



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANTES MONO Y BIS TERPIRIDÍNICOS CON POTENCIALES APLICACIONES EN ÓPTICA NO LINEAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

MIGUEL ANGEL PALMA CONTRERAS

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ NORBERTO FARFÁN GARCÍA





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.

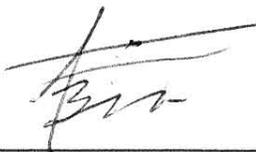
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Dr. Jacinto Eduardo Mendoza Pérez
VOCAL: Profesor: Dr. José Norberto Farfán García
SECRETARIO: Profesor: Dra. Cristina del Carmen Jiménez Curiel
1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. Javier Ordoñez Hernández
2° SUPLENTE: Profesor: Dra. Claudia Inés Rivera Cárdenas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA, LABORATORIO 204-F



ASESOR DEL TEMA: DR. JOSÉ NORBERTO FARFÁN GARCÍA



SUPERVISOR TÉCNICO: M. EN C. PABLO LABRA VÁZQUEZ



SUSTENTANTE: MIGUEL ANGEL PALMA CONTRERAS

ÍNDICE.

Abreviaturas y símbolos	ii
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Óptica no Lineal	3
2.1.1. Fenómenos ópticos no lineales	4
2.1.1.1. Generación de segundo armónico	4
2.1.1.2. Absorción de dos fotones	6
2.1.2. Materiales y diseño	8
2.1.2.1. Arquitecturas dipolares	9
2.1.2.2. Arquitecturas cuadrupolares	10
2.1.2.3. Arquitecturas octopolares	10
2.2. 2,2':6',2''-terpiridinas	11
2.2.1. Síntesis	12
2.2.1.1. Síntesis por ensamble de anillo central	12
2.2.1.2. Síntesis por acoplamiento cruzado C-C	13
2.2.2. Aplicaciones de 2,2':6',2''-terpiridinas	14
2.2.2.1. Celdas solares	14
2.2.2.2. Terapia fotodinámica	15
3. Objetivos	19
4. Hipótesis	20
5. Resultados y Discusión	21
6. Conclusiones	42
7. Metodología	43
7.1. Condiciones Generales	43
7.2. Síntesis	44
8. Referencias	58
9. Espectroscopía de compuestos sintetizados	62

Abreviaturas y símbolos.

A	Aceptor
ADF	Absorción de dos fotones
AFS	Agente fotosensibilizador
anh.	Anhidro
atm.	Atmósfera
CCF	Cromatografía en capa fina
D	Donador
EMAR	Experimento de masas de alta resolución
GEA	Grupo electroatractor
GED	Grupo electrodonador
GSA	Generación del segundo armónico
HSQC	Coherencia heteronuclear cuántica simple
mL	Mililitro
MHz	Megahertz
mmol	Milimol
nm	Nanómetro
NO	Nitrosilo
ONL	Óptica no lineal
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
sat.	Saturada

TFD	Terapia fotodinámica
tpy	Terpiridina
V/m	Voltio/metro
λ	Longitud de Onda
ω	Frecuencia
ϵ_0	Constante dieléctrica
E	Campo magnético
χ	Constante de susceptibilidad óptica
δ	Desplazamiento químico
J	Constante de acoplamiento

1. Introducción.

Durante las últimas décadas la Ciencia se ha enfocado principalmente en el desarrollo de tecnologías y herramientas que permitan la creación de un entorno en el que las personas puedan desarrollar su máximo potencial y llevar adelante una vida productiva y creativa de acuerdo con sus necesidades e intereses.

La investigación de materiales con propiedades novedosas ha tomado un papel trascendental en dicho desarrollo, sobre todo en la resolución de problemáticas como la fabricación de polímeros biodegradables, el uso de combustibles no fósiles y el tratamiento a padecimientos como el cáncer.

Los materiales que presentan fenómenos de óptica no lineal (ONL); ciencia que estudia la interacción de la luz de alta intensidad con la materia; han demostrado ser una alternativa en la aplicación de nuevas tecnologías, entre las que figuran la fotónica, la terapia fotodinámica (TFD) y la optoelectrónica.

En un inicio, el desarrollo de materiales con propiedades ONL se enfocó en compuestos inorgánicos, sin embargo actualmente se muestra un gran interés en compuestos orgánicos, puesto que éstos presentan ventajas en la versatilidad de su síntesis y en sus costos de producción.

En este sentido, los derivados de 2,2':6',2''-terpiridinas (tpy) (Figura 1) han presentado resultados prometedores para su estudio en el campo de la óptica.

Estos son compuestos heterocíclicos que contienen tres átomos de nitrógeno y han sido utilizados generalmente en química de coordinación por su capacidad de actuar como ligantes tridentados para formar complejos con diversos metales de transición.

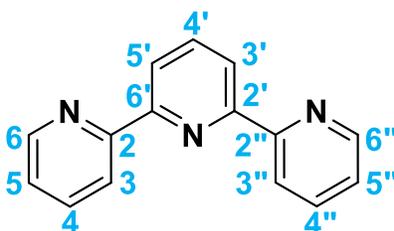


Figura 1. Estructura y numeración convencional para las 2,2':6',2''-terpiridinas.

Dichos complejos, en particular con Ru(II), presentan actividad ONL y han sido estudiados como candidatos ideales para la conversión de energía solar, por ejemplo, en dispositivos fotovoltaicos¹ y celdas electroquímicas emisoras de luz.² Además de aplicaciones biológicas en biosensores³ y agentes intercaladores como una alternativa al *cis*-platino en terapias contra el cáncer.⁴

En el presente trabajo se muestra la síntesis y caracterización de compuestos orgánicos derivados de 2,2':6',2''-terpiridinas 4'-sustituidas con posible actividad ONL.

2. Antecedentes.

2.1. Óptica no lineal.

La óptica, cuyo objetivo es estudiar los fenómenos que se presentan cuando la luz interactúa con la materia, es una de las ramas de la Física que desde siempre ha tenido gran importancia por los beneficios que tiene su estudio.

Estos fenómenos los podemos clasificar como lineales y no lineales. La interacción de la luz con la materia que no modifica sus propiedades como la longitud de onda (λ) o frecuencia (ω), produce fenómenos lineales y se presentan cuando la intensidad de la luz es moderada o baja y son los que observamos cotidianamente como la refracción, reflexión y absorción.⁵ La Ecuación 1 describe el comportamiento de la polarización de un material al aplicarle un campo eléctrico que resulta ser linealmente proporcional. Donde ϵ_0 es la constante dieléctrica, E es el campo eléctrico y χ^1 es el coeficiente de susceptibilidad óptica.

$$P(E) = \epsilon_0 E \chi^1$$

Ecuación 1. Polarización lineal de un material

En cambio, los fenómenos no lineales ocurren cuando alguna de las propiedades principales de la luz, se ven modificadas al interactuar con materiales especiales. Sin embargo estos se presentan a campos muy intensos, aproximadamente 10^8 V/m como las que se obtienen por fuentes láser.⁶

En este caso la polarización sufre modificaciones no lineales al aplicar el campo eléctrico y es necesario considerar la Ecuación 2, en donde los coeficientes de susceptibilidad óptica son constantes y particulares para cada sistema. Donde χ^2 y χ^3 son coeficientes de susceptibilidad óptica de segundo y tercer orden respectivamente.

$$P(E) = \varepsilon_0 E(\chi^1 + E\chi^2 + E^2\chi^3 + \dots)$$

Ecuación 2. Polarización no lineal de un material

2.1.1. Fenómenos ópticos no lineales.

Algunos fenómenos ONL que han presentado gran interés en las últimas décadas son la generación de segundo armónico (GSA) o doblamiento de frecuencia, el cual consiste en generar haces de luz con el doble de frecuencia a partir de un haz original incidente; y la absorción de dos fotones (ADF), que es la absorción simultánea de dos fotones transfiriendo su energía a un electrón único.

2.1.1.1. Generación de segundo armónico.

Fue en 1961 que Peter A. Franken demostró la generación del segundo armónico (GSA) al incidir con un láser de rubí a $\lambda = 694.2$ nm sobre un cristal de cuarzo. El experimento dio como resultado un haz de luz ultravioleta en $\lambda = 347.1$ nm;⁷ es decir una disminución en la longitud de onda inicial y por lo tanto un aumento al doble del valor de frecuencia inicial (Figura 2a).

En el proceso, dos fotones de frecuencia ω interactúan con el material generando uno de frecuencia 2ω . (Figura 2b)

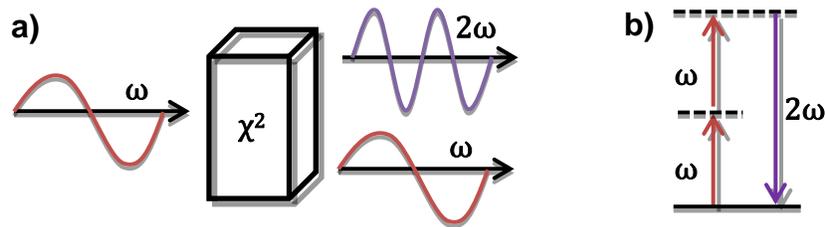


Figura 2. Representación gráfica **(a)** y diagrama de niveles energéticos en la generación del segundo armónico **(b)**

Este fenómeno ha sido estudiado en el campo de la informática, concretamente en el almacenamiento óptico de información, pues actualmente muchos dispositivos funcionan con haces de luz de longitudes de onda difíciles de obtener correspondientes al infrarrojo. Estos haces son como pequeños lápices que escriben información y lo deseable es poder enfocar el haz de grabación en un punto lo más pequeño posible para poder incrementar la capacidad de almacenamiento. Así, si la longitud de onda de un diodo láser de nitruro de galio-indio de $\lambda = 810 \text{ nm}$ se reduce a la mitad, a $\lambda = 430 \text{ nm}$ (Figura 3), entonces el tamaño del haz disminuye y la capacidad de información puede incrementarse hasta 4 veces.⁸

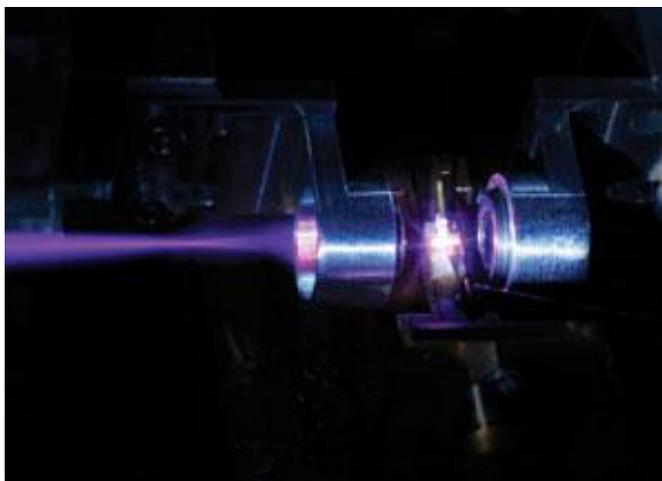


Figura 3. Diodo láser de nitruro de galio-indio con $\lambda = 405 \text{ nm}$.⁹

2.1.1.2. Absorción de dos fotones.

La absorción de dos fotones (ADF) fue descrita por primera vez por Maria Goeppert-Mayer en 1930¹⁰ y observada por primera vez en 1961 por Wolfgang Kaiser en un cristal de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ con excitación láser.¹¹ Este fenómeno consiste en la absorción simultánea de dos fotones de la misma o diferente frecuencia por una molécula que alcanza un estado excitado pasando por un estado virtual en el que se lleva a cabo la absorción del segundo fotón.¹² Esto generalmente provoca la emisión de un fotón fluorescente de mayor energía (Figura 4).

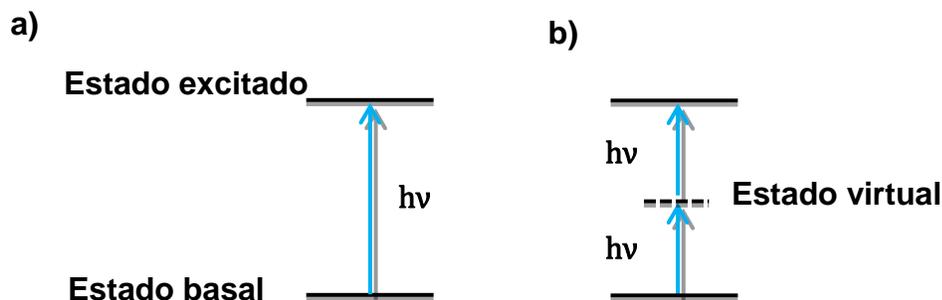


Figura 4. Representación gráfica de la transición energética en la absorción de un fotón **(a)** y dos fotones **(b)**.

Actualmente, la microscopía de excitación de dos fotones representa una técnica muy importante en el campo de la biotecnología, debido a que permite la proyección de imágenes fluorescentes de tejidos vivos hasta con una profundidad aproximada de 1 milímetro.

El tejido que se quiere observar es impregnado comúnmente con un fluoróforo con un espectro de excitación en el intervalo de $\lambda \approx 400-500$ nm y posteriormente es irradiado con un láser generalmente en el intervalo $\lambda \approx 700-1000$ nm (infrarrojo). Si el fluoróforo absorbe simultáneamente dos fotones infrarrojos, absorberá suficiente energía para ser elevado al estado excitado. Entonces se emitirá un solo fotón de fluorescencia, que es visible con ayuda de un microscopio óptico.¹³

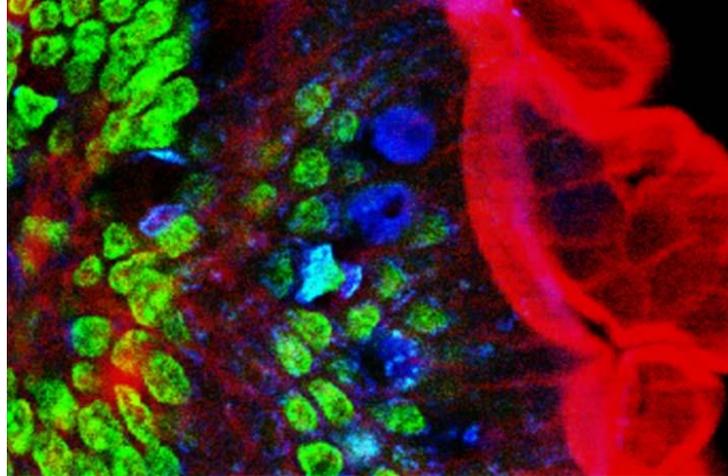


Figura 5. Microscopía de excitación de dos fotones del intestino de un ratón obtenido a $\lambda = 780$ nm usando un láser de titanio-zafiro.¹⁴

2.1.2. Materiales y diseño.

Las aplicaciones de materiales que presentan actividad ONL recaen en la optoelectrónica, que es la rama de la electrónica que se dedica a la fabricación de dispositivos electrónicos cuyo funcionamiento está relacionado directamente con la luz porque responden a una frecuencia específica de radiación electromagnética; y en la biofotónica que es la ciencia encargada del uso de la luz en aplicaciones biológicas y médicas para estudiar procesos orgánicos de manera no invasiva con el fin de conocer cómo éstos son afectados por la luz.¹⁵

A pesar de que en su mayoría estos materiales están constituidos por compuestos inorgánicos como el LiTaO_3 o LiNbO_3 .¹⁶ Esto representa en muchas ocasiones que la fabricación y purificación sea laboriosa y costosa, además de una baja o nula versatilidad en su diseño y por lo tanto en la regulación de sus propiedades ópticas.

Los cromóforos orgánicos capaces de absorber energía y excitarse a diferentes longitudes de onda, han demostrado tener una intensa respuesta no lineal inclusive mayor que los compuestos inorgánicos, debido a la gran versatilidad en su diseño y síntesis.¹⁷

El diseño de estas moléculas comprende diversas arquitecturas; la arquitectura básica llamada dipolar se basa en un grupo electrodonador (GED) unido a un grupo electroaceptor (GEA) mediante un puente π ; la arquitectura cuadrupolar comprende compuestos centrosimétricos y contienen dos GED o GEA unidos por

puentes π consiguiendo una mayor conjugación; y una última arquitectura denominada octopolar que permite un acomodo espacial de muchas unidades aceptoras y donadoras en varias dimensiones (Figura 6).

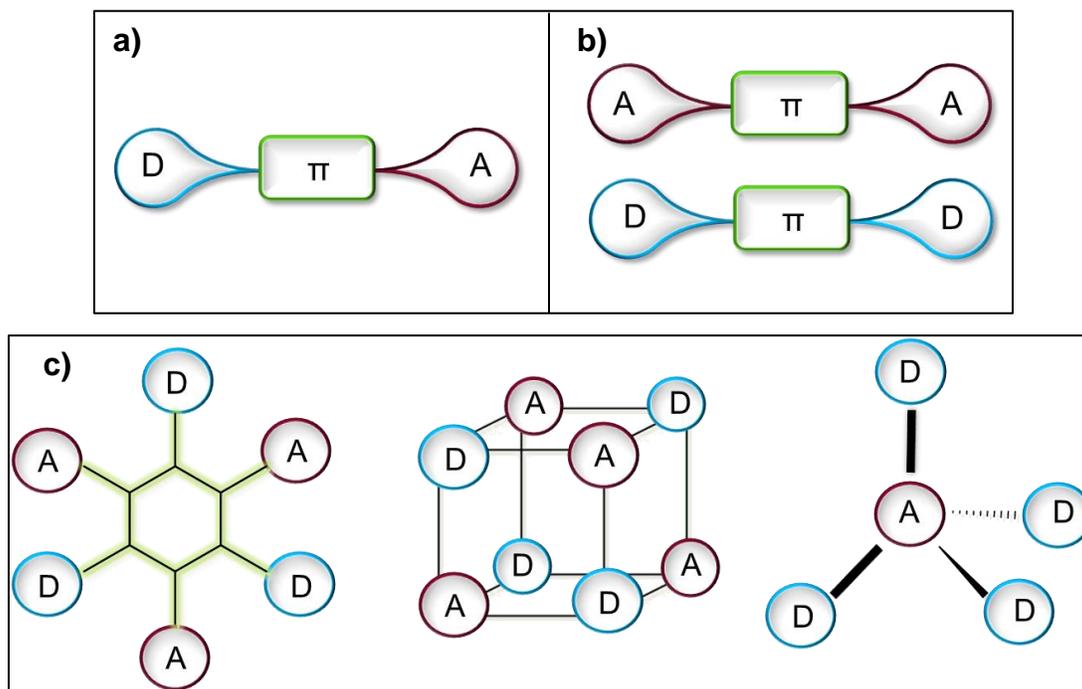


Figura 6. Arquitecturas típicas en el diseño de moléculas con actividad ONL **a)** dipolar **b)** cuadrupolar **c)** octopolar

2.1.2.1. Arquitecturas dipolares.

Las moléculas con arquitectura dipolar se basan en arreglos no centrosimétricos y con una transferencia de carga hacia un solo sentido, lo que las hace altamente polarizables. Se ha demostrado que al modificar el sistema conjugado π , la planaridad y la longitud del sistema, la respuesta óptica también se ve modificada.¹⁸

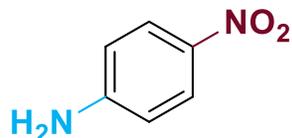


Figura 7. Ejemplo de una molécula con arquitectura dipolar. *p*-nitroanilina, precursor de diversos tintes utilizados industrialmente.¹⁹

2.1.2.2. Arquitecturas cuadrupolares.

Este tipo de arquitecturas son descritas como estructuras centrosimétricas con una alta conjugación debido a que en su estructura poseen GED o GEA en los extremos unidos por puentes π -conjugados. Se ha encontrado que las moléculas con diseños D- π -D tienen una mejor respuesta ONL.²⁰

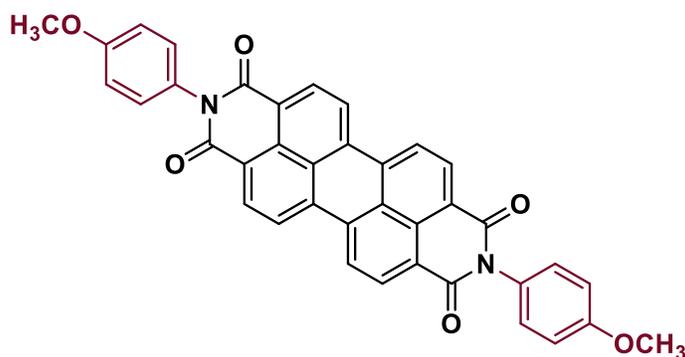


Figura 8. Ejemplo de una molécula con arquitectura cuadrupolar. Derivado del perileno (Vat Red 29) utilizado como pigmento orgánico.²¹

2.1.2.3. Arquitecturas Octopolares.

Generalmente, las moléculas con este tipo de estructuras son no-polares, puesto que pueden cancelar su momento dipolar debido a su arreglo espacial. Además, la versatilidad en su diseño y síntesis representa una gran ventaja.²²

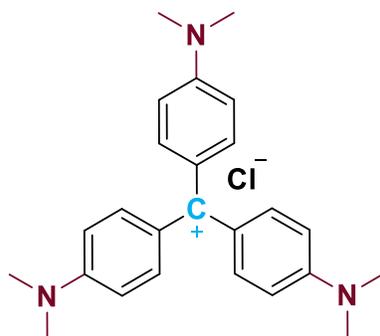


Figura 9. Ejemplo de una molécula con arquitectura octopolar. Cristal violeta, compuesto utilizado como tinte histológico en el método de Gram para clasificar bacterias.²³

2.2. 2,2':6',2''-terpiridinas.

En 1932, G. Morgan y F. H. Burstall sintetizaron y caracterizaron por primera vez la 2,2':6',2''-terpiridina mediante acoplamiento oxidativo de piridinas al calentar a 340° C piridina con FeCl₃ anhidro a 50 atm. durante 36 horas. El compuesto se aisló junto con una gran cantidad de otros productos que contienen nitrógeno.²⁴

Posteriormente, se descubrió que la adición de iones de Fe (II) a una solución de compuestos de terpiridina daba lugar a un color púrpura, lo que indicaba la formación de complejos metálicos,²⁵ los cuales actualmente se han estudiado por sus propiedades redox y foto físicas, que en gran medida dependen de la influencia electrónica de los sustituyentes. Estas características contribuyeron al interés en la síntesis de terpiridinas.

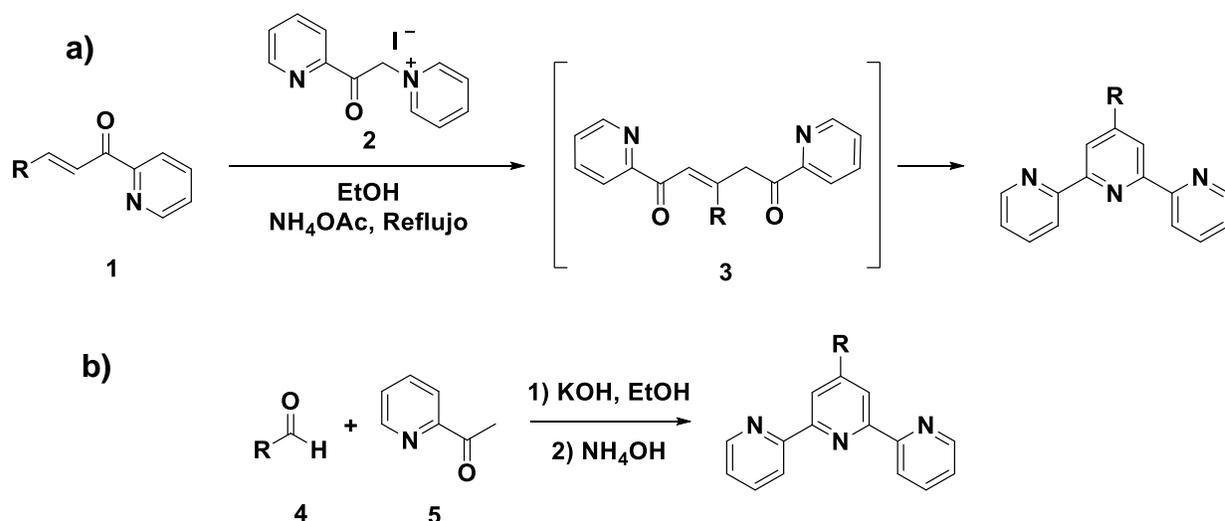
2.2.1. Síntesis.

Es importante mencionar que actualmente existen diversas rutas para la obtención de 2,2':6',2''-terpiridinas, no obstante, las dos rutas sintéticas son mediante el ensamble de anillo central o por metodologías de acoplamiento cruzado C-C.

El ensamble de anillos sigue siendo la estrategia más prevalente, pero debido a su multiplicidad y eficiencia, los procedimientos de acoplamiento cruzado catalizados por Pd se han vuelto recientemente muy competitivos y pueden superar los procesos tradicionales de cierre de anillo.²⁶

2.2.1.1. Ensamble de Anillo.

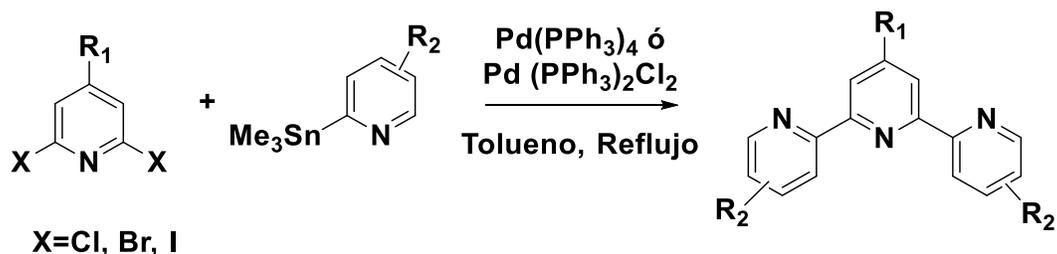
En las últimas décadas se han desarrollado nuevas estrategias sintéticas, pero quizá la ruta de ensamble de anillo central sigue siendo la más utilizada, específicamente la síntesis de Kröhnke,²⁷ la cual involucra la condensación entre una chalcona (**1**) y una sal de piridinio (sal de Kröhnke) (**2**) y para obtener un compuesto dicarbonílico (**3**) que conduce a la terpiridina en presencia de una fuente de amoníaco (Esquema 1a). Una alternativa sintética en un solo paso es hacer reaccionar un aldehído (**4**) con 2-acetilpiridina (**5**) en medio básico, seguida de una fuente de amoníaco (generalmente NH₄OH) para dar lugar a la 2,2':6',2''-terpiridina objetivo (Esquema 1b).



Esquema 1. a) Síntesis de 2,2':6',2''-terpiridinas por el método de Kröhnke. **b)** Ruta alternativa en un solo paso.

2.2.1.2. Acoplamiento cruzado C-C.

Las reacciones de acoplamiento cruzado C-C catalizadas por Pd(0) combinan la alta eficiencia y simplicidad con la posibilidad de realizar sustituciones controladas. Las reacciones de Suzuki, Negishi y Stille son las más representativas en este campo. Los acoplamientos cruzados permiten sintetizar terpiridinas polisustituidas y no simétricas, lo que se traduce como una mayor versatilidad en su diseño.



Esquema 2. Síntesis de 2,2':6',2''-terpiridinas por acoplamiento cruzado C-C tipo Stille²⁸.

2.2.2. Aplicaciones de 2,2':6',2''-terpiridinas.

La cantidad de publicaciones relacionadas con terpiridinas ha aumentado exponencialmente en los últimos años, una tendencia que se predice continuará, porque representan estructuras fundamentales en el desarrollo de novedosos polímeros metálicos utilizados en ingeniería de materiales.²⁶

Asimismo, por sus propiedades redox, estos complejos han sido utilizados en fotoquímica para el diseño de dispositivos luminiscentes²⁹ o como sensibilizadores para la conversión de luz a electricidad.³⁰

En química clínica y bioquímica, las terpiridinas han encontrado una amplia gama de posibles aplicaciones, desde determinación colorimétrica de metales,³¹ agentes de unión a ADN,³² hasta investigación antitumoral.³³

2.2.2.1. Celdas solares.

Las celdas solares representan los dispositivos fotovoltaicos más conocidos y utilizados sobre todo en los últimos años, debido a la creciente necesidad de buscar nuevas fuentes de energía renovables. En promedio, las celdas solares de silicio (Figura 10) disponibles comercialmente en la actualidad tienen una eficiencia de conversión de luz solar en electricidad del 18%, sin embargo, y a pesar de que este tipo de paneles son altamente estables y con una conversión energética eficiente, el costo que significa su producción han hecho que los compuestos orgánicos sean una alternativa económica y versátil para la fabricación de celdas solares orgánicas.³⁴



Figura 10. Celda Solar convencional de silicio.

Los complejos de Ru(II) con terpiridinas han demostrado ser una gran fuente de investigación en este campo, un ejemplo claro es la 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-terpiridina (TCTPY) la cual alcanza una eficiencia de 10.4 % acoplado con ligantes de tiocianato (NCS) (Figura 11).³⁵

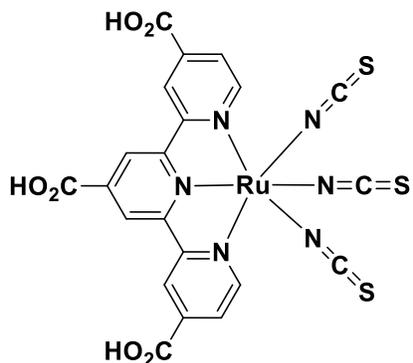


Figura 11. Complejo de Rutenio con TCTPY y NCS comercialmente llamado tinte negro N749.

2.2.2.2. Terapia fotodinámica.

La terapia fotodinámica (TFD) se ha consolidado como una alternativa para la destrucción selectiva de células cancerígenas sin los efectos secundarios de la quimioterapia. Ésta involucra la administración local o

intravenosa de un agente fotosensibilizador (AFS) no tóxico que se absorbe por las células en contacto o se distribuye por el torrente sanguíneo a todo el cuerpo. Posteriormente, se ilumina la zona afectada con luz cuya longitud de onda corresponde a una banda de absorción del AFS, el cual una vez excitado puede interactuar con el medio ambiente y producir agentes reactivos de oxígeno que provoquen un efecto antitumoral (Figura 12).³⁶

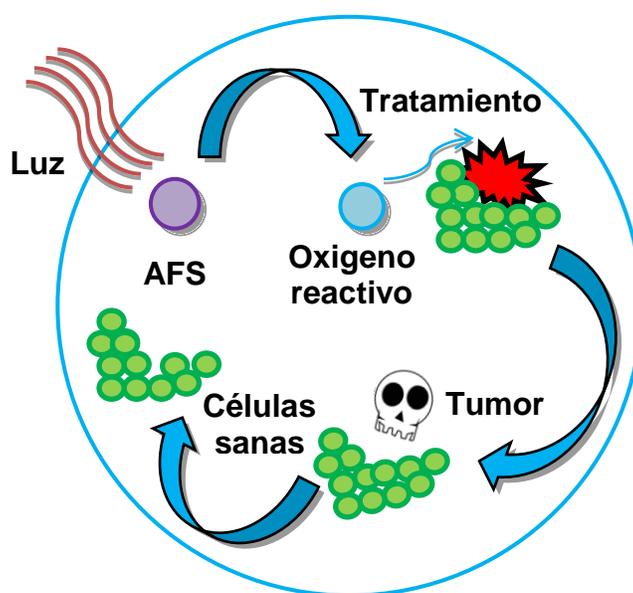
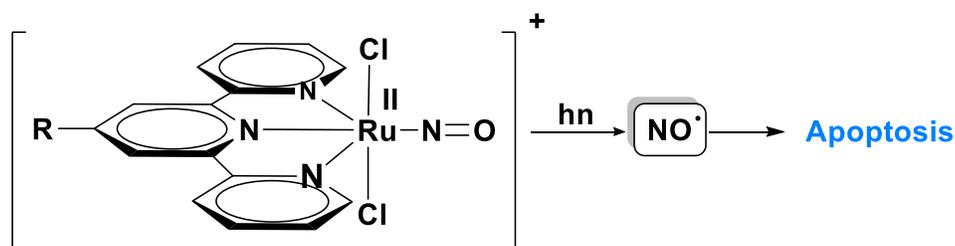


Figura 12. Representación gráfica del mecanismo de la terapia fotodinámica convencional.³⁷

Actualmente, el grupo de trabajo se encuentra estudiando la síntesis de complejos de nitrosil-Rutenio(II) con ligantes derivados de terpiridinas que tienen actividad antitumoral;³⁸ lo que es posible debido a que al irradiar el compuesto con una fuente de luz intensa, éste libera radicales nitrosilo (NO), que por su actividad fisiológica en las células es capaz de inhibir el crecimiento tumoral mediante apoptosis, la cual es una vía de muerte celular programada cuya función en los

organismos es la de controlar el crecimiento de células, debido a que hace posible la destrucción de células dañadas evitando la aparición de enfermedades como el cáncer (Esquema 3).³⁹



Esquema 3. Liberación del grupo nitrosilo en complejos de Ru(II).

Sin embargo, para que estos complejos tengan una aplicación clínica, es necesario que la liberación del NO se lleve a cabo dentro de la ventana terapéutica (600-1300 nm),⁴⁰ que es cuando la piel permite el paso de fotones evitando el daño que pueda ocasionar la exposición a rayos UV ($\lambda < 400$ nm). Asimismo, un aspecto importante a considerar es la liberación del nitrosilo, la cual debe ser eficiente.

Recientemente, la investigación de nuestro grupo de trabajo permitió comparar tres complejos metálicos con Ru(II) basados en una estructura fluoreno-terpiridina (FT) y su eficiencia al liberar nitrosilo al irradiarlos a $\lambda = 405$ nm, obteniendo como resultado una eficiencia en la liberación del NO de 6 %, 31 % y 10 % para los complejos **1**, **2** y **3** respectivamente (Figura 13).⁴¹

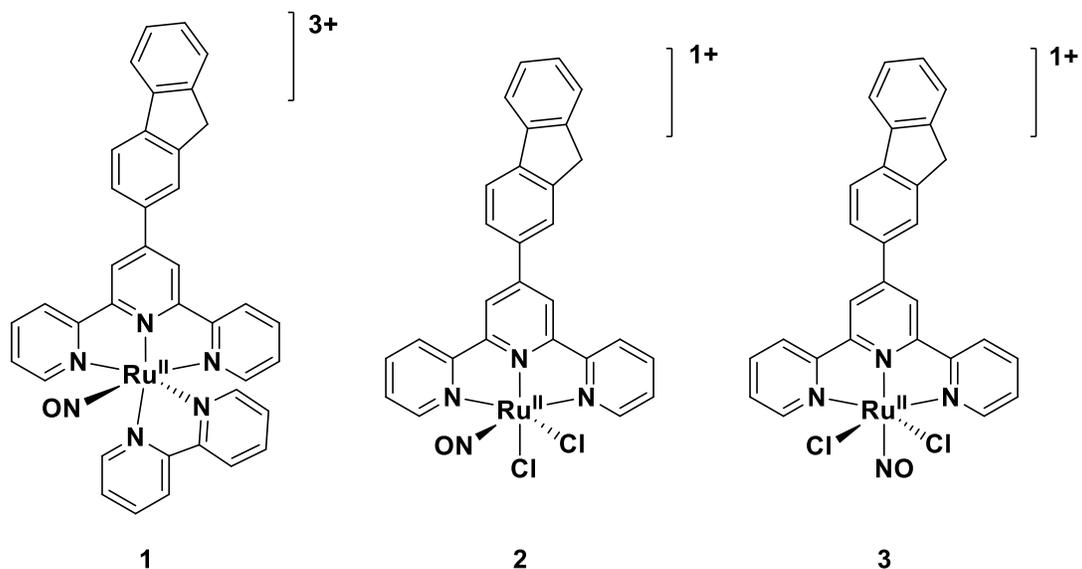
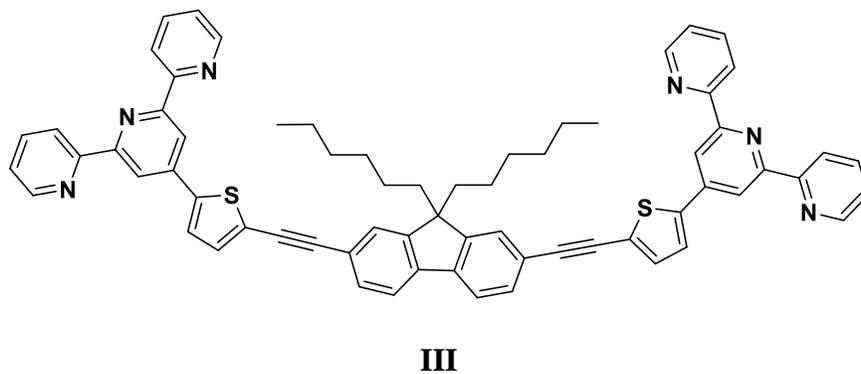
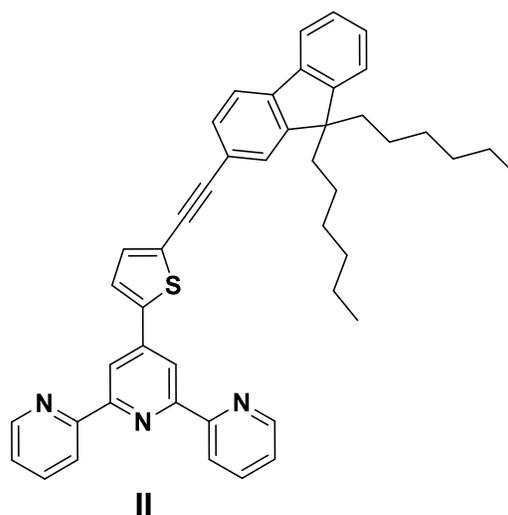
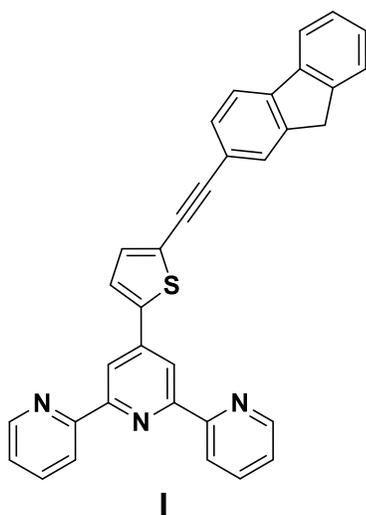


Figura 13. Estructuras de la (1) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{FT})(\text{bipy})\text{NO}]^{3+}$ y las (2) cis- (Cl-Cl)- y (3) trans (Cl-Cl)- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{FT})\text{Cl}_2\text{NO}]^{1+}$.

No obstante, la longitud de onda del experimento está fuera de la ventana terapéutica y a pesar de que la liberación del grupo nitrosilo es moderada, su uso se ve limitado; por lo que el diseño de ligantes terpiridínicos que permitan una absorción de dos fotones, dará como resultado una liberación más eficiente utilizando longitudes de onda cercanas al infrarrojo ($\lambda > 800 \text{ nm}$).

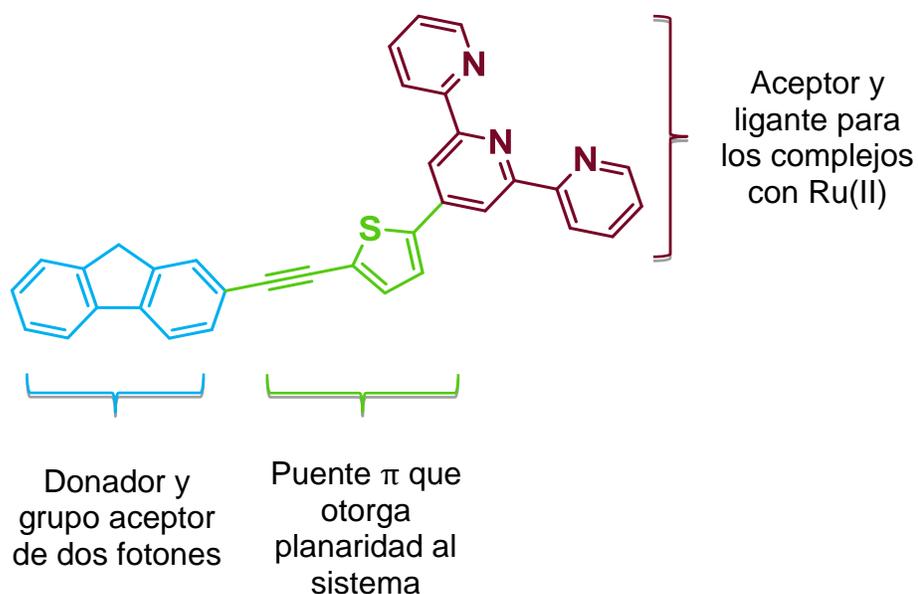
3. Objetivo.

- Sintetizar los ligantes mono y bis terpiridínicos **I**, **II** y **III** mediante diferentes rutas sintéticas.
- Caracterizar los compuestos mediante técnicas espectroscópicas como RMN-¹H, RMN-¹³C, Infrarrojo, y Espectrometría de masas de alta resolución EMAR, así como mediante espectroscopía UV-Visible.



4. Hipótesis.

La introducción del grupo tiofeno y un puente alquino, otorgará una mayor planaridad y por lo tanto una mejor comunicación al sistema terpiridínico con arquitectura dipolar, obteniendo buenos candidatos para utilizarlos como ligantes en complejos de nitrosil-rutenio (Esquema 4).



Esquema 4. Diseño general de los ligantes objetivo.

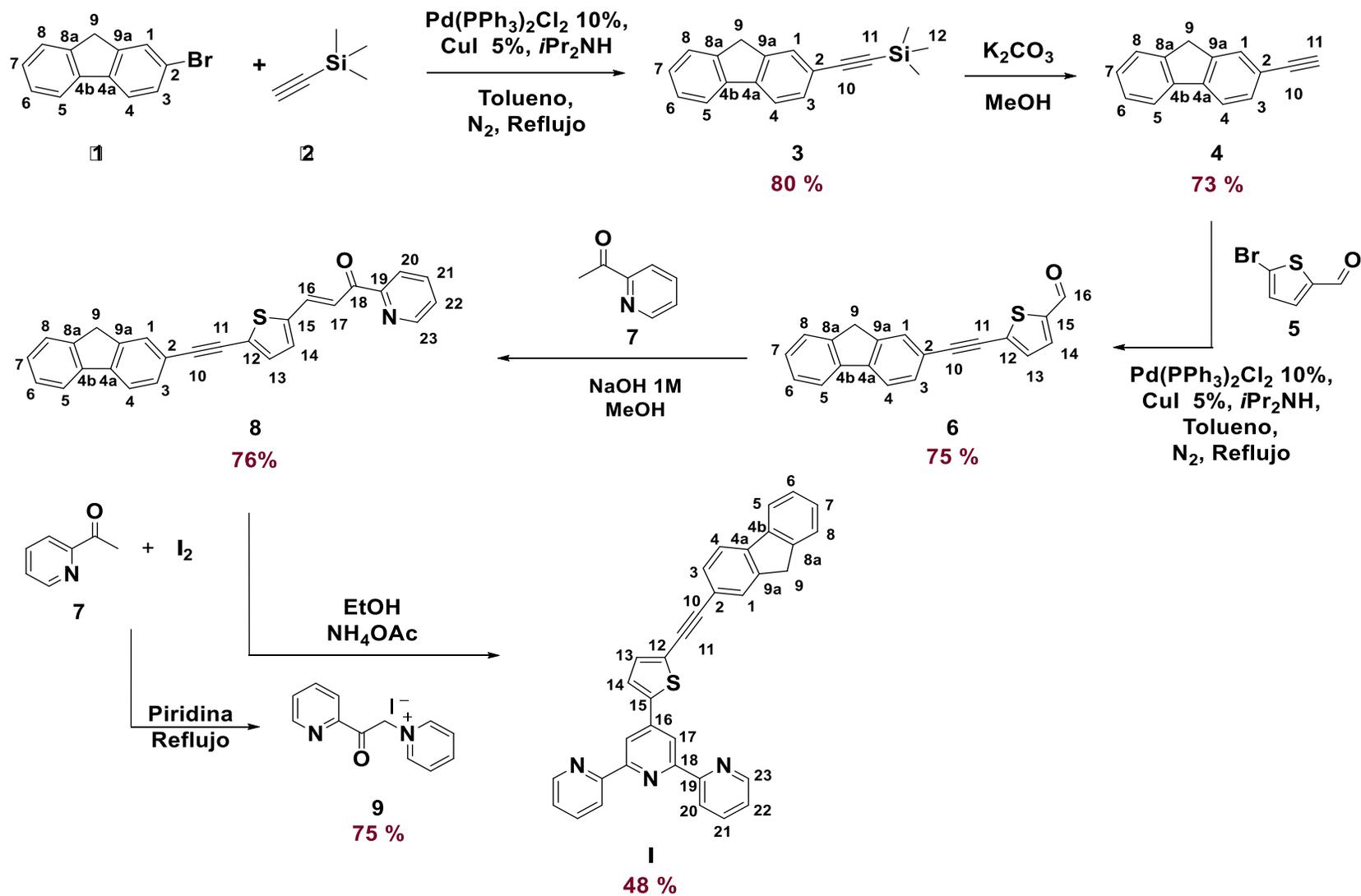
Por otro lado, en el caso del compuesto objetivo **III**, la presencia de dos ligantes terpiridínicos permitirá acoplarse a dos moléculas de nitrosilo, aumentando la eficiencia de liberación por cada molécula.

5. Resultados y discusión.

En el Esquema 5 se muestra la ruta de síntesis para el ligante **1**, que comenzó por un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre el 2-bromofluoreno **1** y etiniltrimetilsilano **2**, seguida de una desprotección del grupo alquino en medio básico.

Los compuestos **3** y **4** se caracterizaron por la técnica de RMN-¹H, las cuales mostraron la presencia y ausencia respectivamente de una señal intensa en $\delta = 0.27$ ppm perteneciente al trimetilsilano, así como la presencia de una señal en $\delta = 3.1$ ppm correspondiente al alquino terminal de **4**.

A continuación, el compuesto **4** se hizo reaccionar con 5-bromo-2-tienilcarboxaldehído **5** mediante un acoplamiento de Sonogashira para obtener el aldehído correspondiente **6** en un rendimiento moderado. Mediante RMN-¹H se observó una señal característica en $\delta = 9.87$ ppm perteneciente al hidrógeno del aldehído H-16 así como la ausencia de la señal del alquino terminal del compuesto precursor **4**. En la RMN-¹³C se observó la señal del aldehído C-16 en $\delta = 182.4$ ppm y de los alquinos puente C-10 y C-11 en $\delta = 82.1$ y $\delta = 99.0$ ppm respectivamente.



Esquema 5. Ruta sintética para obtener el ligante I.

La espectroscopía de IR muestra la banda característica del grupo carbonilo en $\nu = 1656 \text{ cm}^{-1}$. De igual manera, se observaron las señales de metilos y metilenos en la región de $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$, así como la del alquino puente en $\nu = 2197 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 14).

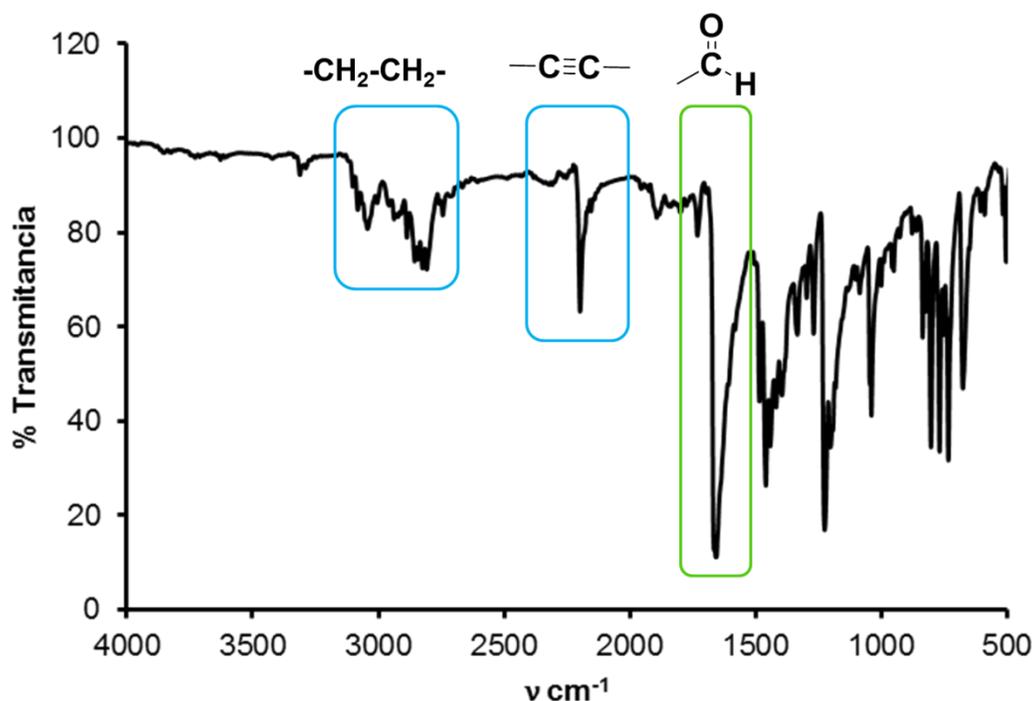


Figura 14. Espectro FT-IR (ATR) para el 5-((9H-fluoren-2-il)etynil)thienil-2-carboxaldehído (**6**).

Así mismo, se logró obtener cristales adecuados del aldehído **6** para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Las estructuras moleculares se resolvieron en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ y $Z = 4$ (Figura 15).

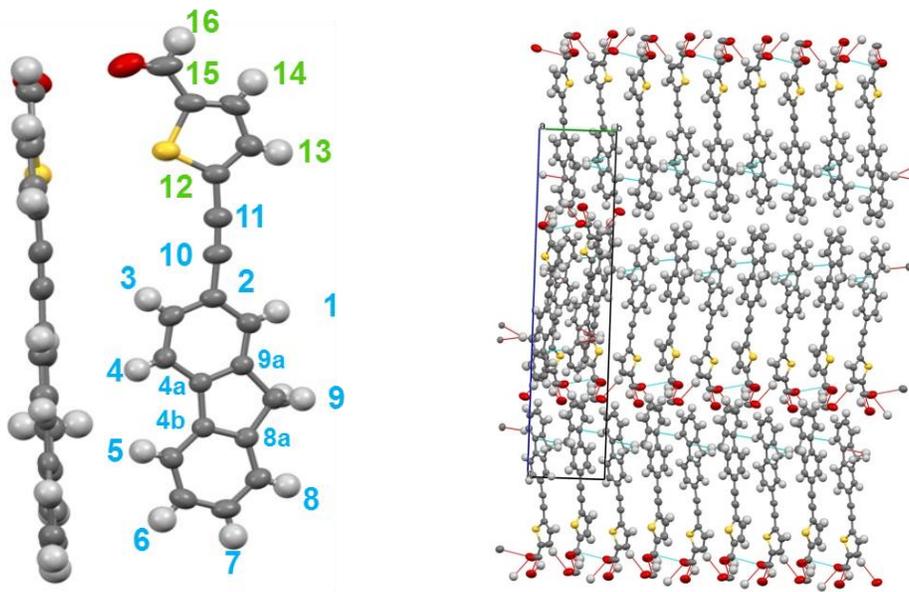


Figura 15. Estructura cristalina para el aldehído **6**.

Posteriormente, el aldehído **6** se hizo reaccionar a través de una condensación de Claisen-Schmidt con 2-acetilpiridina **7** en medio básico y etanol como disolvente para obtener la chalcona **8**. De igual manera su caracterización fue por RMN de ^1H y ^{13}C .

En el primer caso se observaron las señales con $\delta = 8.79$ correspondiente a H-23 que se encuentra fuertemente desplazada por la presencia en orto del nitrógeno de la piridina, así como las señales de los hidrógenos vinílicos H-16 y H-17 en $\delta = 8.01$ y $\delta = 8.22$ respectivamente. En el espectro de RMN- ^{13}C , se observaron las señales características del alquino puente en $\delta = 82.81$ y $\delta = 97.06$ ppm correspondientes a C-10 y C-11 respectivamente. Asimismo los carbonos cercanos a heteroátomos siguen presentando un fuerte desplazamiento como los C-18, C19 y C-23 con $\delta = 188.3$, $\delta = 154.1$ y $\delta = 148.9$ ppm respectivamente.

Finalmente, la terpiridina **1** se sintetizó a partir de la chalcona **8** en presencia de NH_4OAc y yoduro de 1-[2-oxo-2-(2-piridinil)etil] piridinio, también conocida como sal de Kröhnke **9** la cual fue sintetizada a partir de Yodo y 2-acetilpiridina **7**. Posteriormente se le realizó un estudio estructural que publicamos recientemente.⁴²

A continuación se muestra el espectro de RMN- ^1H para el compuesto **1** (Figura 16), el cual presenta las señales características de los anillos de piridina H-17, H-20, H-21, H-22 y H-23 presentados como señales múltiples fuertemente desplazadas entre $\delta=7.85$ y 8.75 ppm, además la señal simple correspondiente a los hidrógenos del metileno en el fluoreno H-9 en $\delta = 3.90$ ppm.

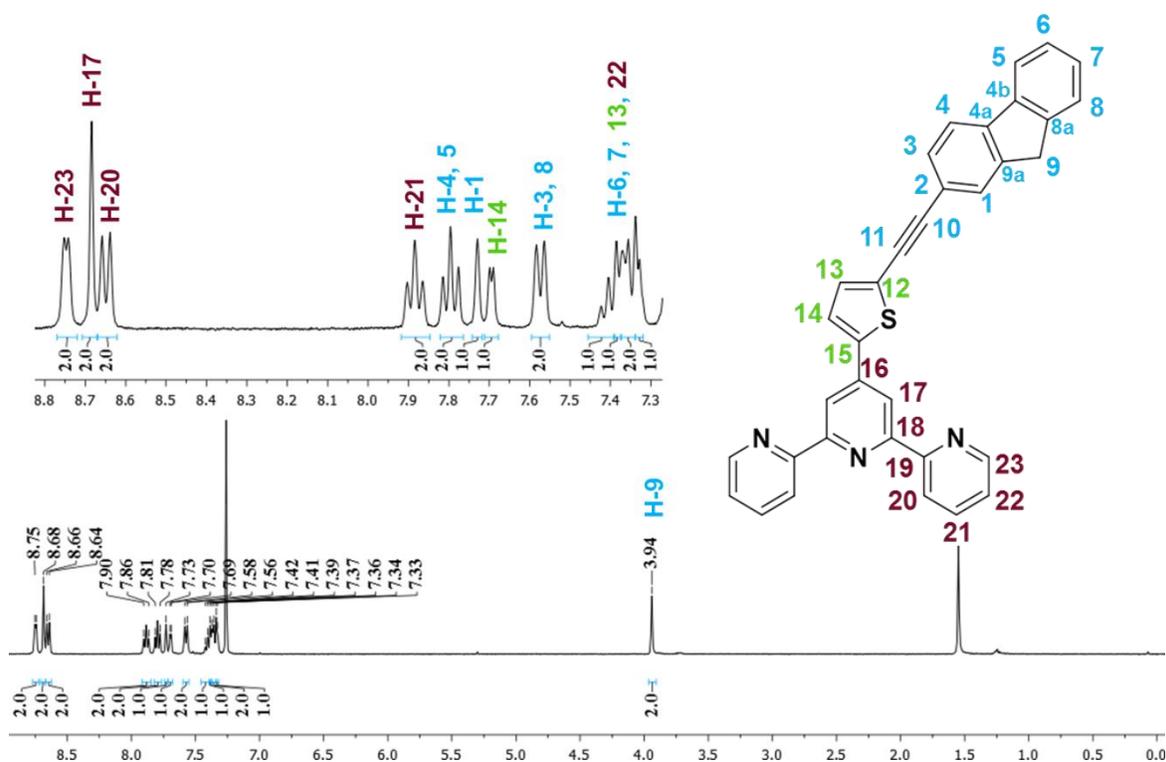


Figura 16. Espectro de RMN- ^1H para el ligante **1** [CDCl_3 , 400MHz].

El espectro de RMN-¹³C mostró dos señales pertenecientes al alquino en $\delta = 82.7$ y $\delta = 95.8$ ppm que corresponden a C-10 y C-11 respectivamente. Los carbonos de la terpiridina se muestran en la región aromática aunque C-18, C-19 y C-23 presentan mayor desplazamiento debido a la cercanía con el nitrógeno (Figura 17).

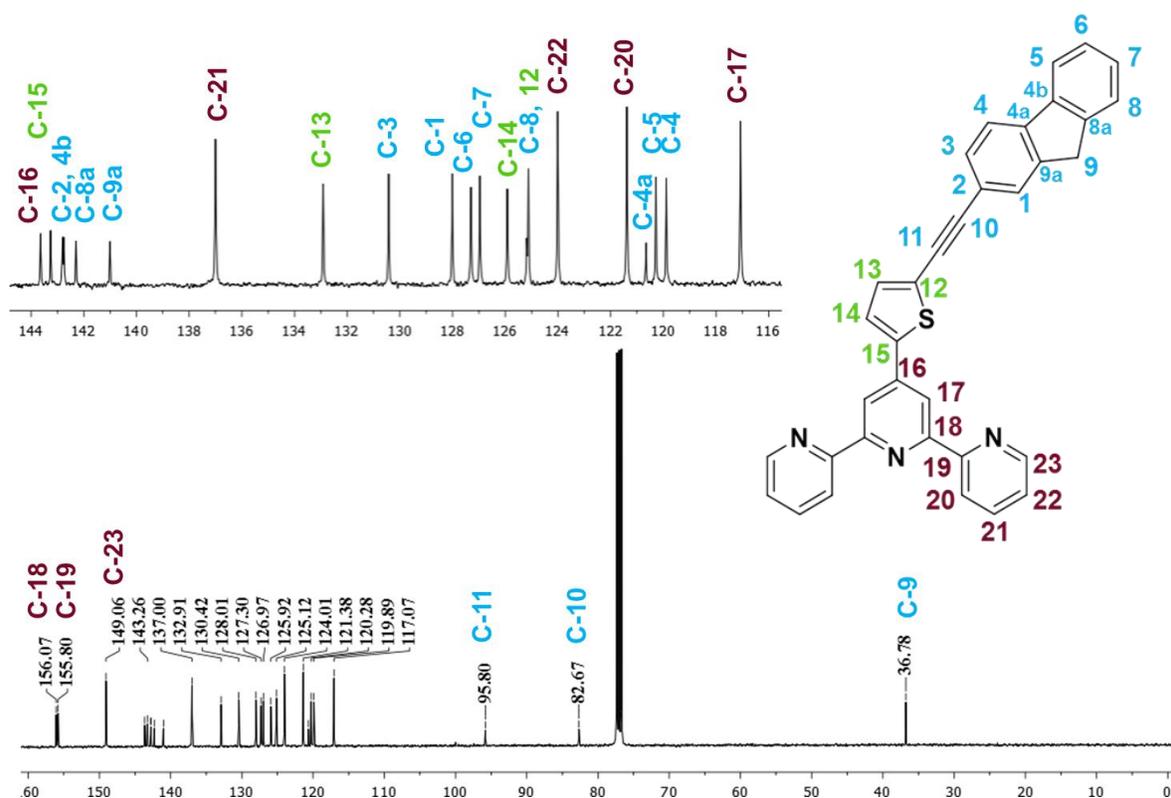


Figura 17. Espectro de RMN-¹³C para el ligante I [CDCl₃, 100 MHz].

El espectro de IR muestra señales características de metilos y metilenos en la región $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$, así como la de alquinos y aromáticos en $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$ y 1580 cm^{-1} respectivamente (Figura 18).

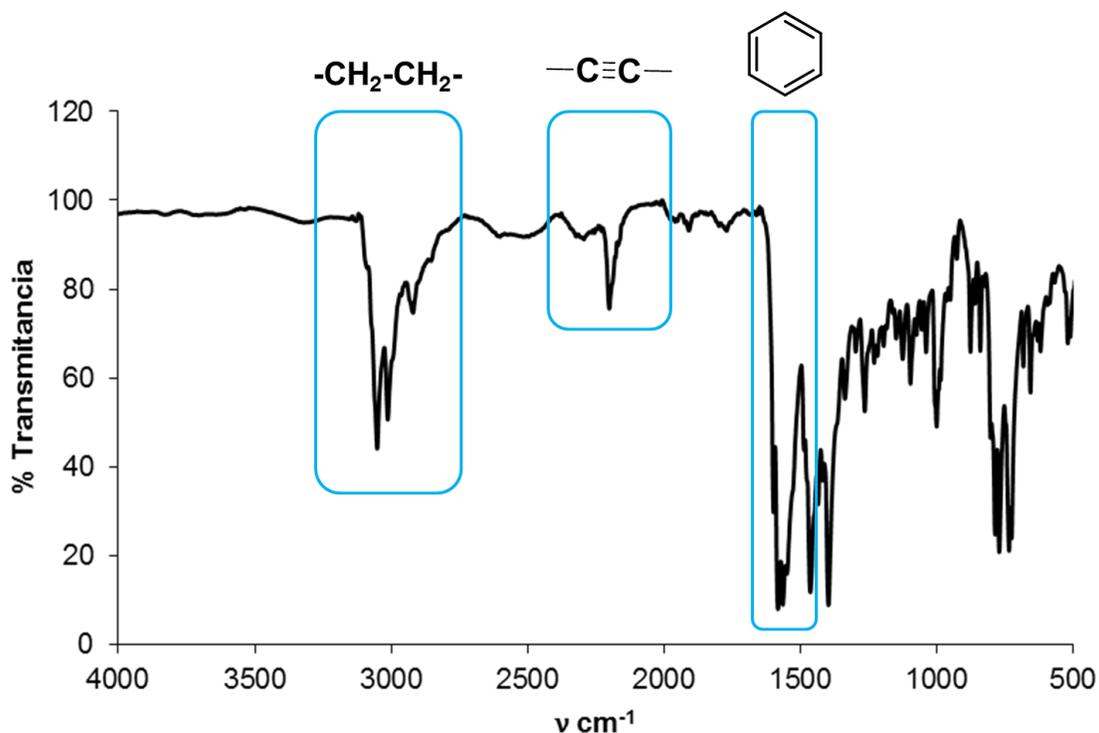


Figura 18. Espectro FT-IR (ATR) para el ligante I.

Se empleó el experimento heteronuclear HSQC ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$), con el cual se logró la asignación de todas las señales de carbonos e hidrógenos correspondientes del ligante I (Figura 19). Además, la fórmula se confirmó mediante experimento de EMAR, en donde se observó la especie $[\text{M}^++\text{H}]^+$ en $m/z = 504.1529$ con un error de 0.001 ppm con respecto al valor esperado para $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{S}$.

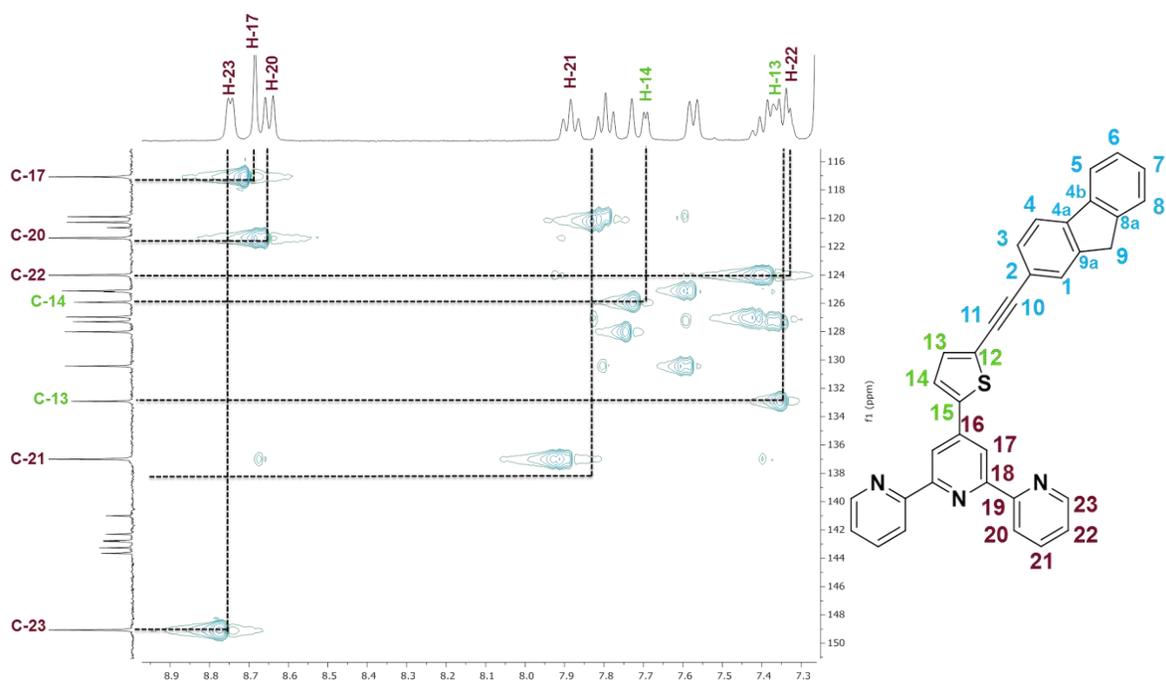
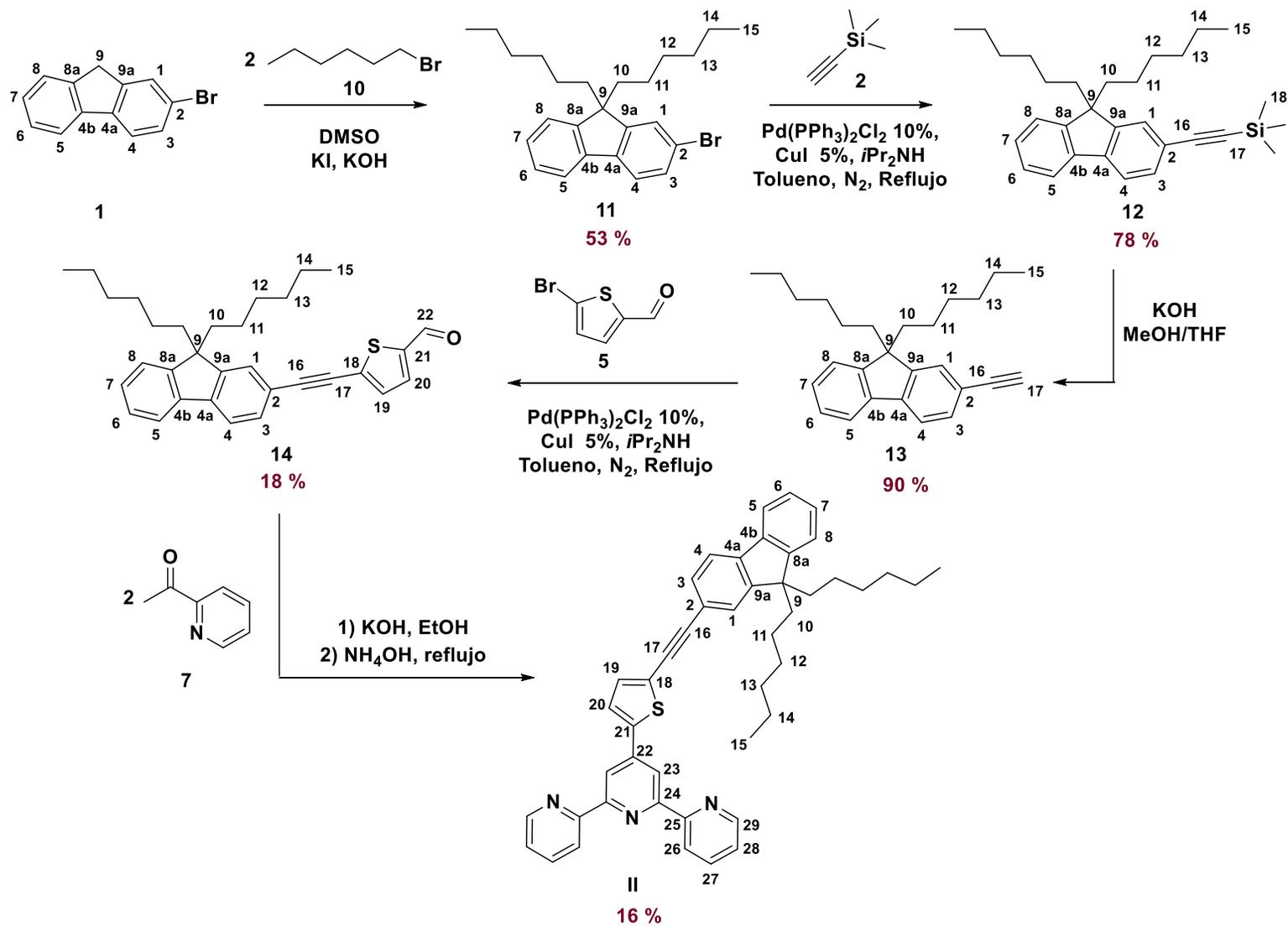


Figura 19. Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) para el ligante **I** [CDCl_3 , 400 MHz].

Para la síntesis del compuesto **II**, que se muestra en el Esquema 6 y que es un análogo dihexilado de la terpiridina **I**, se hizo reaccionar 2-bromofluoreno **1** y *n*-bromohexano **10** para obtener el 2-bromo-9,9-dihexilfluoreno **11**; posteriormente un acoplamiento con etiniltrimetilsilano **2** seguido de su desprotección en medio básico y posteriormente se realizó el acoplamiento con 5-bromotiofencarboxaldehído **5** para obtener el aldehído **14**.



Esquema 6. Ruta sintética para obtener el ligante II.

La caracterización del aldehído precursor **14** se realizó mediante RMN en disolución, en el caso de la RMN-¹H se observa una señal característica en $\delta = 9.87$ ppm perteneciente a H-22 y los hidrógenos alifáticos de los hexilos en la posición C-9 del fluoreno aparecen entre $\delta = 0.63$ y $\delta = 2.01$ ppm. El espectro de IR mostró una señal fuerte en $\nu = 1667$ cm⁻¹, característica del grupo carbonilo (Figura 20).

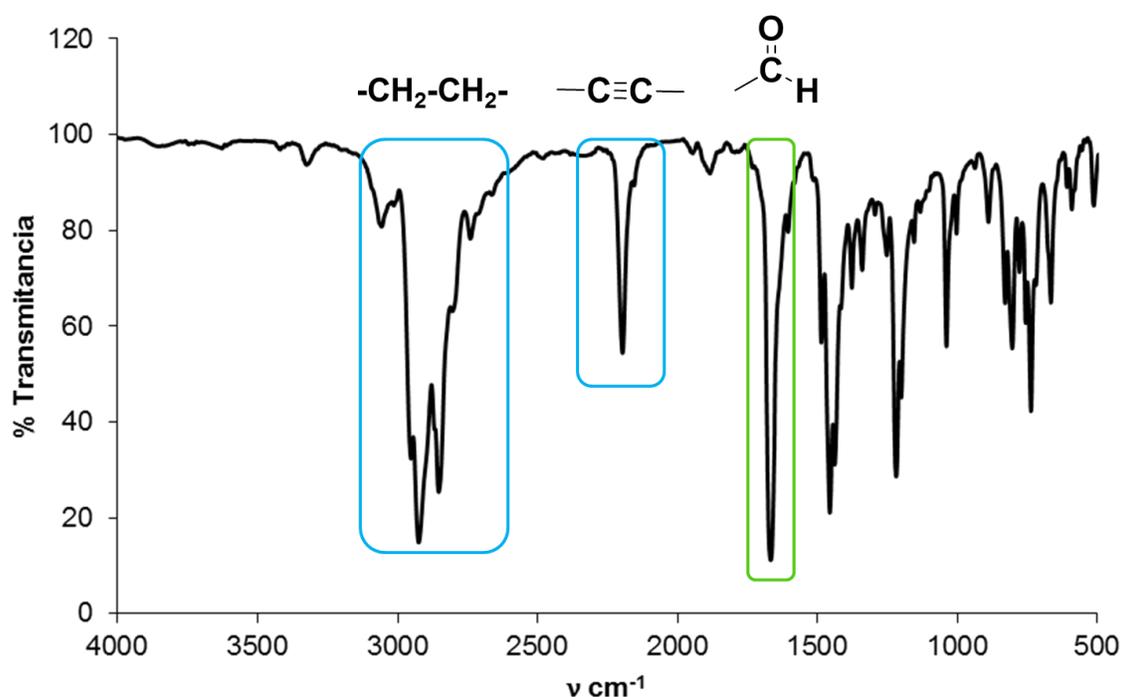


Figura 20. Espectro FT-IR (ATR) para el aldehído **14**.

Finalmente, el ligante **II** se sintetizó mediante una condensación aldólica entre el aldehído **14** y 2 equivalentes de 2-acetilpiridina (**7**) previamente tratada en medio básico para obtener su forma enol, seguido de la adición de NH₄OH y calentamiento a reflujo, obteniéndose el ligante **II**.

El espectro de RMN-¹H del ligante II (Figura 21), se caracterizó por la presencia de las señales de los anillos de piridina H-23, H-26 H-27, y H-29 presentados como señales múltiples desplazadas entre $\delta = 7.85$ y $\delta = 8.75$ ppm; el sistema AB del tiofeno y el hidrógeno H-28 de la terpiridina se encuentran como una señal múltiple en $\delta = 7.34$ ppm, además las señales correspondientes a los hidrógenos alifáticos de los hexilos aparecen entre $\delta = 1.99$ y $\delta = 0.64$ ppm.

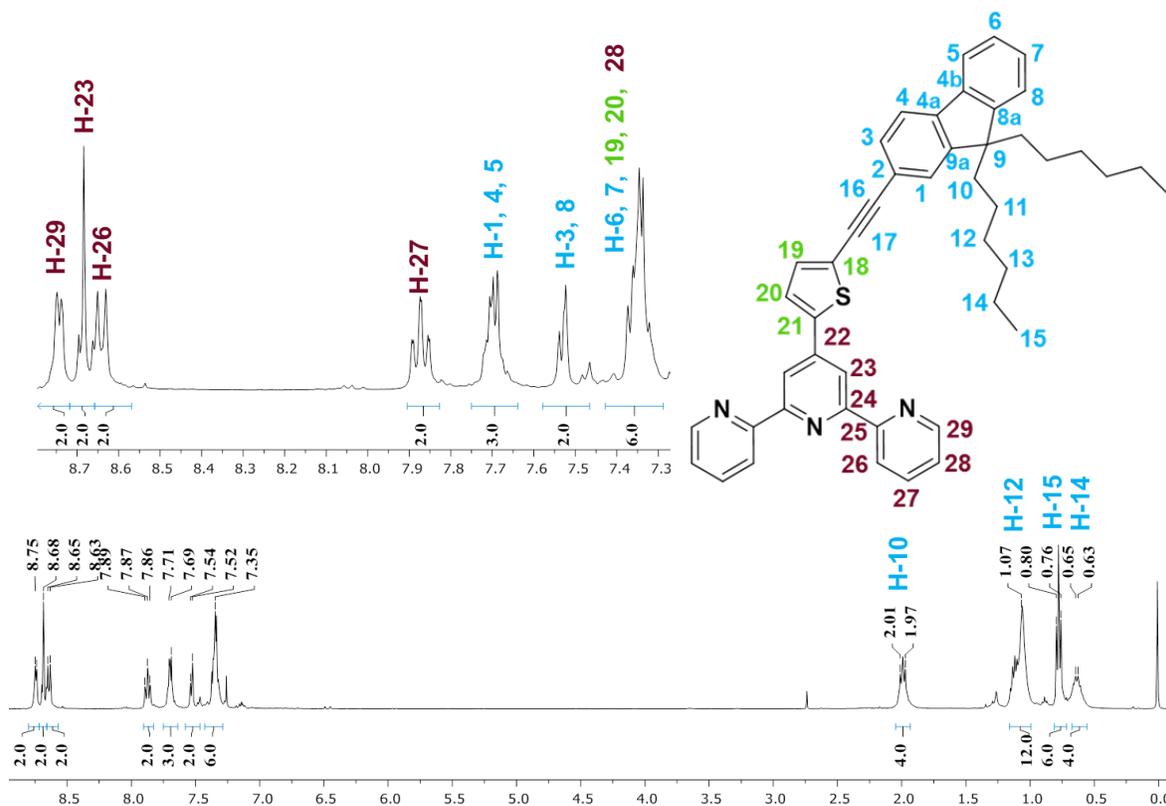


Figura 21. Espectro de RMN- ¹H para el ligante II [CDCl₃, 400MHz].

La RMN-¹³C mostró las señales características del alquino puente en $\delta = 82.6$ y $\delta = 96.2$ ppm que corresponden a C-16 y C-17 respectivamente. Los carbonos de la cadena de hexilos se presentan en la zona alifática entre $\delta = 40.4$ y $\delta = 14.0$ ppm. De manera similar al ligante I, los carbonos de la terpiridina se muestran en la región aromática, sin embargo los carbonos C-8a y C-9a presentaron un desplazamiento hacia campo bajo, con respecto al ligante I (Figura 22).

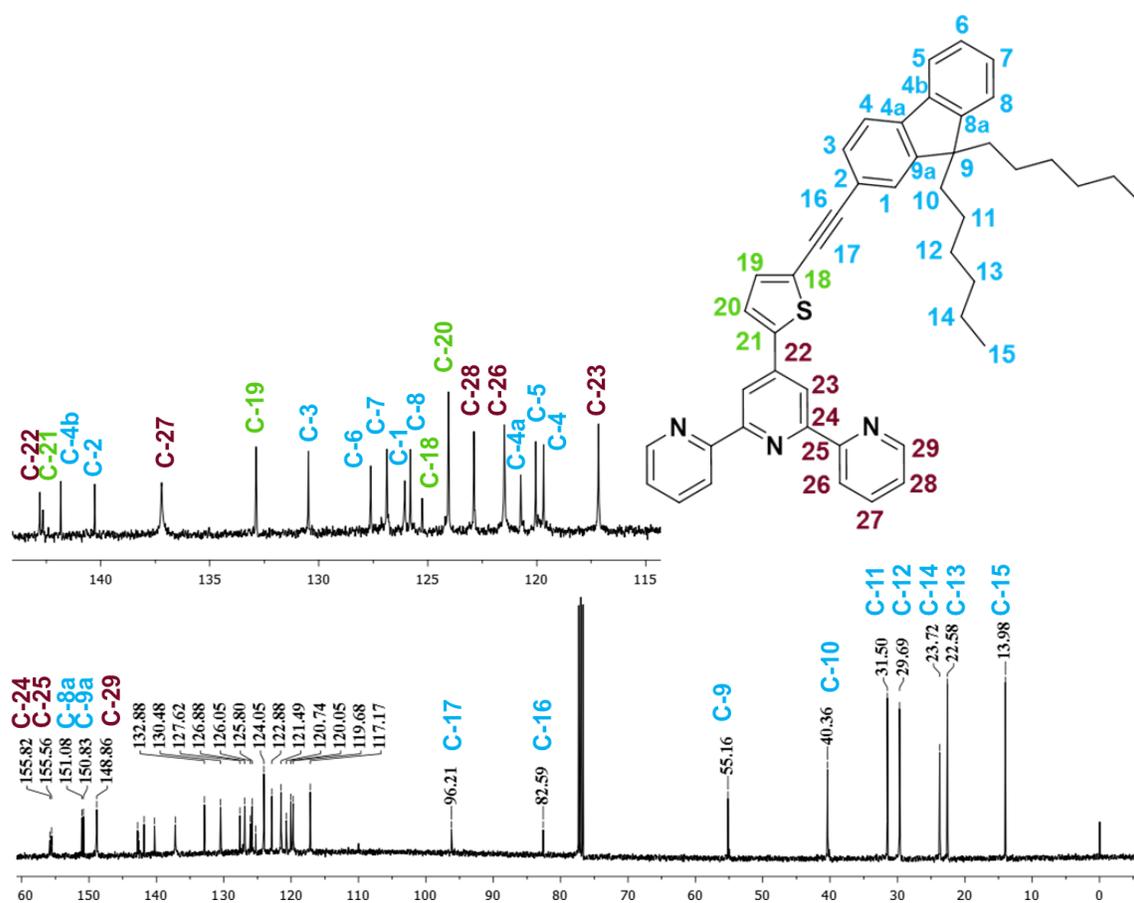


Figura 22. Espectro de RMN- ¹³C para el ligante II [CDCl₃, 100 MHz].

El espectro de IR muestra señales características de metilos y metilenos en la región $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$, así como la de alquinos y aromáticos en $\nu = 2200$ y $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, además de la ausencia de la señal del grupo carbonilo de la materia prima **14**, (Figura 23).

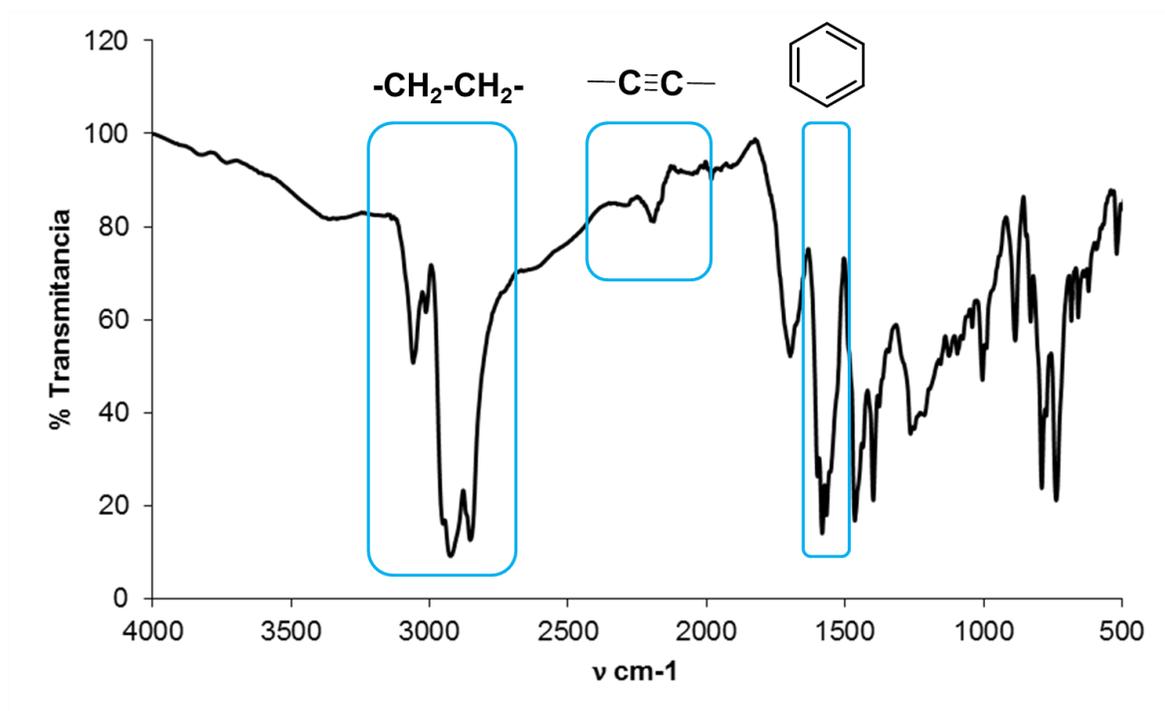


Figura 23. Espectro FT-IR (ATR) para el ligante II.

Se asignaron los carbonos unidos a hidrógenos del compuesto mediante el experimento heteronuclear HSQC ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$), (Figura 24) y su fórmula se confirmó mediante experimento de EMAR, en donde se observó la especie $[\text{M}^++\text{H}]^+$ en $m/z = 672.3411$ con un error de 0.64 ppm con respecto al valor esperado para $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{S}$.

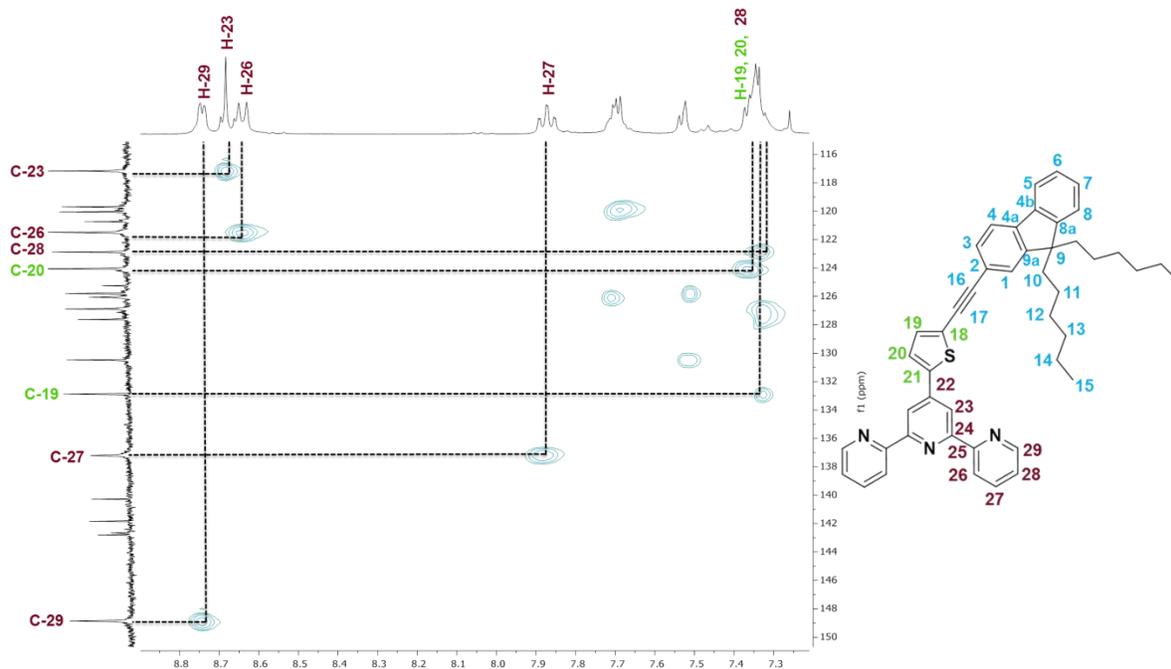
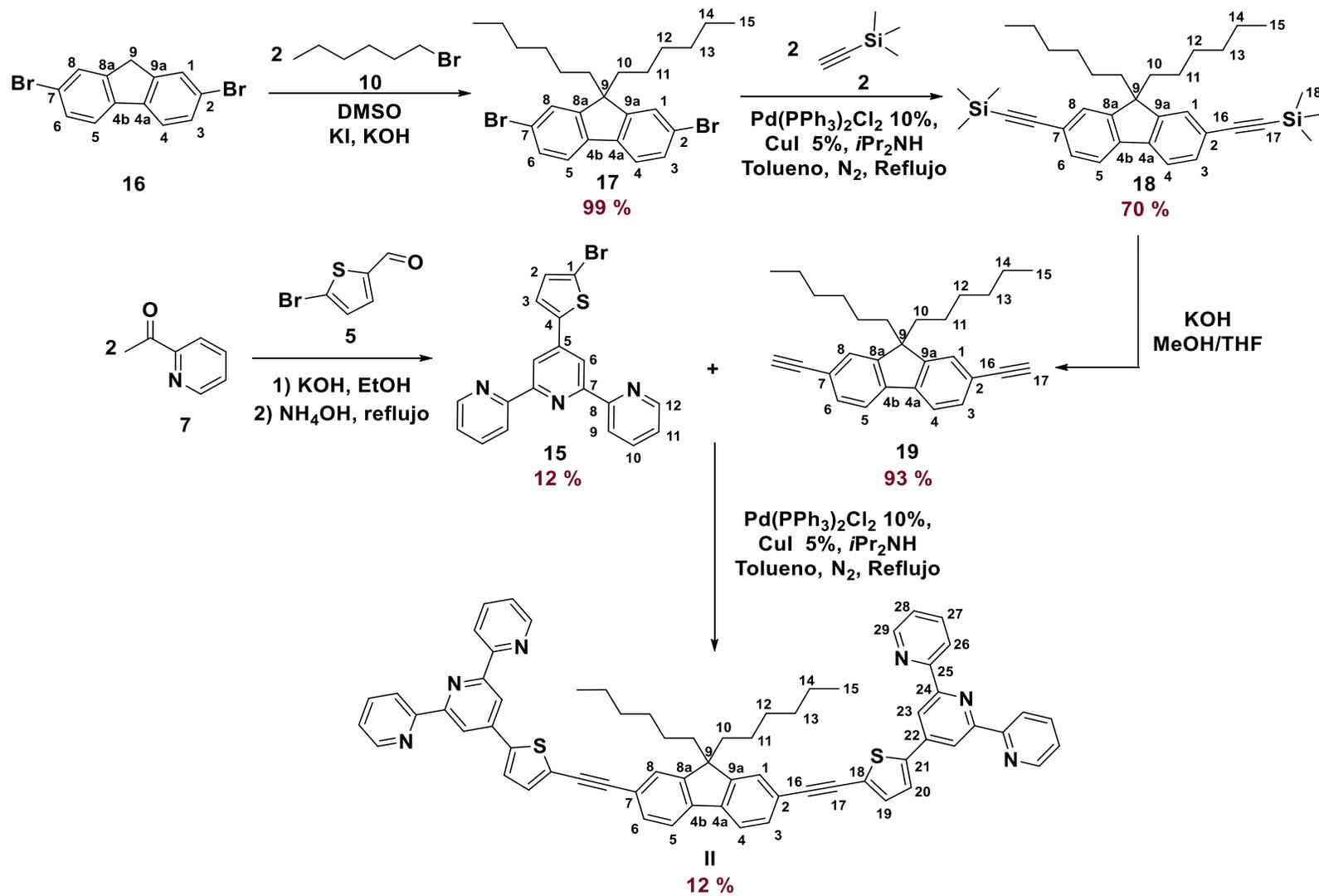


Figura 24. Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) para el ligante **II** [CDCl_3 , 400 MHz].

Por último, el tercer ligante objetivo **III** se sintetizó por el acoplamiento entre la 4'-
(5-bromotiofen-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina **15** y el 2,7-dietinil-9,9-dihexil-9H-fluoreno,
como se muestra en el Esquema 8. Para esto se llevó a cabo la síntesis de la
terpiridina **15** en un solo paso con la condensación aldólica en medio básico entre
el 5-bromotiofen-2-carboxaldehído **5** y dos equivalentes de 2-acetilpiridina **7**.



Esquema 8. Ruta sintética para obtener el ligante III.

El espectro de RMN-¹H de **15**, muestra señales a campos bajos característicos de la terpiridina desplazadas entre $\delta = 7.34$ y $\delta = 8.73$ ppm. El sistema AB del tiofeno se presenta como dos señales dobles en $\delta = 7.1$ y $\delta = 7.5$ ppm para los H-2 y H-3 respectivamente.

Por otro lado, se hizo reaccionar 2,7-dibromofluoreno **16** y n-bromohexano **10** con lo cual se obtuvo el 2,7-dibromo-9,9-dihexilfluoreno **17** en un rendimiento alto; posteriormente se llevó a cabo un acoplamiento con 2 equivalentes de etiniltrimetilsilano **2** y finalmente una desprotección de los grupos alquinos. Cabe resaltar que el crudo de reacción del acoplamiento entre el 2,7-dibromo-9,9-dihexilfluoreno y el etiniltrimetilsilano se hizo reaccionar nuevamente con las mismas condiciones después del tratamiento correspondiente, debido a que la materia prima y el compuesto monosililado se encontraban en mayor proporción, con esto se logró obtener un mejor rendimiento.

El espectro de RMN-¹H del compuesto **III** se caracterizó por la presencia de las señales de los hidrógenos de los anillos de piridina H-23, H-26 H-27, y H-29 entre $\delta = 7.87$ y $\delta = 8.72$ ppm y que integran para cuatro hidrógenos debido a la simetría del compuesto; las señales del tiofeno se observan como señales múltiples en $\delta = 7.33$ y $\delta = 7.52$ ppm para los H-19 y H-20 respectivamente. Las señales correspondientes a los hidrógenos alifáticos de los hexilos aparecieron entre $\delta = 0.62$ y $\delta = 2.03$ ppm (Figura 25).

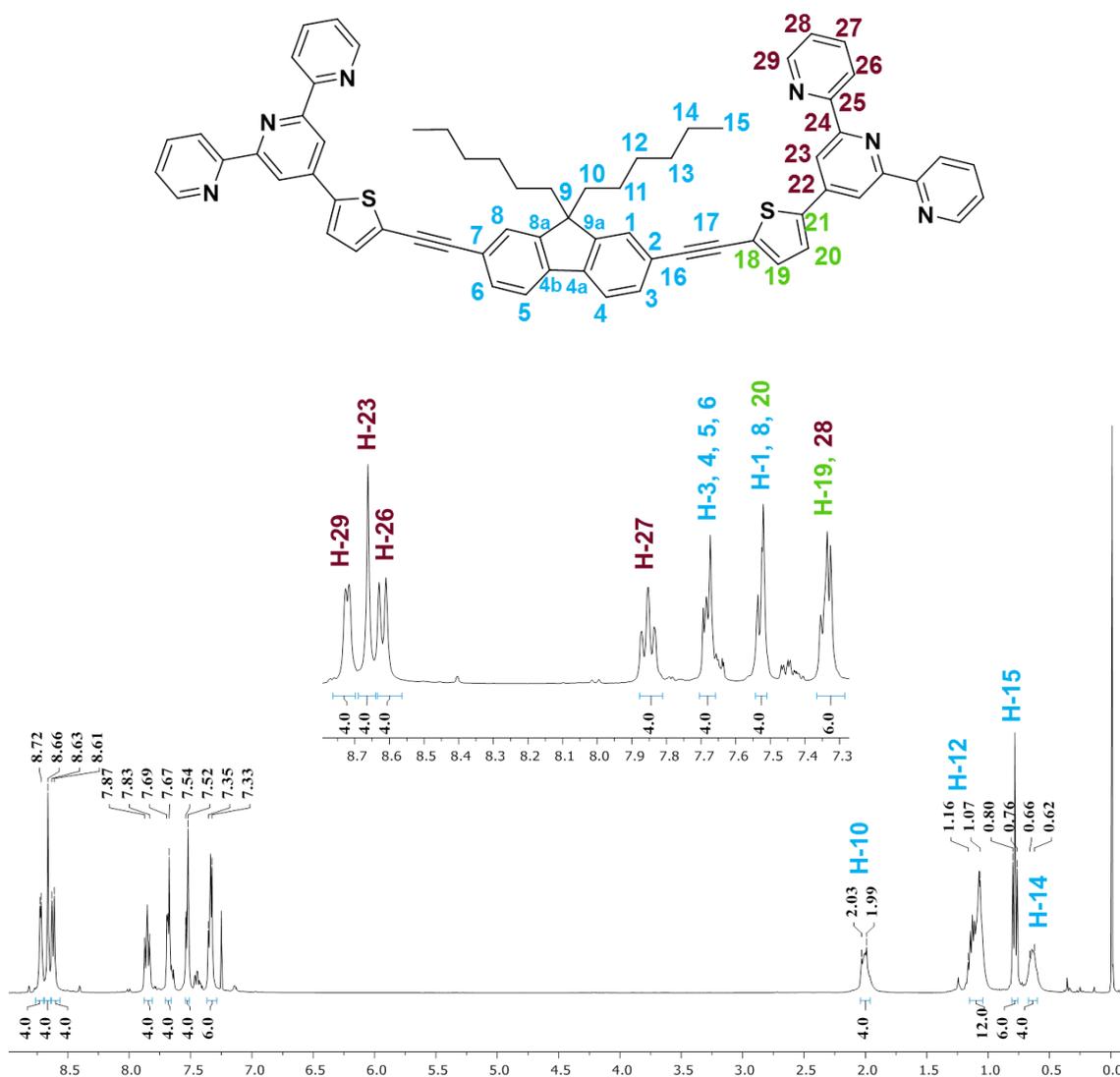


Figura 25. Espectro de RMN- ¹H para el ligante **III** [CDCl₃, 400MHz]

El espectro de RMN-¹³C del compuesto **III**, mostró las señales características del alquino puente en $\delta = 83.1$ y $\delta = 96.0$ ppm que corresponden a C-16 y C-17 respectivamente. Los carbonos de la cadena de hexilos se presentan en la zona alifática entre $\delta = 40.4$ y $\delta = 14.0$ ppm y de igual manera los carbonos C-8a y C-9a presentaron un desplazamiento hacia campo bajo (Figura 26).

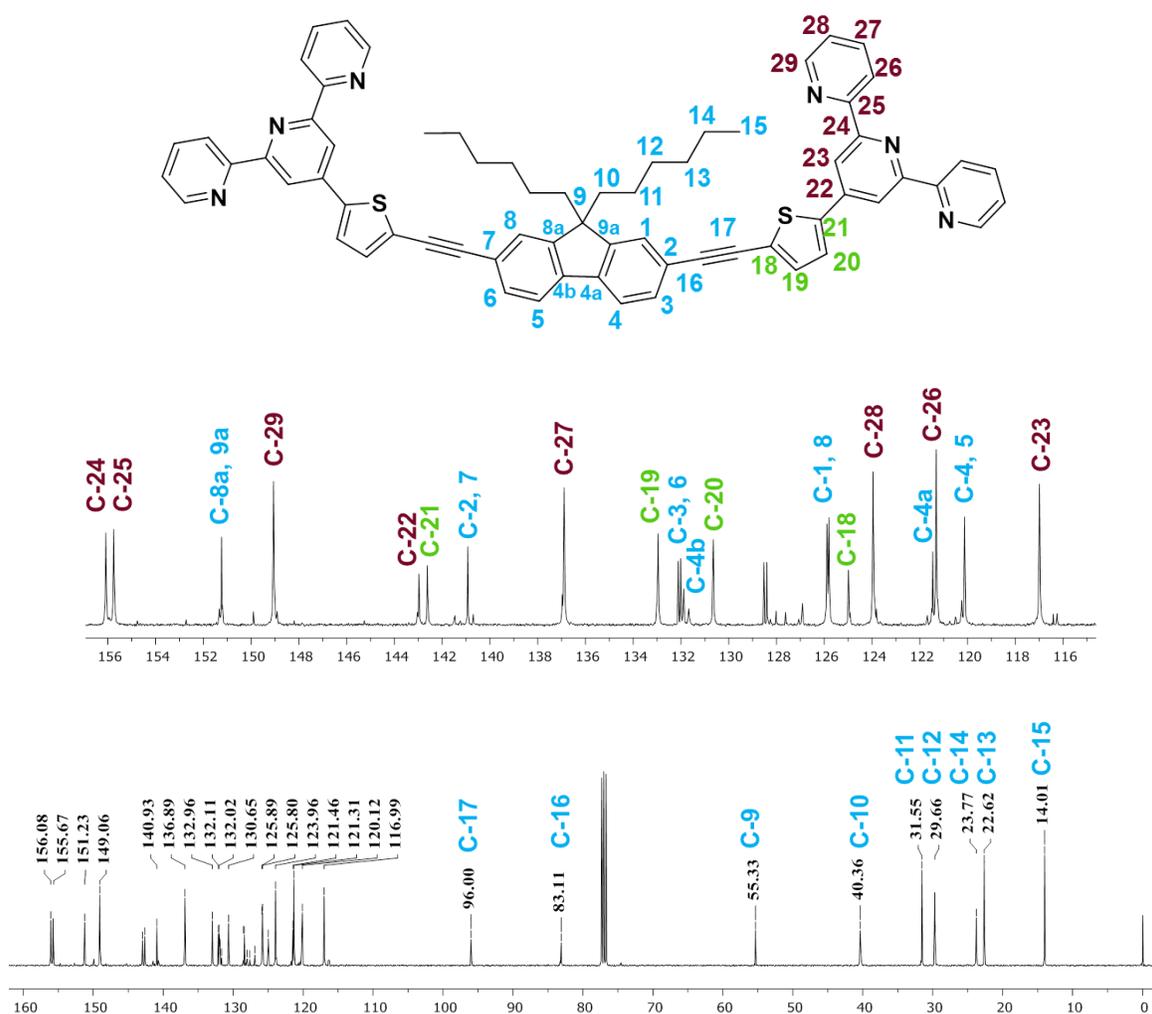


Figura 26. Espectro de RMN- ¹³C para el ligante **III** [CDCl₃, 100MHz]

El espectro de IR muestra señales características de metilos y metilenos en la región $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$, así como la de alquinos y aromáticos en $\nu = 2193$ y $\nu = 1582 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente (Figura 27).

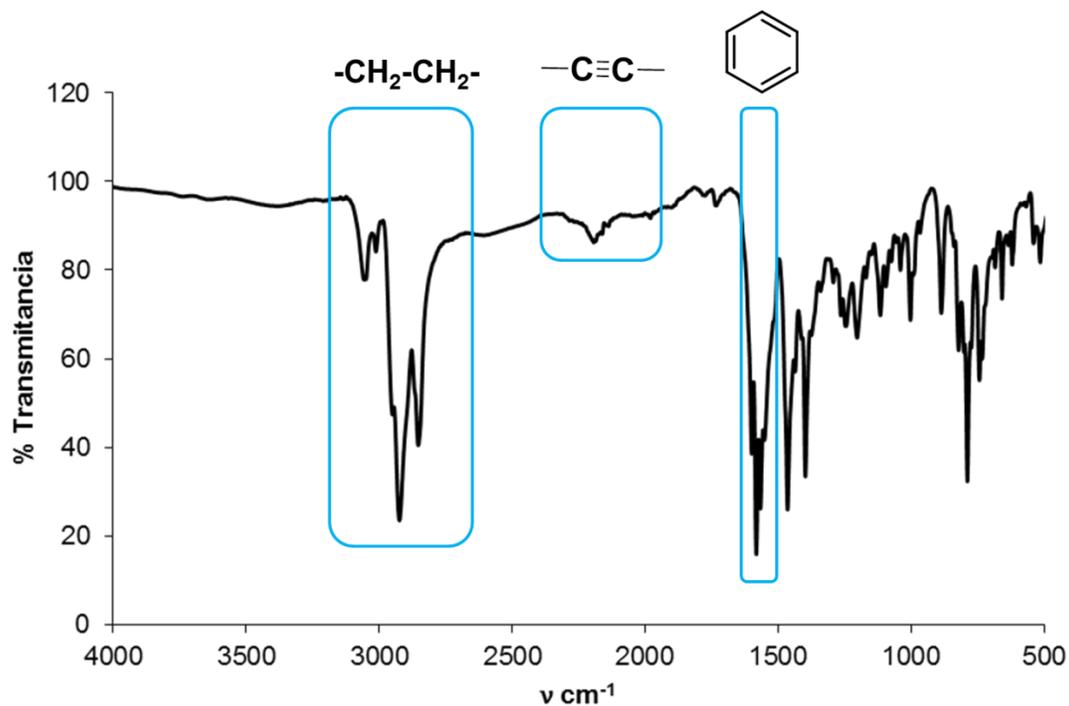


Figura 27. Espectro FT-IR (ATR) para el ligante III.

Se relacionaron los carbonos a los hidrógenos asignados con el experimento heteronuclear HSQC (^1H - ^{13}C), (Figura 28) y su síntesis se confirmó mediante experimento de EMAR, en donde se observó la especie $[\text{M}^+\text{H}]^+$ en $m/z = 1009.4084$ con un error de 0.3572 ppm con respecto al valor esperado para $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{S}$.

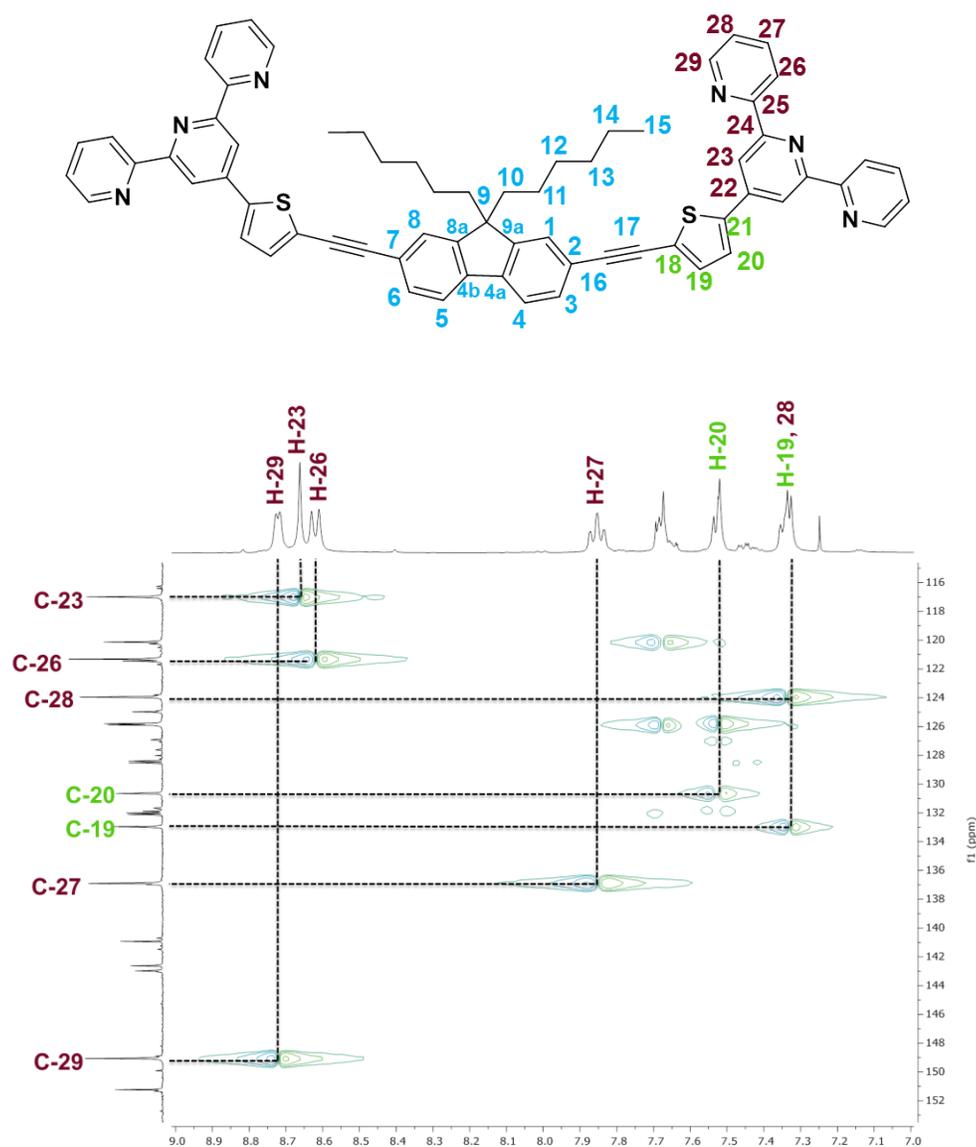


Figura 28. Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) para el ligante III [CDCl_3 , 400 MHz].

La caracterización mediante Espectroscopía de UV-Visible mostró que las λ_{\max} de absorbancia de los ligantes **I** y **II** se encuentran muy cercanas entre sí $\lambda = 365.0$ y $\lambda = 362.5$ nm respectivamente; sin embargo el ligante **III** presentó un desplazamiento batocrómico de aproximadamente 30 nm, $\lambda = 394.7$ nm, efecto que se puede atribuir a la presencia de dos grupos terpiridínicos en el sistema y al aumento en la conjugación del sistema.

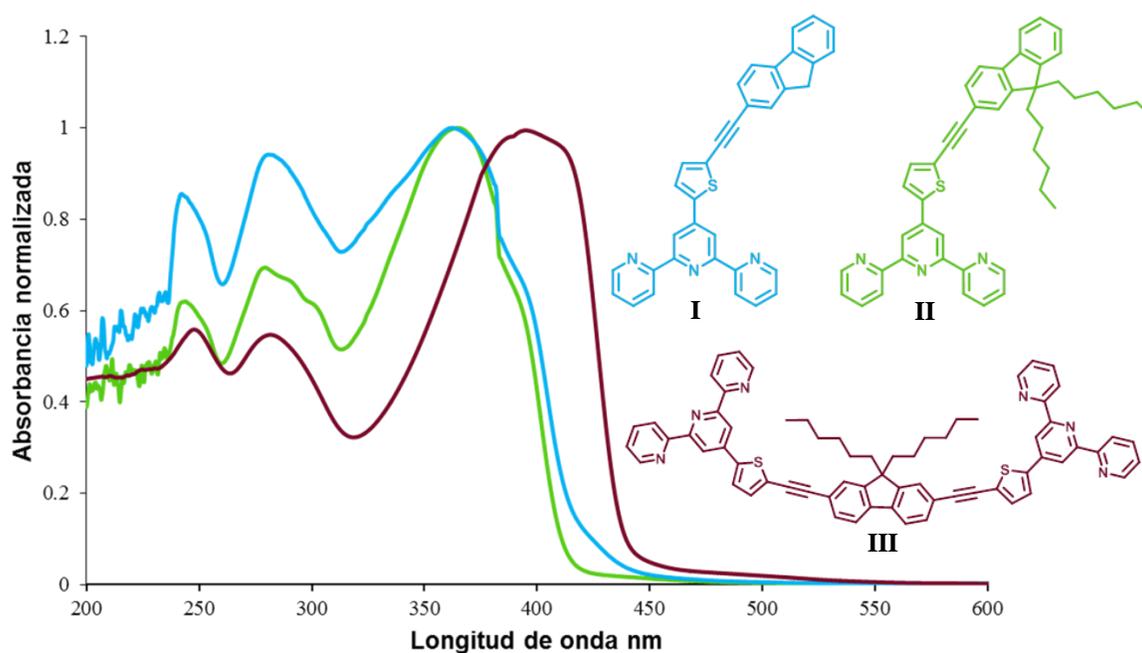


Figura 29. Espectros de UV-Visible de los ligantes **I**, **II**, **III** [CH_2Cl_2 , 200-600 nm].

6. Conclusiones.

- Se lograron obtener todos los compuestos objetivos siguiendo diferentes estrategias de síntesis y se caracterizaron por técnicas de RMN en solución tanto monodimensionales como bidimensionales, espectroscopía de UV-Visible, FT-IR (ATR) y espectrometría de masas de alta resolución.
- Se sintetizó el ligante monoterpiridínico **I** mediante una síntesis de Kröhnke, resultando ésta la ruta sintética con mayor rendimiento en comparación con los ligantes **II** y **III**.
- La introducción de las cadenas hexiladas en el compuesto **II** no constituyó un cambio significativo en la λ_{\max} del compuesto en comparación con su análogo **I**, aunque tanto los precursores como el ligante final se presentan como líquidos viscosos, lo que significó un cambio en su solubilidad.
- Se sintetizó el ligante bis terpiridínico **III** mediante un acoplamiento de Sonogashira y presentó un desplazamiento batocrómico de aproximadamente 30 nm en comparación con los ligantes **I** y **II**.

7. Metodología.

7.1 Condiciones Generales.

Todos los reactivos fueron comprados de proveedores comerciales y usados como fueron recibidos. Por otro lado, los disolventes que se emplearon durante la parte experimental fueron grado químicamente puros, y se destilaron antes de su uso. El tolueno y THF, se secaron con sodio metálico y benzofenona.

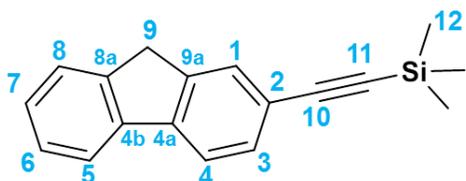
El avance de las reacciones fue seguido por medio de cromatografía en capa fina (CCF) en placas ALUGRAM SIL G/UV254 de MACHEREY-NAGEL. Una vez eluídas, las placas fueron reveladas por exposición a una lámpara de UV. Los puntos de fusión fueron medidos en un equipo Barnstead Electrothermal 9300 y no están corregidos.

Los experimentos de RMN fueron realizados en espectrómetros Bruker ARX 300, Bruker BioSpin GmbH 400, Varian MR-400 y ECZ600R; los experimentos fueron realizados en cloroformo deuterado (CDCl_3) y dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO-}d_6$), los desplazamientos químicos son relativos a las señales residuales del disolvente, fijadas en $\delta = 7.26$ y $\delta = 2.50$ ppm para RMN- ^1H y $\delta = 77.00$ y $\delta = 39.52$ ppm para RMN- ^{13}C respectivamente.

Los experimentos de EMAR se determinaron usando un espectrómetro Agilent Technologies MS-TOF⁺. Los espectros de IR Y UV-Vis fueron obtenidos utilizando espectrofotómetros FTIR/FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer y Thermo Scientific Evolution Array respectivamente a 25 °C.

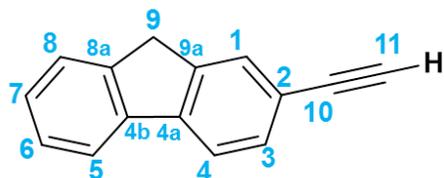
7.2 Síntesis.

2-etiniltrimetilsilil-9H-fluoreno (3)



A un matraz bola de 100 mL que contenía 2-bromofluoreno (1) (2 g, 8.16 mmol), CuI (0.0326 g, 0.17 mmol) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.572 g, 0.816 mmol) en atmósfera de N₂, se le agregaron THF (25 mL), etiniltrimetilsilano (2) (2.5 mL, 17.13 mmol) y (*i*Pr)₂NH (2.4 mL, 17.13 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo con agitación durante toda la noche, tras lo cual se evaporó el disolvente. El residuo se redisolvió en 70 mL de CH₂Cl₂, se lavó con NaCl_(sat) (2 x 30 mL), NH₄Cl_(sat) (2 x 30 mL) y agua (2 x 30 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO_{4(anh)} y se evaporó a sequedad obteniendo un sólido de color negro que se purificó por cromatografía en columna usando hexano como eluyente, obteniendo un sólido de color amarillo (1.7191 g, 80%). **Punto de fusión:** 140-142 °C. **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7.76 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-5), 7.7 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-4), 7.66 (s, 1H, H-1), 7.54 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-3), 7.50 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H-8), 7.38 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H, H-6), 7.32 (d, *J* = 14.8 Hz, 1H, H-7), 3.88 (s, 2H, H-9), 0.27 (s, 9H, H-12).

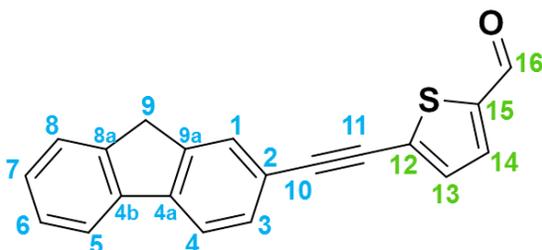
2-etinil-9H-fluoreno (4)



En un matraz redondo de 100 mL se disolvió 3 (1.6191 g, 6.177 mmol) y K₂CO₃ (0.4536 g, 3.27 mmol) en 45 mL de metanol empleando sonicación. La reacción se agitó por 3 horas a temperatura ambiente, se vertió

sobre 300 mL de agua/hielo y el sólido formado se colectó, se lavó con agua fría y se purificó por cromatografía en columna empleando hexano como eluyente, obteniendo un sólido cristalino amarillo (0.8526 g, 73%). **Punto de fusión:** 78-80 °C. **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7.78 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-5), 7.73 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-4), 7.67 (s, 1H, H-1), 7.54 (dd, *J* = 21.5 Hz, 2H, H-3/H-8), 7.39 (t, *J* = 14.9, 1H, H-6), 7.33 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, H-7), 3.9 (s, 2H, H-9), 3.11 (s, 1H, H-11).

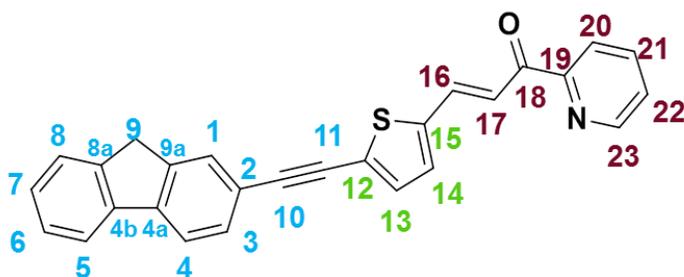
5-((9H-fluoren-2-il)etiril)tienil-2-carboxaldehído (**6**)



A un matraz bola de 100 mL que contenía **4** (0.3 g, 1.57 mmol), CuI (0.03 g, 0.15 mmol) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.082 g, 0.12 mmol) en atmósfera de N₂, se disolvió en THF (25 mL) y se adicionaron 5-bromo-2-tiofencarboxaldehído (**5**) (0.28 mL, 2.36 mmol) y (*i*Pr)₂NH (0.22 mL, 1.57 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante toda la noche, tras lo cual se evaporó el disolvente y el residuo se redisolvió en CH₂Cl₂ (35 mL), se lavó con NaCl_(sat) (2 x 15 mL), NH₄Cl_(sat) (2 x 15 mL) y agua (2 x 15 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO_{4(anh)} y se evaporó a sequedad obteniendo un sólido de color negro, el cual se purificó por cromatografía en columna usando hexano/acetato de etilo 85/15 como eluyente, obteniendo un sólido color naranja (0.352 g, 75%). **Punto de fusión:** 149- 150 °C. **RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃):** δ 9.87 (s, 1H, H-16), 7.79 (d, *J* = 12.6 Hz, 2H, H-4/H-5), 7.73 (s, 1H, H-1), 7.68 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H, H-14), 7.57 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, H-3/H-8), 7.41 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-6), 7.36 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, H-7), 7.32 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H, H-13), 3.93 (s, 2H, H-9). **RMN-¹³C (150 MHz,**

CDCl₃: δ 182.4 (C-16), 143.7 (C-15), 143.3 (C-2), 143.0 (C-8a), 140.8 (C-9a), 136.1, (C-14) 133.3 (C-12), 132.3 (C-13), 130.7 (C-3), 128.3 (C-1), 127.6 (C-6), 127.0 (C-7), 125.2 (C-8), 120.4 (C-5), 120.0 (C-4), 119.8 (C-4a/C-4b), 99.0 (C-11), 82.0 (C-10), 36.8 (C-9). **FT-IR (ATR) (ν , cm⁻¹)**: 3312.18, 2824.36, 2197.72, 1656.88, 1581.62, 1458.83, 1224.98, 1038.98, 801.89, 797.92, 73.2.65, 503.46. **EMAR (ESI-TOF⁺) m/z**: [M⁺+H]⁺ observado: 301.0683, calculado para C₂₀H₁₃OS: 301.0681, error 0.566 ppm

(E)-3-(5-((9*H*-fluoren-2-*il*)etinin)tien-2-*il*)-1-(piridin-2-*il*)prop-2-*en*-1-ona (**8**)

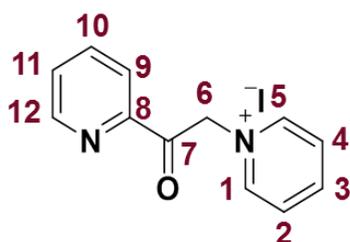


A una disolución de **6** (0.30 g, 1.01 mmol) y 2-acetilpiridina (**7**) (0.11 mL, 0.98 mmol) en etanol (15 mL) a 0 °C, se le agregó NaOH 1M (0.1 mL)

gota a gota. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 4 horas y posteriormente se vertió sobre agua/hielo, se filtró y lavó con metanol frío. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna usando hexano/CH₂Cl₂ 1/1 como eluyente, obteniendo un sólido color naranja (0.3113 g, 76%). **Punto de fusión**: descompone a 150 °C. **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃)**: δ 8.79 (s, 1H, H-23), 8.22 (s, 1H, H-17), 8.13 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H, H-20), 8.01 (s, 1H, H-16), 7.94 (t, 1H, H-21), 7.79 (t, 2H, H-4/H-5), 7.72 (s, 1H, H-1), 7.57 (s, 3H, H-3/H-8/H-14), 7.36 (d, *J* = 17.0 Hz, 4H, H-6/H-7/H-13/H-22), 3.93 (s, 2H, H-9). **RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃)**: δ 188.9 (C-18), 154.0 (C-19), 148.9 (C-23), 143.7 (C-12/C-15), 143.3 (C-4a), 143.3 (C-2), 142.6 (C-8a), 141.9 (C-4b), 141.0 (C-9a), 137.0 (C-

21), 136.4 (C-16), 132.8 (C-13), 132.3 (C-22), 130.5 (C-3), 128.0 (C-1), 127.4 (C-6), 127.0 (C-14), 126.9 (C-7), 125.2 (C-8), 122.9 (C-17), 120.4 (C-20), 120.3 (C-5), 119.9 (C-4), 97.0 (C11), 82.8 (C-10), 36.8 (C-9). **EMAR** (ESI-TOF⁺) *m/z*: [M⁺+H]⁺ observado: 404.1104, calculado para C₂₇H₁₈NOS: 404.1103, error 0.145 ppm

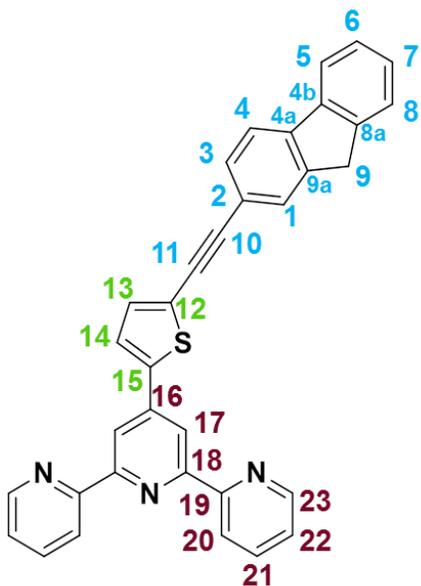
Yoduro de 1-[2-oxo-2-(2-piridinil)etil] piridinio (9)



A una solución de yodo (6.0 g, 23.8 mmol) en piridina (35 mL), se adicionó 2-acetilpiridina (**7**) (2.7 mL, 23.8 mmol) y la mezcla se agitó a reflujo durante 2 horas. Se colectó un sólido café que posteriormente se lavó

con CH₂Cl₂ (2x50 mL) y coevaporó con tolueno (3x20 mL) para remover la piridina residual, obteniendo un sólido cristalino de color gris (5.85 g, 75%). **Punto de fusión:** 189-190 °C. **RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆):** δ 9.03 (dd, *J* = 6.6, 1.3 Hz, 2H, H-1/H-5), 8.88 (ddd, *J* = 4.8, 1.6, 1.4 Hz, 1H, H-12), 8.74 (tt, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H, H-3), 8.31-8.27 (m, 2H, H-2/H-4), 8.14 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H, H-10), 8.07 (dt, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H, H-9), 7.84 (ddd, *J* = 7.6, 4.8, 1.3 Hz, 1H, H-11), 6.52 (s, 2H, H-6). **RMN-¹³C (100 MHz, DMSO-d₆):** δ 192.0 (C-7), 150.8 (C-12), 150.2 (C-8), 146.9 (C-3), 146.8 (C-1), 138.8 (C-10), 129.9 (C-11), 128.4 (C-2/C-4), 122.9 (C-9), 67.2 (C-6) **EMAR** (ESI-TOF⁺) *m/z*: [M+1] observado: 199.0869, calculado para C₁₂H₁₂N₂O: 199.0866, error 1.48 ppm

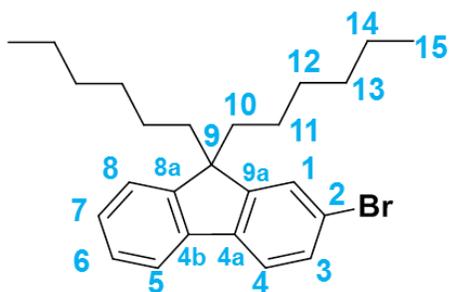
4'-(5-((9H-fluoren-2-il)etnil)tien-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina (I)



Una mezcla de **8** (0.4439 g, 1.1012 mmol), yoduro de 1-[2-oxo-2-(2-piridinil)etil] piridinio (**9**) (0.3591 g, 1.1012 mmol) y NH₄OAc (1.103 g, 14.3156 mmol) se disolvió en etanol (25 mL) con agitación constante y a reflujo por 8 horas. El sólido se colectó y lavó con agua y metanol fríos y se purificó por cromatografía en columna usando hexano/acetato de etilo 7:3 como eluyente, obteniendo un sólido color naranja (0.2646 g,

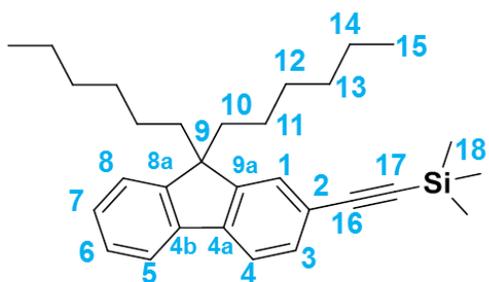
48%) **Punto de fusión:** 175-176 °C. **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 8.75 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, H-23), 8.68 (s, 2H, H-17), 8.65 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-20), 7.88 (d, *J* = 15.4 Hz, 2H, H-21), 7.80 (d, *J* = 15.3 Hz, 2H, H-4/H-5), 7.73 (s, 1H, H-1), 7.69 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, H-14), 7.57 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, H-3/H-8), 7.41-7.33 (m, 5H, H-6, H-7, H-13, H-22), 3.94 (s, 2H, H-9). **RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 156.1 (C-18), 155.8 (C-19), 149.1 (C-23), 143.6 (C-16), 143.3 (C-15), 142.8 (C-2), 142.8 (C-4b), 142.3 (C-8a), 141.0 (C-9a), 137.0 (C-21), 132.9 (C-13), 130.4 (C-3), 128.0 (C-1), 127.3 (C-6), 127.0 (C-7), 125.9 (C-14), 125.18 (C-12), 125.12 (C-8), 124.01 (C-22), 121.38 (C-20), 120.66 (C-4a), 120.28 (C-5), 119.9 (C-4), 117.0 (C-17), 95.8 (C-11), 82.6 (C-10), 36.8 (C-9). **FT-IR (ATR) (ν, cm⁻¹):** 3051.65, 3012.78, 2200.79, 1599.09, 1582.67, 1564.77, 1464.25, 1397.55, 1264.69, 1001.15, 786.76, 771.73, 735.696, 520.55 **EMAR (ESI-TOF⁺) *m/z*:** [M⁺+H]⁺ observado: 504.1529, calculado para C₃₄H₂₂N₃S: 504.15289, error: 0.001 ppm

2-Bromo-9,9-dihexilfluoreno (**11**)



En un matraz de bola de 250 mL se agregó 2-bromofluoreno (**1**) (3 g, 12.23 mmol), KI (catalítico) y se disolvieron en DMSO (50 mL). Esta solución se purgó con N₂ y en condiciones de agitación a temperatura ambiente se le agregó bromohexano (**10**) (4.3 mL, 30.57 mmol) y KOH (21 mL, 50%). La mezcla se agitó durante 4 horas y se vertió sobre agua/hielo. Posteriormente se extrajo con CH₂Cl₂ y la fase orgánica se lavó con agua fría, se secó con Na₂SO₄ y purificó por cromatografía en columna usando hexano como eluyente, obteniendo un líquido viscoso incoloro (2.6886 g, 53%). **RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃):** δ 7.66 (m, 1H, H-5), 7.55 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-4), 7.46 (m, 2H, H-1, H-3), 7.32 (m, 3H, H-6, H-7, H-8), 1.93 (m, 4H, H-10), 1.03 (m, 12H, H-11, H-12, H-13), 0.77 (t, *J* = 13.9 Hz, 4H, H-14), 0.56 (m, 6H, H-15).

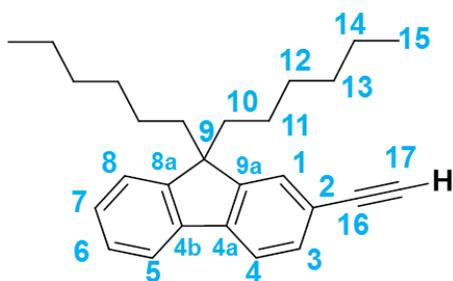
2-(etiniltrimetilsilil)-9,9-dihexilfluoreno (**12**)



A un matraz bola de 100 mL que contenía **11** (2.68 g, 6.50 mmol), CuI (0.18 g, 0.93 mmol) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.45 g, 0.65 mmol) en atmósfera de N₂, se agregó tolueno seco (50 mL), etiniltrimetilsilano (**2**) (1.3 mL, 9.3 mmol) y (*i*Pr)₂NH (1.3 mL, 9.3 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo con agitación durante toda la noche, tras lo cual se evaporó el disolvente. El residuo se redisolvió en 70 mL de CH₂Cl₂, se lavó con NaCl_(sat) (2 x

30 mL), $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{sat})}$ (2 x 30 mL) y agua (2 x 30 mL). La fase orgánica se secó con $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{anh})}$ y se evaporó a sequedad obteniendo un sólido de color negro que se purificó por cromatografía en columna usando hexano como eluyente, obteniendo un líquido viscoso de color amarillo (2.1862 g, 78%). **RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3):** δ 7.67 (m, 1H, H-5), 7.64 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-4), 7.45 (d, $J = 10.1$, 2H, H-3, H-8), 7.31 (m, 3H, H-1, H-6, H-7), 1.94 (t, $J = 16.4$ Hz, 4H, H-10), 1.03 (m, 12H, H-12), 0.76 (t, $J = 7.4$ Hz 6H, H-15), 0.56 (m, 4H, H-14), 0.29 (s, 9H, H-18).

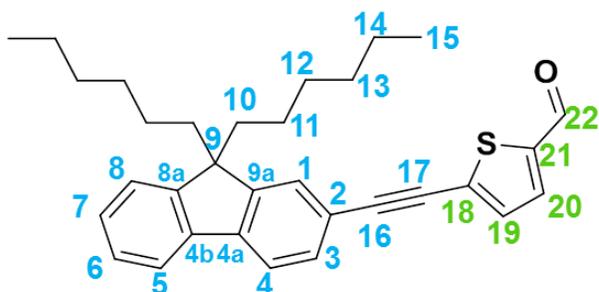
2-etinil-9,9-dihexilfluoreno (**13**)



En un matraz bola de 250 mL, se agitó durante 3 horas una mezcla de **12** (1g, 2.32 mmol), KOH (3.11 g, 55 mmol), agua (15 mL), metanol (40 mL) y THF (25 mL). La mezcla se vertió sobre agua/hielo y se extrajo con CH_2Cl_2 (2x30 mL). El

líquido se purificó por cromatografía en columna empleando hexano como eluyente, obteniendo (0.7486 g, 90%) de un líquido viscoso de color café. **RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3):** δ 7.68 (m, 1H, H-5), 7.64 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-4), 7.48 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H, H-3, H-8), 7.33 (m, 3H, H-1, H-6, H-7), 3.14 (s, 1H, H-17) 1.95 (t, $J = 16.5$ Hz, 4H, H-10), 1.11 (m, 12H, H-12), 0.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H-15), 0.59 (m, 4H, H-14).

5-((9,9-dihexil-fluoren-2-il)etnil)tienil-2-carboxaldehido (**14**)

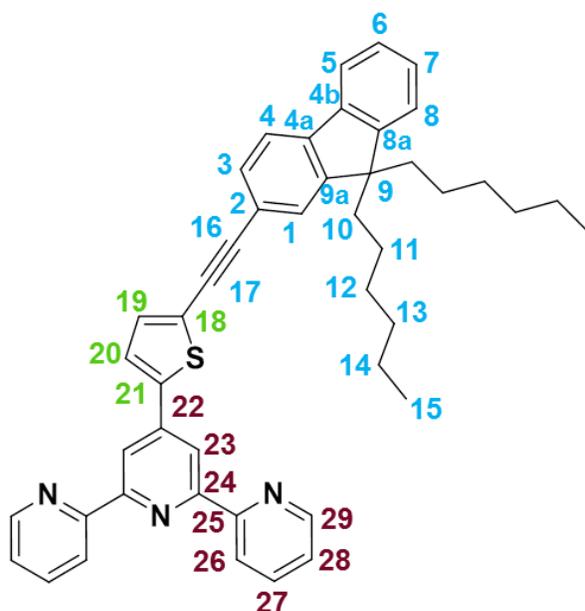


En un matraz bola de 100 mL se colocaron **13** (1.0 g, 2.79 mmol), CuI (0.05 g, 0.279 mmol) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.14 g, 0.209 mmol) en atmósfera de N₂, se agregó tolueno (75 mL) y 5-

bromo-2-tiofencarboxaldehído (**5**) (0.5 mL, 4.18 mmol) y (*i*Pr)₂NH (0.4 mL, 2.79 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante toda la noche, tras lo cual se evaporó el disolvente y el residuo se redisolvió en CH₂Cl₂ (35 mL), se lavó con NaCl_(sat) (2 x 15 mL), NH₄Cl_(sat) (2 x 15 mL) y agua (2 x 15 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO_{4(anh)} y se evaporó a sequedad obteniendo un sólido de color negro, el cual se purificó por cromatografía en columna usando hexano/CH₂Cl₂ 1/1 como eluyente, obteniendo un líquido viscoso color naranja (0.2394 g, 18%). **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 9.87 (s, 1H, H-22), 7.69 (m, *J* = 3.1, 2H, H-4/H-5), 7.67 (s, 1H, H-1), 7.54 (d, 1H, H-3), 7.51 (d, 1H, H-8), 7.34 (m, 4H, H-6, H-7, H-19, H-20), 1.97 (t, *J* = 16.6 Hz, 4H, H-10), 1.1 (m, 12H, H-12), 0.76 (t, *J* = 14.2 Hz, 6H, H-15), 0.56 (m, 4H, H-14). **RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 182.3 (C-22), 151.1 (C-8a), 150.9 (C-9a), 143.7 (C-21), 142.6 (C-18), 140.0 (C-4b), 136.1 (C-3), 133.3 (C-2), 132.3 (C-19), 130.8 (C-1), 127.9 (C-6), 126.9 (C-7), 125.9 (C-8), 122.9 (C-20), 120.2 (C-5), 119.9 (C-4), 119.8 (C-4a), 99.3 (C-17), 82.0 (C-16), 55.2 (C-9), 40.3 (C-10), 31.5 (C-11), 29.7 (C-12), 23.7 (C-14), 22.6 (C-13), 14.0 (C-15). **FT-IR (ATR) (ν, cm⁻¹):** 2952.78, 2928.17, 2853.85, 2197.01, 1884.63, 1667.79, 1456.57, 1219.43, 1039.75, 830.18,

804.89, 737.82, 666.78, 513.49. **EMAR** (ESI-TOF⁺) m/z: [M⁺+H]⁺ observado: 469.2563, calculado para C₃₂H₃₇OS: 469.2559, error 0.715 ppm.

4'-(5-((9,9-dihexil-9H-fluoren-2-il)etiril)tien-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina (II)

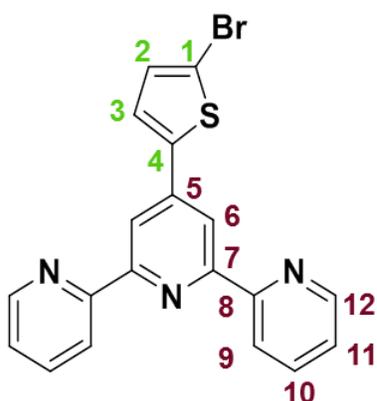


A una disolución en agitación de **14** (0.2394 g, 0.51 mmol) en etanol (3mL), se le agregó una disolución de 2-acetilpiridina (**7**) (0.1 mL, 1.02 mmol) y KOH (0.057 g, 1.02 mmol) en etanol (2 mL) previamente agitado durante 30 minutos a temperatura ambiente. La mezcla resultante se agitó durante 15 minutos más y después se agregó

NH₄OH (1.0 mL, 25%). La reacción se llevó a reflujo por 3 horas. Una vez consumidas las materias primas, el precipitado formado se colectó, lavó con etanol frío y se purificó por columna hexano/acetato de etilo 7:3 para obtener un líquido viscoso de color naranja. (0.0543 g, 16%). **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 8.74 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H-29), 8.68 (s, 2H, H-23), 8.64 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-26), 7.87 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, H-27), 7.70 (m, 3H, H-1/H-4/H-5), 7.53 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H, H-3/H-8), 7.35 (m, 6H, H-6/H-7/H-19/H-20/H-28), 1.99 (t, *J* = 16.4 Hz, 4H, H-10), 1.07 (m, 12H, H-12), 0.78 (t, *J* = 14.1 Hz, 6H, H-15), 0.64 (m, 4H, H-14). **RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 155.8 (C-24), 155.6 (C-25), 151.1 (C-8a), 150.1 (C-9a), 148.9 C (C-29), 142.8 (C-22), 142.7 (C-21), 141.8 (C-4b), 140.3 (C-2), 137.2 (C-27), 132.9 (C-20), 130.5 (C-3), 127.62 (C-6), 126.9 (C-7), 126.1 (C-1), 125.8 (C-8), 125.3 (C-

18), 124.1 (C-19), 122.9 (C-28), 121.5 (C-26), 120.7 (C-4a), 120.0 (C-5), 119.7 (C-4), 117.2 (C-23), 96.2 (C-17), 82.6 (C-16), 55.2 (C-9), 40.4 (C-10), 31.5 (C-11), 29.7 (C-12), 23.7 (C-14), 22.6 (C-13), 14.0 (C-15). **FT-IR (ATR) (ν , cm^{-1}):** 3059.89, 2924.97, 1698.42, 1562.84, 1464.93, 1398.37, 1263.87, 789.95, 773.49, 737.77, 499.97. **EMAR (ESI-TOF⁺) m/z :** $[\text{M}^+\text{H}]^+$ observado: 672.3411, calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{S}$: 672.3407, error: 0.64 ppm.

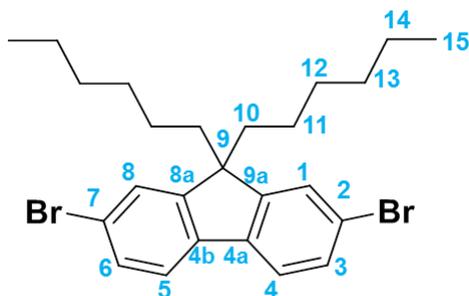
4'-(5-bromotien-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina (15)



A una disolución en agitación de 5-bromo-2-tienilcarboxaldehído (**5**) (1.25 mL, 10.47 mmol) en etanol (50 mL), se le agregó una disolución de 2-acetilpiridina (**7**) (2.34 mL, 20.93 mmol) y KOH (1.17 g, 20.93 mmol) en etanol (35 mL) previamente agitado durante 30 minutos a temperatura ambiente.

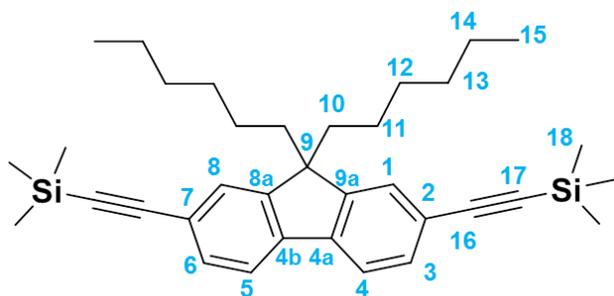
La mezcla resultante se agitó durante 15 minutos más y después se agregó NH_4OH (22 mL, 25%). La reacción se llevó a reflujo por 3 horas. Una vez consumidas las materias primas, el precipitado formado se colectó, lavó con EtOH frío y se purificó por columna hexano/acetato de etilo 7/3 para obtener un sólido de color café claro. (0.5006 g, 12%). **RMN-¹H (400 MHz, CDCl_3):** δ 8.72 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, H-12), 8.62 (d, $J = 10.0$ Hz, 2H, H-9), 8.59 (s, 2H, H-6), 7.84 (td, $J = 7.5$ Hz, 2H, H-10), 7.52 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H, H-3), 7.36 (ddd, 2H, H-11), 7.12 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H, H-2).

2,7-dibromo-9,9-dihexilfluoreno (**17**)



En un matraz de bola de 250 mL se agregó 2,7-dibromofluoreno (**16**) (2 g, 6.17 mmol), KI (catalítico) y DMSO (50 mL). Esta solución se purgó con N₂ y en condiciones de agitación a temperatura ambiente se le agregó bromohexano (**10**) (2.2 mL, 15.42 mmol) y KOH_(ac) (21 mL, 50 %). La mezcla de reacción se vertió sobre agua/hielo después de 4 horas y el precipitado se lavó con agua, obteniendo un sólido color blanco (3.0390 g, 99%). **Punto de fusión:** 66-67 °C. **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7.52 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-4/H-5), 7.45 (d, *J* = 9.6 Hz, 4H, H-1/H-3), 1.90 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H, H-10), 1.1 (m, 12H, H-12), 0.78 (t, *J* = 14.3 Hz, 6H, H-15), 0.57 (m, 4H, H-14).

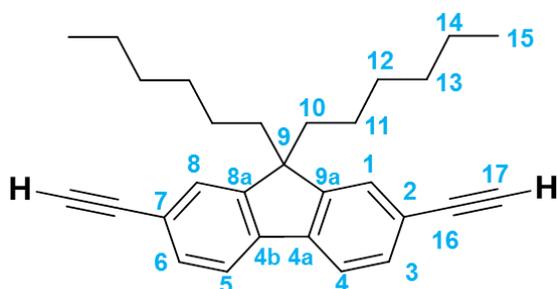
2,7-bis(etiniltrimetilsilil)-9,9-dihexilfluoreno (**18**)



A un matraz bola de 100 mL que contenía **17** (2.5 g, 5.07 mmol), CuI (0.28 g, 1.5 mmol) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.351 g, 0.5 mmol) en atmósfera de N₂, se agregó tolueno seco (50 mL), etiniltrimetilsilano (**2**) (2.1 mL, 5.21 mmol) y (*i*Pr)₂NH (2.1 mL, 5.21 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo con agitación durante toda la noche, tras lo cual se evaporó el disolvente. El residuo se redisolvió en CH₂Cl₂ (70 mL) se lavó con NaCl_(sat) (2 x 30 mL), NH₄Cl_(sat) (2 x 30 mL) y agua (2 x 30 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO_{4(anh)} y se evaporó a sequedad obteniendo un

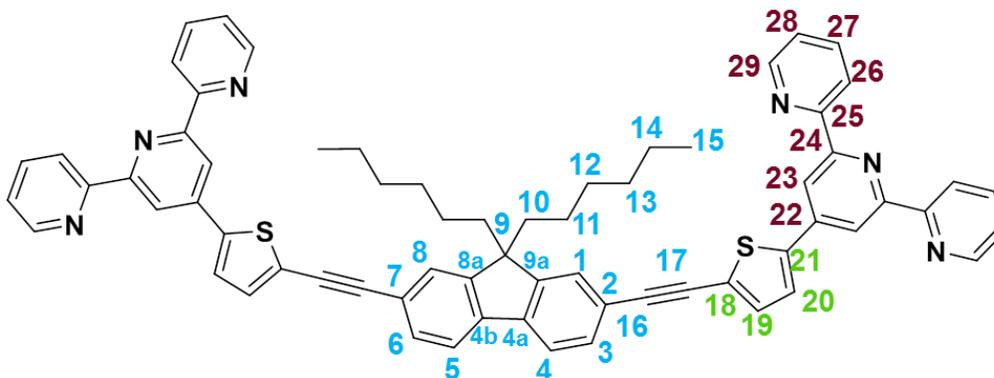
sólido de color negro que se purificó por cromatografía en columna usando hexano como eluyente, obteniendo un líquido café viscoso (1.8701 g, 70%). **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7.59 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-4/H-5), 7.45 (ddd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 2H, H-3/H-6), 7.42 (s, 2H, H-1/H-8), 1.93 (td, *J* = 16.6 Hz, 4H, H-10), 1.11 (m, 12H, H-12), 0.77 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, H-15), 0.53 (m, 4H, H-14), 0.29 (s, 18H, H-18).

2,7-dietinil-9,9-dihexilfluoreno (19)



En un matraz bola de 250 mL, se agitó durante 3 horas una mezcla de **18** (0.8745 g, 1.67 mmol), KOH (2.24 g, 40 mmol), agua (10 mL), metanol (25 mL) y THF (15 mL). La mezcla se vertió sobre agua/hielo y se extrajo con CH₂Cl₂ (2x30 mL), se lavó con agua y se secó con Na₂SO₄. El sólido se purificó por cromatografía en columna empleando hexano como eluyente, obteniendo (0.5909 g, 93%) de un líquido café. **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7.63 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-4), 7.49 (d, *J* = 7.8, 2H, H-3), 7.46 (s, 2H, H-1), 3.15 (s, 2H, H-17), 1.94 (t, *J* = 16.7 Hz, 4H, H-10), 1.14 (m, 12H, H-12), 0.77 (t, *J* = 14.3 Hz, 6H, H-15), 0.57 (m, 4H, H-14).

4',4''''-(((9,9-dihexilfluoren-2,7-diil)bis(etin-2,1-diil))bis(tien-5,2-diil)di-2,2':6',2''-terpiridina (III)



A un matraz bola de 100 mL que contenía **19** (0.64 g, 1.65 mmol), **15** (1.3 g, 3.31 mmol), CuI (0.06 g, 0.34 mmol) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.23 g, 0.34 mmol) en atmósfera de N₂, se agregó tolueno seco (30 mL), y (*i*Pr)₂NH (0.23 mL, 1.65 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo con agitación durante toda la noche, tras lo cual se evaporó el disolvente. El residuo se redisolvió en 30 mL de CH₂Cl₂, se lavó con NaCl_(sat) (2 x 15 mL), NH₄Cl_(sat) (2 x 15 mL) y agua (2 x 15 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO_{4(anh)} y se evaporó a sequedad obteniendo un sólido de color negro que se purificó por cromatografía en columna usando hexano/acetato de etilo 7/3 como eluyente, obteniendo un sólido de color naranja (0.2043 g, 12%). **Punto de fusión:** 177-178 °C. **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 8.72 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H, H-29), 8.66 (s, 4H, H-23), 8.62 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, H-26), 7.85 (t, *J* = 16.6 Hz, 4H, H-27), 7.68 (m, 4H, H-3/H-4/H-5/H-6), 7.53 (m, *J* = 7.4 Hz, 4H, H-1/H-8/H-20), 7.34 (m, 6H, H-19/H-28), 2.01 (m, 4H, H-10), 1.07 (m, 12H, H-12), 0.78 (t, *J* = 14.1 Hz, 6H, H-15), 0.64 (m, 4H, H-14). **RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 156.1 (C-24), 155.7 (C-25), 151.2 (C-8a/C9a), 149.1 (C-29), 143.0 (C-

22), 142.6 (C-21), 141.0 (C-2/C-7), 136.9 (C-27), 132.9 (C-19), 132.1 (C-3), 132.0 (C-6), 131.9 (C-4b), 130.7 (C-20), 125.9 (C-1), 125.8 (C-8), 125.3 (C-18), 123.9 (C-28), 121.5 (C-4a), 121.3 (C-26), 120.1 (C-4/C-5), 117.0 (C-23), 96.0 (C-17), 83.1 (C-16), 55.3 (C-9), 40.4 (C-10), 31.6 (C-11) 29.7 (C-12), 23.8 (C-14), 22.6 (C-13), 14.0(C-15). **FT-IR (ATR) (ν , cm^{-1}):** 3057.19, 2924.26, 2193.95, 1582.42, 1464.92, 1397.97, 788.88, 743.70, 658.50, 515.00. **EMAR (ESI-TOF⁺) m/z $[\text{M}^+\text{H}]^+$** observado: 1009.4084, calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{S}$: 1009.4080, error: 0.3572 ppm.

8. Referencias.

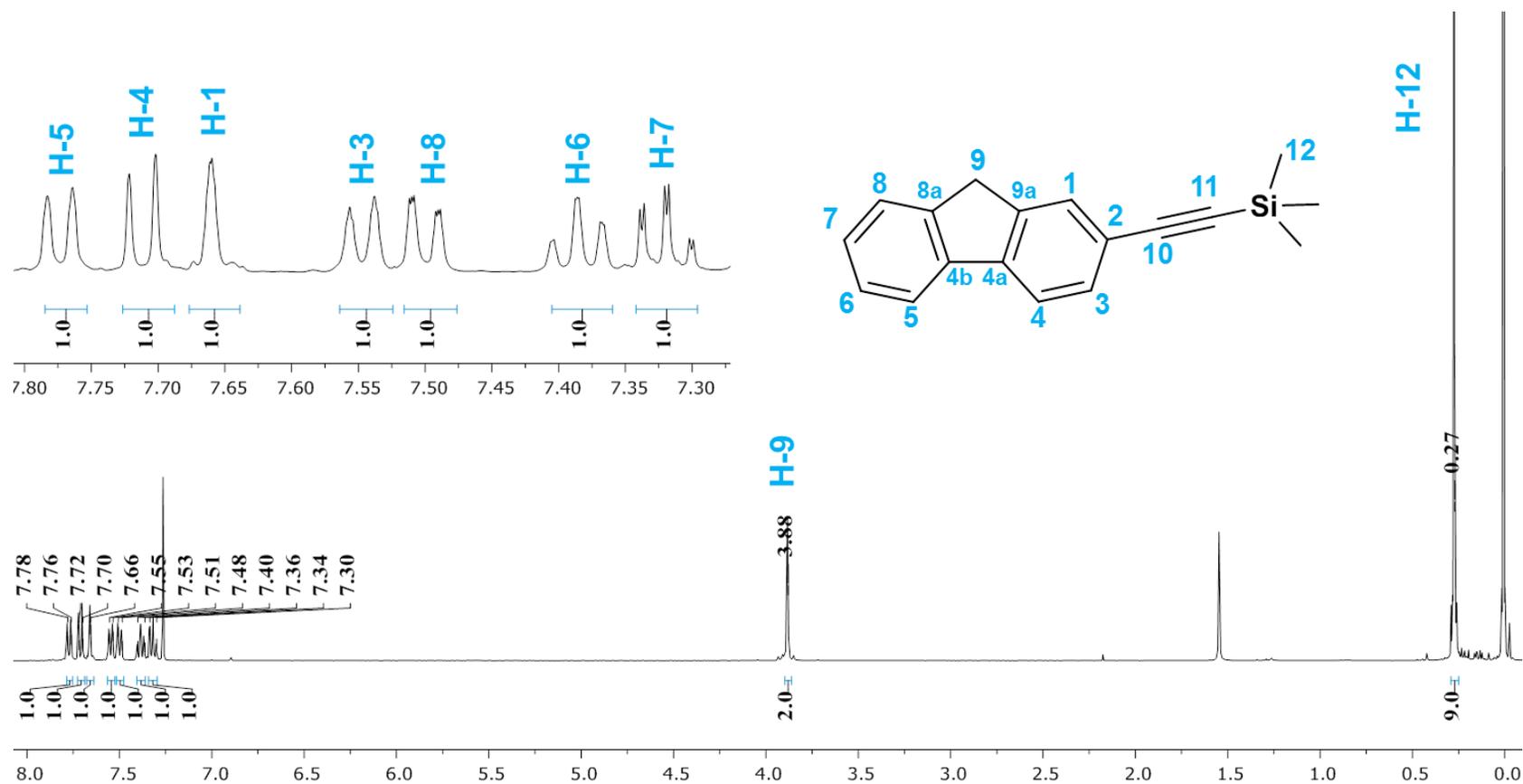
1. J. P. Collin, A. Deronzier, M. Essakalli, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5906–5909.
2. J. P. Collin, A. Jouaiti, J. P. Sauvage, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1990**, 286, 75–87.
3. D. R. McMillin, J. J. Moore, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 229, 113–121.
4. M. J. Clarke, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 232, 69–93.
5. A. Lipson, S. G. Lipson, H. Lipson, *Optical Physics*. Cambridge University Press. Estados Unidos, **2010**, 48.
6. Boyd R.W. *Nonlinear Optics*, Academic Press, Estados Unidos, **2008**, 1.
7. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118-119.
8. H. F. Ortiz, *Fuente de luz azul: láser de Nd:YVO₄ de 1.342 μm triplicado en frecuencia*, Tesis de Maestría, CICESE, Ensenada, B.C, México, **2010**, 1.
9. U. Strauss, A. Somers, U. Heine, T. Wurm, M. Peter, C. Eichler, S. Gerhard, G. Bruederl, S. Tautz, B. Stojetz, A. Loeffler, H. Koenig, *Proc. SPIE.* **2017**, 10123, 28-38.
10. M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.* **1931**, 9, 273-295.
11. W Kaiser, C. Garrett, *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 6, 229-231.
12. S. R. Marder, *Chem. Commun.* **2006**, 0,131-134.
13. W. Denk, K. Svoboda, *Neuron.* **1997**, 18, 351-357.
14. A. Diaspro, P. Bianchini, G. Vicidomini, M. Faretta, P. Ramoino, C. Usai., *BioMed. Eng.* **2006**, 5, 36-50.

15. R. R. García, T. S. Mazzocco, J. C. Ramírez, *Rev. As. Mex. C*, **2016**, 67(3), 47-53.
16. J. Castillo, *Temas de Ciencia y Tecnología*, **2009**, 13(38), 3–6.
17. S. Basu, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, 23, 183-186.
18. T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem*, **1997**, 7, 2175-2189.
19. K. L. Williamson, *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, Houghton-Mifflin, Estados Unidos, **2002**, 4.
20. M. Albota, D. Belijonne, J. L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Web, X. L. Wu, C. Xu, *Science*. **1998**, 281, 1653-1656.
21. K. Hunger. W. Herbst "Pigments, Organic", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Alemania, **2012**.
22. O. Maury, H. Le Bozec, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 691-704.
23. Y. Yang, D. W. Jung, D. G. Bai, G. S. Yoo, J. K. Choi, *Electrophoresis*, **2001**, 22 (5), 855–859.
24. S. G. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1931**, 20–30.
25. W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1969**, 12, 135–215.
26. U.S. Schubert, H. Fofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, Alemania, **2006**.
27. F. Kröhnke, *Synthesis*, **1976**, 1, 1-24.
28. J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508-524.

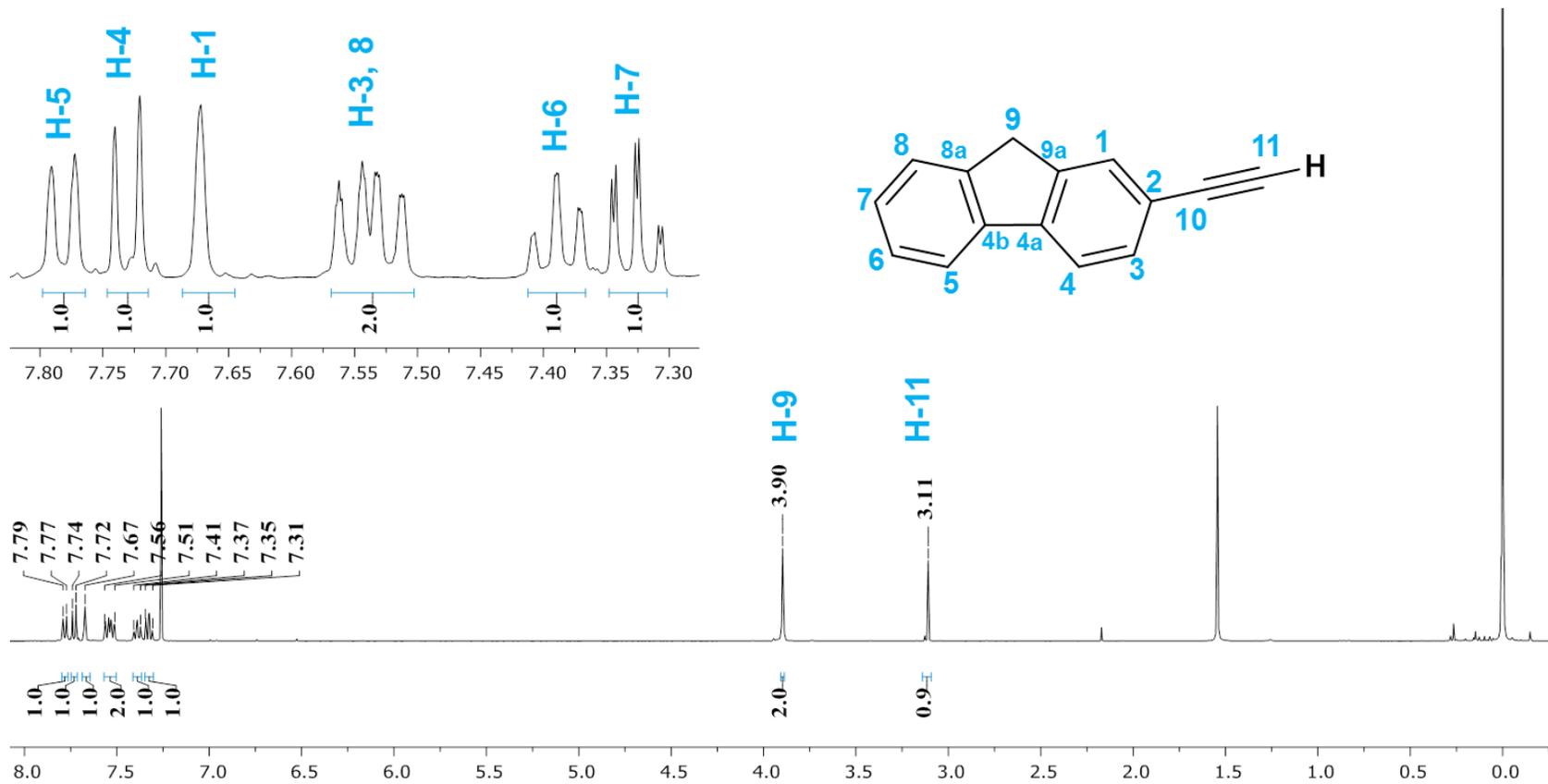
29. A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 331-339.
30. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737–740.
31. B. Zak, E. S. Baginsky, E. Epstein, L. M. Weiner, *Clin. Chim. Acta.* **1970**, 29, 77–82.
32. H. Q. Liu, T. C. Cheung, S. M. Peng, C. M. Che, *Chem. Commun.* **1995**, 1787–1788.
33. Y. Zhang, C. B. Murphy, W. E. Jones, *Macromolecules*, **2002**, 35, 630–636.
34. T. A. Yourre, L. I. Rudaya, N. V. Klimova, V. V. Shamanin, *Semiconductors*, **2003**, 37, 807-815.
35. M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. J. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613-1624.
36. R. R. García, T. S. Mazzocco, J. C. Ramírez, “*La terapia fotodinámica en las infecciones fúngicas*”, Dirección de Fomento Editorial de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla México, **2015**.
37. N. Siraj, P. E. Kolic, B. P. Regmi, I. M. Warner, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 14440-14446.
38. J. Akl, I. Sasaki, P. G. Lacroix, I. Malfant, S. Mallet-Ladeira, P. Vicendo, N. Farfán, R. Santillan, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 12721-12733.
39. R.C. Taylor, S. P. Cullen, S. J. Martin, *Nat Rev Mol Cell Biol.* **2008**, 9, 231-241.
40. M. R. Hamblin, T. N. Deminova. *Proc. SPIE.* **2006**, 6140, 1-12.

41. A. Enriquez-Cabrera, I. Sasaki, V. Bukhanko, M. Tassé, S. Mallet-Ladeira, P. G. Lacroix, R. M. Barba-Barba, G. Ramos-Ortiz, N. Farfán, Z. Voitenko, I. Malfant, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1446–1456.
42. P. Labra Vazquez, M. Palma Contreras, R. Santillan, N. Farfán, *J. Mol. Struct.* **2017**, 1131, 156-162.

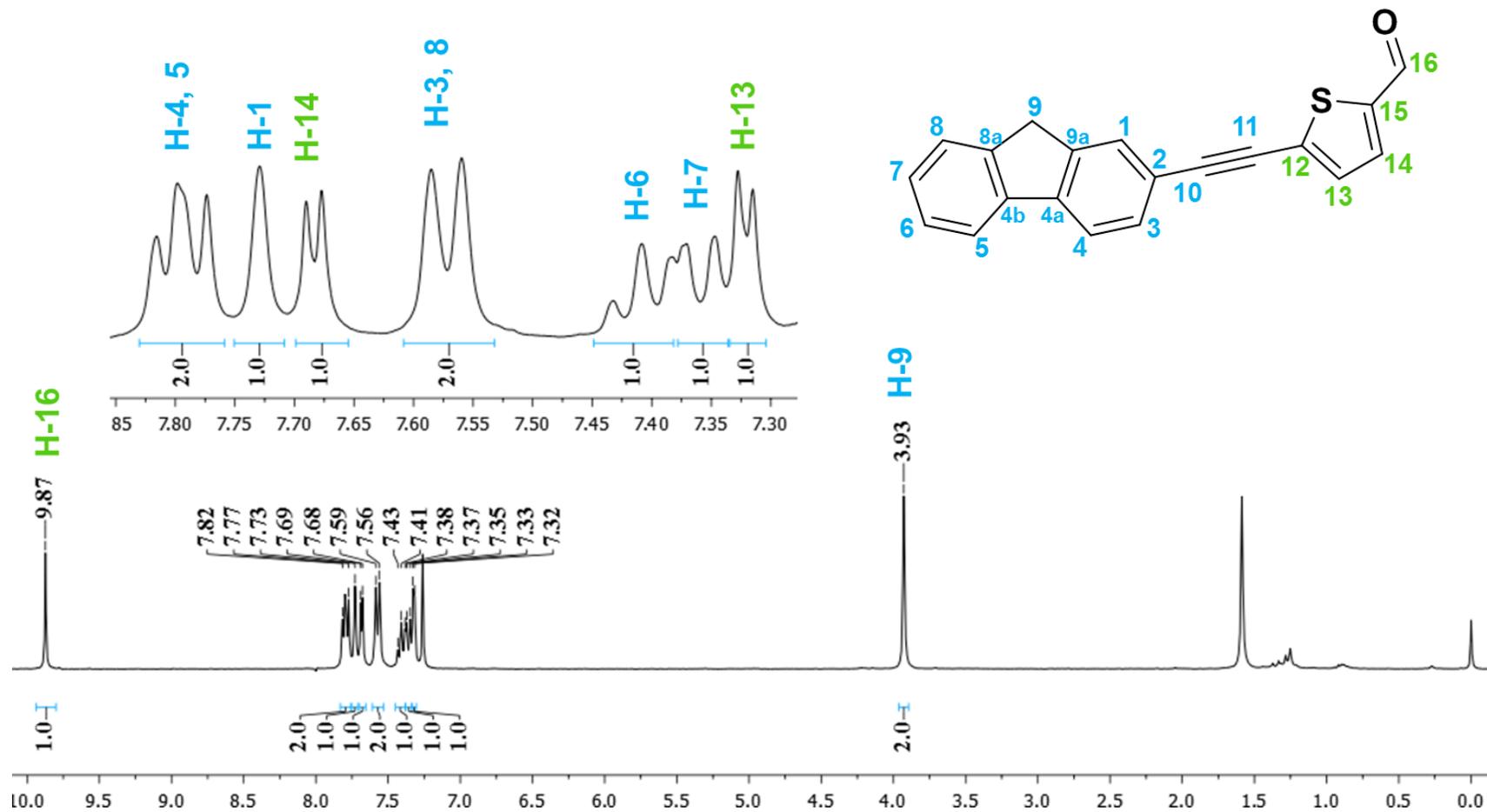
9. Espectroscopía de compuestos sintetizados.



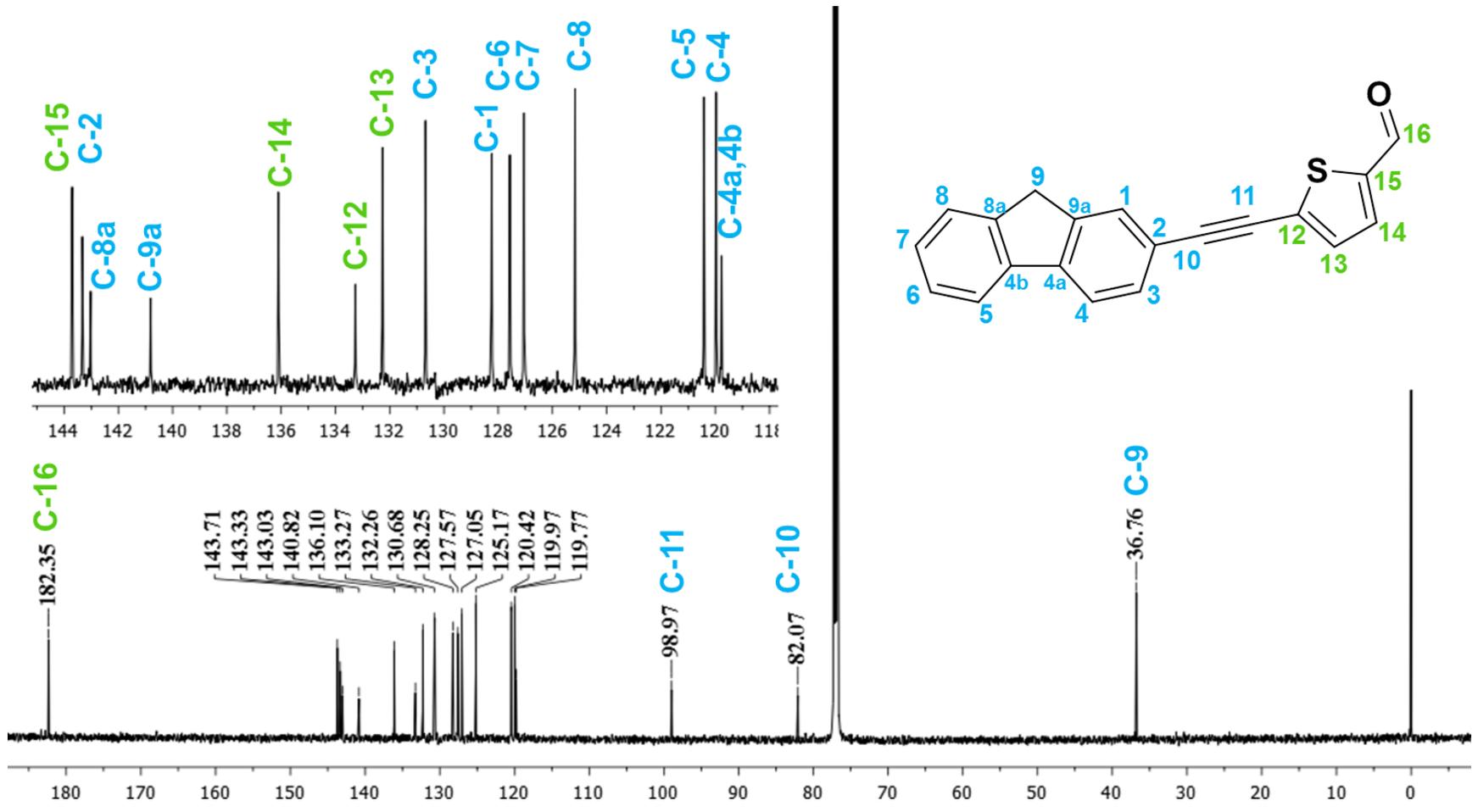
Espectro de RMN- ^1H de 2-etiniltrimetilsilil-9H-fluoreno [CDCl_3 , 400MHz]



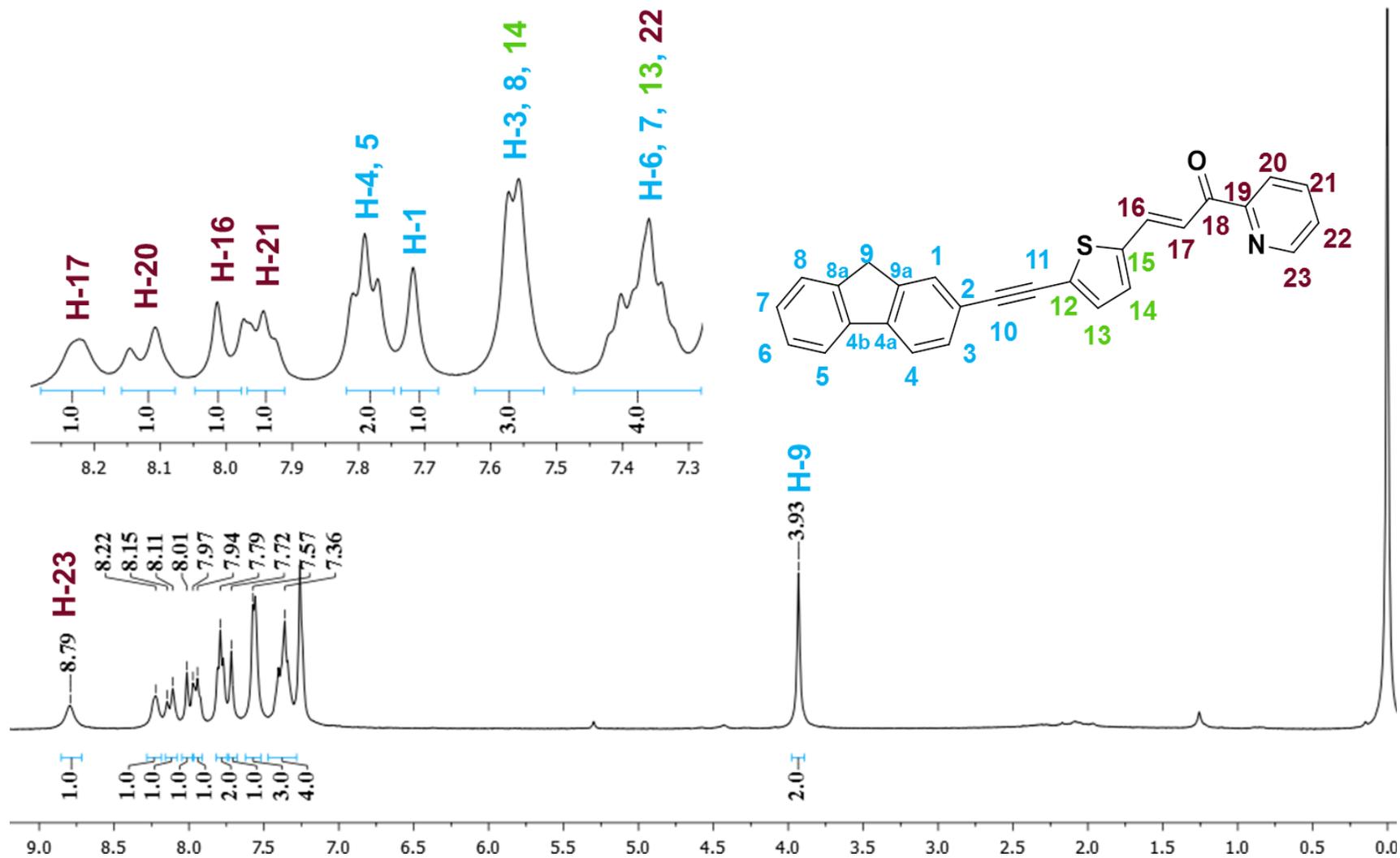
Espectro de RMN- ^1H para 2-etinil-9H-fluoreno [CDCl_3 , 400MHz]



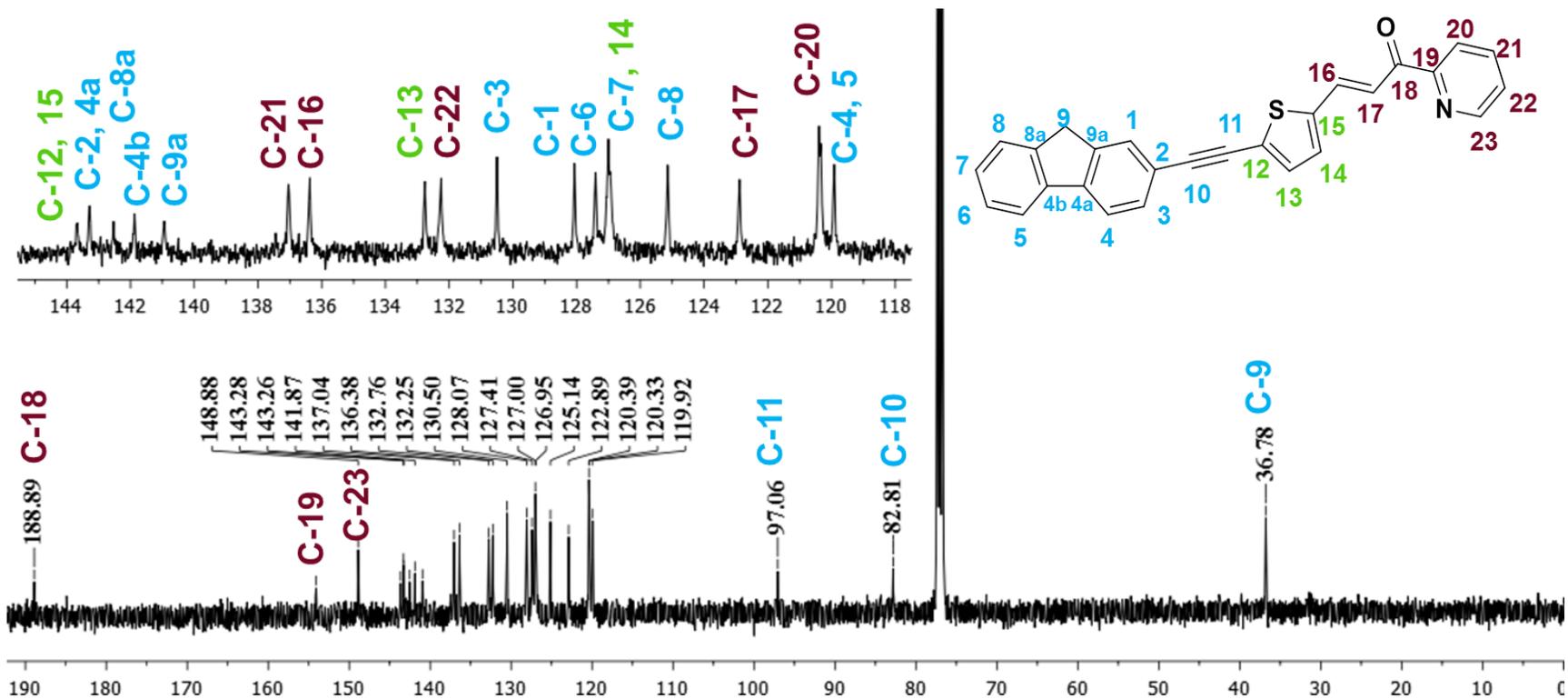
Espectro de RMN-¹H para 5-((9H-fluoren-2-il)etynil)thienil-2-carboxaldeído [CDCl₃, 300MHz]



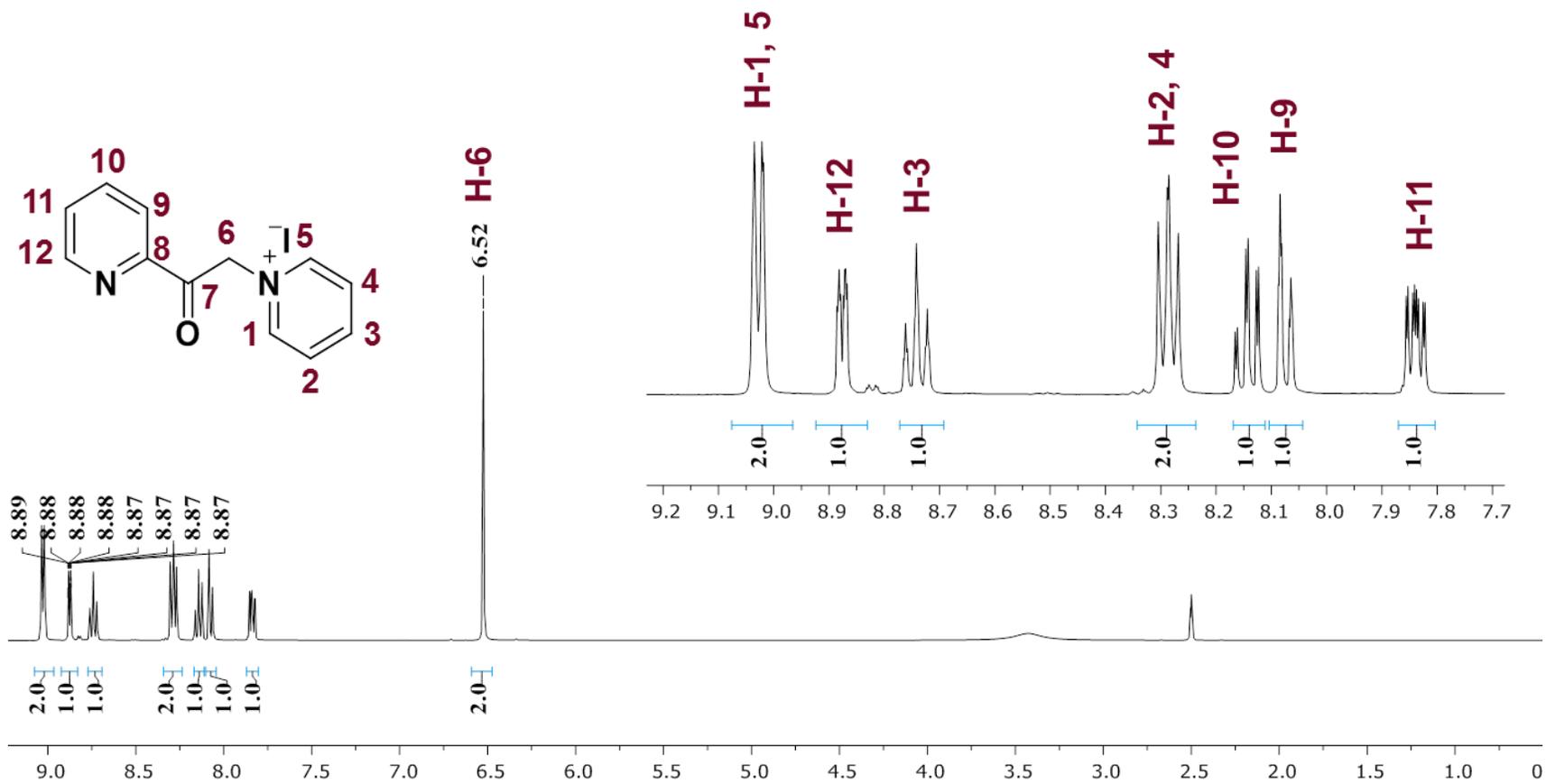
Espectro de RMN-¹³C para 5-((9H-fluoren-2-yl)etynil)thienil-2-carboxaldehído [CDCl₃, 150 MHz]



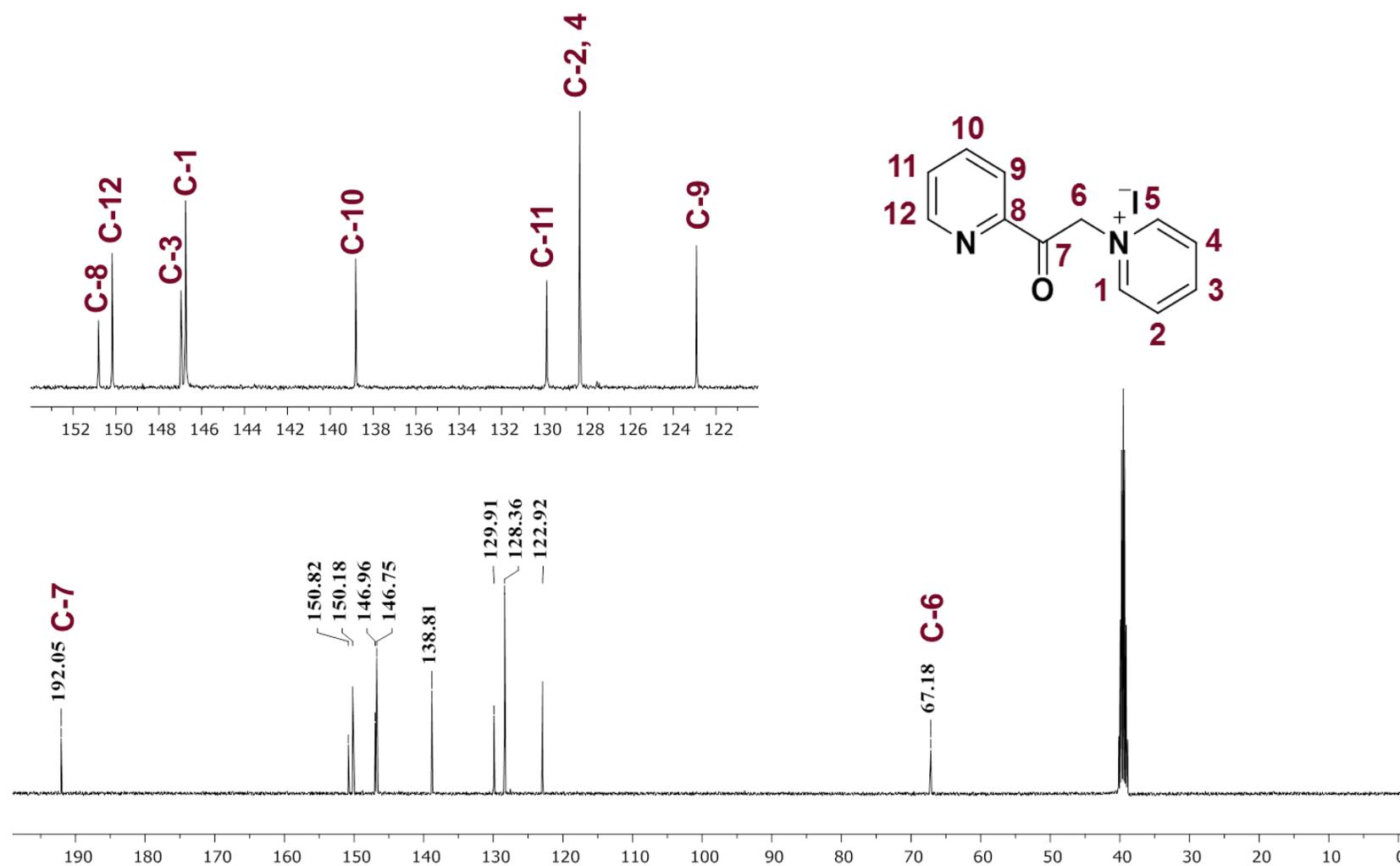
Espectro de RMN-¹H para (E)-3-(5-((9H-fluoren-2-yl)etynil)tien-2-il)-1-(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona [CDCl₃, 400MHz]



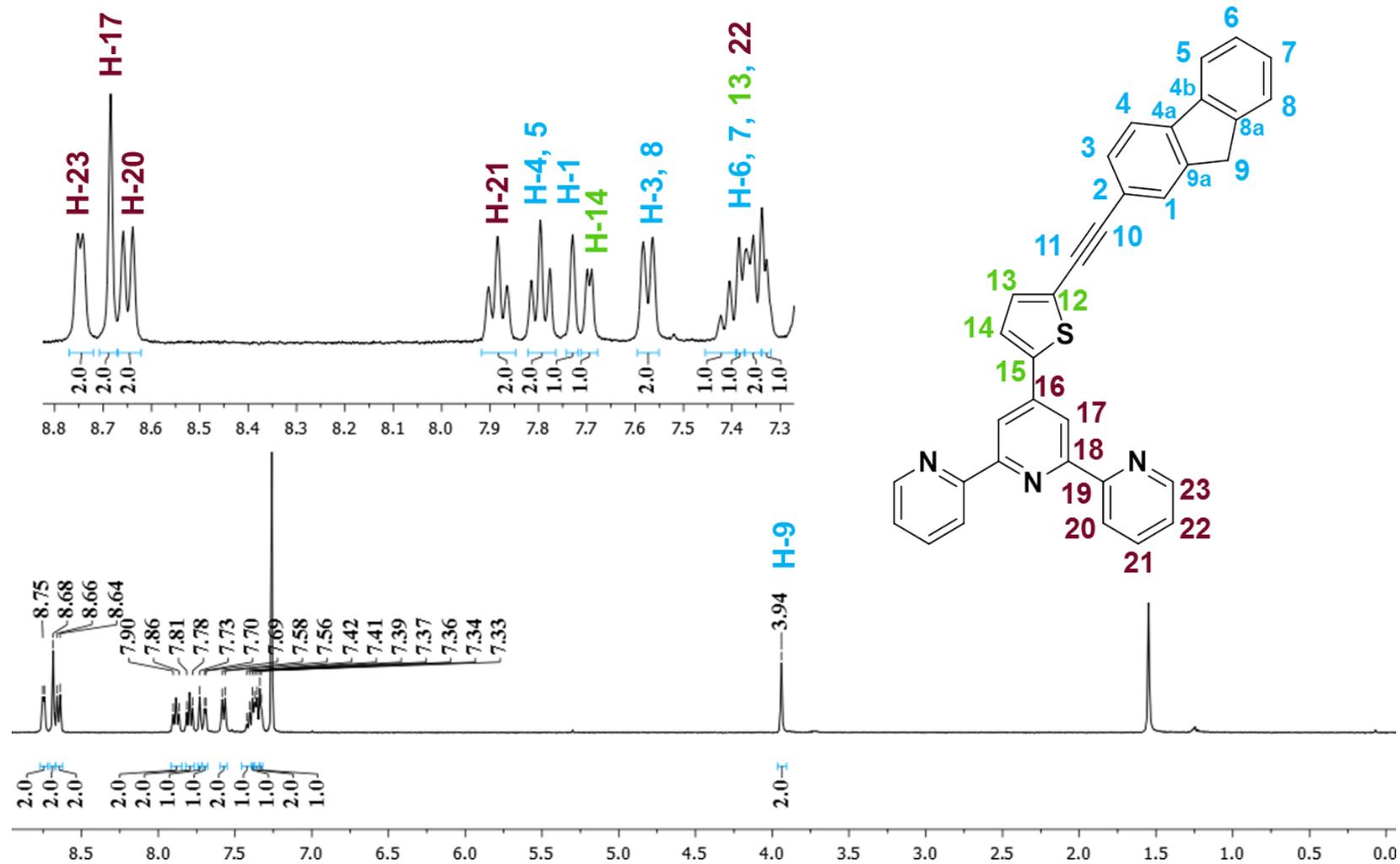
Espectro de RMN-¹³C para (E)-3-(5-((9H-fluoren-2-yl)etnil)tien-2-il)-1-(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona [CDCl₃, 100 MHz]



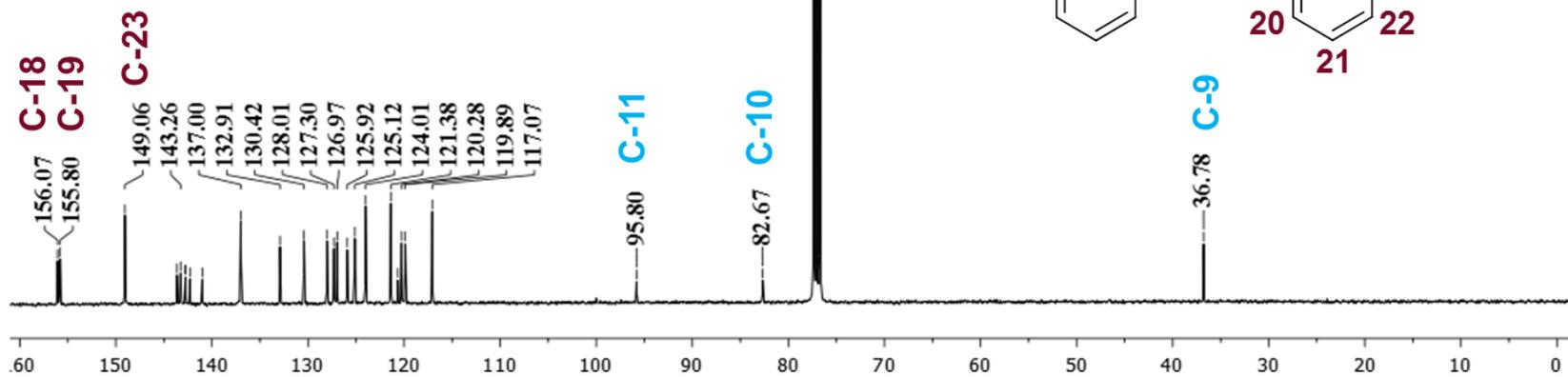
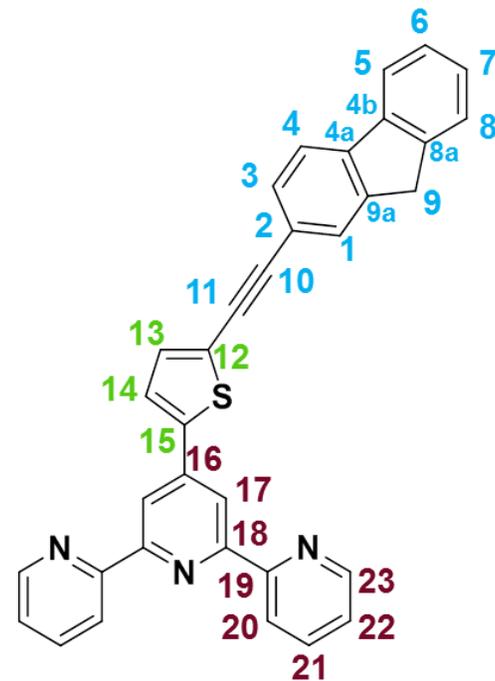
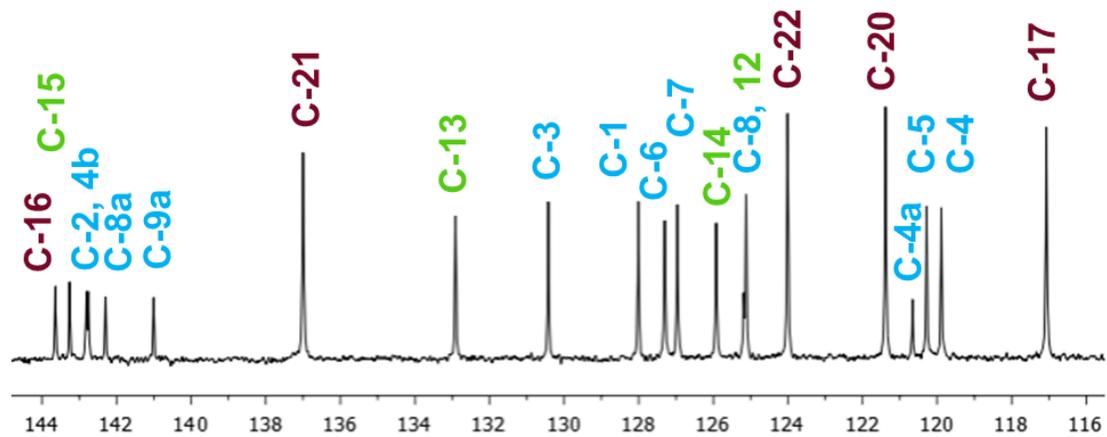
Espectro de RMN-¹H de yoduro de 1-[2-oxo-2-(2-piridinil)etil] piridinio [CDCl₃, 400MHz]



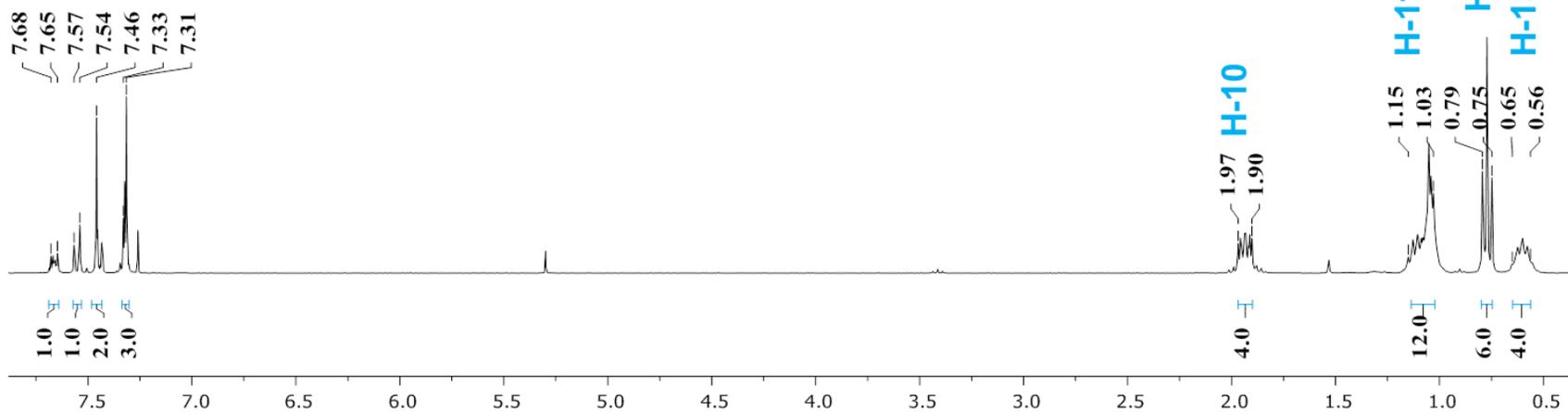
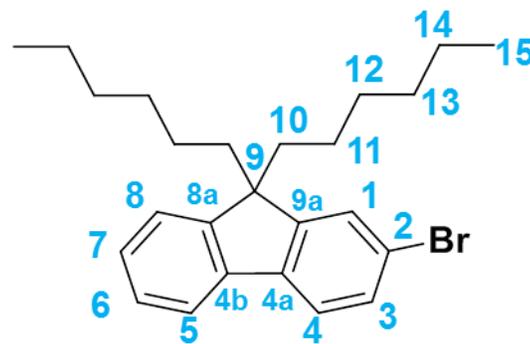
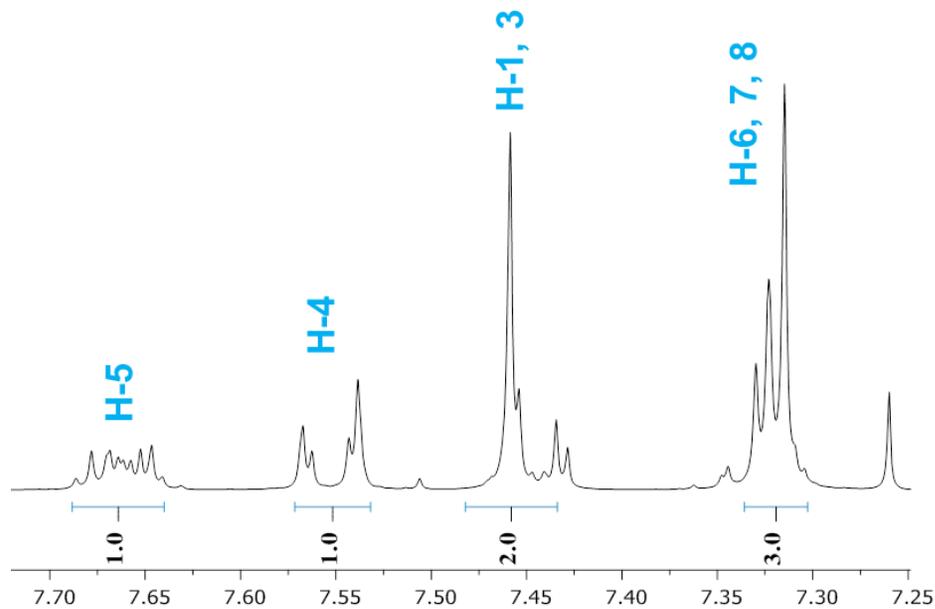
Espectro de RMN-¹³C para yoduro de 1-[2-oxo-2-(2-piridinil)etil] piridinio [CDCl₃, 400MHz]



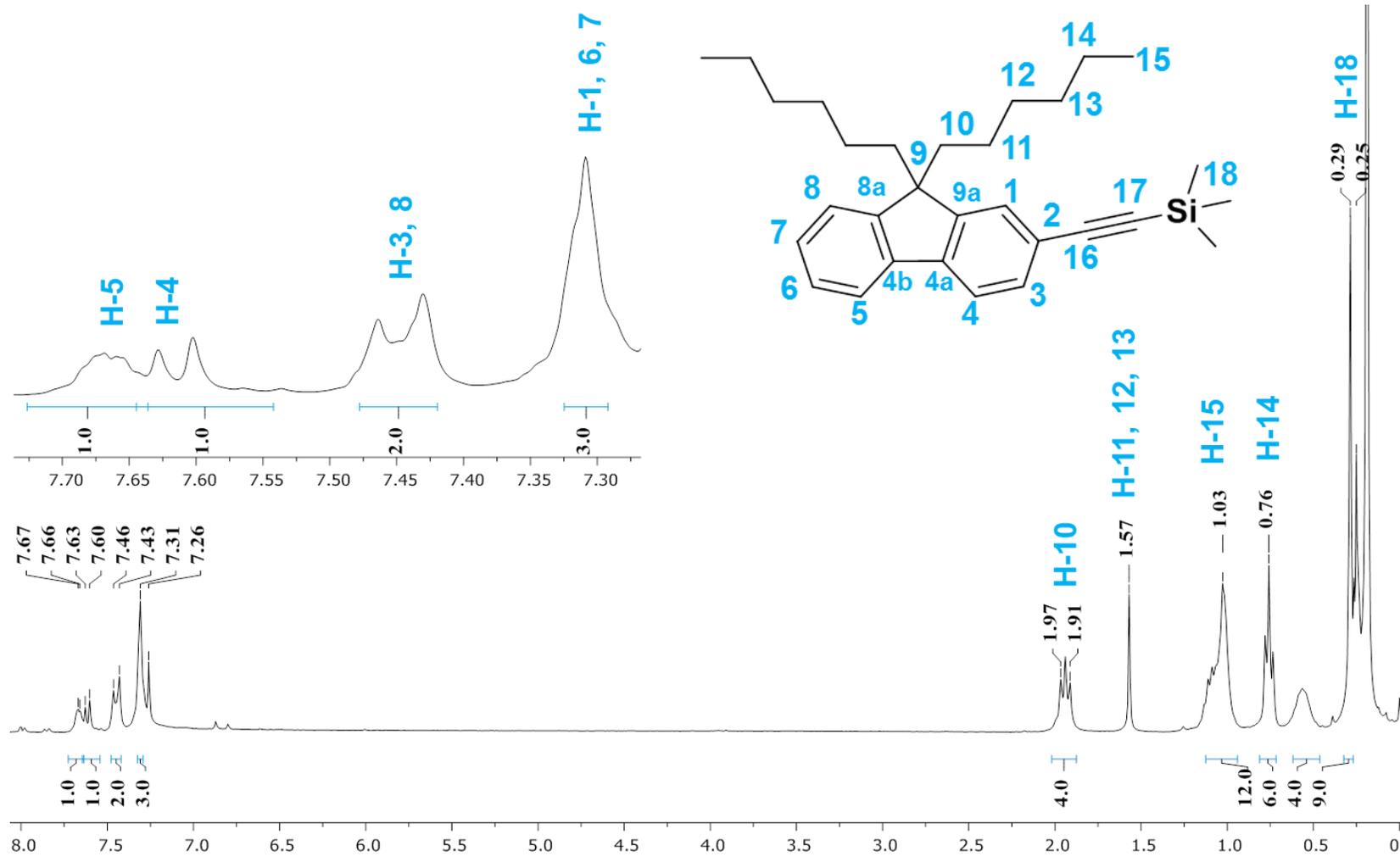
Espectro de RMN-¹H para 4'-(5-((9H-fluoren-2-il)etnil)tien-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina [CDCl₃, 400MHz]



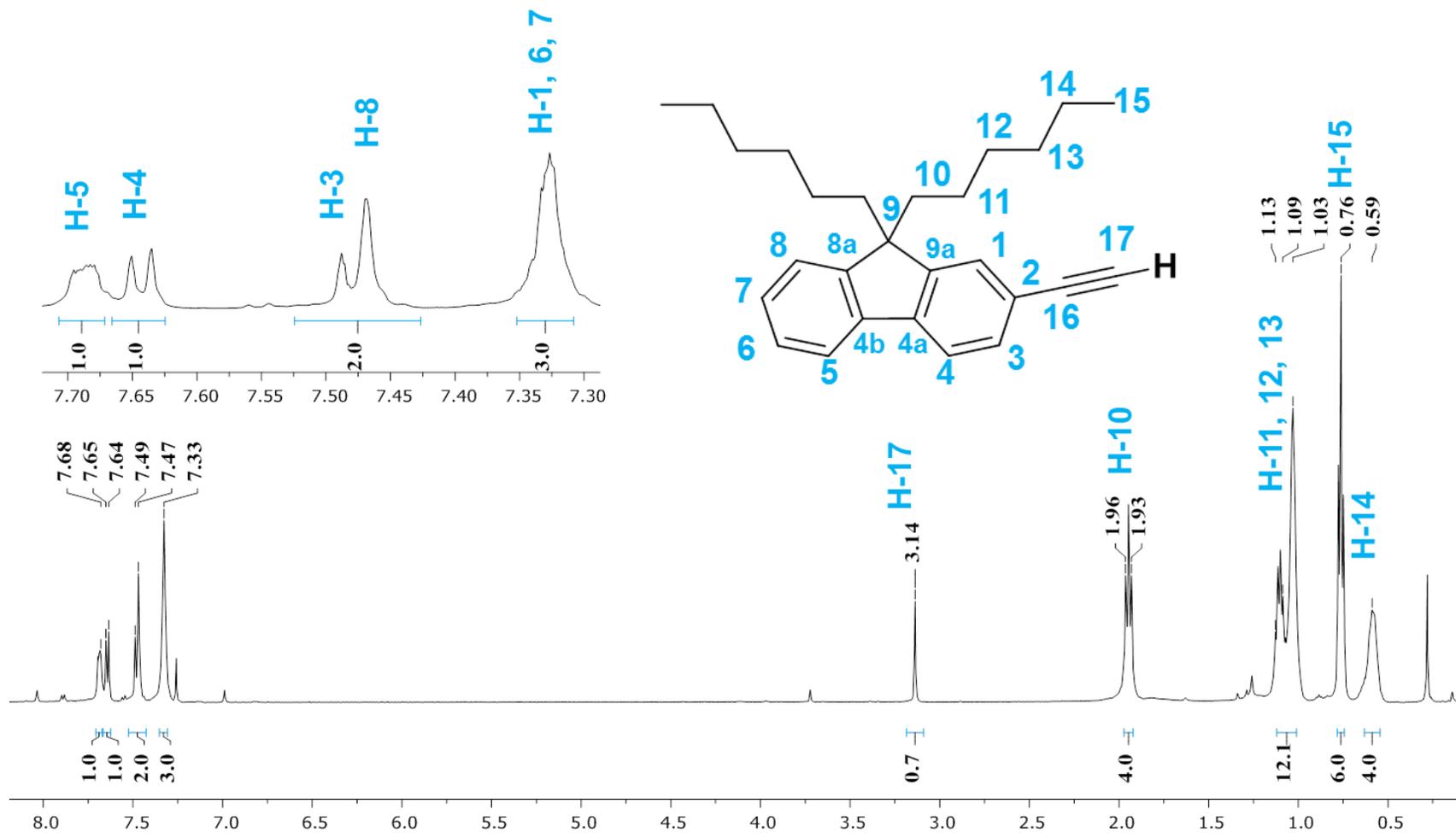
Espectro de RMN-¹³C para 4'-((5-((9H-fluoren-2-yl)etnil)tien-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina [CDCl₃, 100 MHz]



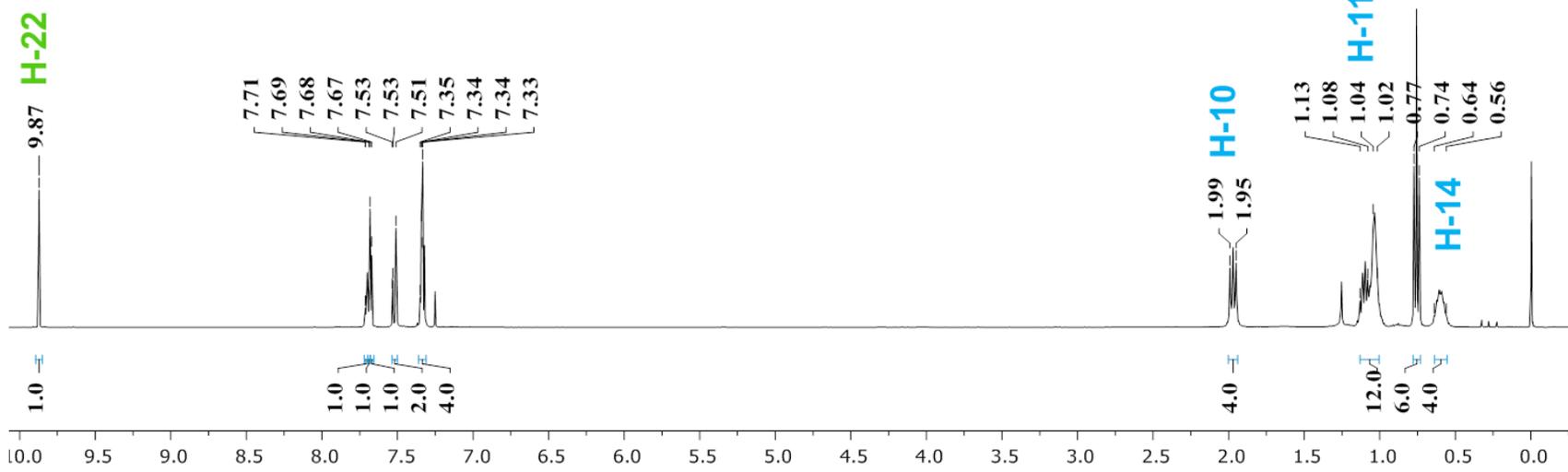
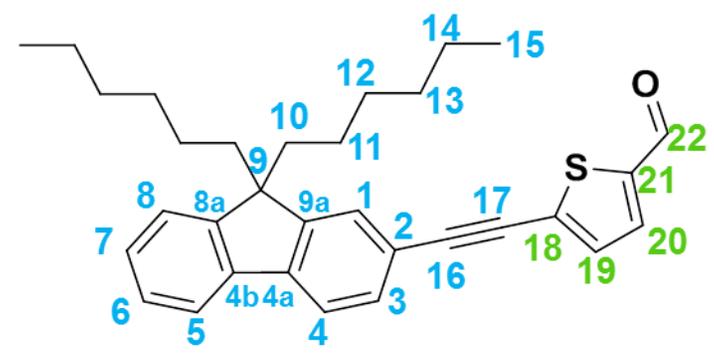
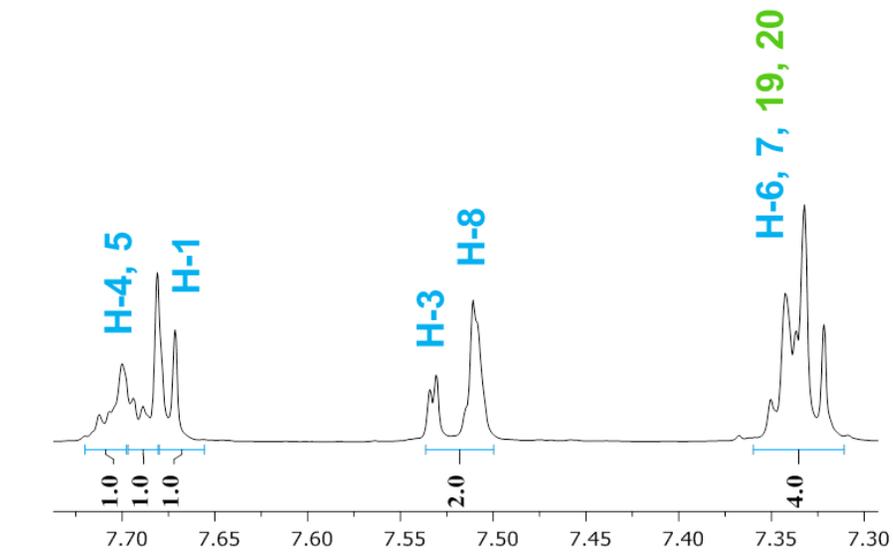
Espectro de RMN- ^1H para 2-Bromo-9,9-dihexilfluoreno [CDCl_3 , 400MHz]



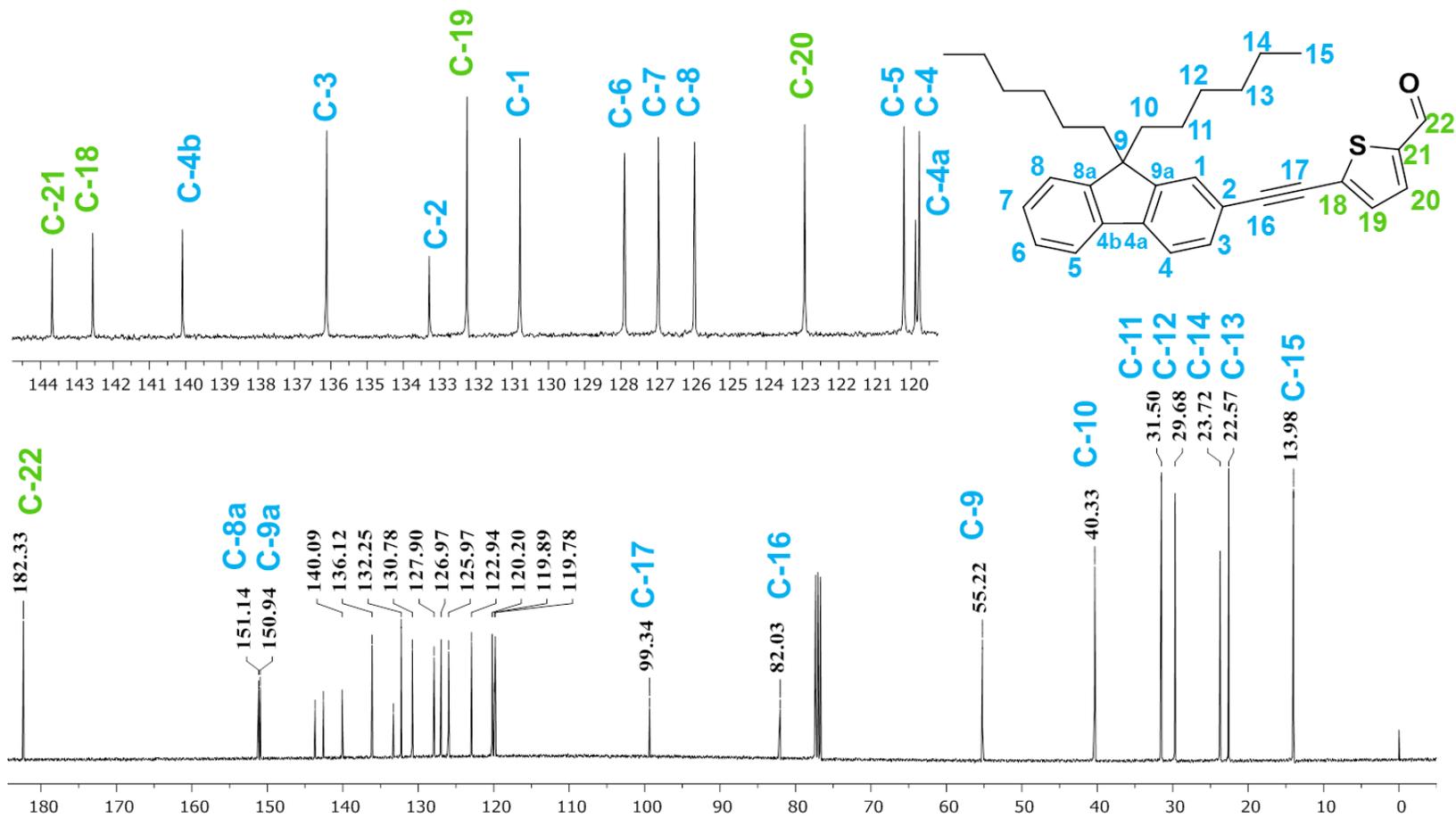
Espectro de RMN- ^1H para 2-(etiniltrimetilsilil)-9,9-dihexilfluoreno [CDCl_3 , 400MHz]



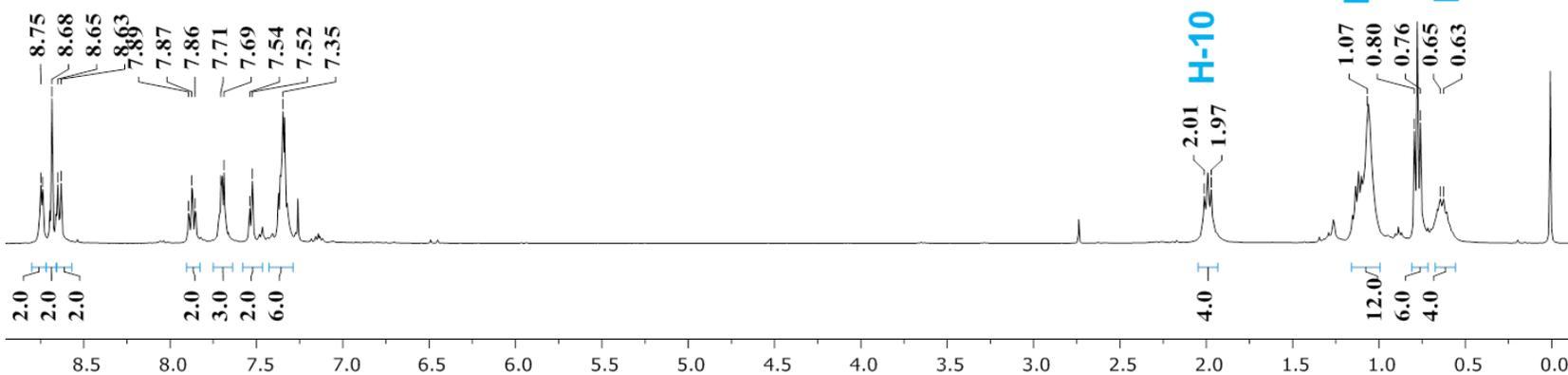
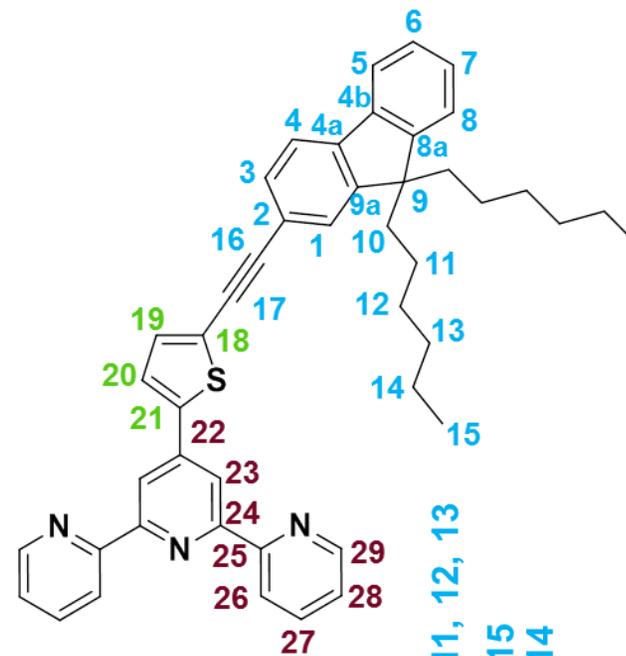
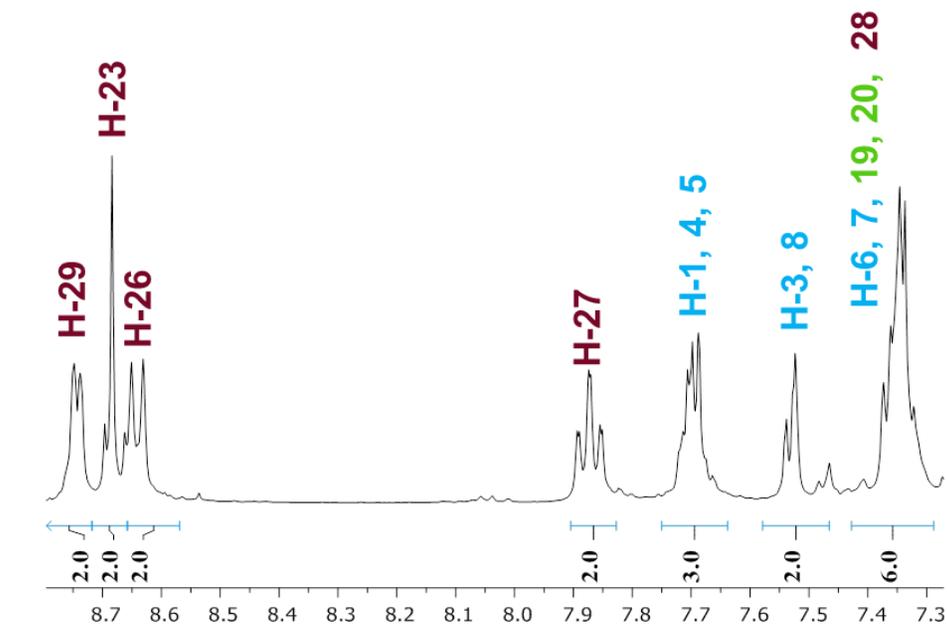
Espectro de RMN- ^1H para 2-etinil-9,9-dihexilfluoreno [CDCl_3 , 400MHz]



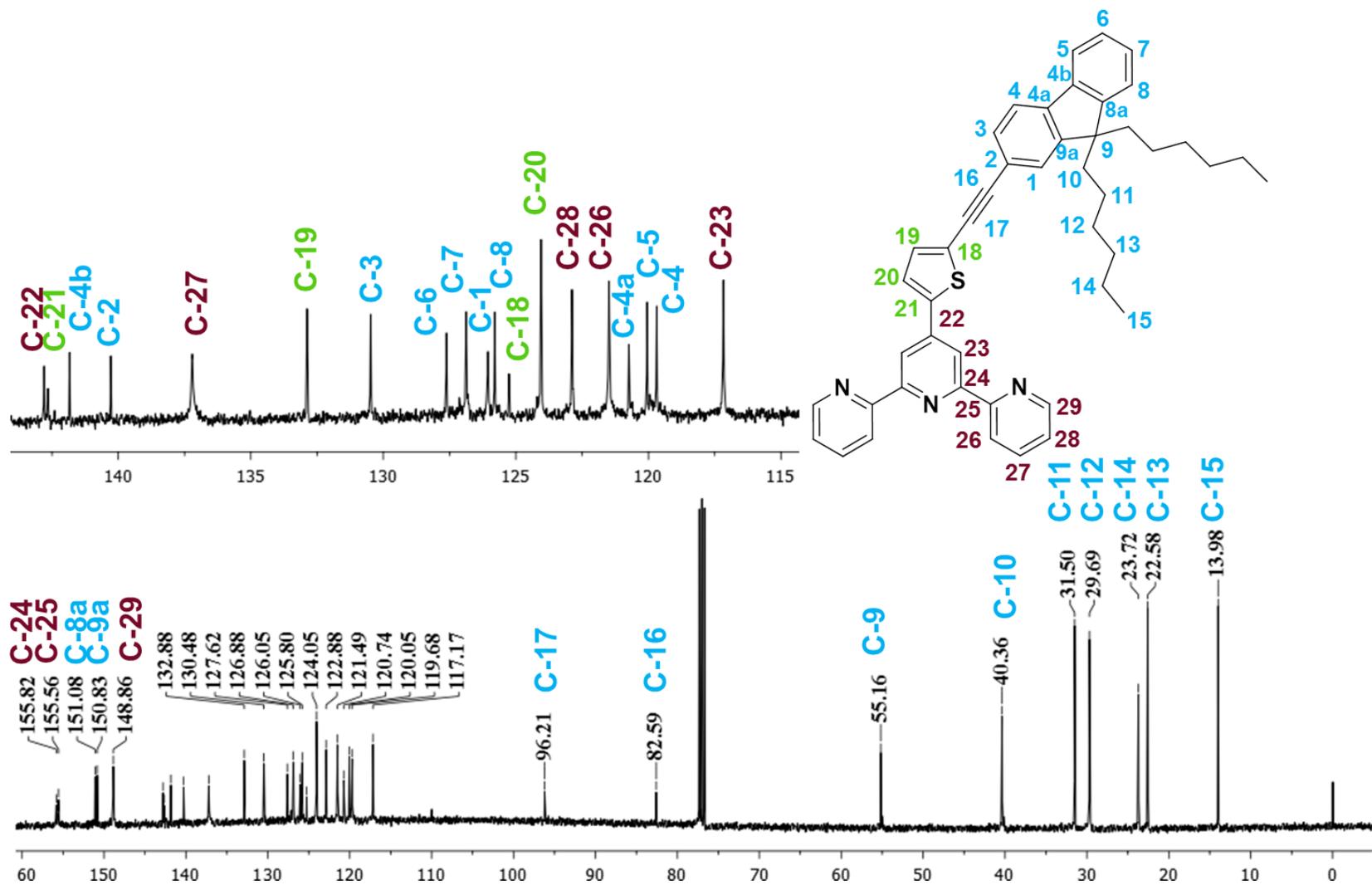
Espectro de RMN-¹H para 5-((9,9-dihexil-fluoren-2-il)etinil)tienil-2-carboxaldehido [CDCl₃, 400MHz]



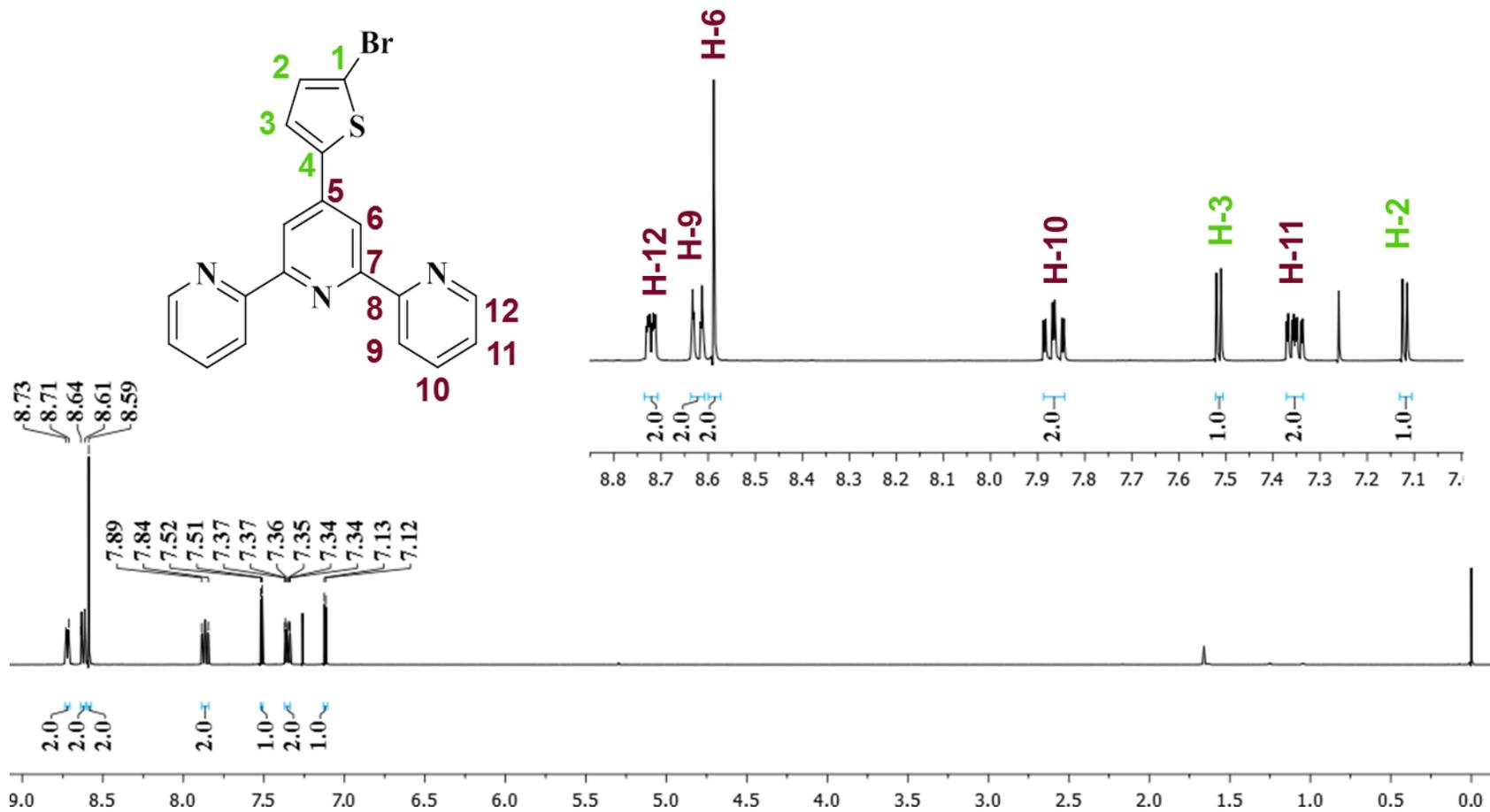
Espectro de RMN-¹³C para 5-((9,9-dihexil-9H-fluoren-2-il)etnil)tiófen-2-carboxaldehído [CDCl₃, 100 MHz]



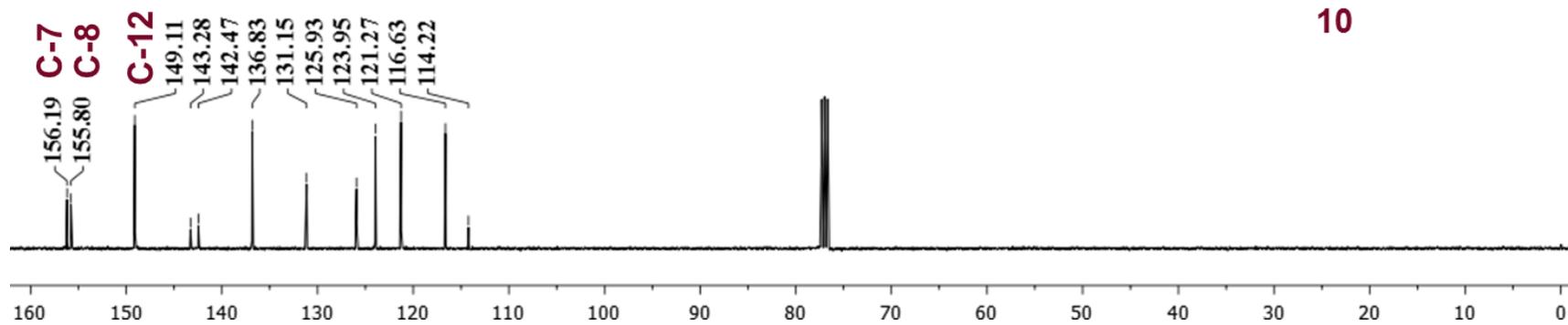
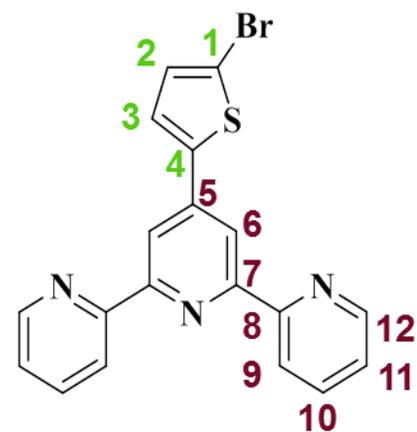
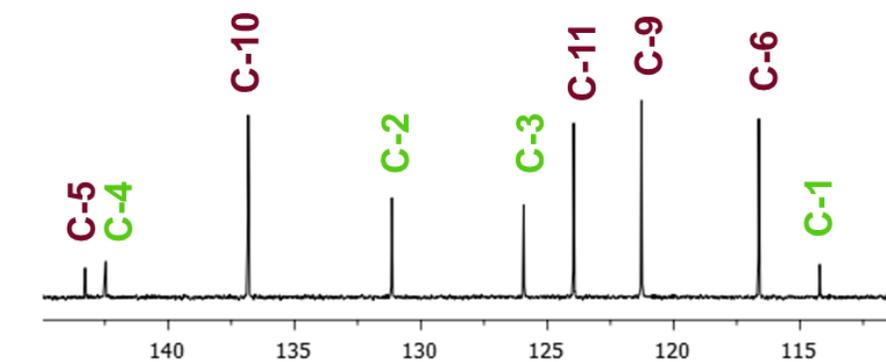
Espectro de RMN-¹H para 4'-(5-((9,9-dihexil-9H-fluoren-2-il)etynil)tiofen-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina [CDCl₃, 400MHz]



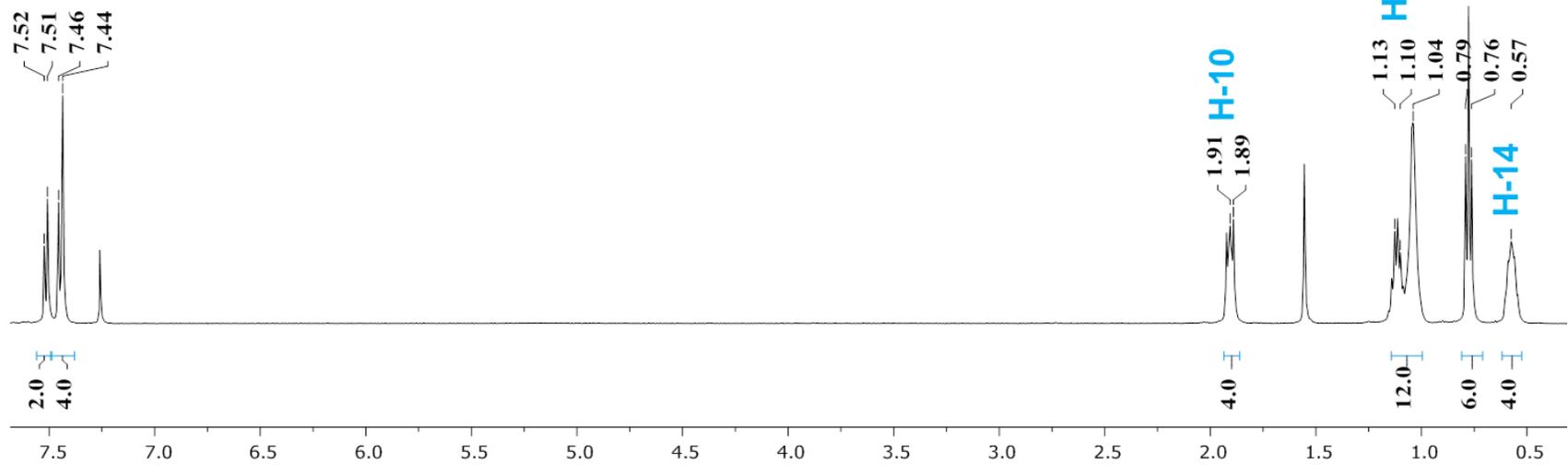
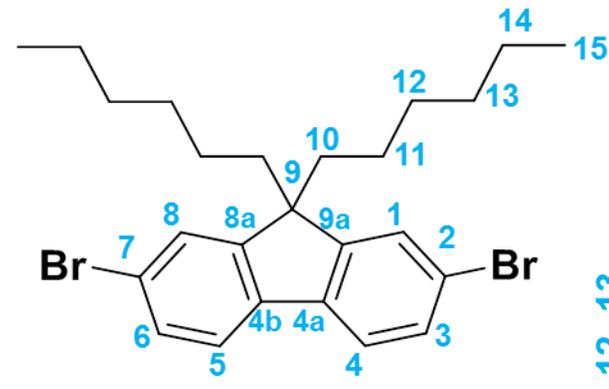
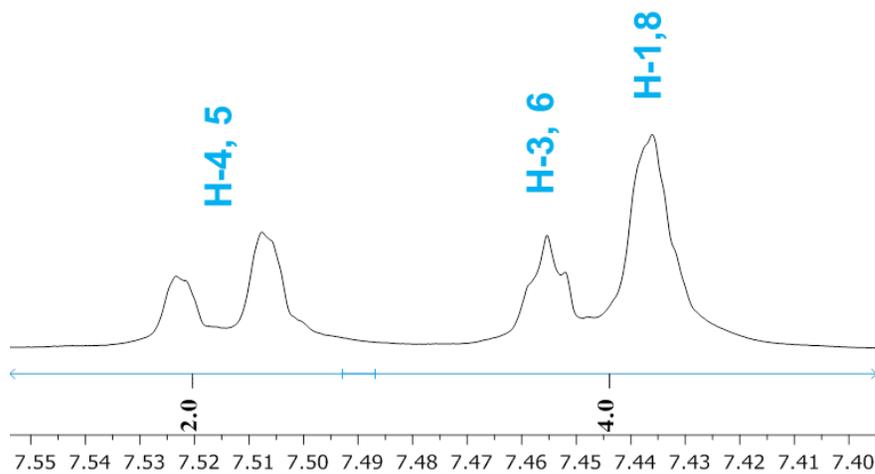
Espectro de RMN-¹³C para 4'-(5-((9,9-dihexil-9H-fluoren-2-il)etnil)tiofen-2-il)-2,2':6,2''-terpiridina [CDCl₃, 100 MHz]



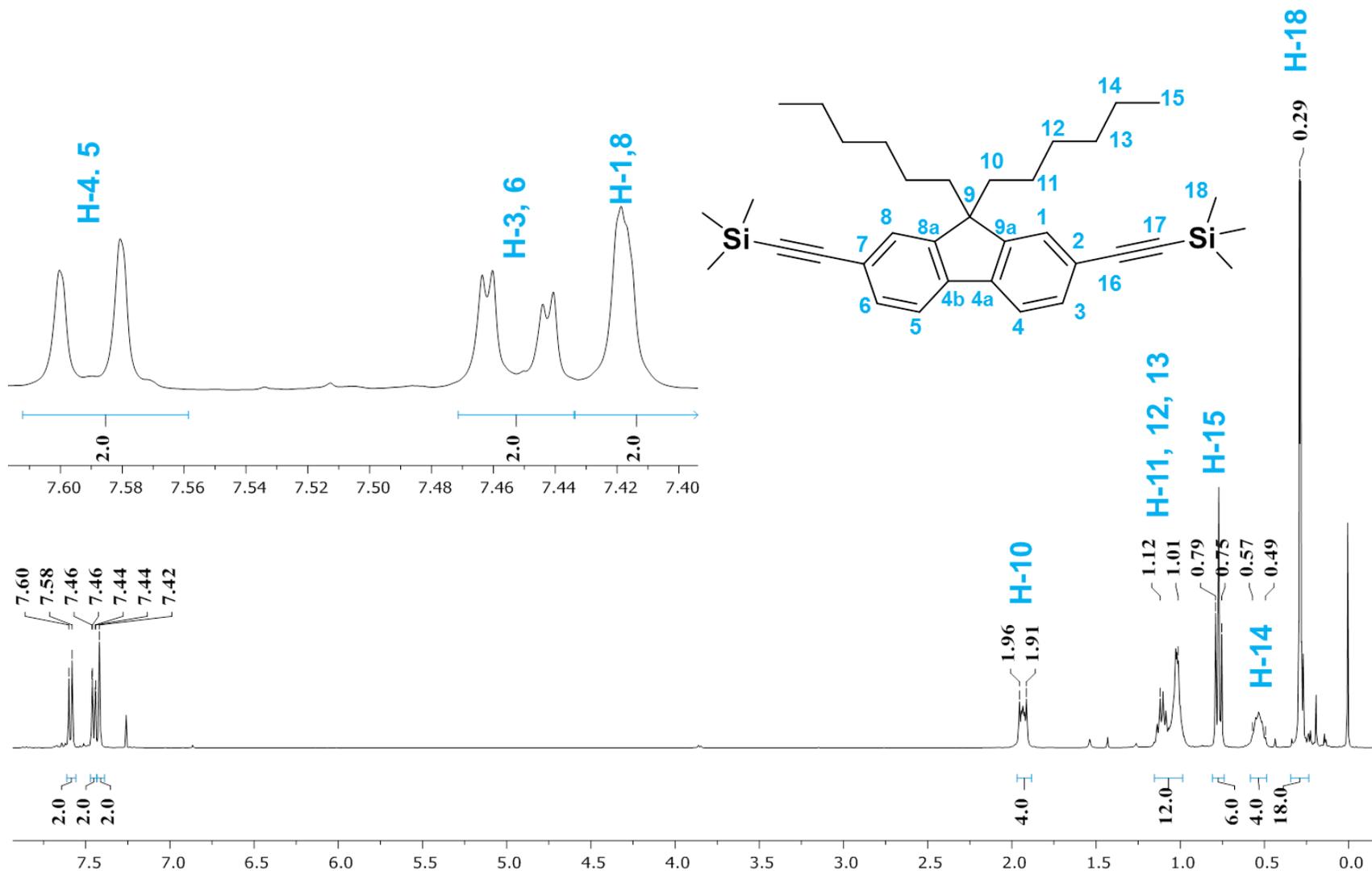
Espectro de RMN-¹H para 4'-(5-bromotien-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina [CDCl₃, 400MHz]



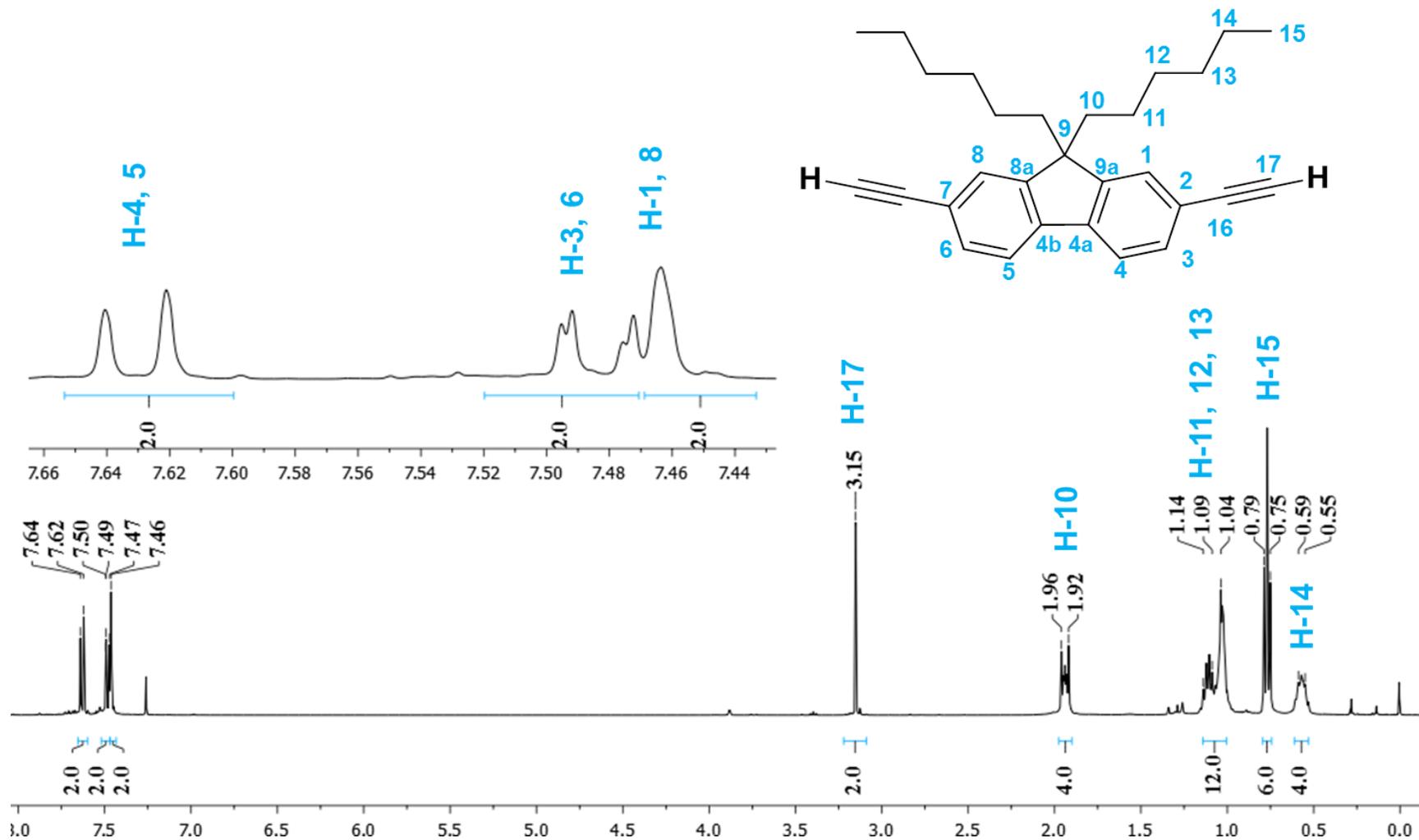
Espectro de RMN- ^{13}C para 4'-(5-bromotien-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina [CDCl_3 , 100 MHz]



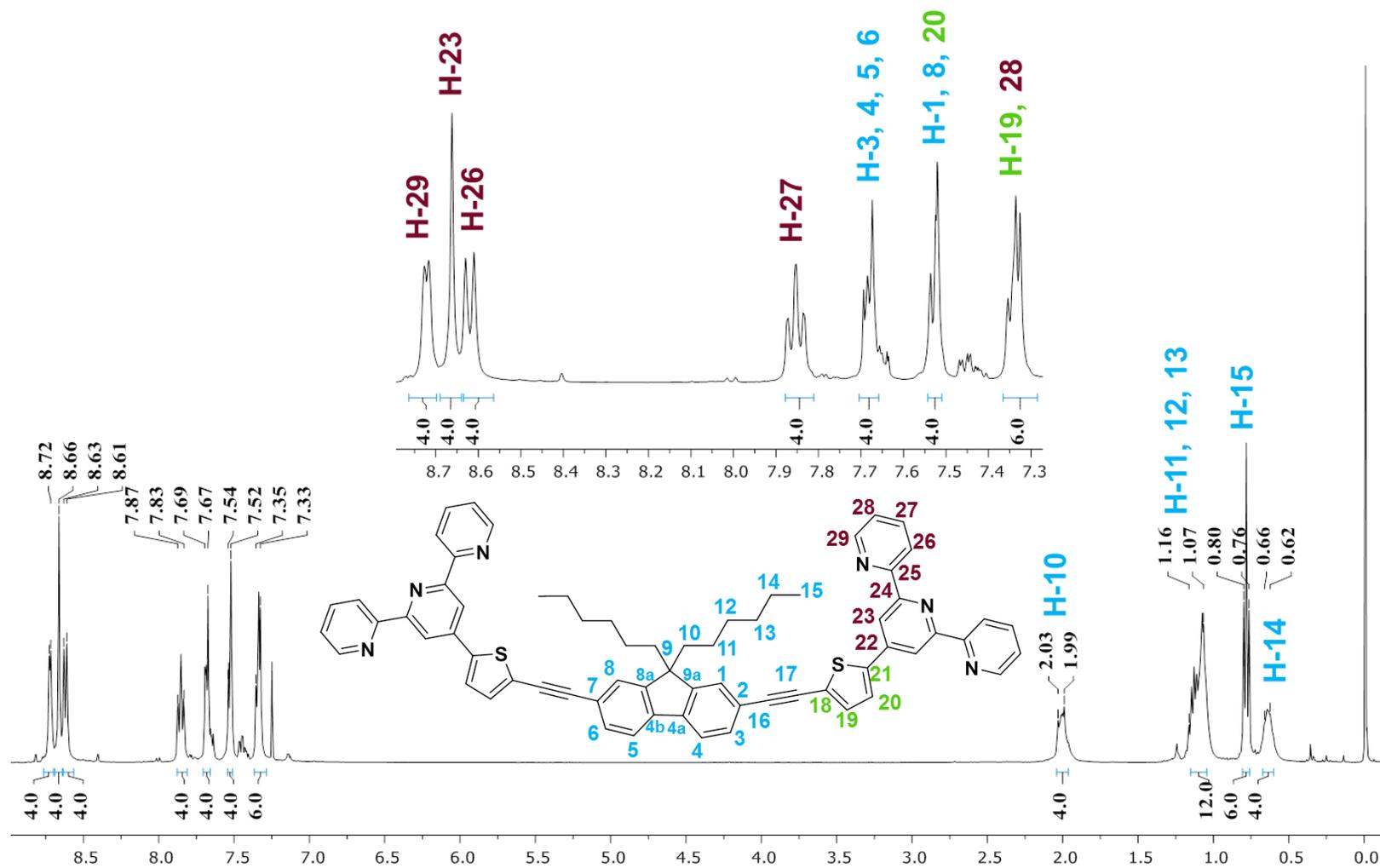
Espectro de RMN-¹H de 2,7-dibromo-9,9-dihexilfluoreno [CDCl₃, 400MHz]



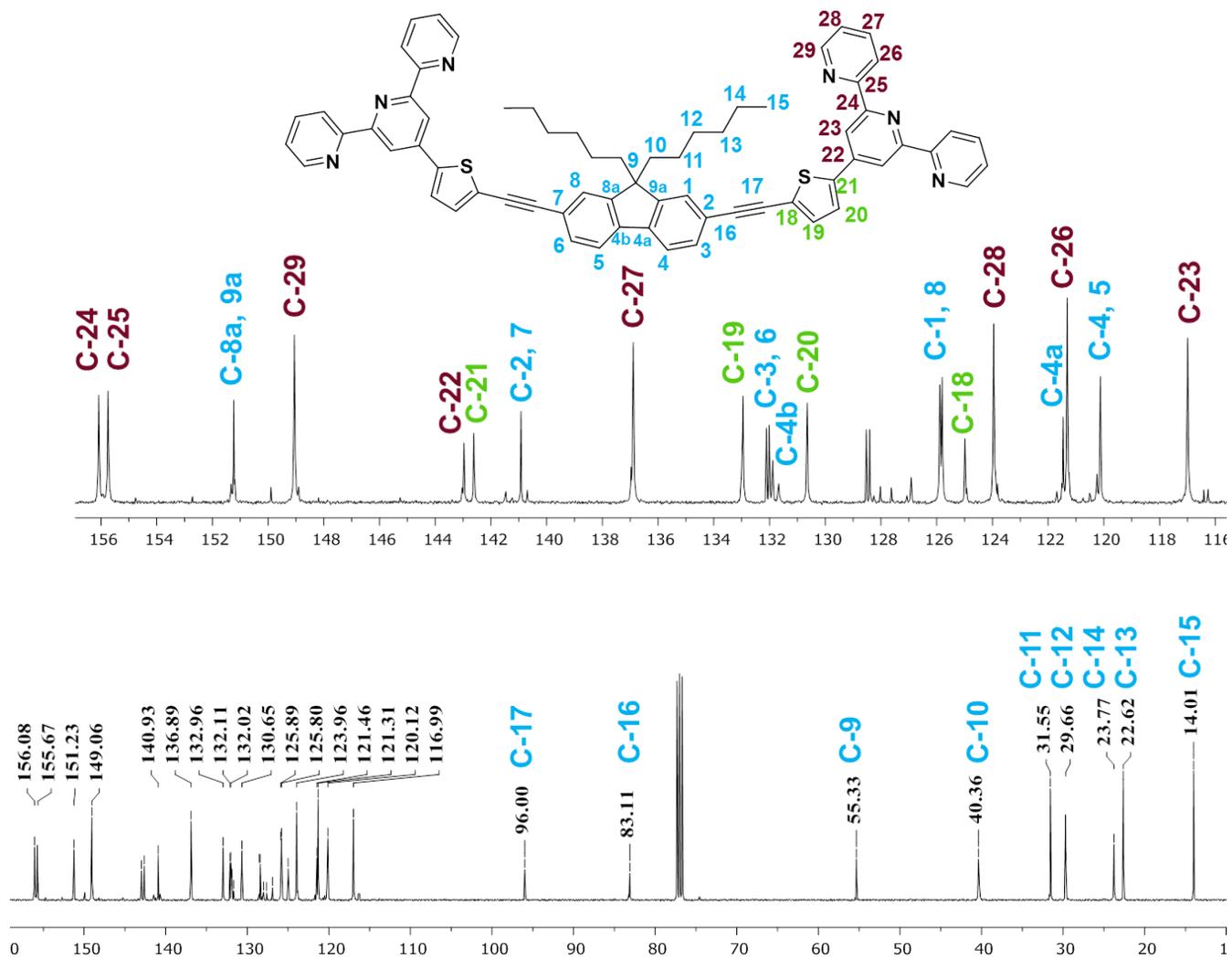
Espectro de RMN-¹H para 2,7-bis(etiniltrimetilsilil)-9,9-dihexilfluoreno [CDCl₃, 400MHz]



Espectro de RMN-¹H para 2,7-dietinil-9,9-dihexilfluoreno [CDCl₃, 400MHz]



Espectro de RMN- ^1H para 4',4'''-(((9,9-dihexilfluoreno-2,7-diil)bis(etin-2,1-diil))bis(tien-5,2-diil))di-2,2':6',2''-terpyridina
 [CDCl₃, 400MHz]



Espectro de RMN- ^{13}C para 4',4'''-(((9,9-dihexilfluoreno-2,7-diil)bis(etin-2,1-diil))bis(tien-5,2-diil))di-2,2':6,2''-terpyridina

[CDCl_3 , 100 MHz]