



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE FENILMETANAMINAS
p-SUSTITUÍDAS FLUORESCENTES Y SU
EVALUACIÓN EN LA FORMACIÓN DE
PEROVSKITAS HÍBRIDAS BIDIMENSIONALES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

JULIO ANDRÉS MORÁN MUÑOZ



CIUDAD DE MÉXICO

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. José Gustavo Ávila Zárraga

VOCAL: Dra. Irma Cruz Gavilán García

SECRETARIO: Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

1er. SUPLENTE: Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés

2do. SUPLENTE: Dr. Daniel Méndez Iturbide

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 1-6 del edificio A del Instituto de Química de la UNAM y en el laboratorio L-E-008 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Diego Solís Ibarra

SUSTENTANTE:

Julio Andrés Morán Muñoz

Agradecimientos

A PAPIIT-UNAM por la beca otorgada para la elaboración de esta tesis dentro del proyecto IA201117 "***Diseño y síntesis de compuestos orgánicos y organometálicos cristalinos: caracterización estructural, estudio de su dinámica interna y evaluación de sus propiedades emisivas***".

El trabajo realizado en el IIM-UNAM fue apoyado por el proyecto CONACYT: FC-2015/2-829.

A la Universidad y a la Facultad de Química por su labor académica y cultural y por todo lo que me ofrecieron a lo largo de mis estudios.

Al Instituto de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales por los equipos y la infraestructura brindada para la realización de este proyecto, así como a sus técnicos académicos.

Índice

Abreviaturas y acrónimos	v
Lista de Figuras	vii
Lista de esquemas	xi
Lista de Tablas	xi
Resumen	1
Antecedentes	2
Materiales n-dimensionales	3
Materiales bidimensionales (2D)	5
Materiales híbridos	6
Perovskitas	7
Perovskitas de halogenuros	8
Perovskitas híbridas	9
Perovskitas híbridas bidimensionales	12
Hipótesis y Objetivos	16
Resultados y Discusión	19
Síntesis y caracterización en disolución de los ligantes orgánicos	21
Síntesis de perovskitas híbridas y su caracterización en estado sólido	32
Conclusiones	47
Sección Experimental	50
Reactivos e Instrumentación	51
Procedimientos	53

Apéndices.....	66
Apéndice A: Resonancia Magnética Nuclear ^1H y ^{13}C	67
Apéndice B: Fluorescencia	72
Apéndice C: Acoplamiento cruzado de Sonogashira	75
Referencias.....	77

Abreviaturas y acrónimos

°	Grado
° C	Grado Celsius
Å	Ångstrom ($1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$)
ACN	Acetonitrilo
AcOEt	Acetato de Etilo
u.a.	Unidades Arbitrarias
br	Señal ancha (broad)
CC	Cromatografía en Columna
CCF	Cromatografía en Capa Fina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
cm ⁻¹	Número de onda
δ	Desplazamiento químico
DART	Análisis Directo en Tiempo Real
DCM	Diclorometano
DIPA	Diisopropilamina
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
EMAR	Espectrometría de Masas de Alta Resolución
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
g	Gramo
λ	Longitud de onda

\bar{M}	Masa molar (g/mol)
M	Concentración molar (mol/L)
m	Señal multiplete
MeOH	Metanol
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Relación masa-carga
nm	Nanómetro (1 nm = 1×10^{-9} m)
P.L.	Fotoluminiscencia
ppm	Partes por millón
PXRD	Difracción de Rayos X de Polvos
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal singulete
TEA	Trietilamina
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano

Lista de Figuras

Figura 1: Comparación esquemática entre materiales $k=0, 1, 2$	3
Figura 2: Celda unitaria de una perovskita $BaTiO_3$ y catión B al centro del octaedro inscrito en la celda.....	7
Figura 3: Catión A en la cavidad cuboctaédrica de una estructura ABX_3 . Ba^{2+} en una perovskita $BaTiO_3$	7
Figura 4: Emisión bajo luz UV de nanopartículas de compuestos $CsPb(XY)_3$	8
Figura 5: Perovskita híbrida $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$)	10
Figura 6: Publicaciones anuales sobre Perovskitas Híbridas.....	11
Figura 7: Representación de las estructuras A_2BX_4 y ABX_4 a) $(ByA)_2PbBr_4$ ($ByA=3$ -butinilamonio) b) $(HdA)PbI_4$ ($HdA= 1,6$ -hexilendiamina).....	12
Figura 8: Efecto del aumento del área transversal del fragmento orgánico en la capa inorgánica. a) $(NEA)_2PbBr_4$ ($NEA=2$ -naftiletilamina) b) $(cHA)_2PbI_4$ ($cHA=ciclohexilamina$)	13
Figura 9: [2, 2':5', 2'':5'', 2'''- Tetratiofen]-5, 5'''-dietanamina ($QT(EA)_2$) y perovskita 2D [$H_2QT(EA_2)$] $PbBr_4$ (izq.). LED amarillo con la perovskita como luminóforo (der.)	14
Figura 10: Espectro de RMN- 1H de trimetil(feniletinil)silano (1) [300 MHz, $CDCl_3$]	22
Figura 11: Espectro de RMN- 1H de etinilbenceno (2) [300 MHz, $CDCl_3$]	23
Figura 12: Espectro de RMN- 1H de 2-(4-bromobencil)-isoindol-1,3-diona (3) [400 MHz, $CDCl_3$]	24
Figura 13: Espectro de RMN- ^{13}C de 2-(4-(feniletinil)bencil)isoindol-1,3-diona (4) [100 MHz, $CDCl_3$]	26

Figura 14: Espectro de RMN- ¹ H del clorhidrato de (4-(feniletinil)fenil)metanamina (6) [300 MHz, DMSO-d ₆]	27
Figura 15: Fotoluminiscencia del compuesto 6.	28
Figura 16: Suspensión de [AH] ₂ PbCl ₄ en tolueno-DMF a) bajo luz natural y b) bajo luz UV de onda larga $\lambda=325$ nm. c) Sólido seco sobre láminas de silicio y de vidrio, emisión bajo luz UV de onda larga $\lambda=325$ nm.....	33
Figura 17: Difractogramas de polvos para el clorhidrato 6 y los productos 10a y 10b.....	33
Figura 18: a) Cálculo de distancia interplanar mediante la Ley de Bragg b) propuesta esquemática para el complejo [AH] ₂ PbCl ₄	34
Figura 19: Experimento UV-vis sobre película de la perovskita 10 y gráfico de Tauc con extrapolación de la región lineal para obtención de E _g	35
Figura 20: Emisión normalizada del compuesto 6 (azul) y de la perovskita 10 (rojo).	36
Figura 21: Análisis térmico del clorhidrato de 4-(feniletinil)fenilmetanamonio (6).	37
Figura 22: a) Análisis térmico de la perovskita (10) b) cálculo de porcentaje de masa del componente inorgánico.	38
Figura 23: Experimentos XRD-P del complejo [AH] ₂ PbBr ₄ . Azul: Sólido filtrado, café: sólido tras 16 h a 80 °C.....	40
Figura 24: Comparación de los experimentos de PXRD. Azul: Clorhidrato 6; rojo: complejo 10; amarillo: complejo 12	41
Figura 25: Experimento UV-vis sobre película de la perovskita 12 y gráfico de Tauc sobre la región de las primeras transiciones electrónicas, extrapolación de la región lineal para obtención de E _g	42

Figura 26: Espectros de emisión de las perovskitas basadas en cobre y plomo. (Arriba) Comparación de intensidad (abajo) comparación normalizada de longitud de onda emitida.....	43
Figura 27: Análisis térmico de la perovskita (12).....	44
Figura 28: Cristales del compuesto 6.....	45
Figura 29: Cristales del complejo 10.....	45
Figura 30: Cristales del complejo 12.....	46
Figura 31: Espectro de RMN- ¹³ C de trimetil(feniletinil)silano (1) [75 MHz, CDCl ₃].....	67
Figura 32: Espectro de RMN- ¹³ C de etinilbenceno (2) [75 MHz, CDCl ₃]	67
Figura 33: Espectro de RMN- ¹³ C de 2-(4-bromobencil)-isoindol-1,3-diona (3) [100 MHz, CDCl ₃]	68
Figura 34: Espectro de RMN- ¹ H de 2-(4-(feniletinil)bencil)isoindol-1,3-diona (4) [400 MHz, CDCl ₃]	68
Figura 35: Espectro de RMN- ¹ H del clorhidrato de (4(feniletinil)fenil)metanamina (6) [400 MHz, Metanol-d ₄]	69
Figura 36: Espectro de RMN- ¹³ C del clorhidrato de (4-(feniletinil)fenil)metanamina (6) [100 MHz, Metanol-d ₄]	69
Figura 37: Espectro de RMN- ¹ H de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (7) [300 MHz, CDCl ₃].....	70
Figura 38: Espectro de RMN- ¹³ C de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (7) [75 MHz, CDCl ₃].....	70
Figura 39: Espectro de RMN- ¹ H del homoacoplamiento de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (9) [300 MHz, CDCl ₃].....	71

Figura 40: Espectro de RMN- ¹³ C del homoacoplamiento de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (9) [75 MHz, CDCl ₃].....	71
Figura 41: Diagrama de Jablonski	73

Lista de esquemas

Esquema 1: Compuestos propuestos y su análisis retrosintético.....	20
Esquema 2: Síntesis de trimetil(feniletinil)silano (1)	21
Esquema 3: Síntesis de etinilbenceno (2)	22
Esquema 4: Síntesis de 2-(4-bromobencil)-isoindol-1,3-diona (3)	23
Esquema 5: Síntesis de 2-(4-(feniletinil)bencil)isoindol-1,3-diona (4)	25
Esquema 6: Síntesis del clorhidrato de (4-(feniletinil)fenil)metanamina (6).....	26
Esquema 7: Síntesis de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (7)	29
Esquema 8: Síntesis de 2-(4-((perfluorofenil)etinil)bencil)-isoindol-1,3-diona (8)	30
Esquema 9: Homoacoplamiento tipo Glaser con el compuesto 7.....	30
Esquema 10: Dos métodos para la síntesis de cloruro de bis-(4-(feniletinil)metanamonio) de plomo (II) $[AH]_2PbCl_4$	32
Esquema 11: Síntesis de bromuro de bis-(4-(feniletinil)metanamonio) de plomo (II) $[AH]_2PbBr_4$	39
Esquema 12: Síntesis de Cloruro de bis-(4-(feniletinil)metanamonio) de cobre (II) $[AH]_2CuCl_4$	40
Esquema 13: Acoplamiento cruzado de Sonogashira. $R^1 =$ Arilo, alquenilo, heteroarilo; $X =$ Cl, Br, I, OTf; $R^2 =$ H, alquilo, arilo, alquenilo, trialquilsilano.	75
Esquema 14: Mecanismo de reacción del acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira.....	76

Lista de Tablas

Tabla 1: Alótropos nanoestructurados n-dimensionales del carbono.	4
--	---

Resumen

La introducción de nuevos materiales en tecnologías establecidas suele conllevar a la mejora en eficiencia y costo de éstas.^[1] En los últimos 20 años, las perovskitas híbridas tridimensionales (3D) han sido materiales prometedores con propiedades de luminiscencia, fotovoltaicas, magnéticas, etc.^[2,3] Sin embargo, estos materiales presentan bajas estabildades y sensibilidad al ambiente,^[4] por lo que recientemente se ha propuesto la construcción de híbridos de menor dimensionalidad, mejorando notablemente su estabilidad y dando lugar a nuevas propiedades o modificaciones de éstas. Este cambio es inducido mediante la introducción de fragmentos que generan perovskitas híbridas adimensionales, unidimensionales y bidimensionales.

Los materiales bidimensionales forman parte de un área de la ciencia de materiales por las capacidades electrónicas, ópticas, emisivas, absortivas, mecánicas y sintéticas, y que por su estructura, se podrían utilizar para dispositivos semiconductores, luminiscentes, piezoeléctricos o fotovoltaicos delgados, transparentes y flexibles.^[5] En el caso de celdas solares, han llegado a presentar eficiencias de conversión energética (ECE) de hasta 23.2%, valores notablemente superiores a muchos otros materiales, a pesar del corto tiempo en que se han investigado.^[2]

En este proyecto se exploraron rutas sintéticas mediante las cuales se obtuvieron ligantes orgánicos fluorescentes que se pudiesen integrar a estructuras tipo perovskita de baja dimensionalidad. Posteriormente se estudió el cambio en su comportamiento de fluorescencia al ser introducidos en este tipo de estructuras con sales de plomo y cobre, así como las diferencias estructurales, de estabilidad térmica y de luminiscencia de los híbridos resultantes.

Antecedentes

Materiales n -dimensionales

Los materiales nanoestructurados (MNE) son una rama de estudio de la nanotecnología. Desde 1995 se ha intentado clasificar estos materiales nanoestructurados y nanoestructuras de acuerdo con la dirección en que se propaga la estructura de un material,^[6] pero el rápido avance en su investigación y nuevas propuestas han establecido la necesidad de mejorar estas clasificaciones, por lo que en 2007 Pokropivny y Skorokhod separaron las nanoestructuras (caracterizadas por su forma) de los MNE (caracterizados por su tamaño y composición), pudiendo clasificar todo material nanoestructurado con la nomenclatura $kDlmn$ ($k=0,1,2,3$) (Figura 1), con subcategorías dependientes de la dimensionalidad de sus componentes (l,m,n)^[7]

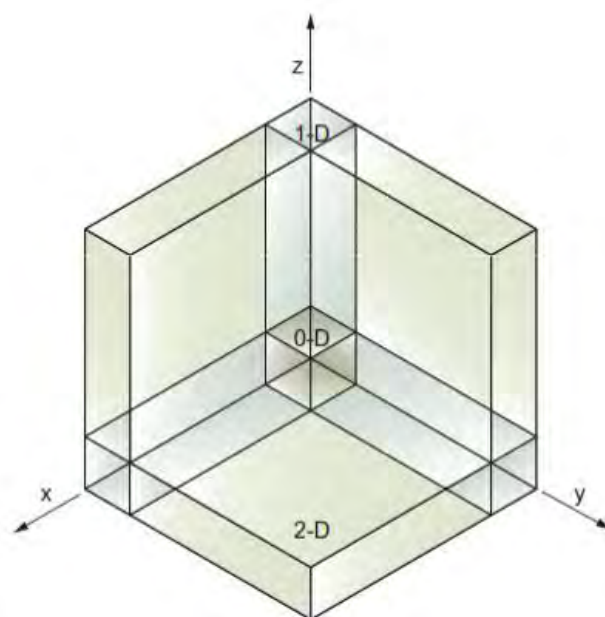
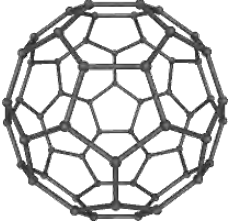
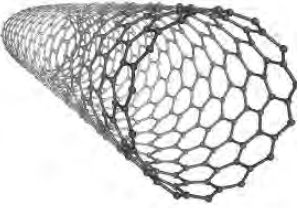
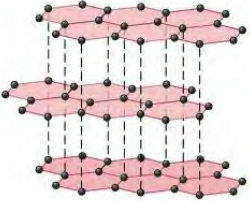
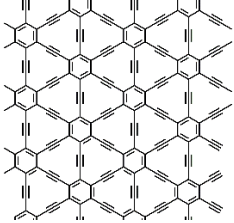
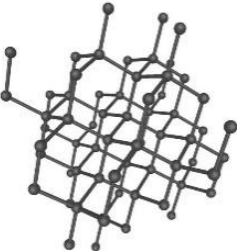


Figura 1: Comparación esquemática entre materiales $k=0, 1, 2$.

Una manera de ejemplificar esta clasificación es empleando los distintos alótropos del carbono (Tabla 1), los cuales pueden presentar las cuatro dimensionalidades: fullereno (0D), nanotubos (1D), grafeno y grafino (2D) y diamante (3D).

Tabla 1: Alótipos nanoestructurados n -dimensionales del carbono.

nD	Alótipo	
0D		
1D		
2D		
3D		

Las propiedades de un compuesto pueden variar según su tamaño (o dimensionalidad), siendo las formas nanocristalinas 0D, 1D y 2D las más novedosas e interesantes por su capacidad de confinar el movimiento de los electrones en el rango de los nanómetros,^[8] los cuales permiten el diseño de nuevos dispositivos semiconductores con arquitecturas tipo *quantum-dot* (0D), *quantum-wire* (1D) o *quantum-well* (2D).^[1]

Materiales bidimensionales (2D)

Los materiales 2D o bidimensionales se caracterizan por tener una orientación estructural definida en dos dimensiones, sobre las cuales los enlaces químicos presentes en ese plano son fuertes, mientras que, a lo largo de la tercera dimensión, se enlazan mediante interacciones débiles, formando capas discretas.^[9]

Desde que en 2004 se pudo exfoliar grafeno a partir de grafito (mediante la ruptura de fuerzas de van der Waals para formar hojas), la investigación de los materiales 2D recibió un gran impulso por las propiedades emergentes debidas al confinamiento cuántico de electrones en cada capa u hoja ^[10] y que por su estructura pueden formar cristales de menos de un nanómetro de grosor,^[3] por lo que podrían llegar a utilizarse para construir dispositivos delgados, transparentes y flexibles útiles en diversas áreas.

Entre los materiales bidimensionales se encuentran los *IVenos* (grafeno, siliceno), *Venos* (fosforeno, arseneno), *IIIno* (borofeno), óxidos, dicalcogenuros y carburos de metales de transición (OMT, DMT, CMT) (MoO_2 , WO_3 , V_2O_5 ; W_2C , NbC ; TiSe_2 , TaS_2 , WS_2). Estos materiales forman estructuras con alta dureza, altos puntos de fusión y conductividad térmica y eléctrica, lo que los ha vuelto materiales utilizados como conductores o semiconductores en circuitos de dispositivos optoelectrónicos, como láseres, diodos, celdas solares y sensores.^[11]

Materiales híbridos

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos son compuestos en los que a escala molecular se unen dos o más compuestos, habiendo al menos uno orgánico y otro inorgánico, por lo que permiten la integración de características útiles de sus componentes en un solo compuesto,^[12,13] dando lugar a propiedades modificadas o nuevas, las cuales pueden ser controlables mediante modificaciones de ambos componentes. Los materiales híbridos surgen como una alternativa a las limitaciones que sus componentes pueden presentar, como lo son la sensibilidad al aire, humedad o luz, descomposición o debilidad mecánica, etc.^[14] Su inclusión ha permitido mejorar el desempeño, costo y producción de tecnologías,^[1] puesto que el componente orgánico facilita el auto ensamblaje de estos híbridos, permitiendo su obtención por los mismos métodos de baja temperatura y costo de los materiales orgánicos.^[15]

Gracias a la flexibilidad estructural y la sofisticación de la síntesis orgánica y a las propiedades mecánicas, magnéticas, electrónicas y térmicas de los materiales inorgánicos, es que esta propuesta ha gozado de una creciente popularidad en la comunidad científica, especialmente en el área de las perovskitas híbridas orgánico inorgánicas (PH),^[1,2,3,12,15] materiales con potencial aplicación en iluminación, celdas solares,^[16] generación de energía,^[17,18] etc.

Los materiales híbridos pueden dividirse en dos clases ^[14]:

Clase I: Materiales en que los enlaces entre fragmentos orgánicos e inorgánicos son débiles (enlaces de hidrógeno, fuerzas electrostáticas). *E.g.* Perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas.

Clase II: La unión entre fragmentos es mediante enlaces covalentes, iónico-covalentes o interacciones ácido-base de Lewis. *E.g.* Poliedros y redes metal-orgánicas (MOP y MOF)

Perovskitas

El mineral titanato de bario (BaTiO_3), conocido como perovskita, tiene una estructura en la que los iones oxígeno y el catión Ba^{2+} forman un arreglo cúbico centrado en las caras, con un octaedro en el centro de la celda con los iones oxígeno como vértices, con el catión más pequeño Ti^{4+} en el centro de ésta (Figura 2). Esta estructura se encuentra ligeramente distorsionada, pero es adoptada por muchos óxidos, halogenuros, nitruros y sulfuros tipo ABX_3 .^[19,20] El catión Ba^{2+} ocupa cavidades cuboctaédricas siendo coordinado por doce iones oxígeno (Figura 3).

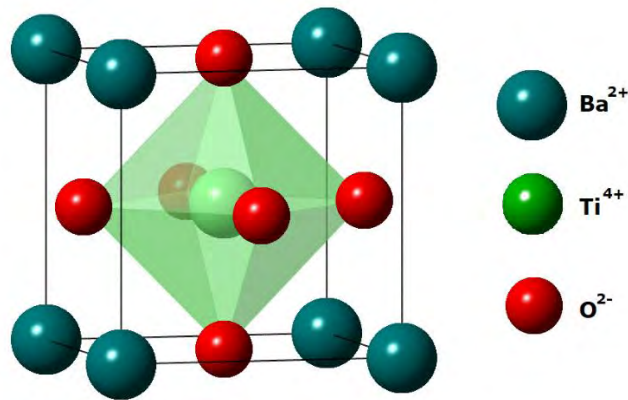


Figura 2: Celda unitaria de una perovskita BaTiO_3 y catión B al centro del octaedro inscrito en la celda

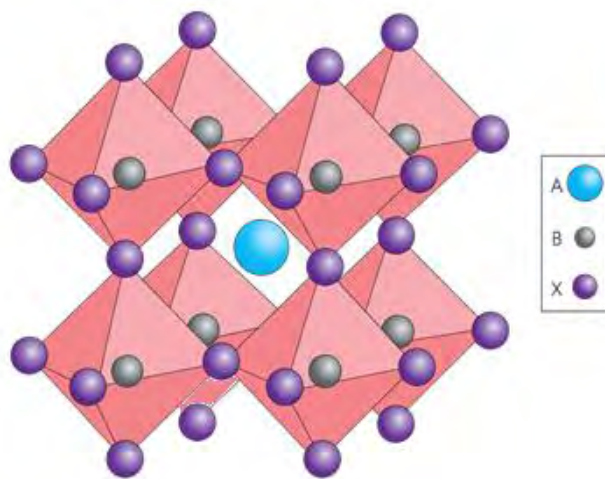


Figura 3: Catión A en la cavidad cuboctaédrica de una estructura ABX_3 . Ba^{2+} en una perovskita BaTiO_3

Perovskitas de halogenuros

Desde 1893 ya existían reportes de haloplumbatos de cesio (CsPbX_3 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), sin embargo, no fue sino hasta finales de los años cincuenta que los estudios cristalográficos de Møller determinaron que presentaban una estructura de tipo perovskita.^[21] Años más tarde, el grupo de Protesescue reportó un método de síntesis de nanopartículas de CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),^[22] de las cuales posteriormente se describió que presentaban emisión en distintas longitudes de onda y eficiencias cuánticas alrededor de 90%.^[23] Recientemente, trabajos por Akkerman y Bi han mostrado que el gradual intercambio de halógenos en las estructuras mediante mezclas estequiométricas de distintas sales permite el control del *band-gap* de las nanopartículas (*Figura 4*), produciendo series de compuestos tipo $\text{CsPb}(\text{XY})_3$ (donde XY es una combinación de Cl+Br o de Br+I) los cuales presentan emisión en longitudes de onda controlables.^[24,25]

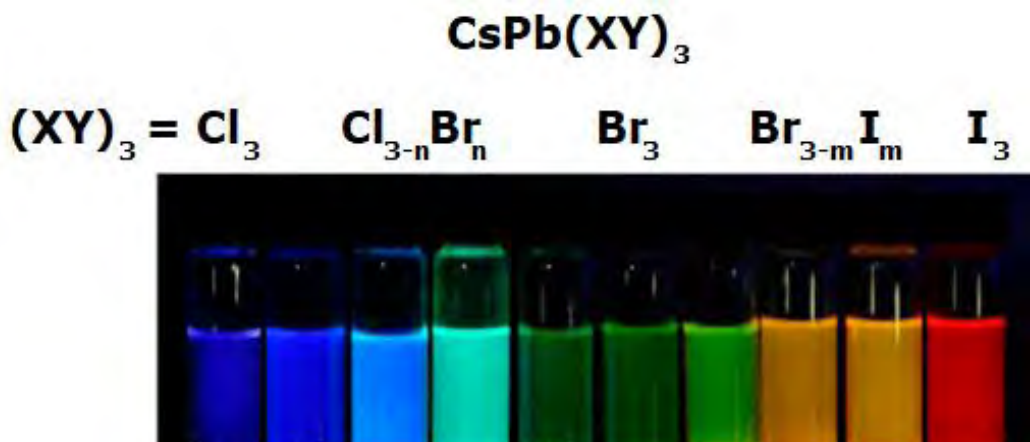


Figura 4: Emisión bajo luz UV de nanopartículas de compuestos $\text{CsPb}(\text{XY})_3$ ^[25]

En el área de energía, se han reportado celdas solares basadas en la PI CsPbBr_3 que han demostrado ser suficientemente buenos para aplicaciones fotoelectrónicas, con eficiencias de conversión energética (ECE) reportadas de hasta 13.43%.^[26,27,28]

Sin embargo, el uso de plomo en este tipo de compuestos representa una limitante debido a su toxicidad, por lo que también se ha propuesto el uso de otros metales, como el estaño para la construcción de diodos emisores de luz basados en perovskitas (PLED), generando dispositivos con buenos desempeños, pero menores al de sus contrapartes de plomo y con una mayor susceptibilidad a oxidarse.^[29,30]

Perovskitas híbridas

En 1978, Weber obtuvo una estructura de tipo perovskita en un haluro de estaño para el cual propuso intercambiar el ión A por un catión orgánico pequeño: metilamonio ($MA=[CH_3NH_3]^+$),^[31] pero no fue sino hasta 2009 que Kojima reportó la construcción de una celda solar basada en la perovskita $MAPbI_3$, con una estructura $SnO_2/TiO_2/MAPbI_3$ con una eficiencia de conversión energética de 3.81%.^[32] Rápidamente, los materiales de este tipo fueron ampliamente investigados por su prometedora capacidad en el área fotovoltaica, llegando a producir en apenas unos años dispositivos con ECE de hasta 23.2%.^[33,34]

Para una perovskita cúbica (*Figura 2*), los radios de los cationes A, B y X (r_A , r_B y r_X , respectivamente) cumplen con el factor de tolerancia de Goldschmidt $t \approx 1$, el cual es un parámetro empírico definido mediante $t = r_A + r_B/\sqrt{2}(r_A + r_X)$ ^[35]; valores de t entre 0.77 y 1.05 indican estructuras "ideales" de perovskita cúbica, y cuando superan 1, los materiales resultantes presentan distorsiones geométricas.^[36] Debido a su tamaño, el catión metilamonio puede considerarse esférico y asignársele un valor de $r_A = 1.8 \text{ \AA}$, al cumplir con el factor de tolerancia de Goldschmidt, con él se forma una perovskita cúbica (*Figura 5*). En general, el catión orgánico debe ser compatible con la cavidad cuboctaédrica generada entre las unidades "BX₆".

Debido al radio y la carga de los halogenuros X, los cationes B tienen posibilidades limitadas, siendo habitualmente usados haluros de metales divalentes pequeños, como Pb, Ge o Sn.

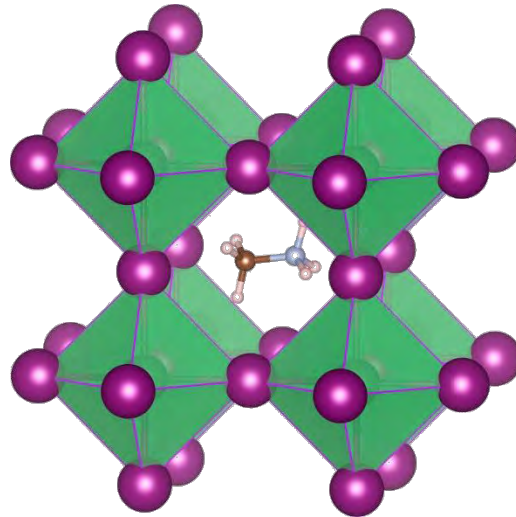


Figura 5: Perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3)^[37].

Otro catión orgánico comúnmente utilizado en estas perovskitas es el formamidinio ($\text{FA} = [\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2]^+$) pues su mayor estabilidad térmica y menor energía de brecha prohibida lo hacen una buena alternativa respecto a MA,^[38] por lo que Eperon *et. al.* lo emplearon para la construcción de una celda solar con ECE de 14.2%.^[39] El aumento del tamaño del catión representa una mayor dificultad para sintetizar los nanocristales de las perovskitas híbridas ya que dependiendo de su tamaño, la eficiencia de los dispositivos puede controlarse.^[40]

Debido a sus propiedades prometedoras y al rápido avance en su investigación, las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas se han convertido en un área de gran interés para la comunidad científica desde sus primeros reportes en los años noventa. En la actualidad es un área bastante activa, pasando de 2 a 6 publicaciones anuales entre 1990 y 2000 hasta 801 y 1129 publicaciones en 2016 y 2017, respectivamente (*Figura 6*), según datos de *Web of Science*.^[41]

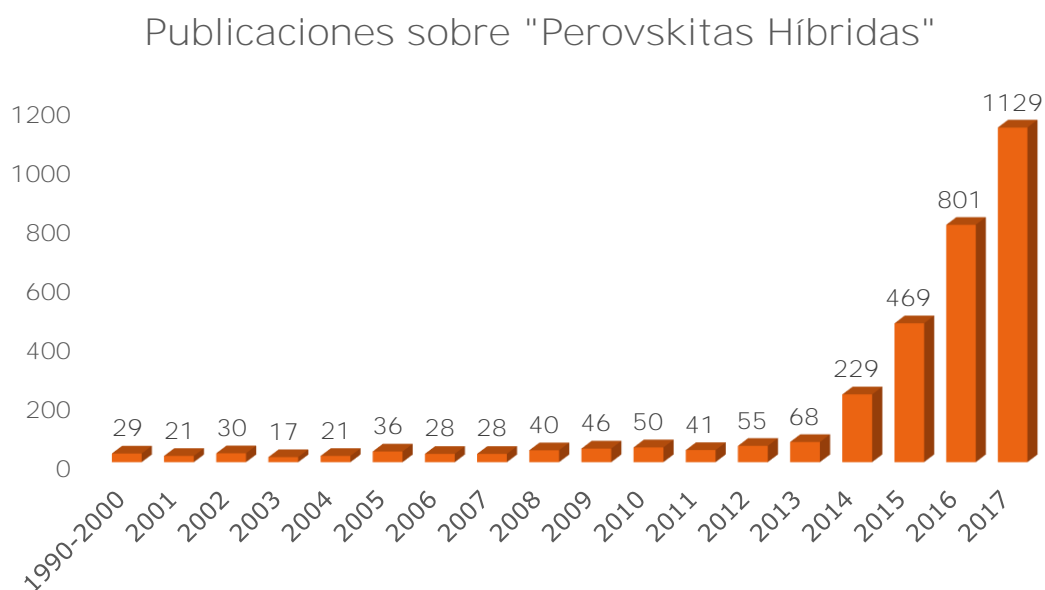


Figura 6: Publicaciones anuales sobre Perovskitas Híbridas ^[41]

Perovskitas híbridas bidimensionales

Al introducir cationes orgánicos cuyos radios tengan valores de r_A que producen valores del factor de tolerancia de Goldschmidt $t > 1$, la estructura cristalina de la perovskita cúbica se ve distorsionada, formando hojas **aisladas de octaedros "BX₆" intercaladas a nivel molecular con** capas del catión orgánico.^[42] Dependiendo de la proporción estequiométrica y si los cationes son mono o diprotonados, las unidades inorgánicas pueden organizarse en nanoestructuras n -dimensionales.^[43] En el caso de los híbridos 2D, la fórmula molecular pasa de ser ABX₃ a A₂BX₄ para cationes monoprotonados, y ABX₄ en los diprotonados (Figura 7).^[44]

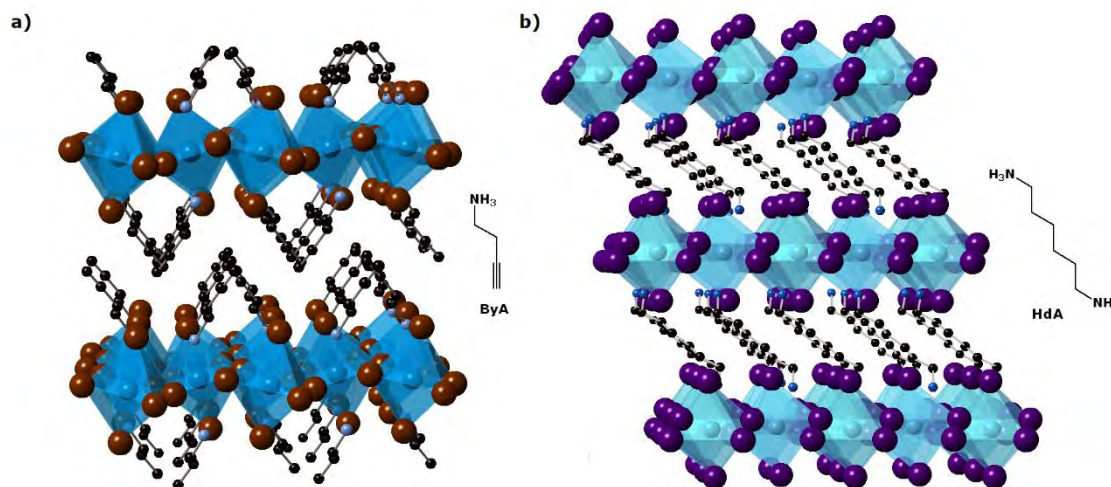


Figura 7: Representación de las estructuras A₂BX₄ y ABX₄
a) (ByA)₂PbBr₄ (ByA=3-butilamonio) b) (HdA)PbI₄ (HdA= 1,6-hexilendiamina)

Generalmente, se emplean grupos n -alquilamonio o fenilalquilamonio, para favorecer la cohesión entre las capas orgánicas, ya que éstas son mantenidas por enlaces de hidrógeno, interacciones tipo π - π o de van der Waals. Adicionalmente, el enlace entre estos grupos orgánicos y los inorgánicos se da mediante enlaces de hidrógeno N-H \cdots Cl, por lo que rara vez los grupos orgánicos se alinean perpendicularmente a las capas inorgánicas.^[45] Dada su hidrofobicidad, el uso de aminas elongadas o aromáticas confiere una mayor estabilidad de los materiales resultantes

ante la humedad, que es un factor limitante en la aplicabilidad de las perovskitas 3D.^[46,47]

Dos de las aplicaciones más estudiadas para este tipo de materiales son las de celdas solares e iluminación, siendo ésta última la de mayor interés para el presente proyecto. Diversos estudios indican que las propiedades electrónicas (*band gap*) son regidas por el traslape de orbitales *p* entre el catión metálico y los aniones halogenuro, aunque el catión orgánico puede influir indirectamente.^[48]

Los cálculos realizados por Albero y Straus ^[49,50] concluyen que el catión orgánico en las perovskitas híbridas son determinantes en su estructura y dimensionalidad. Además de la evidente distorsión geométrica que produce la longitud de los fragmentos orgánicos empleados que conlleva a la reducción de 3D a 2D, se considera también un componente de área transversal, produciendo distorsiones en la orientación de los octaedros inorgánicos y, por ende, el traslape orbital, alterando así el *band gap*. (Figura 8)^[51,52]

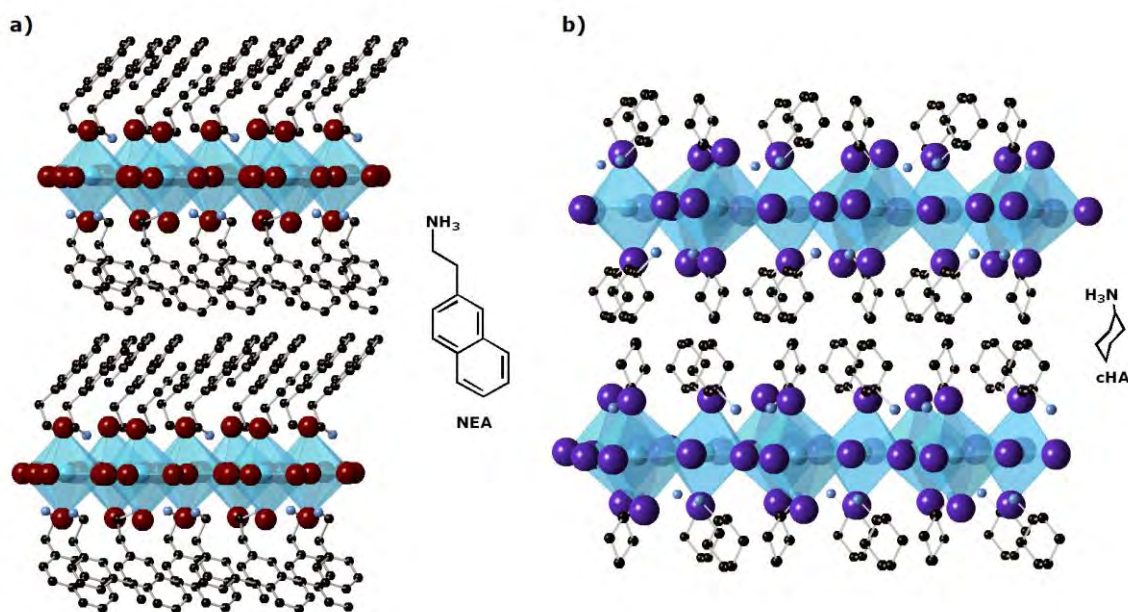


Figura 8: Efecto del aumento del área transversal del fragmento orgánico en la capa inorgánica. a) (NEA)₂PbBr₄ (NEA=2-naftiletilamina)
b) (cHA)₂PbI₄ (cHA=ciclohexilamina)

Debido a su estructura electrónica, las perovskitas híbridas bidimensionales son buenos candidatos para la construcción de dispositivos luminiscentes blancos^[53,54,55] o de colores puros (con curvas de emisión estrechas),^[56] modificables mediante el intercambio de los halogenuros o el uso de diferentes cationes orgánicos, como distorsionadores de la estructura ^[57] o como luminóforos.

Uno de los primeros reportes sobre dispositivos luminiscentes basados en perovskitas híbridas fue un LED amarillo construido con un derivado de tetratiofeno, este trabajo también concluyó que la luminiscencia era atribuible únicamente al fragmento tetratiofeno, siendo la estructura tipo perovskita un motivo organizador que a la larga mejoró el desempeño del LED puramente orgánico (*Figura 9*).^[58]

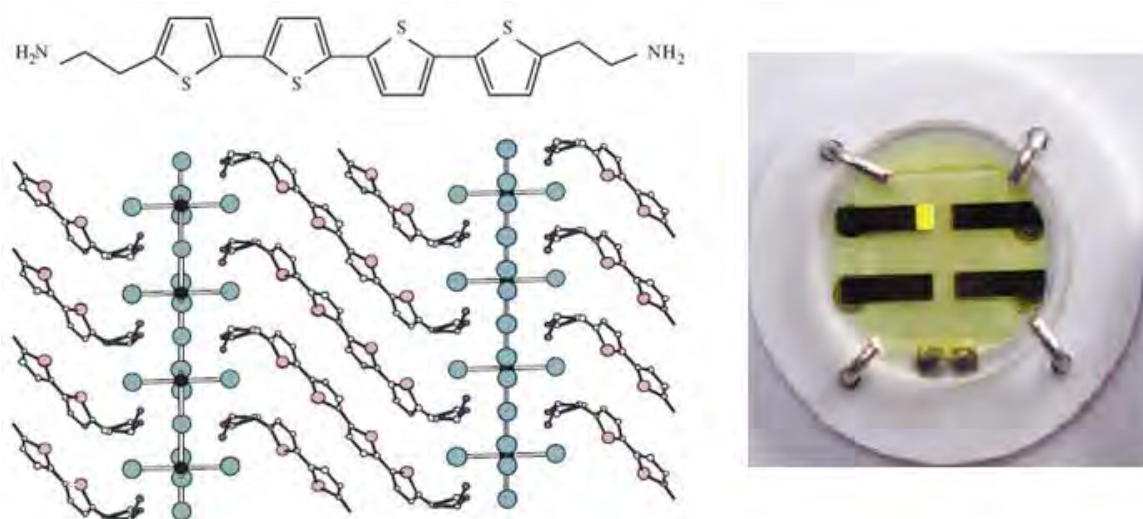


Figura 9: [2, 2':5', 2'':5'', 2''':5'''- Tetratiofen]-5, 5'''-dietanamina (QT(EA)₂) y perovskita 2D [H₂QT(EA₂)]PbBr₄ (izq.). LED amarillo con la perovskita como luminóforo (der.).^[58]

Trabajos posteriores buscaron introducir fragmentos orgánicos con grupos aromáticos, en los cuales existen dos variables importantes: la longitud de la cadena alifática que une al grupo aromático y el tamaño de este último, siendo la primera más importante por la capacidad del grupo metilo de inducir una mayor deformación que un grupo etilo y con ello producir luz blanca.^[55]

Los cationes más empleados han sido fenilmetilamonio (PMA) y feniletilamonio (PEA), en los híbridos resultantes, los anillos aromáticos se alinean entre sí mediante interacciones tipo π - π , la emisión que producen y su estructura perduran durante semanas tras su exposición al medio ambiente, a diferencia de las perovskitas de metilamonio que pueden descomponerse tras unos días, revirtiendo su composición a MX_2 .^[59] Gracias a esta estabilidad mejorada, en 2016 Yuan reportó un material en que se emplea PEA como catión separador entre capas inorgánicas múltiples.^[60] Por su parte, Liang construyó un LED de color violeta (410 nm) con el híbrido $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$.^[61]

Se han logrado integrar otros grupos orgánicos aromáticos a estos materiales para poder obtener distintas arquitecturas con nuevas capacidades de absorción, emisión e incluso piezoeléctricas. Entre estos, se encuentra el 2,3-naftalimidoetilamonio, que fue empleado por Jemli como activador (en proporción de 10%, completando con PEA) para obtener un material con una emisión más intensa, sin producir un desplazamiento en la longitud de onda emitida respecto a $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$.^[62]

Otros cationes con grupos aromáticos como piridinas, pireno y naftilalquilaminas también han sido probados, pero los resultados en esta dirección aún son preliminares, por lo que la búsqueda de nuevos cationes orgánicos compatibles puede ser un área de oportunidad para su investigación.

Debido a lo anterior, en el presente proyecto se planteó una estrategia sintética para obtener fenilmetanaminas *p*-sustituidas que pudieran ser incorporadas a perovskitas bidimensionales y medir sus propiedades, como se describe a continuación.

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

La combinación de compuestos orgánicos conjugados con haluros de cobre o plomo producirá híbridos con una estructura de tipo perovskita bidimensional, los cuales podrán presentar propiedades emisivas.

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar compuestos orgánicos conjugados lineales con terminación metilamina y con ellos explorar la formación de perovskitas híbridas para estudiar sus estructuras y propiedades emisivas.

Objetivos particulares

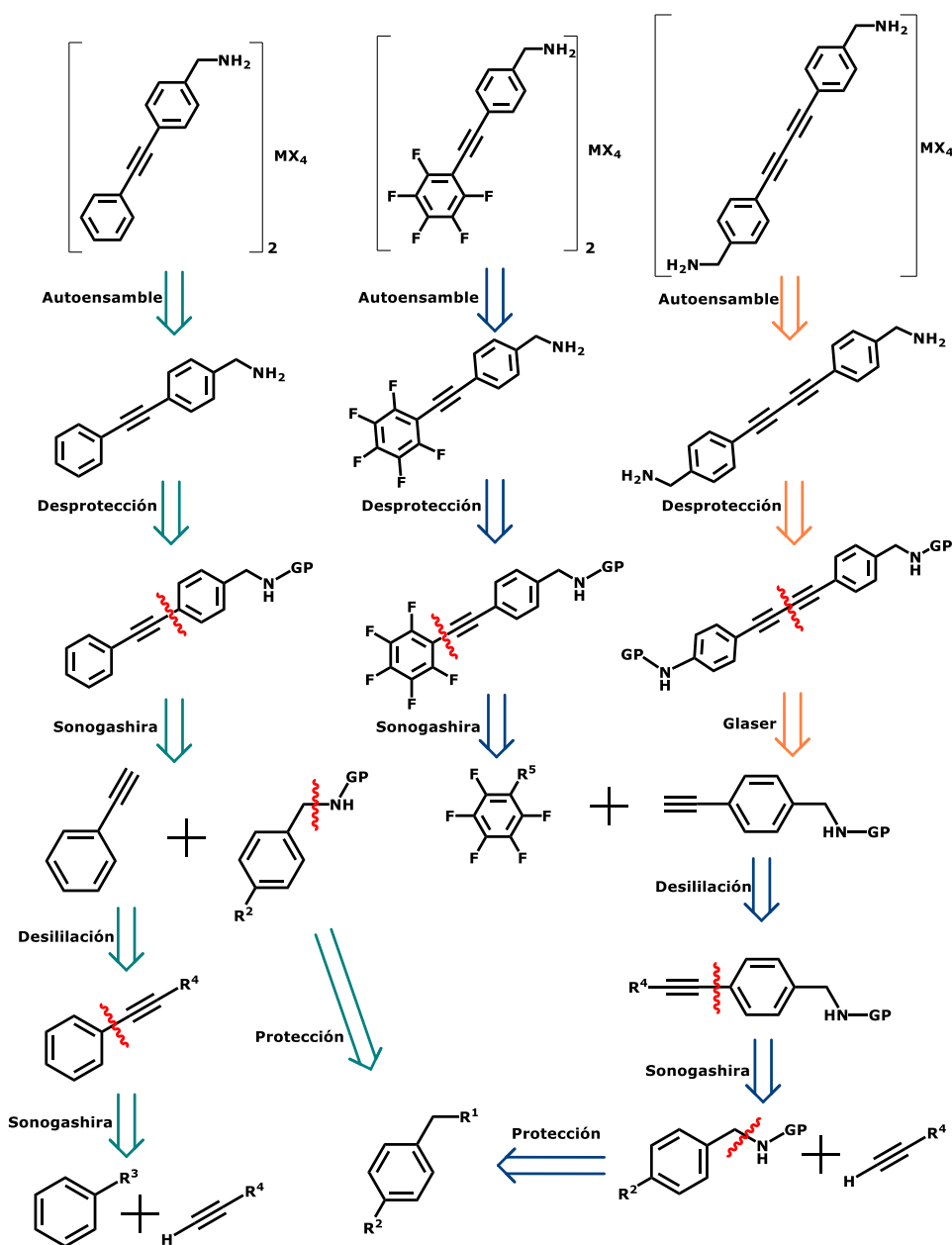
- ◆ Diseñar una estrategia sintética y obtener los derivados conjugados con terminaciones metilamino o metilamonio.
- ◆ Caracterizar espectroscópicamente intermediarios y productos orgánicos mediante estudios en disolución: RMN-¹H, RMN-¹³C, infrarrojo y espectrometría de masas.
- ◆ Usar los productos con terminación metilamina o metilamonio, para formar híbridos con sales de plomo o cobre.
- ◆ Caracterizar los híbridos resultantes mediante técnicas en estado sólido: difracción de Rayos X, fotoluminiscencia, UV-vis y análisis térmicos.
- ◆ Comparar los híbridos obtenidos con los fragmentos orgánicos que los constituyen.

Resultados y Discusión

Ruta sintética

Para el presente proyecto se propuso la síntesis de fragmentos orgánicos unidos mediante alquinos y con terminaciones metilamina para evaluar la capacidad de éstos de formar perovskitas híbridas bidimensionales. Un análisis retrosintético (*Esquema 1*) permitió explorar rutas sintéticas para obtener los productos propuestos.

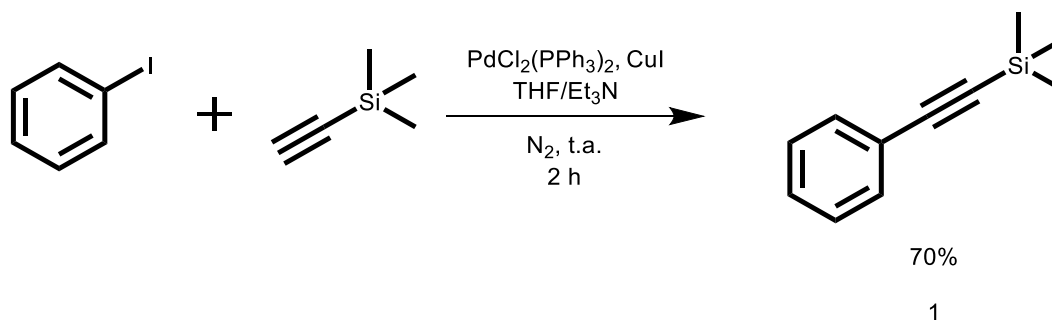
Esquema 1: Compuestos propuestos y su análisis retrosintético
 $R^1 = \text{Cl, Br, I}$ $R^2 = \text{Br, I, OTf}$ $R^3 = \text{Br, I, OTf}$ $R^4 = \text{SiMe}_3, \text{SiEt}_3$ $\text{GP} = \text{Boc, Phth, Tos, etc.}$ $\text{X} = \text{Cl, Br}$



Síntesis y caracterización en disolución de los ligandos orgánicos

Dado que uno de los ligandos propuestos tiene un extremo *alquilamino* y otro *etinilfenilo*, se sintetizó este último mediante un acoplamiento de tipo Sonogashira entre etiniltrimetilsilano y yodobenceno, adaptando la metodología reportada por Hein *et. al.* (Esquema 2).^[63]

Esquema 2: Síntesis de trimetil(feniletinil)silano (1)



La reacción fue monitoreada mediante CCF y tras dos horas no se observó yodobenceno, obteniendo el producto con rendimiento del 70% como un líquido amarillento. La caracterización por RMN de ¹H en disolución de cloroformo deuterado (*Figura 10*) mostró señales acordes a los cinco hidrógenos del anillo aromático y un singulete en 0.27 ppm que integra para los nueve hidrógenos del grupo trimetilsilano. En RMN de ¹³C se encontraron cuatro señales aromáticas, dos señales pequeñas en 94.4 y 105.2 ppm correspondientes al fragmento etinílico unido al trimetilsilano y el unido al anillo aromático, respectivamente; y una señal en 0.9 ppm que corresponde a los grupos metilo del silano, lo cual confirmó el acoplamiento. En análisis de EMAR-DART se encontró un ión [M+H]⁺ con m/z observada: 175.0948, calculada para [C₁₁H₁₅Si]⁺: 175.0943.

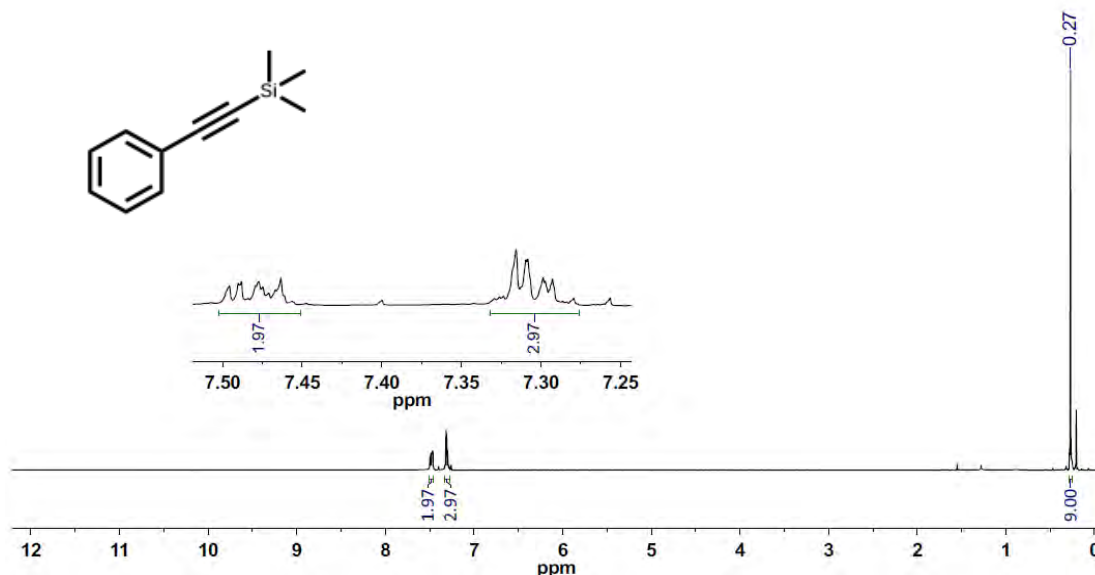
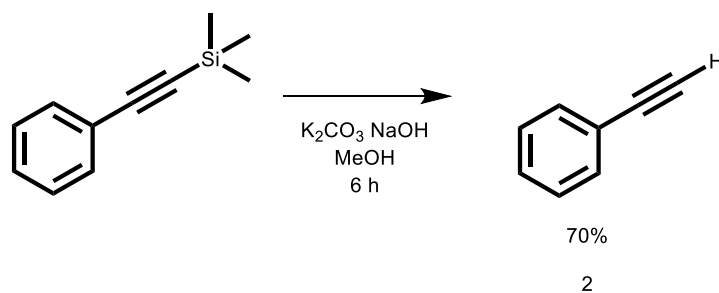


Figura 10: Espectro de RMN-¹H de trimetil(feniletinil)silano (1) [300 MHz, CDCl₃]

Para poder realizar otro acoplamiento sobre el compuesto 1 se realizó una reacción de desililación, adaptando el método reportado por Wang *et al.*,^[64] usando carbonato de potasio e hidróxido de sodio en metanol para obtener etinilbenceno, omitiendo el uso de atmósfera inerte (*Esquema 3*).

Esquema 3: Síntesis de etinilbenceno (2)



El producto 2 se trató con cloruro de amonio acuoso, se extrajo y purificó mediante columna, dando como producto un líquido amarillo con un rendimiento de 70%. La caracterización mediante RMN de ¹H (*Figura 11*) mostró un singulete en 3.13 ppm correspondiente al protón acetilénico terminal. La desaparición de la señal de los metilos (0.27 ppm) sugiere la eliminación del grupo trimetilsilano. En RMN de ¹³C se observó un cambio en el desplazamiento de las señales del grupo acetilénico de 105.2 y 94.2

ppm a 83.7 y 77.2 ppm, indicando la formación de un alquino terminal, además de la eliminación de las señales de los grupos metilo.

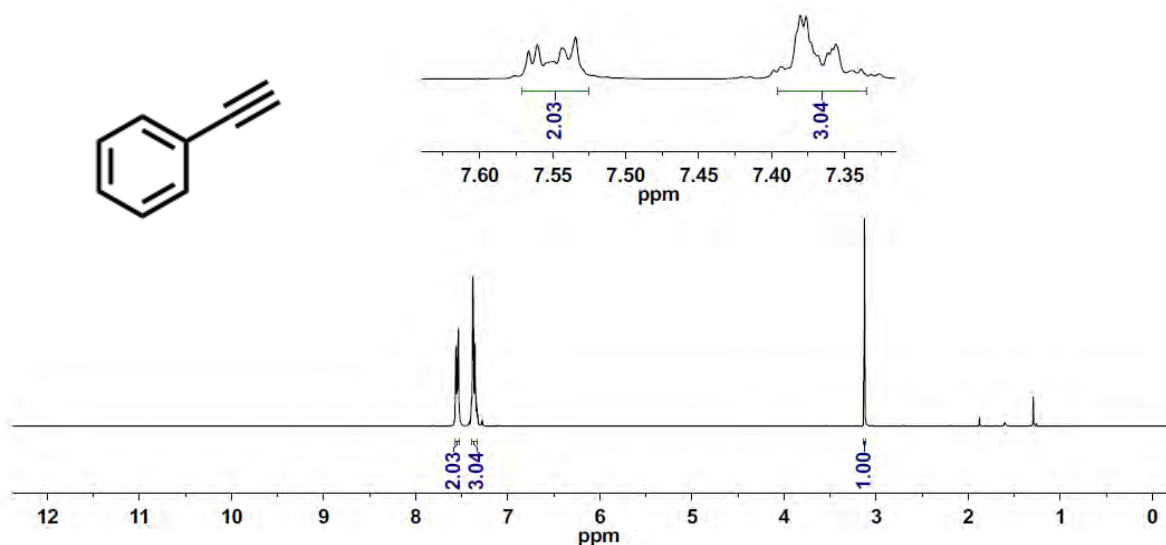
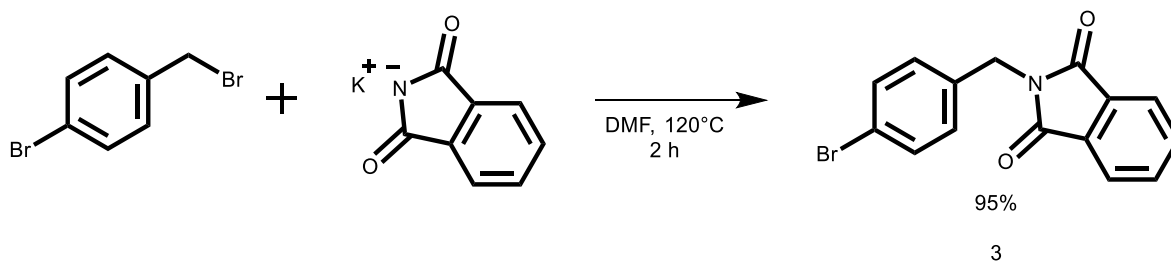


Figura 11: Espectro de RMN-¹H de etinilbenceno (2) [300 MHz, CDCl₃]

Para la segunda parte de la molécula, se recurrió a una síntesis de aminas de Gabriel, usando bromuro de 4-bromobencilo y ftalimida de potasio (*Esquema 4*), la cual sirvió también como grupo protector en los pasos posteriores. El procedimiento se llevó a cabo mediante el método previamente reportado por Luethy.^[65]

Esquema 4: Síntesis de 2-(4-bromobencil)-isoindol-1,3-diona (3)



La ftalimida **3** se obtuvo en excelentes rendimientos como un sólido blanco y se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas. El espectro de RMN de ^1H (*Figura 12*) **mostró un patrón AA'XX' característico del anillo *p*-sustituido entre 7.27 y 7.47 ppm y un sistema AA'BB' entre 7.67 y 7.87 ppm**, correspondiente al anillo *o*-sustituido añadido. En el experimento de RMN de ^{13}C , se observaron nueve señales, siendo características dos: una con desplazamiento en 40.9 ppm que corresponde al carbono alifático base nitrógeno y otra en 167.9 ppm correspondiente a los enlaces C=O de la ftalimida, confirmados por la señal en 1699 cm^{-1} observada en FT-IR. Mediante EMAR-DART se encontró un ión $[\text{M}+\text{H}]^+$ con m/z observada: 315.9964, calculada para $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrNO}_2]^+$: 315.9973.

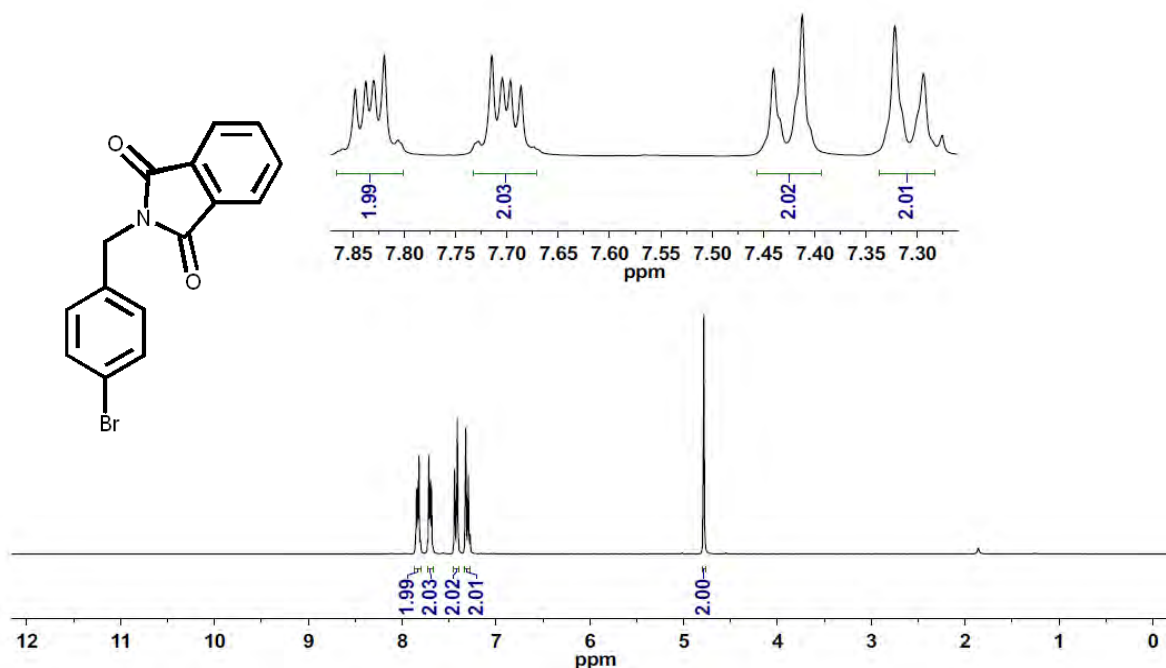
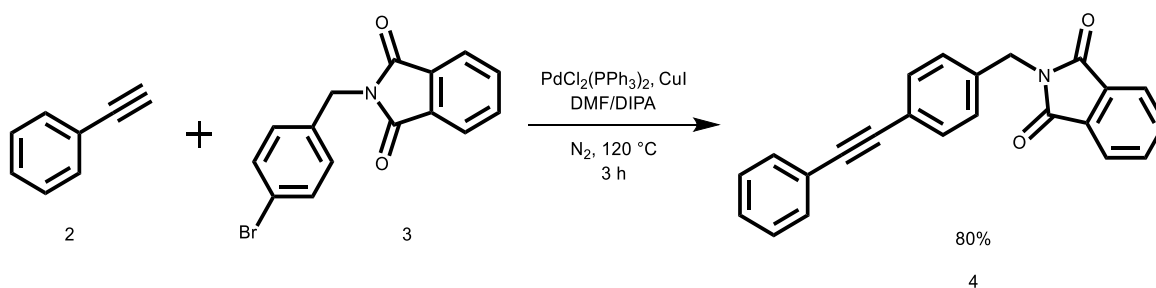


Figura 12: Espectro de RMN- ^1H de 2-(4-bromobencil)-isoindol-1,3-diona (**3**)
[400 MHz, CDCl_3]

Una vez sintetizados ambos extremos del ligante propuesto, se hizo un acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira, catalizado por paladio y cobre entre los intermediarios **2** y **3** (*Esquema 5*).

Esquema 5: Síntesis de 2-(4-(feniletinil)bencil)isoindol-1,3-diona (4)



El acoplamiento descrito en el esquema se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno con un exceso de etinilbenceno respecto al compuesto 3 (1.2: 1) y fue monitoreada mediante CCF, al cabo de tres horas se observó el consumo total del intermediario 3 y tras extraer y purificar por columna cromatográfica se obtuvo un sólido anaranjado sin lustre. La caracterización espectroscópica mediante RMN de ^1H mostró que la integración de las señales aromáticas corresponde a trece átomos de hidrógeno y no se observan señales de alquino terminal, lo que corrobora el correcto acoplamiento de los precursores.

En RMN de ^{13}C (Figura 13) se encontraron once señales aromáticas, una adicional correspondiente a los grupos carbonilo, y dos señales en 89.0 y 89.7 ppm correspondientes a los carbonos con hibridación sp del alquino disustituido. En FT-IR se observa, además de la señal del grupo carbonilo en 1699 cm^{-1} , el estiramiento $\text{C}\equiv\text{C}$ disustituido en 2360 cm^{-1} . En EMAR-DART se encontró un ión $[\text{M}+\text{H}]^+$ con m/z encontrada para $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{NO}_2$: 338.1169, calculada: 338.1181.

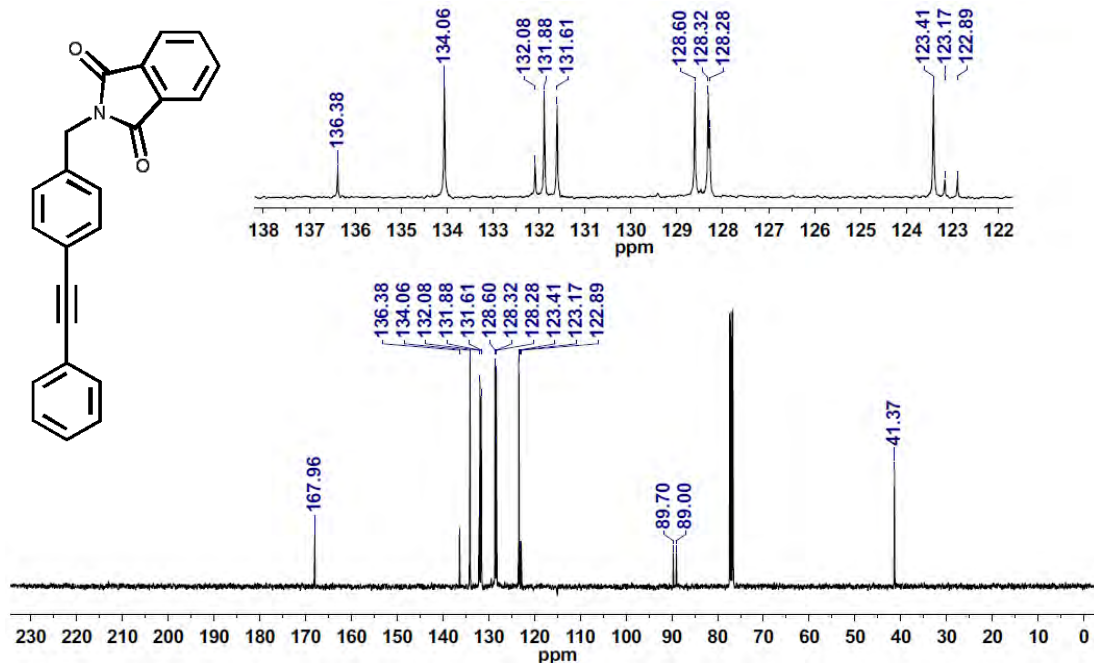
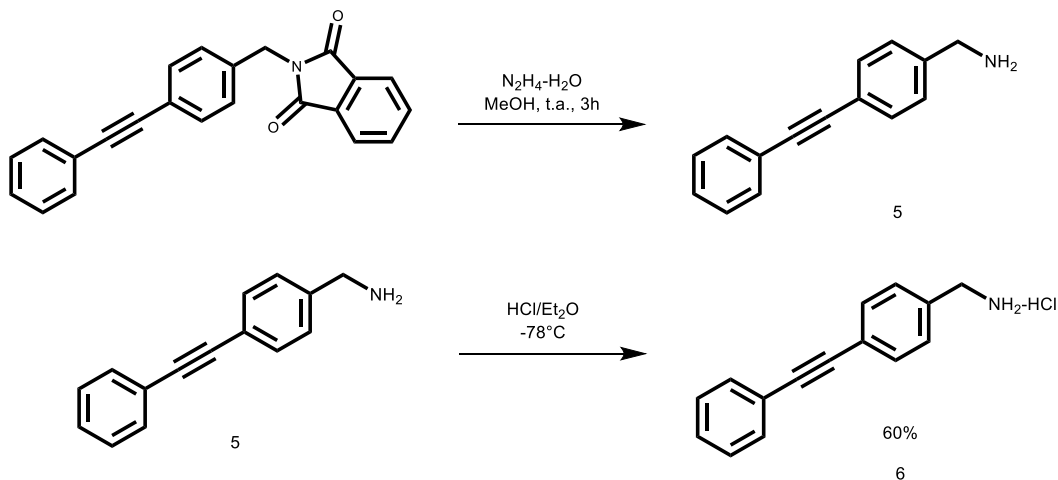


Figura 13: Espectro de RMN- ^{13}C de 2-(4-(feniletinil)bencil)isoindol-1,3-diona (4) [100 MHz, CDCl_3]

Posteriormente, el ligante (4-(feniletinil)fenil)metanamina (5) se obtuvo mayoritariamente en forma de su respectivo clorhidrato (6), mediante la hidrólisis de la ftalimida con hidrato de hidrazina (*Esquema 6*). Tras tratamiento con NaOH 2M y extracción con DCM, la purificación se realizó precipitando la sal de una solución de éter anhidro mediante la adición de una solución HCl 1.0 M en dietil éter, dicho precipitado fue filtrado a vacío, obteniendo un sólido amarillo claro.

Esquema 6: Síntesis del clorhidrato de (4-(feniletinil)fenil)metanamina (6)



La caracterización espectroscópica mediante RMN de ^1H (Figura 14), muestra una señal ancha en 8.4 ppm que corresponde a los tres hidrógenos del grupo amonio, la integración para los hidrógenos aromáticos y alifáticos es consistente con el número de protones de la estructura por lo que se concluye que la síntesis produce el ligante esperado. Otro estudio de RMN de ^1H , esta vez en metanol- d_4 (Anexo) mostró que existe intercambio de deuterio entre el alcohol deuterado y la terminación amonio. En EMAR-DART se encontró un ión $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ con m/z observada: 208.1117, calculada para $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}]^+$: 208.1126.

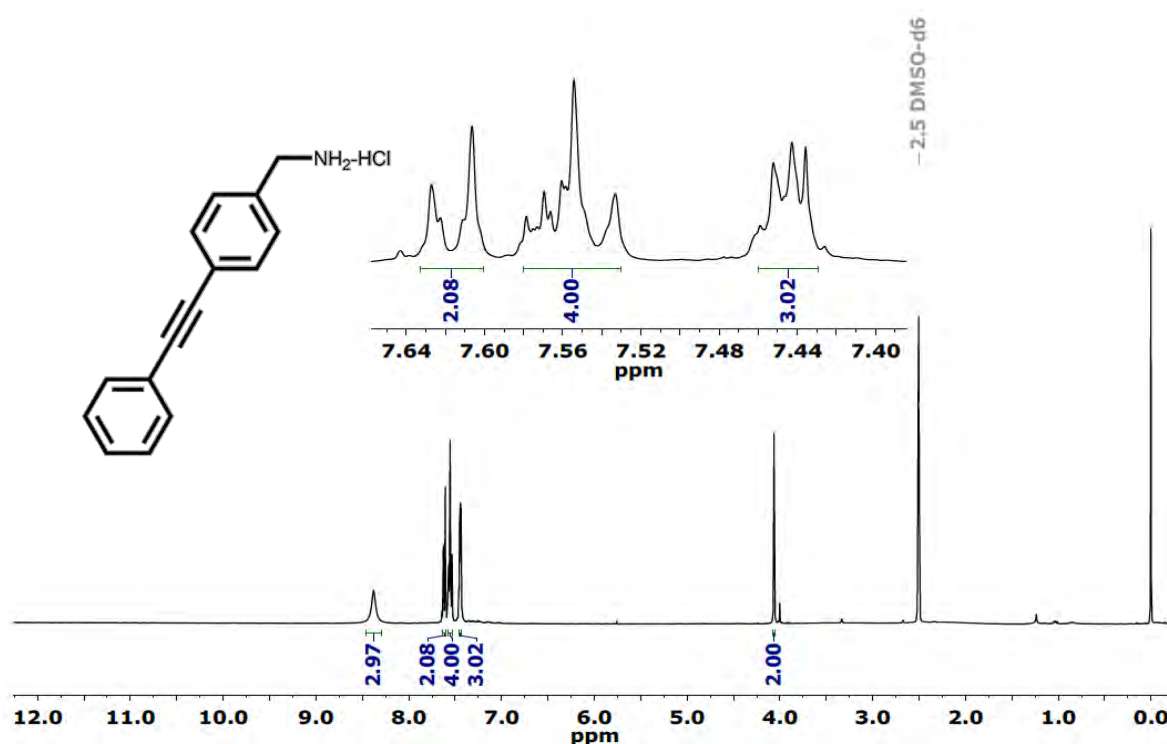


Figura 14: Espectro de RMN- ^1H del clorhidrato de (4-(feniletinil)fenil)metanamina (6) [300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$]

Es importante resaltar que este paso retrasó la síntesis de los complejos, puesto que los métodos empleados para la purificación de la amina libre producían mezclas de productos. Además, la adición en exceso de ácido clorhídrico en la síntesis de la sal produce un aceite rojo que posiblemente es el producto de una reacción de adición sobre el triple enlace del ligante.

Este proceso fue controlado realizando la reacción en un baño de hielo seco-acetona ($-77\text{ }^{\circ}\text{C}$) y goteando lentamente el ácido. Esta sal, al igual que la amina libre, puede utilizarse para la síntesis de las perovskitas híbridas de cloruro de plomo (II) y de cloruro de cobre (II).

Se encontró que bajo la lámpara de luz UV de onda larga el compuesto sólido 6 emite en una tonalidad verde-azulada, por lo que se estudió su fluorescencia. Se encontró que el ligante presenta un máximo de emisión en 524 nm, con un ancho de banda de emisión de 170 nm (*Figura 15*).

Dado que los compuestos 5 y 6 pueden ser útiles en la formación de las perovskitas, se les nombrará como A para la amina libre y AHCl para el clorhidrato de dicha amina.

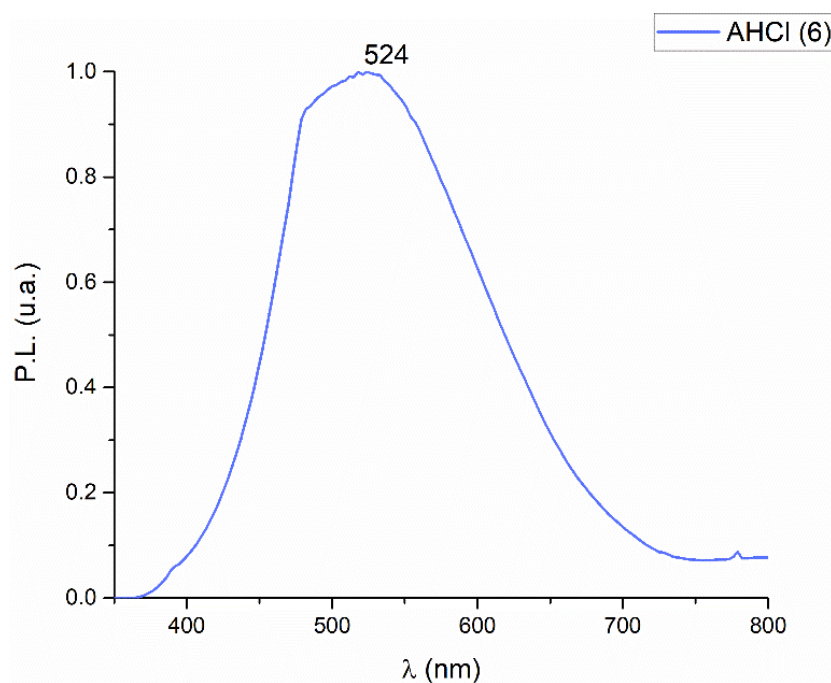
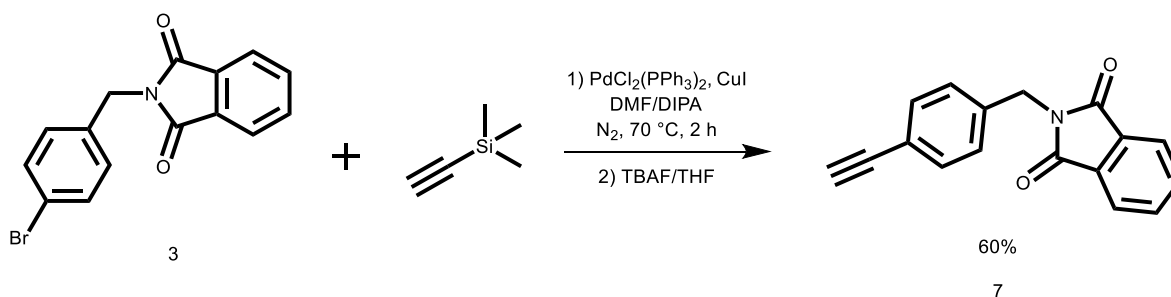


Figura 15: Fotoluminiscencia del compuesto 6.

Para obtener los otros dos ligandos propuestos, se partió de la ftalimida 3 y, mediante un acoplamiento de Sonogashira similar al de la obtención del compuesto 1, se produjo un derivado etínico sililado, cuyo ión $[M+H]^+$ fue identificado mediante EMAR-DART, con m/z observada: 334.1259 y calculada para $[C_{20}H_{20}NO_2Si]^+$: 334.1263. Tras ser separado de los residuos mediante cromatografía, no pudo ser aislado completamente puro, por lo que se optó hacer una reacción de desililación sobre el intermediario sin purificar, empleando fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) (*Esquema 7*).

Esquema 7: Síntesis de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (7)

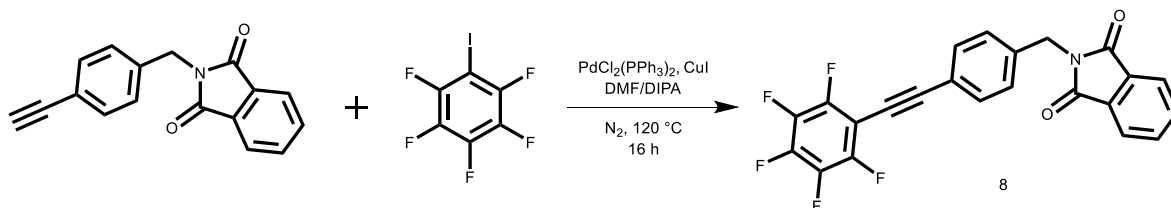


La caracterización espectroscópica mediante RMN de 1H conserva los sistemas aromáticos del intermediario 3 y el singulete observado en 4.72 ppm para los protones del grupo metileno, mostrando un nuevo singulete en 2.90 ppm correspondiente al protón acetilénico terminal, en vez de los nueve protones del grupo trimetilsilano (*Anexo*). En EMAR-DART se encontró un ión $[M+H]^+$ con m/z observada: 262.0849, calculada para $[C_{15}H_{14}N]^+$: 262.0868.

Con el intermediario 7, se probaron condiciones experimentales para realizar un acoplamiento de tipo Sonogashira con yodopentafluorobenceno (*Esquema 8*). Se pudo identificar la presencia de 2-(4-((perfluorofenil)etnil)bencil)-isoindol-1,3-diona (8) a través de un ión $[M+H]^+$ con m/z observada de 428.0713 y calculada para $[C_{23}H_{11}F_5NO_2]^+$ de 428.0710. Sin embargo, las cantidades obtenidas del producto son

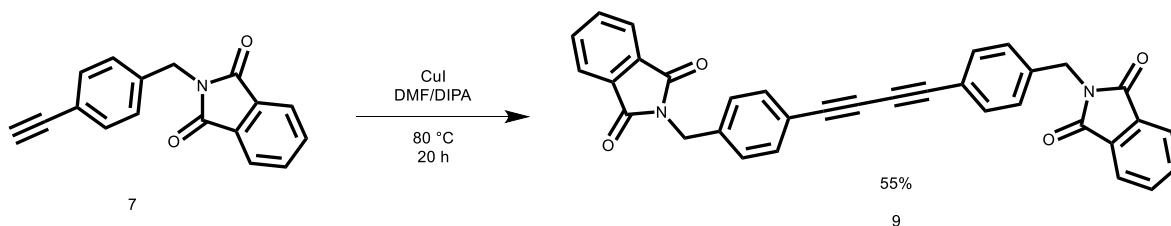
muy pequeñas y sin la posibilidad de recuperar el intermediario 7 en la purificación, por lo que se decidió no continuar con la síntesis de este ligante.

Esquema 8: Síntesis de 2-(4-((perfluorofenil)etnil)bencil)-isoindol-1,3-diona (8)



Para producir el ligante orgánico dicatiónico propuesto, se recurrió al compuesto 7 para realizar un homoacoplamiento conocido como acoplamiento tipo Glaser o Glaser-Hay. A diferencia del acoplamiento de tipo Sonogashira, éste no requiere catalizador de paladio ni atmósfera inerte (*Esquema 9*).

Esquema 9: Homoacoplamiento tipo Glaser con el compuesto 7.



El producto de esta mezcla de reacción precipitó de DMF, y en la caracterización espectroscópica de RMN de ¹H, la integración corresponde a la estructura esperada, con un sistema **AA'BB'** similar al del compuesto 7, además de no presentar una señal de protón acetilénico terminal. El análisis por RMN de ¹³C muestra las siete señales aromáticas esperadas para el compuesto, sin embargo, el tiempo de adquisición no fue suficiente para poder visualizar las señales de los fragmentos acetilénicos. En el análisis mediante EMAR-DART se encontró un ión [M+H]⁺ con m/z

de 521.1488, calculada para $[C_{34}H_{21}N_2O_4]^+$: 521.15013, el cual corresponde a la estructura propuesta para el compuesto 9.

De manera similar a la obtención del ligante 5 o 6, se probaron condiciones para la desprotección de la amina usando hidrato de hidrazina, disolviendo el compuesto 9 en mezclas THF-MeOH y DMF-MeOH y a temperaturas entre ambiente y 90 °C, sin poder obtener la amina esperada, por lo que se prosiguió con la síntesis de los materiales híbridos solamente con los compuestos 5 y 6.

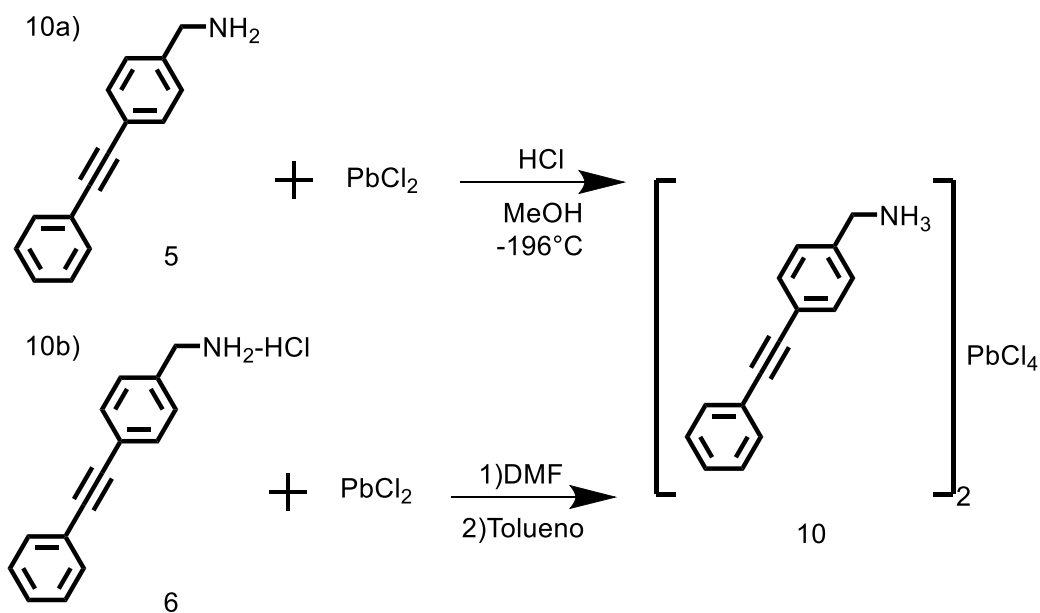
Síntesis de perovskitas híbridas y su caracterización en estado sólido

Con el ligante sintetizado, tanto en su forma de amina libre (5) como de clorhidrato (6), se exploró la formación de perovskitas híbridas con fórmula $[AH]_2MX_4$, donde $AH=C_{15}H_{11}-NH_3$, $M=Pb(II)$, $Cu(II)$ y $X=Cl, Br$, basadas en bromuro de plomo (II), cloruro de plomo (II) y cloruro de cobre (II), mediante el auto ensamblaje de sus fragmentos.

Se obtuvo el compuesto derivado de cloruro de plomo (II) mediante dos métodos (*Esquema 10*):

- Se usó ácido clorhídrico para disolver el haluro metálico y se congeló esta solución usando nitrógeno líquido, al hielo formado se le adicionó una solución en metanol del compuesto 5 para formar el catión orgánico *in situ*, produciendo un precipitado inmediatamente.
- El compuesto 6 se disolvió con el haluro metálico en DMF en una proporción 2:1 para después, bajo agitación, precipitar el complejo mediante la adición de tolueno.

Esquema 10: Dos métodos para la síntesis de cloruro de bis-(4-(feniletinil)metanamonio) de plomo (II) $[AH]_2PbCl_4$



Ambos métodos producen sólidos de color amarillo claro o blanco, los cuales presentan luminiscencia en suspensión y en estado sólido (Figura 16).



Figura 16: Suspensión de $[AH]_2PbCl_4$ en tolueno-DMF a) bajo luz natural y b) bajo luz UV de onda larga $\lambda=325$ nm. c) Sólido seco sobre láminas de silicio y de vidrio, emisión bajo luz UV de onda larga $\lambda=325$ nm

Los sólidos obtenidos fueron comparados con el clorhidrato 6 y entre sí mediante DRX de polvos (Figura 17). Se observaron patrones de difracción parecidos para los complejos obtenidos por ambos métodos.

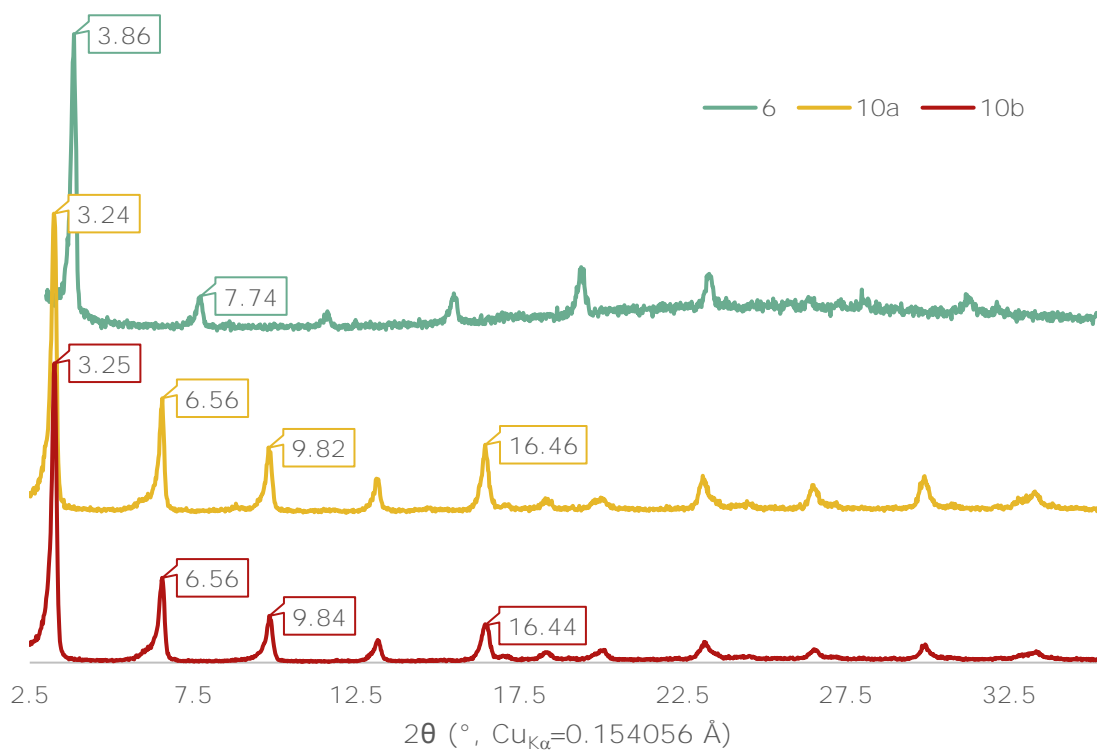


Figura 17: Difractogramas de polvos para el clorhidrato 6 y los productos 10a y 10b

No se encontró una concordancia importante del complejo con el precursor orgánico y mediante bases de datos cristalográficas no se encontró correspondencia con ninguna forma previamente reportada del cloruro de plomo (II), la caracterización en FT-IR dio resultados en que no se aprecian diferencias en las vibraciones respecto al compuesto 6.

Considerando el patrón de difracción observado para las muestras 10a y 10b, se puede deducir que los productos de ambos métodos son sólidos iguales. Además, diversos reportes concuerdan en que una característica que presentan los patrones de difracción del tipo de material esperado es la separación regular entre los picos y una alta orientación,^[53,66,67,68] denotada por una intensa difracción en $2\theta=3.24^\circ$, por lo que se asume que se obtuvo una estructura del tipo esperado. Mediante el cálculo con la Ley de Bragg de la distancia interplanar más grande a partir de $2\theta=3.24^\circ$, es posible proponer una estructura esquematizada del arreglo obtenido. Empleando un cálculo de optimización de geometría en que se obtuvo que la longitud de la molécula es de 14.08 Å, se puede proponer una estructura en que los cationes orgánicos no se alinean perpendicularmente a las capas inorgánicas y que no hay una interdigitación apreciable entre ellos (*Figura 18*). Por lo tanto, los datos obtenidos son congruentes con la propuesta estructural.

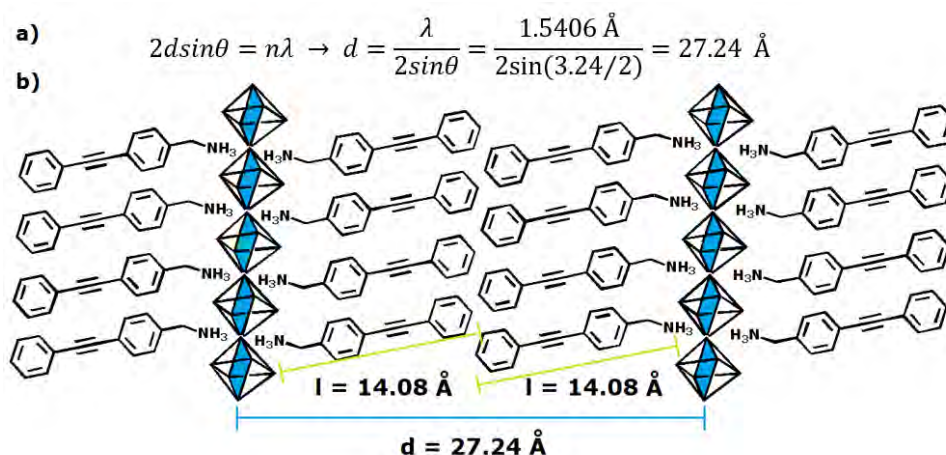


Figura 18: a) Cálculo de distancia interplanar mediante la Ley de Bragg
b) propuesta esquemática para el complejo $[AH]_2PbCl_4$

Se observaron propiedades de luminiscencia en los sólidos formados, por lo que se evaluó su absorbancia y fluorescencia, para lo cual se prepararon soluciones del clorhidrato en MeOH y del complejo en DMF y se dejaron secar sobre láminas de silicio para formar películas.

Antes de realizar los experimentos de emisión, se analizaron las películas formadas mediante PXRD y al observar que los patrones de difracción obtenidos coincidían con los de los sólidos obtenidos anteriormente, se procedió a hacer experimentos de absorción UV-vis.

En el espectro de absorción se pueden observar diferentes bandas de absorción, lo cual es consistente con el tipo de material esperado, pudiendo este ser también un semiconductor; con un método similar al reportado por Vargas *et. al.*^[69] se obtuvo un gráfico de Tauc con el que se puede determinar la energía de transición entre los niveles electrónicos basal y excitado, extrapolando la región lineal, con lo cual se obtiene un valor de energía de *band-gap* de 3.83 eV, el cual es un valor similar al de otras perovskitas de fórmula A_2PbCl_4 (3.6-3.8 eV).^[17,70]

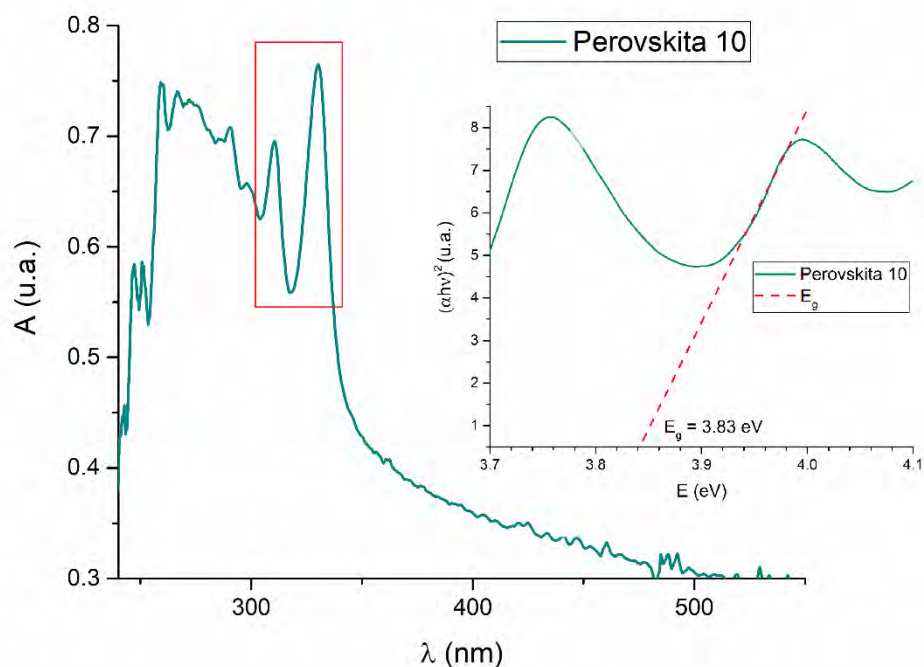


Figura 19: Experimento UV-vis sobre película de la perovskita 10 y gráfico de Tauc con extrapolación de la región lineal para obtención de E_g .

Para el experimento de fotoluminiscencia del compuesto 10, se comparó con otro realizado para el compuesto 6 que lo conforma. En las curvas de emisión se observa un desplazamiento de la emisión respecto al compuesto 6, en el espectro de emisión de la perovskita formada se observa un ensanchamiento apreciable y un desplazamiento hipsocrómico, con un máximo de emisión en $\lambda=587$ nm y un ancho de banda de emisión de 209 nm (Figura 20).

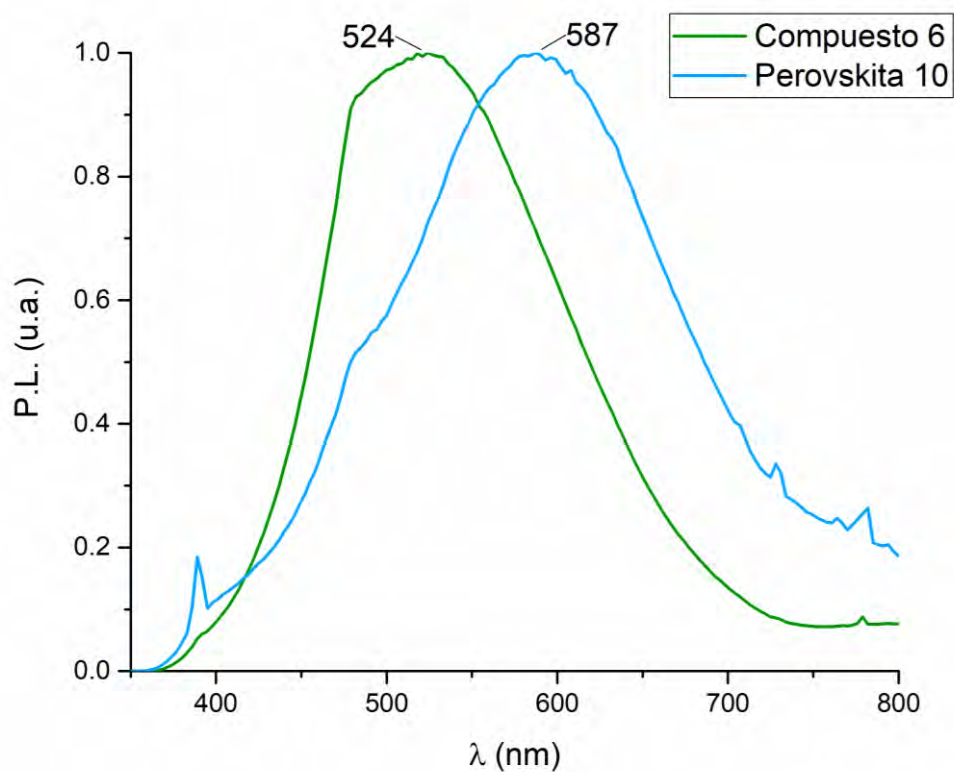


Figura 20: Emisión normalizada del compuesto 6 (rojo) y de la perovskita 10 (azul).

Adicionalmente se hicieron estudios térmicos (DSC y TGA) de la sal orgánica y del complejo formado para estudiar el efecto que pudiera tener la formación del complejo en los procesos de descomposición o transiciones de fase. En el caso del clorhidrato 6 se observan dos transiciones de fase, siendo la más importante la que sucede en 129 °C, también una ligera pérdida de masa hacia 190 °C y en el intervalo de 210 y 250°C el compuesto orgánico se calcina, perdiendo casi la totalidad de su masa (Figura 21).

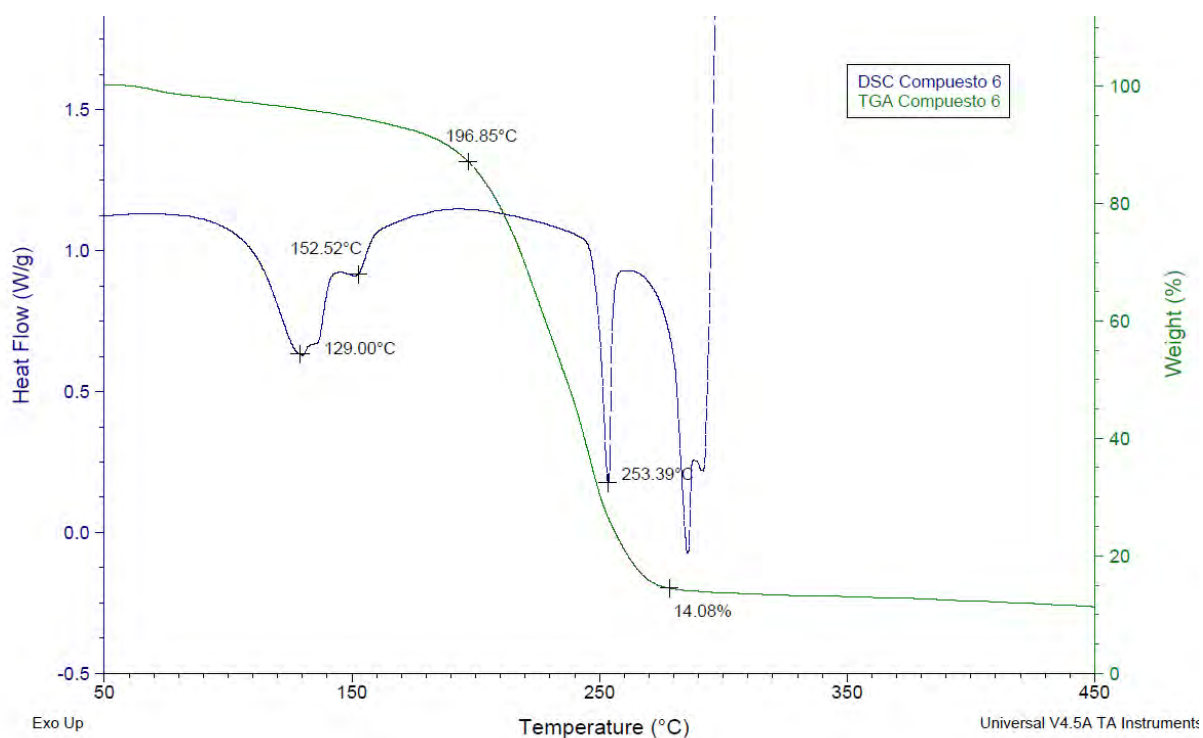
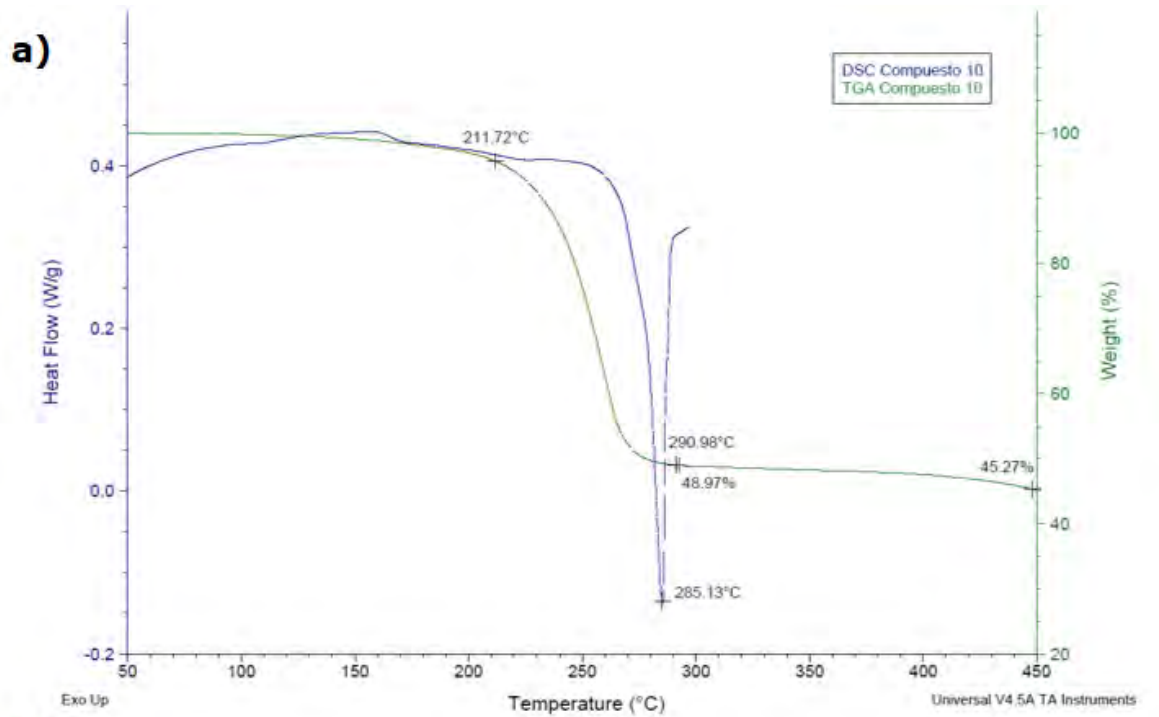


Figura 21: Análisis térmico del clorhidrato de 4-(feniletinil)fenilmetanamonio (6). Cuando el ligante se encuentra dentro de la estructura de tipo perovskita en el híbrido 10, la estabilidad térmica es ligeramente mayor respecto al clorhidrato 6; en el análisis de TGA se observa que la descomposición se da entre 240°C y 270 °C, mientras que en DSC no se aprecian transiciones de fase previas a la descomposición entre 120 y 160 °C y tras la descomposición hay un remanente de 45% de la masa del compuesto, que corresponde a las sales de plomo residuales, con esta información se corrobora la fórmula AH_2PbCl_4 (Figura 22).



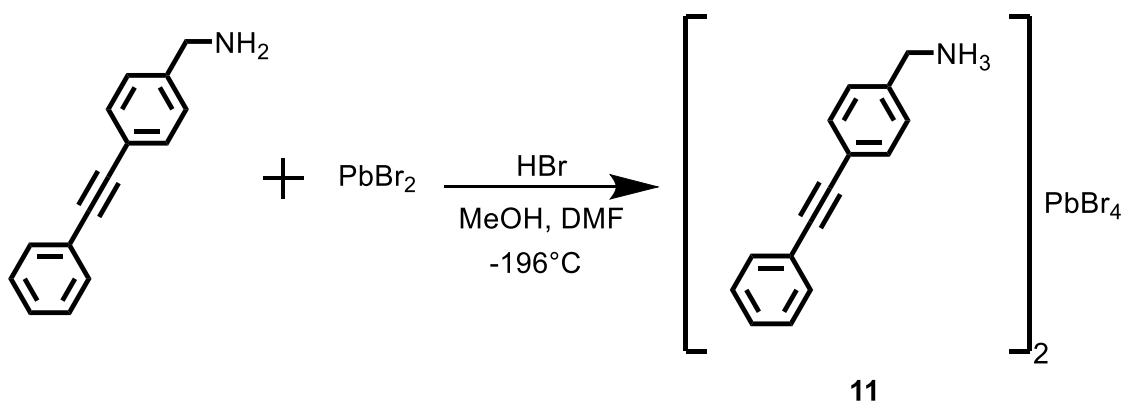
b)

$$\%_{PbCl_4} = \frac{\bar{M}_{Pb} + 4\bar{M}_{Cl}}{\bar{M}_{Pb} + 4\bar{M}_{Cl} + 2\bar{M}_{AH}} \times 100 = \frac{207.2 + 4(35.45)}{207.2 + 4(35.45) + 2(208.11)} \times 100 = 45.6\%$$

Figura 22: a) Análisis térmico de la perovskita (10) b) cálculo de porcentaje de masa del componente inorgánico.

Alternativamente, se obtuvo el complejo basado en bromuro de plomo (II), disolviendo la sal inorgánica en ácido bromhídrico y congelando la solución en nitrógeno líquido para después gotear una solución de la amina 5 formando el bromhidrato que se une mediante auto ensamblaje al haluro metálico (*Esquema 11*). Dada la poca solubilidad del complejo en MeOH, éste se utilizó para precipitarlo.

Esquema 11: Síntesis de bromuro de bis-(4-(feniletinil)metanamonio) de plomo (II)
 $[AH]_2PbBr_4$



La formación de un complejo es inmediata y se obtiene un sólido café oscuro tras filtrar al vacío. El sólido obtenido se evaluó mediante PXRD (*Figura 23*) y el producto es un sólido con baja cristalinidad. Tras tratamiento en estufa a 80°C durante 16 horas el sólido se vuelve negro y al obtener un nuevo experimento de PXRD se observa que el sólido pierde casi toda su cristalinidad. Posteriores repeticiones de los experimentos llevaron a la conclusión de que la estructura del complejo obtenido es poco estable.

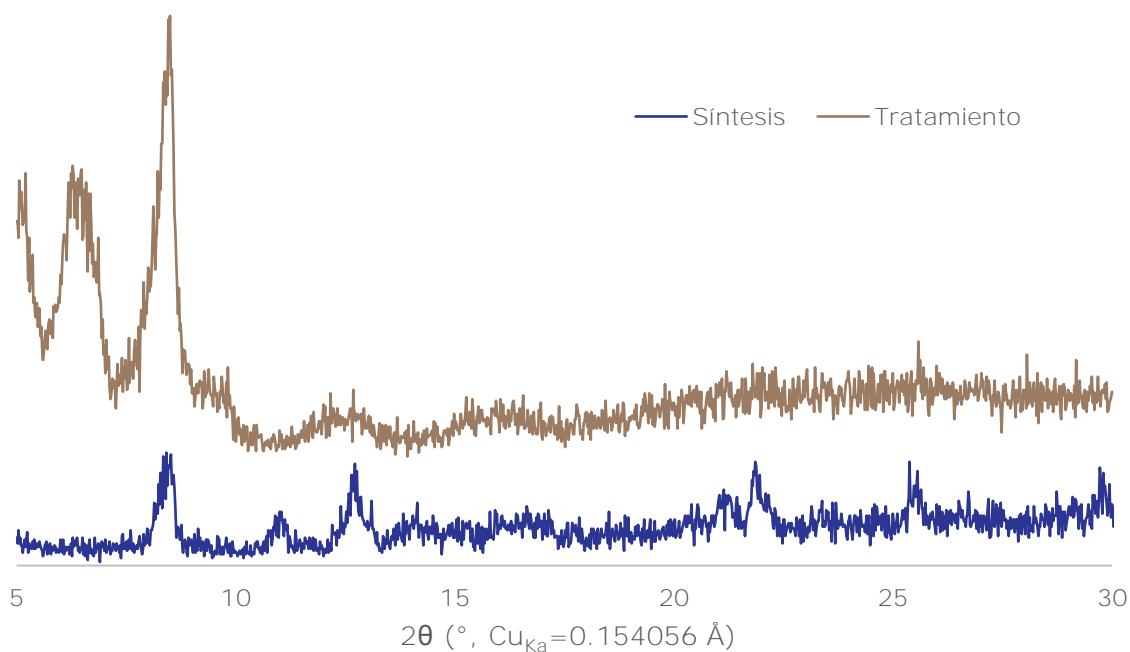
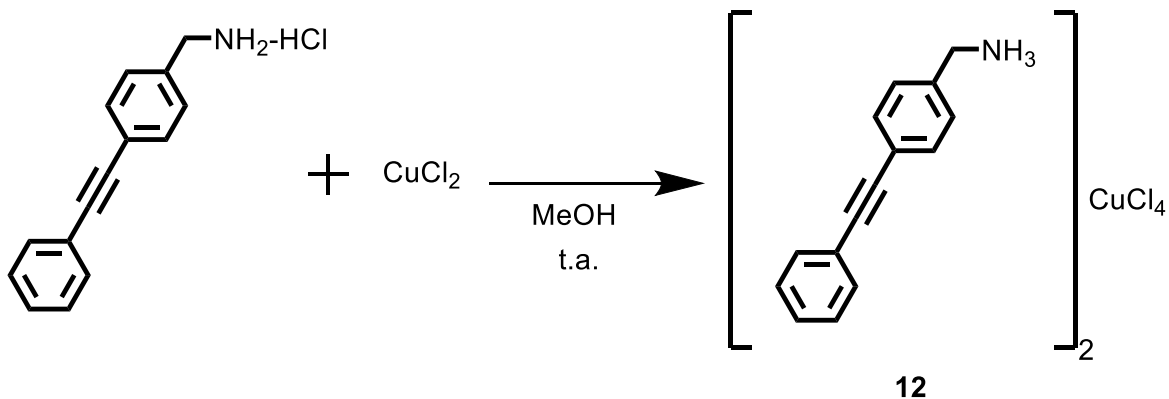


Figura 23: Experimentos XRD-P del complejo $[AH]_2PbBr_4$. Azul: Sólido filtrado, café: sólido tras 16 h a 80 °C.

Finalmente, se obtuvo una tercera perovskita, partiendo del clorhidrato 6 y cloruro de cobre (II), y debido a la buena solubilidad de ambos componentes en metanol, éste se utilizó como disolvente, adicionando gota a gota una solución del clorhidrato en otra del haluro de cobre bajo agitación y a temperatura ambiente (*Esquema 12*).

Esquema 12: Síntesis de Cloruro de bis-(4-(feniletinil)metanamonio) de cobre (II) $[AH]_2CuCl_4$



Tras evaporar lentamente, se obtuvieron tanto cristales como polvos, los cuales presentaron el mismo patrón de PXR, el cual resultó ser casi idéntico al de la perovskita $[\text{AH}]_2\text{PbCl}_4$, dando un primer plano de difracción en $2\theta=3.38$, a diferencia del híbrido de plomo, que presenta un valor de $2\theta = 3.24$ (Figura 24).

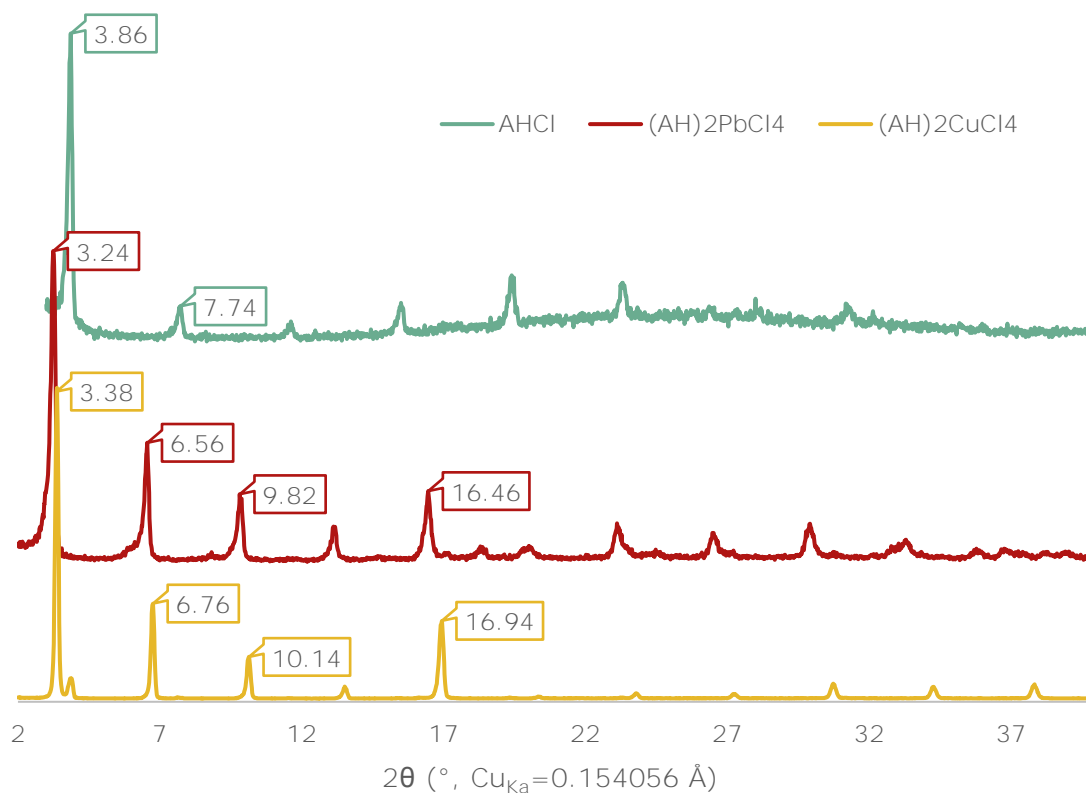


Figura 24: Comparación de los experimentos de PXR. Azul: Clorhidrato 6; rojo: complejo 10; amarillo: complejo 12

De manera análoga a lo calculado para el primer híbrido (Figura 18) se puede obtener una distancia interplanar con un cálculo de la Ley de Bragg, obteniendo una separación de 26.12 \AA , por lo que la estructura previamente propuesta podría ser también empleada para este híbrido, puesto que la contracción observada se debe principalmente a la diferencia de radios iónicos de Pb^{2+} y Cu^{2+} .

A diferencia de la perovskita $[\text{AH}]_2\text{PbCl}_4$, no se observó emisión alguna bajo luz UV ($\lambda=295\text{ nm}$), por lo que se realizó un estudio de absorción UV-vis. En éste se observó un comportamiento distinto al de la perovskita 10, puesto que la absorción se da a energías menores. Mediante un gráfico de Tauc (*Figura 19*) a partir de los resultados del experimento, se puede determinar la energía de *band-gap*, que en este caso es de 2.25 eV, valor congruente con los de otros materiales similares con este haluro metálico (A_2CuCl_4), con E_g reportadas entre 2.1 y 2.5 eV.^[71,72]

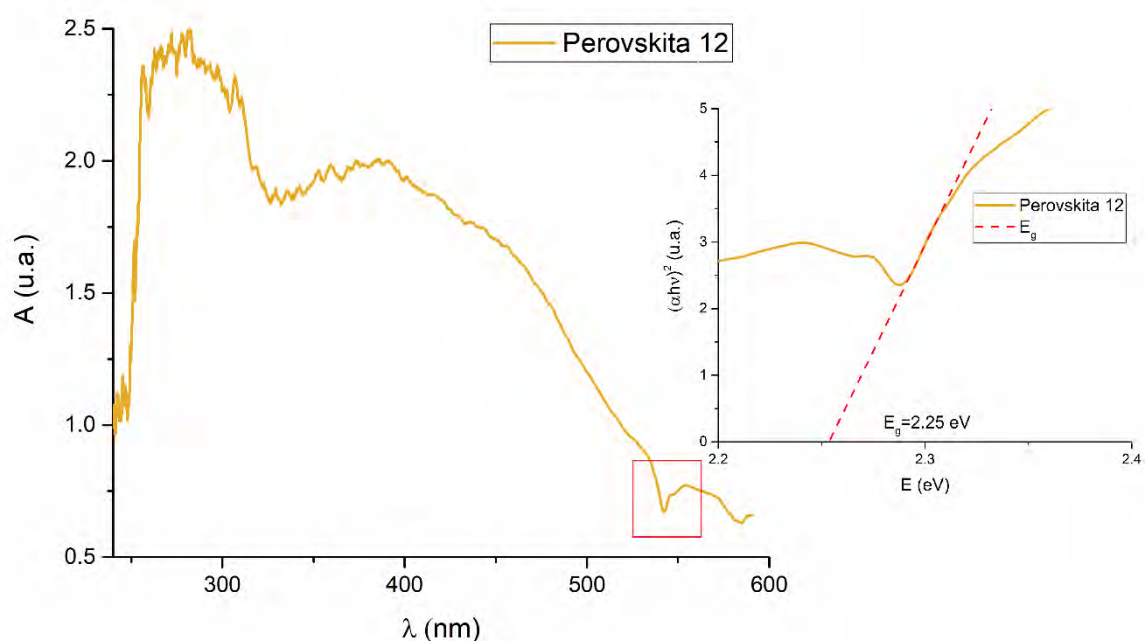


Figura 25: Experimento UV-vis sobre película de la perovskita 12 y gráfico de Tauc sobre la región de las primeras transiciones electrónicas, extrapolación de la región lineal para obtención de E_g .

Un estudio comparativo de fotoluminiscencia de sólidos muestra que la emisión de la perovskita basada en plomo es más intensa que la de cobre, normalizando estas gráficas se puede distinguir la longitud de onda de emisión de ambos (*Figura 26*).

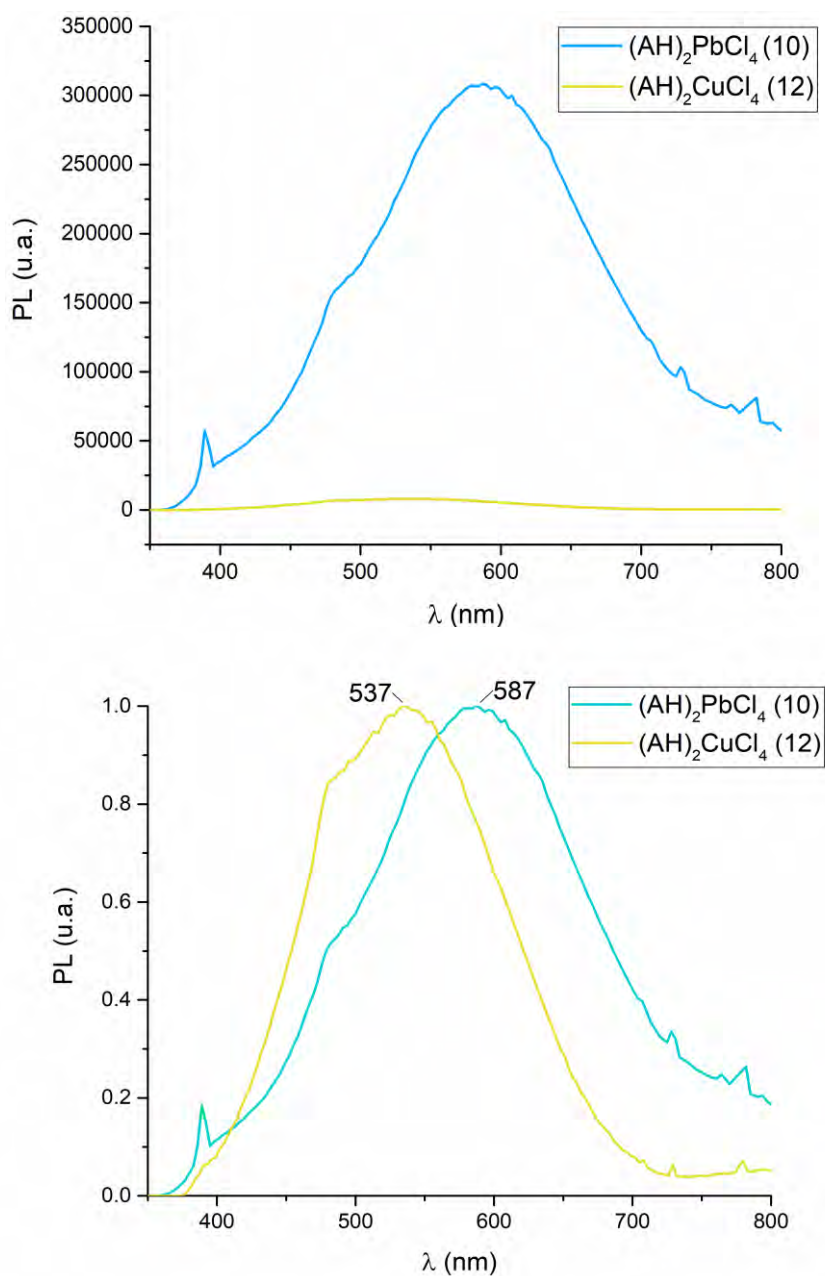


Figura 26: Espectros de emisión de las perovskitas basadas en cobre y plomo. (Arriba) Comparación de intensidad (abajo) comparación normalizada de longitud de onda emitida

Los estudios térmicos realizados para esta perovskita muestran una transición de fase en aproximadamente 156 °C, atribuible a un rearrreglo del fragmento orgánico, seguida de una pérdida de masa entre 190 y 230 °C, sin embargo, la descomposición del complejo es continua aún por encima de 350 °C, por lo que no fue posible estimar una fórmula molecular como se hizo para el compuesto 10 (Figura 27).

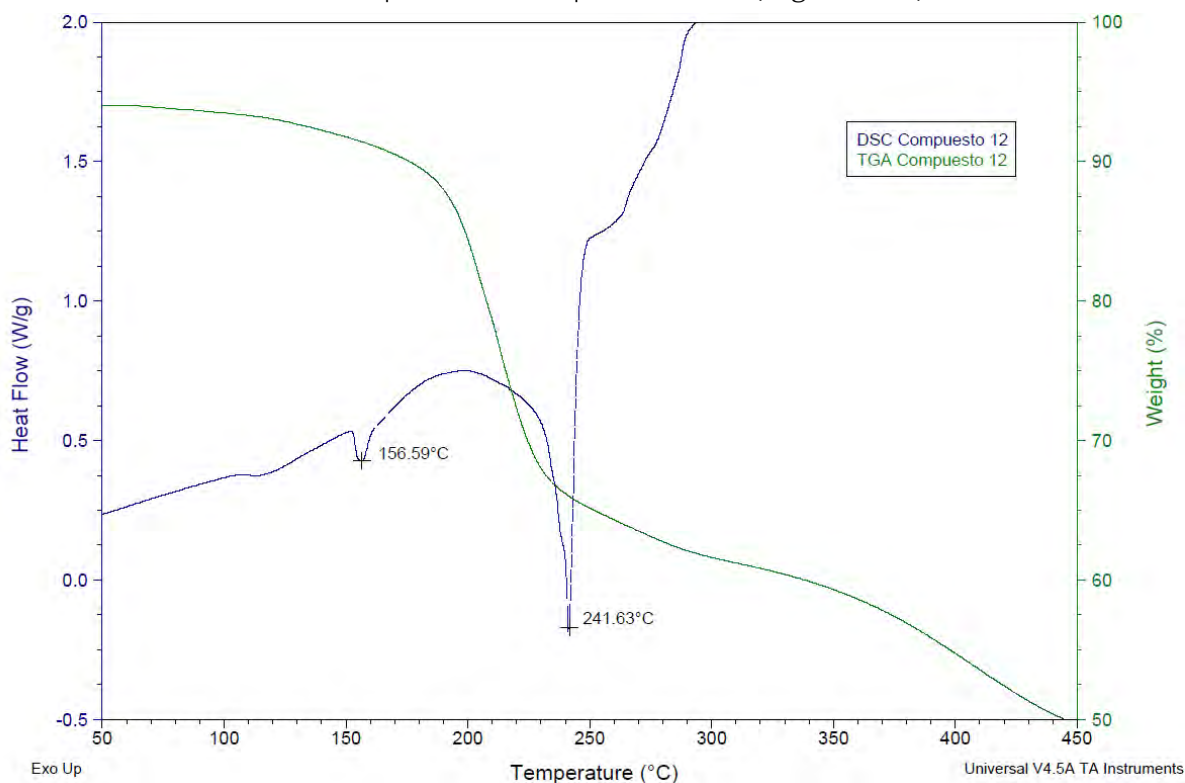


Figura 27: Análisis térmico de la perovskita (12).

Adicionalmente, se obtuvieron cristales del clorhidrato 6 mediante la evaporación a temperatura ambiente de una solución del compuesto en MeOH.

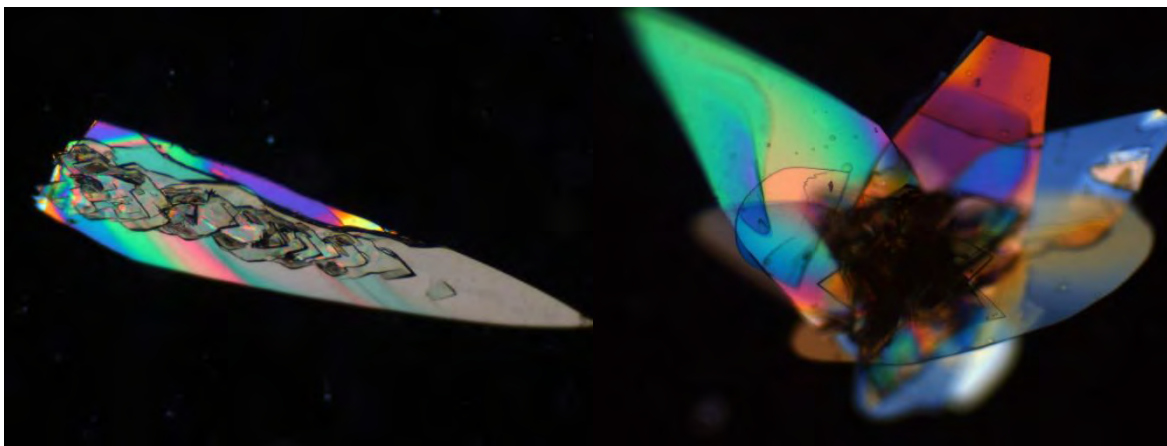


Figura 28: Cristales del compuesto 6.

Para la obtención de cristales de la perovskita $[AH]_2PbCl_4$ (10), se recurrió a la difusión de vapores de éter y tolueno en soluciones del complejo en DMF, produciendo maclas de cristales en las cuales se pueden observar motivos prismáticos cuadrados o rectangulares.

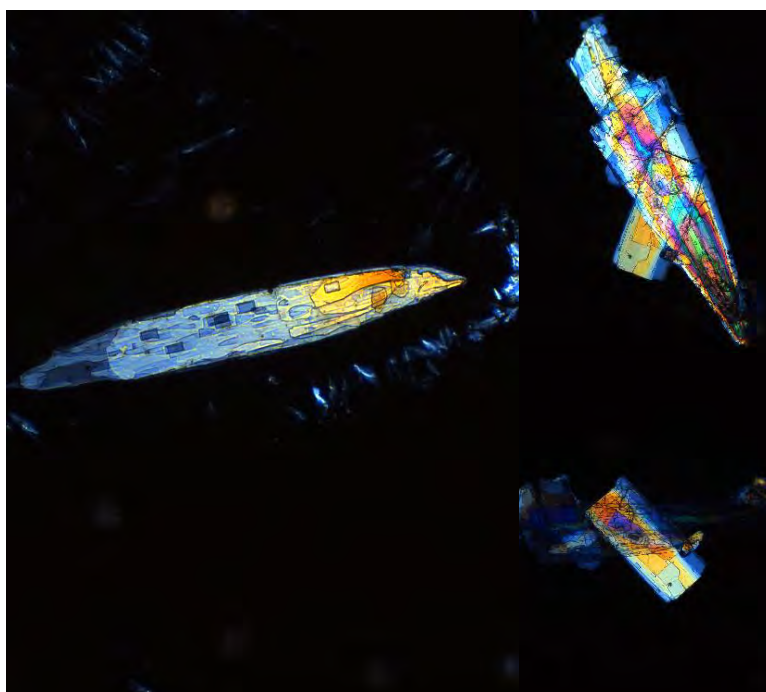


Figura 29: Cristales del complejo 10.

Los cristales del complejo $[\text{AH}]_2\text{CuCl}_4$ (12), se obtuvieron evaporando soluciones de éste en MeOH y mediante la difusión de vapores de éter en dichas soluciones.

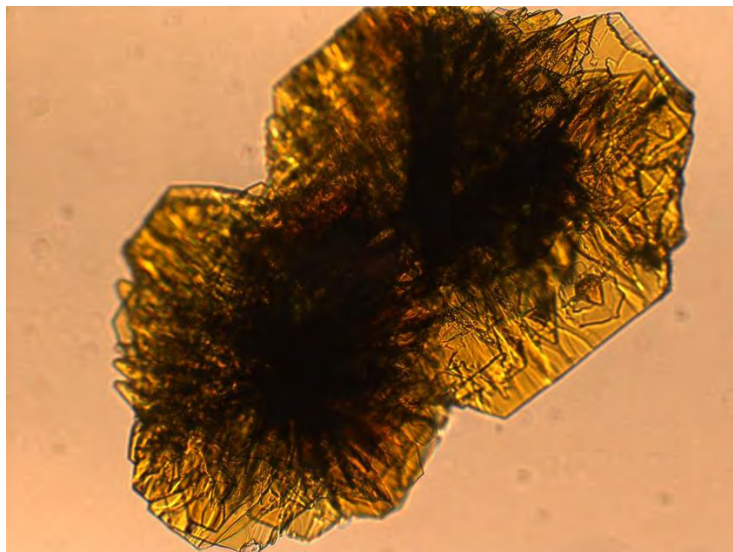


Figura 30: Cristales del complejo 12.

Dada la naturaleza bidimensional de estos compuestos, los cristales que se obtienen suelen ser delgados o pueden crecer en distintas direcciones, por lo que obtener monocristales apropiados para XRD ha sido difícil hasta ahora.

Conclusiones

Conclusiones

Se probaron condiciones experimentales para obtener dos formas de uno de los ligantes propuestos, caracterizando exitosamente éste y sus respectivos intermediarios mediante las técnicas de FT-IR, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C y EMAR, con los que se confirmó la identidad y pureza de los mismos.

Los intermediarios 4, 7, 8 y 9, el ligante 6 y las perovskitas 10, 11 y 12 son compuestos nuevos, no reportados previamente y fueron obtenidos mediante las metodologías propuestas.

Con los productos obtenidos se sintetizaron tres perovskitas híbridas y se caracterizaron mediante técnicas en estado sólido como FT-IR y PXRD, información con la que se puede concluir que el compuesto basado en bromuro de plomo no es estable bajo condiciones de calentamiento.

Las perovskitas de cloruro de plomo y de cobre mostraron, mediante PXRD, estructuras similares correspondientes a materiales bidimensionales, congruentes con el tamaño esperado de los cationes tanto metálico como orgánico, en ambos casos, se pudo proponer una posible estructura.

Los estudios de UV-vis permitieron elucidar parte de la estructura electrónica de los complejos 10 y 12, observando energías de brecha prohibida consistentes con lo obtenido para materiales similares, mostrando que el complejo de cobre (12) presenta absorción a menores valores de energía.

Los estudios de luminiscencia indican que la emisión de banda ancha es regida por el traslape orbital de las unidades BX_6 de las capas inorgánicas, distorsionadas por la presencia del catión orgánico sintetizado, mostrando un desplazamiento hipsocrómico respecto al catión orgánico. También se

observó que la intensidad de la emisión del complejo de plomo (10) es mayor que la del material basado en cobre (12).

Mediante análisis térmicos, se concluye que la estabilidad de la estructura tipo perovskita es mayor que la del componente orgánico solo y que restringe transiciones de fase, además de que se confirmó la fórmula molecular $[AH]_2PbCl_4$ para uno de los complejos obtenidos.

Sección Experimental

Reactivos e Instrumentación

Todos los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y fueron usados sin previa purificación. El THF empleado fue obtenido de Tecsiquim y en los casos en que se indique que fue usado seco, sometiendo el disolvente a un proceso de secado mediante destilación bajo atmósfera de N₂, empleando Na⁰ como agente desecante y benzofenona como indicador.

El avance de reacción fue monitoreando mediante cromatografía en capa fina, usando placas de aluminio recubiertas con gel de sílice de 0.20 mm de espesor (60 GF₂₅₄ Merck).

Para la purificación de productos mediante cromatografía en columna se utilizó gel de sílice con tamaño de poro de 60 Å (malla 230-400) como fase estacionaria. Se empleó hexano y mezclas hexano-AcOEt o hexano-DCM como fase móvil.

Los datos de RMN ¹H y ¹³C fueron adquiridos a temperatura ambiente usando los espectrómetros Jeol Eclipse 300 MHz, Bruker Fourier 300MHz y Bruker Avance III 400 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm, referenciados a las señales de disolvente residual CDCl₃, CD₃OD, DMSO-*d*₆, o Metanol-*d*₄, según sea el caso.

Los datos de espectrometría de masas de alta resolución se obtuvieron en un espectrómetro Jeol JMS-T100LC The AccuTOF, mediante la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés), usando PEG-400 como estándar interno.

La espectroscopía FT-IR se realizó en un equipo Bruker ATR en el rango de 450-4000 cm⁻¹.

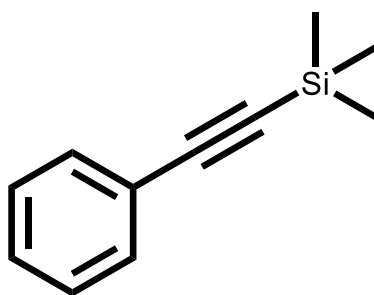
Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Johns, se reportan en °C y sin corrección.

Los experimentos de análisis termogravimétrico fueron realizados en un equipo TGA Q5000 y los experimentos de calorimetría diferencial de barrido en un equipo DSC Q2000, ambos de TA Instruments.

Los datos de difracción de Rayos X de polvos fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku Ultima IV con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154056 \text{ \AA}$) en un rango de 2θ entre 3° y 45° .

Procedimientos

Trimetil(feniletinil)silano

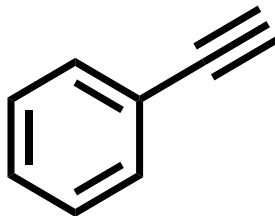


1

En un matraz bola de 50 mL se colocaron 0.0766 g de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.11 mmol) y 0.0045 g de CuI (0.023 mmol), los sólidos se suspendieron en 5 mL de THF seco y bajo agitación se burbujeó N_2 por 10 minutos usando una aguja a través de un septum, sin retirar la fuente de nitrógeno, se inyectaron 0.5 mL de yodobenceno (4.5 mmol) y se goteó una solución de etiniltrimetilsilano en THF (0.7 mL en 2 mL de THF seco) (5.0 mmol). Posteriormente se goteó 1 mL de Trietilamina y se suspendió el burbujeo de N_2 sin retirar la fuente ni la agitación tras dos horas a temperatura ambiente, se interrumpió la reacción añadiendo 20 mL de una solución saturada de cloruro de amonio. La mezcla resultante se extrajo con DCM (5×10 mL), los extractos orgánicos resultantes se concentraron e impregnaron en gel de sílice para su purificación en columna cromatográfica con hexano como fase móvil. El producto se obtuvo como un líquido amarillo con masa de 0.535 g, correspondientes a un 70% de rendimiento.

RMN- ^1H [300 MHz, CDCl_3] δ (ppm): 7.50-7.47 (2H, m), 7.31-7.28 (3H, m), 0.27 (9H, s). RMN- ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] δ (ppm): **132.1, 128.6, 128.3**, 123.3, 105.2, 94.2, 0.1. FT-IR (cm^{-1}): CH_3 (1408), aromático monosustituido (750, 690), $\text{C}\equiv\text{C}$ (2160). EMAR-DART $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z observada: 175.0948, calculada para $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Si}]^+$: 175.0943.

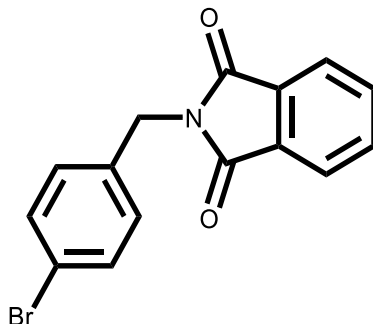
Etilbenceno



2

En un matraz bola de 50 mL se colocaron 0.5230 g (3 mmol) de trimetil(feniletinil)silano (1) y 0.8551 g de K_2CO_3 (6.2 mmol) y se mezclaron en 12 mL de metanol, la reacción fue agitada por 16 horas. Pasado el tiempo de reacción, se adicionó una solución saturada de $NaHCO_3$ y se extrajo con DCM (5×10 mL), las fracciones orgánicas fueron recolectadas, filtradas sobre Na_2SO_4 /algodón y concentradas a presión reducida. El concentrado fue impregnado en gel de sílice para purificación mediante cromatografía en columna eluída con hexano. Las fracciones seleccionadas se concentraron a presión reducida, manteniendo la temperatura por debajo de $60^\circ C$ para evitar pérdidas del producto, el cual se obtuvo como un líquido amarillo con masa de 0.3034 g, equivalentes a un rendimiento de 70%. RMN- 1H [300 MHz, $CDCl_3$] δ (ppm): 7.56 (2H, m), 7.38 (2H, m), 7.36 (1H, m), 3.13 (1H, s). RMN- ^{13}C [75 MHz, $CDCl_3$] δ (ppm): **132.2, 128.8, 128.4**, 122.2, 83.7, 77.2. FT-IR (cm^{-1}): $C\equiv C$ (2110), $C\equiv C-H$ (3306). aromático monosustituido (758, 692). EMAR-DART $[M+H]^+$ m/z observada: 103.0548, calculada para $[C_8H_7]^+$: 103.0551.

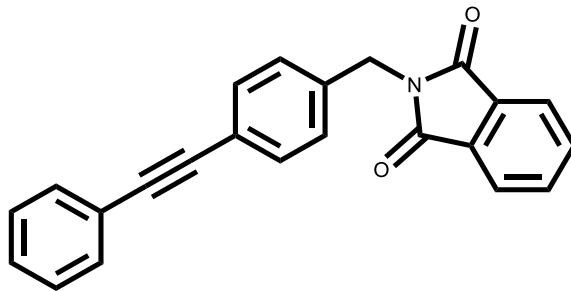
2-(4-bromobencil)-isoindol-1,3-diona



3

En un matraz bola de 100 mL de dos bocas y provisto de un refrigerante en posición de reflujo se pesaron 2.555 g de bromuro de 4-bromobencilo (10.22 mmol) y 2.047 g de ftalimida de potasio (11.05 mmol) y bajo agitación se disolvieron los sólidos en 10 mL de DMF, tras lo cual se selló la segunda boca del matraz e inició el calentamiento de la mezcla de reacción a 120 °C, una vez alcanzada dicha temperatura la mezcla se siguió agitando por dos horas, tras las cuales se enfrió a temperatura ambiente en baño de agua y posteriormente en baño de hielo. Una vez enfriado el sistema se adicionó lentamente agua fría a la mezcla de reacción y el precipitado formado fue filtrado a vacío, dando como producto 3.0243 g de un sólido blanco fino, equivalentes a un rendimiento de 95%. Punto de fusión: 149-151 °C. RMN-¹H [400 MHz, CDCl₃] δ (ppm): 7.84-7.80 (2H, m), 7.72-7.68 (2H, m), 7.45-7.40 (2H, m), 7.34-7.28 (2H, m), 4.74 (2H, s). RMN-¹³C [100 MHz, CDCl₃] δ (ppm): 167.9, 135.3, 134.1, 132.0, 131.8, 130.4, 123.4, 121.9, 41.0. FT-IR (cm⁻¹): Aromático C-H (3044), anillo *p*-sustituido (1177, 1069, 1009, 791) anillo *o*-sustituido: (729), amida C=O (1699), CH₂-N (1326), H-C-H (1428, 1466). EMAR-DART [M+H]⁺ m/z observada 315.9964, calculada para [C₁₅H₁₁BrNO₂]⁺: 315.9973.

2-(4-(feniletinil) bencil)-isoindol-1,3-diona



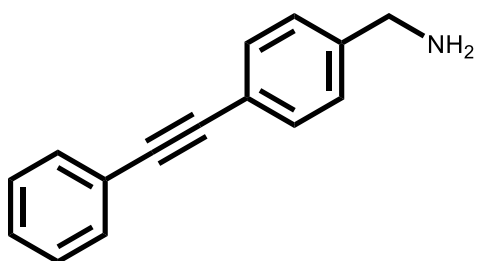
4

En un matraz bola de 50 mL de dos bocas y provisto de un refrigerante en posición de reflujo se pesaron 0.0037 g de CuI (0.019 mmol) y 0.0352 g de PdCl₂(PPh₃)₂ (0.050 mmol) y 0.3133 g de 2-(4-bromobencil)-isoindol-1,3-diona (3) (0.99 mmol), los sólidos se mezclaron con 2 mL de DMF bajo agitación y se cerró el matraz y el refrigerante. En un vial de 5 mL provisto de una barra de agitación y sellado con septum se conectó un globo con N₂ y una cánula cuyo otro extremo fue conectado al primer matraz, tras un minuto de purgar el sistema con nitrógeno, se burbujeó la mezcla del matraz, se inyectó 1 mL de DMF en el vial y bajo agitación, se le adicionaron 0.12 mL de etinilbenceno (2) (1.1 mmol) y 1 mL de diisopropilamina, la solución resultante fue transferida por goteo al matraz mediante cánula, se hicieron lavados con DMF (3×1 mL) del segundo matraz, transfiriendo tras cada uno al primero. Terminadas las adiciones, se burbujeó nitrógeno y sumergió en un baño de aceite a temperatura controlada (120°C). Retirando la cánula y colocando un globo con nitrógeno en la aguja de salida se dejó en agitación durante tres horas, tras las cuales se dejó enfriar a temperatura ambiente y, transfiriendo a un embudo de separación, se añadieron 25 mL de AcOEt y posteriormente se lavó con una solución saturada de cloruro de amonio (5×10 mL) y agua destilada fría (5×15 mL) con el fin de remover el disolvente de reacción. Se impregnó la mezcla en sílica gel para su

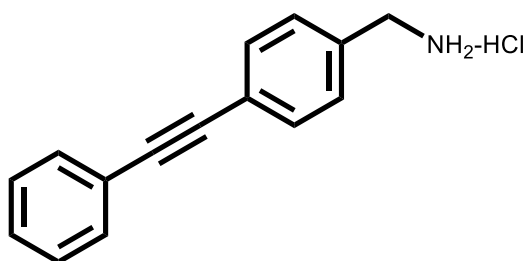
purificación mediante columna cromatográfica eluyendo con una mezcla hexano-AcOEt 8:2. Las fracciones seleccionadas mediante CCF fueron recolectadas y el disolvente se evaporó, dando como producto 0.2599 g de un sólido anaranjado sin lustre, correspondientes a un rendimiento de 77%. p.f. 173-175 °C RMN-¹H 400 MHz, CDCl₃] δ (ppm): **7.87 (2H, m)**, 7.75 (2H, m) 7.55-7.35 (9H, m) 4.90 (2H, s). RMN-¹³C [100 MHz, CDCl₃] δ (ppm): **167.9, 136.4, 134.1, 132.1, 131.9, 131.6, 128.6, 128.3, 128.2**, 123.4, 123.2, 122.9, 89.7, 89.0, 41.4. FT-IR (cm⁻¹): Aromáticos (3047, 1595, 1509) mono sustitución (714, 687) *o*-sustituido (755) *p*-sustituido (814), indol (3459), amida C=O (1699), CH₂ (2916, 2851, 1466), C≡C (1338). EMAR-DART [M+H]⁺ m/z observada para para [C₂₃H₁₆NO₂]⁺: 338.1168, calculada: 338.1181.

(4-(feniletinil)fenil)metanamina

Clorhidrato de (4-(feniletinil)fenil)metanamina



5



6

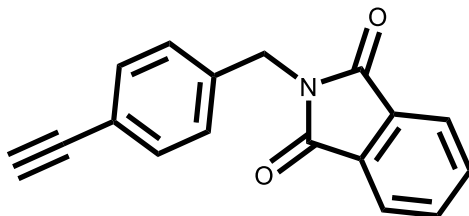
En un matraz bola de 50 mL provisto de barra de agitación se pesaron 0.2463 g (0.73 mmol) de 2-(4-(feniletinil) bencil)-isoindol-1,3-diona y se mezclaron con 10 mL de metanol, se inyectaron 0.1 mL de hidrato de hidrazina (1.9 mmol). Se dejó agitar la mezcla a temperatura ambiente durante 3 horas, al cabo de las cuales se añadió una solución de hidróxido de sodio 2M y extrajo con DCM (4×15 mL), las fracciones orgánicas obtenidas se secaron sobre sulfato de sodio y filtraron sobre celita/algodón.

5) La mezcla de las fases orgánicas es concentrada a presión reducida, dejando un líquido anaranjado difícil de caracterizar mediante RMN. EMAR-DART $[M+H]^+$ m/z calculado para para $[C_{15}H_{14}N]^+$: 208.1126, observada: 208.1119.

6) La mezcla resultante fue concentrada y disuelta en dietil éter anhidro, a la mezcla, sumergida en un baño hielo seco-acetona se le adicionó gota a gota ácido clorhídrico 1.0 M en dietil éter, formando un precipitado que fue inmediatamente filtrado a vacío, produciendo un sólido amarillo claro. RMN- 1H 400 MHz, DMSO- d_6] δ (ppm): 8.5-8.3 (3H, br), 7.65-7.60 (2H, m), 7.57-7.52 (4H, m), 7.46-7.43 (3H, m), 4.70-4.55 (2H, s). RMN- 1H [400 MHz, metanol- d_4] δ (ppm): 7.62-7.58 (2H, m), 7.55-7.50 (4H, m),

7.42-7.38 (3H, m), 4.15 (2H, s). RMN-¹³C [100 MHz, metanol-*d*₄] δ (ppm): 134.5, 133.2, 132.6, 130.3, 129.7, 129.6, 125.5, 124.2, 91.3, 84.2, 44.0. FT-IR (cm⁻¹): metileno (2960, 2882), aonio (3318, 2579, 1596), enlace N-C (1484), acetileno central -C \equiv C- (2217), aromático *mono*-sustituido (740, 687), aromático *p*-sustituido (1074, 750). EMAR-DART [M-Cl]⁺ m/z observada: 208.1117, calculada para [C₁₅H₁₄N]⁺: 208.1126.

2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona

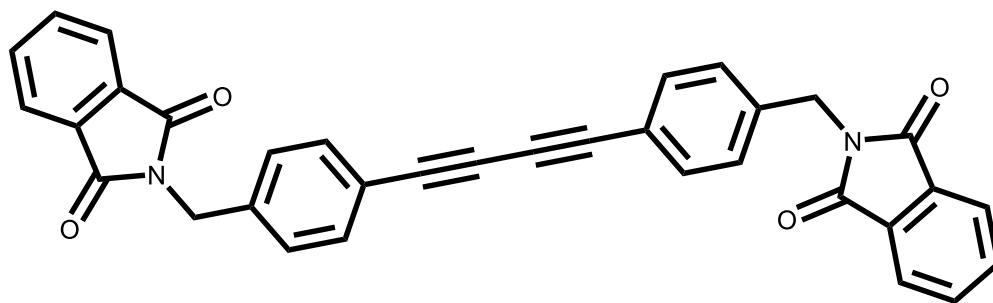


7

En un matraz bola de dos bocas de 100 mL se pesaron 0.0117 g de CuI (0.06 mmol), 0.0868 g de PdCl₂(PPh₃)₂ (0.12 mmol) y 0.9457 g de 2-(4-bromobencil)-isoindol-1,3-diona (3) (3.00 mmol), suspendiéndolos en 2 mL de DMF. En un vial de 5 mL sellado con septum, se preparó una mezcla de 0.48 mL de etiniltrimetilsilano (3.4 mmol), 1 mL de diisopropilamina y 1 mL de DMF, tras agitar y burbujear con nitrógeno se transfirió goteando mediante cánula al primer matraz, lavando con DMF (3×1 mL) y transfirieron a la mezcla de reacción, la cual, tras remover la cánula, fue dejada bajo agitación y sumergida en un baño de aceite a 80°C por 3 horas. Pasado el tiempo de reacción, se dejó enfriar la mezcla y se adicionaron 10 mL de acetato de etilo, la mezcla resultante fue transferida a un embudo de separación, lavando el matraz con más acetato de etilo (4×5 mL) y adicionando los lavados al embudo, se extrajo con cloruro de amonio acuoso (5×10 mL) y agua destilada fría (5×10 mL). La fase orgánica remanente fue secada sobre sulfato de sodio y luego filtrada sobre algodón para ser impregnada en gel de sílice para la eliminación de residuos de la reacción de acoplamiento mediante columna cromatográfica, eluyendo con una mezcla hexano-AcOEt 85:15. El sólido obtenido sin pesar, fue transferido a un matraz bola de 50 mL y se disolvió en 10 mL de THF. Posteriormente se adicionaron 4 mL de una solución 1.0 M de fluoruro de tetrabutilamonio. Bajo agitación y tras dos horas de reacción se observó el consumo del intermediario mediante CCF y la

mezcla de reacción fue tratada con 25 mL de cloruro de amonio concentrado para posteriormente ser extraída con DCM (5×10 mL), las fases orgánicas obtenidas fueron impregnadas en sílica gel para su purificación mediante cromatografía en columna eluyendo con una mezcla hexano-AcOEt 85:15. El producto se obtuvo como un sólido blanco con masa de 0.4765 g, equivalentes a un rendimiento de 61%. p.f. 138-140 °C. RMN-¹H [300 MHz, CDCl₃] **δ (ppm): 7.73-7.68** (2H, m), 7.60-7.40 (2H, m) 7.32-7.18 (4H, m) 4.68 (2H, s), 2.89 (1H, s). RMN-¹³C [100 MHz, CDCl₃] **δ (ppm): 167.9, 134.1, 132.4, 132.0, 131.8, 130.4, 128.5, 123.4, 121.9, 41.0.** FT-IR (cm⁻¹): metileno (2960, 2928), acetileno terminal (3255, 622), carbonilo (1596), enlace C-N (1213), aromático *p*-sustituido (832, 795), aromático *o*-sustituido (750). EMAR-DART [M-Cl]⁺ m/z observada: 262.0849, calculada para [C₁₅H₁₄N]⁺: 262.0868.

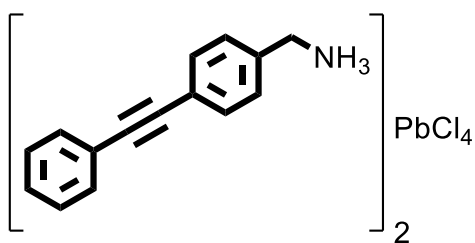
Homoacoplamiento tipo Glaser de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona



9

En un matraz bola se pesaron 0.2632 g de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (7) (1 mmol) y 0.01994 g de CuI (0.1 mmol) y se disolvieron en 6 mL de una mezcla 1:1 DMF/DIPA. La mezcla fue calentada a 90 °C, conectando un refrigerante en posición de reflujo. Pasadas 20 horas de reacción se observó la formación de un precipitado, se adicionaron 25 mL de una solución saturada de cloruro de amonio y se filtró a vacío el sólido amarillo obtenido, cuya masa fue de 0.1438 g, correspondiente a un rendimiento de 55%. RMN-¹H [300 MHz, CDCl₃] δ (ppm): 7.45-7.65 (4H, m), 7.27-7.12 (4H, m) 4.61 (4H, s). RMN-¹³C [100 MHz, CDCl₃] δ (ppm): 167.9, 134.1, 132.4, 132.0, 131.8, 130.4, 128.5, 123.4, 121.9, 41.0. EMAR-DART [M+H]⁺ m/z encontrada: 521.1489 calculada para para [C₃₄H₂₁N₂O₄]⁺: 521.1501.

Cloruro de bis-(4-(feniletinil)fenil)metanamonio) de plomo (II)



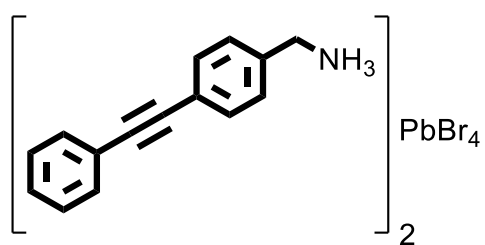
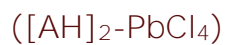
10

Método A) En un vial se disuelven, bajo agitación, 0.040 g de $PbCl_2$ (0.14 mmol) en 2.0 mL de ácido clorhídrico concentrado y se congela esta solución en nitrógeno líquido, sobre el hielo formado, se gotean 0.5 mL de una solución de 0.120 g de la amina 5a (0.29 mmol) en 1.0 mL de metanol, formando lentamente un sólido amarillo, el cual se filtra a vacío y lava con dietil éter, decolorando el sólido obtenido.

Método B) En un vial se pesaron 0.1151 g de $PbCl_2$ (0.41 mmol) y bajo agitación, se adicionó DMF hasta su disolución completa. En otro vial se pesaron 0.200 g de la sal 5b (0.82 mmol) y bajo agitación, se adicionó DMF hasta disolver completamente, esta solución se gotea lentamente en la segunda y tras observar una solución homogénea, se deja agitando a **la vez que se gotea tolueno, en adiciones de 50 μ L al no observarse la redisolución del sólido blanquecino formado, se continúa con adiciones de 200 μ L. El sólido formado se filtra a vacío.**

Los sólidos obtenidos por ambos métodos son consistentes en su análisis mediante DRX de polvos y producen formas cristalinas similares entre sí. FT-IR (cm^{-1}): metileno (2906), amonio (1572), enlace N-C (1484), acetileno central $-C\equiv C-$ (2210), aromático *mono*-sustituido (754, 687), aromático *p*-sustituido (836, 1066).

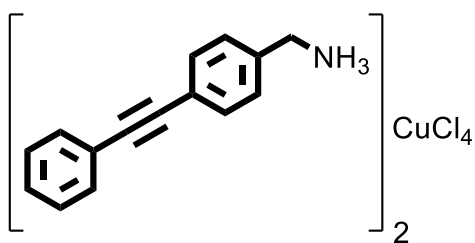
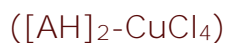
Bromuro de bis-(4-(feniletinil)fenil)metanamonio) de plomo (II)



11

En un vial se disuelven, bajo agitación, 0.040 g de PbBr₂ (0.14 mmol) en 2.0 mL de ácido bromhídrico concentrado y se congela esta solución en nitrógeno líquido, sobre el hielo formado, se gotean 0.5 mL de una solución de 0.120 g de la amina 5 (0.29 mmol) en 1.0 mL de metanol, formando un precipitado café. El sólido obtenido se caracterizó mediante PXRD.

Cloruro de bis-(4-(feniletinil)fenil)metanamonio) de cobre (II)



12

En un vial se pesan el clorhidrato de la amina y en otro, cloruro de cobre (II), ambos sólidos se disuelven en metanol anhidro. La solución del clorhidrato se gotea a la de la sal, bajo agitación constante y a temperatura ambiente. Tras evaporar el disolvente, se obtienen hojuelas amarillas con apariencia cristalina. El sólido fue caracterizado mediante PXRD. FT-IR (cm^{-1}): metileno (2950, 2871), amonio (3312, 1584), enlace N-C (1484), acetileno central $\text{-C}\equiv\text{C-}$ (2232), aromático *mono*-sustituido (752, 687), aromático *p*-sustituido (836, 1066).

Apéndices

Apéndice A: Resonancia Magnética Nuclear ^1H y ^{13}C

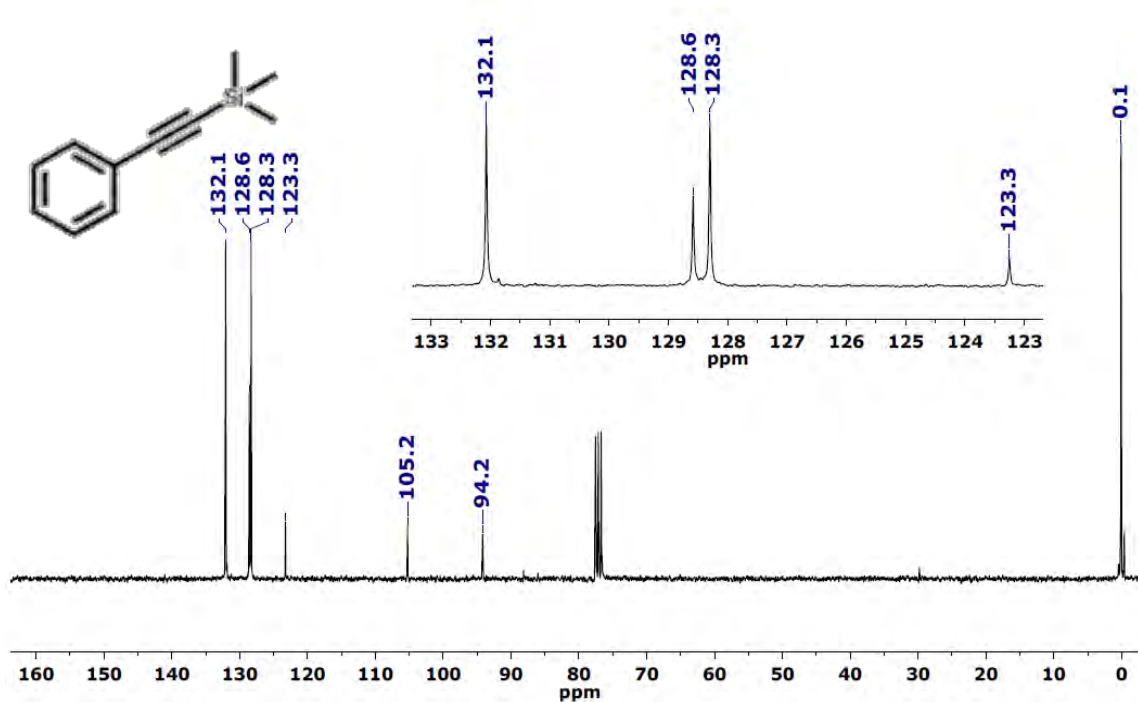


Figura 31: Espectro de RMN- ^{13}C de trimetil(feniletinil)silano (1) [75 MHz, CDCl_3]

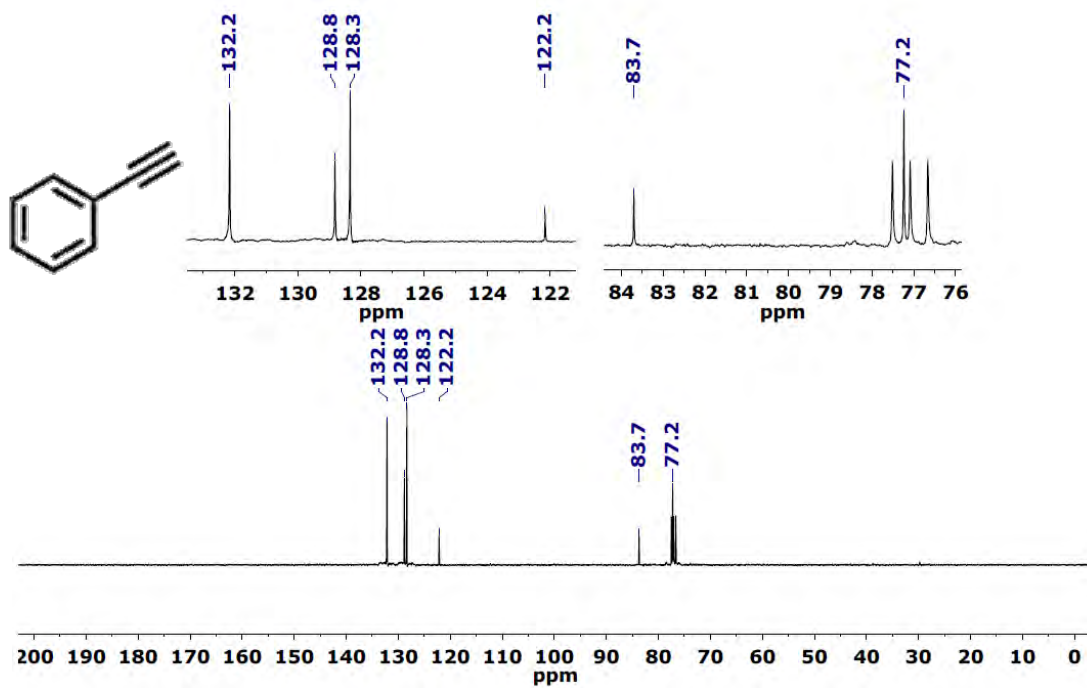


Figura 32: Espectro de RMN- ^{13}C de etinilbenceno (2) [75 MHz, CDCl_3]

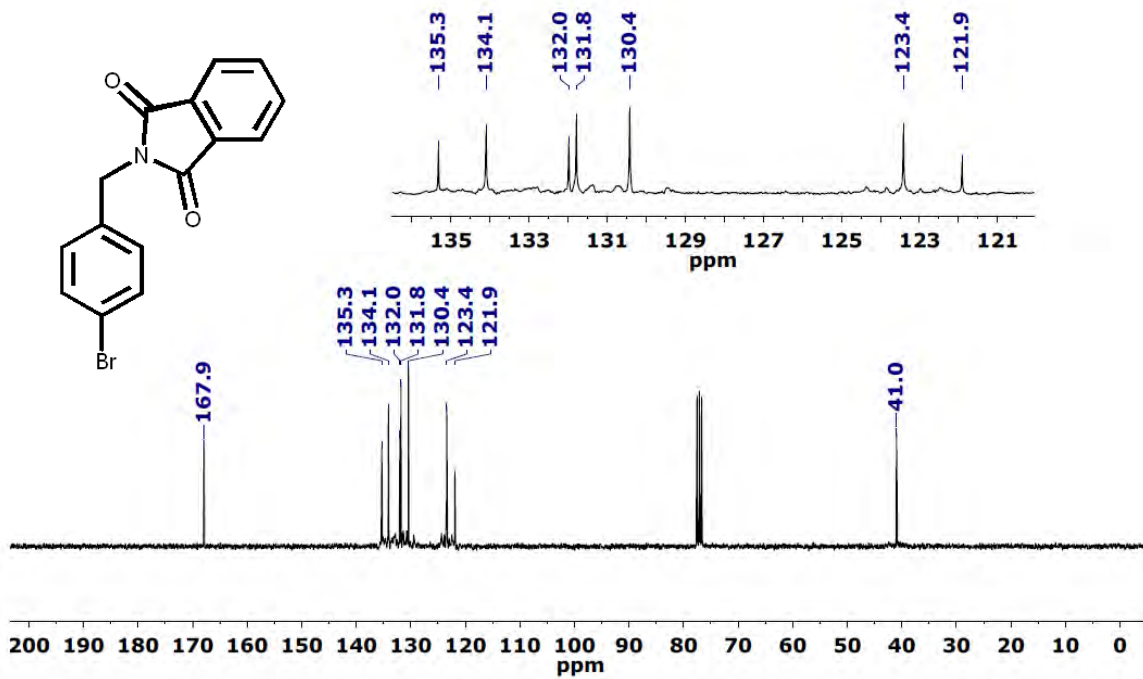


Figura 33: Espectro de RMN- ^{13}C de 2-(4-bromobencil)-isoindol-1,3-diona (3) [100 MHz, CDCl_3]

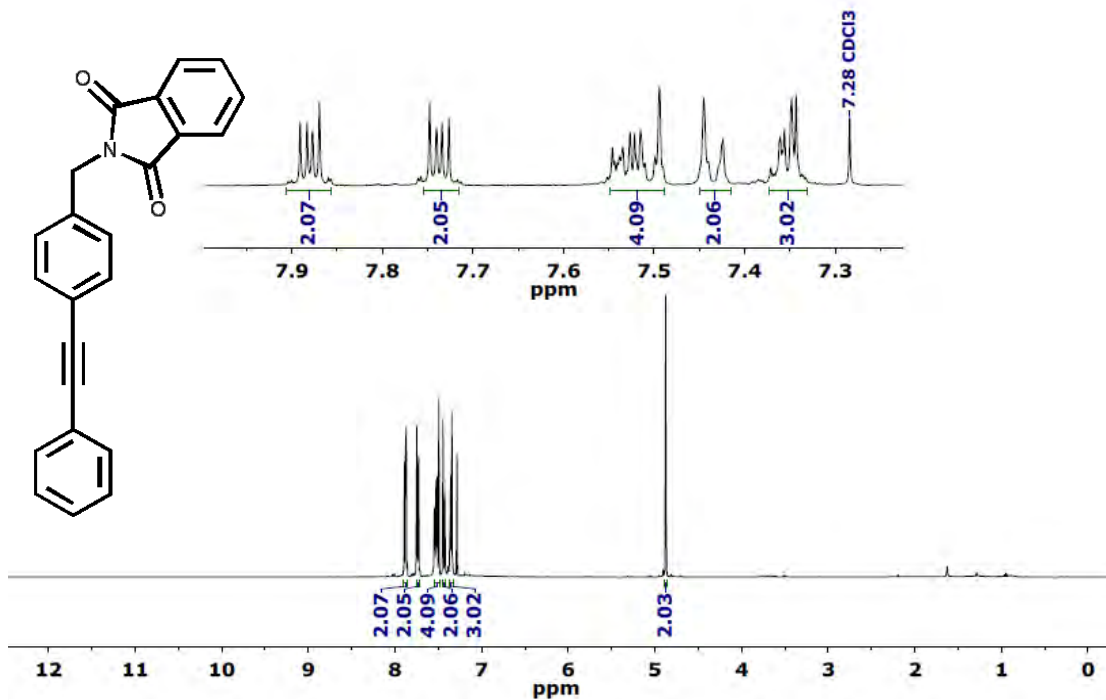


Figura 34: Espectro de RMN- ^1H de 2-(4-(feniletinil)bencil)isoindol-1,3-diona (4) [400 MHz, CDCl_3]

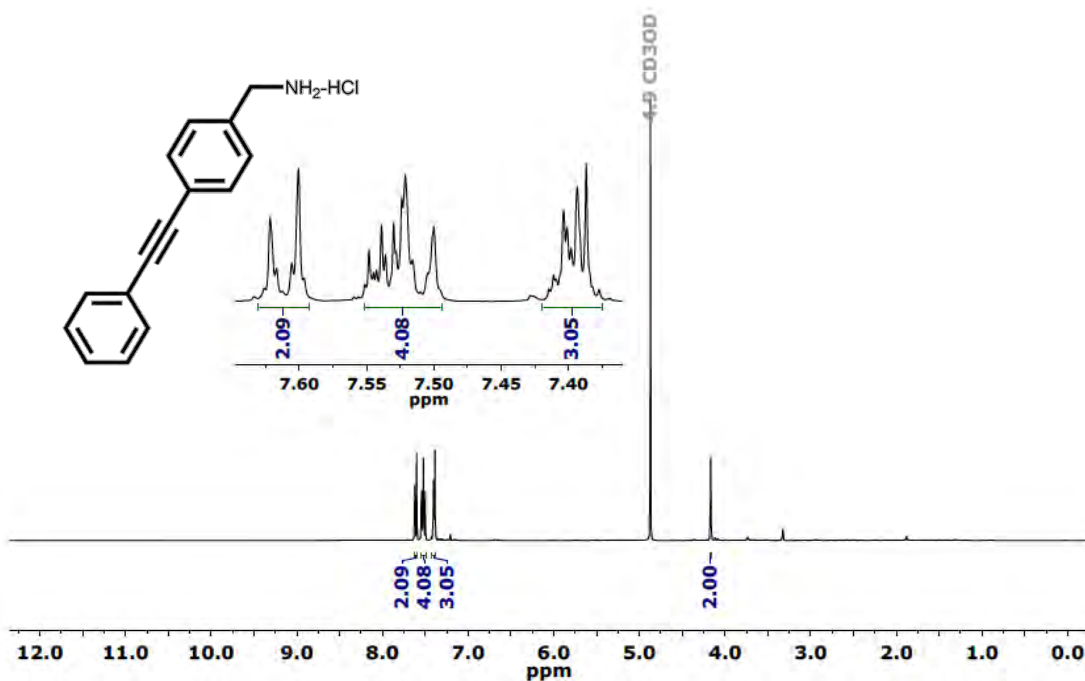


Figura 35: Espectro de RMN-¹H del clorhidrato de (4(feniletinil)fenil)metanamina (6) [400 MHz, Metanol-*d*₄]

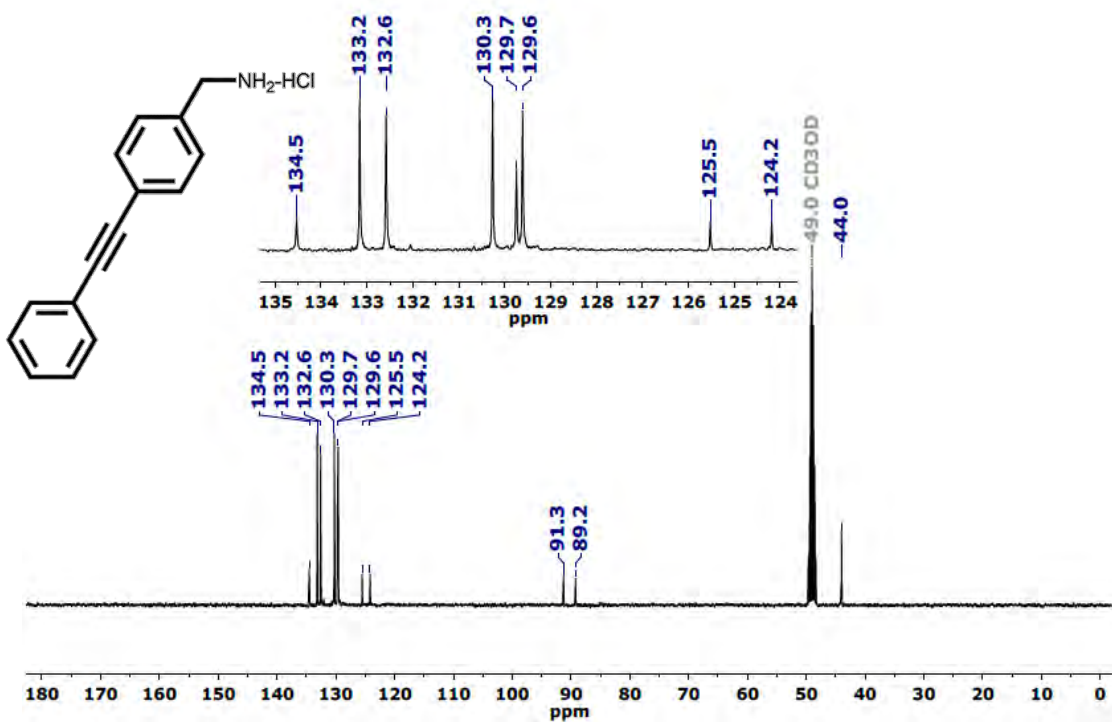


Figura 36: Espectro de RMN-¹³C del clorhidrato de (4-(feniletinil)fenil)metanamina (6) [100 MHz, Metanol-*d*₄]

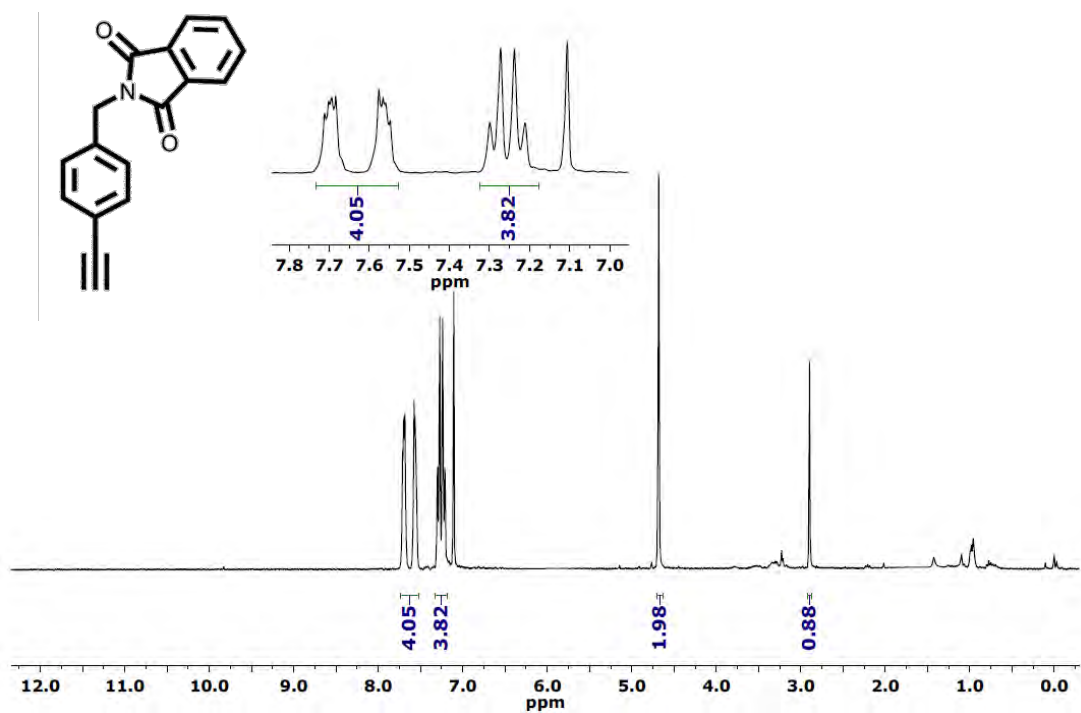


Figura 37: Espectro de RMN-¹H de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (7) [300 MHz, CDCl₃].

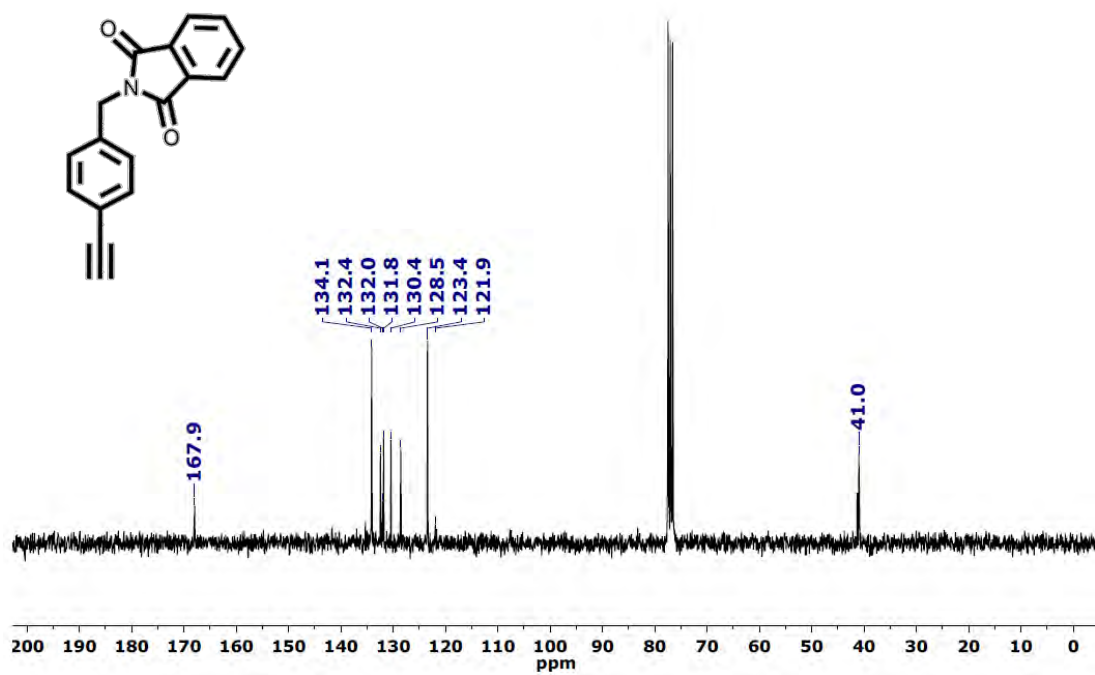


Figura 38: Espectro de RMN-¹³C de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (7) [75 MHz, CDCl₃].

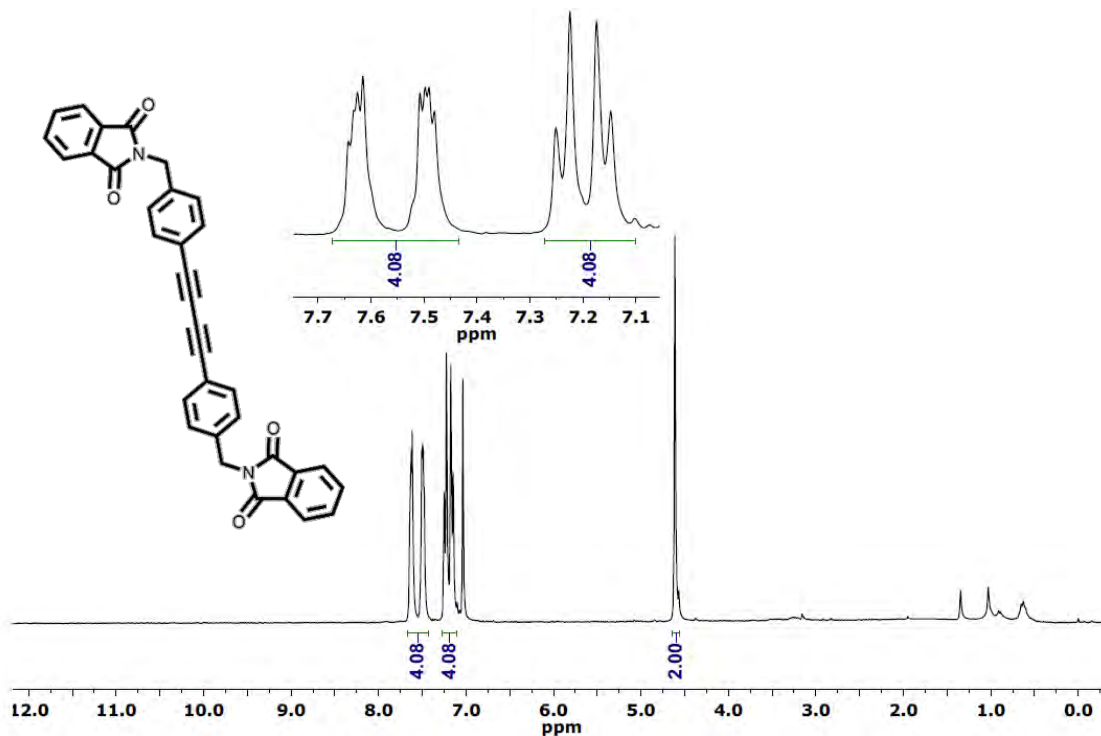


Figura 39: Espectro de RMN-¹H del homocoplamiento de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (9) [300 MHz, CDCl₃].

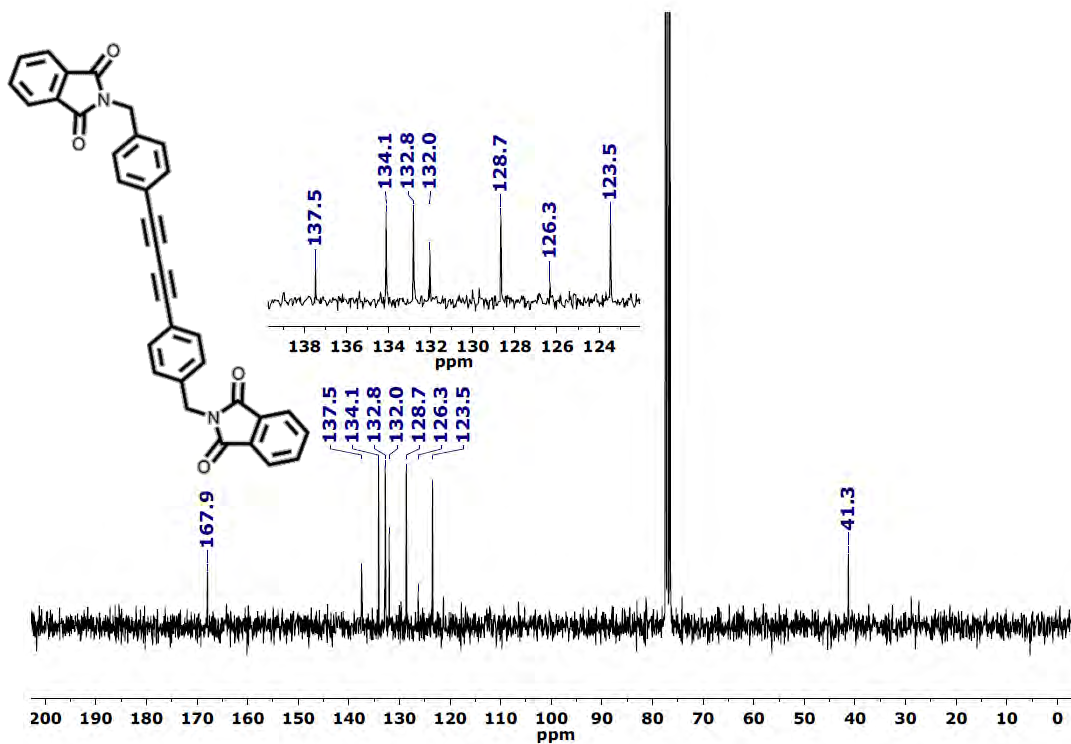


Figura 40: Espectro de RMN-¹³C del homocoplamiento de 2-(4-etinilbencil)-isoindol-1,3-diona (9) [75 MHz, CDCl₃].

Apéndice B: Fluorescencia

A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas se encuentran en el nivel vibracional más relajado del estado electrónico basal, y al absorber radiación electromagnética, se produce una transición a un estado de mayor energía, sea rotacional, vibracional, magnética o electrónica. Cuando esta energía es liberada para volver al estado basal en forma de fotones se da el fenómeno de fotoluminiscencia [73].

La fotoluminiscencia se divide en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia. Una molécula con un par de electrones con espín opuesto (estado singulete) es irradiada, absorbiendo un fotón, en la fluorescencia, la excitación promueve un electrón a un estado excitado singulete y su reemisión conserva el estado singulete; en la fosforescencia, la excitación produce un estado triplete, en el que se desaparea el espín de los electrones y al regresar al estado basal vuelve a un estado singulete. La transición de estado triplete a singulete es menos probable, por lo que la emisión puede darse milisegundos o miles de segundos después de retirada la fuente radiante, a diferencia de la fluorescencia, que se extingue en el rango de 10^{-5} - 10^{-8} s [74]

Diagrama de Jablonski

Un modelo gráfico útil para explicar los fenómenos de absorción y fotoluminiscencia es el diagrama de Jablonski (*Figura 41*). Los estados electrónicos singulete se denotan mediante S_n (0 para el estado basal), en cada uno de estos estados electrónicos las moléculas pueden existir en varios niveles vibracionales y rotacionales (líneas delgadas y cortas). Las transiciones inducidas por la radiación absorbida se representan mediante líneas verticales y la excitación lleva a algún nivel vibracional de un estado electrónico de mayor energía (usualmente S_1 o S_2), relajándose rápidamente hasta el nivel vibracional más bajo de S_1 en un

proceso llamado "conversión interna". Una vez alcanzado este nivel, la relajación se da mediante la emisión de un fotón, pero sin necesariamente regresar a S_0 .

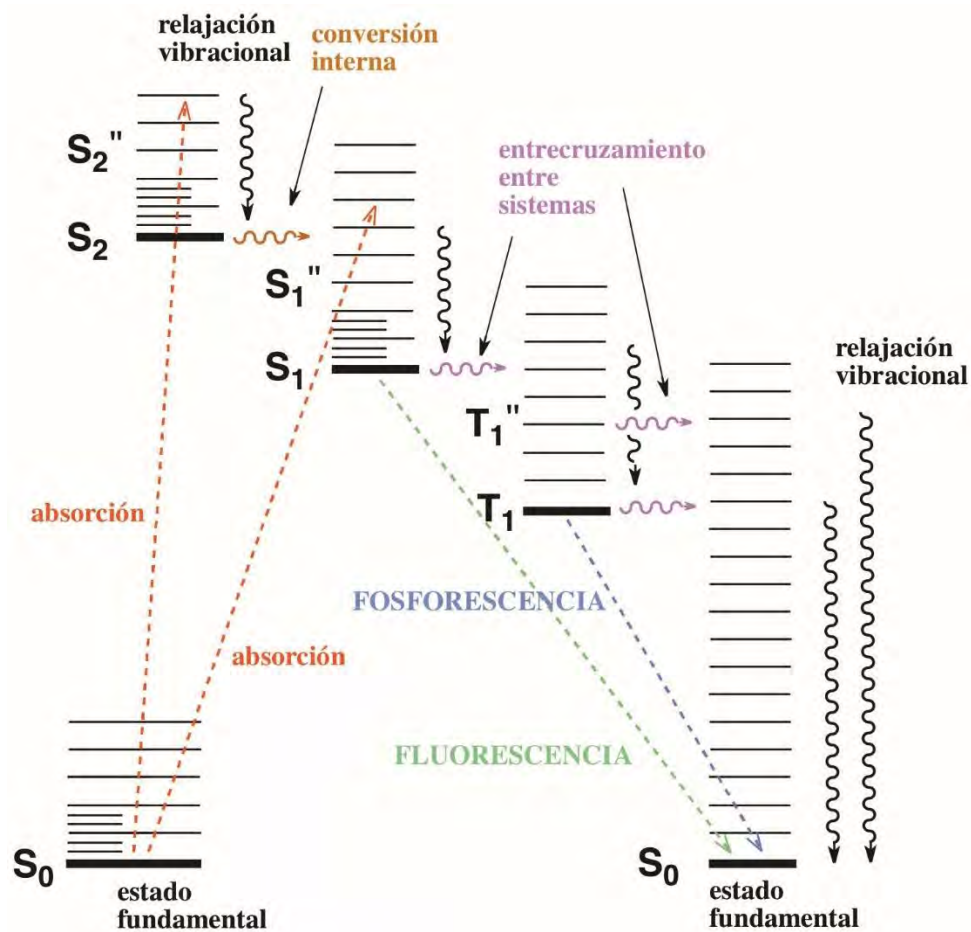


Figura 41: Diagrama de Jablonski

Las moléculas en el nivel S_1 pueden sufrir una conversión de espín a un estado triplete (T_1) mediante un entrecruzamiento entre sistemas y, dado que es una transición prohibida, el retorno a S_0 desde el nivel vibracional más bajo de T_1 , la cinética de la transición es mucho más lenta, produciendo tiempos de vida más largos [75].

Algunas de las reglas que rigen estos fenómenos son:

- Ley de distribución de Boltzmann: A temperatura ambiente, se puede considerar que todas las moléculas se encuentran en su

estado basal, es decir, el estado vibracional más bajo del nivel electrónico S_0 , por lo que la absorción de energía se da desde éste.

- Regla de Kasha: La emisión se da una vez que la partícula excitada desciende hasta el nivel vibracional más bajo del primer estado electrónico excitado (S_1).

Band gap

Los orbitales moleculares de frontera de una molécula son el ocupado de más alta energía, llamado orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y el orbital desocupado de más baja energía, llamado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*);^[76] la brecha que los separa es conocida como banda prohibida (o *band-gap* en inglés). Estos orbitales frontera tienen relación con los estados electrónicos S_0 y S_1 , pero no son iguales.

Diversas modificaciones en la estructura de un compuesto pueden producir modificaciones en cualquiera de los orbitales frontera, ya sea elevando la energía del nivel S_0 o disminuyendo la del S_1 , dando lugar a cambios en la longitud de onda emitida, la eficiencia de la emisión y a la energía requerida para poder excitar las moléculas, entre otras propiedades.

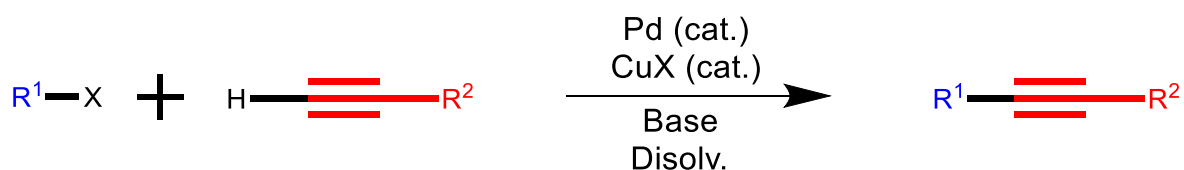
Sistemas conjugados

Una estructura conjugada es aquella en que existen varios átomos de carbono con hibridación sp o sp^2 , Esto les confiere una estructura en que todos los átomos de la cadena conjugada están unidos sobre un solo plano mediante enlaces σ y π , con un nodo en el plano formando una nube electrónica por encima y debajo de éste. El sistema de electrones π formado es altamente deslocalizado y polarizable, facilitando las transiciones entre los orbitales π y π^* . Al estar altamente conjugados, el nivel energético del orbital antienlazante π^* desciende.

Apéndice C: Acoplamiento cruzado de Sonogashira

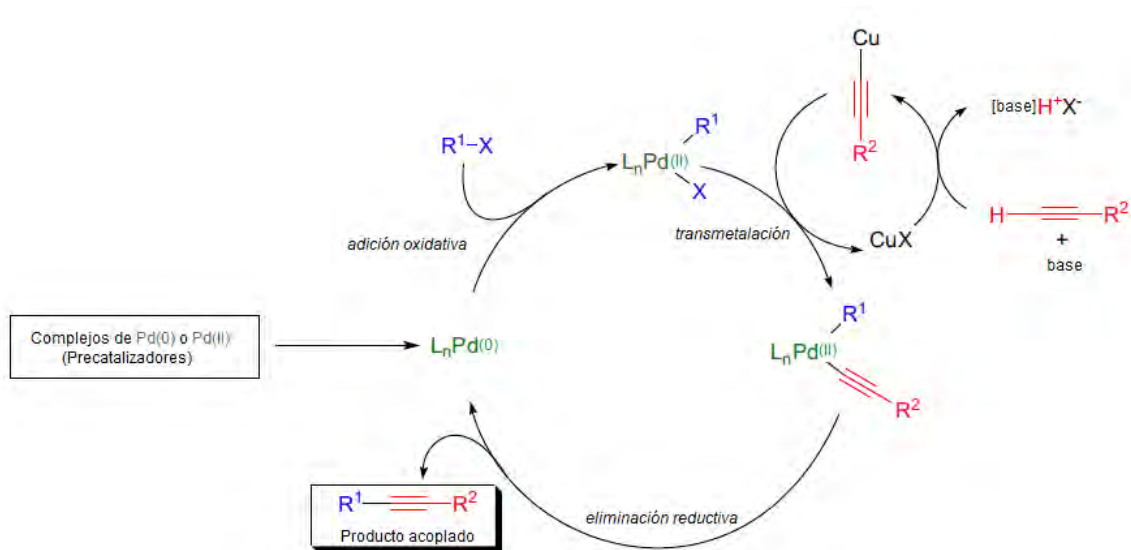
En 1975, Sonogashira, Tohda y Hagihara reportaron que los hidrógenos acetilénicos pueden ser sustituidos fácilmente por yodoarenos, bromoalquenos o bromopiridinas en cantidades catalíticas de cloruro de bis(trifenilfosfino) paladio (II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) y yoduro cuproso en dietilamina bajo condiciones suaves de reacción. Bajo estas condiciones, lograron sintetizar acetilenos simétricos a partir de gas acetileno [77].

Esquema 13: Acoplamiento cruzado de Sonogashira. R^1 = Arilo, alquenilo, heteroarilo; X = Cl, Br, I, OTf; R^2 = H, alquilo, arilo, alquenilo, trialquilsilano.



El acoplamiento (*Esquema 13*) puede realizarse a temperatura ambiente o ligeramente mayores, no requiere un secado riguroso del co-disolvente ni de la base, pudiendo incluso omitir el primero y requiere pequeñas cantidades de los catalizadores, que además son comercialmente accesibles. Es necesaria la eliminación del oxígeno en el sistema de reacción para preservar la actividad del catalizador Pd. Los catalizadores de paladio más comunes son $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, se utilizan también bases como dietilamina (DEA), Trietilamina (TEA) o Diisopropilamina (DIPA), con acetonitrilo, THF o acetato de etilo como co-disolventes.

Esquema 14: Mecanismo de reacción del acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira [79]



La reacción inicia con la generación de un complejo Pd(0) a partir de la reducción del catalizador Pd(II) con la base o el alquino terminal funcionando como reductores (obteniendo en esta última opción un diino, producto de una dimerización oxidativa conocida como acoplamiento tipo Glaser) [78]; posteriormente la especie Pd(0) formada sufre una adición oxidativa con el haluro de arilo o vinilo, seguido de una transmetalación con el acetiluro de Cu(I). Finalmente, una eliminación reductiva da el producto acoplado, regenerando el catalizador de Pd(0) (Esquema 14) [79].

Esta reacción ha mostrado ser útil en la síntesis total de distintos productos naturales y antibióticos, pero podría ser también ser útil en el área de los materiales bidimensionales en la síntesis de diferentes estructuras de grafinos, los cuales aún no son sintetizados.

Referencias

Referencias bibliográficas

- ¹ Saparov, B; Mitzi, D. B. *Chemical Reviews*. 2016, 116, 4558.
- ² Misra, R. K.; Cohen, B.; Iagher, L.& Etgar, L. *Chemistry Sustainable Chemistry*. 2017, 10, 3712.
- ³ Chen, S.; Shi, G. *Advanced Materials*. 2017, 20, 1605448.
- ⁴ Quan, L. Yuan, M.; Comin, R. *et. al. Journal of the American Chemical Society*. 2016, 138, 2649.
- ⁵ Huo, C.; Cai, B.; Yuan, Z.; Ma, B.; Zeng, H. *Small Methods*. 2017, 1, 1600018.
- ⁶ Gleiter, H. *Acta Materialia*. 2000, 48, 1.
- ⁷ Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V. *Materials Science and Engineering C*. 2007, 27, 990.
- ⁸ Barth, S.; Hernández-Ramirez, F.; Holmes, J. D.; Romano-Rodriguez, A.; *Progress in Materials Science*. 2010, 55, 563.
- ⁹ Ma, L.; Dai, J.; Zeng, X. C. *Advanced Energy Materials*. 2017, 7, 1601731.
- ¹⁰ Bhimanapati, G. R.; Lin, Z.; Meunier, V. *et. al. ACS Nano*. 2015, 9 (12), 11509.
- ¹¹ Zeng, M.; Xiao, Y.; Liu, J.; Yang, K.; Fu, L. *Chemical Reviews*. 2018, Xx, xxx.
- ¹² Mitzi, D. B; Chondroudis, K.; Kagan, O. R. *IBM Journal of Research & Development*. 2001, 45 (1), 29.
- ¹³ Wortham, E.; Zorko, A.; Arco, D.; Lappas, A.; *Physica B*. 2002, 318, 387.
- ¹⁴ Gómez-Romero, P.; Sánchez, C. *Functional Hybrid Materials*. Wiley-VCH, Alemania, 2004.
- ¹⁵ Kagan, C. R.; Mitzi, D. B.; Dimitrakopoulos, C. D. *Science*. 1999, 286, 945.
- ¹⁶ Gan, X.; Wang, O.; Liu, K.; Du, X.; Guo, L.; Liu, H. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2017, 162, 93.
- ¹⁷ Du, K.; Tu, Q.; Zhang, X. *et. al. Inorganic Chemistry*. 2017, 56, 9291.
- ¹⁸ Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Clark, D. J. *et. al. Chemistry of Materials*. 2016, 28, 2852.

-
- ¹⁹ Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry. Third Edition*. 1972, P. 55. Interscience Publishers.
- ²⁰ Carter, C. B.; Norton, M. G. *Ceramic Materials*. 2007, P. 102. Springer.
- ²¹ Møller, C. K. *Nature*. 1958, 182, 1436.
- ²² Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I. *et. al. Nano Letters*. 2015, 15, 3692.
- ²³ Amgar, D.; Aharon, S.; Etgar, L. *Advanced Functional Materials*. 2016, 26, 8576.
- ²⁴ **Akkerman, Q. A.; D’Innocenzo, V., Accornero, S.;** *Journal of the American Chemical Society*. 2015, 137, 10276.
- ²⁵ Bi, C.; Wang, S.; Wen, W.; *et. al. The Journal of Physical Chemistry C*. 2018, 122, 5151.
- ²⁶ Hoffman, J. B.; Zaiats, G.; Wappes, I.; Kamat, P. V.; *Chemistry of Materials*. 2017, 29 (22), 9767.
- ²⁷ Li, B.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Yin, L.; *Journal of Power Sources*. 2017, 360, 11.
- ²⁸ Sanehira, E. M.; Marshall, A. R.; Luther, J. M. *et. al. Science Advances*. 2017, 3 (10), EAAO4204.
- ²⁹ Giustino, F.; Snaith, H. J.; *ACS Energy Letters*. 2016, 1, 1233.
- ³⁰ Yuan, F.; Xi, J.; Dong, H. *et. al. Physica Status Solidi. Rapid Research Letters*. 2018, 1800090.
- ³¹ Weber, D. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978, 33b, 862.
- ³² Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, 131, 6050.
- ³³ Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; *et. al. Nature*. 2015, 517, 476.
- ³⁴ Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; *et. al. Science*. 2014, 345 (6196), 542.
- ³⁵ Goldschmidt, V. M. *Naturwissenschaften*. 1926, 14, 477.
- ³⁶ Tidrow, S. C. *Ferroelectrics*. 2014, 470 (1), 13.
- ³⁷ Eames, C.; Frost, J. M.; Barnes, P.; *et. al. Nature Communications*. 2015, 6, 7497.
- ³⁸ Liu, T.; Zong, Y.; Zhou, Y.; *Chemistry of Materials*. 2017, 29, 3246.
- ³⁹ Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C. *et. al. Energy & Environmental Science*. 2014, 7, 982.

-
- ⁴⁰ Minh, D. N.; Kim, J.; Hyon, J. *et. al. Chemistry of Materials*. 2017, 29, 5713.
- ⁴¹ Web of Science. *Citation Report*. 2 de abril 2018
URL: <http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do>
- ⁴² Suzuki, H.; Notzu, K.; Takeda, Y. Sugimoto, W.; Sugihara, Y. *Chemistry of Materials*. 2003, 15, 636.
- ⁴³ Li, Y.; Zheng, G.; Lin, C.; Lin, J. *Solid State Sciences*. 2007, 9, 855.
- ⁴⁴ Gebhardt, J.; Kim, Y.; Rappe, A. M. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, 121, 6569.
- ⁴⁵ Kassou, S.; Kaiba, A.; Guionneau, P. *Journal of Structural Chemistry*. 2016, 57 (4), 737.
- ⁴⁶ Stoumpos, C.C.; Frazer, L.; Clark, D. J. *et. al. Journal of the American Chemical Society*. 2015, 137 (21), 6804.
- ⁴⁷ Mitzi, D. B.; Field, C. A.; Schlesinger, Z.; Laibowitz, R. B. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995, 114 (1), 159.
- ⁴⁸ Wu, K.; Yang, Z.; Pan, S. *Inorganic Chemistry*. 2015, 54, 10108.
- ⁴⁹ Albero, J.; Asiri, A. M.; Garcia, H. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016, 4, 4353.
- ⁵⁰ Straus, D. B.; Kagan, C. R. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018, 9, 1434.
- ⁵¹ Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G.; *Accounts of Chemical Research*. 2015, 48 (10), 2791.
- ⁵² Dou, L.; Wong, A. B.; Yu, Y.; *et. al. Science*. 2015, 349 (6255), 1515
- ⁵³ Yangui, A.; Pillet, S.; Lusson, A. *et. al. Journal of Alloys and Compounds*. 2017, 699, 1122.
- ⁵⁴ Smith, M. D.; Karunadasa, H. I. *Accounts of Chemical Research*. 2018, 51, 619.
- ⁵⁵ Mao, L.; Wu, Y.; Stoumpos, C. C.; *et. al. Journal of the American Chemical Society*. 2017, 139, 11956.
- ⁵⁶ Kim, Y.; Cho, H.; Heo, J. H. *et. al. Advanced Materials*. 2015, 27 (7), 1248.
- ⁵⁷ Cortecchia, D.; Neutzner, S.; Kandada, A. R. S.; *et. al. Journal of the American Chemical Society*. 2017, 139, 39.
- ⁵⁸ Chondroudis, K.; Mitzi, D. B. *Chemistry of Materials*. 1998, 11, 3028.
- ⁵⁹ Quan, L. N.; Yuan, M.; Comin, R.; Voznyy, O.; *et. al. Journal of the American Chemical Society*. 2016, 138, 2649.

-
- ⁶⁰ Yuan, M.; Quan, L. N. Comin, G. *Nature Nanotechnology*. 2016, 11, 872.
- ⁶¹ Liang, D.; Peng, Y.; Fu, Y. *et. al. ACS Nano*. 2016, 10, 6897.
- ⁶² Jemli, K.; Audebert, P.; Galmiche, L. *et. al. ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, 7, 21763.
- ⁶³ Hein, S. J.; Arslan, H.; Keresztes, I.; Dichtel, W. R. *Organic Letters*. 2014, 16 (17), 4416.
- ⁶⁴ Wang, Y.; Huang, B.; Sheng, S.; Cai, M. *Journal of Chemical Research*. 2007, 729.
- ⁶⁵ Luethy, M.; Schenk, K.; Renaud, P. *Chemistry-An European Journal*. 2010, 16, 10171
- ⁶⁶ Li, Y.; Zheng, G.; Lin, C.; Lin, J. *Solid State Sciences*. 2007, 9, 855.
- ⁶⁷ Cheng, P.; Wu, T.; Zhang, J. *et. al. The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017, 8, 4402.
- ⁶⁸ Shang, Q.; Wang, Y.; Zhong, Y. *et. al. The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017, 8, 4431.
- ⁶⁹ Vargas, B.; Ramos, E.; Pérez-Gutiérrez, E.; Alonso, J. C. Solís-Ibarra, D. *Journal of the American Chemical Society*. 2017, 139, 9116.
- ⁷⁰ Sakai, K.; Takemura, M.; Kawabe, Y. *Journal of Luminescence*. 2010, 130 (12), 2505.
- ⁷¹ Cortecchia, D.; Dewi, H. A.; Yin, J.; *et. al. Inorganic Chemistry*. 2016, 55, 1044.
- ⁷² Elseman, A. M.; Shalan, A. E.; Sajid, S.; *et. al. ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018, 10 (14), 11699.
- ⁷³ Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentals of Analytical Chemistry 9th Edition*. 2014. P. 678. Brooks/Cole. Cengage Learning, Estados Unidos.
- ⁷⁴ Harvey, D. *Modern Analytical Chemistry*. 1956. P 423. McGraw-Hill, Estados Unidos.
- ⁷⁵ Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd Edition. 2006. P. 3. Springer, Estados Unidos.
- ⁷⁶ **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. "The Gold Book" 2nd Edition. 1997.**
- ⁷⁷ Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Letters*. 1975, 16 (50), 4467.

⁷⁸ Bruckner, R. *Advanced Organic Chemistry. Reaction Mechanisms*. 2002. P. 535 Elsevier, Estados Unidos.

⁷⁹ Kürti, L.; Czakó, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. 2005. P. 424. Elsevier, Estados Unidos.