



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**

TITULO DE LA TESIS:

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS “PUSH-PULL”  
EMPLEANDO FUENTES NO  
CONVENCIONALES DE CALENTAMIENTO**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Ingeniero Químico

PRESENTA:

González Calderón Rodrigo Arturo

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Ma. Del Carmen Virginia Ortega Alfaro

CIUDAD DE MÉXICO

2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

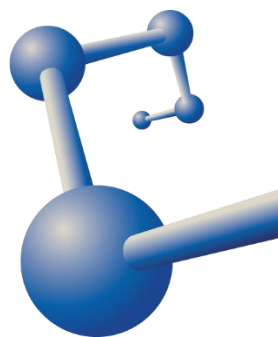
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Precursores Organometálicos del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares, de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de la

**Dra. Ma. Del Carmen V. Ortega Alfaro.**

Instituto de  
Ciencias  
Nucleares  
UNAM



# JURADO ASIGNADO



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

## FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

### DIRECCIÓN

#### JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno(a) González Calderón Rodrigo Arturo con número de cuenta 30826528-2 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 08 del mes de Noviembre de 2019 a las 15:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DRA. ELOISA ANLEU AVILA	
VOCAL	DRA. MA. DEL CARMEN VIRGINIA ORTEGA ALFARO	
SECRETARIO	I. Q. MARÍA ALEJANDRA VALENTÁN GONZÁLEZ	
SUPLENTE	I. Q. CONSUELO MATÍAS GARDUÑO	
SUPLENTE	DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA	

El título de la tesis que se presenta es: "Síntesis de compuestos "push-pull" empleando fuentes de energía no convencionales de calentamiento".

Opción de Titulación: Convencional

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
CDMX, a 18 de octubre de 2019.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"  
  
DR. VICENTE JESÚS HERNÁNDEZ ABAD  
DIRECTOR  
DIRECCIÓN

RECIBÍ:  
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES  
Y DE GRADO

Vo.Bo.  
M. EN C. CESAR SAUL VELASCO HERNÁNDEZ  
JEFE DE LA CARRERA DE I.Q.

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A mi madre**

Por darme la vida y ser la persona que más amo, por ser el motor que impulsa a superarme, por ser una mujer que ha enfrentado muchos obstáculos para otorgarme lo mejor y darme el ejemplo de nunca darse por vencido.

### **A mi hermano**

Por cuidarme en los momentos más difíciles, por su increíble inteligencia y asombrosa capacidad para destacar en diferentes áreas, que siempre me han impulsado a ser una persona más intelectual.

### **A la Universidad Nacional Autónoma de México**

Por darme las bases para formarme como profesionista.

### **Al Instituto de Ciencias Nucleares**

A la Dra. Carmen por integrarme a su programa de investigación, lograr desarrollar este trabajo, por su ayuda y por todas las facilidades dadas durante mi estancia.

Al Dr. César, a la Dra. Vianney, a Mtra. Gaby, a Carlos y Byron por su ayuda y apoyo dentro del laboratorio.

### **Al Proyecto DGAPA PAPIIT IN208117**

Por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.

### **A mis amigos**

Por su amistad incondicional y aprecio

A Beto por siempre escucharme, por todas las experiencias vividas, darme apoyo y ánimo para seguir adelante. A Miriam por compartir excelentes momentos toda la carrera. A Rocío y Moisés por involucrarme a nuevos conocimientos y al deporte. A Mara por compartir experiencias de distracción y esparcimiento. A Claudia por ser una gran amiga que siempre está al pendiente de mí. A Jonathan por siempre contar con su apoyo, cariño y contagiarme su alegría, además de compartir muchas vivencias y ocurrencias.

### **A mis profesores**

Que transmitieron sus conocimientos como profesionistas para formarme como ingeniero. A la profesora Consuelo por su optimismo, entusiasmo y enseñarme a no desistir. Al profesor Fausto por su sencillez, por compartir experiencias y enseñanzas dentro y fuera de la escuela. A la Profesora Anleu por su calidez humana, y paciencia hacia los estudiantes. A la profesora Valentan por su disponibilidad, su dedicación a los alumnos y su carisma.

## INDICE

<b>INTRODUCCION</b> .....	1
<b>CAPITULO 1 Marco teórico</b>	
1.1 Compuestos con sistema “ <i>push-pull</i> ” .....	5
1.1.1 Importancia de los compuestos “ <i>push-pull</i> ” .....	6
1.1.2 Usos y aplicaciones.....	7
1.2 Métodos de calentamiento no convencional .....	8
1.2.1 Microondas.....	8
1.2.2 Mecanoquímica.....	9
1.3 Infrarrojo.....	9
1.3.1 Aplicaciones del IR.....	10
1.3.2 Aplicaciones espectroscópicas .....	11
1.3.3 Ultravioleta visible .....	12
1.3.4 Reacciones promovidas por IR.....	12
1.4 Reacción de Alquilación.....	13
1.5 Reacciones de Condensación .....	14
1.6 Condensación de Knoevenagel.....	15
1.7 Reacciones TÁNDEM.....	20
1.8 Equipos empleados en la caracterización espectroscópica.....	21
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	22
<b>OBJETIVOS</b> .....	23
<b>HIPOTESIS</b> .....	24
<b>CAPITULO 2 Métodos de síntesis</b>	

<b>2.1 Síntesis de Bromuro de <i>N</i>-heptil-4-metilquinolonio (sal de quinolonio)</b> .....	26
<b>2.1.A Método de calentamiento Térmico</b> .....	26
<b>2.1.B Método de calentamiento por IR</b> .....	27
<b>2.2 Síntesis de reacciones de condensación</b> .....	29
<b>2.2.1.A Bromuro de (<i>E</i>)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio (Método Térmico)</b> .....	29
<b>2.2.1.B Bromuro de (<i>E</i>)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio (Método IR)</b> .....	30
<b>2.2.2.A Bromuro de (<i>E</i>)-1-heptil-4-(2'-(<i>N</i>-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio (Método Térmico)</b> .....	31
<b>2.2.2.B Bromuro de (<i>E</i>)-1-heptil-4-(2'-(<i>N</i>-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio (Método IR)</b> .....	32
<b>2.2.3.B Bromuro de (<i>E</i>)-1-heptil-4-(2-(<i>ti</i>en-2-il)-vinil) quinolonio (Método IR)</b> 33	
<b>2.2.3.C Bromuro de (<i>E</i>)-1-heptil-4-(2-(<i>ti</i>en-2-il)-vinil) quinolonio (Mecanoquímica)</b> .....	34

### **CAPITULO 3 Resultados y conclusiones**

<b>3.1 Bromuro de <i>N</i>-heptil-4-metilquinolonio</b> .....	37
<b>3.1.A Método de calentamiento Térmico</b> .....	37
<b>3.1.B Método de calentamiento IR</b> .....	37
<b>3.1.1 Caracterización espectroscópica de bromuro de <i>N</i>-heptil-4-metilquinolonio</b> .....	39
<b>3.2 Compuestos “<i>push-pull</i>”</b> .....	41
<b>3.2.1 Bromuro de (<i>E</i>)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio</b> .....	43
<b>3.2.1.A Método de calentamiento Térmico</b> .....	44
<b>3.2.1.B Método de calentamiento por IR</b> .....	44
<b>3.2.2 Bromuro de (<i>E</i>)-1-heptil-4-(2'-(<i>N</i>-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio</b> .....	46

3.2.2.A Método de calentamiento Térmico .....	47
3.2.2.B Método de calentamiento por IR.....	47
3.2.3 Bromuro de ( <i>E</i> )-1-heptil-4-(2'-( <i>trans</i> -2''-il)-vinil) quinolonio.....	49
3.2.3.B Método de calentamiento por IR.....	50
3.2.3.C Mecanoquímica .....	50
3.3 Caracterización de compuestos " <i>push-pull</i> ".....	52
<b>CONCLUSIONES</b> .....	59
<b>REFERENCIAS</b> .....	60



## DIAGRAMA DE BLOQUES

Diagrama 1. Secuencia de pasos para síntesis de compuestos “push-pull” en TÁNDEM a partir de la sal de quinolonio obtenida por calentamiento térmico.

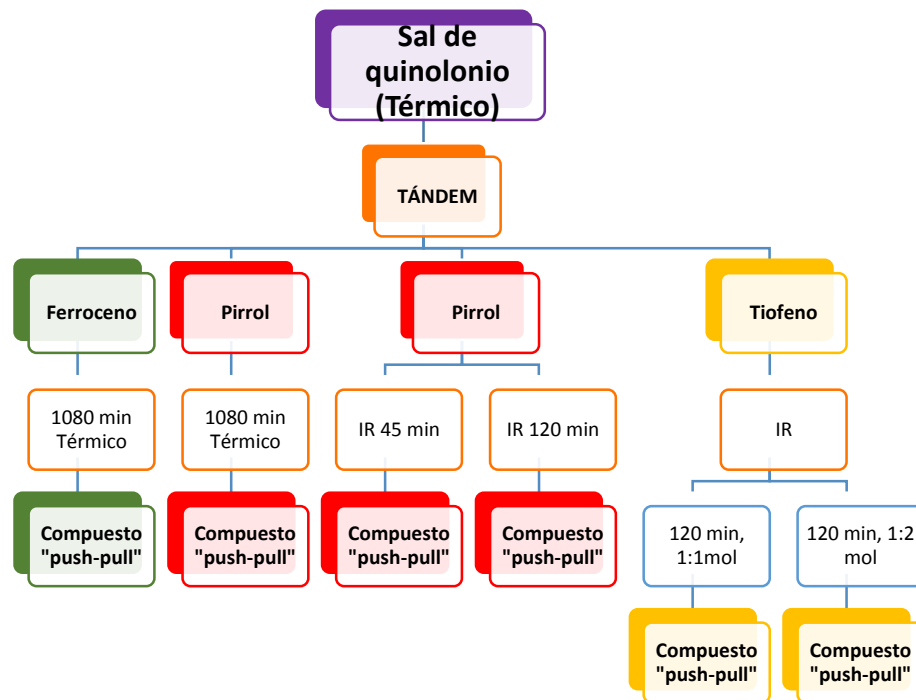
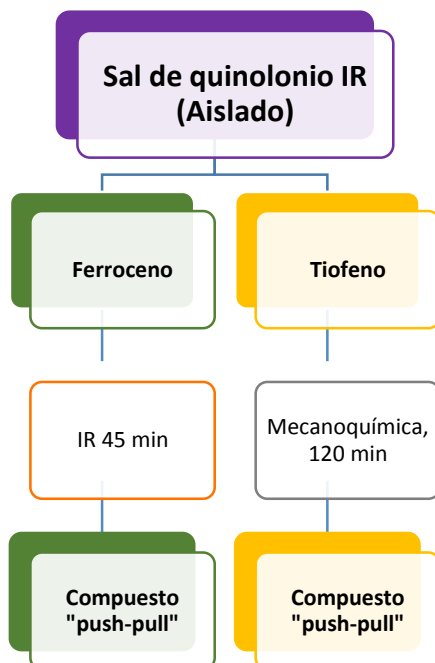
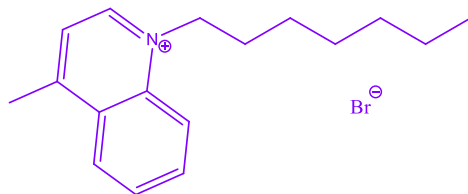


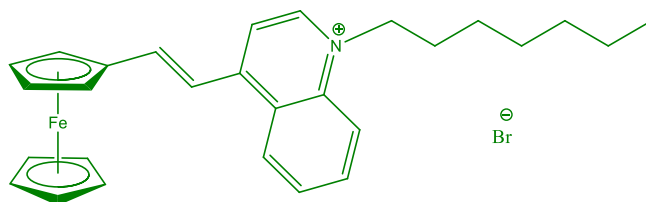
Diagrama 2. Secuencia de pasos para síntesis de compuestos “push-pull” a partir de la sal de quinolonio obtenida por calentamiento IR y aislada.



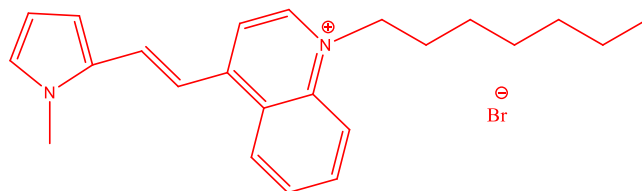
## INDICE COMPUESTOS SINTETIZADOS



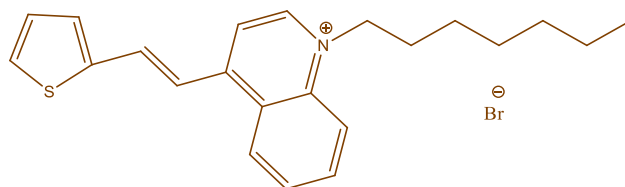
1. **Bromuro de N-heptil-4-metilquinolonio**



2. **Bromuro de (E)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil)quinolonio**



3. **Bromuro de (E)-1-heptil-4-(2'-(N-metil-pirrol-2''-il)vinil)quinolonio**



4. **Bromuro de (E)-1-heptil-4-(2'-(tien-2''-il)vinil)quinolonio**

## ABREVIATURAS

A	Aceptor
AcOEt	Acetato de etilo
D	Dador
d	Doblete
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells (Celda Solar Sensibilizada por Colorante)
D- $\pi$ -A	Dador- $\pi$ -Aceptor
E.M	Espectrometría de masa
EEM	Espectro electromagnético
FcC(OH)	Ferrocencarboxaldehído
ICT	Intramolecular Charge Transfer (Transferencia de Carga Intramolecular)
IE	Impacto electrónico
IR	Infrarrojo
m	Multiplete
m/z	Relación masa/carga
MeOH	Metanol
Neat	Condiciones sin disolvente
OFET	Organic Field-Effect Transistor (Transistores Orgánicos de Campo Eléctrico)
OLED	Organic Light-Emitting Diodes (Diodo Orgánico Emisor de Luz)
OPVC	Organic Photovoltaic Cells (Celda Orgánica Fotovoltaicas)
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singulete

TÁNDEM Reacción en un solo paso

t Triplete

UV Ultravioleta

Vis Visible

$\delta$  Desplazamiento químico

$\lambda$  Longitud de onda

nm Nanómetros

$\nu$  Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

## INTRODUCCION

La investigación de nuevos materiales es una prioridad para el desarrollo de la ciencia y la tecnología en el siglo XXI.<sup>1</sup>

En los últimos años, el área de nuevos materiales moleculares<sup>2</sup> ha avanzado extraordinariamente surgiendo un área interdisciplinar que requiere principalmente de la química orgánica para el diseño y síntesis, de la física para el estudio de las propiedades y de la ingeniería para sus aplicaciones industriales.<sup>3</sup>

Entre la variedad de compuestos que se han generado para cumplir este objetivo, los compuestos orgánicos siguen siendo de enorme interés por las aplicaciones que pueden tener en diferentes áreas como el diseño de fármacos y en la bioquímica;<sup>4</sup> en la formación de materiales moleculares, que se caracterizan por ser capaces de transferir de carga, reemplazando la tecnología de compuestos inorgánicos como el silicio.

Estos materiales moleculares están constituidos por unidades moleculares, las cuales pueden ser sintetizadas en un primer paso, y posteriormente organizadas en una fase condensada. Los materiales moleculares pueden definirse como compuestos orgánicos o metal orgánicos de origen sintético que poseen propiedades físicas no convencionales de tipo óptico, magnético y/o conductor.<sup>5</sup>

Los compuestos que tienen las propiedades antes mencionadas son moléculas conjugadas que provocan transferencia de carga intramolecular. Estas moléculas se denominan sistema *"push-pull"* y en general están constituidas por un grupo dador de electrones (D) y otro aceptor (A) situados en posiciones extremas de un sistema  $\pi$  deslocalizado de electrones, denominado puente aunque también (D) y (A) pueden estar unidos directamente.<sup>6</sup> La interacción D-A también es llamada Transferencia de Carga Intramolecular (ICT=Intramolecular Charge-Transfer).



Figura 1. Modelo general de un sistema donador  $\pi$ -aceptor con transferencia intramolecular.

El interés por los compuestos orgánicos con sistemas  $\pi$  en sistemas conjugados inicio desde el descubrimiento de Heeger MacDimand y Shirakawa (galardonados con el premio Nobel el año 2000), quienes estudiaron las propiedades conductoras de los polímeros conjugados.<sup>7</sup>

Los sistemas aromáticos  $\pi$  conjugados tienen características notables en la ciencia de materiales al modular las diferentes unidades dadoras y aceptoras modificando las propiedades físicas y químicas.

Hasta ahora, la mayoría de los esfuerzos se han dirigido a mejorar la combinación de dador (D) y aceptor (A) y la longitud del espaciador, para obtener compuestos orgánicos con propiedades mejoradas. Así, en las pasadas décadas, el diseño y las síntesis de los compuestos dador-aceptor, se ha centrado en compuestos heteroaromáticos ya que incrementan las propiedades en comparación a sus análogos arílicos e inorgánicos.<sup>8</sup>

Sin lugar a dudas, por las propiedades eléctricas y ópticas de estos compuestos orgánicos conjugados, estos sistemas están presentes en el área de materiales para el diseño y aplicación de una multitud de dispositivos orgánicos como semiconductores orgánicos,<sup>9</sup> circuitos integrados,<sup>10</sup> transistores orgánicos (OFET=Field-Effect Transistors),<sup>11,12</sup> Diodo Orgánico Emisor de Luz (OLEDS =Organic light-emitting Diodes),<sup>13,14</sup> Celdas Orgánicas Fotovoltaicas (OPVC= Photovoltaic Cells),<sup>15</sup> sensores químicos, luminiscentes y biológicos,<sup>16</sup> Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes (DSSC= Dye-Sensitizing Solar Cells),<sup>17,18</sup> cables moleculares,<sup>19</sup> láseres poliméricos.<sup>20</sup>

Dado que en la bibliografía existen algunos datos de *N*-alquiperidinos<sup>21</sup> como sustratos adecuados para el desarrollo de nuevos materiales, como parte de un proyecto dirigido al diseño de nuevos compuestos con posibles aplicaciones a la ciencia de materiales; en este trabajo se propone la síntesis de derivados heterocíclicos que en su estructura presentan sistemas “*push-pull*”. Estos compuestos estarán formados por ferroceno, 2-tiofeno o *N*-metil-pirrol como grupo donador, un sistema  $\pi$  conjugado como grupo conector y un catión heterocíclico como grupo electroattractor. Se propone un método de síntesis en dos pasos que involucra una reacción de alquilación y condensación tipo Knoevenagel con la finalidad de generar estructuras orgánicas empleando fuentes alternas de energía como el IR, con la finalidad de abatir el tiempo y mejorar el rendimiento de la reacción.

# *Capítulo 1*

*Marco Teórico*



## 1.1 Compuestos con sistema “push-pull”

El primer reporte sobre la síntesis de sistemas “push-pull” fue realizado por el investigador alemán Gompper en 1962. Un ejemplo de este sistema se presenta en la figura 2.<sup>22</sup> Con el color azul se representa el aceptor, con rojo, el donador y con verde el puente.

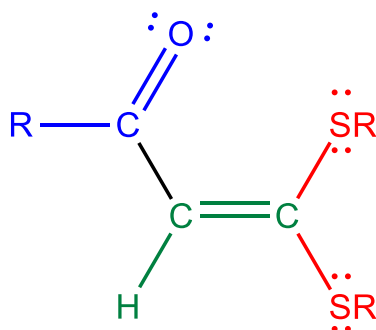


Figura 2. Ejemplo de compuesto “push-pull”.

Si en una molécula existe un doble enlace entre dos elementos y uno de ellos está unido a un elemento con pares de electrones libres, cuando este último mueve electrones hacia el enlace  $\sigma$  promueve que los electrones  $\pi$  del doble enlace se desplacen hacia el átomo siguiente, generando un carbono con pares de electrones libres con carga negativa (carbanión).

Si se tienen más enlaces dobles en la misma molécula y están alternados se continuará el desplazamiento de la misma manera descrita anteriormente. Este fenómeno mencionado se le conoce también con el nombre de “push” que es un término inglés que significa empujar. Si el elemento con pares de electrones libres esta solo o pertenece a un grupo funcional a ambos se les da el nombre de donador de electrones (D). Ahora en el caso que en un molécula exista un doble enlace entre dos elementos y uno de ellos este unido a un elemento deficiente de electrones, este genera que los electrones  $\pi$  del doble enlace sean atraídos hacia el elemento con deficiencia de electrones que después de este rompimiento se genera en el último elemento del doble enlace una carga positiva (cati6n). Si en una molécula existen más dobles enlaces alternados el movimiento de electrones se continuará

hasta el último doble enlace. Este fenómeno mencionado se le conoce con el nombre de “*pull*” de origen inglés que significa sacar.<sup>23</sup> El elemento deficiente de electrones pertenece a un grupo funcional se le denomina como aceptor de electrones (A). Así mismo si hay uno o más dobles enlaces alternados (conjugados) se denomina como puente o espaciador.

En un sistema “*push-pull*” existe el desplazamiento de la densidad electrónica ( $\delta$ ) en el puente desde el donador al aceptor. Para formar un sistema “*push-pull*” se deben utilizar moléculas que contengan dos grupos funcionales con características electrónicas opuestas, uno de ellos se comportará como donador y el otro como aceptor y entre ellos existirán los dobles enlaces conjugados.

En el puente, los dobles enlaces juegan un papel importante porque entre mayor número de dobles enlaces el desplazamiento de la densidad electrónica aumenta y pueden formar cromóforos que son moléculas coloridas. Así las moléculas “*push-pull*” tienen mayor rapidez de respuesta ante un estímulo externo, además de evitar la isomerización *cis/trans* de los dobles enlaces. Los heterociclos de cinco miembros como tiofeno, furano y pirrol, han sido los más utilizados<sup>24</sup> porque son anillos aromáticos ricos en densidad electrónica, también conocidos como anillos  $\pi$ -excesivos.

### **1.1.1 Importancia de los compuestos “*push-pull*”**

La química orgánica ofrece una gama amplia de compuestos “*push-pull*”, debido a que es más fácil modificar sus características y requerimientos estructurales para poder ser útiles como precursores en aplicaciones optoelectrónicas.

Su síntesis involucra pocos pasos y los productos obtenidos son ligeros, flexible,<sup>25</sup> estables, con estructura definida y la mayoría son sólidos. Actualmente constituyen la base de áreas tan importantes como electrónica molecular, materiales orgánicos y la nanotecnología.<sup>26</sup>

Por otro lado, mediante el ataque nucleofílico a compuestos “*push-pull*” pueden obtenerse diversos tipos de estructuras heterocíclicas con gran potencial bioactivo,<sup>27</sup> y esto proporciona grandes ventajas desde el punto de vista sintético. Los sistemas “*push-pull*” constituyen, por lo tanto, materias primas ideales para síntesis de compuestos en diversas áreas químicas, físicas e industriales.

### **1.1.2 Usos y aplicaciones**

Una de las aplicaciones de los sistemas “*push-pull*” desarrolladas en los últimos años es la de su utilización como cables moleculares, capaces de intervenir o mediar en el transporte de electrones o de energía entre dos extremos de una molécula.<sup>28</sup>

Otra aplicación que resulta muy relevante es su utilización en el diseño de diodos orgánicos emisores de luz (OLED),<sup>29</sup> en donde al aplicarse un voltaje externo al dispositivo se produce la migración de electrones hacia una capa emisora de luz, en especial se ha enfocado su atención debido a su aplicación en colores primarios de pantallas de diversos dispositivos.<sup>30</sup>

Se ha puesto atención a los paneles solares basados en materiales orgánicos como las celdas fotovoltaicas (OPVC). La conversión de energía solar en electricidad en una celda comienza con la fotoexcitación del semiconductor mediante un aceptor y un dador, situados entre dos electrodos.<sup>31</sup>

En otros casos, los sistemas “*push-pull*” son utilizados como colorantes en otro tipo de celdas (celdas solares sensibilizadas por colorantes, DSSC) que están basadas en un sensibilizador o colorante anclado a un material semiconductor. La función del colorante es absorber la luz, la captación de fotones transfieren los electrones al semiconductor que está sobre un vidrio conductor conectado a un electrodo de un circuito externo, así el sistema se completa con un electrolito para poder restablecer el sistema. Al iluminar colorantes orgánicos unidos a electrodos de semiconductores, se genera electricidad.<sup>32</sup>

Los colorantes orgánicos son una alternativa porque no incorporan metales tóxicos y costosos.

## 1.2 Métodos de calentamiento no convencional

En los procesos donde ocurren reacciones químicas para la obtención de productos terminales mediante adición de energía, el uso de energías alternas que se encuentran en las frecuencias del espectro electromagnético (EEM) como microondas, infrarrojo, Ultravioleta y también mecanoquímica se han utilizado para acelerar las reacciones.

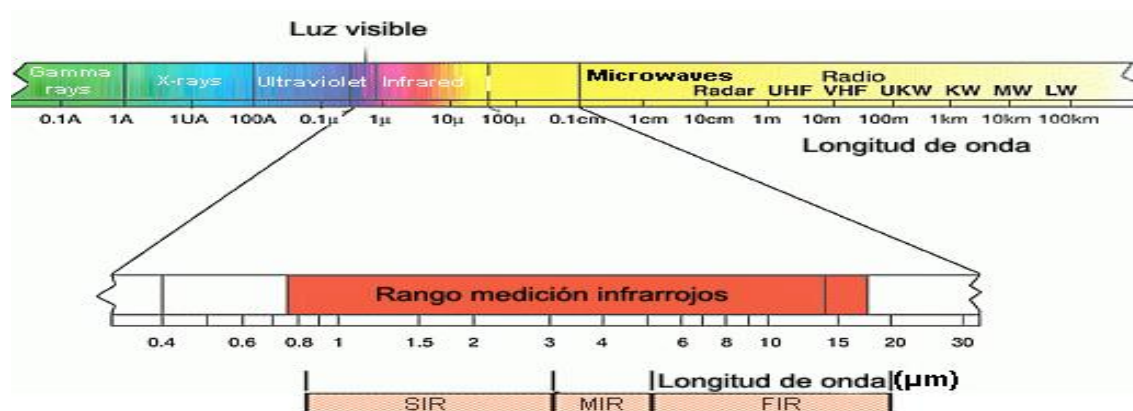


Figura 3. Espectro electromagnético (EEM).

### 1.2.1 Microondas

La aplicación de microondas para sistemas químicos representa una alternativa para proporcionar energía térmica a una reacción para acelerar las reacciones químicas con el consiguiente ahorro de tiempo y energía, la generación de menos subproductos, la optimización de rendimientos, la obtención de productos en un menor número de pasos, minimización de residuos y contaminación.<sup>33</sup>

Como se mencionó anteriormente el microondas como energía alterna que se encuentra después del infrarrojo en la longitud de onda de  $1 \times 10^6$  nm a  $1 \times 10^8$  nm, reduce tiempos y acelera la síntesis, optimiza rendimientos y obtención de productos en un menor número de pasos, reduciendo residuos. Estas ondas pueden

generar calentamiento en un material por vibración molecular de moléculas pequeñas como el agua.

### **1.2.2 Mecanoquímica**

Al hablar de heterociclos aromáticos, el interés surge en su aplicación y elaboración, ya que, como materia prima, su conversión requiere del uso de reactivos convencionales, como disolventes, además de que los procesos que se usan para purificarlos y obtenerlos implican gastos en energía y son agresivos con la naturaleza. Lo que se ha hecho para la síntesis de estos compuestos en particular es usar una metodología llamada mecanoquímica, que implica no usar reactores en los que se tengan que agitar los compuestos en disolventes, el cual resulta nocivo para el ambiente después de su uso. Por otro lado, la eficiencia de esta técnica permite predecir la obtención de buenos rendimientos y excelente pureza.

La mecanosíntesis o mecanoquímica es una alternativa energética, es un proceso en seco de molienda de alta energía sin el suministro de calor externo, es decir, a temperatura ambiente.<sup>34</sup> Esta técnica puede ser realizada por la síntesis directa de compuestos a partir de los polvos elementales<sup>35</sup> o por transferencia y reacciones de mezcla de los compuestos.<sup>36</sup>

La mecanoquímica como método de síntesis sobresale por su potencial de ser escalada a niveles de producción industrial, ser económica y por lo tanto tener un buen balance costo-beneficio.<sup>37</sup>

### **1.3 Infrarrojo**

Su descubrimiento se debe a W. Herschel, quien en 1800 detectó en el espectro de la radiación solar un aumento importante de temperatura en la zona situada más allá del rojo, de la que no provenía ninguna luz visible. Posteriormente, Kirchhoff, Wien y Stephan estudiaron de forma experimental sus leyes y propiedades.

La región del infrarrojo en el espectro electromagnético se encuentra en el intervalo de 750 nm a  $1 \times 10^6$  nm. El infrarrojo pertenece a la radiación no ionizante

de mayor energía que microondas que constituye una forma de calentamiento por convección, a medida que las moléculas absorben energía irradiada experimentan un cambio en sus enlaces, por consiguiente la molécula se ve excitada, lo cual provoca ruptura y formación de enlaces químicos.<sup>38</sup>

La radiación infrarroja proviene de dos fuentes una natural que es el sol o una artificial como lámparas, las más utilizadas son las de un filamento de tungsteno dispuesto en una ampolla de cristal o cuarzo que contiene gas inerte a baja presión con un reflector correspondiente para mejorar la direccionalidad.<sup>39</sup>

### **1.3.1 Aplicaciones del IR**

En los últimos años IR se ha aplicado en diferentes áreas para satisfacer necesidades y facilitar técnicas en variadas áreas de conocimiento.

Existen los mandos a distancia o tele comandos que utilizan el IR en lugar de ondas de radio ya que no interfieren con otras señales como las de la televisión.

También en la termografía por radiación IR se utilizó como herramienta en la década de los sesenta. Desde entonces, su desarrollo se encuentra en equipos que generan una imagen térmica (termograma) de un objeto o fenómeno a cierta distancia del mismo, es útil en el mantenimiento industrial,<sup>40</sup> ya que detecta zonas anormalmente húmedas en el proceso de secado del papel y también para obtener una visión térmica se usa en los controles de las fronteras, en patrullas de vigilancia contra incendios, localización de fugas.<sup>41</sup> Asimismo, se utiliza en el análisis de la estela térmica que dejan los motores de los aviones, con el fin de identificarlos. En la química de alimentos y bebidas se emplea en el control de calidad, para determinar la evolución de autenticidad de diversas bebidas alcohólicas y cervezas.<sup>42</sup> Determinación del contenido total de grasas *trans* de los aceites comestibles.<sup>43</sup>

Es utilizado en la fotografía para tomar distintos objetos en la oscuridad de una atmósfera con bruma, debido a que la luz visible es esparcida por la bruma y la radiación infrarroja no se esparce por ésta. Los astrónomos la utilizan para observar

estrellas y nebulosas que no son visibles a luz ordinaria. Se ha utilizado en la localización de depósitos minerales, satélites artificiales.

En la medicina, se utiliza el infrarrojo para el diagnóstico de enfermedades patógenas. En termoterapia, inactivan algunas sustancias tóxicas en la piel y medicina forense se utiliza para la data de la muerte.

Otra aplicación es en lo equipos de visión nocturna cuando la cantidad de luz visible es insuficiente para ver los objetos.

El más reciente uso de IR es para analizar el ambiente mediante el monitoreo de aire que contienen trazas de gases y compuestos orgánicos volátiles.<sup>44</sup>

### **1.3.2 Aplicaciones espectroscópicas**

La irradiación IR también es empleada para aplicaciones espectroscópicas. Una de las primeras formas de espectroscopía que encontró un uso extendido fue la vibracional, en especial la espectroscopía de absorción IR. Esta espectroscopía debe su nombre a la región del espectro electromagnético implicada, que se encuentra entre  $1\mu$  - 1 mm de longitud de onda.<sup>45</sup>

La espectroscopía IR puede ser utilizada en la identificación de muestras, comúnmente es el primer método para la caracterización de la estructura de compuestos orgánicos e inorgánicos mediante un equipo con lector cuando se incide irradiación IR sobre una molécula, esta se absorberá a diferentes números de onda y causará una excitación en las vibraciones de enlace. La excitación prolongada de este tipo de radiación puede ser provocada por la ruptura de enlaces.

La vibración puede ser de dos tipos tensión y flexión,<sup>46</sup> que causa el cambio de longitud de los enlaces químicos. La irradiación se absorbe a diferentes frecuencias dependiendo del tipo de enlace presente en una molécula. La radiación IR debe cumplir dos condiciones:

1.-La frecuencia de la radiación (fotón) debe ser adecuada para permitir la transición entre estados vibracionales.

2.-Una molécula solo absorbe IR cuando un momento dipolar interacciona en el campo eléctrico de la onda.

El equipo IR permite identificar las vibraciones de cada enlace presentes en los diferentes grupos funcionales, dicha vibración es representada como una señal o banda a un determinado número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Las vibraciones corresponden a una energía específica.

### **1.3.3 Ultravioleta**

La energía de ultravioleta cuya longitud de onda se encuentra entre 10 nm y 350 nm, se utiliza como fuente de energía ionizante en síntesis química.

### **1.3.4 Reacciones promovidas por IR**

#### **Reacción de Paal-Knorr.**

La reacción Paal-Knorr es un método sintético para preparar furanos, tiofenos y pirroles usando irradiación IR como modo de activación y una arcilla natural como catalizador en ausencia de disolvente.<sup>47</sup>

#### **Síntesis de ésteres de Biginelli y Hantzsch.**

Los procedimientos Biginelli (B-3MCR) y Hantzsch (H-4MCR) son protocolos comunes para la producción de dihidropirimidinonas (DHPMs) y dihidropiridinas (DHPs), también conocidos como ésteres de Biginelli y Hantzsch, respectivamente; los cuales se pueden obtener mediante la reacción entre una serie de aldehídos, acetoacetato de etilo y urea o tiourea. Ambos productos de reacción tanto DHPMs y DHPs fueron producidos utilizando IR como medio de activación de la reacción con una arcilla tipo TAFF como catalizador en condiciones libres de disolvente.<sup>48</sup>



## **Reacción de acoplamiento tipo Mannich**

La reacción de acoplamiento entre arilhidrazonas, formaldehído y una amina secundaria para las formación (Z)-(aminometil) (aril) fenilhidrazonas, empleando IR como fuente de energía y en ausencia de disolvente.<sup>49</sup>

## **Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck.**

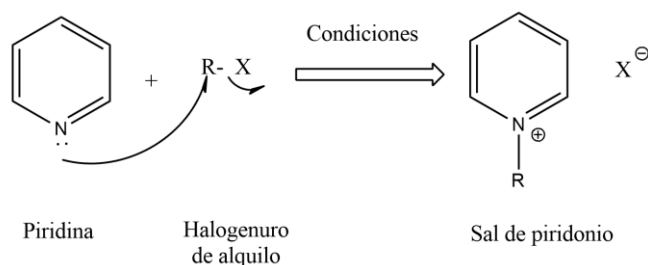
En comparación con el uso de las condiciones de reflujo, el uso de IR es una nueva alternativa para promover la activación de reacción en el acoplamiento cruzado tipo Mizoroki-Heck, usando paladaciclos como precursores catalíticos.

Los resultados más relevantes obtenidos en catálisis homogénea muestran que el uso de IR puede considerarse una alternativa excelente, económica accesible además de benigna y amigable con el ambiente, mostrando ventajas tales como, tiempos cortos de reacción y buenos rendimientos facilitando el acceso a una metodología limpia, sencilla comparable a las microondas y siendo pioneros nuestro grupo de investigación en el uso de IR para asistir reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck.<sup>50</sup>

### **1.4 Reacción de Alquilación**

En la química orgánica, se denomina alquilación a la transferencia de un grupo alquilo de una molécula a otra. El grupo alquilo puede ser transferido como un carbocatión de alquilo, un radical libre, un carbanión, un carbeno o un halogenuro. Los agentes alquilantes son ampliamente utilizados en la química ya que el grupo alquilo es probablemente el grupo más común entre las moléculas orgánicas.

Las piridinas reaccionan con haluros de alquilo, haluros de alcanilo y anhídridos para formar sales de piridonio. La reacción procede mediante el ataque nucleófilo del par libre de electrones del nitrógeno de la piridina sobre el carbono electrófilo del halogenuro de alquilo, como se representa en el siguiente esquema 1:



Esquema 1. Método de alquilación.

Como derivadas de las piridina, las quinolininas también reaccionan con los halogenuros de alquilo y forman sales de quinolonio, que para fines de este trabajo se sintetizan como precursores para la obtención de la familia de compuestos “*push-pull*”, donde se involucran 4-metilquinolina y un sustrato primario, Bromoheptano.

### 1.5 Reacciones de Condensación

En síntesis orgánica uno de los métodos principales y que tienen gran importancia son las reacciones que dan lugar a la formación de dobles enlaces carbono-carbono, ya que permiten generar moléculas estructuralmente más complejas. En algunos procesos intervienen carbaniones (carbonos con un par de electrones y carga negativa) en donde este carbono actúa como nucleófilo que interacciona con un carbono electrófilo, el cual por lo general presenta un buen grupo saliente, que es desplazado a través de un mecanismo de adición-eliminación.

Actualmente se pueden encontrar un gran número de condensaciones que parecen diferentes, pero en general se llevan a cabo mediante el ataque de un carbanión a un grupo carbonilo.

#### Condensación Aldólica

El nombre de condensación aldólica fue introducido por Wurtz,<sup>51</sup> quien preparó el β-hidroxialdehído del acetaldehído, en 1872. La reacción aldólica es una dimerización, es decir, dos moléculas del aldehído se combinan entre sí, catalizada por una base o ácido débil produciendo un compuesto carbonílico α,β-insaturado

(aldol), el cual se deshidrata generalmente, obteniéndose en el producto principal un doble enlace entre las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  al carbonilo.<sup>52</sup> El mecanismo aceptado para esta reacción involucra la adición de una molécula con carácter nucleofílico (carbanión) al grupo carbonilo (electrófilo) de otra molécula.

### **Condensación de Claisen**

La condensación de Claisen, se lleva a cabo mediante carbaniones a partir de ésteres y que al igual que las anteriores condensaciones atacan al carbono de otro compuesto carbonílico, dando a diferencia de las reacciones anteriores como producto final una molécula dicarbonílica.<sup>53</sup>

La condensación simple es entre un mismo reactivo y la cruzada es entre dos reactivos dicarbonílicos diferentes.

### **Condensación de Dieckman**

Es una reacción de ciclización comúnmente entre ésteres dicarboxílicos dentro de la misma molécula, es decir, una reacción intramolecular catalizada por una base y que generalmente produce ciclos de seis o cinco miembros.<sup>54</sup>

### **Condensación de Perkin**

La reacción de Perkin depende de la ausencia de hidrogeno  $\alpha$  en los aldehídos y el uso de un anhídrido y la sal correspondiente. En la reacción, el ion de la sal actúa como base generadora del anión enolato del anhídrido que da pie al carbanión que ataca a carbono de un carbonilo de otra molécula.<sup>55</sup>

## **1.6 Condensación de Knoevenagel**

La condensación de Knoevenagel es una síntesis orgánica clásica, descrita por Emil Knoevenagel en la década de 1890, catalizada por bases, la cual ha tenido una amplia aplicación en la química orgánica sintética.<sup>56</sup>

En la actualidad existe una demanda por nuevas metodologías para la obtención de productos bajo condiciones tolerables a grupos funcionales sensibles y que involucren manipulaciones más sencillas y eficientes.

La condensación o reacción de Knoevenagel es una reacción química de tipo aldólica catalizada por ácido o una base débil (dietilamina, piperidina, pirrolidina, etc.),<sup>57</sup> en la que se produce la adición nucleofílica sobre un carbonilo (C=O), de un aldehído aromático o cetona como sustrato de un metileno activado (ácido), situado entre dos grupos electroattractores de electrones, obteniéndose un enlace C=C.<sup>58,</sup>  
59

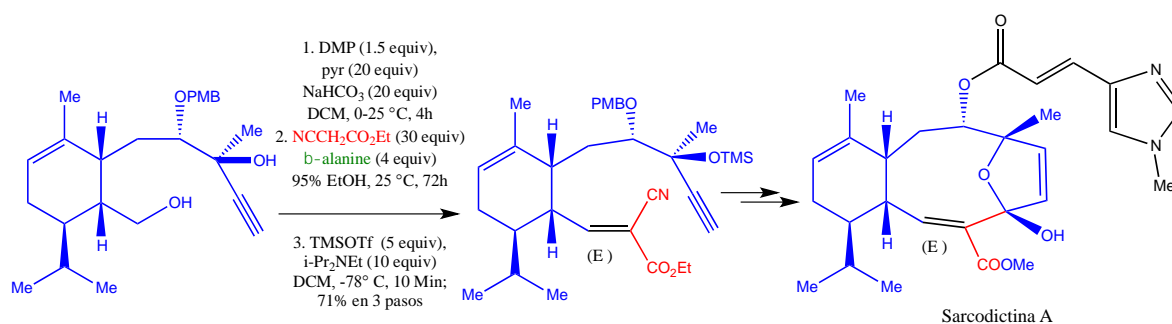
La condensación de Knoevenagel ha sido sujeto de muchas aplicaciones sintéticas desde su descubrimiento<sup>60</sup> y es catalizada por bases muy débiles o por mezclas ácido-base débil, aunque su presencia no siempre es indispensable.<sup>61</sup> Cuando son usados aldehídos, la reacción es estereoselectiva, produciendo el isómero geométrico *E*.<sup>62,63, 64</sup>

Una de las primeras conversiones de un grupo carbonilo a olefinas, decenas de años antes del método propuesto por Witting o McMurry, es la descrita por Knoevenagel.<sup>65</sup>

En 1896 Knoevenagel reportó que el benzaldehído y el acetato de etilo se condensaban a temperatura ambiente en presencia de piperidina para dar un compuesto secundario, pero cuando la reacción se realizó disminuyendo la temperatura, obtuvo como producto etilbencilidenacetoacetato.

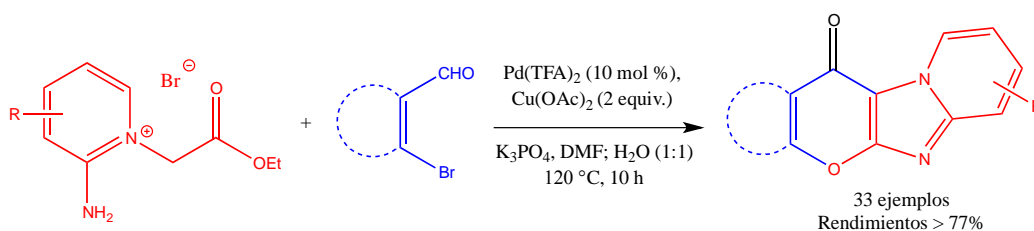
Esta reacción tan antigua, después de muchos años de haber sido reportada, sigue teniendo gran importancia y aplicación en síntesis orgánica, tal como lo demuestra el trabajo realizado por Nicolaou con la síntesis de diterpenoide de derivados marinos (sarcodictiína); mediante un núcleo tricídico, el cual está formado por un anillo de 10 miembros. Este macrociclo fue obtenido por adición intramolecular de un anión acetiluro a un aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado. El aldehído insaturado fue producto de la condensación de Knoevenagel catalizada por  $\beta$ -

alanina. El producto de la reacción de Knoevenagel fue exclusivamente (*E*)-cianoéster. (Esquema 2).<sup>66</sup>



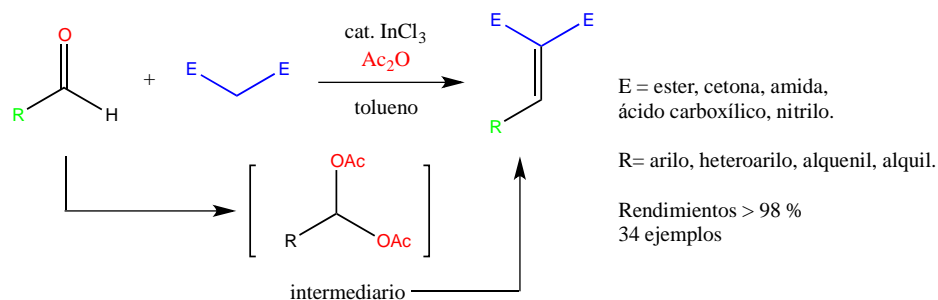
Esquema 2. Ejemplo de reacción de Knoevenagel para la síntesis del diterpenoide Sarcodictina A.

La reacción de Knoevenagel se utiliza en procesos secuenciales o TÁNDEM para la obtención de compuestos con un grado alto de funcionalización, como el caso de la síntesis de imidazopiridinas cromo-anuladas, las cuales se preparan mediante un proceso TÁNDEM de Amidación, condensación de Knoevenagel y oxidación por acoplamiento C-O, tipo Wacker catalizado por paladio (Esquema 3).<sup>67</sup>



Esquema 3. Ejemplo de reacción de Knoevenagel para la síntesis de imidazopiridinas.

En el siguiente esquema (4) se muestra una condensación de Knoevenagel entre aldehídos y compuestos con metilenos activos, catalizado por Indio (III), usando anhídrido acético como promotor de la reacción.<sup>68</sup>



Esquema 4. Ejemplo de mecanismo de reacción de un aldehído y metileno activado de la reacción de Knoevenagel.

En el área de colorantes, esta reacción se ha empleado en la obtención de diversos compuestos “push-pull” con aplicaciones en diferentes áreas. (Figura 4).

69,70,71,72

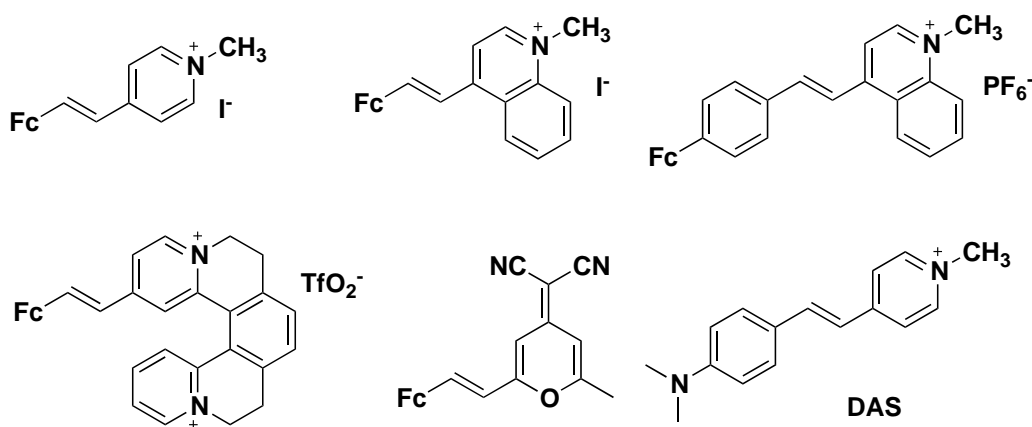
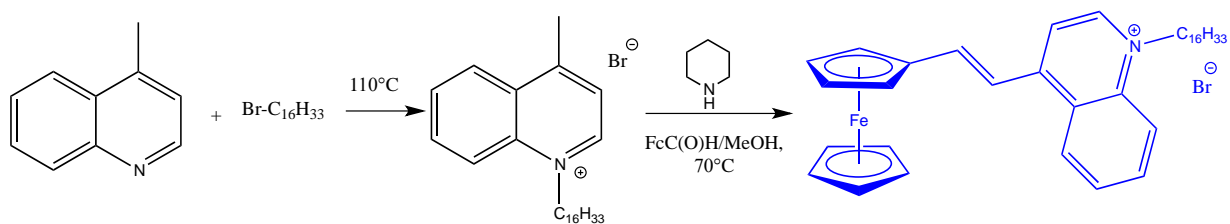


Figura 4. Compuestos “push-pull” obtenidos por reacción de Knoevenagel.

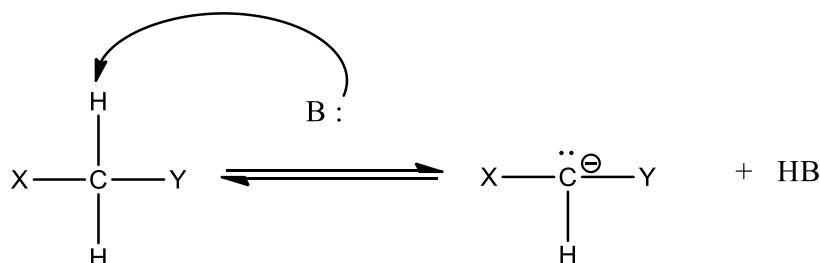


Esquema 5. Síntesis de compuesto “push-pull” con ferrocencarboxaldehído como grupo donador y halógeno con cadena de 16 carbonos.

En los esquemas siguientes se muestra el mecanismo propuesto de la reacción de Knoevenagel, el cual se lleva a cabo principalmente en tres pasos:<sup>73</sup>

- 1) Activación por ionización del compuesto metileno con la formación del nucleófilo:

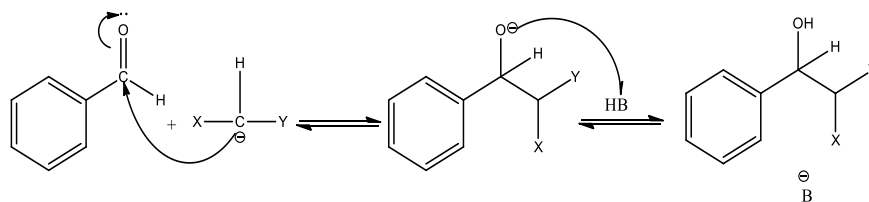
Medio básico



Esquema 6. Activación del carbanión en medio básico.

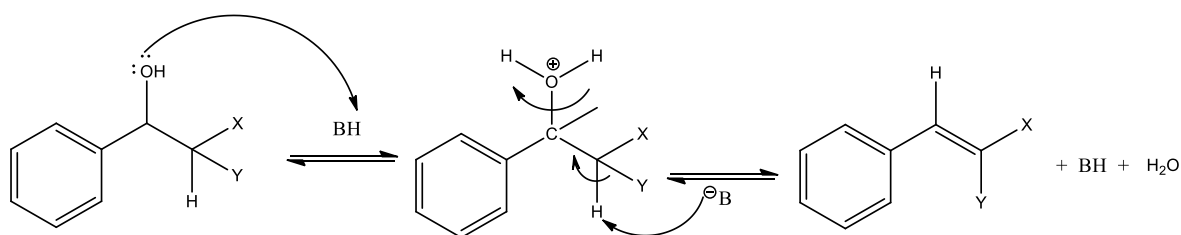
- 2) Ataque del nucleófilo (carbanión) al carbono deficiente en electrones del grupo carbonilo del aldehído aromático, formando un compuesto  $\beta$ -hidroxicarbonilo:

Medio básico



Esquema 7. Ataque nucleofílico al aldehído.

- 3) Formación del doble enlace por eliminación de agua.



Esquema 8. Etapa de eliminación en la condensación de Knoevenagel.

En los últimos años existe un creciente interés por los productos de Knoevenagel, ya que muchos de ellos presentan actividad biológica y en química es útil para sintetizar productos intermediarios, productos farmacológicos, naturales, etc.

El uso de la condensación de Knoevenagel de aminas primarias, secundarias y sus sales como catalizadores, proporciona uno de los fundamentos base para el estudio de aminocatalizadores empleados en organocatálisis.

También es muy común para la preparación de la cumarina y sus derivados, así como para la síntesis del ácido cinámico, arilidenos que son intermediarios muy interesantes por contener en su estructura un sistema aromático con doble enlace conjugado a grupos carbonilo.

Esta condensación es utilizada por la formación de intermediarios para la química fina y productos farmacológicos, pero el compuesto más conocido derivado de esta reacción es el Gas CS (clorobenzilideno malononitrilo), comúnmente llamado gas lacrimógeno.

## **1.7 Reacciones TÁNDEM**

Es la combinación de dos o más reacciones que procede en un solo paso sintético. Constituyen una de las estrategias sintéticas más poderosas que se están desarrollando para la construcción de estructuras moleculares complejas, a partir de moléculas relativamente simples y con un número mínimo de operaciones.

Esta característica las coloca como alternativa de elección en síntesis orgánica sustentable ya que no solo se disminuye la formación de residuos, sino además se reducen las cantidades de disolventes y reactivos comparadas con las síntesis convencionales en varias etapas.



## **1.8 Equipos empleados en la caracterización espectroscópica**

Los equipos descritos a continuación fueron utilizados para la caracterización de los compuestos obtenidos en este trabajo.

### **Espectroscopia de infrarrojo (IR)**

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con las muestras en estado sólido con un espectrofotómetro de marca Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio de polarización ATR. Las frecuencias de las bandas se reportan en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)**

Los espectros de resonancia magnética nuclear de los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se determinaron con un equipo Bruker 300 a una frecuencia de 300.52 MHz y 75.56 MHz, respectivamente. El disolvente empleado fue cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y todos los espectros fueron corridos a temperatura ambiente.

Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm), las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz) y se empleó como referencia interna tetrametilsilano (TMS,  $\delta=0$ ). La multiplicidad de las señales encontradas en los espectros se encuentra indicada como señal simple (s), doble (d), triple (t).

### **Espectrometría de masas (EM)**

La espectrometría de masas se realizó utilizando un espectrómetro JEOL JMS-AX505 Ha a 70 eV, presión  $10^{-5}$  mmHg a  $10^{-4}$  mmHg empleando las técnicas de impacto electrónico ( $EI^+$ ). Los valores de las señales se generan por la fragmentación de la molécula y se muestran en unidades de masa/carga ( $m/z$ ).

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido al interés creciente en la síntesis de nuevos compuestos de tipo “*push-pull*” y al uso de fuentes de calentamiento como el infrarrojo que permiten mejorar la eficiencia en una gran variedad de reacciones, disminuyendo tiempos de reacción y eliminación de subproductos no deseados, en este trabajo se desarrollará una metodología accesible y eficiente para obtener una familia de compuestos “*push-pull*” que estarán formados por diversos anillos ricos en densidad electrónica como ferroceno, pirrol y tiofeno unidos mediante un doble enlace conjugado a una molécula con características electroattractoras como el fragmento *N*-heptil-4-metilquinolonio. Estas reacciones también se realizarán empleando calentamiento térmico con el propósito de comparar ambas metodologías.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

- Desarrollar una metodología de síntesis de compuestos “*push-pull*” que en un primer paso se realice una reacción de alquilación para formar una sal de quinolonio con condiciones de calentamiento térmico e infrarrojo y como segundo paso una reacción de condensación que se lleve a cabo empleando diferentes fuentes de energía donde participe la sal de quinolonio y ferrocencarboxaldehído, 2-tiofencarboxaldehído y *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído.

### **Objetivos particulares**

- Sintetizar la sal de quinolonio a partir de 4-metilquinolina y bromoheptano mediante calentamiento térmico.
- Realizar una reacción de condensación a partir de una sal de quinolonio obtenida de la manera antes mencionada y dos aldehídos aromáticos diferentes por calentamiento térmico.
- Realizar una reacción de condensación a partir de una sal de quinolonio obtenida de la manera antes mencionada y *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído por radiación infrarrojo teniendo como variable el tiempo de reacción.
- Realizar una reacción de condensación a partir de una sal de quinolonio obtenida de la manera antes mencionada y 2-tiofencarboxaldehído por irradiación infrarroja teniendo como variable el tiempo de reacción.
- Sintetizar una sal de quinolonio a partir de 4-metilquinolina y bromoheptano mediante irradiación infrarroja.
- Realizar una reacción de condensación a partir de una sal de quinolonio obtenida por infrarrojo y ferrocencarboxaldehído
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y espectrometría de masas.

## **HIPOTESIS**

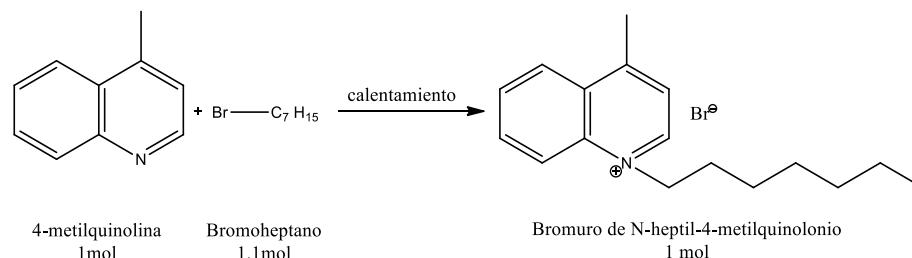
Determinar si el calentamiento por infrarrojo mejora la eficiencia de la reacción de Knoevenagel empleada en la síntesis de una familia de compuestos “*push-pull*”, en la que se utiliza como reactivos aldehídos como ferrocencarboxaldehído, 2-tiofencarboxaldehído y *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído en combinación con el bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio

# *Capítulo 2*

## *Métodos de Síntesis*

Los disolventes y reactivos utilizados se adquirieron de proveedores comerciales de marca Sigma-Aldrich® y se utilizaron directamente del frasco.

## 2.1 Síntesis de Bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio (sal de quinolonio)



Esquema 9. Reacción de alquilación de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio.

El bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio será sintetizado mediante una reacción de alquilación. Éste se obtendrá por dos métodos de calentamiento, uno térmico y otro por calentamiento infrarrojo.

### 2.1.A Método de calentamiento Térmico

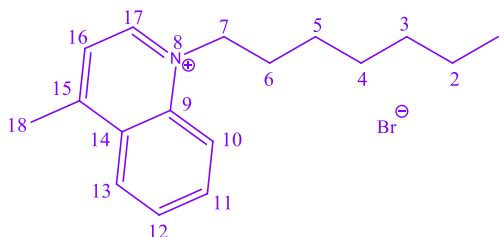


Figura 5. Estructura de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio.

Para la síntesis de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio por calentamiento térmico, en un soporte universal se coloca una parrilla de calentamiento y agitación, sobre ésta se coloca un baño de arena con un termostato. *Ilustración 1.*

En un matraz bola de 10 ml añadir 0.2 ml de 4-metilquinolina y 0.3 ml de bromoheptano junto con un agitador magnético, se coloca el matraz en el baño de arena sujetado por la boca. Conectar un refrigerante para tener reflujo sujetando al

soporte universal. Comenzar la agitación y calentar la reacción a 110°C por 180 minutos.



Ilustración 1. Baño de arena con reflujo para calentamiento térmico.

Se sintetizarán 6 lotes diferentes de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio para cada reacción de condensación en TÁNDEM por lo que no se caracterizará.

### **2.1.B Método de calentamiento por IR**

En la síntesis del bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio por irradiación infrarroja, se utiliza un sistema adaptado en el laboratorio, éste consiste en una lámpara de irradiación infrarroja. La lámpara está construida de un bote cilíndrico de metal, cerrado por un extremo y totalmente abierto por el otro, con una ranura rectangular. En el fondo del bote de forma centrada se encuentra sujeto un foco de tungsteno el cual es la fuente de irradiación infrarroja. El foco tiene un cable con clavija para poder ser conectado a una corriente externa.



Ilustración 2. Sistema de calentamiento por irradiación infrarroja.

Para iniciar la reacción por IR se coloca la parte abierta de la lámpara de forma horizontal sobre una parrilla con agitación procurando que la ranura quede hacia arriba, la parte cerrada se coloca sobre un gato hidráulico para nivelar la lámpara con la parrilla. *Ilustración 2.*

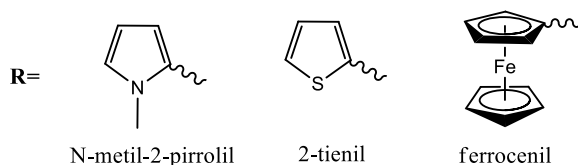
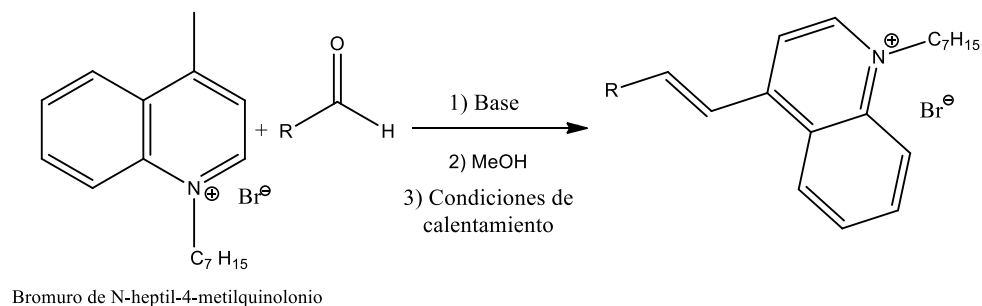
En un matraz bola de 10 ml añadir 0.2 ml de 4-metilquinolina y 0.3 ml de bromoheptano junto con un agitador magnético. El matraz se introduce en la lámpara quedando la boca por fuera y en la ranura, el matraz se centra en la circunferencia del cilindro y de la ranura rectangular, se sujeta a un soporte por la boca. Conectar un refrigerante para tener reflujo y sujetar al soporte. Se corta una hoja de papel aluminio que cubra la parte abierta de la lámpara. Conectar la lámpara a un reóstato y comenzar con la agitación.

Para iniciar el calentamiento encender el reóstato y variar el voltaje paulatinamente hasta 60 watts, al ajustar 60 watts en el reóstato se calienta por 90 minutos.



La mezcla de reacción se purifica mediante lavados de éter etílico. Esta sal se dividirá en dos lotes para reacciones de condensación diferentes.

## 2.2 Reacciones de condensación



*Esquema 10. Reacción de condensación tipo Knoevenagel para la síntesis de compuestos "push-pull".*

Las reacciones de condensación serán de tipo Knoevenagel con distintos aldehídos y se obtendrán por medios de energía diferentes, utilizando como precursor una sal de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio sintetizada de la forma antes descrita.

### 2.2.1.A Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio (Método Térmico)

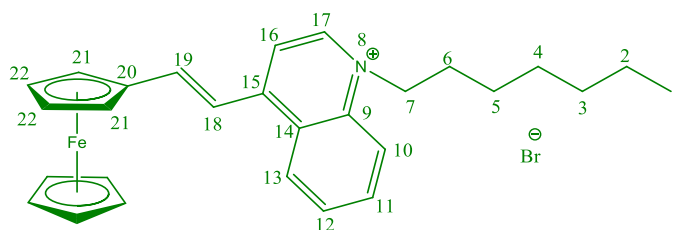


Figura 6. Estructura del Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio.

Para la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio por calentamiento térmico, se utilizará un lote de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio obtenido por calentamiento térmico.

En un soporte universal se coloca una parrilla de calentamiento y agitación, sobre ésta se coloca un baño de arena con un termostato.

En el matraz en el cual se sintetizó el bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio se añade 5 ml de MeOH, 4 gotas de piperidina (como base) y por último ferrocencarboxaldehído junto con un agitador magnético.

Se coloca el matraz en el baño de arena sujetando por la boca. Conectar un refrigerante para tener reflujo de MeOH. Comenzar la agitación y calentar la reacción a 80°C por 1080 minutos.

#### **2.2.1.B Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio (Método IR)**

Para la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio por IR se utilizará un lote de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio obtenido por calentamiento IR.

En el matraz en el cual se sintetizó el bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio se añade 5 ml de MeOH, 4 gotas de piperidina (como base) y por último ferrocencarboxaldehído junto con un agitador magnético.

El matraz se introduce en la lámpara quedando la boca por fuera y en la ranura, el matraz se centra en la circunferencia del cilindro y de la ranura rectangular, se sujeta a un soporte por la boca. Conectar un refrigerante para tener reflujo y sujetar al soporte. Se corta una hoja de papel aluminio que cubra la parte abierta de la lámpara. Conectar la lámpara a un reóstato y comenzar con la agitación.

Para iniciar el calentamiento encender el reóstato y variar el voltaje paulatinamente hasta 30 watts, al ajustar 30 watts en el reóstato se calienta por 45 minutos.

Al terminar el tiempo de cada reacción, dejar enfriar hasta temperatura ambiente y extraer la mezcla de reacción del matraz con la mínima cantidad de MeOH y evaporarlo. Enseguida hacer lavados con éter etílico.

Purificar mediante columna empacada de alúmina, añadir hexano para impregnar la columna y la mezcla de reacción se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano para añadir a la columna, se continúa añadiendo hexano para eliminar impurezas (color naranja), después añadir solo diclorometano para obtener el compuesto puro (color verde).

Por último, el compuesto se pasa por una columna de sulfato de sodio anhidro para eliminar agua, añadiendo diclorometano. Se evapora el disolvente para obtener el compuesto.

#### 2.2.2.A Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio (Método Térmico)

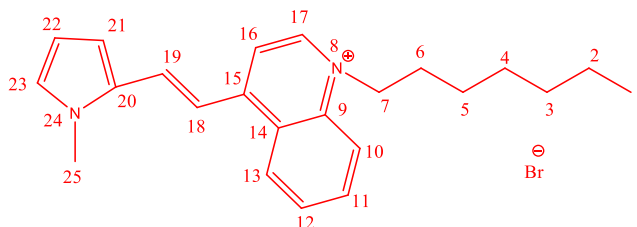


Figura 7. Estructura de Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio.

Para la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio por calentamiento térmico, se utilizará un lote de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio obtenido por calentamiento térmico.

En un soporte universal se coloca una parrilla de calentamiento y agitación, sobre ésta se coloca un baño de arena con un termostato.

En el matraz en el cual se sintetizó el bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio se añade 5 ml de MeOH, 4 gotas de piperidina (como base) y por último *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído junto con un agitador magnético.

Se coloca el matraz en el baño de arena sujetando por la boca. Conectar un refrigerante para tener reflujo de MeOH. Comenzar la agitación y calentar la reacción a 80°C por 1080 minutos.

#### **2.2.2.B Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio (Método IR)**

Para la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio por calentamiento IR, se utilizarán dos lotes de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio obtenidos por calentamiento térmico. Se sintetizarán dos condensaciones con diferentes tiempos de reacción.

En el matraz en el cual se sintetizó el bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio, añadir 5 ml de MeOH, 4 gotas de piperidina (como base) y por último *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído junto con un agitador magnético.

El matraz se introduce en la lámpara quedando la boca por fuera y en la ranura, el matraz se centra en la circunferencia del cilindro y de la ranura rectangular, se sujeta a un soporte por la boca. Conectar un refrigerante para tener reflujo y sujetar al soporte. Se corta una hoja de papel aluminio que cubra la parte abierta de la lámpara. Conectar la lámpara a un reóstato y comenzar con la agitación.

Para iniciar el calentamiento encender el reóstato y variar el voltaje paulatinamente hasta 30 watts, al ajustar 30 watts en el reóstato se calienta por 45 minutos y la otra por 120 minutos

Al terminar el tiempo de cada reacción, dejar enfriar hasta temperatura ambiente y extraer la mezcla de reacción del matraz con la mínima cantidad de MeOH y evaporarlo. Enseguida hacer lavados con éter etílico.

Purificar mediante columna empacada de alúmina, añadir hexano para impregnar la columna y la mezcla de reacción se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano para añadir a la columna, se continúa añadiendo hexano para

eliminar impurezas (color naranja), después añadir solo diclorometano para obtener el compuesto puro (color rojo).

Por último, el compuesto se pasa por una columna de sulfato de sodio anhidro para eliminar agua, añadiendo diclorometano. Se evapora el disolvente para obtener el compuesto.

Purificar mediante columna empacada de alúmina, añadir hexano para impregnar la columna, la mezcla de reacción se disuelve en la mínima cantidad de Metanol para añadir a la columna, se continua con añadiendo hexano para eliminar impurezas, después añadir acetato de etilo. Se añade acetona y penetra el compuesto en la columna.

Se añade un sistema 9:1 Acetona/MeOH para lograr que el compuesto penetre en la columna, de este modo separar impurezas (color morada), después añadir un sistema 85:15 Acetona/MeOH para comenzar a bajar el compuesto (color rojo translúcido).

Enseguida evaporar, después en un vaso de precipitado con un poco de sulfato de sodio se disuelve el compuesto con la mínima cantidad de acetona, se extrae el compuesto a través de un algodón y una pipeta Pasteur hacia otro matraz para ser evaporada nuevamente, se repite éste procedimiento de extracción para eliminar agua y rastros de alúmina.

### 2.2.3.B Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2-(tien-2-il)-vinil) quinolonio (Método IR)

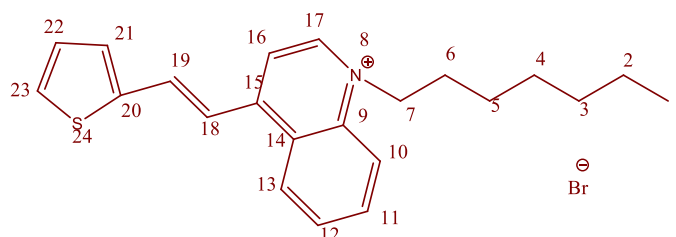


Figura 8. Estructura de Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2-(tien-2-il)-vinil) quinolonio.

Para la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2-(tien-2-il)-vinil) quinolonio por calentamiento IR, se utilizarán dos lotes de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio obtenidos por calentamiento térmico. Teniendo como variable la relación molar que será 1:2 y 1:1 mol.

En el matraz en el cual se sintetizó el bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio, añadir 5 ml de MeOH, 4 gotas de piperidina (como base) y por último 2 mol de 2-tiofencarboxaldehído junto con un agitador magnético.

El matraz se introduce en la lámpara quedando la boca por fuera y en la ranura, el matraz se centra en la circunferencia del cilindro y de la ranura rectangular, se sujeta a un soporte por la boca. Conectar un refrigerante para tener reflujo y sujetar al soporte. Se corta una hoja de papel aluminio que cubra la parte abierta de la lámpara. Conectar la lámpara a un reóstato y comenzar con la agitación.

Para iniciar el calentamiento encender el reóstato y variar el voltaje paulatinamente hasta 30 watts, al ajustar 30 watts en el reóstato se calienta por 120 minutos.

En un mortero añadir el bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio, sin disolvente, 5 gotas de piperidina (como base) y por último 2-tiofencarboxaldehído y mover por una hora.

### **2.2.3.C Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2-(tien-2-il)-vinil) quinolonio (Mecanoquímica)**

Para la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2-(tien-2-il)-vinil) quinolonio por mecanoquímica, se utilizará un lote de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio obtenido por calentamiento IR. La variable será el suministro de energía la relación molar será de 1:1

En un mortero añadir bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio, sin disolvente, 5 gotas de piperidina (como base) y por último 2-tiofencarboxaldehído y mover por una hora.

Para el caso de las reacciones sintetizadas por IR, al terminar el tiempo de reacción, dejar enfriar a temperatura ambiente y extraer la mezcla de reacción con MeOH para evaporar. Después hacer lavados de éter etílico.

Purificar mediante placa preparativa con sistema de elución 8:2 AcOEt/MeOH.

Revelar la placa en lámpara UV, el producto de interés es color amarillo fluorescente, el cual se separa de la placa y se coloca en un matraz. Añadir acetona para extraer el compuesto de la sílice y se pasa por una columna con alúmina para retener los restos de sílice.

Enseguida evaporar, después en un vaso de precipitado con un poco de sulfato de sodio se disuelve el compuesto con la mínima cantidad de acetona, se extrae el compuesto a través de un algodón y una pipeta Pasteur hacia otro matraz para ser evaporada nuevamente, se repite éste procedimiento de extracción para eliminar agua y rastros de sílice.

# *Capítulo 3*

## *Resultados y Discusiones*



En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos de las síntesis realizadas por las metodologías y condiciones de reacción anteriormente descritos.

### 3.1 Bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio

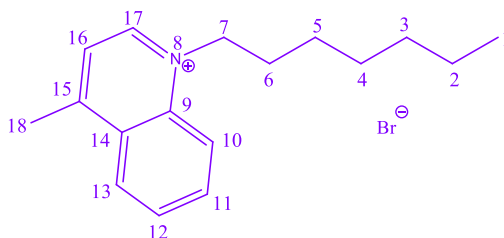


Figura 9. Estructura de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio.

Formula molecular: C<sub>17</sub> H<sub>24</sub> N Br

Masa molecular: 322 g/mol

Apariencia física: sólido morado claro

Solubilidad: Diclorometano

#### 3.1.A Método de calentamiento Térmico

La síntesis del bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio se llevó a cabo por calentamiento térmico mediante una reacción de alquilación entre 4-metilquinolina y bromoheptano con relación molar 1:1.1 mol, a reflujo en un baño de arena a 110°C por 180 min.

Se sintetizaron 6 lotes diferentes de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio, cada lote se utilizó para una condensación variando condiciones de reacción. Estas sales no se caracterizaron, ya que fueron reacciones en TÁNDEM, es decir, al término de la reacción de alquilación se continuó con la reacción de condensación en el mismo matraz de la mezcla de reacción.

#### 3.1.B Método de calentamiento por IR

La síntesis de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio se llevó a cabo por calentamiento IR mediante una reacción de alquilación entre 4-metilquinolina y

bromoheptano con relación molar 1:1.1 mol, a reflujo con la lámpara de irradiación infrarroja a 60 watts por 90 min.

El bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio fue purificado mediante lavados de éter etílico. Se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja y RMN <sup>1</sup>H. El bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio se dividió en dos lotes para dos condensaciones diferentes variando condiciones de reacción

En la Tabla 1 se muestra la comparación de resultados de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio por diferentes medios de calentamiento:

Tabla 1 .Resultados de Reacción para bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio.

Experimento	Tipo de Calentamiento	Condiciones	Tiempo [min]	%R
1	Calentamiento térmico	Reflujo 110 °C	180	TÁNDEM
2	IR	60 watts	90	79

### 3.1.1 Caracterización espectroscópica del bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio

#### Espectroscopia IR

El espectro de IR muestra información sobre vibraciones de enlace, para cada tipo de enlace dentro de los grupos funcionales en una molécula, en este espectro se observa una banda con intensidad y valor determinado.

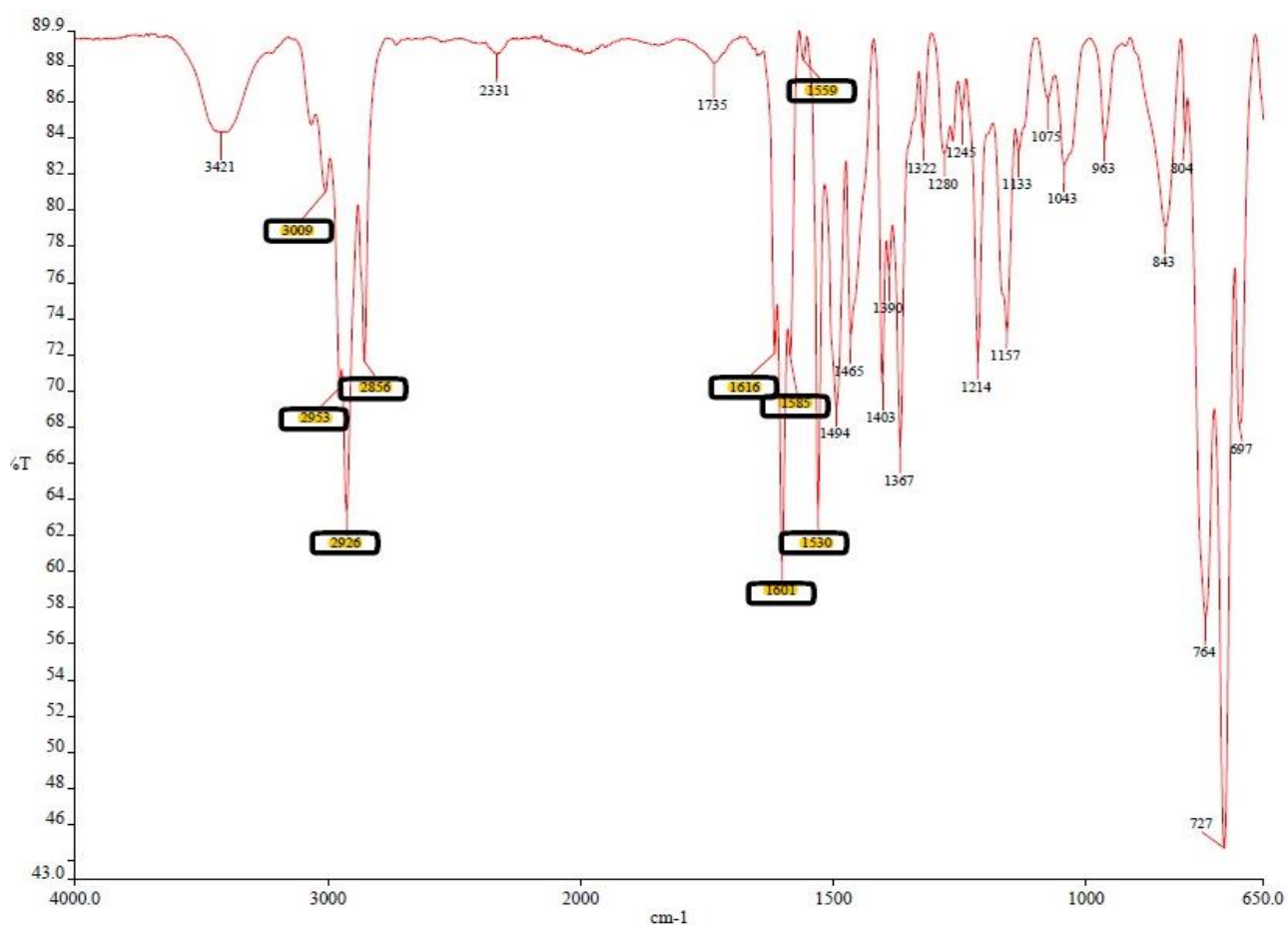


Figura 10. Espectro IR de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio.

**IR (ATR)  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ :** 3009, 2953, 2926 y 2856 (C-H); 1616, 1585 (C=N<sup>+</sup>); 1601, 1559, 1530, 1495 y 1494 (C=C).

En el espectro de IR se pudieron asignar los valores de los enlaces C-H (3000-2856  $\text{cm}^{-1}$ ), que corresponden a los enlaces sencillos formados en la cadena

alifática; los enlaces C=N (1616 y 1585) corresponden a los enlaces dobles carbono nitrógeno; los enlaces C=C (1602-1494) corresponden a los enlaces carbono-carbono del anillo de benceno dentro de las quinolina.

### Espectroscopia RMN

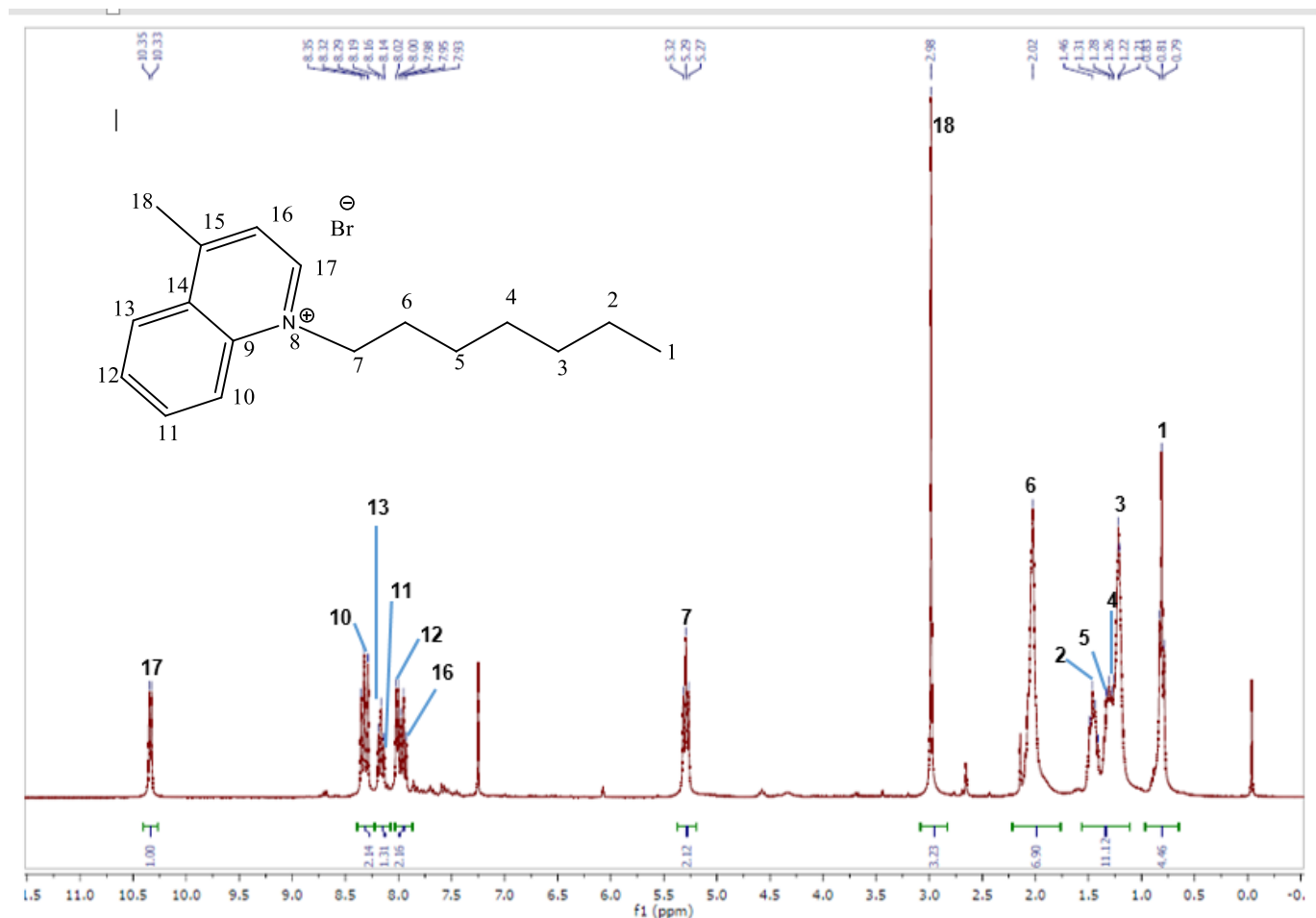


Figura 11. Espectro RMN  $H^1$  de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio.

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$  300MHz): 0.81 (t, 3H,  $H^1$ ); 1.21 (m, 2H,  $H^3$ ); 1.26 (m, 2H,  $H^4$ ); 1.31 (m, 2H,  $H^5$ ); 1.46 (m, 2H,  $H^2$ ); 2.02 (m, 2H,  $H^6$ ); 5.29 (t, 2H,  $H^7$ ); 2.98 (d, 1H,  $H^{18}$ ); 7.93 (t, 3H,  $H^{16}$ ); 8.02 (t, 1H,  $H^{11}$ ); 7.98 (s, 2H,  $H^{12}$ ); 8.19 (d, 1H,  $H^{13}$ ); 8.32 (d, 1H,  $H^{10}$ ); 10.35 (d, 1H,  $H^{17}$ ).

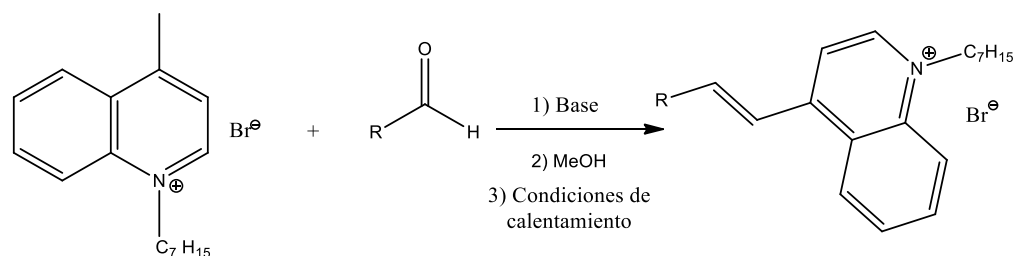
En el compuesto, las señales que corresponden a los protones de la cadena alifática se encuentran a campo alto entre 0.79-5.29 ppm, los protones de los anillos presentes en la quinolina se encuentran en campo bajo entre 7.93-8.29 ppm que se muestra más desplazado por la fuerza de atracción que ejerce el nitrógeno de la quinolina y en el espectro se muestra como un doblete con un valor de 10.33 ppm.

La señal  $^{18}\text{H}$  es un singulete con un desplazamiento de 2.98 ppm que representa un metilo del quinolina.

### 3.2 Compuestos “*push-pull*”

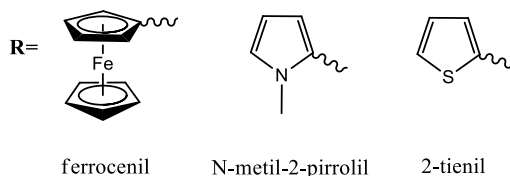
Los compuestos “*push-pull*” se obtuvieron utilizando 3 diferentes aldehídos aromáticos: ferrocencarboxaldehído, *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído y 2-tiofencarboxaldehído, mediante una reacción de condensación tipo Knoevenagel, las cuales se llevaron a cabo con distintas condiciones de reacción, estas fueron variables como el tipo de calentamiento térmico e IR, el tiempo de reacción o la relación molar.

La reacción de Knoevenagel se utilizó para la obtención de compuestos con sistema “*push-pull*” por la formación de un enlace C=C característico a partir de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio y una familia de aldehídos aromáticos para la síntesis de este tipo de compuestos como se muestra en el esquema 11.



Bromuro de N-heptil-4-metilquinolonio

compuesto "push-pull"



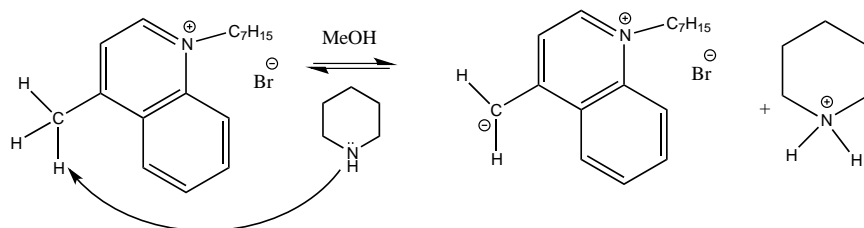
ferrocenil

N-metil-2-pirrolil

2-tienil

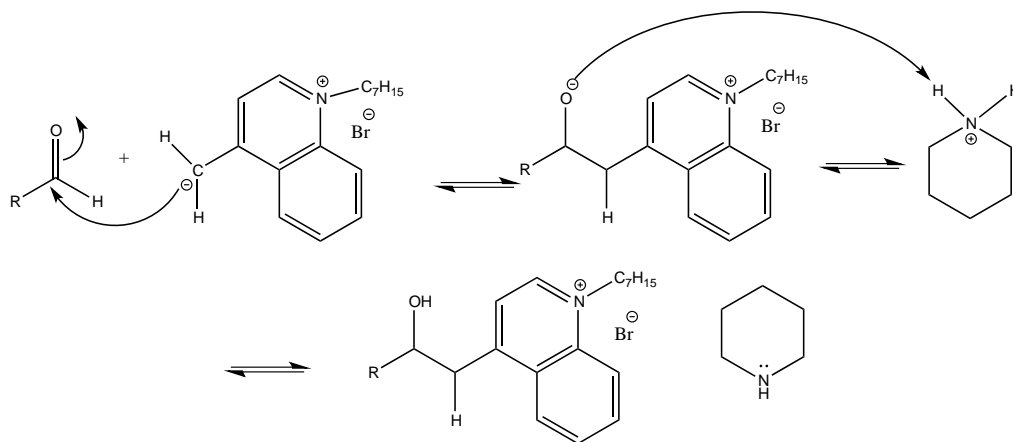
Esquema 11. Síntesis de compuestos tipo "push-pull".

Tomando como base la reacción de Knoevenagel, se considera el mecanismo de reacción que se muestra en el siguiente esquema. La reacción comienza con un ataque nucleofílico por parte de la base suave (piperidina) al hidrógeno más ácido del metilo del bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio generando la formación de un carbanión y la sal de amonio correspondiente.



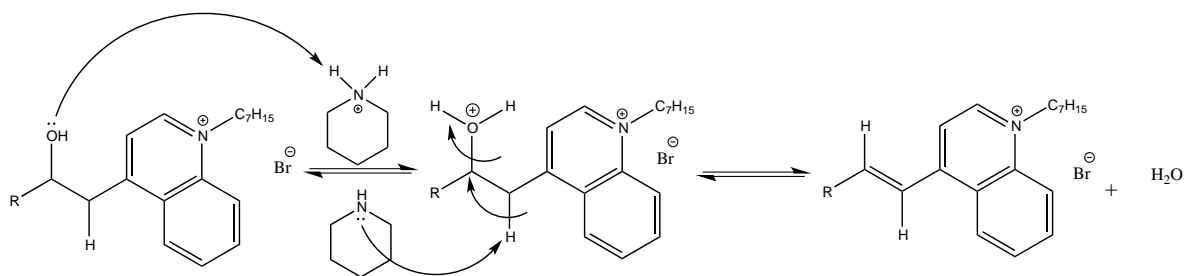
Esquema 12. Ataque nucleofílico de la piperidina a metilo activado.

El carbanión del bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio ahora es un nucleófilo que ataca carbono del carbonilo del aldehído aromático formando un grupo funcional OH



Esquema 13. Ataque del carbanión al carbonilo del aldehído.

El grupo OH y el protón reaccionan formando agua y un enlace doble carbono-carbono, obteniendo el compuesto “*push-pull*”.



Esquema 14. Formación de doble enlace carbono-carbono.

### 3.2.1 Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio

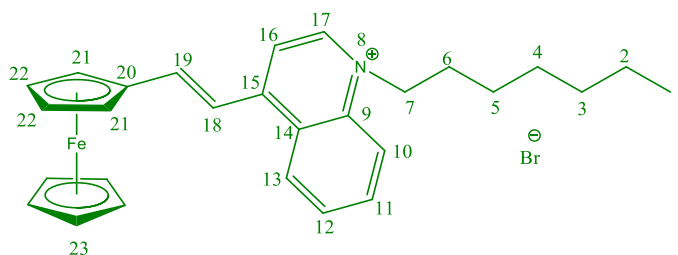


Figura 12. Estructura de Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio.

Formula molecular: C<sub>28</sub> H<sub>32</sub> N Fe Br

Masa molecular: 518 g/mol

Apariencia física: sólido verde oscuro

Solubilidad: Diclorometano

**IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>: 3074 (Csp<sup>2</sup>-H); 2924 y 2854 (Csp<sup>3</sup>-H); 1614, 1581, 1557 y 1533 (C=C).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> 300MHz): 0.77 (t, 3H, H1); 1.18 (m, 2H, H3); 1.24 (m, 2H, H4); 1.36 (m, 2H, H5); 1.40 (m, 2H, H2); 1.96 (m, 2H, H6); 4.16 (s, 1H, H23); 4.58 (s, 2H, H21); 4.73 (s, 2H, H22); 4.96 (t, 2H, H7); 7.37 (d, 1H, *J*= 15Hz, H18); 7.78 (t, 1H, H11); 7.85 (d, 1H, *J*= 15Hz, H19); 8.09 (s, 2H, H12, H16); 8.21 (d, 1H, H13); 8.53 (d, 1H, H10); 9.96 (d, 1H, H17).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub> 75 MHz) : 14.1 (C1); 22.5 (C2); 26.5 (C5); 28.8 (C4); 29.9 (C6); 31.5 (C3); 57.1 (C7); 69.53 (C22); 70.28 (C23); 72.7 (C21); 80.1 (C20); 115 (C18); 115.5 (10); 118.1 (C12); 126.2 (C14); 126.4(C16); 128.9 (C13); 134.9 (C11); 137.9 (C9); 146.9 (19); 147.8 (C17); 152.3 (C15).

**E.M:** (FAB+) *m/z* (%): 438 (100) [M<sup>+</sup>]; 339 (23) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub> H<sub>15</sub>].

### 3.2.1.A Método de calentamiento Térmico

La síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio se llevó a cabo por calentamiento térmico mediante una reacción de condensación tipo Knoevenagel entre un lote de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio por calentamiento térmico y ferrocencarboxaldehído con relación molar 1:1.1 mol, a reflujo en un baño de arena a 110°C por 1080 min. Esta reacción se llevó a cabo en TÁNDEM

### 3.2.1.B Método de calentamiento por IR

La síntesis de bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio se llevó a cabo por calentamiento IR mediante una reacción de tipo Knoevenagel entre



el bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio sintetizado por IR y ferrocencarboxaldehído con relación molar 1:1.1 mol, a reflujo con la lámpara de irradiación infrarroja a 30 watts por 45 min.

Ambos compuestos se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y E.M.

En la tabla 2 se muestra la comparación de resultados obtenidos en la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio por diferentes medios de calentamiento:

Tabla 2. Resultados de Reacción para el bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio

Experimento	Tipo de Calentamiento	Condiciones	Tiempo [min]	%R
1	Térmico	Reflujo 80°C	1440	38
2	IR	30 watts	45	83

Obtenidos los resultados anteriores se demuestra que es más eficiente el calentamiento por IR al incrementar el rendimiento y abatir el tiempo de reacción.

### 3.2.2 Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio

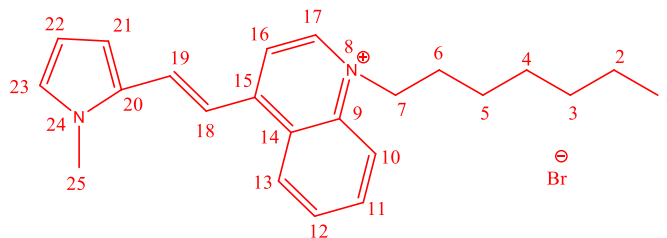


Figura 13. Estructura de bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio.

Formula molecular: C<sub>28</sub> H<sub>32</sub> N<sub>2</sub> Br

Masa molecular: 413 g/mol

Apariencia física: sólido rojo brillante

Solubilidad: Acetona-MeOH

**IR** (ATR)  $\nu$  max, cm<sup>-1</sup>: 3092 y 3009 (Csp<sup>2</sup>-H); 2922 y 2853 (Csp<sup>3</sup>-H); 1614, 1580, 1560 y 1523 (C=C).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> 300MHz): 0.85 (t, 3H, H<sub>1</sub>); 1.26 (m, 2H, H<sub>2</sub>); 1.27 (m, 2H, H<sub>3</sub>); 1.31 (m, 2H, H<sub>4</sub>); 1.33 (m, 2H, H<sub>5</sub>); 1.47 (m, 2H, H<sub>6</sub>); 3.93 (s, 3H, H<sub>25</sub>); 4.97 (t, 2H, H<sub>7</sub>); 6.28 (t, 1H, H<sub>22</sub>); 6.9 (d, 1H, H<sub>21</sub>); 7.04 (d, 1H, H<sub>23</sub>); 7.52 (d, 1H, *J*=15Hz, H<sub>18</sub>); 7.85 (d, 1H, H<sub>16</sub>); 7.86 (d, 1H, H<sub>12</sub>); 8.04 (t, 1H, H<sub>11</sub>); 8.13 (d, 1H, *J*=15Hz, H<sub>19</sub>); 8.52 (d, 1H, H<sub>13</sub>); 8.74 (d, 1H, H<sub>10</sub>); 9.65 (d, 1H, H<sub>17</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub> 75 MHz) : 14 (C<sub>1</sub>); 22.5 (C<sub>2</sub>); 28.8 (C<sub>5</sub>); 29.9 (C<sub>4</sub>); 31.5 (C<sub>6</sub>); 35.2 (C<sub>3</sub>); 44.3 (C<sub>25</sub>); 59.6 (C<sub>7</sub>); 111 (C<sub>22</sub>); 112.9 (C<sub>21</sub>); 113.9 (C<sub>10</sub>); 115.8 (C<sub>22</sub>); 117.9 (C<sub>13</sub>); 126.1 (C<sub>23</sub>); 126.4 (C<sub>14</sub>); 128.3 (C<sub>16</sub>); 129.7 (C<sub>18</sub>); 131.2 (C<sub>20</sub>); 132.3 (C<sub>19</sub>); 134.3 (C<sub>11</sub>); 137.8 (C<sub>9</sub>); 147 (C<sub>17</sub>); 153.2 (C<sub>15</sub>).

**E.M:** (DART+) *m/z* (%): 333 (8) [M<sup>+</sup>]; 235 (30) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub> H<sub>15</sub>]; 242 (20) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub> H<sub>7</sub> N]

### 3.2.2.A Método de calentamiento Térmico

La síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio se llevó a cabo por calentamiento térmico mediante una reacción de condensación tipo Knoevenagel entre un lote de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio y *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído con relación molar 1:1.1 mol, a reflujo en un baño de arena a 110°C por 1080 min. Esta reacción se llevó en condiciones TÁNDEM.

### 3.2.2.B Método de calentamiento por IR

Se llevaron a cabo dos síntesis para el bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio por calentamiento IR mediante una reacción de tipo Knoevenagel, cada una se llevó a cabo con un lote distinto de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio por calentamiento térmico y *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído con relación molar 1:1.1 mol, a reflujo con la lámpara de irradiación infrarroja a 30 watts, una reacción por 45 minutos y otra por 120 minutos. Cada reacción se llevó en TÁNDEM, es decir, se continuó con la reacción de condensación al terminar la reacción de alquilación, si purificar.

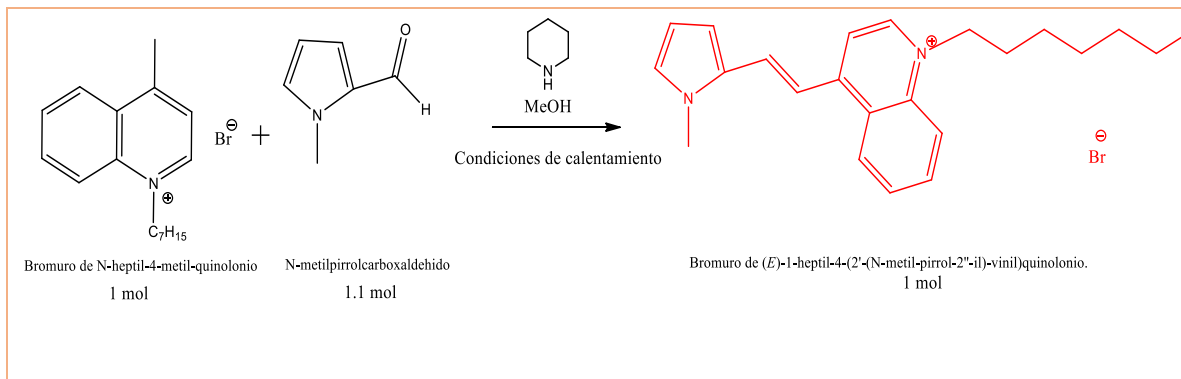
Asimismo, se llevó a cabo a la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio por calentamiento térmico mediante una reacción de tipo Knoevenagel, se utilizó un lote de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio sintetizado por calentamiento térmico y *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído con relación molar 1:1.1 mol, a reflujo en un baño de arena por 1080 min.

Cada reacción se llevó en TÁNDEM, es decir, se continuo con la reacción de condensación al terminar la reacción de alquilación, si purificar.

Los compuestos se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y E.M.

En la tabla 3 se muestra la comparación de resultados de las reacciones:

Tabla 3. Resultados obtenidos en la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metilpirrol-2''-il)-vinil) quinolonio.



Experimento	Tipo de Calentamiento	Condiciones	Tiempo [min]	%R
1	IR	30 watts	45	21
2	IR	30 watts	120	48
3	Térmico	Reflujo	1080	80

Tomando en cuenta el tiempo de reacción y la eficiencia que proporcionó el calentamiento por IR en el compuesto con ferrocencarboxaldehído, se sintetizó el compuesto con *N*-metil-2-pirrolcarboxaldehído.

En la Tabla 3 se observa que este compuesto en las mismas condiciones de reacción por calentamiento térmico se obtiene un rendimiento similar al del compuesto con ferrocencarboxaldehído, pero en calentamiento infrarrojo con las mismas condiciones de reacción se obtiene un menor rendimiento, por este motivo se cambió el tiempo de reacción a 120 minutos y se logró obtener 48% de rendimiento. La reacción bajo estas condiciones genera muchos subproductos posiblemente debidos a la sensibilidad del producto a la irradiación infrarroja, pues cuando este compuesto se obtiene mediante calentamiento convencional, el rendimiento es mayor aunque es necesario mantener las condiciones de reflujo por 1080 minutos.

### 3.2.3 Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(tien-2''-il)-vinil) quinolonio

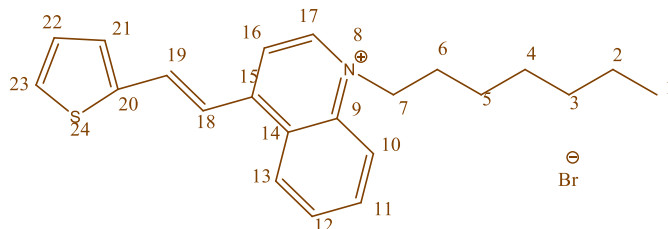


Figura 14. Estructura de bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(tien-2''-il)-vinil) quinolonio.

Formula molecular: C<sub>22</sub> H<sub>26</sub> N S Br

Masa molecular: 416 g/mol

Apariencia física: sólido amarillo muy oscuro

Solubilidad: Acetona

IR (ATR)  $\nu$  max, cm<sup>-1</sup>: 3070 y 3020 (Csp<sup>2</sup>-H); 2924 y 2854 (Csp<sup>3</sup>-H); 1613, 1586, 1563 y 1532 (C=C).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> 300MHz): 0.85 (t, 3H, H1); 1.26 (m, 2H, H2) ; 1.27 (m, 2H, H3); 1.35 (m, 2H, H4); 1.50 (m, 2H, H5); 2.07 (m, 2H, H6); 5.19 (t, 2H, H7); 7,16 (t, 1H, H21); 7.52 (t, 1H, H22); 7.6 (d, 1H, , J=15Hz, H18); 7.95 (d, 1H, H23); 8.13 (t, 1H, H11); 8.15 (t, 1H, H12); 8.15 (t, 1H, H16); 8.2 (d, 1H, J=15Hz H19); 8.47 (d, 1H, H13); 8.53 (d, 1H, H10); 10.27 (d, 1H, H17).

**RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub> 75MHz): 14.1 (C1); 22.5 (C2); 26.5 (C5); 28.8 (C4); 30.1 (C6); 31.5 (C3); 57.4 (C7); 117.2 (10); 117.3 (C14); 118.4 (C12); 126.1 (C16); 126.8 (C13); 128.9 (C22); 129.1 (C21); 130.2 (C23); 133.8 (C18); 134.9 (C11); 136.7 (19); 137.8 (C9); 140.7 (C20); 149.7 (C17); 152.5 (C15).

**E.M:**(DART+) m/z (%): 336 (33) [M<sup>+</sup>]; 238 (65) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub> H<sub>15</sub>]; 242 (53) [M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub> H<sub>3</sub> S].

### 3.2.3.B Método de calentamiento por IR

Se llevaron a cabo dos síntesis para la obtención del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(tien-2''-il)-vinil) quinolonio por calentamiento IR mediante una reacción de tipo Knoevenagel, cada una se llevó a cabo con un lote distinto de bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio por calentamiento térmico y 2-tiofencarboxaldehído con diferentes relaciones molares, en una fue de 1:2 mol y otra 1:1 mol a reflujo con la lámpara de irradiación infrarroja a 30 watts, por 120 minutos.

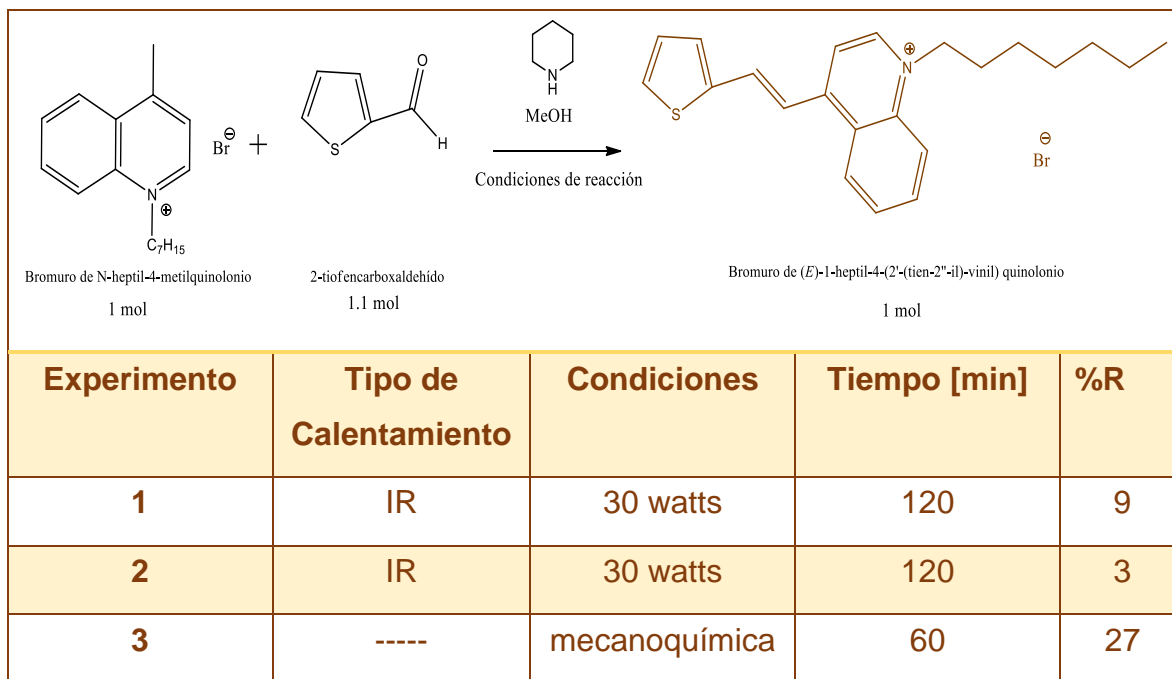
Cada reacción se llevó en condiciones TÁNDEM, es decir, se continuó con la reacción de condensación al terminar la reacción de alquilación, sin realizar la purificación de este intermediario.

### 3.2.3.C Mecanoquímica

La síntesis de bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(tien-2''-il)-vinil) quinolonio se llevó a cabo por mecanoquímica, en condiciones Neat, en un mortero. Se utilizó bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio sintetizado por calentamiento IR y 2-tiofencarboxaldehído por 60 minutos

El compuesto se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y E.M. En la tabla 4 se muestra la comparación de resultados de las reacciones:

Tabla 4. Resultados obtenidos en la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(tien-2''-il)-vinil) quinolonio.



Para la reacción de condensación con 2-tiofencarboxaldehído por calentamiento IR se decidió aumentar el tiempo de reacción a 120 minutos para dos lotes, pero se tuvo como variable la relación molar, estas fueron de 1:2 mol y 1:1 mol.

Con este aldehído se obtuvieron bajos rendimientos, el aldehído es más sensible a la irradiación IR. En un esfuerzo por mejorar los rendimientos de esta reacción y considerando que el aldehído empleado es sensible a la radiación IR, se llevó a cabo esta reacción por mecanoquímica, lográndose obtener un mayor rendimiento, en un menor tiempo de reacción (Tabla 4) pero aun así, los rendimientos no mejoraron de manera importante.

### 3.3 Caracterización de compuestos “push-pull”

Una vez obtenidos los compuestos “push-pull”, se llevó a cabo su caracterización mediante diversas técnicas espectroscópicas, a manera de ejemplo se incluye el espectro IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y Masas del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio.

#### Espectroscopia IR

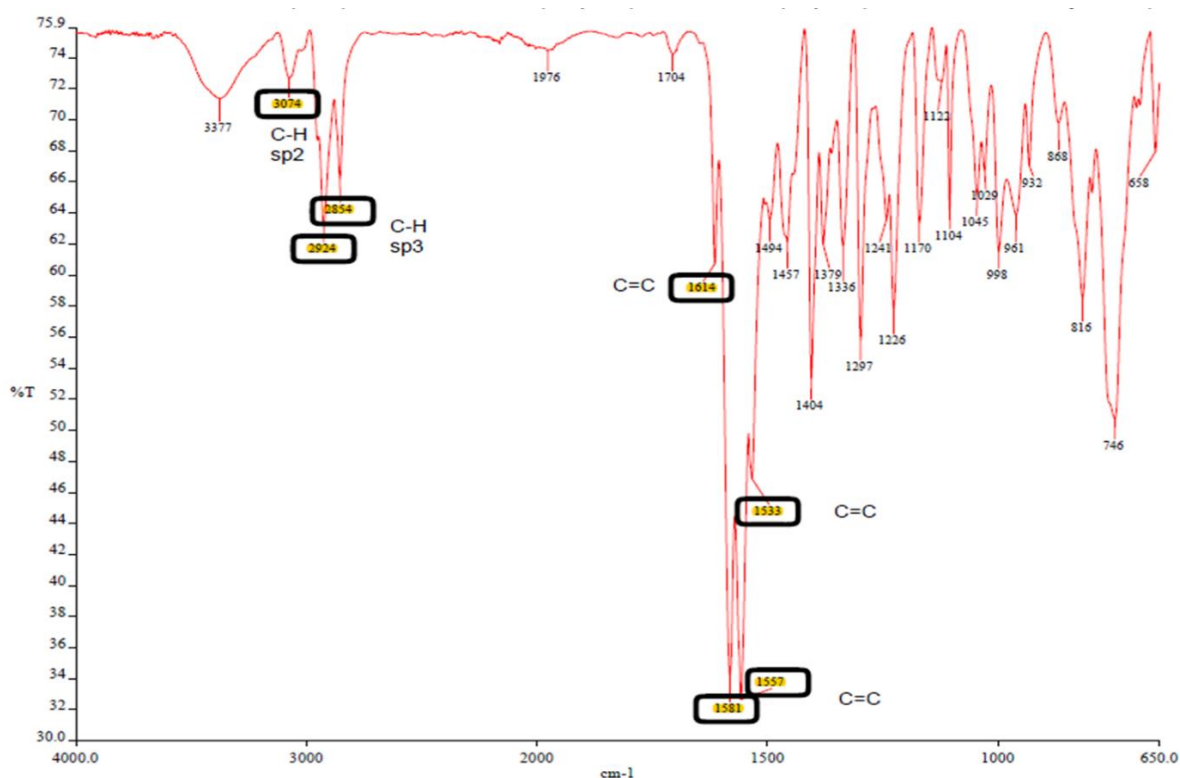


Figura 15. Espectro IR del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio.

Los espectros de absorción en IR de los compuestos “push-pull”, muestran bandas en tres diferentes regiones. La primera región que abarca un intervalo de  $3009\text{-}3092\text{ cm}^{-1}$ , se observan bandas de intensidad baja de la vibración de  $\nu$  ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ) que corresponden a los anillos aromáticos, la segunda región con un intervalo de  $2854\text{-}2924\text{ cm}^{-1}$ , presentan bandas de intensidad media de la vibración de  $\nu$  ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ) que corresponden a la cadena alifática, en la última región se observan bandas de intensidad alta de la vibración de  $\nu$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) que corresponden a los dobles enlaces



de la molécula. En la siguiente tabla, se incluye el resumen de las señales más importantes identificada por esta técnica para los compuestos (Tabla 5).

Tabla 5. Resumen espectroscópico de IR de los compuestos "push-pull".

Compuesto	$\nu$ Csp <sup>2</sup> -H		$\nu$ Csp <sup>3</sup> -H		$\nu$ C=C			
<b>2</b>	3074	----	2924	2854	1614	1581	1557	1533
<b>3</b>	3092	3009	2922	2853	1614	1580	1560	1523
<b>4</b>	3070	3020	2924	2854	1613	1586	1563	1532

### Espectroscopia RMN <sup>1</sup>H

De igual manera, se llevó a cabo la caracterización mediante RMN <sup>1</sup>H, a manera de ejemplo se incluye el espectro del bromuro (*E*)-*N*-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio.

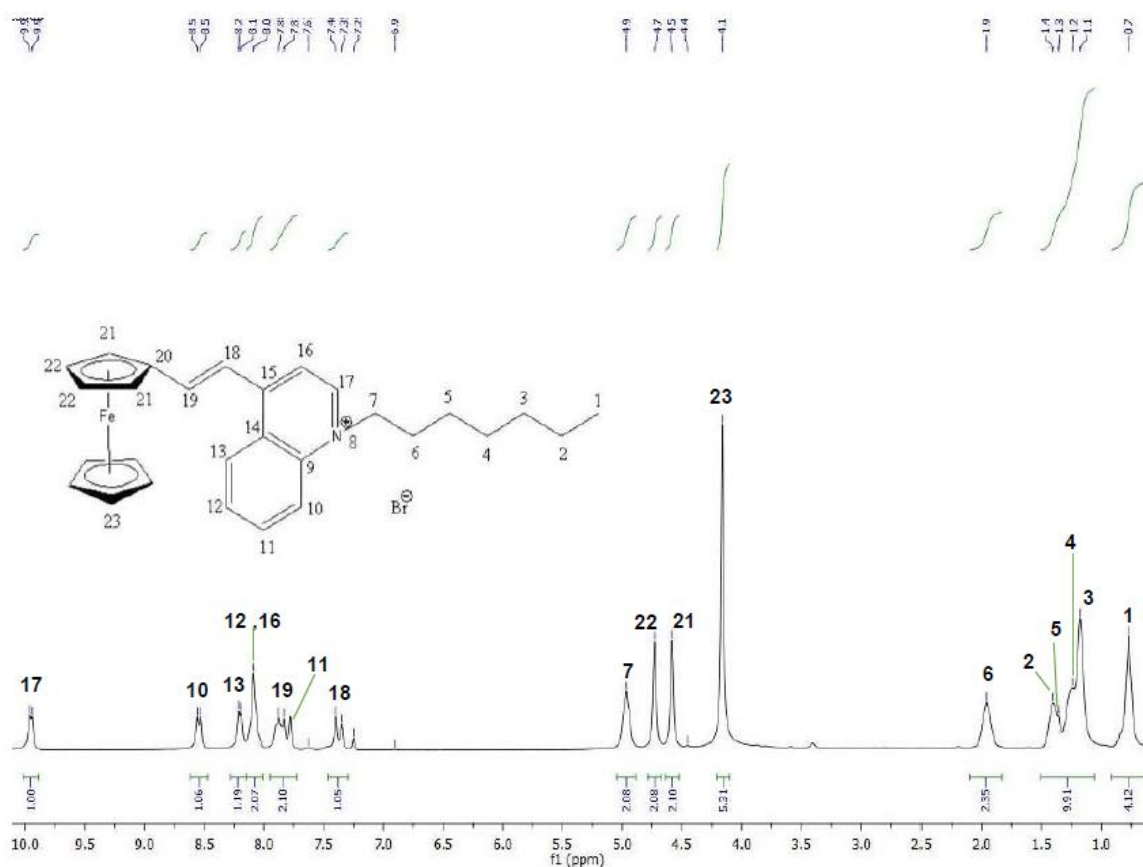


Figura 16. Espectro RMN H<sup>1</sup> del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio.

Los compuestos “*push-pull*” comparten una estructura similar, por lo tanto, las señales del fragmento 4-metil-(vinilquinolonio) tienen un desplazamiento y valores parecidos. Los protones de la cadena alifática se encuentran a campo alto entre 0.77-5.19 ppm, los protones de los anillos aromáticos en la quinolina se encuentran en campo bajo entre 7.78-8.74 ppm. El protón que se encuentra más desplazado a campo bajo es  $^{17}\text{H}$  por estar más cercano a un átomo de nitrógeno y se encuentra entre 9.65-10.2 ppm. Las señales para el fragmento olefina etiquetados como los protones  $^{18}\text{H}$  y  $^{19}\text{H}$  se observan cada una como dos señales dobles (sistema AB), con un desplazamiento entre 7.37-7.6 y 7.85-8.2 ppm, respectivamente y una constante de acoplamiento  $J=15\text{ Hz}$ , lo cual indica que la disposición de estos átomos de hidrogeno corresponde a un doble enlace con geometría *trans*.

A continuación se resumen en la tabla 6, los desplazamientos de las señales para el fragmento común que comparten estos compuestos “*push-pull*”.

Tabla 6. Resumen espectroscópico de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos “*push-pull*”

Compuesto	$^{10}\text{H}$	$^{11}\text{H}$	$^{12}\text{H}$	$^{13}\text{H}$	$^{16}\text{H}$	$^{17}\text{H}$	$^{18}\text{H}$	$^{19}\text{H}$
2	8.53	7.78	8.09	8.21	8.09	9.90	7.37 $J=15\text{Hz}$	7.85 $J=15\text{Hz}$
3	8.74	8.04	7.86	8.52	7.85	9.65	7.52 $J=15\text{Hz}$	8.13 $J=15\text{Hz}$
4	8.53	8.13	8.15	8.47	8.15	10.2	7.6 $J=15\text{Hz}$	8.2 $J=15\text{Hz}$

### Espectroscopia RMN $^{13}\text{C}$

Se llevó a cabo la caracterización de los compuestos mediante RMN  $^{13}\text{C}$ . A manera de ejemplo se incluye el espectro obtenido del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio.

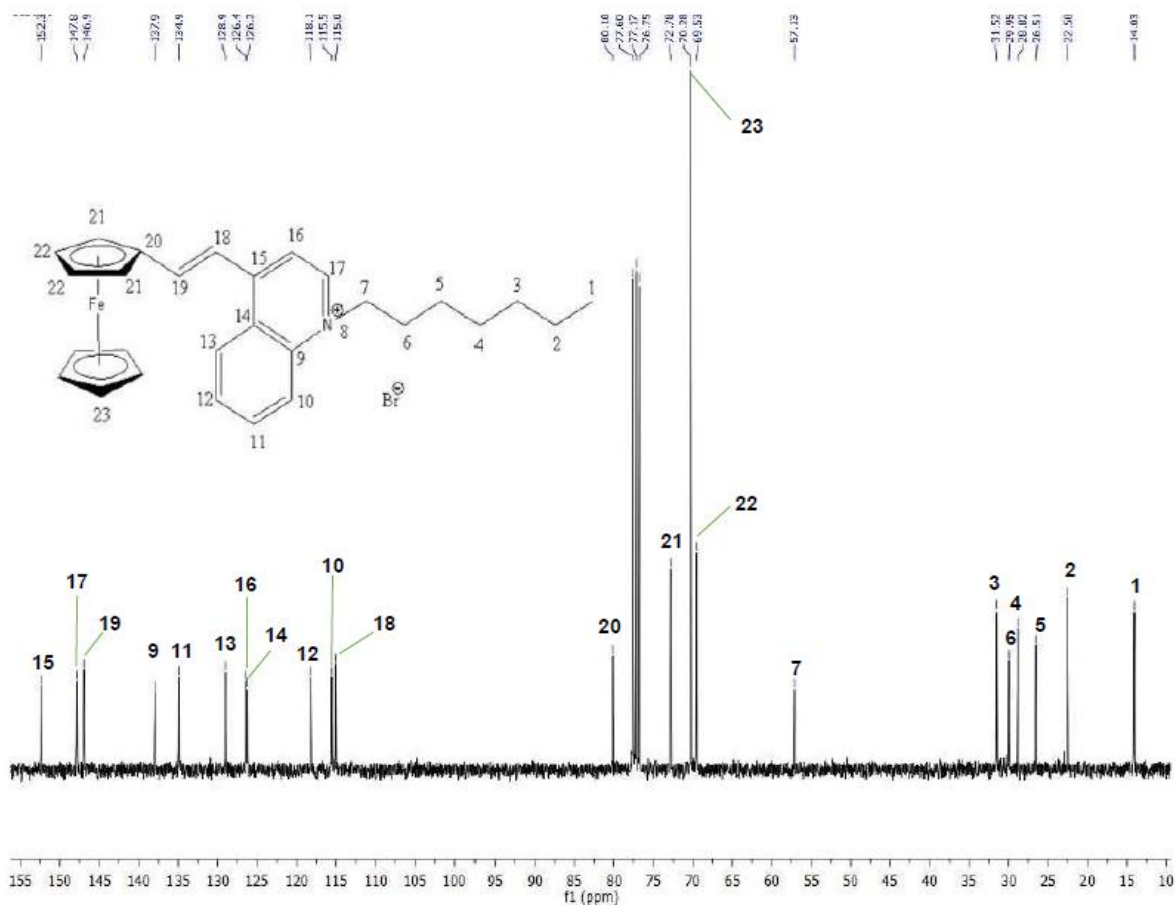


Figura 17. Espectro de RMN  $C^{13}$  del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio.

Los desplazamientos y los valores de las señales de los compuestos 2-4 son similares. Los carbonos de la cadena alifática se encuentran entre 14-57 ppm, los carbonos del fragmento quinolonio se encuentran entre 137-153 ppm. El carbono que se encuentra más desplazado es  $^{15}C$  y se encuentra entre 152-153 ppm, en todos los casos. Las señales para el doble enlace que corresponden a los carbonos  $^{18}C$  y  $^{19}C$ , se observan entre 115-133 ppm y 136-146 ppm, respectivamente. Otra de las señales características en estos compuestos es la debida al  $^{17}C$ , la cual por estar cercana al átomo de nitrógeno de la quinolina, se encuentra en un valor alrededor de 148 ppm, para toda la serie. Tabla 7.

Tabla 7. Resumen espectroscópico de RMN  $^{13}\text{C}$  de los compuestos "push-pull".

Compuesto	$^9\text{C}$	$^{10}\text{C}$	$^{11}\text{C}$	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{C}$	$^{15}\text{C}$	$^{16}\text{C}$	$^{17}\text{C}$	$^{18}\text{C}$	$^{19}\text{C}$
2	137	115	134	118	128	126	152	126	147	115	146
3	137	113	134	115	117	126	153	128	147	129	132
4	137	117	134	118	126	117	152	126	149	133	136

### Espectrometría de Masas

Con el propósito de verificar el peso molecular de los compuestos obtenidos se llevó la caracterización de los mismos mediante espectrometría de masas.

Debido a la naturaleza iónica de estos compuestos, solo fue posible identificar el fragmento positivo de cada molécula, empleando la técnica de bombardeo por átomos rápidos ( $\text{FAB}^+$ ) y DART.

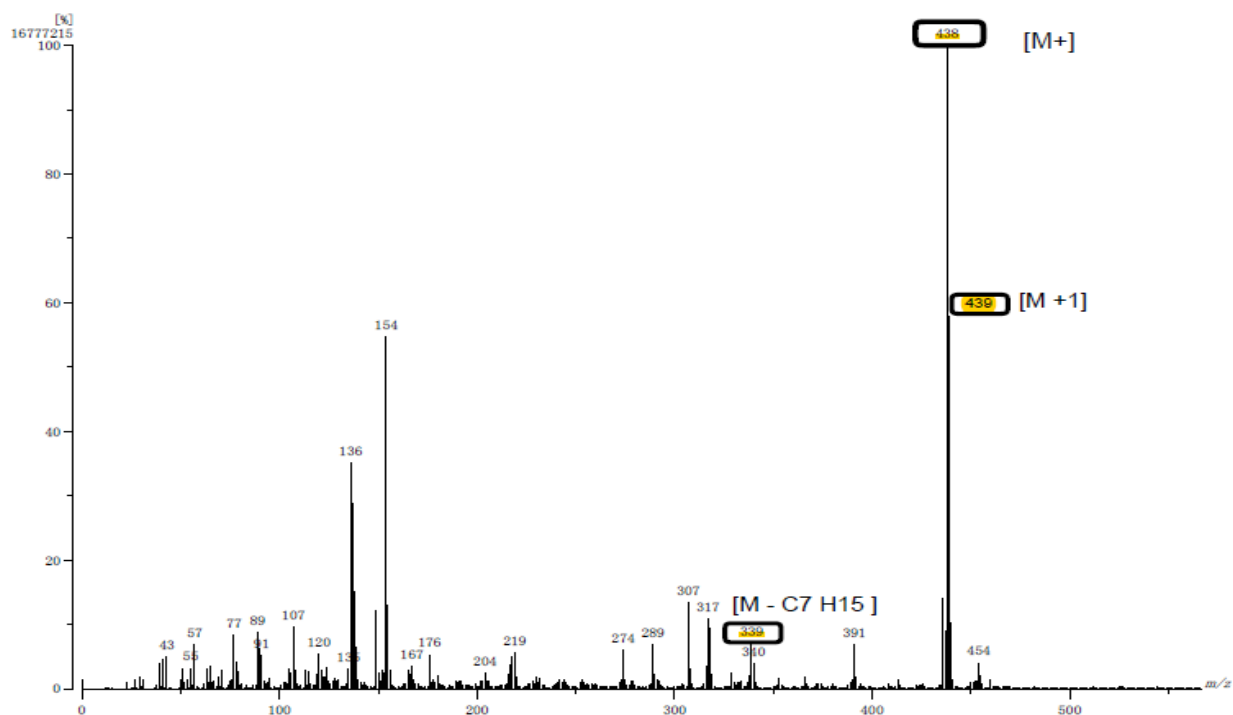


Figura 18. E.M. de compuesto bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio.

En los compuestos sintetizados se muestra un patrón de fragmentación similar  $[M^+ - C_7 H_{15}]$ , es decir, la fragmentación de la cadena alifática; también se observa que el ion molecular corresponde a la masa molecular del fragmento positivo de cada compuesto tipo “*push-pull*”, como se muestra en el espectro de masa obtenido para el compuesto 2 (Figura 18). En la Tabla 8 se incluyen los datos representativos para algunos iones/fragmentos obtenidos para cada compuesto analizado.

Tabla 8. Resumen espectro de masas de los compuestos “*push-pull*”.

Compuesto	Técnica	$[M^+] m/z$ (%)	$[M^+ - C_7 H_{15}] m/z$ (%)
2	(FAB+)	438 (100)	339 (23)
3	(DART+)	333 (8)	235 (30)
4	(DART+)	336 (33)	238 (65)

Se desarrolló una metodología para la preparación de una familia de compuestos “*push-pull*”. En la síntesis del bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio mediante IR, se obtiene un mayor rendimiento y tiempo más corto de reacción en comparación al método de calentamiento convencional.

Tomando en cuenta que el IR resultó ser eficiente en la síntesis del bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio de la familia de aldehídos aromáticos se prosiguió con la misma metodología con diferentes anillos donadores. Sin embargo, el uso de IR utilizado como método de calentamiento para la síntesis de compuestos “*push-pull*” en la etapa de la condensación de Knoevenagel es más eficiente en el caso de ferrocencarboxaldehído.

Por el contrario, cuando se emplean como sustratos aldehídos provenientes de heterociclos como tiofeno y pirrol, se observa que los compuestos se obtienen en bajos rendimientos, a diferentes tiempos de reacción, por lo tanto, el método de

IR no es apropiado para estos heterociclos, ya que los compuestos utilizados como precursores así como los productos de condensación son sensibles a la energía IR.

En la ilustración 3 se muestran los compuestos obtenidos en el laboratorio, los compuestos fueron sólidos y en los matraces se coloca una pequeña cantidad disuelta en disolvente para mostrar su color característico.

En orden de izquierda a derecha se muestran los compuestos de la siguiente manera:

- 1) Bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio. Soluble en Diclorometano
- 2) Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-ferrocenil-vinil) quinolonio. Soluble en Diclorometano
- 3) Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(tien-2''-il)-vinil) quinolonio. Soluble en Acetona
- 4) Bromuro de (*E*)-1-heptil-4-(2'-(*N*-metil-pirrol-2''-il)-vinil) quinolonio. Soluble en MeOH

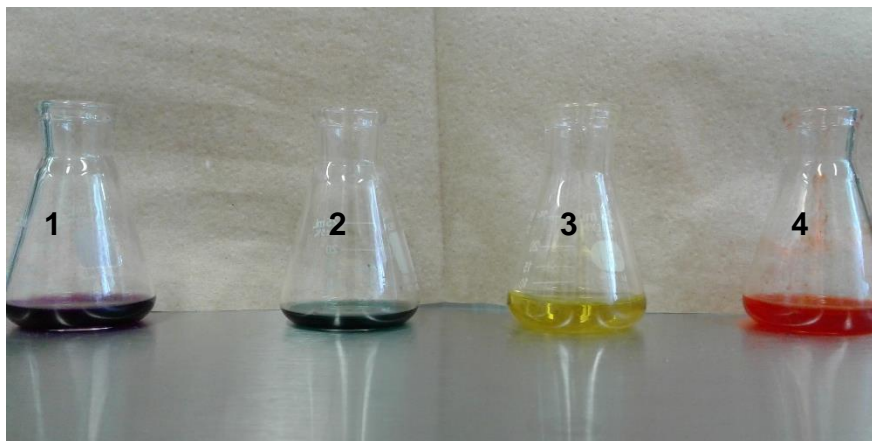


Ilustración 3. Matraces con compuestos sintetizados disueltos en diferentes disolventes.

## CONCLUSIONES

- Se lograron obtener los compuestos “*push-pull*” a partir del bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio y diferentes heterociclos aromáticos.
- Se logró desarrollar una metodología de síntesis mediante la combinación de calentamiento térmico e IR para la obtención de compuestos tipo “*push-pull*”.
- La síntesis de los compuestos “*push-pull*” es mejor en condiciones TÁNDEM.
- El método de condensación de tipo Knoevenagel empleando como fuente de calentamiento irradiación infrarroja, reduce tiempos de reacción en comparación al calentamiento térmico para la obtención del precursor bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio.
- El bromuro de *N*-heptil-4-metilquinolonio obtenido por IR se puede purificar por métodos físicos.
- El método de IR es más eficiente cuando se emplea ferrocencarboxaldehído en la etapa de la condensación en condiciones de reacción en TÁNDEM.
- Al caracterizar los compuestos “*push-pull*” por IR, RMN y Masas, aparecen las señales del fragmento quinolonio y muestra la presencia del doble enlace C=C formado en estos compuestos.

## REFERENCIAS

- 1 Di Bella, S.; Dragonetti, C.; Pizzotti, M.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R., *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 28.
- 2 a) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A., *Nature*, **2000**, 408, 541.
- 3 a) Tour, J., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 791. b) Jeppesen, J.; Stoddart, J.; Luo, Y.; Collier, C.; Heat, J., *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 433.
- 4 Caballero, A.; Lloveras, V.; Tárraga, A.; Espinosa, A.; Velasco, M.; Vidal-Gancedo, J.; Rovira, C.; Wurst, K.; Molina, P.; Veciana, J., *Angew. Chem. Int., Ed.*, **2005**, 44.
- 5 a) He, G.; Tan, L.; Zheng, Q.; Prasad, P., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 1245. b) Radhakrishnan, T., *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 367. c) Forest, S.; Thomson, M., *Eds. Organic Electrooptics and Optoelectronics, Special Issue of Chem. Rev.*, **2007**, 107, 923. d) Schmidt, K.; Barlow, S.; Leclercq, A.; Zojer, E.; Jang, S-H.; Marder, S.; Jen, A.; Brédas, J., *J. Mater. Chem.* **2007**, 2944. e) Senge, M.; Fazekas, M.; Notaras, E.; Blau, W. J.; Zawadzka, M.; Locos, O. B.; Mhuirheartaigh, E., *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2737. f) Rau, I.; Armatys, P.; Chollet, P.; Kajzar, F.; Zamboni, R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, 23, 446. g) Morales, O.; Rivera, E., *Polymer*, **2006**, 47, 5330. h) Kelley, T. W.; Baude, P.; Gerlach, C.; Ender, D.; Muyres, D.; Haase, M.; Vogel, D.; Thesis, S., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4413. i) Maruccio, G.; Cingolania, R.; Rinaldi, R., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 542. j) Babudri, F.; Farinola, G.; Naso, F., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 11. k) Mitschke, U.; Bauerle, P., *Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471. l) Schoonveld, W.; Wildeman, J.; Fichou, D.; Bobbert, P.; Van Wees, B.; Klapwijk, T., *Nature*, **2000**, 404, 977.
- 6 Nerenz, H.; Meier, M.; Grahn, W.; Reisner, A.; Schmäzlin, E.; Stadler, S.; Meerholtz, K.; Bräuchle, C.; Jones, P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2, 437-447.
- 7 a) Shirakawa, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574-2580; e) MacDiarmid, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581-2590.
- 8 a) Batista R.; Costa, S.; Belsley, M.; Raposo, M., *Dyes & Pigments*, **2009**, 80, 329; b) Raposo, M.; Ferreira, M.; Belsley, B.; Moura, C., *Tetrahedron*, **2008**, 64, 5878; c) Batista, R.; Costa, S.; Malheiro, E.; Belsley, M.; Raposo, M., *Tetrahedron*, **2007**, 63, 4258 and 9842; d) Costa, S.; Batista, R.; Cardoso, P.; Belsley, M.; Raposo, M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 17, 3938; e) Oliva, M.; Casado, J.; Raposo, M.; Fonseca, A.; Hartmann, H.; Hernandez, V.; Navarrete, J., *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 7509; f) Facchetti, A.; Beverina, L.; Vander Boom, M.; Dutta, E.; Pagani, G.; Marks, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2142; g) Raposo, M.; Sousa, A.; Kirsch, G.; Ferreira, F.; Belsley, M.; Matos Gomes, E.; Fonseca, A., *Org. Lett.* **2006**, 8, 3681; h) Raposo, M.; Sousa, A.; Fonseca, A.; Kirsch, G., *Tetrahedron*, **2005**, 61, 8249; i) Thompson, B.; Abot, K.; Reynolds, J.; Nakatani, K.; Audebert, P., *New J. Chem.*, **2005**, 29, 1128; j) Batista, R.; Costa, S.; Raposo, M., *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2825; k) Lacroix, P.; Padilla, I.; López, H.; Nakatani, K., *New J. Chem.*, **2004**, 28, 542.; l) Carella, A.; Centore, R.; Fort, A.; Peluso, A.; Sirigu, A.; Tuzi, A., *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2620; m) Hu, Z.-Y.; Fort, A.; Barzoukas, M.; Jen, A.; Barlow, S.; Marder, S., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 8626; n) Raposo, M.; Fonseca, A.; Kirsch, G., *Tetrahedron*, **2004**, 60, 4071; o) Ra, C.; Kim, S.; Park, G., *Mol. Struct. (Theochem)*, **2004**, 677, 173; p) Facchetti, A.; Abbotto, A.; Beverina, L.; van der Boom, M. E.; Dutta, P.; Evmenenko, G.; Pagani, G.; Marks, T., *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1064.
- 9 *Handbook of Conducting Polymers*, (Eds: T. A. Skotheim, J. R. Reynolds), CRC Press, Taylor & Francis Group, London, **2007**; a) James, D. K.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4423; b) Klauk, H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2643; c) Perepichka, D.F.; Meng, H.; Wuld, F. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2281; d) Allard, S.; Foster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4070; e) Melzer, C.; Von Seggern, H. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 470.
- 10 a) Gamota, D.; Brazis, P.; Kalyanasundaram, K.; Zhang, J. *Printed Organic and Molecular Electronics*; Kluwer Academic Publishers: New York, NY, U.S., **2004**; b) Xu, M. *Synth. Met.* **2000**, 1, 115; c) Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. *Science*, **2000**, 290, 2123; d) Bao, Z. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 227; e) Crone, B.; Dodabalapur, A.; Lin, Y.-Y.; Filas, R. W.; Bao, Z.; LaDuca, A.; Sarpeshkar, R.; Katz, H. E.; Li, W. *Nature* **2000**, 403, 521; f) Singh, T. B.; Sariciftci, N. S. *Ann. Rev. Mater. Res.* **2006**, 36, 199.
- 11 Allard, S.; Forster, B.; Souharce, H. *Scherf, Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 4070.
- 12 a) Stutzmann, N.; Friend, R.; Sirringhaus, H. *Science* **2003**, 299, 1881; b) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1296; c) Dimitrakopoulos, P.; Malenfant, L. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99-117; d) Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2411-2425; e) Murphy, A.; Fréchet, J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1066-1096.
- 13 Ohmori, Y. *Laser Photonics Rev.*, **2009**, 4, 300.



- 14 a) Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley-VCH:Weinheim, Germany, **2008**; b) *Organic Light-Emitting Devices. Synthesis, Properties and Applications*, (Eds: K. Müllen, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; c) Chiu, C.; Chow, T.; Chuen, C.; Lin, H.; Tao, Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4527; d) *Organic Electroluminescence*, Kafafi Z. H., Ed.; Taylor, F.; Boca R, **2005**; e) Liu, J.; Pei, Q. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 2133-2144; f) Ma, Z.; Sonar, P.; Chen, Z. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 2034-2069; g) Grimsdale, A. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 2196-2217; h) Li, C.; Bo, Z. *Polymer* **2010**, *51*, 4273-4292.
- 15 Hains, A.; Liang, Z.; Woodhouse, M.; Gregg, B. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6689.
- 16 a) Torsi, L.; Tanese, M.C.; Cioffi, N.; Gallazzi, M.C.; Sabbatici, L.; Zambonin, P.G.; Raos, G.; Meille, S.V.; Giangregorio, M.M. *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 7589-7594; b) Bartic, C.; Borghs, G. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *384*, 354-365; c) Thomas III, S.; Joly, G.; Swager, T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339-1386.
- 17 a) Hoppe, H.; Sariciftci, N., *Polymer Solar Cells*; Springer: Heidelberg, Berlin, **2008**, 214; b) Brabec, C.; Sariciftci, N.; Hummelen, J. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26; c) Xue, J.; Rand, B.; Uchida, S.; Forrest, S., *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 66-71; d) Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A.; Müllen, K., *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 96-100; e) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338; f) Beaujuge, P.; Fréchet, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20009-20029.
- 18 (a) Wu, Y.; Zhu, W., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2039; (b) Clifford, E.; Martínez, A.; Viterisi; Palomares, E. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 1635; (c) Duan, C.; Zhang, K.; Zhong, C.; Huang, F.; Cao, Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 9071; (d) Liang, M.; Chen, J. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 3453.
- 19 *Molecular Wires. From design to Properties*, (Ed.: L. de Cola); Thematic issue, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *257*, 1-170.
- 20 a) Hide, F.; Díaz, M.; Schwartz, B.; Heeger, A., *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430-436; b) McGehee, M.; Heeger, A., *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1655-1668; c) Kranzelbinder, G.; Toussaere, E.; Zyss, J.; Pogantsch, J.; List, E.; Tillmann, H.; Hörhold, H., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 716-718; d) Samuel, I.; Turnbull, G. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272-1295.
- 21 a) Clays, K.; Coe, B. *J. Chem. Mater.* **2003**, *15*, 642. b) González, M.; Seguro, J.; Seoane, C.; Martín, N. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8872.
- 22 Gompper, R. *Ang. Chem.* *74*, 251. 1962.
- 23 Bartrolí, R. Tesis de doctorado. UCLV. **1985**.
- 24 a) Yen, Y.-S.; Hsu, Y.-C.; Lin, J. T.; Chang, C.-W.; Hsu, C.-P.; Yin, D.-J. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 12557-12567; b) Lin, J. T.; Chen, P.-C.; Yen, Y.-S.; Hsu, Y.-C.; Chou, H.-H.; Yeh, M.-C. *P. Org. Lett.* **2009**, *11*, 97-100; c) Li, Q.; Lu, L.; Zhong, C.; Huang, J.; Huang, Q.; Shi, J.; Jin, X.; Peng, T.; Qin, J.; Li, Z. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 9664-9668.
- 25 a) Gates, B.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C.; Whitesides, G.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1171; b) Huebler, A.; Doetz, F.; Kempa, H.; Katz, H.; Bartzsch, M.; Brandt, N.; Hennig, I.; Fuegmann, U.; Vaidyanathan, S.; Granstrom, S.; Liu, S.; Sydorenko, A.; Zillger, T.; Schmidt, G.; Preissler, K.; Reichmanis, E.; Eckerle, P.; Richter, F.; Fischer, T.; Hahn, U., *Organic Electronics*, **2007**, *8*, 480; c) Rogers, J.; Bao, Z., *J. Polym. Sci. A.*, **2002**, *40*, 3327; f) Lois, S.; Flores, J.; Lere, J.; Serein, P.; Moreau, J.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, M.; Baylere, P.; Tillard, M.; Belin, C., *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4019
- 26 a) *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, (Eds: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, New York, **1998**; b) *Introduction to Molecular Electronics*, (Eds: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Oxford University Press, New York, **1995**.
- 27 Bartrolí, R. Tesis de doctorado. UCLV. **1985**.
- 28 Osío, J.; Herrero, F.; Cucinotta, L.; De Cola, P.; Contreras, R.; Williams, A.; Guerrero, M., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 6033.
- 29 Yersin, H., *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley-VCH:Weinheim, Germany, **2008**; b) Müllen, K.; Scherf, U., *Organic Light-Emitting Devices. Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**; c) Taylor, F.; Boca, R.; Kafafi, Z., *Organic Electroluminescence*, **2005**, Ed.; d) Liu, J.; Pei, Q., *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 2133-2144; e) Ma, Z.; Sonar, P.; Chen, Z., *Curr. Org. Chem.*, **2010**, *14*, 2034-2069; f) Grimsdale, A., *Curr. Org. Chem.*, **2010**, *14*, 2196-2217; h) Li, C.; Bo, Z., *Polymer*, **2010**, *51*, 4273-4292; f) Chiu, C.; Chow, T.; Chuen, C.; Lin, M.; Tao, Y., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4527.
- 30 Lee, K.; Kim, S.; Kim, J.; Kim, Y.; Yoon, S., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, *312*, 889 y 2892.
- 31 Eftaiha, A.; Sun, J.; Hill, I.; Welch, G., *J. Mater. Chem. A.*, **2014**, *2*, 1201-1213.
- 32 Gerischer, H.; Michel, M.; Rebentrost, F.; Tributsch, H., *Electrochim. Acta*, **1968**, *13*, 1509-1515.
- 33 Macías, M.; López, L.; Sáenz, A.; Silva, S. *Act Quím Mexicana* **2013**, *5*, 10

- 34 Matteazzi, P., Le Caer, G. *Mater. Sci. Eng.*, **1991**, A149, 135–142.
- 35 Miani, F.; Matteazzi, P.; Dolcetti, G.; Lutman, A.; Trovarelli, A., *Sci. Eng.*, **1993**, A168, 153–155.
- 36 Matteazzi, P., Le Caer, G., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, 75, 1–7.
- 37 Basset, D.; Matteazzi, P.; Miani, F., *Sci. Eng.*, **1993**, A168, 149–152.
- 38 Smith, R.; Jones, F.; Chasmar, R., Clarendon Press Oxford. **1968**.
- 39 Sendra, F.; Martínez, M., *Manual de Medicina Física.*, Harcourt Brace de España, **1998**, 232.
- 40 Gaussorgues, G., *La Thermographie Infrarouge*. Ed Lavoisier, París, **1984**.
- 41 *Termografía Infrarroja.*, Seter Consultores, Madrid, **1996**
- 42 Lachenmeier, D., *Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra* *Food Chem.*, **2007**, 101, 825-832
- 43 Mossoba, M.; Yuramecz, M.; McDonald, R., *J. Am. Oil Chem Soc.*, **1996**, 73, 1003-1009.
- 44 Bohren, A.; Sigrist, M., *Infrared Physics laboratory ETHZ/rich (air pollution monitoring)*, 1995.
- 45 Serrano, M., *Métodos de análisis químico tema: el espectro electromagnético, absorción visible-ultravioleta. Posgrado de Ingeniería del agua y del terreno.* Instrumentación y métodos de análisis químicos., **2004**
- 46 Kreshtov, A; Yaroslavtsev, A., *Curso de Química Analítica*, Moscú. **1981**.
- 47 Penieres, G.; Soto, V.; Álvarez, C.; García, O.; García, J., *Heterocycl. Commun.*, **1998**, 4, 31.
- 48 Onyaya, R.; Anaya, A.; Parada, L.; Delgado, F.; Trujillo, J.; Salmon, M.; Miranda, R., *ARKIVOC*, **2003**, 11, 112.
- 49 Ortega-Jiménez, F.; Penieres-Carrillo, J.G.; Lagunas, S.; López, J.; Álvarez-Toledano, C.; Ortega-Alfaro, M.C. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 80911.
- 50 a) Ortega-Jiménez, F.; Domínguez-Villa, F.; Rosas,-Sánchez, A.; Penieres-Carrillo, G.; López-Cortés, J.G.; Ortega-Alfaro, M.C. *Appl. Organometal. Chem.*, **2015**, 29, 556. b) Balam-Villarreal, J. A.; Sandoval-Chávez, C. I.; Ortega-Jiménez, F.; Toscano, R. A.; Carreón-Castro, M. P.; López-Cortés J. G.; Ortega-Alfaro, M. C. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 818, 7-14.
- 51 Wurtz, A., *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1872**, 5, 326
- 52 Morrison, T.; Boys, N., “*Química Orgánica*”, 2ª Ed., SITESA, D.F., 1986, 866-870.
- 53 Hauser, R. C.; Swamer, F.W.; Adams, J.T. *Org. React.* **1954**, 8, 59-196.
- 54 Streitwieser Jr, A.; Heathcock, H., “*Química Orgánica*”, Interamericana, D.F., **1995**, 638.
- 55 Allinger, L.; Cava, P., “*Química Orgánica*”, 2ª Ed, Grupo Editorial, **1994**, 1260.
- 56 Knoevenagel, E., *Berichte*, **1894**, 27, 2345-2346.
- 57 Jones, G., *Org. React.*, **1967**, 691.
- 58 Delgado, F.; Tamariz, J.; Zepeda, G.; Landa, M.; Miranda, R.; García, *Synth. Commun.*, **1995**, 25, 753-759.
- 59 Noguez, O.; Velasco, B.; Riovalle, F.; Francisco, B.; Arroyo, G.; Torres, J.; Delgado, F; Miranda, R., *OPPI Briefs*, **2009**.
- 60 Jones, G., *Organic Reactions*, **1967**, 15, 204.
- 61 Patai, S.; Israeli, Y., *J.Chem. Soc.*, **1960**, 2020.
- 62 Texier-Boullet, F.; Foucaud, A., *Tetrahedron Lett.* , **1982**, 23, 4927.
- 63 Zabicky, J., *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 4, 683-688.
- 64 Knoevenagel, E., *Chem.Ber.* **1898**, 31, 2596.
- 65 Knoevenagel, L., *Chem. Ber*, **1898**, 31, 2585.
- 66 Nicolaou, K. C.; Xu, J.-Y.; Kim, S.; Ohshima, T.; Hosokawa, S.; Pfefferkorn, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11353-11354.
- 67 Pandey, K.; Rangan, K.; Kumar, A. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 8026–8035.
- 68 Ogiwara, Y.; Takahashi, K.; Kitazawa, T.; Sakai N. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 3101–3110.
- 69 a) López-Mayorga, B.; Sandoval-Chávez, C.I.; Carreón-Castro, P.; Ugalde-Saldívar. M.; Cortés-Guzmán, F.; López-Cortés, J.G.; Ortega-Alfaro, M. C.; *New J. Chem.*, **2018**, 42, 6101-6113;
- 70 Buckley, L.E. R.; Coe, B. J.; Rusanova, D.; Sánchez, S.; Jirásek, M.; Joshi, V.D.; Vávra, J.; Khobragade, D.; Pospíšil, L.; Ramesova, S.; Císarová, I.; Ssaman, D.; Pohl, R.; Clays, K.; Van Steerteghem, N.; Brunschwig B.S.; Teplý, F. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 1052–1064;
- 71 (a) S. R. Marder, J. W. Perry and C. P. Yakymyshyn, *Chem.Mater.*, **1994**, 6, 1137–1147; (b) C. Karthikeyan, A. S. H. Hameed, J. S. A. Nisha and G. Ravi, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2013**, 115, 667–674; (c) A. Teshome, M. D. H. Bhuiyan, G. J. Gainsford, M. Ashraf, I. Asselberghs, G. V. M. Williams, A. J. Kay and K. Clays, *Opt. Mater.*, **2011**, 33, 336–345.
- 72 Teimuri-Mofrad, R.; Rahimpour, K.; Ghadari, R. *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 811, 14–19.
- 73 Zabicky, J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 4, 683