1116 (15)	
C17	0.305 (2)	0.433 (3)	0.749 (2)	0.104 (7)	0.56 (9)
H17A	0.2922	0.4922	0.7495	0.155*	0.56 (9)
H17B	0.2979	0.4116	0.6832	0.155*	0.56 (9)
H17C	0.3604	0.4252	0.7691	0.155*	0.56 (9)
C17A	0.316 (2)	0.400 (4)	0.743 (3)	0.112 (8)	0.44 (9)
H17D	0.3209	0.4580	0.7256	0.168*	0.44 (9)
H17E	0.3035	0.3675	0.6847	0.168*	0.44 (9)
H17F	0.3669	0.3802	0.7699	0.168*	0.44 (9)
C2	0.3000 (4)	0.2432 (6)	0.7968 (5)	0.101 (2)	
H2	0.3398	0.2589	0.7516	0.121*	
C3	0.2923 (4)	0.1605 (5)	0.8224 (5)	0.096 (2)	
H3	0.3259	0.1206	0.7930	0.115*	
C4	0.2357 (3)	0.1354 (4)	0.8909 (4)	0.0745 (15)	
C5	0.2263 (4)	0.0496 (4)	0.9180 (6)	0.093 (2)	
H5	0.2584	0.0087	0.8880	0.111*	
C6	0.1715 (4)	0.0267 (4)	0.9865 (5)	0.0872 (18)	
H6	0.1670	-0.0299	1.0032	0.105*	
C7	0.1209 (3)	0.0855 (4)	1.0339 (4)	0.0716 (15)	
C8	0.0652 (4)	0.0625 (4)	1.1054 (5)	0.0907 (19)	
H8	0.0611	0.0062	1.1237	0.109*	
C9	0.0168 (4)	0.1201 (5)	1.1492 (5)	0.102 (2)	
H9	-0.0197	0.1030	1.1977	0.123*	
C10	0.0206 (3)	0.2037 (5)	1.1234 (4)	0.0937 (19)	
H10	-0.0133	0.2425	1.1543	0.112*	
C11	0.0753 (3)	0.2306 (4)	1.0504 (4)	0.0681 (14)	
C12	0.0818 (4)	0.3160 (4)	1.0210 (4)	0.0802 (16)	
H12	0.0473	0.3557	1.0493	0.096*	
C13	0.1371 (4)	0.3414 (4)	0.9526 (4)	0.0759 (16)	
H13	0.1401	0.3978	0.9346	0.091*	
C14	0.1909 (3)	0.2813 (4)	0.9081 (4)	0.0689 (14)	
C15	0.1841 (3)	0.1954 (3)	0.9347 (4)	0.0603 (13)	

---

C16	0.1270 (3)	0.1717 (3)	1.0065 (3)	0.0611 (13)
O2	0.3921 (2)	0.9290 (2)	0.8083 (3)	0.0832 (11)
C18	0.4051 (3)	0.8500 (3)	0.7719 (4)	0.0615 (13)
C19	0.4681 (3)	0.7987 (4)	0.8002 (4)	0.0679 (15)
H19	0.5064	0.8178	0.8456	0.081*
C20	0.4747 (3)	0.7192 (3)	0.7615 (4)	0.0658 (14)
H20	0.5178	0.6853	0.7817	0.079*
C21	0.4204 (3)	0.6878 (3)	0.6945 (3)	0.0544 (11)
C22	0.4248 (3)	0.6049 (3)	0.6535 (4)	0.0657 (13)
H22	0.4659	0.5688	0.6743	0.079*
C23	0.3714 (3)	0.5778 (3)	0.5861 (4)	0.0671 (14)
H23	0.3763	0.5234	0.5615	0.080*
C24	0.3072 (3)	0.6302 (3)	0.5510 (4)	0.0567 (12)
C25	0.2525 (4)	0.6041 (3)	0.4791 (4)	0.0705 (14)
H25	0.2570	0.5504	0.4523	0.085*
C26	0.1920 (4)	0.6570 (4)	0.4474 (4)	0.0802 (17)
H26	0.1559	0.6387	0.3991	0.096*
C27	0.1837 (3)	0.7364 (4)	0.4857 (4)	0.0717 (14)
H27	0.1424	0.7714	0.4628	0.086*
C28	0.2367 (3)	0.7654 (3)	0.5585 (3)	0.0548 (11)
C29	0.2295 (3)	0.8470 (3)	0.6006 (4)	0.0625 (13)
H29	0.1879	0.8823	0.5793	0.075*
C30	0.2814 (3)	0.8747 (3)	0.6706 (4)	0.0612 (12)
H30	0.2738	0.9276	0.6985	0.073*
C31	0.3481 (3)	0.8234 (3)	0.7022 (3)	0.0493 (11)
C32	0.3559 (3)	0.7414 (3)	0.6626 (3)	0.0468 (10)
C33	0.3002 (3)	0.7124 (3)	0.5909 (3)	0.0469 (11)
C34	0.4481 (4)	0.9611 (4)	0.8794 (5)	0.104 (2)
H34A	0.4307	1.0158	0.9006	0.156*
H34B	0.5013	0.9651	0.8504	0.156*
H34C	0.4501	0.9238	0.9350	0.156*
O3	-0.0805 (3)	0.8861 (3)	1.0803 (3)	0.0949 (13)
C35	-0.0829 (3)	0.8032 (3)	1.0554 (4)	0.0718 (15)
C36	-0.1395 (3)	0.7484 (4)	1.0944 (5)	0.0843 (17)
H36	-0.1787	0.7674	1.1387	0.101*
C37	-0.1370 (3)	0.6642 (4)	1.0665 (5)	0.0856 (18)
H37	-0.1742	0.6270	1.0944	0.103*
C38	-0.0814 (3)	0.6333 (4)	0.9990 (4)	0.0684 (14)
C39	-0.0762 (3)	0.5470 (4)	0.9699 (5)	0.0816 (17)
H39	-0.1114	0.5083	0.9986	0.098*
C40	-0.0228 (4)	0.5201 (4)	0.9033 (5)	0.0830 (17)
H40	-0.0220	0.4634	0.8863	0.100*
C41	0.0339 (3)	0.5768 (4)	0.8569 (4)	0.0691 (15)
C42	0.0902 (4)	0.5515 (4)	0.7864 (4)	0.0825 (16)
H42	0.0914	0.4958	0.7655	0.099*
C43	0.1446 (4)	0.6093 (5)	0.7471 (5)	0.0878 (18)
H43	0.1813	0.5920	0.6990	0.105*
C44	0.1451 (3)	0.6915 (4)	0.7781 (4)	0.0781 (16)

H44	0.1829	0.7289	0.7517	0.094*
C45	0.0903 (3)	0.7196 (3)	0.8481 (4)	0.0610 (13)
C46	0.0894 (3)	0.8047 (3)	0.8818 (4)	0.0716 (15)
H46	0.1278	0.8422	0.8573	0.086*
C47	0.0350 (3)	0.8320 (3)	0.9476 (4)	0.0702 (15)
H47	0.0362	0.8879	0.9678	0.084*
C48	-0.0247 (3)	0.7770 (3)	0.9872 (4)	0.0607 (13)
C49	-0.0249 (3)	0.6913 (3)	0.9580 (3)	0.0594 (13)
C50	0.0328 (3)	0.6629 (3)	0.8874 (3)	0.0564 (12)
C51	-0.1360 (4)	0.9177 (4)	1.1498 (6)	0.113 (2)
H51A	-0.1230	0.9754	1.1642	0.170*
H51B	-0.1327	0.8850	1.2092	0.170*
H51C	-0.1902	0.9144	1.1236	0.170*

*Atomic displacement parameters (Å<sup>2</sup>)*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.070 (4)	0.115 (5)	0.062 (4)	-0.023 (4)	-0.007 (3)	0.007 (3)
O1	0.103 (3)	0.135 (4)	0.097 (3)	-0.037 (3)	0.001 (3)	0.029 (3)
C17	0.095 (11)	0.128 (16)	0.088 (8)	-0.044 (11)	-0.007 (7)	0.025 (11)
C17A	0.115 (13)	0.13 (2)	0.094 (11)	-0.044 (14)	0.002 (7)	0.047 (14)
C2	0.055 (4)	0.185 (8)	0.063 (4)	-0.001 (4)	0.007 (3)	-0.011 (5)
C3	0.077 (4)	0.134 (6)	0.078 (4)	0.017 (4)	0.001 (4)	-0.013 (4)
C4	0.055 (3)	0.102 (5)	0.066 (3)	0.011 (3)	-0.009 (3)	-0.016 (3)
C5	0.077 (4)	0.098 (5)	0.103 (5)	0.030 (4)	-0.019 (4)	-0.024 (4)
C6	0.085 (4)	0.077 (4)	0.099 (5)	0.018 (3)	-0.020 (4)	0.004 (4)
C7	0.065 (3)	0.086 (4)	0.064 (3)	0.000 (3)	-0.023 (3)	0.008 (3)
C8	0.091 (5)	0.106 (5)	0.075 (4)	-0.006 (4)	-0.010 (4)	0.016 (4)
C9	0.098 (5)	0.133 (6)	0.076 (5)	-0.037 (5)	-0.001 (4)	0.027 (5)
C10	0.077 (4)	0.141 (6)	0.063 (4)	0.003 (4)	0.011 (3)	-0.014 (4)
C11	0.064 (3)	0.089 (4)	0.052 (3)	-0.004 (3)	-0.001 (3)	-0.008 (3)
C12	0.078 (4)	0.093 (5)	0.070 (4)	0.010 (3)	0.010 (3)	-0.019 (3)
C13	0.087 (4)	0.071 (4)	0.069 (4)	0.001 (3)	-0.013 (3)	-0.010 (3)
C14	0.058 (3)	0.097 (4)	0.051 (3)	-0.004 (3)	-0.006 (2)	-0.010 (3)
C15	0.052 (3)	0.076 (4)	0.052 (3)	0.006 (2)	-0.011 (2)	-0.005 (3)
C16	0.052 (3)	0.081 (4)	0.050 (3)	0.001 (3)	-0.012 (2)	-0.003 (3)
O2	0.084 (3)	0.078 (3)	0.087 (3)	-0.012 (2)	-0.023 (2)	-0.009 (2)
C18	0.063 (3)	0.067 (3)	0.054 (3)	-0.012 (3)	-0.003 (2)	0.002 (2)
C19	0.057 (3)	0.093 (4)	0.054 (3)	-0.017 (3)	-0.014 (2)	0.015 (3)
C20	0.052 (3)	0.080 (4)	0.065 (3)	0.004 (3)	-0.005 (3)	0.021 (3)
C21	0.049 (3)	0.065 (3)	0.049 (3)	0.001 (2)	0.005 (2)	0.020 (2)
C22	0.067 (3)	0.066 (3)	0.064 (3)	0.011 (3)	0.010 (3)	0.020 (3)
C23	0.079 (3)	0.055 (3)	0.067 (3)	0.002 (3)	0.021 (3)	0.006 (3)
C24	0.060 (3)	0.060 (3)	0.050 (3)	-0.012 (2)	0.015 (2)	0.008 (2)
C25	0.079 (4)	0.070 (4)	0.062 (3)	-0.022 (3)	0.011 (3)	-0.008 (3)
C26	0.078 (4)	0.100 (5)	0.063 (3)	-0.030 (4)	-0.012 (3)	-0.002 (3)
C27	0.066 (3)	0.083 (4)	0.066 (3)	-0.013 (3)	-0.013 (3)	0.012 (3)
C28	0.052 (3)	0.059 (3)	0.054 (3)	-0.008 (2)	-0.007 (2)	0.015 (2)

C29	0.060 (3)	0.053 (3)	0.074 (3)	0.002 (2)	-0.014 (3)	0.013 (2)
C30	0.067 (3)	0.046 (3)	0.070 (3)	0.000 (2)	-0.006 (3)	0.009 (2)
C31	0.048 (2)	0.056 (3)	0.044 (2)	-0.005 (2)	0.000 (2)	0.010 (2)
C32	0.049 (2)	0.049 (3)	0.042 (2)	-0.007 (2)	0.005 (2)	0.015 (2)
C33	0.053 (3)	0.048 (3)	0.039 (2)	-0.012 (2)	0.002 (2)	0.010 (2)
C34	0.108 (5)	0.106 (5)	0.098 (5)	-0.026 (4)	-0.025 (4)	-0.025 (4)
O3	0.095 (3)	0.089 (3)	0.101 (3)	0.021 (2)	0.016 (3)	0.015 (2)
C35	0.067 (3)	0.077 (4)	0.071 (4)	0.008 (3)	-0.005 (3)	0.024 (3)
C36	0.062 (3)	0.117 (5)	0.074 (4)	0.013 (3)	0.007 (3)	0.012 (4)
C37	0.056 (3)	0.116 (5)	0.085 (4)	-0.020 (3)	0.001 (3)	0.019 (4)
C38	0.048 (3)	0.092 (4)	0.065 (3)	-0.014 (3)	-0.004 (3)	0.015 (3)
C39	0.071 (4)	0.087 (4)	0.087 (4)	-0.033 (3)	-0.008 (3)	0.006 (3)
C40	0.078 (4)	0.085 (4)	0.086 (4)	-0.024 (3)	-0.009 (3)	-0.001 (3)
C41	0.059 (3)	0.086 (4)	0.062 (3)	-0.013 (3)	-0.014 (3)	0.009 (3)
C42	0.081 (4)	0.099 (4)	0.067 (4)	-0.007 (3)	-0.010 (3)	-0.008 (3)
C43	0.076 (4)	0.122 (6)	0.065 (4)	-0.003 (4)	0.006 (3)	0.011 (4)
C44	0.069 (4)	0.100 (5)	0.066 (4)	-0.006 (3)	0.003 (3)	0.025 (3)
C45	0.056 (3)	0.075 (4)	0.052 (3)	0.000 (3)	-0.004 (2)	0.026 (3)
C46	0.063 (3)	0.072 (4)	0.080 (4)	-0.004 (3)	-0.001 (3)	0.035 (3)
C47	0.071 (4)	0.062 (3)	0.078 (4)	0.005 (3)	-0.001 (3)	0.032 (3)
C48	0.051 (3)	0.074 (4)	0.056 (3)	0.004 (2)	-0.007 (2)	0.022 (3)
C49	0.046 (3)	0.076 (4)	0.056 (3)	-0.007 (2)	-0.010 (2)	0.021 (2)
C50	0.048 (3)	0.073 (3)	0.049 (3)	-0.003 (2)	-0.014 (2)	0.015 (2)
C51	0.109 (5)	0.120 (5)	0.111 (5)	0.039 (4)	0.014 (5)	0.000 (5)

*Geometric parameters (Å, °)*

C1—O1	1.376 (7)	C24—C33	1.418 (6)
C1—C2	1.390 (9)	C25—C26	1.371 (8)
C1—C14	1.407 (8)	C25—H25	0.9300
O1—C17	1.452 (14)	C26—C27	1.372 (8)
O1—C17A	1.470 (18)	C26—H26	0.9300
C17—H17A	0.9600	C27—C28	1.394 (7)
C17—H17B	0.9600	C27—H27	0.9300
C17—H17C	0.9600	C28—C33	1.410 (6)
C17A—H17D	0.9600	C28—C29	1.421 (6)
C17A—H17E	0.9600	C29—C30	1.350 (7)
C17A—H17F	0.9600	C29—H29	0.9300
C2—C3	1.364 (9)	C30—C31	1.432 (6)
C2—H2	0.9300	C30—H30	0.9300
C3—C4	1.374 (8)	C31—C32	1.414 (6)
C3—H3	0.9300	C32—C33	1.412 (6)
C4—C15	1.406 (7)	C34—H34A	0.9600
C4—C5	1.421 (8)	C34—H34B	0.9600
C5—C6	1.343 (9)	C34—H34C	0.9600
C5—H5	0.9300	O3—C35	1.360 (6)
C6—C7	1.406 (8)	O3—C51	1.405 (8)
C6—H6	0.9300	C35—C36	1.379 (8)

C7—C8	1.382 (8)	C35—C48	1.394 (7)
C7—C16	1.423 (7)	C36—C37	1.391 (8)
C8—C9	1.351 (9)	C36—H36	0.9300
C8—H8	0.9300	C37—C38	1.382 (8)
C9—C10	1.375 (9)	C37—H37	0.9300
C9—H9	0.9300	C38—C49	1.421 (7)
C10—C11	1.403 (8)	C38—C39	1.428 (8)
C10—H10	0.9300	C39—C40	1.330 (8)
C11—C16	1.396 (7)	C39—H39	0.9300
C11—C12	1.418 (8)	C40—C41	1.439 (8)
C12—C13	1.360 (8)	C40—H40	0.9300
C12—H12	0.9300	C41—C42	1.390 (7)
C13—C14	1.434 (7)	C41—C50	1.429 (7)
C13—H13	0.9300	C42—C43	1.386 (8)
C14—C15	1.415 (7)	C42—H42	0.9300
C15—C16	1.403 (7)	C43—C44	1.373 (8)
O2—C18	1.365 (5)	C43—H43	0.9300
O2—C34	1.427 (6)	C44—C45	1.381 (7)
C18—C19	1.373 (7)	C44—H44	0.9300
C18—C31	1.395 (6)	C45—C50	1.409 (6)
C19—C20	1.372 (7)	C45—C46	1.428 (7)
C19—H19	0.9300	C46—C47	1.335 (8)
C20—C21	1.368 (7)	C46—H46	0.9300
C20—H20	0.9300	C47—C48	1.418 (7)
C21—C32	1.427 (6)	C47—H47	0.9300
C21—C22	1.431 (7)	C48—C49	1.418 (7)
C22—C23	1.338 (7)	C49—C50	1.421 (7)
C22—H22	0.9300	C51—H51A	0.9600
C23—C24	1.425 (7)	C51—H51B	0.9600
C23—H23	0.9300	C51—H51C	0.9600
C24—C25	1.389 (7)		
O1—C1—C2	126.0 (6)	C24—C25—H25	119.8
O1—C1—C14	114.2 (6)	C25—C26—C27	121.1 (5)
C2—C1—C14	119.8 (6)	C25—C26—H26	119.4
C1—O1—C17	128 (2)	C27—C26—H26	119.4
C1—O1—C17A	106 (3)	C26—C27—C28	120.7 (5)
O1—C17—H17A	109.5	C26—C27—H27	119.7
O1—C17—H17B	109.5	C28—C27—H27	119.7
H17A—C17—H17B	109.5	C27—C28—C33	119.0 (5)
O1—C17—H17C	109.5	C27—C28—C29	122.3 (5)
H17A—C17—H17C	109.5	C33—C28—C29	118.7 (4)
H17B—C17—H17C	109.5	C30—C29—C28	121.9 (4)
O1—C17A—H17D	109.5	C30—C29—H29	119.0
O1—C17A—H17E	109.5	C28—C29—H29	119.0
H17D—C17A—H17E	109.5	C29—C30—C31	120.5 (4)
O1—C17A—H17F	109.5	C29—C30—H30	119.8
H17D—C17A—H17F	109.5	C31—C30—H30	119.8

H17E—C17A—H17F	109.5	C18—C31—C32	118.5 (4)
C3—C2—C1	121.0 (6)	C18—C31—C30	122.8 (4)
C3—C2—H2	119.5	C32—C31—C30	118.6 (4)
C1—C2—H2	119.5	C33—C32—C31	120.3 (4)
C2—C3—C4	121.0 (6)	C33—C32—C21	119.6 (4)
C2—C3—H3	119.5	C31—C32—C21	120.1 (4)
C4—C3—H3	119.5	C28—C33—C32	119.9 (4)
C3—C4—C15	119.8 (6)	C28—C33—C24	119.4 (4)
C3—C4—C5	121.8 (6)	C32—C33—C24	120.8 (4)
C15—C4—C5	118.4 (6)	O2—C34—H34A	109.5
C6—C5—C4	120.8 (6)	O2—C34—H34B	109.5
C6—C5—H5	119.6	H34A—C34—H34B	109.5
C4—C5—H5	119.6	O2—C34—H34C	109.5
C5—C6—C7	122.2 (6)	H34A—C34—H34C	109.5
C5—C6—H6	118.9	H34B—C34—H34C	109.5
C7—C6—H6	118.9	C35—O3—C51	119.6 (5)
C8—C7—C6	122.4 (6)	O3—C35—C36	122.4 (6)
C8—C7—C16	119.0 (6)	O3—C35—C48	115.7 (5)
C6—C7—C16	118.6 (6)	C36—C35—C48	121.9 (6)
C9—C8—C7	121.3 (6)	C35—C36—C37	118.9 (6)
C9—C8—H8	119.3	C35—C36—H36	120.6
C7—C8—H8	119.3	C37—C36—H36	120.6
C8—C9—C10	121.0 (6)	C38—C37—C36	122.8 (5)
C8—C9—H9	119.5	C38—C37—H37	118.6
C10—C9—H9	119.5	C36—C37—H37	118.6
C9—C10—C11	120.2 (6)	C37—C38—C49	117.4 (5)
C9—C10—H10	119.9	C37—C38—C39	124.2 (5)
C11—C10—H10	119.9	C49—C38—C39	118.4 (5)
C16—C11—C10	119.1 (6)	C40—C39—C38	122.4 (5)
C16—C11—C12	118.3 (5)	C40—C39—H39	118.8
C10—C11—C12	122.5 (6)	C38—C39—H39	118.8
C13—C12—C11	121.7 (5)	C39—C40—C41	121.5 (6)
C13—C12—H12	119.1	C39—C40—H40	119.3
C11—C12—H12	119.1	C41—C40—H40	119.3
C12—C13—C14	120.0 (5)	C42—C41—C50	119.0 (5)
C12—C13—H13	120.0	C42—C41—C40	123.3 (6)
C14—C13—H13	120.0	C50—C41—C40	117.7 (5)
C1—C14—C15	118.5 (5)	C43—C42—C41	120.1 (6)
C1—C14—C13	122.4 (6)	C43—C42—H42	120.0
C15—C14—C13	119.1 (5)	C41—C42—H42	120.0
C16—C15—C4	120.9 (5)	C44—C43—C42	121.1 (6)
C16—C15—C14	119.2 (5)	C44—C43—H43	119.5
C4—C15—C14	119.8 (5)	C42—C43—H43	119.5
C11—C16—C15	121.5 (5)	C43—C44—C45	120.9 (5)
C11—C16—C7	119.4 (5)	C43—C44—H44	119.6
C15—C16—C7	119.1 (5)	C45—C44—H44	119.6
C18—O2—C34	118.1 (4)	C44—C45—C50	119.4 (5)
O2—C18—C19	124.2 (5)	C44—C45—C46	122.2 (5)

O2—C18—C31	114.8 (4)	C50—C45—C46	118.4 (5)
C19—C18—C31	121.0 (5)	C47—C46—C45	122.0 (5)
C20—C19—C18	119.9 (5)	C47—C46—H46	119.0
C20—C19—H19	120.0	C45—C46—H46	119.0
C18—C19—H19	120.0	C46—C47—C48	121.0 (5)
C21—C20—C19	122.6 (5)	C46—C47—H47	119.5
C21—C20—H20	118.7	C48—C47—H47	119.5
C19—C20—H20	118.7	C35—C48—C49	118.1 (5)
C20—C21—C32	117.9 (4)	C35—C48—C47	122.7 (5)
C20—C21—C22	124.1 (5)	C49—C48—C47	119.2 (5)
C32—C21—C22	118.0 (4)	C48—C49—C50	119.4 (4)
C23—C22—C21	121.9 (5)	C48—C49—C38	121.0 (5)
C23—C22—H22	119.1	C50—C49—C38	119.6 (5)
C21—C22—H22	119.1	C45—C50—C49	120.0 (5)
C22—C23—C24	121.7 (5)	C45—C50—C41	119.5 (5)
C22—C23—H23	119.2	C49—C50—C41	120.5 (4)
C24—C23—H23	119.2	O3—C51—H51A	109.5
C25—C24—C33	119.4 (5)	O3—C51—H51B	109.5
C25—C24—C23	122.5 (5)	H51A—C51—H51B	109.5
C33—C24—C23	118.1 (4)	O3—C51—H51C	109.5
C26—C25—C24	120.4 (5)	H51A—C51—H51C	109.5
C26—C25—H25	119.8	H51B—C51—H51C	109.5
C2—C1—O1—C17	-1 (2)	O2—C18—C31—C30	0.3 (6)
C14—C1—O1—C17	178.2 (19)	C19—C18—C31—C30	180.0 (4)
C2—C1—O1—C17A	0 (2)	C29—C30—C31—C18	177.9 (4)
C14—C1—O1—C17A	179 (2)	C29—C30—C31—C32	-3.4 (7)
O1—C1—C2—C3	-179.1 (6)	C18—C31—C32—C33	-179.2 (4)
C14—C1—C2—C3	2.1 (9)	C30—C31—C32—C33	2.0 (6)
C1—C2—C3—C4	-1.8 (10)	C18—C31—C32—C21	0.4 (6)
C2—C3—C4—C15	0.8 (9)	C30—C31—C32—C21	-178.3 (4)
C2—C3—C4—C5	179.5 (6)	C20—C21—C32—C33	177.9 (4)
C3—C4—C5—C6	178.8 (6)	C22—C21—C32—C33	-1.4 (6)
C15—C4—C5—C6	-2.5 (8)	C20—C21—C32—C31	-1.8 (6)
C4—C5—C6—C7	0.5 (9)	C22—C21—C32—C31	178.9 (4)
C5—C6—C7—C8	-179.1 (5)	C27—C28—C33—C32	178.2 (4)
C5—C6—C7—C16	1.3 (8)	C29—C28—C33—C32	-1.2 (6)
C6—C7—C8—C9	-179.5 (6)	C27—C28—C33—C24	-1.8 (6)
C16—C7—C8—C9	0.2 (8)	C29—C28—C33—C24	178.8 (4)
C7—C8—C9—C10	0.7 (10)	C31—C32—C33—C28	0.2 (6)
C8—C9—C10—C11	0.0 (9)	C21—C32—C33—C28	-179.4 (4)
C9—C10—C11—C16	-1.6 (8)	C31—C32—C33—C24	-179.8 (4)
C9—C10—C11—C12	-179.9 (6)	C21—C32—C33—C24	0.6 (6)
C16—C11—C12—C13	-0.6 (8)	C25—C24—C33—C28	1.4 (6)
C10—C11—C12—C13	177.7 (5)	C23—C24—C33—C28	-179.3 (4)
C11—C12—C13—C14	0.0 (8)	C25—C24—C33—C32	-178.6 (4)
O1—C1—C14—C15	179.7 (4)	C23—C24—C33—C32	0.7 (6)
C2—C1—C14—C15	-1.4 (8)	C51—O3—C35—C36	1.5 (8)



---

O1—C1—C14—C13	1.0 (7)	C51—O3—C35—C48	-178.9 (5)
C2—C1—C14—C13	179.8 (5)	O3—C35—C36—C37	-178.8 (5)
C12—C13—C14—C1	-179.8 (5)	C48—C35—C36—C37	1.5 (8)
C12—C13—C14—C15	1.5 (7)	C35—C36—C37—C38	-1.8 (9)
C3—C4—C15—C16	-178.6 (5)	C36—C37—C38—C49	0.4 (8)
C5—C4—C15—C16	2.7 (7)	C36—C37—C38—C39	178.9 (6)
C3—C4—C15—C14	-0.1 (7)	C37—C38—C39—C40	178.7 (5)
C5—C4—C15—C14	-178.9 (5)	C49—C38—C39—C40	-2.8 (8)
C1—C14—C15—C16	178.9 (4)	C38—C39—C40—C41	0.6 (8)
C13—C14—C15—C16	-2.3 (7)	C39—C40—C41—C42	-179.4 (5)
C1—C14—C15—C4	0.5 (7)	C39—C40—C41—C50	2.2 (8)
C13—C14—C15—C4	179.2 (4)	C50—C41—C42—C43	0.4 (7)
C10—C11—C16—C15	-178.6 (4)	C40—C41—C42—C43	-178.0 (5)
C12—C11—C16—C15	-0.2 (7)	C41—C42—C43—C44	1.3 (8)
C10—C11—C16—C7	2.4 (7)	C42—C43—C44—C45	-1.3 (9)
C12—C11—C16—C7	-179.2 (5)	C43—C44—C45—C50	-0.5 (8)
C4—C15—C16—C11	-179.9 (5)	C43—C44—C45—C46	179.9 (5)
C14—C15—C16—C11	1.7 (7)	C44—C45—C46—C47	178.3 (5)
C4—C15—C16—C7	-0.9 (7)	C50—C45—C46—C47	-1.3 (7)
C14—C15—C16—C7	-179.4 (4)	C45—C46—C47—C48	0.1 (8)
C8—C7—C16—C11	-1.8 (7)	O3—C35—C48—C49	-179.5 (4)
C6—C7—C16—C11	177.9 (5)	C36—C35—C48—C49	0.1 (7)
C8—C7—C16—C15	179.3 (4)	O3—C35—C48—C47	1.6 (7)
C6—C7—C16—C15	-1.1 (7)	C36—C35—C48—C47	-178.8 (5)
C34—O2—C18—C19	0.9 (7)	C46—C47—C48—C35	-179.5 (5)
C34—O2—C18—C31	-179.5 (4)	C46—C47—C48—C49	1.6 (7)
O2—C18—C19—C20	178.1 (5)	C35—C48—C49—C50	178.9 (4)
C31—C18—C19—C20	-1.6 (7)	C47—C48—C49—C50	-2.1 (6)
C18—C19—C20—C21	0.1 (8)	C35—C48—C49—C38	-1.6 (7)
C19—C20—C21—C32	1.5 (7)	C47—C48—C49—C38	177.3 (4)
C19—C20—C21—C22	-179.2 (5)	C37—C38—C49—C48	1.3 (7)
C20—C21—C22—C23	-178.2 (4)	C39—C38—C49—C48	-177.3 (4)
C32—C21—C22—C23	1.1 (7)	C37—C38—C49—C50	-179.2 (4)
C21—C22—C23—C24	0.2 (7)	C39—C38—C49—C50	2.2 (7)
C22—C23—C24—C25	178.2 (4)	C44—C45—C50—C49	-178.8 (4)
C22—C23—C24—C33	-1.1 (7)	C46—C45—C50—C49	0.8 (6)
C33—C24—C25—C26	-0.4 (7)	C44—C45—C50—C41	2.1 (6)
C23—C24—C25—C26	-179.7 (5)	C46—C45—C50—C41	-178.3 (4)
C24—C25—C26—C27	-0.1 (8)	C48—C49—C50—C45	0.9 (6)
C25—C26—C27—C28	-0.3 (8)	C38—C49—C50—C45	-178.5 (4)
C26—C27—C28—C33	1.3 (7)	C48—C49—C50—C41	179.9 (4)
C26—C27—C28—C29	-179.4 (5)	C38—C49—C50—C41	0.5 (6)
C27—C28—C29—C30	-179.5 (4)	C42—C41—C50—C45	-2.1 (7)
C33—C28—C29—C30	-0.2 (7)	C40—C41—C50—C45	176.4 (4)
C28—C29—C30—C31	2.5 (7)	C42—C41—C50—C49	178.9 (4)
O2—C18—C31—C32	-178.4 (4)	C40—C41—C50—C49	-2.6 (7)
C19—C18—C31—C32	1.2 (7)		

---

*Hydrogen-bond geometry (Å, °)*

Cg1, Cg2, Cg3 and Cg4 are the centroids of the C38–C41/C50/C49, C7–C11/C16, C11–C16, and C28–C33 rings, respectively.

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
C17—H17C···Cg1 <sup>i</sup>	0.96	2.93	3.78 (3)	148
C34—H34C···Cg2 <sup>i</sup>	0.96	2.99	3.770 (7)	140
C19—H19···Cg3 <sup>i</sup>	0.93	2.99	3.733 (6)	138
C44—H44···Cg4	0.93	2.64	3.529 (6)	160

Symmetry code: (i)  $-x+1/2, y+1, z+1/2$ .