



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**SÍNTESIS DE DENDRONES CONJUGADOS CON POTENCIAL APLICACIÓN
COMO MATERIALES FOTOVOLTAICOS.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JAVIER TADEO LEÓN



TUTOR: Dra. Patricia Guadarrama Acosta
AÑO: 2012

.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente	Dra. Martha Aguilar Martínez
Vocal	Dr. Marcos Martínez García
Vocal	Dr. Felipe de Jesús González Bravo
Vocal	M. en C. José Manuel Mendez Stivalet
Secretario	Dra. María del Pilar Carreón Castro

Asesora

Dra. Patricia Guadarrama Acosta

Sustentante

Q. Javier Tadeo León

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio E-102 del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, bajo la asesoría de la Dra. Patricia Guadarrama Acosta.

Agradecimientos

Al Consejo de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada (Becario No. 235617).

A la Dra. Patricia Guadarrama y al Dr. Serguei Fomine por sus asesorías durante la realización de este trabajo.

Al jurado por sus consejos en la parte final de este trabajo.

Al Instituto de Química por el préstamo de sus servicios de resonancia magnética nuclear así como las técnicas María de los Ángeles Peña y Elizabeth Huerta.

1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1 Celdas fotovoltaicas	2
2.2 Funcionamiento básico de dispositivos fotovoltaicos	3
2.3 Materiales fotovoltaicos orgánicos	5
2.3.1 Sistemas π -conjugados	5
2.3.2 Sistemas <i>push-pull</i>	7
2.4 Estructura dendrímica y moléculas dendríticas	8
2.5 Síntesis de dendrímeros conjugados	10
2.5.1 Síntesis divergente	10
2.5.2 Síntesis convergente	11
2.6 Reacciones empleadas en la síntesis de dendrímeros π -conjugados	11
2.6.1 Reacción de Heck	12
2.6.2 Reacción de Sonogashira	12
2.6.3 Reacción de Wittig	13
2.7 Absorción de energía y tipos de excitación	13
2.8 Fenómeno de fluorescencia	15
2.8.1 Desplazamiento de Stokes	15
2.8.2 Efecto solvatocrómico	16
2.9 Transferencia electrónica fotoinducida	16
2.10 Medición del momento dipolo en estado excitado mediante el método solvatocrómico	17
2.11 Mecanismos de transferencia de energía	19
2.11.1 Mecanismo de Dexter: Transferencia de energía por emisión radiativa	19
2.11.2 Mecanismo de Förster. Transferencia de energía por interacciones dipolo-dipolo	20
3. Objetivos	21
4. Parte experimental	22
4.1 Síntesis de compuestos	22
4.1.1 Materias primas	23
4.1.2 Reacción de Wittig	23
4.1.2.1 Protocolo 1	23
4.1.2.2 Protocolo 2	23
4.1.3 Productos	24
4.2 Medición del momento dipolo en estado excitado a partir del método solvatocrómico	34

5. Discusión de resultados	36
5.1 Síntesis de compuestos	36
5.1.1. Reacción de Wittig	36
5.1.2. Reacción de Sonogashira	36
5.1.3. Productos	37
5.1.3.1. Síntesis de 1-(2,2-dibromovinil)-4-nitrobenceno	37
5.1.3.2. Síntesis de 1-(2,2-dibromovinil)-4-metoxibenceno	37
5.1.3.3. Síntesis de 4-[(trimetilsilil)-etnil]benzaldehído	38
5.1.3.4. Síntesis de 4-etnilbenzaldehido	38
5.1.3.5. Síntesis de 4-[(trimetilsilil)-etnil]nitrobenceno	39
5.1.3.6. Síntesis de 4-etnil-nitrobenceno	40
5.1.3.7. Síntesis de β , β -bis(β' , β' -formilfenil-4'-etnil)-4-nitroestireno	40
5.1.3.8. Síntesis de β , β -bis(β' , β' -formilfenil-4'-etnil)-4-metoxi-estireno	42
5.1.3.9. Síntesis de β , β -bis(β' , β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-nitroestireno	43
5.1.3.10. β , β -bis(β' , β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-metoxi-estireno	44
5.1.3.11. β , β - (4-metoxi-fenil-etnil)-4-nitroestireno	45
5.1.3.12. β , β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno	46
5.1.3.13. β , β' -(4-ciano-fenil-etnil)-4-metoxiestireno	47
5.1.3.14. Comportamiento general de los compuestos de las series 2, 3 y 5	48
5.1.3.15. Síntesis de la serie 4	49
5.2 Resultados de mediciones de conductividad por el método de las 4 puntas	50
5.3 Momentos dipolo en estado excitado determinados por el método solvatocrómico	52
6. Conclusiones	56
7. Perspectivas	57
8. Bibliografía	58
9. Anexos	59
9.1. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear ^1H y ^{13}C	60
9.2. Espectros de masas de baja resolución	87
9.3. Espectros de absorción y emisión en diferentes disolventes	95

Abreviaturas o símbolo	Nombre	Unidad
Å	Angstrom	$1 \times 10^{-10} \text{ m}$
ccf	Cromatografía en capa fina	
EM-IE	Espectrometría de masas – impacto electrónico	
Et ₃ N	Trietilamina	
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier	
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	
μ	Momento dipolo en estado basal	Debie (D)
μ^*	Momento dipolo en estado excitado	Debie (D)
OLED	Organic Light-Emitting Diode	
PPh ₃	Trifenilfosfina	
r	Radio de Onsager	Å
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de hidrogeno	
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13	
S	Siemens	$1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$
THF	Tetrahidrofurano	
UV-vis	Espectroscopia de UV-visible	

Resumen

En los últimos años se ha buscado materiales que puedan ser empleados en la fabricación de celdas fotovoltaicas. Dentro de los que se encuentran con mayor frecuencia los polímeros conductores y recientemente aquellos materiales con estructura dendrítica, que por sus propiedades, son atractivos para su empleo en dispositivos fotovoltaicos.

Uno de los factores que se requiere mejorar en los dispositivos fotovoltaicos es el proceso de separación de cargas, para ello, en este trabajo, se propuso usar dendrones que contengan grupos electrodonadores en un extremo y grupos electroattractores en el otro y por el efecto del momento dipolo generado en la molécula, se favorezca la separación de cargas y se evite su recombinación.

Para obtener los dendrones se siguió una ruta sintética divergente. De manera iterativa se emplearon reacciones de Wittig y reacciones de Sonogashira, los grupos funcionales seleccionados fueron metoxi como electrodonador y los grupos nitro y ciano como electroattractores obteniéndose 3 dendrones de primera generación, 6 intermediarios de dendrones de segunda generación y se intentó sintetizar tres dendrones de segunda generación.

Siete de los compuestos sintetizados en este trabajo aún no se encuentran reportados en la literatura. Estos fueron caracterizados por RMN ^1H , RMN ^{13}C , FT-IR, UV-vis, fluorescencia. A estos compuestos se les determinó el momento dipolo en estado basal a partir de métodos computacionales y el momento dipolo en estado excitado usando el método solvatocrómico.

1. Introducción

En la actualidad, la obtención de energía a partir de fuentes renovables ha sido uno de los temas que ha llamado la atención de los investigadores. Principalmente por el incierto futuro que tendríamos después que el petróleo se agote en algunas décadas, por lo que es necesario encontrar fuentes de energía renovables y/o alternativas.

Por ello se busca encontrar maneras eficientes de transformar energías como la eólica, solar o geotérmica en energía eléctrica. Estas fuentes de energía están presentes en la naturaleza, pero aún no es costoso usarlas o, como en el caso de la geotérmica y la eólica, solo es posible hacer uso de ellas en ciertas zonas geográficas. En el caso de la energía solar, se está buscando encontrar materiales que nos permitan transformar con una mayor eficiencia la luz solar en energía eléctrica y que esto sea posible a bajo costo.

En la última década ha habido muchos avances científicos en el desarrollo de materiales en la parte de celdas fotovoltaicas, llamando la atención los materiales orgánicos que pueden fungir como materiales fotovoltaicos.

Los materiales orgánicos presentan una serie de propiedades deseables que le dan cierta ventaja sobre los materiales inorgánicos y que los hacen excelentes candidatos para su uso en celdas fotovoltaicas de bajo costo y buena eficiencia de conversión. Sin embargo, es necesario mejorar los procesos que intervienen en las celdas fotovoltaicas orgánicas para mejorar su eficiencia.

Dentro de los materiales que han sido investigados en los últimos años con este fin se encuentran los polímeros conductores y en menor grado las moléculas dendríticas, dendrímeros y dendrones. Este tipo de materiales pueden ser potenciales candidatos para el diseño de dispositivos electrónicos como OLEDs y celdas fotovoltaicas.

Por lo anterior, en este trabajo se pretende sintetizar moléculas con estructura dendrítica que por su arquitectura favorezcan el proceso de separación de cargas, ya que este proceso es importante para optimizar la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos.

2. Antecedentes

2.1. Celdas Fotovoltaicas

Las celdas solares, también conocidas como celdas fotovoltaicas, son dispositivos basados en materiales que pueden convertir la energía solar directamente en energía eléctrica por el efecto fotovoltaico. Becquerel fue el primero en descubrir este efecto en 1839, cuando la luz solar que incidía en un electrodo de AgCl en una solución de electrolito inducía un voltaje. Cuarenta y cuatro años después, Fritts creó el primer dispositivo hecho con láminas de selenio con un poder de conversión del 1%. En 1954 Pearson, en los laboratorios Bell, utilizando celdas de silicio logró aumentar la eficiencia al 6%¹. En la actualidad los paneles solares basados en silicio policristalino han mostrado un rendimiento del 24.7% a nivel laboratorio, valor que es muy cercano al máximo teórico de 29%. En el caso de las celdas fotovoltaicas inorgánicas que se pueden obtener comercialmente, se han observado valores de eficiencia de alrededor del 20% bajo condiciones simuladas de iluminación solar² y del 15% bajo condiciones reales³. Sin embargo, la necesidad de una gran inversión en las tecnologías de procesamiento de celdas solares basadas en silicio ha limitado su popularidad, principalmente porque la energía obtenida a través de estas celdas es 4 veces más cara que la obtenida a partir de combustibles fósiles.

La baja popularidad de las celdas solares radica en los altos costos de éstas, ya que se requiere de varios años para poder recuperar la inversión. Por ello, varios países europeos apoyan a los usuarios de estos dispositivos dándoles incentivos económicos y/o apoyos fiscales.

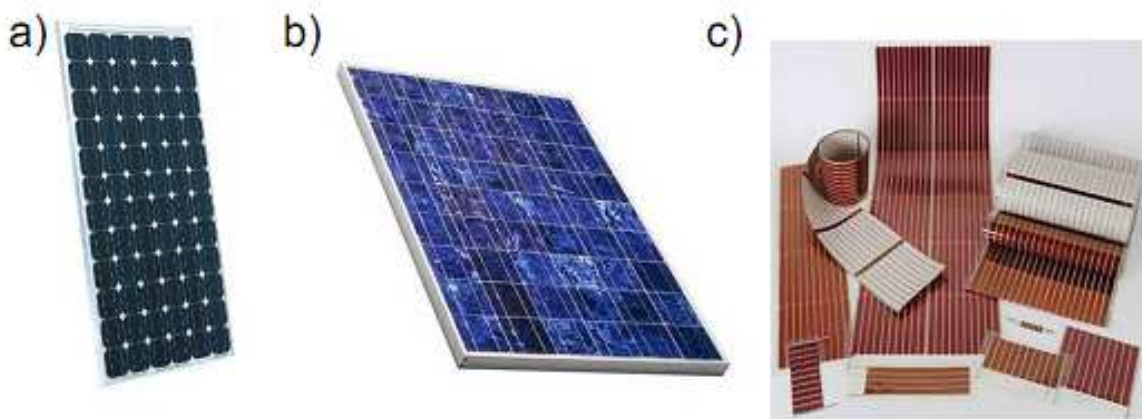


Figura 2.1. Dispositivos fotovoltaicos. a) Panel solar de silicio monocristalino, b) Panel solar de silicio policristalino, c) Celdas solares poliméricas.

Hoy en día se busca encontrar una nueva tecnología que permita utilizar métodos y materiales de fabricación económicos para transformar la energía solar en energía eléctrica.

2.2. Funcionamiento básico de dispositivos fotovoltaicos

La primera celda inorgánica reportada por Charles Fritts está ilustrada en la Fig. 2.2.a. Esta celda estaba compuesta por una capa delgada de selenio emparedada entre dos capas metálicas que funcionaban como electrodos. Una muy delgada y semitransparente capa de oro actuaba como electrodo de gran función de trabajo (LWFE) que servía para coleccionar las cargas positivas fotogeneradas (huecos) y otra capa de hierro actuaba como electrodo de pequeña función de trabajo (SWFE) y coleccionaba las cargas negativas fotogeneradas (electrones). En este caso, el par electrón/hueco puede disociarse fácilmente por efecto térmico a temperatura ambiente, generando las especies electrón y hueco (comúnmente llamados “acarreadores de cargas” o simplemente “acarreadores”) que pueden difundirse a los electrodos por efecto de un campo creado por la diferente función de trabajo de los electrodos metálicos⁴.

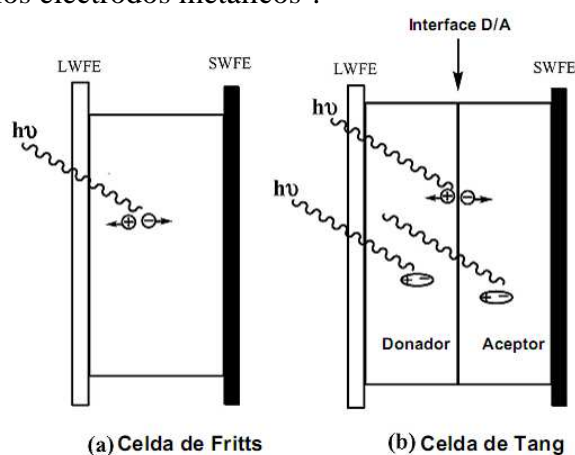


Figura 2.2. Comparación de a) Una celda típica inorgánica y b) Una celda típica orgánica.

En comparación, en la primera celda solar orgánica ilustrada en la Fig. 2.2b (Celda de Tang), un fotón golpea una unidad orgánica (por ejemplo, derivados de politiofeno o porfirinas) y genera un par electrón/hueco llamado “excitón”. Este par puede requerir una energía mayor a la que proporciona la temperatura ambiente, también llamada energía de excitón enlazado (exciton binding energy), necesaria para disociar el par electrón/hueco.

Un excitón neutro puede difundirse aleatoriamente a cualquier dirección y no sería suficiente para generar propiedades fotovoltaicas. Sin embargo, como se muestra en las Figs. 2.2.b y 2.3, si dos diferentes materiales orgánicos con diferentes orbitales frontera están presentes y en contacto directo uno con otro, es posible disociar al par electrón/hueco y generar un electrón y un hueco libres. Para que esto suceda es necesario que uno de los materiales tenga un pequeño potencial de ionización (*donador*) y el otro material tenga una gran afinidad electrónica (*aceptor*).

Cuando un excitón fotogenerado se difunde a la interface donador/aceptor, si el excitón estuviera del lado del donador, el electrón sería rápidamente transferido al LUMO

del aceptor (transferencia número 3 en la Fig. 2.3) dirigido por la diferencia en energía entre orbitales LUMO entre donador y aceptor.

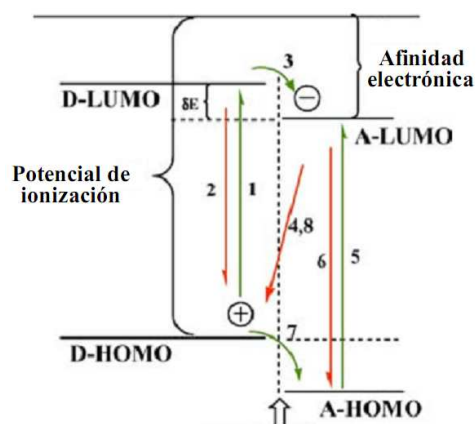


Figura 2.3. Esquema de orbitales frontera, separación de cargas y recombinación fotoinducidas en un sistema fotovoltaico donador/aceptor orgánico.

Si el excitón estuviera del lado del aceptor, el hueco en el HOMO del aceptor saltaría rápidamente al HOMO del donador (transferencia inversa al número 7 en Fig. 2.3) dirigido por la diferencia en energía entre los orbitales HOMO del aceptor y del donador. Por lo tanto, un excitón se convierte en un electrón libre (en el LUMO del aceptor) y en un hueco libre (en el HOMO del donador) resultando en una separación de cargas. Ahora los electrones y huecos liberados pueden difundirse separadamente a sus respectivos electrodos, deseablemente en fases separadas de donador y aceptor; así, la posibilidad de recombinación de las especies electrón-hueco se podría minimizar.

En un dispositivo fotovoltaico orgánico, la eficiencia de conversión está limitada por los siguientes cinco pasos:

1. Absorción del fotón y generación del excitón.
2. Difusión del excitón a la interfase donador/aceptor.
3. Disociación del excitón o generación de acarreadores de cargas a la interfase donador/aceptor.
4. Difusión de los acarreadores a sus respectivos electrodos.
5. Recolección de cargas en los electrodos.

Actualmente no existen reportes en los que se hayan optimizado estos pasos, por lo que no es sorprendente que la eficiencia de conversión de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos esté muy por debajo de sus contrapartes inorgánicas.

2.3. Materiales fotovoltaicos orgánicos

En materiales fotovoltaicos, uno de los más importantes aspectos, aparte de lograr adecuados tiempos de vida y eficiencias, es reducir su precio de tal manera que sea costeable. Hoy en día, las celdas fotovoltaicas basadas en silicio cristalino han presentado los mejores rendimientos y hasta el momento no se pueden equiparar con las celdas fotovoltaicas orgánicas en cuestión de desempeño. Sin embargo, las celdas fotovoltaicas basadas en materiales orgánicos tienen el potencial de superar a los materiales inorgánicos haciendo económicamente viable la generación de energía a gran escala. En este punto, los materiales orgánicos son un elemento clave para el desarrollo de esta tecnología, ya que tienen muchas ventajas en comparación con los semiconductores inorgánicos. Algunas de estas ventajas son:

1. Los materiales orgánicos pueden ser sintetizados mediante varias rutas.
2. La diferente funcionalización y estructura. Los compuestos orgánicos pueden cubrir los requerimientos de un dispositivo fotovoltaico eficiente como amplia absorción en el espectro y convenientes energías redox.
3. Muchos compuestos orgánicos pueden ser disueltos en disolventes orgánicos comunes, lo que representa un bajo costo en las tecnologías de manufactura.
4. En solución o en películas delgadas, los materiales orgánicos con frecuencia muestran altos coeficientes de absorción, lo cual permite que las celdas solares orgánicas aún sean eficientes en películas muy delgadas y bajo poca irradiación solar. En estas películas delgadas (alrededor de los 100 nm), los materiales orgánicos pueden absorber casi toda la luz incidente (dentro de su intervalo de absorción).
5. Las celdas solares basadas en materiales orgánicos pueden ser estructuralmente flexibles y muchas de estas son semitransparentes.

Estas características hacen a los materiales orgánicos atractivos para su comercialización y por lo tanto, podrían en un futuro ser accesibles a una gran parte de la población mundial.

2.3.1. Sistemas π -conjugados

En años recientes, la fabricación de celdas fotovoltaicas a partir de polímeros π -conjugados ha crecido ampliamente. Principalmente esto se debe al bajo costo, versatilidad de funcionalización, flexibilidad y buenos resultados de las películas delgadas.

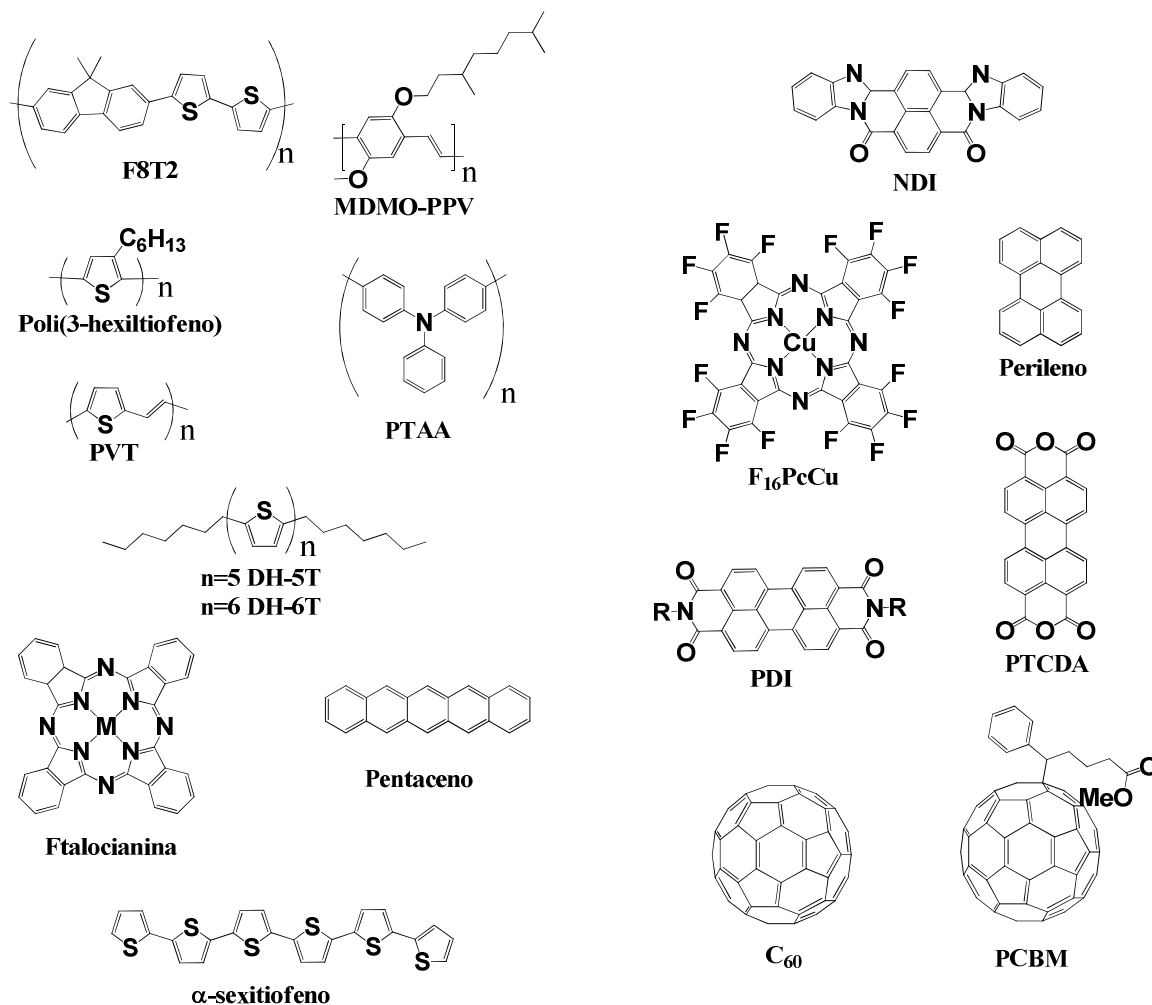


Figura 2.4. Compuestos usados comúnmente en la síntesis de semiconductores orgánicos para la fabricación de OLEDs y fotovoltaicos orgánicos.

Los polímeros conductores π -conjugados son capaces de generar huecos que permiten la transferencia de cargas a través de su esqueleto polimérico y presentan bajos potenciales oxido-reducción. Sus procesos oxido-reducción pueden ser reversibles y son capaces de donar electrones, manteniendo su estabilidad por efecto de la deslocalización de cargas. Muchos de estos compuestos son solubles en disolventes orgánicos comunes debido a que el polímero está sustituido con cadenas alifáticas. En muchos casos los polímeros π -conjugados absorben energía desde el UV hasta el infrarrojo, lo cual es deseable en materiales fotovoltaicos.

Otros compuestos como el fullereno C_{60} , son capaces de aceptar electrones, por lo que son usados para este fin dentro de los dispositivos fotovoltaicos⁵. Algunos materiales comúnmente utilizados para fabricar semiconductores orgánicos se muestran en la Fig. 2.4. Es muy complicado que un solo compuesto pueda efectuar todos los procesos necesarios en un dispositivo fotovoltaico, por ello comúnmente se utiliza una combinación de compuestos que desempeñen un papel específico en cada proceso de un dispositivo fotovoltaico.

2.3.2. Sistemas *push-pull*

Este tipo de sistemas consiste básicamente en moléculas que contienen por un lado un donador de electrones y por otro un aceptor de electrones que le confiere un alto momento dipolo y favorece la circulación de cargas por su estructura. Otro tipo de sistemas que entra en esta clasificación son las moléculas donador- π -aceptor (D- π -A) que consisten en moléculas o polímeros π -conjugados con grupos donador y aceptor en sus extremos. Estos compuestos al ser sometidos a un campo eléctrico externo, pueden presentar un flujo de electrones entre los grupos terminales a través del esqueleto π -conjugado y generar un efecto remarcable de polarización⁶. Esto ha sido reportado en muchos estudios de moléculas D- π -A las cuales usualmente poseen un gran momento dipolo, el cual se debe a los pares donador-aceptor y/o a la longitud de la cadena espaciadora.

Los cianoetilenos y sus derivados son un ejemplo de sistemas donador- π -aceptor que presentan algunas propiedades de óptica no lineal como la orientación o el “*photoswitching*”, al pasar de una longitud de onda a otra⁷.

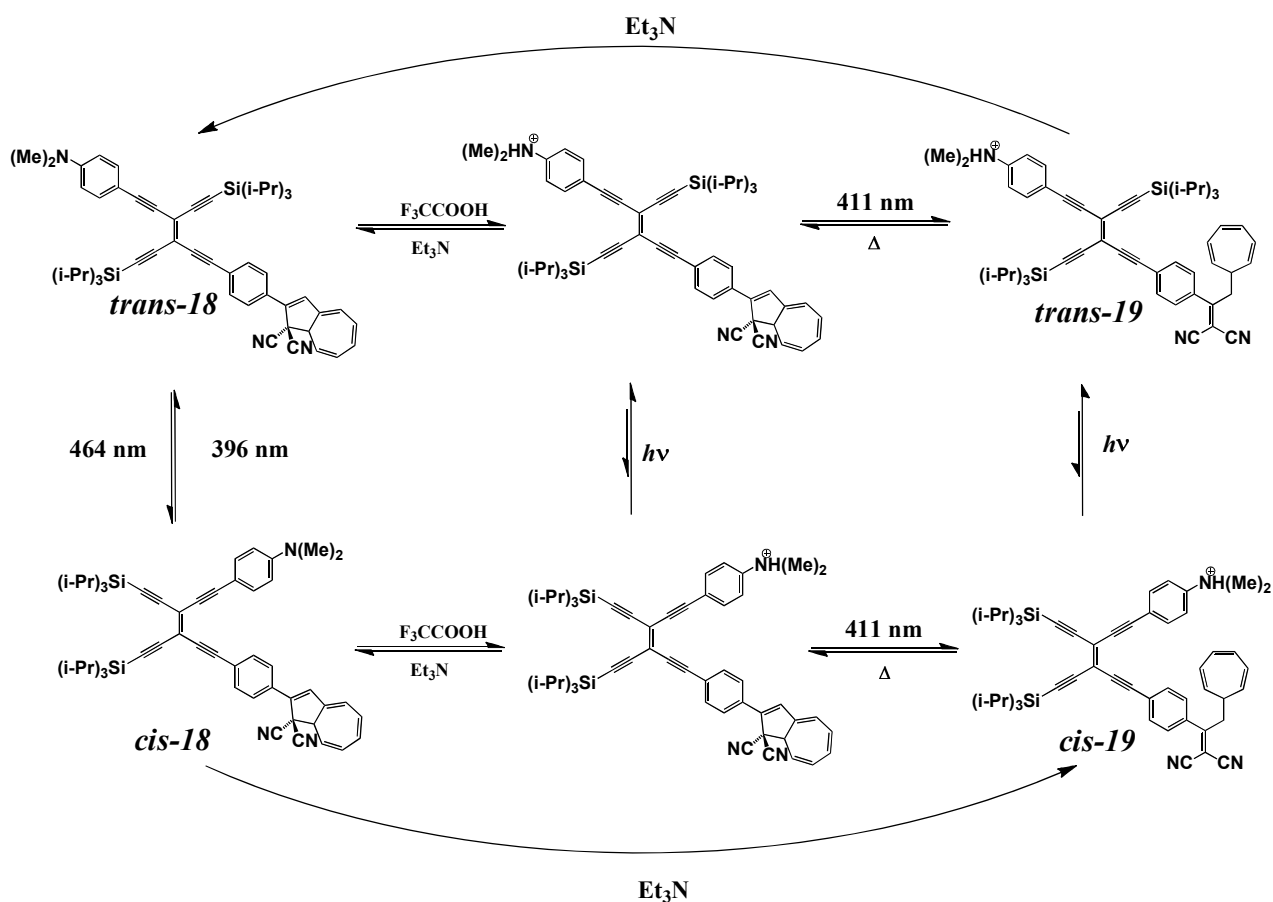


Figura 2.5. Derivados de cianoetilenos que presentan actividad óptica no lineal.

Por ejemplo en la figura 2.5, se puede observar que las moléculas *cis*-19 y *trans*-19 pueden cambiar su estructura al usar Et_3N y pasar a las estructuras *trans*-18 y *cis*-18 o cambiar su configuración *cis* a *trans* y viceversa, al someter a la molécula a una diferente longitud de onda.

2.4. Estructura dendrímica y moléculas dendríticas

Dentro del campo de los polímeros se encuentra otro tipo de compuestos de gran tamaño que se caracteriza a diferencia de los polímeros, por tener una estructura ramificada repetitiva, conocida como estructura dendrímica, y que de acuerdo a su tamaño, propiedades estructurales y polidispersidad, puede ser clasificado básicamente como:

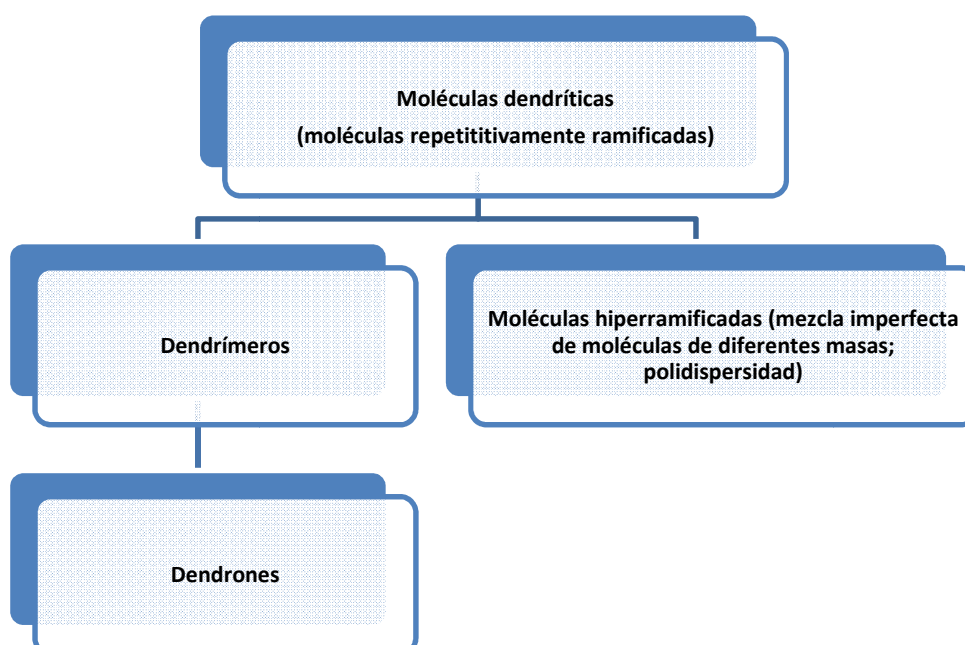


Figura 2.6. Esquema de moléculas con estructura dendrítica.

Dendrímeros: Estos compuestos son altamente ordenados, con una regularidad en sus ramificaciones y son preparados de manera iterativa, lo que permite eliminar los defectos estructurales; tienen la característica de ser monodispersos; es decir, todas las moléculas tienen el mismo tamaño y peso molecular.

Dendrones: Son moléculas más pequeñas que los dendrímeros y generalmente son empleadas en la síntesis de dendrímeros. Al igual que los dendrímeros, tienen una estructura ramificada ordenada y son el resultado de síntesis iterativa.

Polímeros hiperramificados: usualmente son el resultado de un proceso de polimerización en un solo paso (no iterativo) de monómeros tipo AB_x , y exhiben una arquitectura irregular con ramificaciones aún sin reaccionar.

Los dendrímeros son diferenciados de los polímeros hiperramificados por la perfección de su estructura y por un número exacto de capas concéntricas o *generaciones*⁸ (Fig. 2.7). Tienen la desventaja de presentar bajos rendimientos a grandes generaciones, por efecto del aumento del número de sitios de sustitución en la molécula, resultando en sustituciones parciales, y por lo tanto imperfecciones en la estructura.

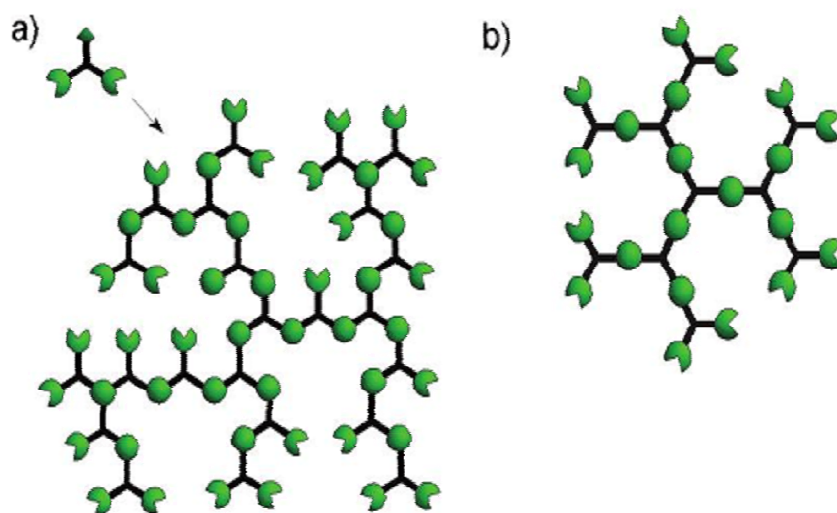


Figura 2.7. Estructuras de a) polímeros hiperramificados y b) dendrímeros.

En los últimos años, los dendrímeros han sido estudiados ampliamente debido a sus propiedades y a la gran diversidad de aplicaciones que se les puede dar. Esto depende principalmente de su estructura, grupos funcionales y tamaño.

Dentro de las aplicaciones más importantes que se les ha encontrado están:

- Como sustancias acarreadoras de fármacos.
- Materiales para la fabricación de biosensores.
- Catalizadores.
- OLEDs (Organic Light- Emitting Diodes).
- Materiales captadores de luz (fotovoltaicos).
- Transistores.
- Amplificadores ópticos.

Los materiales dendríticos monodispersos emergen como una atractiva alternativa a los polímeros-conjugados en aplicaciones optoelectrónicas y en fotovoltaicos, debido a la

combinación de una estructura bien definida y a su buena procesabilidad. En OLEDs, los dendrímeros han sido incluidos como materiales transportadores de huecos, como transportadores de electrones e incluso como materiales emisores⁹, y en el caso de materiales fotovoltaicos son una atractiva opción debido a que se puede controlar aspectos como el número de unidades absorbentes, grupos aceptores y su arquitectura¹⁰.

2.5. Síntesis de dendrímeros conjugados

La arquitectura dendrimerica puede ser construida mediante una síntesis controlada que puede seguir una ruta convergente o divergente.

2.5.1. Síntesis divergente

La síntesis de un dendrímero de acuerdo al método divergente comienza con la reacción entre un núcleo con sitios de acoplamiento C, que reaccionarán con nuevas unidades de ramificación con una terminal reactiva F. Durante la reacción, otros grupos funcionales de las unidades de ramificación están protegidas y están indicados con la letra P. Después del primer paso de reacción, los grupos funcionales P son desprotegidos (activados) y entonces sirven como un nuevo sitio reactivo C que puede reaccionar con otras unidades de ramificación. Una nueva generación del dendrímero nace con cada unidad de ramificación. La secuencia sintética repetitiva (iterativa), consiste en ambos pasos de construcción en la cual, el acoplamiento de una unidad de ramificación genera otras dos unidades de ramificación (1 → 2 ramificaciones).

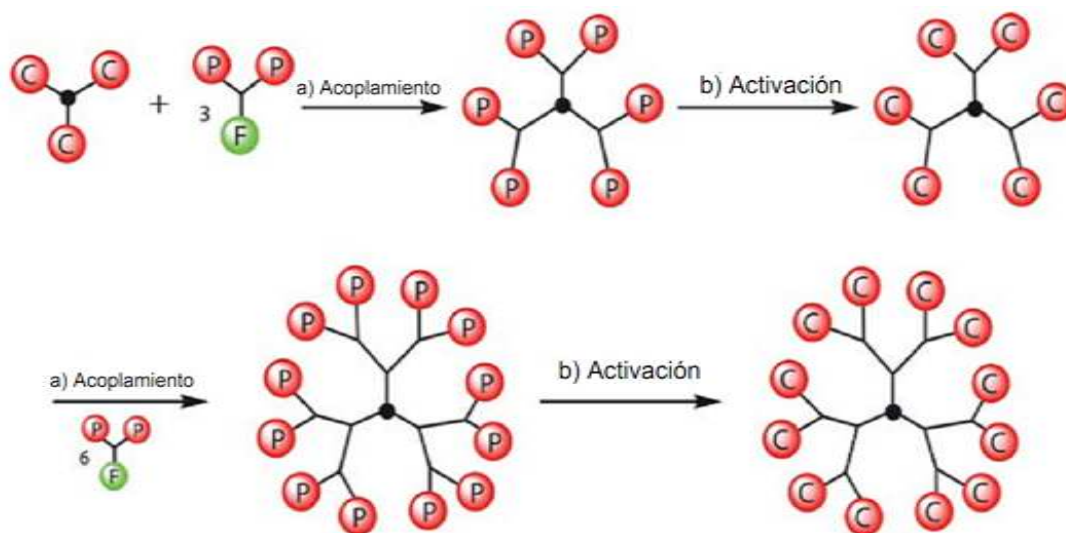


Figura 2.8. Método divergente para la síntesis de dendrímeros.

Las ventajas del método divergente son la accesibilidad a altos pesos moleculares y la automatización de los pasos repetitivos.

Una desventaja de esta metodología es causada por el incremento exponencial del número de grupos funcionales, debido a que estos no siempre pueden reaccionar cuantitativamente y esto aumenta los defectos estructurales. Estos defectos no siempre pueden ser evitados, incluso con la adición de grandes excesos de reactivos. Además, la purificación y separación de moléculas estructuralmente perfectas y moléculas con defectos es muy problemática debido a la gran similitud en sus propiedades físicas.

2.5.2. Síntesis convergente

La estrategia sintética convergente procede en la dirección opuesta, de la periferia al núcleo. Los componentes del dendrímero (dendrones) son enlazados a los grupos terminales reactivos conectados a un punto focal de un núcleo multifuncional.

Usando el ejemplo de la fig. 2.9, primero se acoplan las partes de ramificación. Una de las moléculas que se acoplará tiene una parte con un grupo funcional terminal activado F y dos grupos protegidos P. La otra parte tiene dos grupos funcionales con sitios activos C y un grupo funcional protegido P. Al reaccionar estas dos partes se genera un dendrón de primera generación. Para continuar con el crecimiento, es necesario activar (desproteger) al grupo funcional P (verde) hacerlo reaccionar con un núcleo que tenga sitios de acoplamiento C.

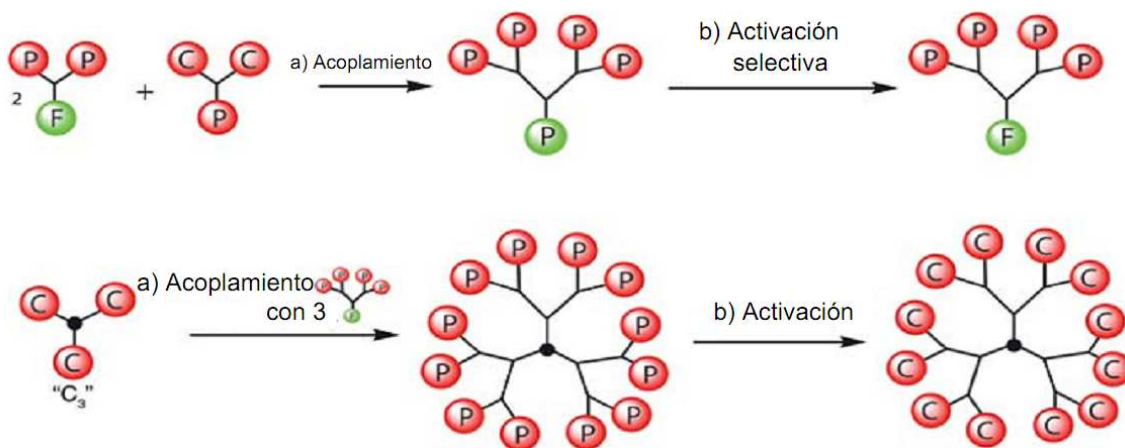


Figura 2.9. Método convergente para la síntesis de dendrímeros.

2.6. Reacciones empleadas en la síntesis de dendrímeros π -conjugados

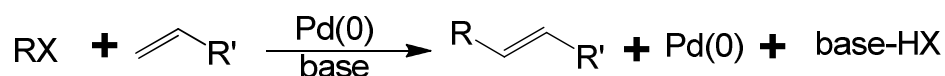
La síntesis de polímeros y dendrímeros π -conjugados está ampliamente relacionada con reacciones de acoplamiento carbono-carbono. Este tipo de reacciones

emplean como catalizador metales como cobre y paladio y usan como materias primas derivados halogenados (Br, I), derivados de boro o estanoos¹¹.

Dentro de las reacciones más importantes que comúnmente se emplean para la formación de enlaces carbono-carbono se encuentran la reacción de Heck y la reacción de Sonogashira.

2.6.1. Reacción de Heck

La reacción de Heck involucra el acoplamiento de alquenos o aril haluros con alquenos, en presencia de una cantidad catalítica de un complejo de Pd(0) y una base¹².



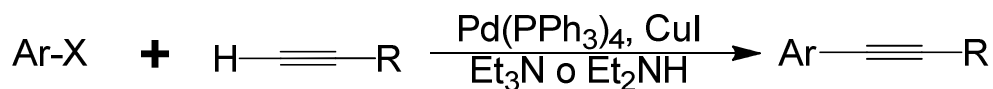
R: Alil, alquenil, aril, alquinil, bencil
 R': Alil, alquenil, aril, CO₂R, OR
 base: Et₃N, NaOAc, Na₂CO₃ acuoso

Figura 2.10. Reacción de Heck.

Es una poderosa herramienta para la formación de enlaces C-C entre carbonos con hibridación sp y sp² que hizo acreedor a su descubridor Richard F. Heck al premio Nobel de Química en el año 2010.

2.6.2. Reacción de Sonogashira

Esta reacción permite la formación de enlaces C-C y usa como materias primas un alquino terminal y un compuesto halogenado (bromado o yodado) y es catalizada por un complejo de Pd(0) y alguna sal de Cu(I)^{12,13}. Es similar a la reacción de Heck, con la diferencia que la sal de cobre activa al alquino terminal.



X: Cl, Br, I, OTf

Fig. 2.11. Reacción de Sonogashira.

Existe la posibilidad de acoplar dos grupos alquino por efecto catalítico de la sal de Cu(I) a través de una reacción de acoplamiento de Glaser, pero esto sólo sucede en presencia de oxígeno en el medio.

2.6.3. Reacción de Wittig

La reacción de olefinación de Wittig es una de las más poderosas herramientas para formar dobles enlaces. La utilidad de la reacción de Wittig radica principalmente en la facilidad de efectuar la reacción bajo condiciones suaves¹⁴.

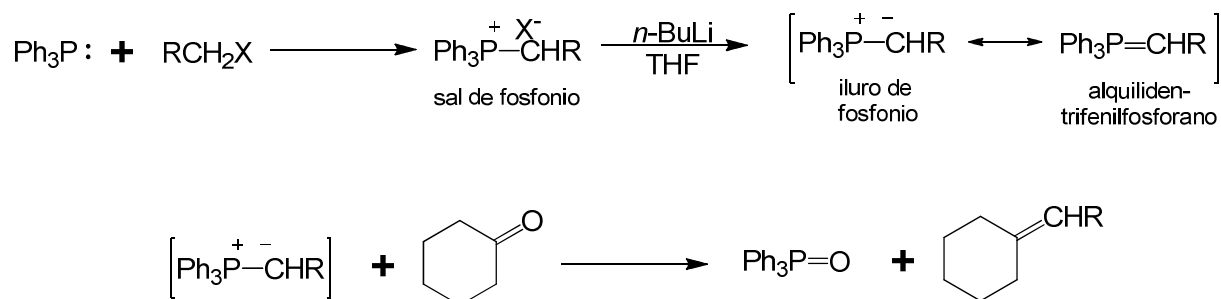


Figura 2.12. Ejemplo de reacción de Wittig.

El reactivo de Wittig es preparado por alquilación de una fosfina, seguido por el tratamiento de la sal de fosonio resultante con una base. La adición del iluro a un grupo carbonilo resulta en la formación de un alqueno y óxido de fosfina (Fig. 2.12).

2.7. Absorción de energía y tipos de excitación

Cuando pasa radiación continua a través de un material transparente, una porción de la radiación puede ser absorbida. Cuando esto ocurre, la radiación residual que pasa a través de un prisma produce un espectro llamado espectro de absorción. Como resultado de la absorción de energía, átomos o moléculas pasan de un estado de menor energía (estado basal) a un estado de mayor energía (estado excitado).

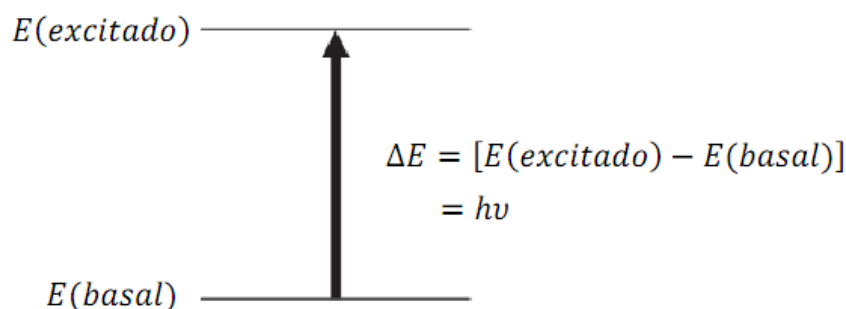


Figura 2.13. Proceso de excitación.

La diferencia de energía entre el estado excitado y el estado basal es exactamente igual a la energía de la radiación electromagnética absorbida. En el caso de la espectroscopia UV-vis, el resultado de la absorción de radiación electromagnética en esta

región del espectro son transiciones entre los niveles energéticos electrónicos. Cuando una molécula absorbe energía, un electrón es promovido de un orbital ocupado a un orbital desocupado de mayor energía. Generalmente, la transición más probable es del HOMO (highest occupied molecular orbital) al LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). La diferencia de energía entre los niveles electrónicos de muchas moléculas varía entre 125 y 650 KJ/mol¹⁵.

Para muchas moléculas –como es el caso de hidrocarburos saturados- los orbitales moleculares de más alta energía ocupados (HOMO) son aquellos que corresponden a enlaces σ . Los orbitales π están en niveles energéticos un poco más arriba y los orbitales que mantienen pares no compartidos, los orbitales (n) de antienlace, están a niveles energéticos incluso mayores. Los orbitales de antienlace (π^* y σ^*), son los orbitales de mayor energía. La fig. 2.14 muestra una típica progresión de niveles energéticos electrónicos.

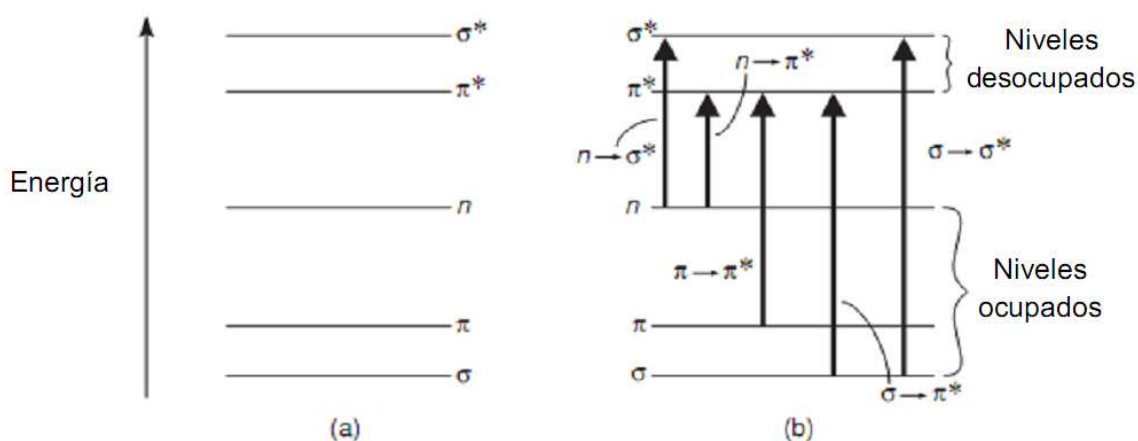


Figura 2.14. a) Niveles de energía electrónicos. b) Transiciones.

Los compuestos pueden sufrir varias transiciones posibles con diferentes energías. Algunas de las más importantes son:

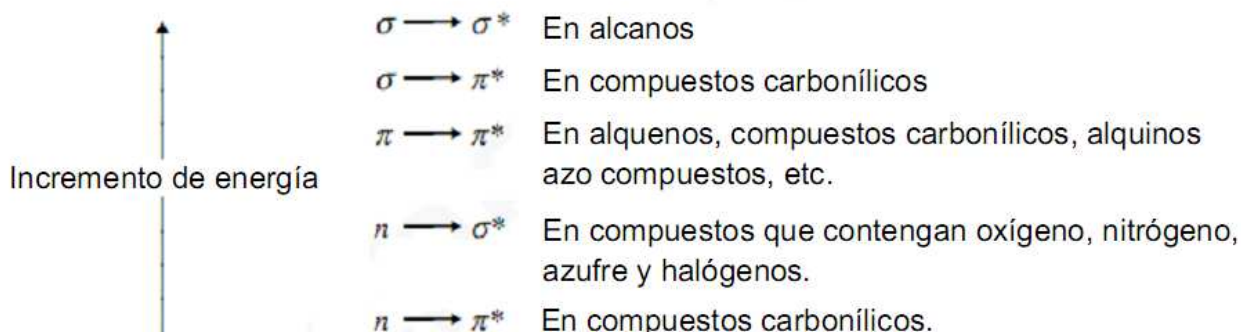


Figura 2.15. Incremento de energía para diferentes tipos de transiciones.

Estas transiciones están ejemplificadas en la figura 2.14b.

Claramente la energía requerida para producir una transición del HOMO en el estado basal al LUMO, es menor que la energía para producir una transición de un nivel energético ocupado más bajo. En la figura 2.14, una transición $n \rightarrow \pi^*$ podría tener una energía menor que una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Para muchos propósitos, la transición más importante es la de menor energía.

No todas las transiciones que a primera vista parecen posibles son observadas. Ciertas restricciones llamadas reglas de selección deben ser consideradas. Una importante regla de selección dice que las transiciones que involucran un cambio en el número cuántico de spin de un electrón durante la transición no pueden suceder, estas son llamadas transiciones prohibidas. Otras reglas de selección tratan del número de electrones que pueden ser excitados a la vez, de las propiedades de simetría de la molécula y de sus estados electrónicos. No obstante, en ciertos casos, las transiciones prohibidas son observadas, aunque la intensidad de la absorción tiende a ser mucho menor que para transiciones que son permitidas por las reglas de selección. Las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ son el tipo más común de transiciones prohibidas.

2.8. Fenómeno de fluorescencia

Luminiscencia es la emisión de luz de una sustancia y ocurre de estados excitados electrónicamente. Luminiscencia es formalmente dividida en dos categorías, fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado. En estados excitados singulete, el electrón en el orbital excitado está apareado (con espín opuesto) al segundo electrón en el orbital del estado basal. Por consiguiente, regresa al estado basal y se emite un fotón. Las velocidades de emisión de fluorescencia son típicamente de 10^8 s^{-1} , así que el tiempo típico de vida media de fluorescencia es cercano a 10 ns. La fluorescencia ocurre típicamente en moléculas aromáticas.

2.8.1. Desplazamiento de Stokes

La energía de emisión es típicamente menor que la energía de absorción; por lo tanto, la fluorescencia ocurre típicamente a valores de energía menores, o longitudes de onda más grandes. Este fenómeno fue observado por primera vez por Sir G. G. Stokes en 1852 en Cambridge.

La pérdida de energía entre la excitación y la emisión se observa universalmente como fluorescencia para moléculas fluorescentes en solución. Una causa común del desplazamiento de Stokes es el rápido decaimiento al más bajo nivel vibracional de S_1 . Además, los fluoróforos generalmente decaen a niveles vibracionales más altos de S_0 , resultando en la pérdida de energía adicional por efecto de “termalización” de la energía vibracional excedente. Además de estos efectos, los fluoróforos pueden mostrar desplazamientos de Stokes adicionales, debido a los efectos del disolvente, reacciones en estado excitado y/o transferencia de energía.

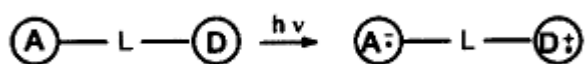
2.8.2. Efecto solvatocrómico

El término solvatocrómismo se usa para describir un cambio pronunciado en la posición (y algunas veces en la intensidad) de las bandas de absorción UV-vis debido a un cambio en la polaridad del medio. Un desplazamiento hipsocrómico (blue shift) incrementando la polaridad del disolvente, es usualmente llamado solvatocrómismo negativo. El correspondiente desplazamiento batocrómico (red shift) es conocido como solvatocrómismo positivo¹⁶.

En principio, el efecto del disolvente en el espectro es resultado de transiciones electrónicas y primordialmente depende del cromóforo y de la naturaleza de la transición. ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, y la absorción por transferencia de carga). Las transiciones electrónicas de particular interés son las $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ así como la absorción por transferencia de carga.

2.9. Transferencia electrónica fotoinducida¹⁷

El término *transferencia de electrones fotoinducida* describe la transferencia de electrones de un estado fotoexcitado de un donador D^* a un estado basal del aceptor A . Esto puede ocurrir de manera intra e intermolecular. En la transferencia de electrones intramolecular, el tiempo para la separación de cargas y tiempo de vida del estado D^+/A^- depende de la distancia definida por el espaciador L y la diferencia de los centros fotoactivos.



Un gran número de moléculas del tipo donador-aceptor han sido reportadas, muchas de ellas para imitar los procesos de separación y transferencia de cargas en la fotosíntesis. La distancia y orientación de los componentes fotoactivos juegan un papel muy importante ya que de ellos dependerá la estabilización de la separación de cargas. Para que exista un proceso de transferencia de carga efectivo, es necesaria una gran interacción electrónica entre los grupos donador y aceptor que depende principalmente del espaciador L . Esta interacción decrecerá con el incremento de la longitud de la unidad espaciadora.

La estructura D - L - A puede ser enriquecida modificando sus partes donador, aceptor y espaciador. Los espaciadores pueden ser sistemas π -conjugados, los cuales soportan la formación de polarones (radicales catión). Por ejemplo, el espaciador puede participar en el proceso de transferencia de carga, por lo que es necesario generar un gradiente de potencial en la molécula donde el HOMO del donador sea más alto en energía que el HOMO de la cadena- π espaciadora y el LUMO del aceptor más bajo que el LUMO del espaciador.

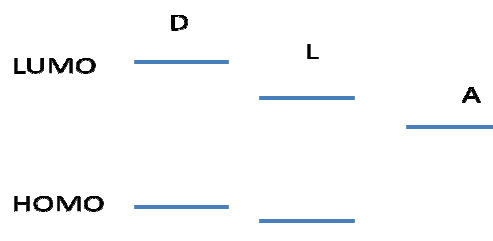


Figura 2.16. Orbitales moleculares de un sistema D-L-A donde el espaciador (L) participa en el proceso de transferencia de carga.

La excitación del donador transfiere un electrón dentro del LUMO del espaciador que induce a D^+L^*A . El polarón puede moverse al aceptor donde es atrapado en el LUMO. El proceso inverso puede iniciarse por excitación del espaciador, combinado con la transferencia del hueco del donador al aceptor que conduce a la recombinación de cargas.

2.10. Medición del momento dipolo en estado excitado mediante el método solvatocrómico

El momento dipolo de una molécula en estado excitado puede ser determinado a través del análisis del solvatocromismo de los máximos de absorción y emisión (fluorescencia) de las sustancias bajo estudio¹⁸. A continuación se describen dos métodos de determinación del momento dipolo en estado excitado de acuerdo a lo reportado por S. Kumar y S.C. Rastogui^{19,20}.

Método 1.

El efecto de desplazamiento de los máximos de absorción y emisión por efecto del disolvente se usa para estimar los momentos dipolo de diferentes moléculas. Esto ha sido sugerido por Bakshiev y las ecuaciones de Chamma y Viallet.

El cambio en el momento dipolo de diferentes moléculas en estado excitado puede ser estimado usando las dos siguientes relaciones:

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = S_1 F_1(D, n) + C_1 \quad (1)$$

$$\frac{1}{2}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f) = S_2 F_2(D, n) + C_2 \quad (2)$$

Donde $\bar{\nu}_a$ y $\bar{\nu}_f$ son los máximos de absorción y emisión, n y D son el índice de refracción y constante dieléctrica de los disolventes, respectivamente. Las pendientes S_1 y S_2 son expresadas como:

$$S_1 = \frac{2(\mu^* - \mu)^2}{hca^3} \quad y \quad S_2 = \frac{-2(\mu^{*2} - \mu^2)}{hca^3} \quad (3)$$

Donde μ y μ^* son los momentos dipolo en estado excitado y estado basal de los solutos y 'a' es el radio de cavidad de Onsager. $F_1(D, n)$ y $F_2(D, n)$ son tomadas como;

$$F_1(D, n) = \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right] \frac{2n^2+1}{n^2+2} \quad (4)$$

$$F_2(D, n) = \frac{1}{2} F_1 + \frac{3/2(n^4-1)}{(n^2+2)^2} \quad (5)$$

Asumiendo que el ángulo entre μ y μ^* es pequeño y el radio "a" es el mismo en los estados basal y excitado, y usando las ecuaciones X-Y, la razón de los momentos dipolo en estado excitado y basal está dada por la relación:

$$\frac{\mu^*}{\mu} \left| \frac{S_1 - S_2}{S_1 + S_2} \right| \quad (6)$$

Las pendientes S_1 y S_2 pueden ser determinadas graficando los desplazamientos de Stokes ($\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$) y $\frac{1}{2}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f)$ vs las funciones de polaridad del disolvente $F_1(D, n)$ y $F_2(D, n)$ respectivamente, para los diferentes disolventes. Los valores de las funciones $F_1(D, n)$ y $F_2(D, n)$ se calculan usando las ecuación (4) y (5).

Método 2.

El método 1 presenta un problema asociado a la estimación del radio de Onsager "a". Este problema puede ser minimizado usando la razón de dos radios de Onsager (a_B/a), siendo uno de ellos de una molécula conocida. El momento dipolo del estado excitado está dado por:

$$\Delta \bar{\nu}_{af} = 11307.6 \left[\left(\frac{\Delta \mu}{\Delta \mu_B} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^3 \right] E_T^N + Constante \quad (7)$$

Donde $\Delta\bar{\nu}_{af}$ es el desplazamiento de Stokes y E_T^N es el parámetro de polaridad del disolvente propuesto por Reichardt, el cual está basado en el número de onda de absorción de un estándar de betaina en el disolvente. $\Delta\mu_B$ y a_B son los cambios en el momento dipolo y radio de Onsager de la betaina en el estado excitado respectivamente, $\Delta\mu$ y a son los valores para la molécula de interés.

La diferencia de momentos dipolo puede ser extraída de la pendiente (m) de la curva $\Delta\bar{\nu}_{af}$ vs E_T^N . Usando la ecuación 7, tenemos que:

$$Pendiente = m = 11307.6 \left[\left(\frac{\Delta\mu}{\Delta\mu_B} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^3 \right]$$

Usando $\Delta\mu_B = 9D$ y $a_B = 6.2\text{\AA}$ para la betaina obtenemos:

$$(\mu^* - \mu) = \Delta\mu = \sqrt{\frac{81 * m}{11307.6 * (6.2/a)^3}} \quad (8)$$

El radio de Onsager es obtenido mediante cálculos semiempíricos (o bien, cálculos DFT como en la presente tesis) y es tomado como la distancia media entre dos centros cargados.

2.11. Mecanismos de Transferencia de energía

2.11.1. Mecanismo de Dexter: Transferencia de energía por emisión radiativa

El mecanismo de Dexter describe el intercambio de electrones del estado excitado del donador al estado excitado del aceptor, acompañado por un simultáneo intercambio de un electrón del estado basal del aceptor al del donador. Este intercambio de electrones necesita de un traslape de los orbitales del donador y del aceptor, aunque no se requieren traslapes espectrales. Esta es una interacción de corto intervalo (distancias menores a 10 Angstroms) la cual decrece exponencialmente con el incremento de la distancia²¹.

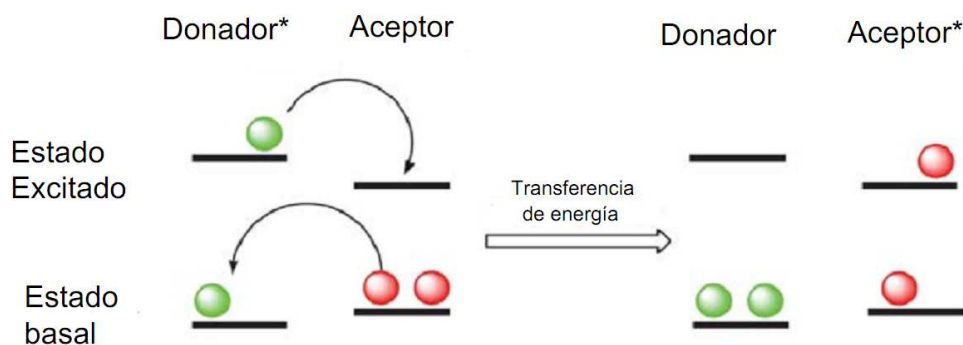


Figura 2.17. Esquema de transferencia de energía de acuerdo al mecanismo de Dexter.

2.11.2. Mecanismo de Förster. Transferencia de energía por interacciones dipolo-dipolo

Esta es una transferencia de energía no radiativa que solamente sucede por interacciones dipolo-dipolo –sin recurrir al intercambio de electrones- de energía del donador al aceptor.

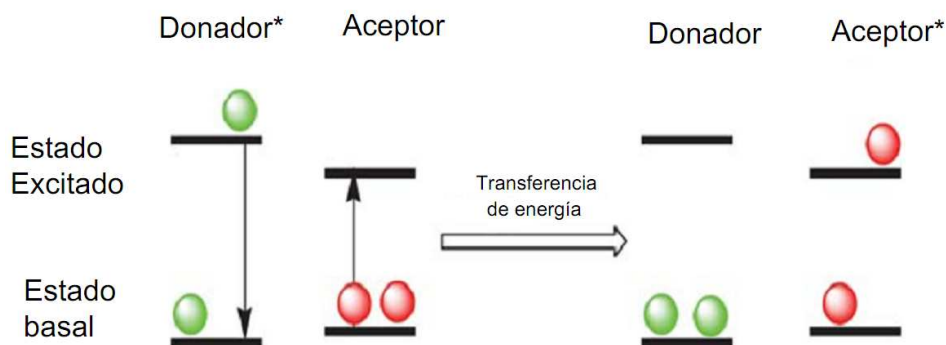


Figura 2.18. Esquema de transferencia de energía de acuerdo al mecanismo de Förster.

Una condición importante para la transferencia de energía de esta manera es un traslape del espectro de fluorescencia del donador y del aceptor.

Los materiales fotovoltaicos presentan problemas para separar el par electrón/hueco por lo que es necesario encontrar una manera eficiente de realizar este proceso dentro de la molécula de tal manera que disminuya la probabilidad de recombinación de cargas y la eficiencia en una celda fotovoltaica disminuya. Nosotros planeamos sintetizar moléculas con alto momento dipolo que permitan generar una separación de cargas. Para ello se propone una estructura dendrítica con grupos electrodonadores y electroattractores en la molécula que como efecto directo tengan un alto momento dipolo que sea la fuerza motriz para la separación de cargas.

3. Objetivos

Objetivo general

Sintetizar 2 dendrones de primera generación y dos dendrones de segunda generación que por su alto momento dipolo tengan potencial aplicación como materiales fotovoltaicos.

Objetivos específicos

- 1. Sintetizar 1 dendrón de primera generación con grupo nitro en el punto focal y grupos metoxi en la periferia.**
- 2. Sintetizar un dendrón de primera generación con grupo metoxi en el punto focal y grupos nitro en la periferia**
- 3. Sintetizar 1 dendrón de segunda generación con grupo nitro en el punto focal y grupos metoxi en la periferia.**
- 4. Sintetizar 1 dendrón de segunda generación con grupo metoxi en el punto focal y grupos nitro en la periferia.**
- 5. Caracterizar los dendrones de primera y segunda generación y sus intermediarios mediante técnicas espectroscópicas (^1H , ^{13}C , UV-vis).**
- 6. Estimar los valores del momento dipolo de dendrones mediante el método solvatocrómico.**

4. Parte Experimental.

4.1. Síntesis de compuestos

Para la obtención de los compuestos de este trabajo, se siguió una ruta sintética divergente. Esta ruta fue la propuesta para obtener los compuestos objetivo, en el menor número de pasos. El esquema de síntesis se presenta a continuación:

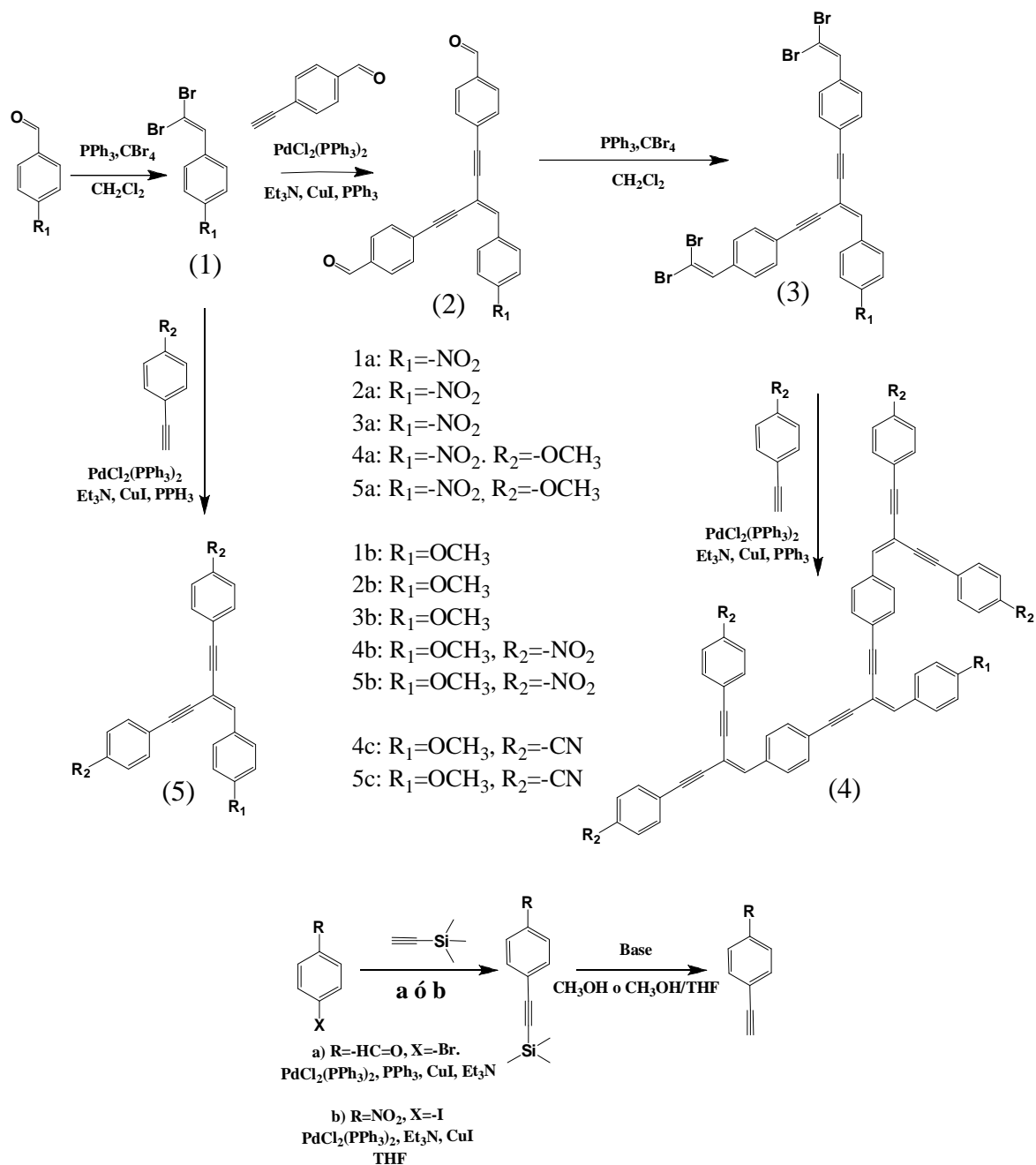


Figura 4.0. Ruta sintética planteada para obtener dendrones de primera y segunda generación.

4.1.1. Materias primas

Se usó 4-nitrobenzaldehído 98% Aldrich, 4-anisalaldehído 98% Aldrich, 1-yodo-4-nitrobenzeno 98% Alfa Aesar, 4-bromobenzaldehído 99% Alfa Aesar, yoduro de cobre(I) 98% Aldrich, tetrabromuro de carbono 99% Sigma-Aldrich, trifenilfosfina 99% Alfa Aesar, diclorobis(trifenilfosfin)paladio(II) 98% Aldrich, 4-etinilanisol Sigma Aldrich y 4-etinilbenzonitrilo 98% Aldrich.

Como disolventes se emplearon: THF J.T Baker, Trietilamina 99% Aldrich, 1,2 dicloroetano Aldrich y diclorometano.

Los disolventes usados para síntesis fueron secados mediante procedimientos estándar reportados en la literatura²².

4.1.2. Reacción de Wittig

Para estas reacciones se probaron dos protocolos similares, estos se describen a continuación:

4.1.2.1. Protocolo 1

A una solución de tetrabromuro de carbono (13.5 mmoles) en 20 mL de CH₂Cl₂ anhidro mantenida en agitación magnética y bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionó trifenilfosfina (27 mmoles), posteriormente, esta mezcla se transfirió a un embudo de adición. En un matraz de bola de 100 mL se adicionaron 20 mL de CH₂Cl₂ y 9 mmoles del aldehído correspondiente y se mantuvo bajo agitación magnética y atmósfera de nitrógeno adicionando el líquido gota a gota mediante el embudo de adición, siempre se mantuvo la agitación magnética y atmósfera de nitrógeno²³. Se monitoreó por ccf y/o IR hasta que no se observó más avance de la reacción.

4.1.2.2. Protocolo 2

A una solución de tetrabromuro de carbono en CH₂Cl₂ anhidro bajo agitación magnética, se colocó en un baño de hielo por alrededor de 5 minutos, se adicionó trifenilfosfina, posteriormente, se adicionó el aldehído a la mezcla y se dejó reaccionar alrededor de 2 horas. Siempre manteniendo la agitación magnética y atmósfera de nitrógeno²⁴. Se mantuvo la relación 1eq de aldehído: 2eq de CBr₄: 3eq de PPh₃ y 20 mL de disolvente por cada 9 mmoles de aldehído. En este protocolo, el aldehído se adicionó sin emplear disolvente para esta adición. La reacción se monitoreó por ccf y/o IR hasta la desaparición del aldehído.

Cuando terminó la reacción, se adicionó agua, se separó la fase orgánica, se lavó con una solución de NaHCO₃ al 10%, salmuera y finalmente se secó con MgSO₄ anhidro. Se evaporó el disolvente y se purificó por cromatografía flash en sílica gel.

4.1.3. Productos

1-(2,2-dibromovinil)-4-nitrobenceno (**1a**)

Siguiendo el protocolo 2 de la reacción de Wittig se empleó lo siguiente: 3.00 g (9.06 mmoles) de CBr_4 , 4.76 g (18.13 mmoles) de trifenilfosfina, 0.91 g (6.04 mmoles) de 4-nitrobenzaldehído y 20 mL de CH_2Cl_2 anhidro. Se obtuvieron 1.54 g del producto que corresponde al 83.28% de rendimiento. Este producto es un sólido ligeramente amarillo que presentó un punto de fusión de 103.5-103.7°C.

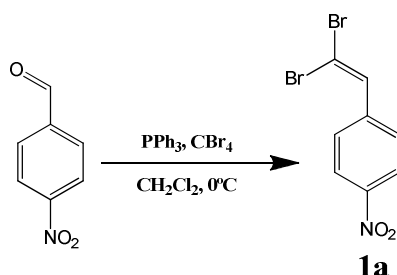


Figura. 4.1. Reacción de síntesis 1-(2,2-dibromovinil)-4-nitrobenceno (*1a*).

RMN ^1H 300 MHz CDCl_3 : 7.55 (1 H, s), 7.69 (2 H, dd ($J=6.75$ Hz, 1.77 Hz)), 8.22 (2 H, dd ($J=6.75$ Hz, 2.04 Hz)).

RMN ^{13}C 75 MHz CDCl_3 : 94.18, 123.83, 129.29, 135.00, 141.55, 147.31.

1-(2,2-dibromovinil)-4-metoxibenceno (**1b**)

Siguiendo el protocolo 2 de la reacción de Wittig se empleó lo siguiente: 3.33 g (10.05 mmoles) de CBr_4 , 5.29 g (20.17 mmoles) de trifenilfosfina, 0.9 mL (7.25 mmoles) de *p*-anisaldehído y 20 mL de CH_2Cl_2 anhidro. Se obtuvieron 1.92 g de producto que corresponden a un rendimiento del 90.76%. El producto es un sólido de color blanco con un punto de fusión de 37.2-37.6°C.

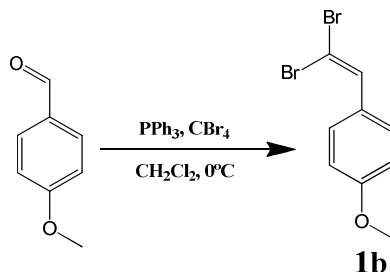


Figura 4.2. Reacción de síntesis de 1-(2,2-dibromovinil)-4-metoxibenceno (*1b*).

RMN ^1H 300 MHz CDCl_3 : 3.82 (3 H, s), 6.89 (2 H, d ($J=9.09$ Hz)), 7.41 (s, 1 H), 7.50 (2 H, d ($J=8.49$ Hz)).

RMN ^{13}C 75 MHz CDCl_3 : 55.38, 87.37, 113.87, 127.91, 129.97, 136.39, 159.75.

4-[(trimetilsilil)-etnil]benzaldehído

Este compuesto se obtuvo siguiendo el protocolo planteado por S.Y. Lau et. al.²⁵. En un matraz de bola de tres bocas, seco de 250 mL, previamente purgado con nitrógeno se colocaron 150 mL de trietilamina, 5.40 g (29.18 mmoles) de 4-bromobenzaldehído, 4.83 g (49.23 mmoles) de trimetilsililacetileno, 0.22 g (0.85 mmoles) de trifenilfosfina, 0.06 g (0.34 mmoles) de yoduro de cobre y finalmente 0.09 g (0.12 mmoles) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)$. La mezcla se calentó a reflujo, se monitoreó por ccf y se detuvo cuando no se observó más la presencia de 4-bromobenzaldehído (alrededor de 2 horas). Se filtró el crudo de reacción para eliminar el hidrobromuro de la trietilamina obteniéndose 2.35 g (25.50 mmoles) de la sal que corresponden a una conversión de 98.60%. El filtrado se evaporó al vacío, se disolvió en hexano y se filtró a través de sílica gel. Finalmente se recristalizó de hexano obteniéndose 5.11 g (25.27 mmoles) que corresponden a un rendimiento del 86.60%. El producto es un sólido de color blanco con un punto de fusión de 69-70°C.

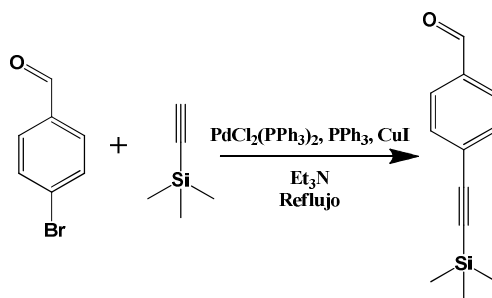


Figura 4.3. Reacción de síntesis de 4-[(trimetilsilil)-etnil]benzaldehído

RMN ^1H 300 MHz CDCl_3 : 0.25 (s, 9 H), 7.58 (2 H, dd ($J=6.75$ Hz, 1.77 Hz)), 7.79 (2H, dd ($J=6.6$ Hz, 1.89Hz)), 9.98 (s, 1 H).

RMN ^{13}C 75 MHz CDCl_3 : -0.13, 99.09, 103.92, 129.42, 129.49, 132.55, 135.66, 191.47.

4-etnilbenzaldehído

En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 25 mL de metanol, 2.80 g (13.85 mmoles) de 4-[(trimetilsilil)etnil] benzaldehído, 0.34 g (2.46 mmoles) de K_2CO_3 y se dejó en agitación por alrededor de 2 horas, la reacción se monitoreó por ccf y se detuvo cuando no se observó más 4-[(trimetilsilil)etnil]benzaldehído en la placa. Se evaporó el disolvente, posteriormente, se disolvió en 25 mL CH_2Cl_2 , se lavó con NaHCO_3 y

salmuera, se separó la fase orgánica y secó con sulfato de magnesio. Finalmente se purificó por cromatografía flash obteniéndose 1.44 g (11.07 mmoles) de producto que corresponden a un rendimiento del 79.93%. El producto es un sólido ligeramente amarillo con un punto de fusión de 69-70°C.

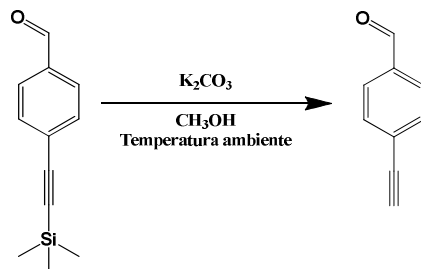


Figura 4.4. Reacción de síntesis de 4-etinilbenzaldehido.

RMN ¹H 300 MHz CDCl₃: 3.28 (1 H, s), 7.62 (2 H, dd (*J*=6.45 Hz, 1.77 Hz)), 7.82 (2 H, dd (*J*=6.45 Hz, 1.77 Hz)), 9.99 (1 H, s).

RMN ¹³C 75 MHz CDCl₃: 81.16, 82.70, 128.37, 129.60, 132.78, 136.02, 191.44.

4-[(trimetilsilil)-etinil]nitrobenceno

Este producto se obtuvo siguiendo el protocolo planteado por Rondeau-Gagné, et-al²⁶. En un matraz de 100 mL bajo agitación magnética y atmósfera de nitrógeno fueron colocados 50 mL de THF, 10 mL de trietilamina. Posteriormente, se adicionaron 4.00 g (16.09 mmoles) de 4-yodonitrobenceno, 3.18 g (32.35 mmoles) de trimetilsililacetileno 0.12g (0.18mmoles) Pd(PPh₃)₂Cl₂ y 0.06g (0.32mmoles)de CuI. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética y monitoreó mediante ccf. La reacción se detuvo después de aproximadamente 3 horas, cuando ya no se observó más materia prima en la placa. El crudo de reacción se diluyó con CH₂Cl₂ y posteriormente, se lavó con una solución saturada de NH₄Cl. Se separaron las fases y la fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro. Se evaporó el disolvente en el rotavapor bajo presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía flash de sílica gel, usando mezclas de hexano-acetato de etilo, obteniéndose 1.57g de producto que corresponden a un rendimiento del 44.50%. El producto es un sólido ligeramente amarillo que presentó un punto de fusión de 90-91°C.

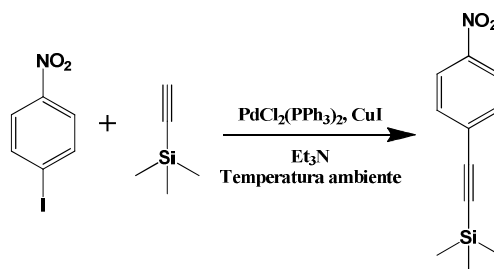


Figura 4.5. Reacción de síntesis de 4-[(trimetilsilil)-etinil]nitrobenceno.

RMN ^1H 300 MHz CDCl_3 : 0.26 (9 H, s), 7.58 (2 H, dt ($J=9.09$ Hz, 2.04 Hz)), 8.16 (2H, dt ($J=9.09$ Hz, 2.04 Hz)).

RMN ^{13}C 75 MHz CDCl_3 : -0.22, 100.70, 102.78, 123.56, 130.06, 132.76, 147.23.

4-etinil-nitrobenceno

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.40 g (1.83mmoles) de 4-[(trimetilsilil)etinil]nitrobenceno, 0.40 g (7.14 mmoles) de KOH, 6.5 mL de THF, 6.5 mL de CH_3OH y 1 mL de H_2O destilada. La mezcla se dejó en agitación alrededor de 15 minutos y se monitoreó por ccf sin observarse materia prima después de este tiempo. Se diluyó la mezcla con CH_2Cl_2 , después se hicieron lavados con una solución al 10% de HCl y la fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro. El disolvente se evaporó al vacío, quedando 0.26 g (1.78 mmoles) de producto puro obteniéndose un rendimiento del 97.26%. El producto es un sólido ligeramente amarillo que presentó un punto de fusión de 147-148°C.

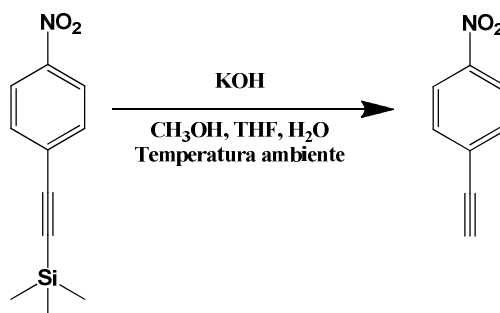


Figura 4.6. Reacción de síntesis de 4-etinil-nitrobenceno.

RMN ^1H 300 MHz CDCl_3 : 3.35 (1 H, s), 7.63 (2 H, dt ($J=8.79$ Hz, 2.34 Hz)), 8.19 (2 H, dt ($J=9.09$ Hz, 2.04 Hz))

RMN ^{13}C 75 MHz CDCl_3 : 81.69, 82.41, 123.63, 128.99, 133.04, 147.62.

β , β -bis(β' , β' -formilfenil-4'-etinil)-4-nitroestireno (2a)

En un matraz de 250 mL de tres bocas, seco y bajo atmosfera de nitrógeno se agregaron 175 mL de trietilamina. Bajo agitación magnética se adicionaron 1.29 g (4.22 mmoles) de 1-(2,2-dibromovinil)-4-nitrobenceno (*1a*), 1.48 g (11.37mmoles) de 4-etinil-benzaldehído, 0.03 g (0.13 mmoles) de PPh_3 , 0.01g (0.06 mmoles) de CuI y 0.014 g (0.02 mmoles) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y se llevó a reflujo. La reacción se monitoreó por ccf hasta observar la desaparición de las materias primas (alrededor de 2 horas). Al terminar la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró la sal de la trietilamina y se procedió a eliminar el disolvente al vacío. La mezcla se purificó por cromatografía

flash, usando mezclas de diclorometano-hexano obteniéndose 0.22 g (0.54 mmoles) del producto que corresponde al 12.80%. El compuesto es un sólido de color amarillo que presentó un punto de fusión de 212-217°C.

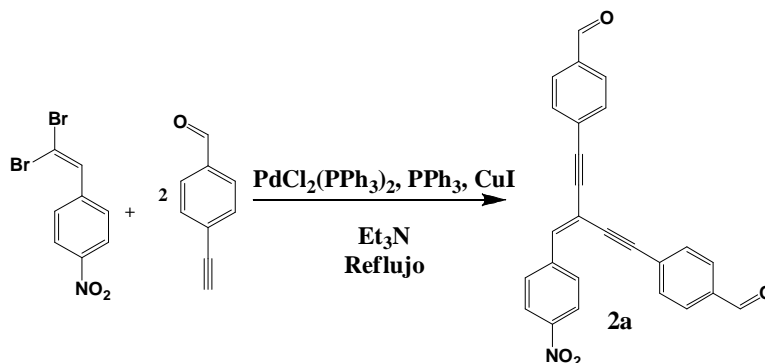


Figura 4.7. Reacción de síntesis de β , β -bis(β' , β' -formilfenil-4'-etnil)-4-nitroestireno (*2a*).

RMN ^1H 300 MHz CD_2Cl_2 : 7.34 (1 H, s), 7.71 (2 H, dd ($J=6.45$ Hz, 1.77 Hz)), 7.72 (2 H, dd ($J=6.45$ Hz, 1.77 Hz)), 7.88 (2 H, dd ($J=6.75$ Hz, 2.07 Hz)), 7.91 (2 H, dd ($J=6.75$ Hz, 1.77 Hz)), 8.09 (2 H, dd ($J=7.05$ Hz, 1.77 Hz)), 8.26 (2 H, dd ($J=7.05$ Hz, 1.77 Hz)).

RMN ^{13}C 75 MHz CD_2Cl_2 : 88.87, 89.53, 91.43, 95.24, 106.53, 123.80, 127.79, 128.21, 128.76, 129.56, 129.63, 129.77, 132.37, 136.20, 136.47, 141.24, 142.20, 147.73, 191.21, 191.24.

FT-IR: 3046, 3028, 2837, 2738, 2195($\text{C}\equiv\text{C}$), 1694 ($\text{C}=\text{O}$), 1597, 1584, 1508, 1409.

EM-IE: 405 m/z (pico base).

β , β -bis(β' , β' -formilfenil-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (*2b*)

En un matraz de 250 mL de 3 bocas, seco, bajo atmosfera de nitrógeno se adicionaron 175 mL de trietilamina, 1.17 g (4.02 mmoles) de 4-metoxidibromoestireno, 1.14 g (8.75 mmoles) de 4-etnilbenzaldehido, 0.03 g (0.12 mmoles) de PPh_3 , 9.20 mg (0.05 mmoles) de CuI y 0.01 g (0.02 mmoles) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Se llevó a reflujo y se monitoreó mediante ccf.

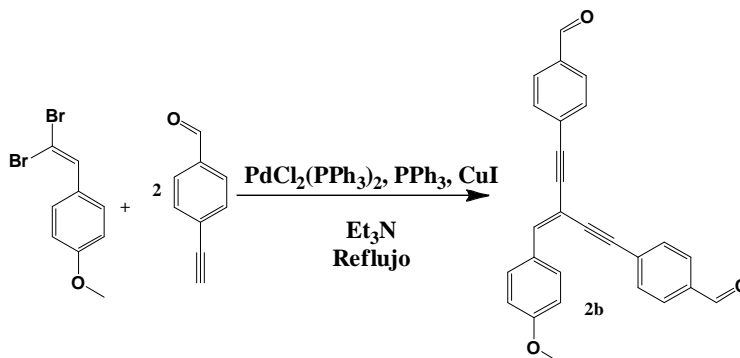


Figura 4.8. Reacción de síntesis de β , β -bis(β' , β' -formilfenil-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (*2b*).

Después de alrededor de 3 horas no se observó más materia prima, por lo que se detuvo la reacción. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró la sal de la trietilamina y después se evaporó el disolvente al vacío. La mezcla se purificó por cromatografía flash empleando mezclas de diclorometano-hexano obteniéndose 0.65 g (1.67 mmoles) que corresponden a un rendimiento del 41.54%. El producto es un sólido de color amarillo claro que presentó un punto de fusión de 140-142°C.

RMN ¹H 300 MHz CDCl₃: 3.86 (3 H, s), 6.95 (2 H, dd (*J*=6.75 Hz, 2.07 Hz)), 7.22 (1 H, s), 7.68 (4 H, t (*J*=8.49 Hz)). Traslape de tres señales que integran para 6 H con el siguiente comportamiento: 7.86 (2 H, dd (*J*=6.75 Hz, 2.07 Hz)), 7.89 (2 H, dd (*J*=6.75 Hz, 1.74 Hz)) y 7.92 (2 H, dd (*J*=6.75 Hz, 1.74 Hz)), 10.01 (s, 1H), 10.03 (s, sH).

RMN ¹³C 75 MHz CDCl₃: 55.31, 87.37, 90.70, 93.16, 93.46, 99.54, 114.18, 128.32, 129.10, 129.37, 129.65, 129.74, 131.21, 132.17, 133.19, 135.54, 135.82, 145.44, 161.10, 191.39. 191.45.

FT-IR: 2839, 2207(C≡C), 1694 (C=O), 1596, 1511, 1287, 1027..

EM-IE: 390m/z (pico base).

***β, β*-bis(*β'*, *β'*-dibromoestiril-4'-etnil)-4-nitroestireno (*3a*)**

En un matraz de 25 mL seco se adicionaron 10 mL de CH₂Cl₂, el matraz se colocó en un baño de hielo y posteriormente, bajo agitación magnética se agregaron 0.26 g (0.77 mmoles) de CBr₄, 0.40 g (1.54 mmoles) de trifetilfosfina y se dejó en agitación hasta su completa disolución, finalmente se agregó 0.10 g (0.14 mmoles) de *2a*. La reacción se monitoreó por ccf y después de alrededor de 2 horas se detuvo. Se adicionaron 10 mL de agua destilada, se lavó la fase orgánica con una solución al 10% de bicarbonato de sodio y finalmente con salmuera

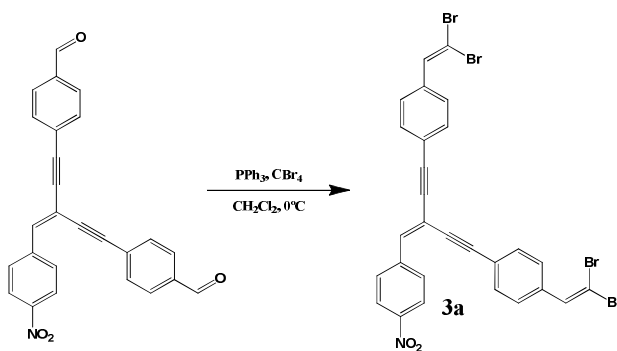


Figura 9. Reacción de síntesis de *β, β*-bis(*β'*, *β'*-dibromoestiril-4'-etnil)-4-nitroestireno (*3a*).

La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y evaporó al vacío. La mezcla se purificó por cromatografía flash usando mezclas de diclorometano-hexano. Se obtuvieron 0.40 g de producto que corresponde a un rendimiento del 92.38%. El producto es un sólido de color amarillo que presentó un punto de fusión de 149-151°C.

RMN ^1H 300 MHz CD_2Cl_2 : 7.25 (1 H, s), 7.51-7.63 (10 H, m), 8.07 (2 H, dd ($J=6.75$ Hz, 2.04 Hz)), 8.24 (2 H, dd ($J=6.75$ Hz, 2.04 Hz)).

RMN ^{13}C 75 MHz CD_2Cl_2 : 87.14, 89.57, 90.12, 90.72, 91.07, 96.06, 107.22, 122.06, 122.43, 123.76, 128.55, 128.67, 129.57, 131.80, 135.86, 136.17, 136.29, 140.67, 141.63, 147.42.

FT-IR: 2171($\text{C}\equiv\text{C}$), 1737($\text{C}=\text{C}$), 1591($\text{N}=\text{O}$), 1510, 1340($\text{N}=\text{O}$),

EM-IE: 717m/z (pico base).

β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (**3b**)

En un matraz de 25 mL seco se adicionaron 20 mL de CH_2Cl_2 , el matraz se colocó en un baño de hielo y posteriormente, bajo agitación magnética se agregaron 1.35 g (4.06 mmoles) CBr_4 , después de unos minutos 2.14 g (8.15 mmoles) de PPh_3 y se dejó en agitación hasta su completa disolución, finalmente se agregaron 0.50g (1.20 mmoles) de **2b**. La reacción se monitoreó por ccf, después de alrededor de 2 horas se detuvo la reacción. Se adicionaron 20 mL de agua destilada, se lavó la fase orgánica con una solución al 10% de bicarbonato de sodio y finalmente con salmuera.

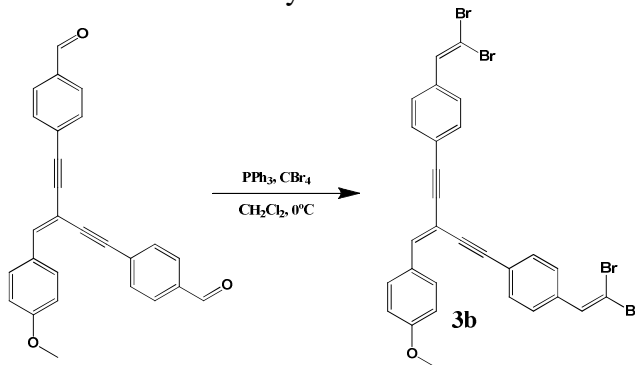


Figura 5.10. Reacción de síntesis de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (**3b**).

La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y evaporó al vacío. La mezcla se purificó por cromatografía flash usando mezclas de diclorometano-hexano. Se obtuvieron 0.40 g de producto que corresponde a un rendimiento del 44.04%. El producto es un sólido de color amarillo que presentó un punto de fusión de $101\text{-}102^\circ\text{C}$.

RMN ^1H 300 MHz CDCl_3 : 3.85 (3 H, s), 6.93 (2 H, dd ($J=6.75$ Hz, 2.04 Hz)), 7.14 (1 H, s), 7.4-7.6 (10 H, m), 7.91 (2 H, dd ($J=7.05$ Hz, 1.74 Hz)). En este caso el multiplete 7.4-7.6 puede describirse como 4 dobletes con centros en 7.57, 7.56, 7.51, 7.50 ($J=9.09$ Hz en los cuatro casos y 2H por cada doblete), 7.48 (1 H, s), 7.46 (1 H, s).

RMN ^{13}C 75 MHz CDCl_3 : 55.46, 87.71, 88.49, 90.44, 90.75, 90.85, 94.09, 100.37, 114.05, 123.21, 123.39, 128.41, 128.52, 128.70, 130.93, 131.66, 135.08, 135.47, 136.25, 136.32, 143.67, 160.66.

FT-IR: 2831 ($\text{CH}_3\text{-O-}$), 2198 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1578, 1501, 1172 (C-O-C).

EM-IE: 702 m/z (pico base).

β, β' - (4-metoxi-fenil-etinil)-4-nitroestireno (**5a**)

En un matraz de 100 mL se colocaron 25 mL de THF y 25 mL de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, bajo agitación magnética se adicionaron 0.25 g (0.81 mmoles) de **1a**, 0.33 g (2.53 mmoles) de 4-etinil-metoxibenceno, 6.20 mg de PPh_3 , 1.80 mg de CuI, 2.50 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y se llevó a reflujo.

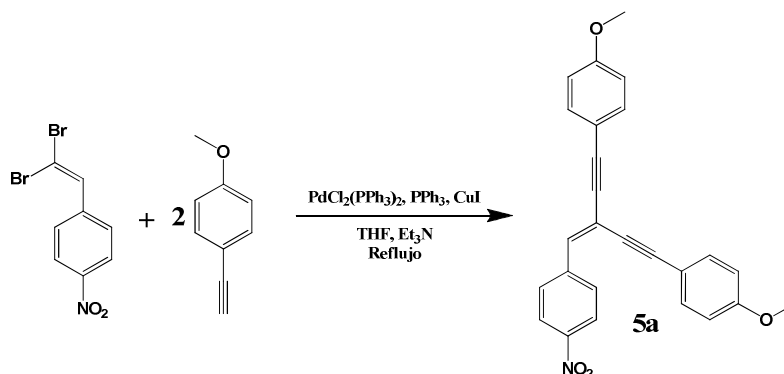


Figura 4.11. Reacción de síntesis de β, β' - (4-metoxi-fenil-etinil)-4-nitroestireno (**5a**).

Se monitoreó por ccf y se detuvo después de 36 horas cuando no se observó más avance en la reacción. Se evaporó el disolvente al vacío y se procedió a purificar la mezcla mediante cromatografía flash de sílica gel usando mezclas de CH_2Cl_2 -hexano. Se obtuvieron 0.11 g de producto que corresponden a un rendimiento del 32.18%. El producto es un sólido anaranjado que presentó un punto de fusión de 134-135°C.

RMN ^1H 300 MHz CDCl_3 : 3.85 (3 H, s), 3.83 (3 H, s), 6.89 (2 H, dd ($J=6.72$ Hz, 2.04 Hz)), 6.92 (2 H, dd ($J=6.72$ Hz, 2.04 Hz)), 7.09 (1 H, s), 7.48 (2 H, dd ($J=6.72$ Hz, 2.07 Hz)), 7.49 (2 H, dd ($J=6.72$ Hz, 2.07 Hz)), 8.06 (2 H, dd ($J=7.05$ Hz, 1.77 Hz)), 8.23 (2 H, dd ($J=7.05$ Hz, 1.77 Hz)).

RMN ^{13}C 75 MHz CDCl_3 : 55.43, 55.48, 85.66, 87.88, 90.79, 96.88, 108.45, 114.20, 114.29, 114.41, 114.56, 123.77, 129.25, 133.48, 138.37, 142.28, 147.02, 160.26, 160.61.

FT-IR: 2832 (CH₃-O-), 2197(C \equiv C), 1604(N=O), 1591, 1503, 1333, 1241.

EM-IE: 409 m/z (pico base).

β, β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (**5b**)

En un matraz de 50 mL se colocaron 12.5 mL de THF y 12.5 mL de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, bajo agitación magnética se adicionaron 0.13 g (0.45 mmoles) de **1b**, 0.20 g (1.35 mmoles) de 4-etinil-nitrobenceno, 1.00 mg de CuI, 3.4 mg de trifenilfosfina, 1.40g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y se llevó a reflujo.

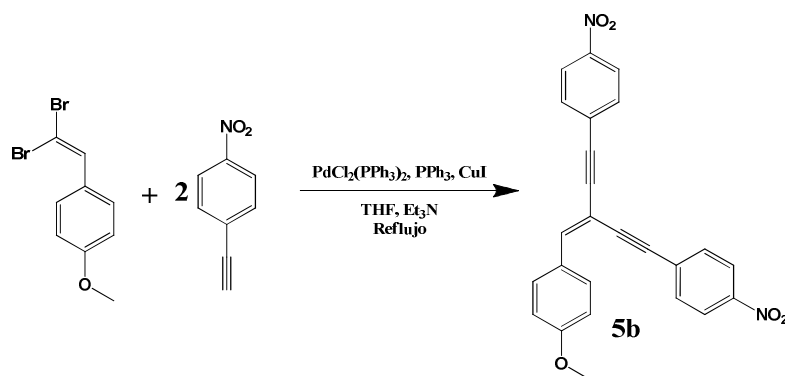


Figura 4.12. Reacción de síntesis de β, β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (*5b*).

La reacción se monitoreó por ccf y se detuvo cuando no se observó más avance de esta (aproximadamente 48hrs). Se evaporó el disolvente al vacío y se purificó por cromatografía flash de sílica gel usando como eluyente mezclas de CH_2Cl_2 -hexano. Se obtuvieron 94.80 mg de compuesto que corresponde a un rendimiento del 49.49%. El producto es un sólido de color anaranjado que presentó un punto de fusión de 193-194°C.

RMN ^1H 300 MHz CDCl_3 : 3.87 (3 H, s), 6.95 (2 H, dd ($J=7.05$ Hz, 2.04 Hz)), 7.26 (1 H, s), 7.66 (2 H, dt ($J=9.09$ Hz, 2.04 Hz)), 7.68 (2 H, dt ($J=9.09$ Hz, 2.04 Hz)), 7.90 (2 H, dd ($J=7.02$ Hz, 1.77 Hz)), 8.21 (2 H, dt ($J=8.79$ Hz, 2.04 Hz)), 8.25 (2 H, dt ($J=8.79$ Hz, 2.04 Hz)).

RMN ^{13}C 75 MHz CDCl_3 : 55.55, 86.55, 91.65, 92.47, 94.12, 98.90, 114.27, 123.75, 123.88, 128.06, 129.62, 129.95, 131.34, 132.32, 146.46, 147.15, 147.41, 161.39.

FT-IR: 2850 ($\text{CH}_3\text{-O-}$), 2185 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1605 (N=O), 1588, 1336.

EM-IE:424 m/z (pico base)

β, β' -(4-ciano-fenil-etinil)-4-metoxiestireno (*5c*)

En un matraz de 50mL se colocaron 12.5 mL de THF y 12.5 mL de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, bajo agitación magnética se adicionaron 0.13 g (0.45mmoles) de *Ib*, 0.17 g (1.35 mmoles) de 4-etinil-benzonitrilo, 1.20 mg de CuI, 3.4 mg de trifenilfosfina, 1.30 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y se llevó a reflujo. Se monitoreó por ccf y se detuvo cuando no se observó más avance en la reacción (aproximadamente 72Hrs). Se evaporó el disolvente al vacío. La mezcla se purificó por cromatografía flash de sílica gel usando como eluyente mezclas de CH_2Cl_2 -hexano. Se obtuvieron 27.70 mg que corresponden a un rendimiento del 21.58%. El producto es un sólido de color amarillo que presentó un punto de fusión de 175-176°C.

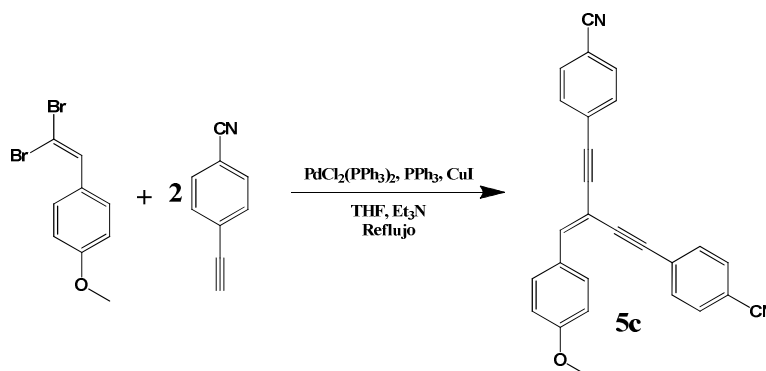


Figura 4.13. Reacción de síntesis de β, β' -(4-ciano-fenil-etinil)-4-metoxiestireno (*5c*).

RMN ^1H 300 MHz CDCl_3 : 3.86 (3 H, s), 6.94 (2 H, dd ($J=7.02$ Hz, 2.04 Hz), 7.22 (1H, s), un multiplete entre 7.56 y 7.69 que integra 8H y puede describirse como cuatro dobles de dobles con centros en 7.58, 7.61, 7.63 y 7.67 ($J=6.75$ Hz, 2.04 Hz en los cuatro casos), 7.88 (2H, dd ($J=7.02$ Hz, 1.47 Hz)).

RMN ^{13}C 75 MHz CDCl_3 : 55.52, 86.62, 90.88, 92.64, 93.28, 99.05, 111.69, 111.12, 114.21, 118.44, 118.56, 127.69, 127.95, 128.12, 131.22, 132.12, 132.26, 145.91, 161.24.

FT-IR: 2851 ($\text{CH}_3\text{-O-}$), 2223 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2207 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1598, 1501,.

EM-IE: 384 m/z (pico base).

Compuestos de la serie 4

La serie de compuestos 4 se intentó sintetizar usando THF como disolvente, trietilamina como base y la mezcla catalítica de 0.4% mol de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 1.16% mol de CuI y 2.89% mol de trifenilfosfina.

Compuesto 4a. Un matraz de 100 mL le depositaron 12.5 mL de piridina y 12.5 mL de trietilamina, posteriormente, se adicionó 0.1260g (0.17mmoles) de *3a*, sin embargo no se logró solubilizar el compuesto, por lo que se procedió a adicionar 25mL de THF seco. El THF logró disolver por completo el compuesto *3a*, por lo que se adicionó 0.14 g (1 mmol) de 4-etinilanisol, 0.4 mg de CuI , 1.3 mg de trifenilfosfina, 0.6 mg de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. La reacción se llevó a reflujo y se monitoreó por ccf dos días.

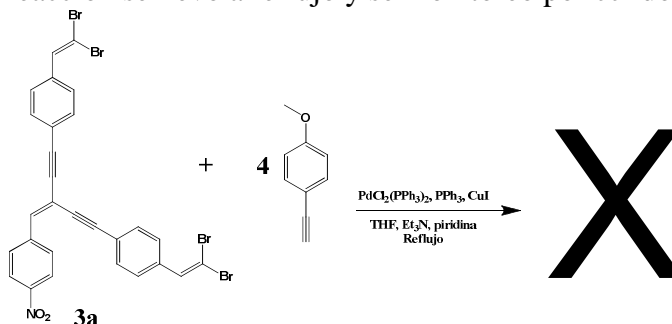


Figura 4.14. Reacción de síntesis de *4a*.

Pasado este tiempo se adicionaron 46.2 mg de 4-etinilanol y se dejó por 24 horas más. No se observó más avance de la reacción al comprar las placas del segundo y tercer día, por lo que se detuvo el calentamiento. El crudo de reacción se trató como en todos los otros casos. De esta reacción sólo se obtuvieron 2mg de una muestra impura.

Para las reacciones 4b y 4c, no se usó piridina. No hubo resultados de estas dos reacciones ya que no fue posible aislar ninguna sustancia.

4.2. Medición del momento dipolo en estado excitado a partir del método solvatocrómico

Para realizar esta parte se siguió el método 2 planteado por S. Kumar y R.C. Rastogi^{19, 20} y consistió en la obtención de los espectros de absorción y emisión de los compuestos bajo análisis en tres diferentes disolventes. Para ello se emplearon los equipos UV-vis spectrometer UNICAM modelo UV300 y Fluorescence spectrophotometer Varian Cary Eclipse.

Los disolventes utilizados fueron diclorometano, cloroformo y acetato de etilo.

De los espectros de absorción y emisión obtenidos se tomaron los máximos de absorción y emisión de cada compuesto en los tres diferentes disolventes utilizados y cada valor máximo se transformó de nanómetros (longitud de onda) a cm^{-1} (número de onda).

Ejemplo: Si tuviéramos un máximo de emisión en 700 nm entonces este valor correspondería 14285.71 cm^{-1} :

$$700 \text{ nm} * \frac{1 \text{ m}}{1 \times 10^9 \text{ nm}} * \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$\frac{1}{7 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 14285.71 \text{ cm}^{-1}$$

Una vez transformados los máximos de absorción y emisión de nanómetros a cm^{-1} se calculó la diferencia entre máximos de absorción y emisión $\nu_a - \nu_f$.

Ejemplo: Máximo de absorción = 350 nm (28571.42 cm^{-1})

Máximo de emisión = 700 nm (14285.71 cm^{-1})

$$\nu_a - \nu_f = 28571.42 \text{ cm}^{-1} - 14285.71 \text{ cm}^{-1} = 14285.71 \text{ cm}^{-1}$$

Para cada compuesto se obtuvieron tres valores de $\nu_a - \nu_f$, correspondientes a la misma molécula en los tres diferentes disolventes utilizados. Para obtener la pendiente

(m) de la recta, se hizo una regresión lineal usando $\Delta\nu_{af}$ vs E_T^N . Los valores de E_T^N para acetato de etilo, cloroformo y diclorometano son 0.228, 0.259 y 0.309 respectivamente²⁷.

El radio de Onsager y el valor de momento dipolo en estado basal utilizados en cada caso fueron obtenidos por cálculos teóricos. Para ello se usó Gaussian09 aplicando la teoría de funcionales de la densidad (DFT), el funcional híbrido BB95²⁸ y la base cc-pvda (doble zeta), así como el modelo universal de solvatación denotado como SMD²⁹, que de acuerdo a la literatura han presentado buenos resultados y en el caso de SMD, puede aplicarse a cualquier soluto en cualquier solvente o medio líquido.

Teniendo los valores de pendiente de la recta (m), radio de Onsager (a) y valor del momento dipolo en estado basal, se sustituyeron en la ecuación (8) los valores despejándose el valor de momento dipolo en estado excitado.

$$(\mu^* - \mu) = \Delta\mu = \sqrt{\frac{81 * m}{11307.6 * (6.2/a)^3}} \quad (8)$$

5. Resultados

5.1. Síntesis de compuestos

La síntesis de los dendrones de este trabajo se basó en dos reacciones, estas fueron la reacción de Wittig y la reacción de Sonogashira. Ambas sirven para formar enlaces entre carbonos. En el caso de la reacción de Wittig, la formación de olefinas y en la reacción de Sonogashira la formación de enlaces C-C entre carbonos con hibridación sp^2 y sp .

5.1.1. Reacción de Wittig

Esta reacción sirvió para la obtención de los compuestos *1a*, *1b*, *3a* y *3b*. En el caso de los compuestos *1a* y *1b*, se probaron dos protocolos reportados en la literatura³⁰. El protocolo 1, que consistió en una lenta adición de una disolución de iluro a una disolución de aldehído, presentó malos resultados, principalmente porque no terminó de reaccionar el aldehído, aún cuando fue la especie limitante. En este protocolo, la reacción se realizó a temperatura ambiente y la manipulación del crudo, una vez evaporado el disolvente, fue muy complicada por la consistencia de la mezcla (demasiado viscosa).

El protocolo 2, consistió en agregar el aldehído (una sola adición del sólido o líquido dependiendo del compuesto) a una solución a 0° de iluro. Esta metodología presentó mejores resultados y el tiempo de reacción nunca fue mayor a dos horas. Se consideró terminada la reacción cuando no se observó más aldehído en ccf.

5.1.2. Reacción de Sonogashira

Esta reacción se usó para sintetizar la mayoría de los compuestos. En el caso de monosustituciones como fueron los casos de las reacciones de acoplamiento entre trimetilsililacetileno y 4-bromobenzaldehído o 4-yodonitrobenceno, los rendimientos fueron buenos, se pudo hacer la reacción en trietilamina (como disolvente y como base). En el caso de múltiples sustituciones en la molécula, los rendimientos se vieron afectados seriamente y en algunos casos fue necesario utilizar THF como disolvente para poder disolver los reactivos. Se siguió manteniendo la trietilamina como base en todos los casos. Por otra parte, al usar THF como disolvente, se observó un aumento en el tiempo de reacción, ya que al usar solamente trietilamina el tiempo de reacción fue menor a 4 horas, en cambio al usar THF fue mayor a 24 horas.

En esta reacción, uno de los principales factores que afectaron los rendimientos fue la purificación. En todos los casos se observó una gran cantidad de subproductos que debido a la similitud en polaridad fue difícil separar el producto deseado. Por esta razón se perdió una cantidad considerable de muestra que quedó como producto impuro y que no fue posible utilizar.

5.1.3. Productos

5.1.3.1. Síntesis de 1-(2,2-dibromovinil)-4-nitrobenceno (*1a*)

Esta reacción nunca consumió el aldehído siguiendo el protocolo 1, aún cuando se adicionó más iluro, no fue posible observar la desaparición del aldehído en ccf y el rendimiento que se obtuvo no fue mayor al 45%. Usando el protocolo 2, la reacción fue relativamente rápida (menos de 1 hora), no presentó mayores complicaciones

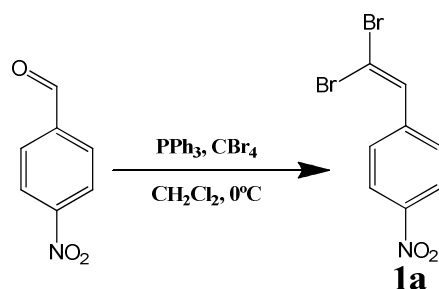


Figura. 5.1. Reacción de síntesis 1-(2,2-dibromovinil)-4-nitrobenceno (*1a*).

La purificación se logró usando mezclas de CH_2Cl_2 -hexano y el rendimiento máximo observado fue del 83.28%. Inicialmente se intentó purificar usando mezclas de acetato de etilo-hexano, pero por problemas de solubilidad de la mezcla a purificar no fue posible realizar la purificación usando este par de disolventes. El problema radicó en el cambio de consistencia de la mezcla dentro de la columna de sílica gel, ya que al pasar mezclas de acetato de etilo-hexano se generó un tapón dentro de la columna que no permitió pasar más disolvente. En cambio, con CH_2Cl_2 no se observó este problema.

5.1.3.2. Síntesis de 1-(2,2-dibromovinil)-4-metoxibenceno (*1b*)

Este compuesto también se obtuvo usando los protocolos 1 y 2. El protocolo 2 presentó mejores rendimientos y la reacción terminó en alrededor de 2 horas

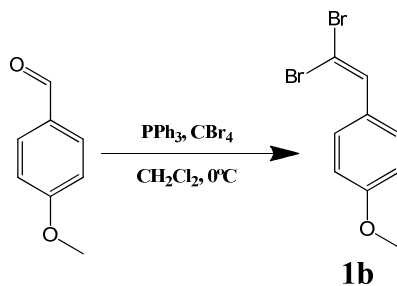


Figura 5.2. Reacción de síntesis de 1-(2,2-dibromovinil)-4-metoxibenceno (*1b*).

La purificación se hizo empleando CH_2Cl_2 -hexano por la misma razón que el compuesto *1a*. El mejor rendimiento obtenido fue del 90.76%. El compuesto fue sólido con un fuerte olor a anís.

Los compuestos *1a* y *1b*, fueron previamente reportados y caracterizados por Dal Ho Huh et.al.²⁴, por lo que se compararon los desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{13}C obtenidos en este trabajo y los reportados para comprobar la obtención de dichos compuestos.

5.1.3.3. Síntesis de 4-[(trimetilsilil)-etnil]benzaldehído

La obtención de este compuesto se logró siguiendo el protocolo planteado por S.Y. Lau et. al.²⁶. La reacción se hizo usando trietilamina como disolvente y como base, por lo que fue posible recuperar y rehusar la trietilamina. Es posible determinar la conversión de la reacción pesando el hidrobromuro de trietilamina, ya que por cada molécula de aldehído que reaccione se generará una molécula de esta sal.

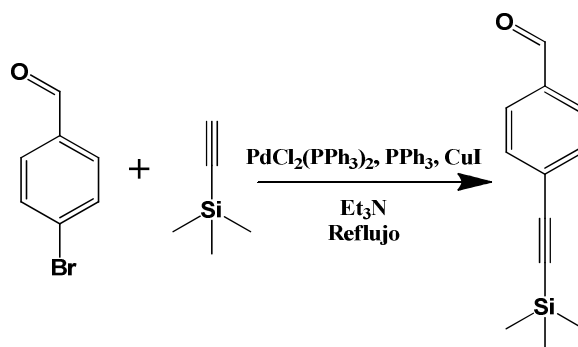


Figura 5.3. Reacción de síntesis de 4-[(trimetilsilil)-etnil]benzaldehído.

La conversión de la reacción fue del 98.60%, por lo que se trata de una reacción cuantitativa. Después de pasar por columna el crudo de reacción, el rendimiento obtenido fue del 79.93%. También fue posible purificar el compuesto por recristalización usando hexano como disolvente ideal, pero en ccf se observó una pequeña impureza utilizando este método.

5.1.3.4. Síntesis de 4-etnilbenzaldehído

Al igual que 4-[(trimetilsilil)-etnil]benzaldehído, este compuesto se sintetizó siguiendo el protocolo planteado por S.Y. Lau et. al.²⁶. La reacción se monitoreó por ccf hasta la desaparición de la materia prima (1hr-1.5hr). En el caso de usar 4-[(trimetilsilil)-etnil]benzaldehído purificado por columna se obtuvo un compuesto que presentó una sola mancha en ccf, por lo que después de hacer lavados del crudo de

reacción, separar las fases y secar con MgSO₄ bastaba con filtrar en sílica gel para obtener un compuesto puro.

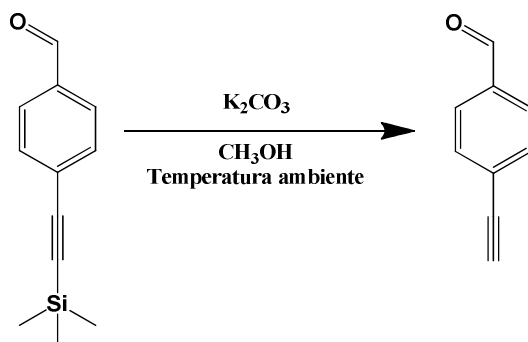


Figura 5.4. Reacción de síntesis de 4-etinilbenzaldehído.

Por otra parte, al usar 4-[(trimetilsilil)-etinil]benzaldehído purificado por recristalización fue necesario hacer cromatografía flash eluyendo con hexano. Se comprobó la obtención de 4-[(trimetilsilil)-etinil]benzaldehído y 4-etinilbenzaldehído comparando los desplazamientos químicos en RMN ¹H y el punto de fusión previamente reportados por S.Y. Lau et. al.²⁶.

5.1.3.5. Síntesis de 4-[(trimetilsilil)-etinil]nitrobenceno

4-[(trimetilsilil)-etinil]nitrobenceno se sintetizó a partir de 4-yodonitrobenceno y trimetilsililacetileno. El tiempo de reacción reportado por Rondeau-Gagné, et-al²⁷ fue de 1 noche, sin embargo al monitorear la reacción se observó que la reacción terminaba en aproximadamente en 2 horas. Esta reacción se realizó en THF-trietilamina a temperatura ambiente. Fue posible purificar el compuesto usando mezclas de acetato de etilo-hexano o diclorometano-hexano.

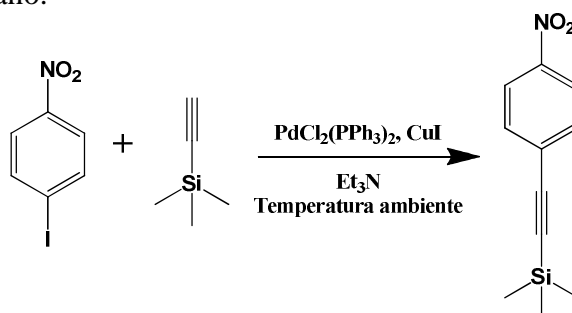


Figura 5.5. Reacción de síntesis de 4-[(trimetilsilil)-etinil]nitrobenceno.

Al recristalizar el compuesto (después de la purificación por cromatografía flash) por lenta evaporación de una mezcla diclorometano-hexano se obtuvo un sólido cristalino ligeramente amarillo con punto de fusión de 90-91°C.

5.1.3.6. Síntesis de 4-etinil-nitrobenceno

Siguiendo el protocolo planteado por Rondeau-Gagné, et-al, se uso como base potasa para la desprotección de 4-((trimetilsilil)-etinil)nitrobenceno, y como disolventes metanol y THF con una muy pequeña cantidad de agua para favorecer la solubilidad de la potasa. Este método es mucho más rápido al usado en la desprotección de 4-((trimetilsilil)-etinil)benzaldehído, ya que solamente toma 15 minutos.

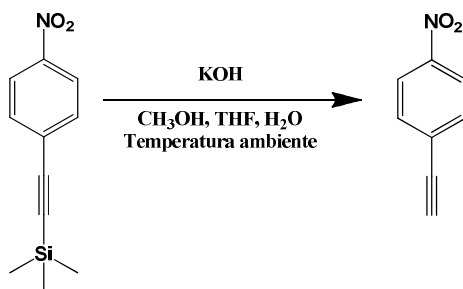


Figura 5.6. Reacción de síntesis de 4-etinil-nitrobenceno.

En el caso se usar 4-((trimetilsilil)-etinil)nitrobenceno purificado por cromatografía flash y después recristalizado, se obtuvo una sola mancha en ccf al monitorear el crudo de reacción después de 15 minutos de haber terminado de adicionar los reactivos, por lo que se hicieron lavados, se evaporó el disolvente y se procedió a recristalizar en hexano. En el caso de usar 4-[(trimetilsilil)-etinil]nitrobenceno solamente purificado por columna, fue necesario hacer cromatografía flash para eliminar algunas impurezas. Se confirmó la obtención de los compuestos 4-[(trimetilsilil)-etinil]nitrobenceno y 4-etinil-nitrobenceno comparando los desplazamientos químicos en RMN ^1H previamente reportados.

5.1.3.7. Síntesis de β , β -bis(β' , β' -formilfenil-4'-etinil)-4-nitroestireno (*2a*)

Este compuesto se obtuvo a partir de *1a*, y 4-etinilbenzaldehído. El sistema catalítico fue el mismo que se uso en la síntesis de 4-[(trimetilsilil)-etinil]benzaldehído ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI y PPh_3). Se probó hacer la reacción con trietilamina como disolvente y como base y también con THF como disolvente y trietilamina como base. Se obtuvieron mejores resultados usando trietilamina como disolvente y como base. La purificación se hizo por cromatografía flash de sílica gel usando mezclas de CH_2Cl_2 -hexano.

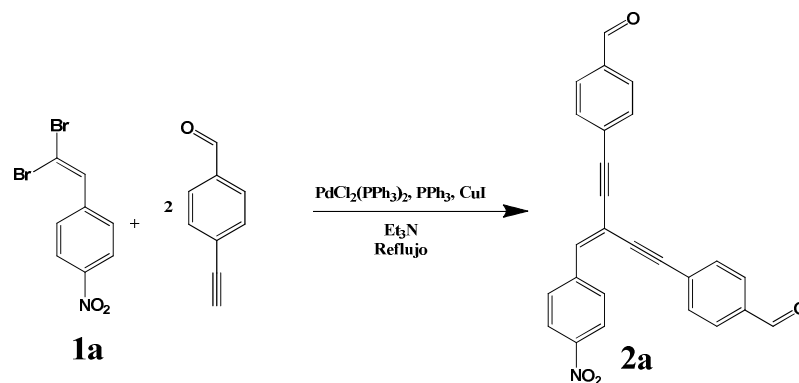
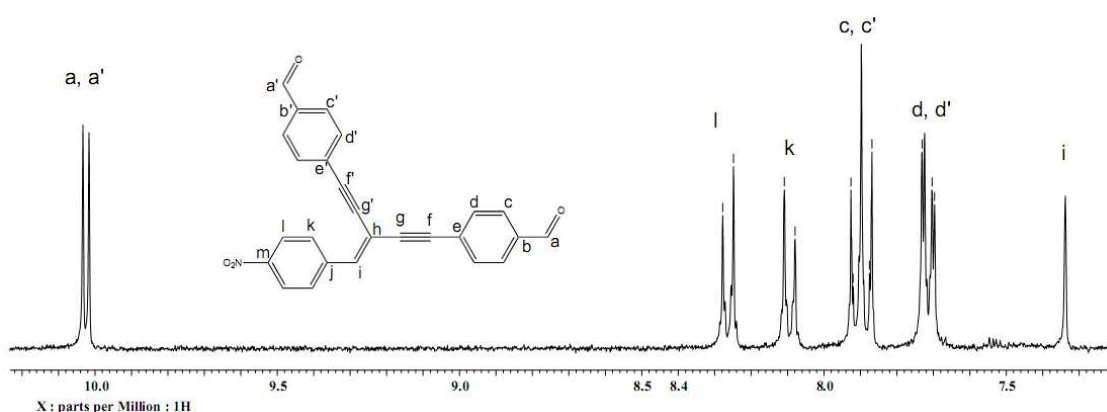


Figura 5.7. Reacción de síntesis de β , β -bis(β' , β' -formilfenil-4'-etinil)-4-nitroestireno (*2a*).

No fue posible hacer la separación al usar mezclas de acetato de etilo-hexano. El rendimiento obtenido fue del 12.80%. Se comprobó la obtención del compuesto usando resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . En RMN ^1H , se observaron dos singuletes correspondientes a los protones de los aldehídos *a*, *a'* (8.09 y 8.26 ppm) que juntos integran para dos protones. También se observó que la suma de las integrales corresponde a 15 H, que es consistente con los protones de la molécula. Sólo se observó una señal para el protón y carbono "*i*" (RMN ^1H δ = 7.34 ppm y RMN ^{13}C δ = 142.20 ppm) ya que la molécula no puede presentar isomería cis-trans debido a que uno de los carbonos de la doble ligadura tiene dos sustituyentes iguales.



Espectro de RMN ^1H de β -bis(β' , β' -formilfenil-4'-etinil)-4-nitroestireno (*2a*).

En RMN ^{13}C se observaron 18 señales, que concuerdan con lo observado previamente en RMN ^1H . Este número de señales se debe a que existe una diferencia en el entorno químico de los grupos formil-fenil-etinil y cada grupo mostró 7 señales RMN ^{13}C . Esto es más evidente al observar dos señales de aldehído con desplazamientos químicos en 191.21 y 191.24 en lugar de una sola señal de aldehído con el doble de intensidad. Otra evidencia de la obtención de la molécula *2a*, fue la señal del ion molecular observado en 405 m/z y que corresponde al pico base en espectrometría de masas.

5.1.3.8. Síntesis de β, β -bis(β', β' -formilfenil-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (**2b**)

El compuesto **2b**, se sintetizó usando como compuesto de partida **1b**. Esta reacción se hizo utilizando trietilamina como solvente y como base y procedió relativamente rápido (alrededor de 2 horas).

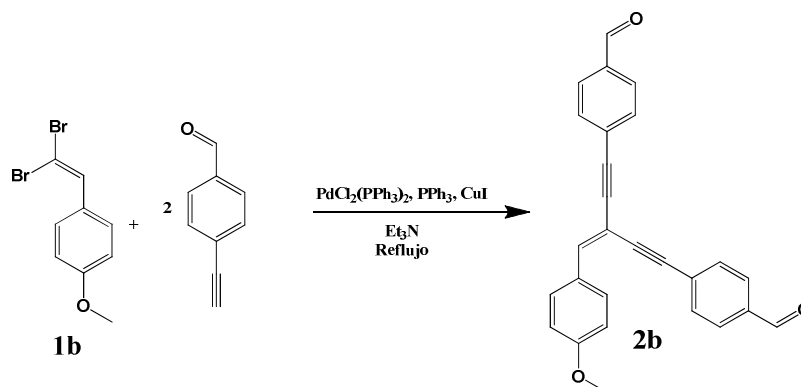
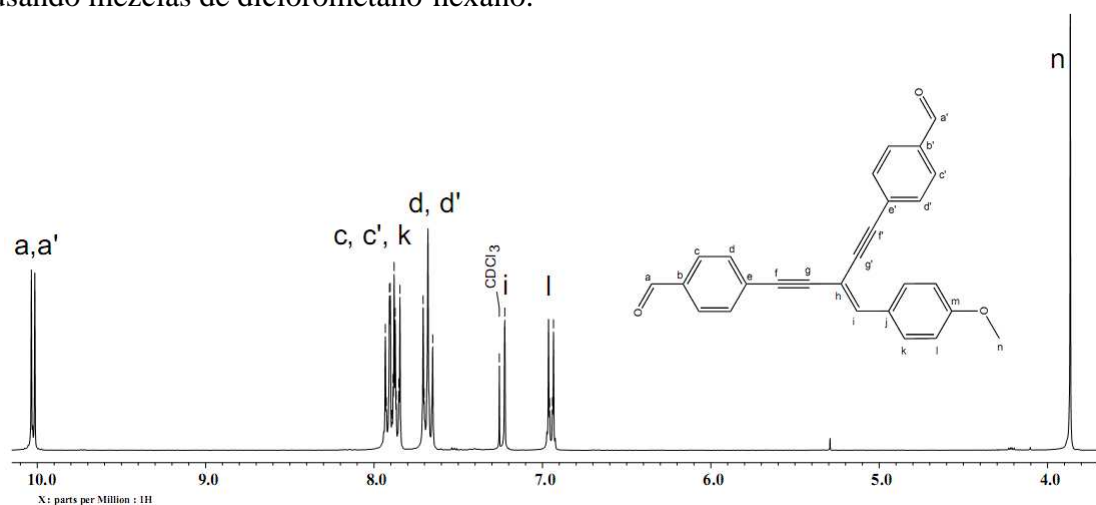


Figura 5.8. Reacción de síntesis de β, β -bis(β', β' -formilfenil-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (**2b**).

En caso de dar más tiempo a la reacción, solo disminuyeron los rendimientos. Esto pudo deberse a la baja solubilidad del producto en el medio de reacción, y como resultado la precipitación del producto y su posterior descomposición por efecto térmico. Fue muy complicado purificar los crudos de esta reacción y solamente se pudo aislar el producto usando mezclas de diclorometano-hexano.



Espectro de RMN ^1H 300Mz de β, β -bis(β', β' -formilfenil-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (**2b**).

Este compuesto se caracterizó por RMN ^1H y se observaron dos señales de aldehído, 10.01 y 10.03 ppm, (**a**, **a'**). La suma de las integrales dio un total de 15 H y correspondió al número de hidrógenos en la molécula. En RMN ^{13}C se observaron señales en 55.51 del carbono **n** base de oxígeno y 191.49 y 191.45 (**a**, **a'**) de los carbonilos. Otra prueba de la obtención de este compuesto fue la señal en espectrometría de masas en 390 m/z que corresponde al ión molecular del producto.

5.1.3.9. Síntesis de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etilil)-4-nitroestireno (**3a**)

Este compuesto se sintetizó a partir de **2a** siguiendo el protocolo 2 de la reacción de Wittig. La reacción no tomó más de 2 horas en finalizar y los rendimientos obtenidos después de la cromatografía flash son realmente buenos en comparación al paso previo. Para eluir la columna se emplearon mezclas de diclorometano-hexano.

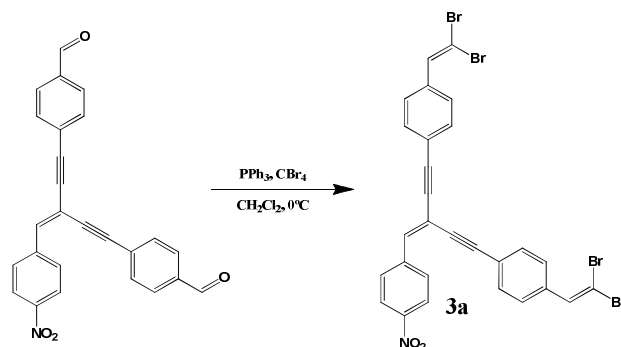
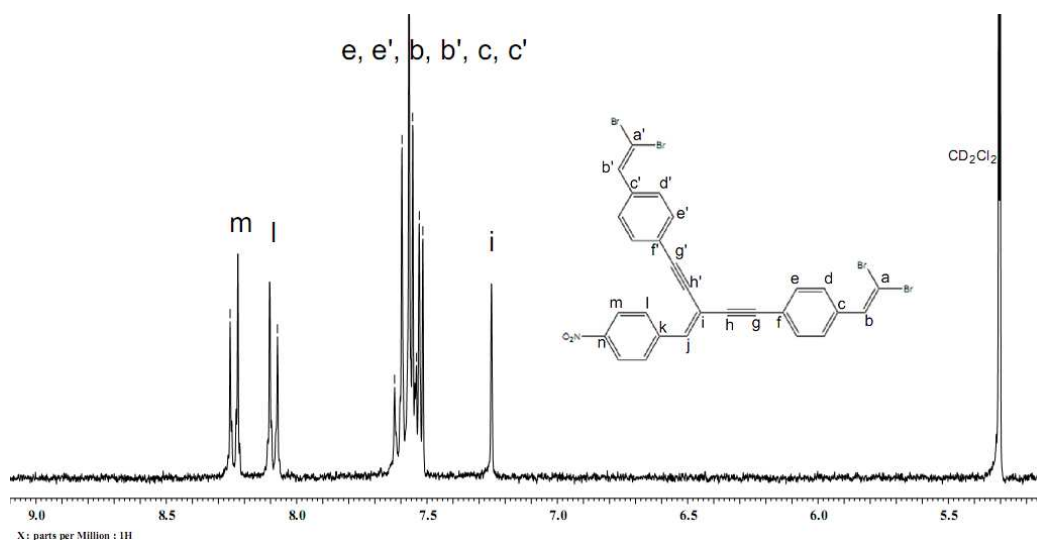


Figura 9. Reacción de síntesis de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etilil)-4-nitroestireno (**3a**).

El compuesto se caracterizó por RMN ^1H y ^{13}C . En RMN ^1H , las señales de los anillos aromáticos y de las dobles ligaduras de los grupos etinildibromoestiril se traslaparon observándose como un multiplete entre 7.51-7.63ppm (*e, e', b, b', c, c'*).



Espectro de RMN ^1H 300 MHz de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etilil)-4-nitroestireno (**3a**).

Las señales correspondientes a los protones orto y meta al nitro (**l** y **m**) se observaron claramente así como el protón **j**. La suma de las integrales dio un total de 15 H que corresponde al número de hidrógenos en la molécula. Debido a la complejidad de los espectros de RMN, no fue posible asignar completamente las señales con la información dada por los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C . Para hacer una mejor asignación de las señales es necesario realizar experimentos de RMN de dos dimensiones, los cuales darían más información acerca de los acoplamientos. Por otra parte, la espectrometría de

masas mostró un ión molecular de 717 m/z (pico base) que corresponde al peso molecular esperado.

5.1.3.10. β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (**3b**)

El compuesto **3b** se obtuvo con mayores complicaciones. A diferencia de los compuestos de la serie *a*, la serie *b* había presentado mayores rendimientos en todos los casos, sin embargo en esta reacción el rendimiento obtenido fue tan solo del 41.54%. La reacción se hizo usando diclorometano como disolvente y se siguió el protocolo 2 de la reacción de Wittig.

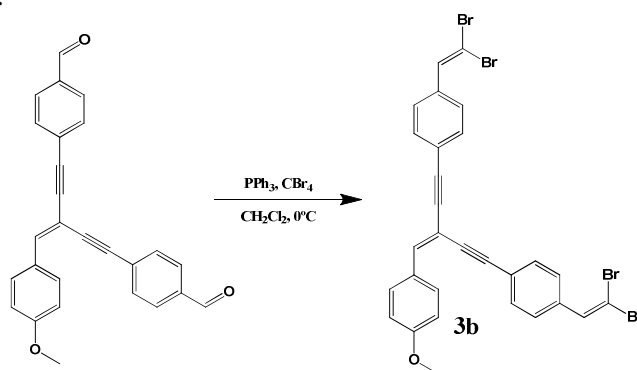
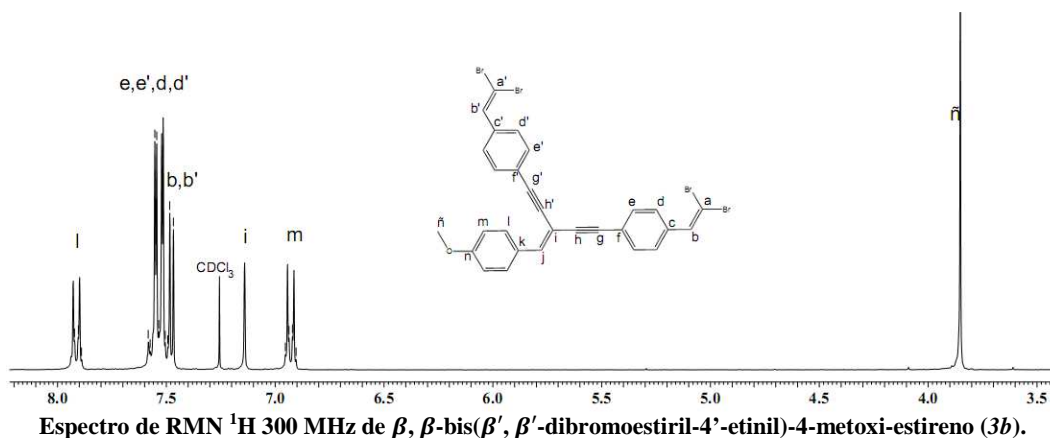


Figura 5.10. Reacción de síntesis de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (**3b**).

Al igual que el compuesto **3a**, esta molécula presentó en RMN ^1H un multiplete entre 7.43-7.65 ppm que integró para 10 H correspondiente a los protones *b, b', d, d', e, e'*. Las señales en 6.93 y 7.91 ppm corresponden a los protones orto y meta al grupo metoxi respectivamente (*m* y *l*).



La suma de las integrales dio un total de 18 H que concuerda con el número de hidrógenos de la molécula. En espectrometría de masas se obtuvo un pico base de 702 m/z que corresponde al ión molecular.

5.1.3.11. β, β - (4-metoxi-fenil-etinil)-4-nitroestireno (*5a*)

La síntesis de este compuesto se hizo en una mezcla de THF y trietilamina. La finalidad de utilizar THF, fue favorecer la solubilidad del producto y evitar la descomposición por efecto del calentamiento durante la reacción. A diferencia de las reacciones hechas en trietilamina, esta reacción requirió más tiempo y el rendimiento fue del 32.18%. No fue posible recuperar materias primas, principalmente porque al realizar la purificación por cromatografía flash se observó un gran número de subproductos que no permitieron aislar a las materias primas. La purificación se realizó utilizando mezclas de diclorometano-hexano.

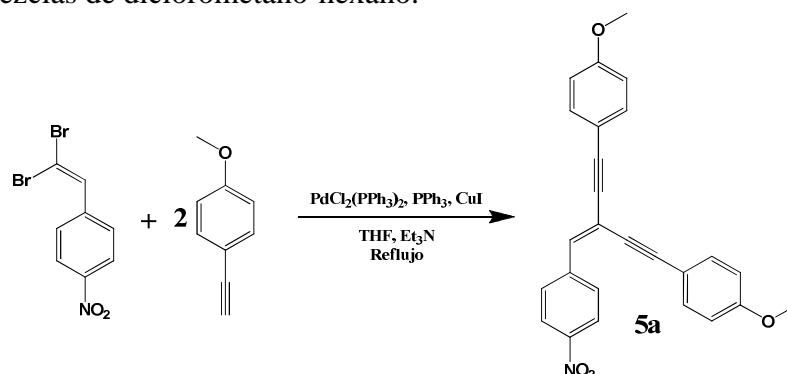
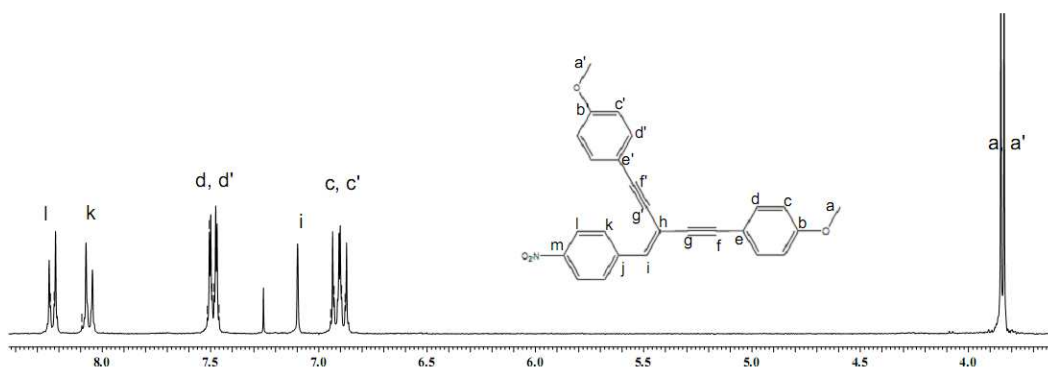


Figura 5.11. Reacción de síntesis de β, β - (4-metoxi-fenil-etinil)-4-nitroestireno (*5a*).

El producto se caracterizó por RMN ^1H y ^{13}C . En RMN ^1H se observaron dos señales correspondientes al grupo metoxi (3.83 y 3.85 ppm), que por su cercanía en desplazamiento químico parecen un doblete que integra para 6 H.



Espectro de RMN ^1H 300 MHz de β, β - (4-metoxi-fenil-etinil)-4-nitroestireno (*5a*).

Los protones del fenilo nitro-sustituido aparecen como dos dobles de dobles a 8.06 y 8.23 ppm (*l* y *k*) donde cada uno integra para 2 H. La suma de las integrales dio un total de 19 H, que corresponde a los hidrógenos de la molécula. En espectrometría de masas se observó un pico base en 409 m/z que corresponde al ion molecular del producto.

5.1.3.12. β, β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (*5b*)

Esta molécula se sintetizó utilizando una mezcla THF-Et₃N, el rendimiento obtenido fue del 49.49%. No se observaron problemas de solubilidad durante el reflujo. El tiempo de reacción fue de alrededor de 48 horas. Para evitar que se quedara adherido el compuesto en una columna muy larga, se hizo primero una percolada para eliminar la mayor cantidad de subproductos antes de realizar la separación por cromatografía flash en sílica gel. Para la purificación se emplearon mezclas de diclorometano-hexano.

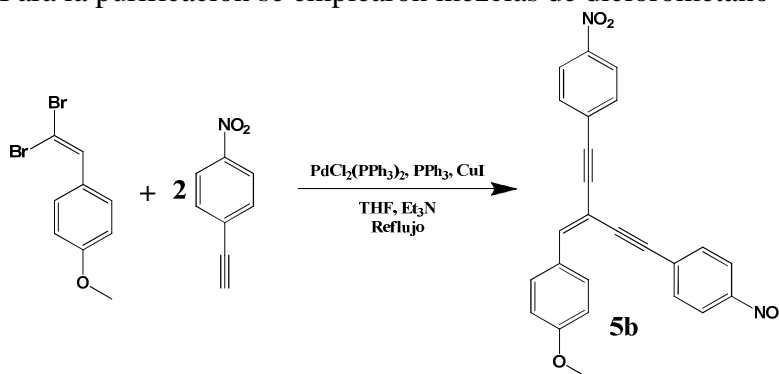
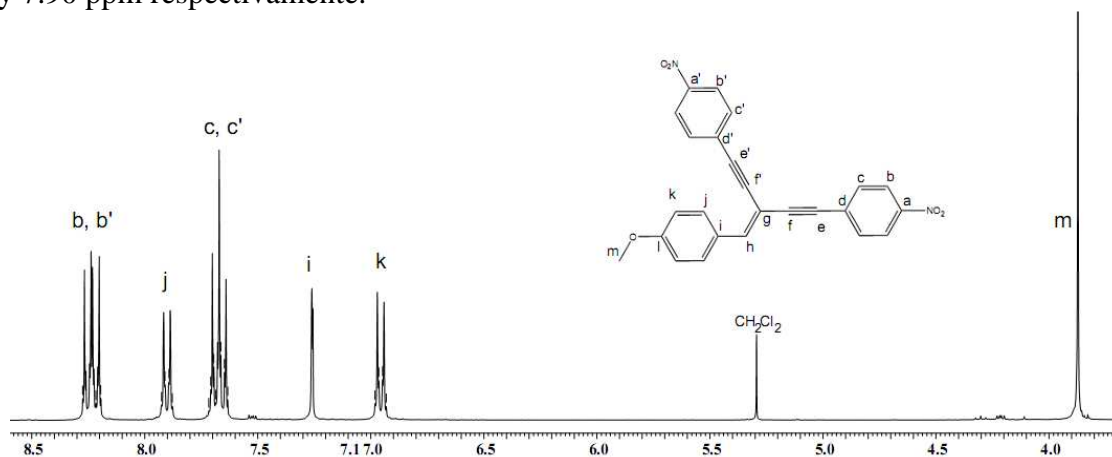


Figura 5.12. Reacción de síntesis de β, β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (*5b*).

El producto fue caracterizado por RMN ¹H. Las integrales dieron un total de 16 H, que corresponden a los hidrógenos de la molécula. Se observó un singulete que integró para 3 H en 3.87 ppm (*m*). Los protones orto y meta al grupo metoxi (*k* y *l*) aparecen en 6.95 y 7.90 ppm respectivamente.



Espectro de RMN ¹H 300 MHz de β, β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (*5b*).

En espectrometría de masas se observó un pico base en 424 m/z que corresponde al ion molecular.

5.1.3.13. β, β' -(4-ciano-fenil-etinil)-4-metoxiestireno (*5c*)

Para su obtención se empleó una mezcla de THF-Et₃N. Este compuesto presentó el menor rendimiento de la serie 5 (21.58%) aún cuando se le dio más tiempo a la reacción (72hrs). No se observó una diferencia en el avance de reacción al monitorear a las 48 y 72 hrs, por lo que se decidió detener el calentamiento y continuar con el proceso de purificación. Como paso previo a la cromatografía se hizo una percolada para eliminar la mayor cantidad de subproductos en menor concentración.

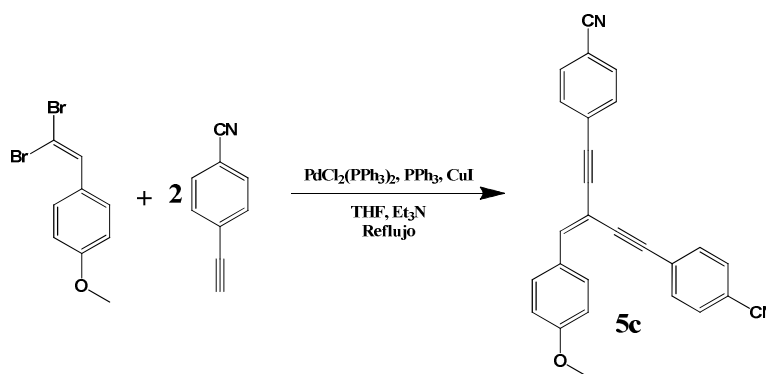
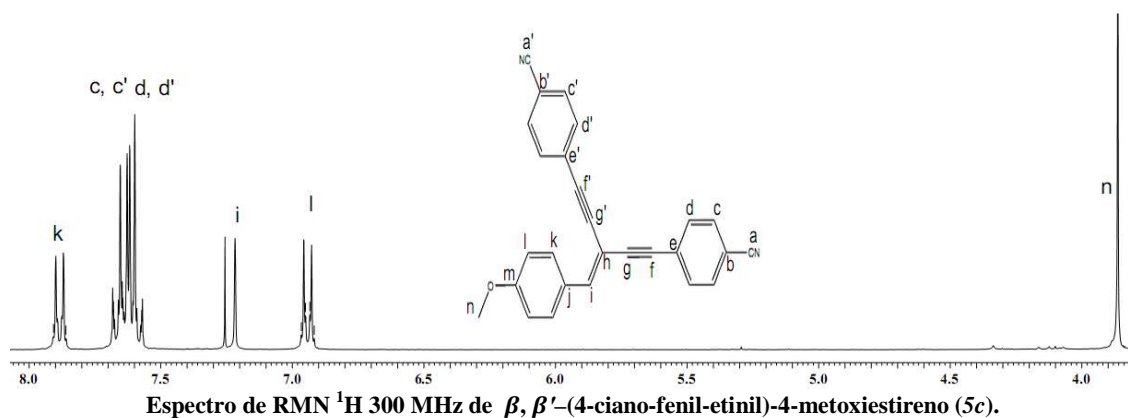


Figura 5.13. Reacción de síntesis de β, β' -(4-ciano-fenil-etinil)-4-metoxiestireno (*5c*).

La purificación se hizo por cromatografía flash de sílica gel utilizando mezclas de diclorometano-hexano para eluir la columna.

El producto se caracterizó por RMN ¹H donde las señales correspondientes a los hidrogenos *c, c'* y *d, d'* están traslapadas dando un multiplete entre 7.5-7.7 ppm que integró para 8 H. En RMN ¹³C los grupos ciano marcados como *a* y *a'* aparecen en 118.44 y 118.56 ppm respectivamente.



En espectrometría de masas se observó el ión molecular en 384 m/z que es congruente con la masa de la molécula.

5.1.3.14. Comportamiento general de los compuestos de las series 2, 3 y 5

Los compuestos de la serie 2, 3 y 5 no pueden presentar isomería cis-trans debido a que uno de los carbonos de la doble ligadura presentó dos sustituyentes iguales. Sin embargo, se pudo observar que todos los compuestos mostraron un diferente entorno químico en sus sustituyentes etinil-fenilo, por lo tanto un aumento el número de señales en RMN ^1H y RMN ^{13}C . Tomando como ejemplo la figura 5.14, los grupos etinil-fenilo del *segmento A* y del *segmento B* presentaron diferentes desplazamientos químicos. En general, los desplazamientos químicos del *segmento A* (trans) deben aparecer a campo más alto (menores ppm) y los desplazamientos químicos del *segmento B* (cis) deben aparecer a campo más bajo (mayores ppm).

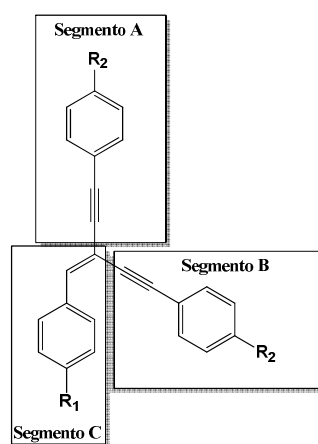


Figura 5.14. Estructura general de los compuestos de las series 2, 3 y 5.

Esto se debe a que un grupo alquino tiene un efecto más desprotector en posición *cis* que en posición *trans*. Por ello, los componentes del *segmento A* deben aparecer a menores ppm y los componentes del *segmento B* deben aparecer a mayores ppm.

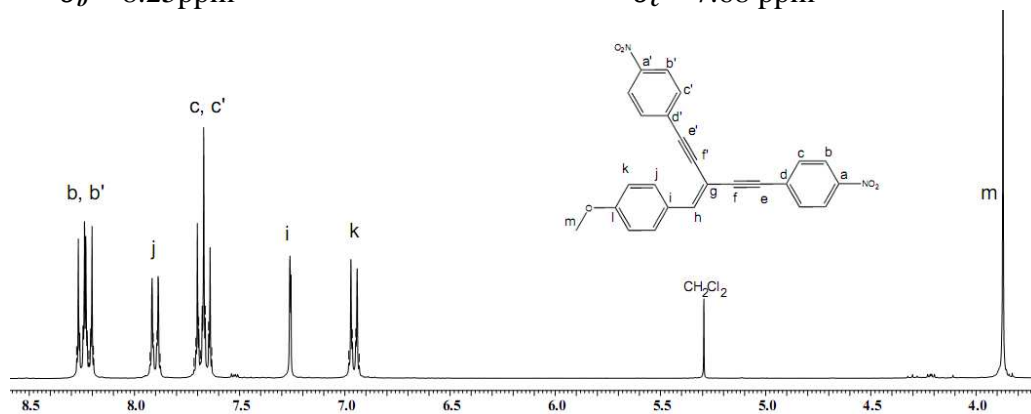
Por ejemplo, en RMN ^1H de β, β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (*5b*) se observó el siguiente comportamiento:

$$\delta_b = 8.21 \text{ ppm}$$

$$\delta_{b'} = 8.25 \text{ ppm}$$

$$\delta_c = 7.66 \text{ ppm}$$

$$\delta_{c'} = 7.68 \text{ ppm}$$



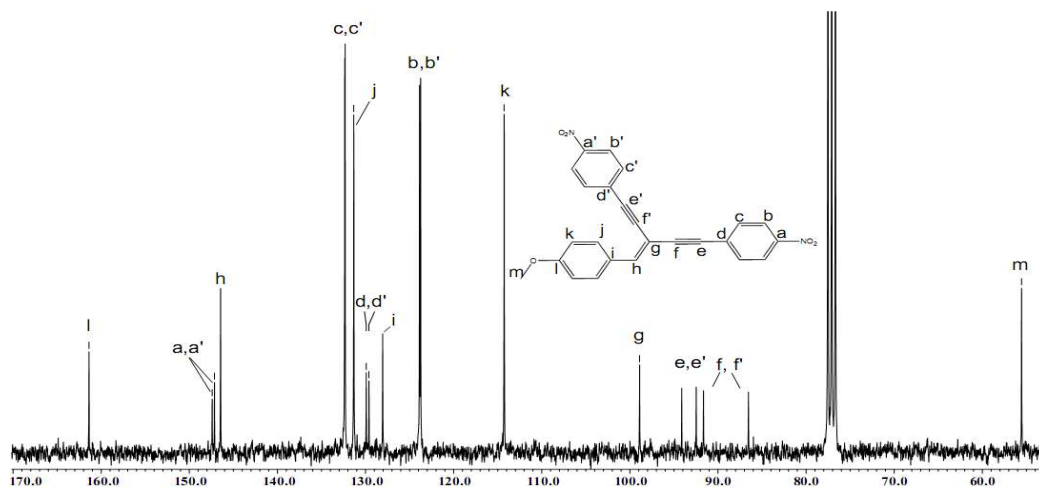
Espectro de RMN ^1H 300 MHz de β, β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (*5b*).

Este mismo comportamiento se observó en RMN ^{13}C de β, β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (*5b*) donde:

$$\delta_b = 123.75 \text{ ppm}$$

$$\delta_c = \delta_{c'} = 132.32$$

$$\delta_{b'} = 123.88 \text{ ppm}$$



Espectro de RMN ^{13}C 75 MHz de β, β' -(4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (*5b*).

5.1.3.15. Síntesis de la serie 4

Se intentaron sintetizar los compuestos de la serie 4 empleando THF, pero no se obtuvieron resultados satisfactorios. En el caso del compuesto *4a*, se obtuvieron 2 mg, de una de sus sustituciones parciales. Esta muestra se empleó para obtener un espectro de RMN ^1H de 200MHz que mostró la existencia de impurezas. Se pensó que el compuesto obtenido en el intento de síntesis de *4a* fue una disustitución. Existen dos isómeros probables para una disustitución que se muestran en la figura 5.15. No fue posible asignar las señales debido a las impurezas, pero basado en la señal correspondiente a los hidrógenos orto y meta al grupo nitro (dos integrales con un valor de 0.89 y 0.88 entre 8-8.3 ppm) se puede ver que la señal en 3.84 ppm corresponde a 6 hidrógenos y por lo tanto a un derivado disustituido.

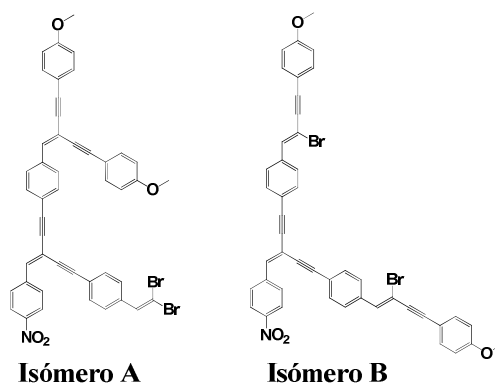
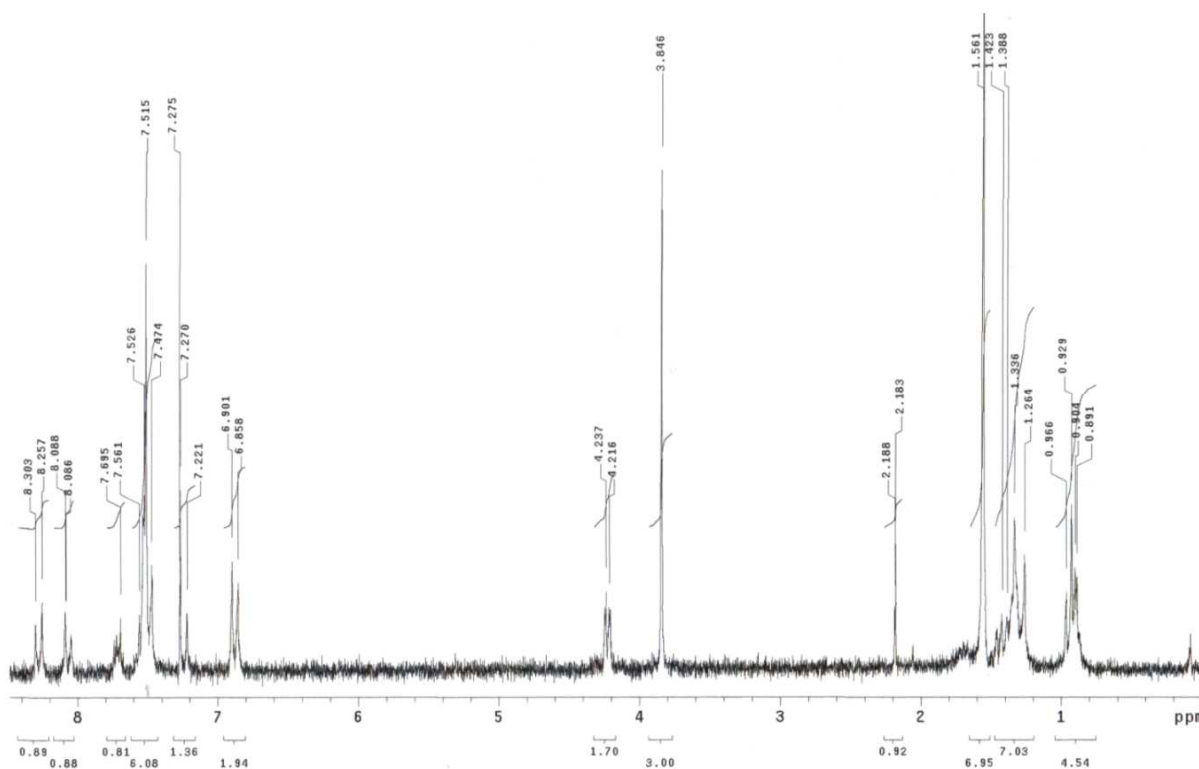


Figura 5.15. Compuestos disustituidos que pueden obtenerse en la síntesis de *4a*.

Basado en el comportamiento que mostraron los compuestos de la serie 2, 3 y 5, el isómero A debió mostrar un singlete por cada grupo metoxi en la molécula, sin embargo no se observó este comportamiento en RMN ^1H 200MHz. Tomando eso como evidencia, se cree que el compuesto obtenido fue el isómero B.



Espectro de 200Mz ^1H de la muestra obtenida en la reacción de obtención del compuesto *4a*.

Se intentó sintetizar los compuestos *4b* y *4c* usando como disolvente THF-trietilamina, sin embargo no fue posible obtener estos compuestos. En la síntesis de la serie 4 se observó una gran cantidad de subproductos en bajas concentraciones que no permitió aislar ningún compuesto y por otra parte, las cantidades utilizadas en estas reacciones fueron muy pequeñas. Otro factor que pudo afectar los rendimientos fue la baja solubilidad de los productos y su posible descomposición por efecto térmico durante la reacción.

5.2. Resultados de mediciones de conductividad por el método de las 4 puntas

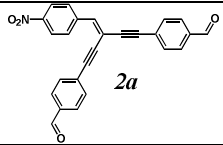
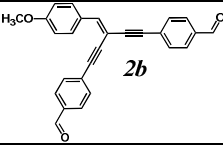
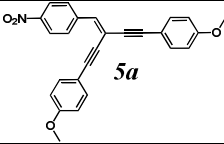
Con la finalidad de empezar a conocer las propiedades de algunos de nuestros compuestos y poder relacionar las propiedades momento dipolo-conductividad en este

tipo de compuestos, se hicieron mediciones de conductividad por el método de las 4 puntas.

Otro objetivo de estas pruebas fue tratar de encontrar un valor que nos sirviera como referencia en futuros experimentos. Los compuestos empleados fueron *2a*, *2b* y *5a*. Estos fueron elegidos por el tipo de grupos terminales que presentaban, en el caso de *2b* y *5a* tenemos grupos electroattractores y electrodonadores en la molécula, y en *2a* solamente grupos electroattractores. Para realizar estos experimentos fue necesario preparar pastillas de los compuestos *2a*, *2b* y *5a*. Las mediciones fueron realizadas por la Dra. Montserrat Bizarro del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1.

Tabla. 1. Resultados de mediciones de conductividad por el método de las 4 puntas de los compuestos *2a*, *2b* y *5a*.

Estructura	Conductividad (S/cm)
 <p style="text-align: center;"><i>2a</i></p>	7.65×10^{-5}
 <p style="text-align: center;"><i>2b</i></p>	1.29×10^{-4}
 <p style="text-align: center;"><i>5a</i></p>	1.55×10^{-4}

El compuesto *5a* mostró el valor más alto de conductividad. Este comportamiento está asociado a los grupos funcionales que contiene la molécula ($-\text{NO}_2$ y $-\text{OCH}_3$) y que le confieren un momento dipolo mayor que *2a* y *2b*. En el caso de *2a* se observó la conductividad más baja, que se le asoció a un menor momento dipolo, ya que la molécula solo cuenta con grupos electroattractores.

Estos compuestos son relativamente pequeños, por lo que se esperaba que se encontraran en la zona de materiales aislantes, sin embargo los resultados obtenidos los colocaron en los semiconductores.

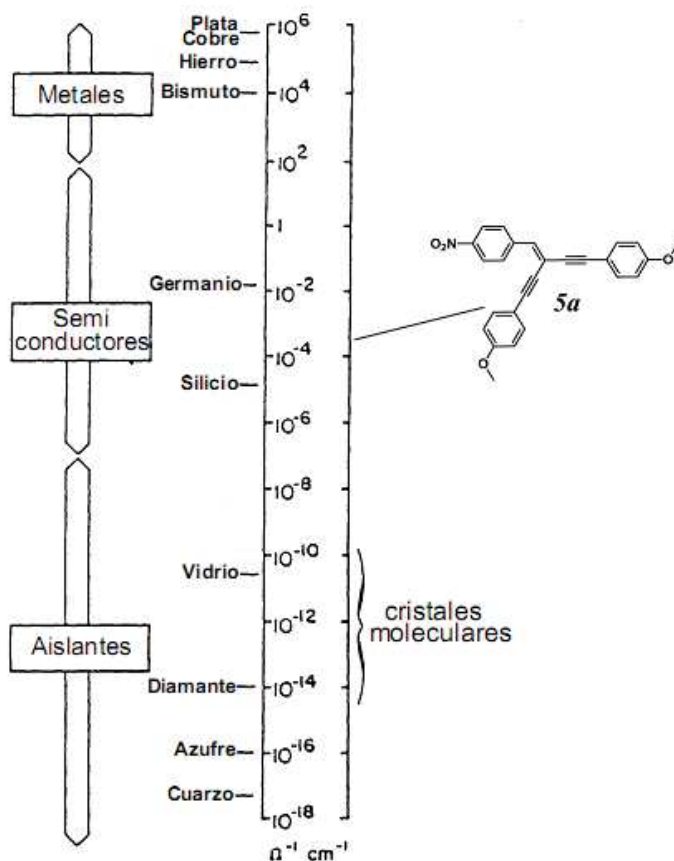


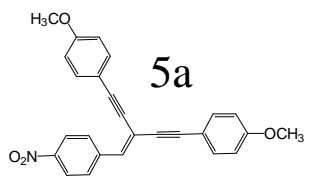
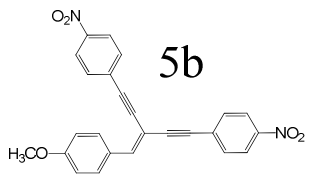
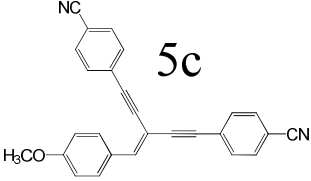
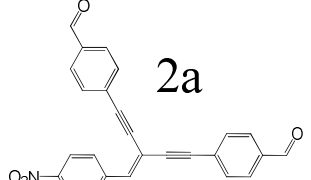
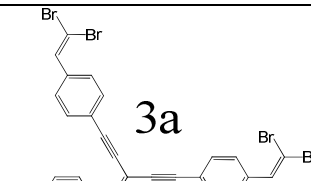
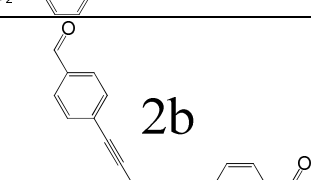
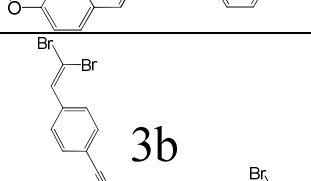
Figura.5.16. Regiones de conductividad y ejemplo de materiales que se encuentran en las diferentes regiones.

No fue posible realizar estas pruebas con otros compuestos debido a la cantidad de muestra que se necesitaba para realizar dichos experimentos.

5.3. Momentos dipolo en estado excitado determinados por el método solvatocrómico

Los valores de máximos de absorción y de emisión de los compuestos en diferentes disolventes se presentan en la tabla 2 y resultados de los cálculos de momento dipolo en la tabla 3. La tabla 2 muestra los valores máximos de absorción y emisión de los compuestos analizados y también la diferencia en el número de onda entre el máximo de absorción y el máximo de emisión en cada caso. Estos valores fueron utilizados para continuar con el cálculo de momento dipolo en estado excitado descrito en los antecedentes de este documento. Las moléculas analizadas presentaron un comportamiento hipsocrómico, ya que al aumentar la polaridad del disolvente se observó una disminución en la longitud de onda de los máximos de absorción y emisión de los compuestos.

Tabla 2. Máximos de absorción y emisión de compuestos sintetizados.

Compuesto	Disolvente	Máximo de absorción	Máximo de emisión	Δ_{abs-em} (cm^{-1})
 <p>5a</p>	AcOEt	396	523	6132
	CHCl ₃	407	569	6995
	CH ₂ Cl ₂	406	578	7330
 <p>5b</p>	AcOEt	376	548	8348
	CHCl ₃	385	593	9111
	CH ₂ Cl ₂	390	614	9354
 <p>5c</p>	AcOEt	377	460	4786
	CHCl ₃	377	462	4880
	CH ₂ Cl ₂	373	466	5350
 <p>2a</p>	AcOEt	320	462	9605
	CHCl ₃	326	490	10267
	CH ₂ Cl ₂	324	494	10621
 <p>3a</p>	AcOEt	370	489	6577
	CHCl ₃	392	533	6748
	CH ₂ Cl ₂	386	532	7110
 <p>2b</p>	AcOEt	379	466	4926
	CHCl ₃	376	470	5319
	CH ₂ Cl ₂	380	481	5526
 <p>3b</p>	AcOEt	318	451	9274
	CHCl ₃	318	456	9517
	CH ₂ Cl ₂	316	457	9764

Los valores de momento dipolo en estado excitado (μ^*) y momento dipolo en estado basal (μ) y radio de Onsager (r) se presentan en la tabla 3.

De los compuestos estudiados, el compuesto *5b* presentó el mayor momento dipolo en estado excitado seguido por el compuesto *5a*. Estas dos moléculas tienen en sus extremos grupos nitro y grupos metoxi, por lo que se esperaba que presentaran este comportamiento, ya que este par puede generar un momento dipolo de mayor magnitud que los grupos ciano-metoxi.

Tabla 3. Valores de momento dipolo en estado basal y en estado excitado de las moléculas sintetizadas.

Compuesto	m	μ (D)	r (Å)	$\mu^* - \mu$ (D)	μ^* (D)
<i>5a</i>	14015	7,57	5,7	8,81	16,38
<i>5b</i>	11714	8,56	6,0	8,72	17,28
<i>5c</i>	7198	8,24	5,9	6,70	14,94
<i>2a</i>	7092	6,01	6,0	6,44	12,45
<i>3a</i>	6637	5,17	6,1	6,76	11,93
<i>2b</i>	7094	5,07	5,8	6,42	11,49
<i>3b</i>	5946	3,33	5,8	5,87	9,20

En todos los casos se observó que los valores de momento dipolo en estado excitado tuvieron una magnitud de mínimo el doble de magnitud observada en el estado basal.

Esto permitirá una mejor separación de cargas dentro de la molécula, y en el caso de la generación de un excitón dentro de la molécula, permitirá que tanto hueco como electrón pueda difundirse con mayor facilidad debido a que se estaría generando una diferencia de potencial dentro de la molécula. Por efecto del momento dipolo también se evitará la recombinación de cargas.

Los compuestos que podrían presentar una mejor separación de cargas son *5a* y *5b*, ya que presentaron los valores más altos de momento dipolo en estado excitado

Los resultados de momento dipolo en estado excitado dependen de las partes experimental y teórica, ya que necesitamos el valor de momento dipolo en estado basal que se calculó de manera teórica. Por otro lado tenemos la experimental, donde los resultados dependen de la pureza de los compuestos y los disolventes usados. También es importante mencionar que usando este método podríamos estar midiendo varios estados excitados y no solo uno. Sin embargo el método empleado ha sido ampliamente reportado para determinar momentos dipolo en estado excitado y se encuentra dentro de los más confiables.

Los dendrones de primera generación presentaron valores de momento dipolo bastante grandes en comparación a sistemas aromáticos como nitrobeneno (3.93D), anisol (1.54D) o 4-nitrotolueno (4.39D)³¹.

Todos compuestos de la serie 2, 3 y 5 presentaron en espectrometría de masas iones moleculares correspondientes al pico base, por lo que al quitar un electrón estas moléculas son estables. Esto era de esperarse debido a que se trata de sistemas π -conjugados capaces de deslocalizar las cargas que se puedan generar dentro de la molécula. Siendo esta una característica deseada en materiales transportadores de huecos o electrones en sistemas fotovoltaicos.

6. Conclusiones.

- Se obtuvieron los compuestos *2a*, *2b*, *3a*, *3b*, *5a*, *5b* y *5c* que no han sido reportados y fueron caracterizados por RMN ¹H, RMN ¹³C, espectrometría de masas y espectrometría UV-Vis.
- En la reacción de Wittig, la adición rápida del aldehído sin disolver evita problemas en la purificación y también da mejores rendimientos.
- El uso de diclorometano-hexano en la purificación por cromatografía flash favorece la separación de la mezcla. Al usar acetato de etilo-hexano, no es posible aislar los productos obtenidos de la reacción de Sonogashira.
- Los compuestos de la serie 4 desafortunadamente no fue posible obtenerlos, esto se asocia a problemas de solubilidad de los productos y a su descomposición en el medio de reacción. sin embargo, ahora se cuenta con información importante que se debe considerar al plantear una ruta sintética alternativa o hacer modificaciones del medio de reacción, sistema catalítico y base empleada para la reacción.
- De los compuestos *2a*, *2b* y *5a*, el compuesto *5a* presenta la conductividad más alta con un valor de 1.55×10^{-4} S/cm, que lo coloca en la región de los semiconductores. Esto es alentador por tratarse de una molécula tan pequeña.
- Los valores de momento dipolo obtenidos en estado excitado son grandes, por lo que favorecerán una eficiente separación de cargas en estado excitado. En caso de que fuera posible la generación de un excitón en la molécula, la separación de cargas se verá favorecida por el alto momento dipolo de la molécula, evitando la recombinación de cargas. De los compuestos sintetizados, *5b* es el que presenta los valores de momento dipolo en estado excitado (17.28 D) y en estado basal (8.56 D) más grandes, por lo que se espera que este sea el mejor candidato para futuras aplicaciones.

Perspectivas

Algunas de las variantes que se deben probar para mejorar los rendimientos de la reacción de Sonogashira son: utilizar otras bases, otros disolventes y otros catalizadores de paladio.

Sustituir con cadenas alifáticas a los compuestos podría mejorar la solubilidad de estos y facilitar su síntesis y purificación.

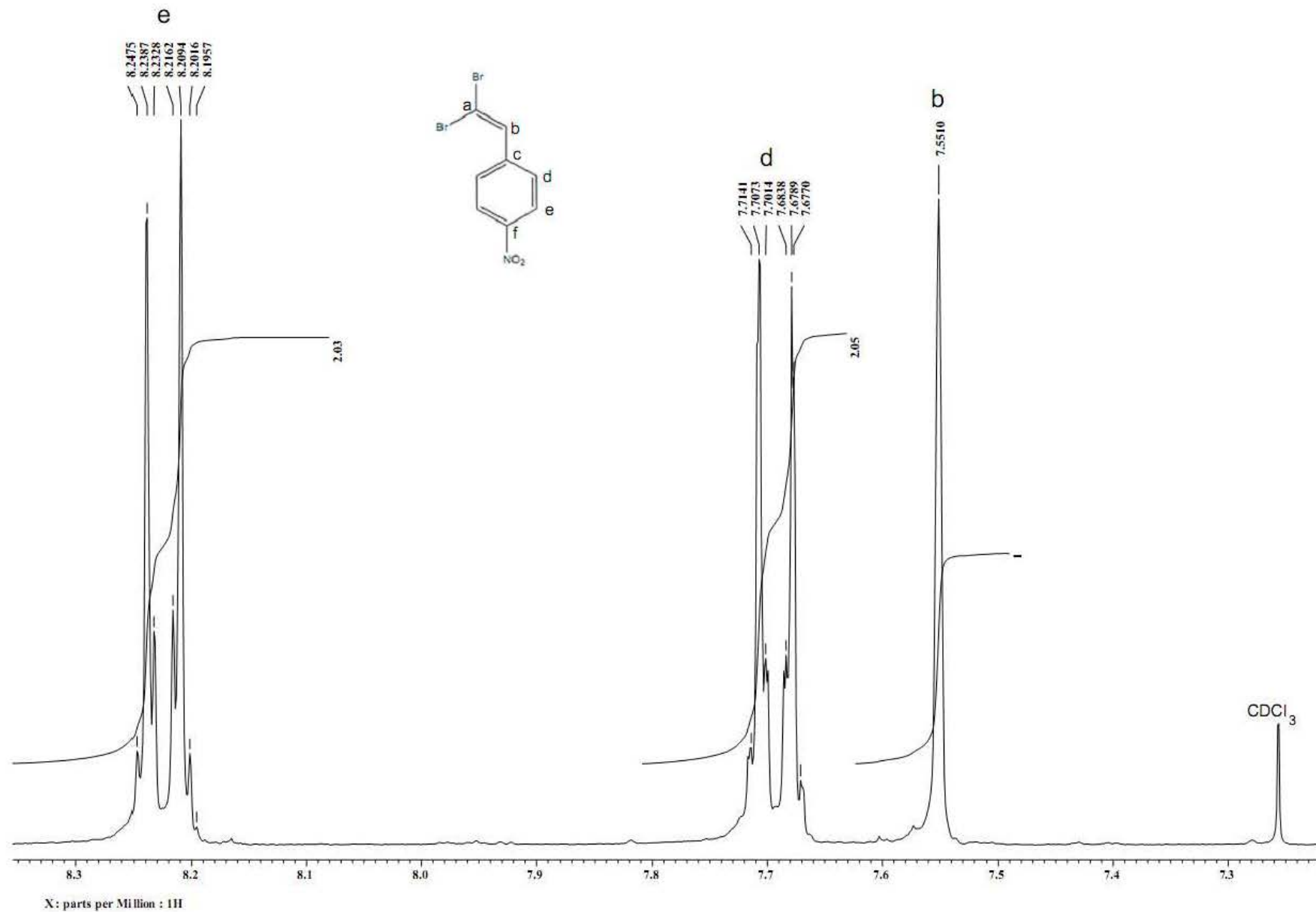
Los compuestos de la serie 5 actualmente se están considerando para su aplicación como materiales generadores de rayos X por triboluminiscencia.

7. Bibliografía.

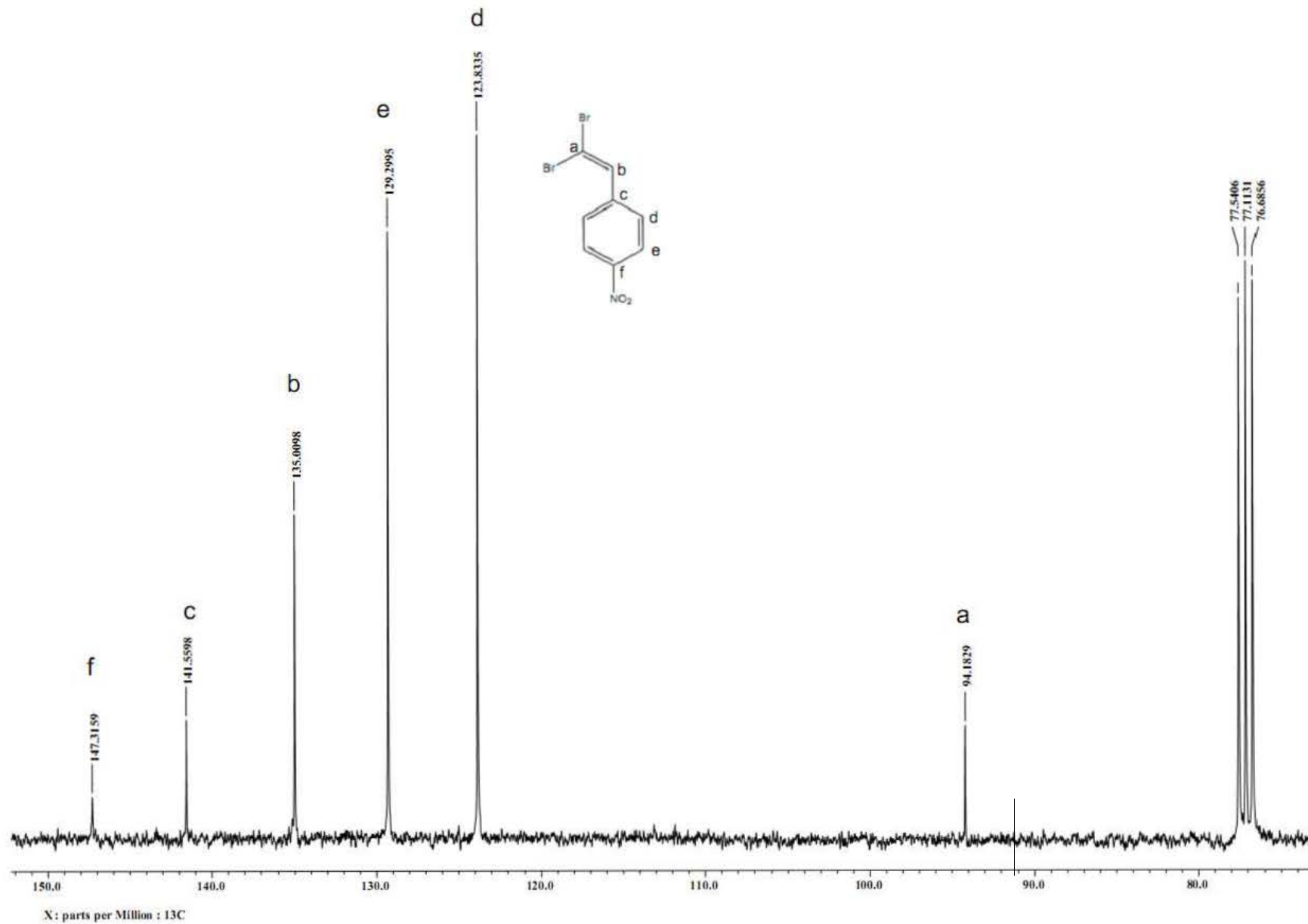
- ¹C. Li, M. Liu, Neil G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chemical Reviews*, 2010, 110, 6817-6855.
- ²H. Assender, A. Barkhouse- *Photovoltaic Polymer Materials* en Norman S. Allen. Ed. *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*. Wiley and sons. 2010. USA. 271-308.
- ³<http://www.sunearthpower.com> , Modulo solar Sun-Earth modelo TDB125x125-96-P/260W.
- ⁴S. Sun, Z. Fan, Y. Wang, J. Haliburton, *Journal of Materials Science*, 2005, 40, 1429-1443.
- ⁵S.-Chun Lo, P. L. Burn, *Chemical Reviews*, 2007, 107, 1324-1338.
- ⁶L. Liu, Y. Xue, X. Chu, Q. Zeng, M. Yang. *Chemical Physics letters*. 2011, 511, 12-15.
- ⁷M. Kivala, F. Diederich. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42, 235-248.
- ⁸S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet. *Chemical Reviews*. 2001, 101, 3819-3867.
- ⁹R. Juárez, R. Gómez, J. L. Segura, C. Seoane. *Tetrahedron*, 2005, 46, 8861-8864.
- ¹⁰K. Inoue, *Progress in Polymer Science*, 2000, 25. 453-571.
- ¹¹U. H. F. Bunz, *Chemical Reviews*, 2000, 100, 1605-1644.
- ¹²J. J. Li. *Name reactions*. 3rd edition. Springer-Verlag. 2006. Berlin, Germany. 559-560
- ¹³B, P. Mundy, M. G. Ellerd. *Name reactions and reagents in organic synthesis* 2nd edition. Wiley-interscience. 2005. USA. 612-614.
- ¹⁴G. S. Zweifel, M. H. Nantz, *Modern Organic Synthesis: An Introduction*. W,H. Freeman and Company. 2007. New York. USA. 372-376.
- ¹⁵D.. L Pavia. *Introduction to Spectroscopy*. 4th ed. Brooks/Cole Cengage Learning. 2009. USA. 381-384.
- ¹⁶C. Reichardt, T. Welton. *Solvents and solvents effects in organic chemistry*. 4th ed. Wiley-VCH Verlag GmGH & Vo. 2011. Germany. 360-371.
- ¹⁷M. Baumgarten, K. Müllen. *Radical Ions: Where Organic Chemistry Meets Materials Science* en J. Mattay, Ed. *Electron Transfer I*, (Topics in Current Chemistry, Vol.169). Springer-Verlag. 1994. Germany. 87-90.
- ¹⁸M. Ravi. A. Samanta, T.P. Radhakrishnan. *Journal of Physical Chemistry*. 1994. 98, 9133-9136.
- ¹⁹S. Kumar, V.C. Rao, R.C. Rastogi. *Spectrochimica Acta Part A*. 2001, 57, 41-47.
- ²⁰S. Kumar, S.K. Jain, R.C. Rastogi. *Spectrochimica Acta Part A*. 2001, 57, 291-298 .
- ²¹F. Vögtle, G. Richardt, Nicole Werner. *Dendrimer Chemistry*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009. Germany- Chapter 5. 172-173.
- ²²W.L. F Armarego, C. L. L Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th Edition, USA, 2009.
- ²³D. H. Huh, J.Sang, J., Hee, Bong Lee, Hoejin Ryu, Young Gyu Kim. *Tetrahedron*, 2002, 58. 9925-9932.
- ²⁴R. B. Upasani, K. C. Yang, M. Acosta-Burrueal, et al. *Journal of medicinal chemistry*, 1997, 40, 73-84.
- ²⁵W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Dellegham, K. S. Y. Lau. *Journal Organic Chemistry*, 1981, 46, 2280-2286.
- ²⁶S. Rondeau-Gagné, C. Curutchet, F. Grenier, G. D. Scholes, J-F. Morin. *Tetrahedron*.2010, 66, 4230-4242.
- ²⁷J.-L. M. Abboud, R. Notario, *Pure Appl. Chem.*, 1999, 71, 645-718.
- ²⁸Zhao, B J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 2715-2719.
- ²⁹A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 6378-6396
- ³⁰D. H. Huh, J. S. Jeong, B. Lee, H. Ryu, Y. Gyu Kim. *Tetrahedron*, 2002, 58. pp. 9925-9932. Ravindra B. Upasani, K. C. Yang, M. Acosta-Burrueal, et al. *Journal of medicinal chemistry*, 1997, 40, 73-84.
- ³¹M. B. Smith, J. March. *Advanced Organic Chemistry:reaction, Mechanisms and structure*. 6th ed. 2007. Wiley-Interscience. USA,19.

9. Anexos

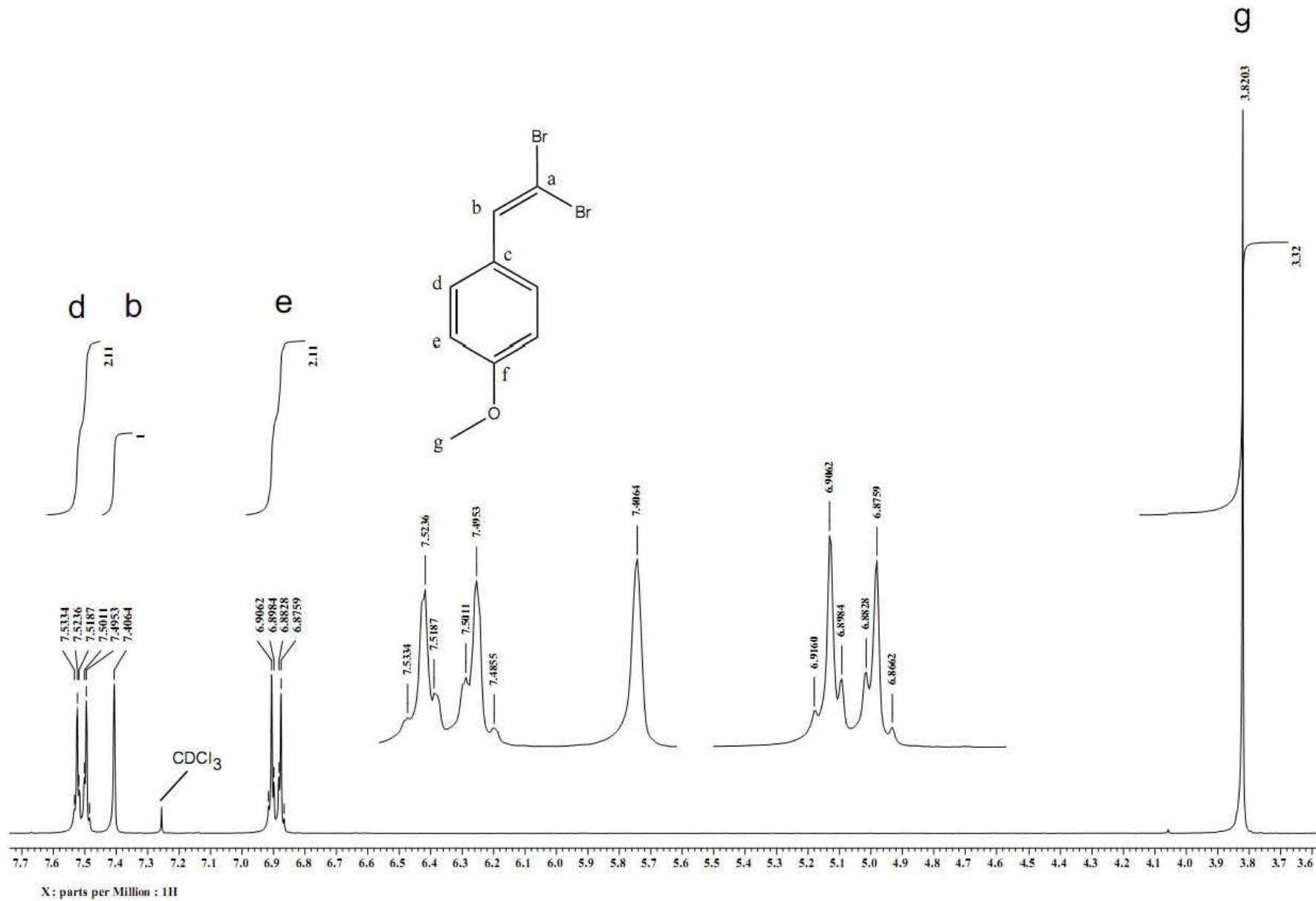
9.1. Espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C



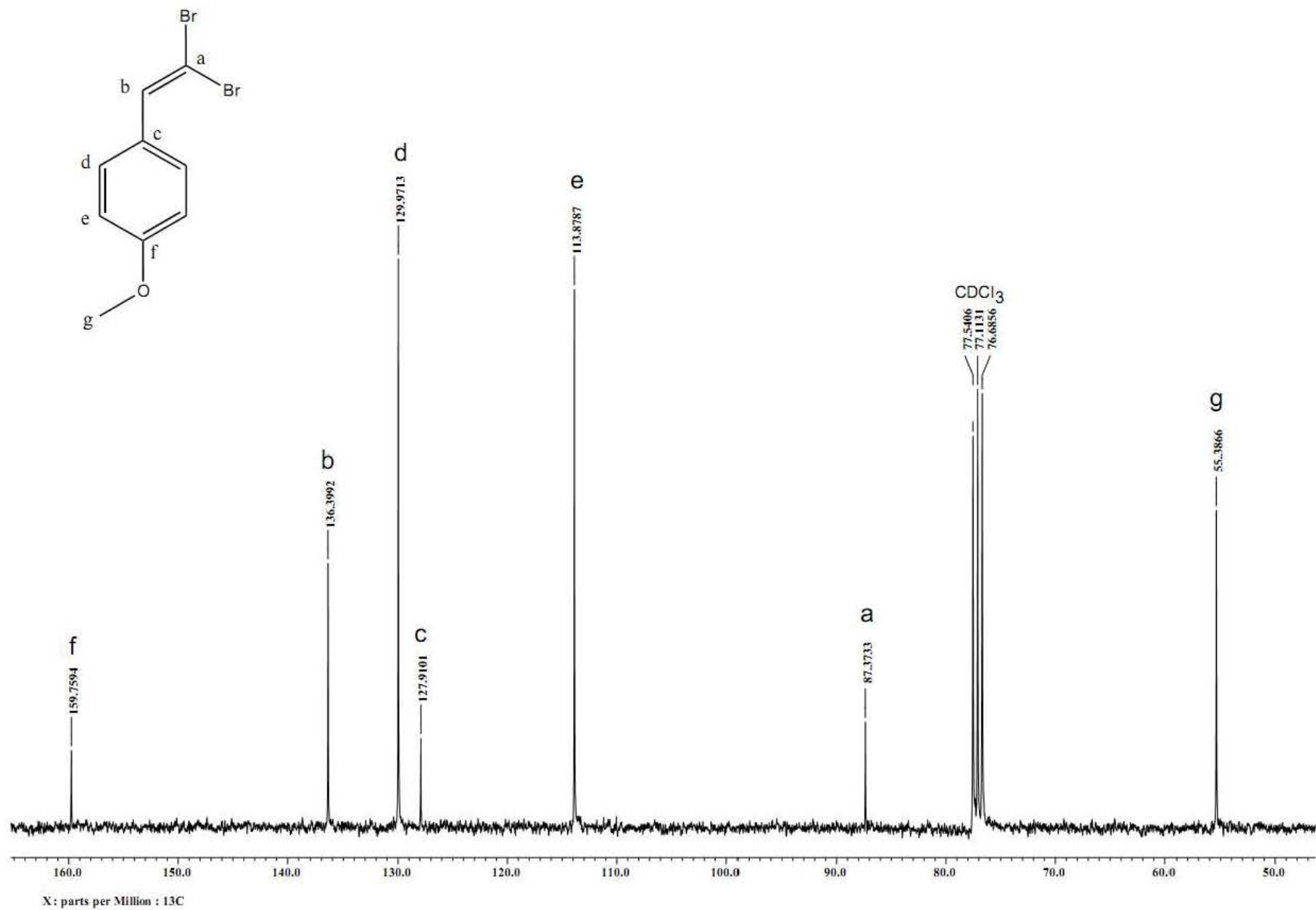
Espectro de RMN 300Mz ¹H en CDCl₃ de 1-(2,2-dibromovinil)-4-nitrobenzo (1a).



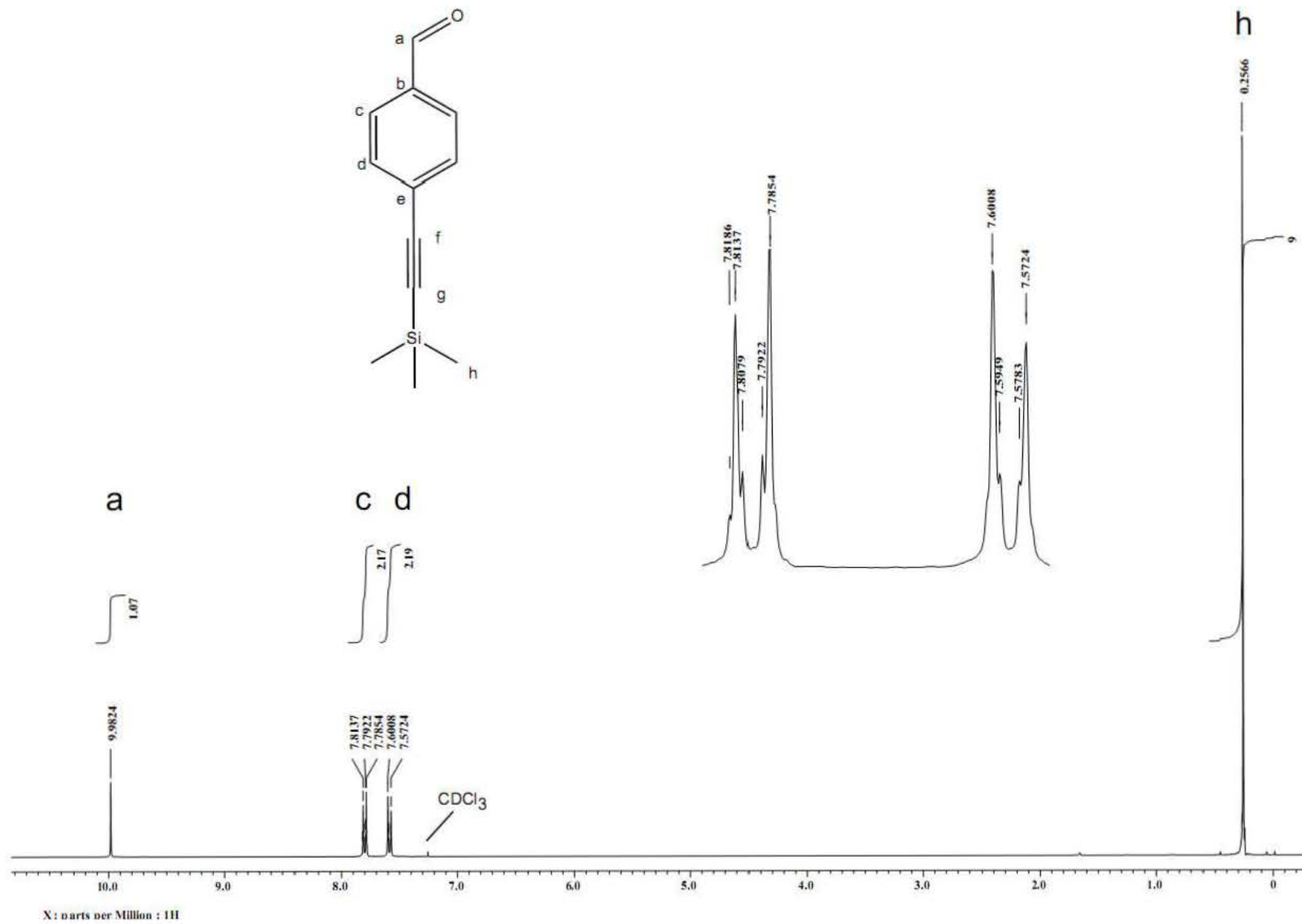
Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CDCl_3 de 1-(2,2-dibromovinil)-4-nitrobenzo (1a).



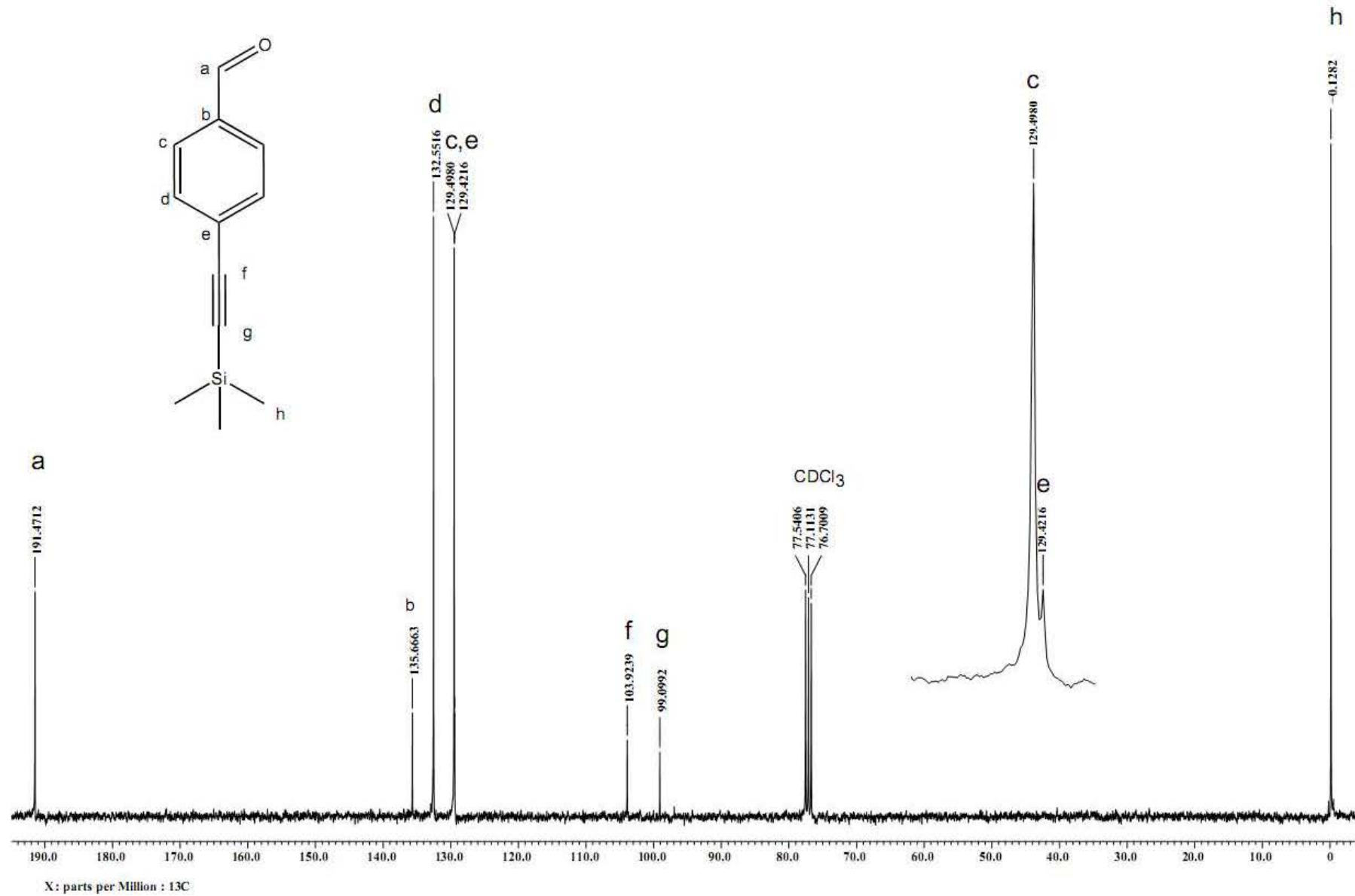
Espectro de RMN 300Mz ^1H en CDCl_3 de 1-(2,2-dibromovinil)-4-metoxibenceno (**1b**).



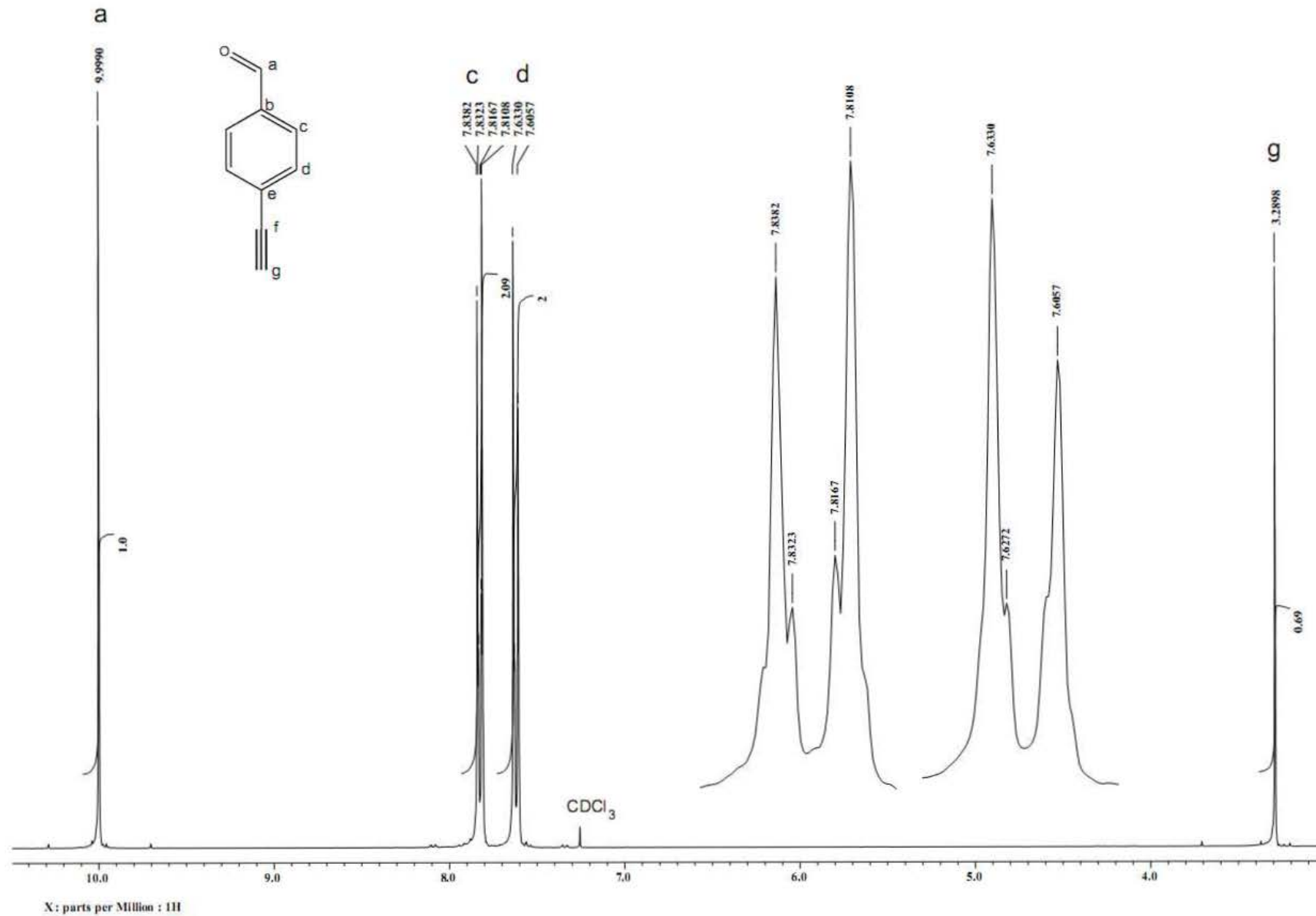
Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CDCl_3 de 1-(2,2-dibromovinil)-4-metoxibenceno (1b).



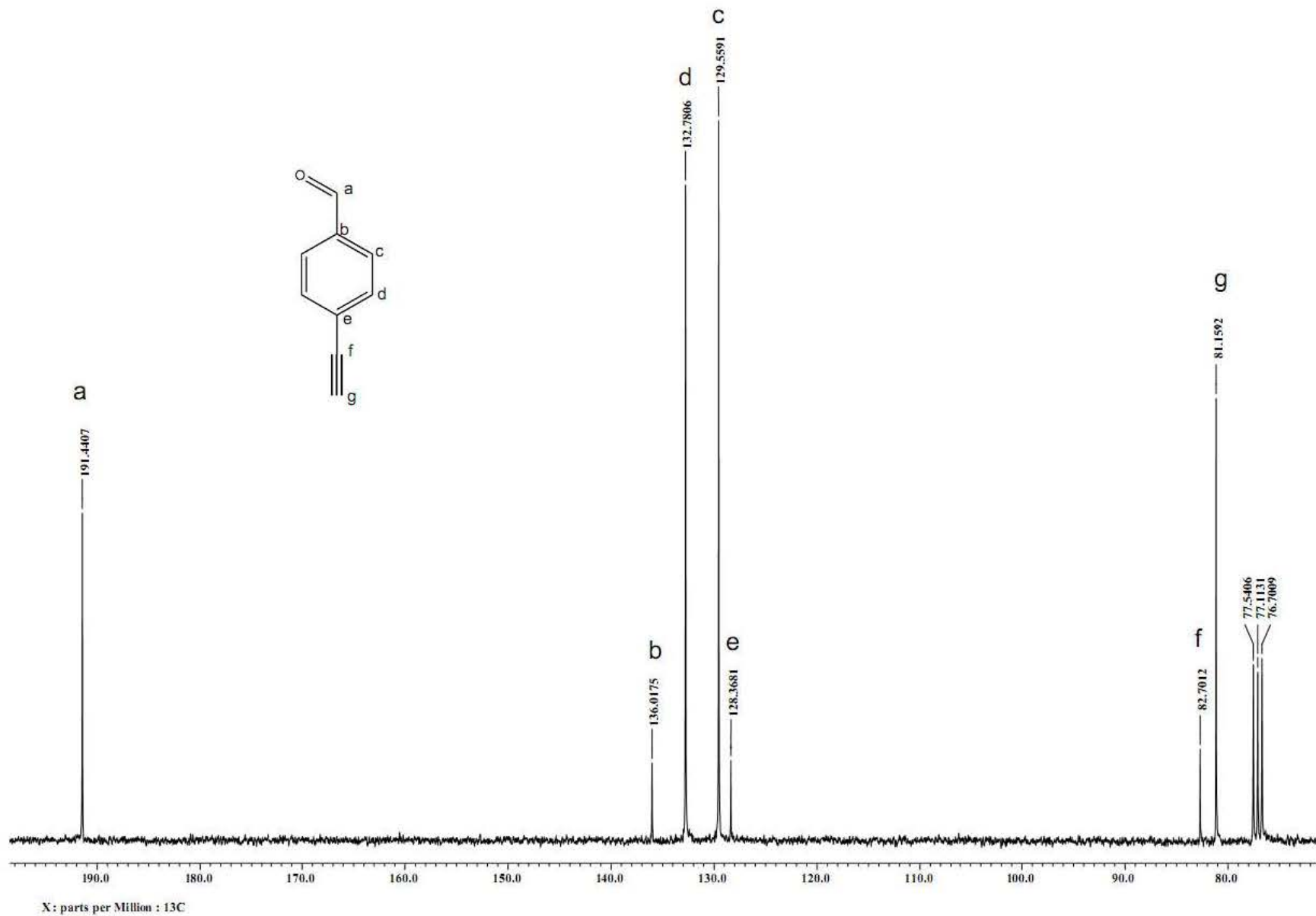
Espectro de RMN 300Mz ^1H en CDCl_3 de 4-((trimetilsilil)-etnil)benzalhído.



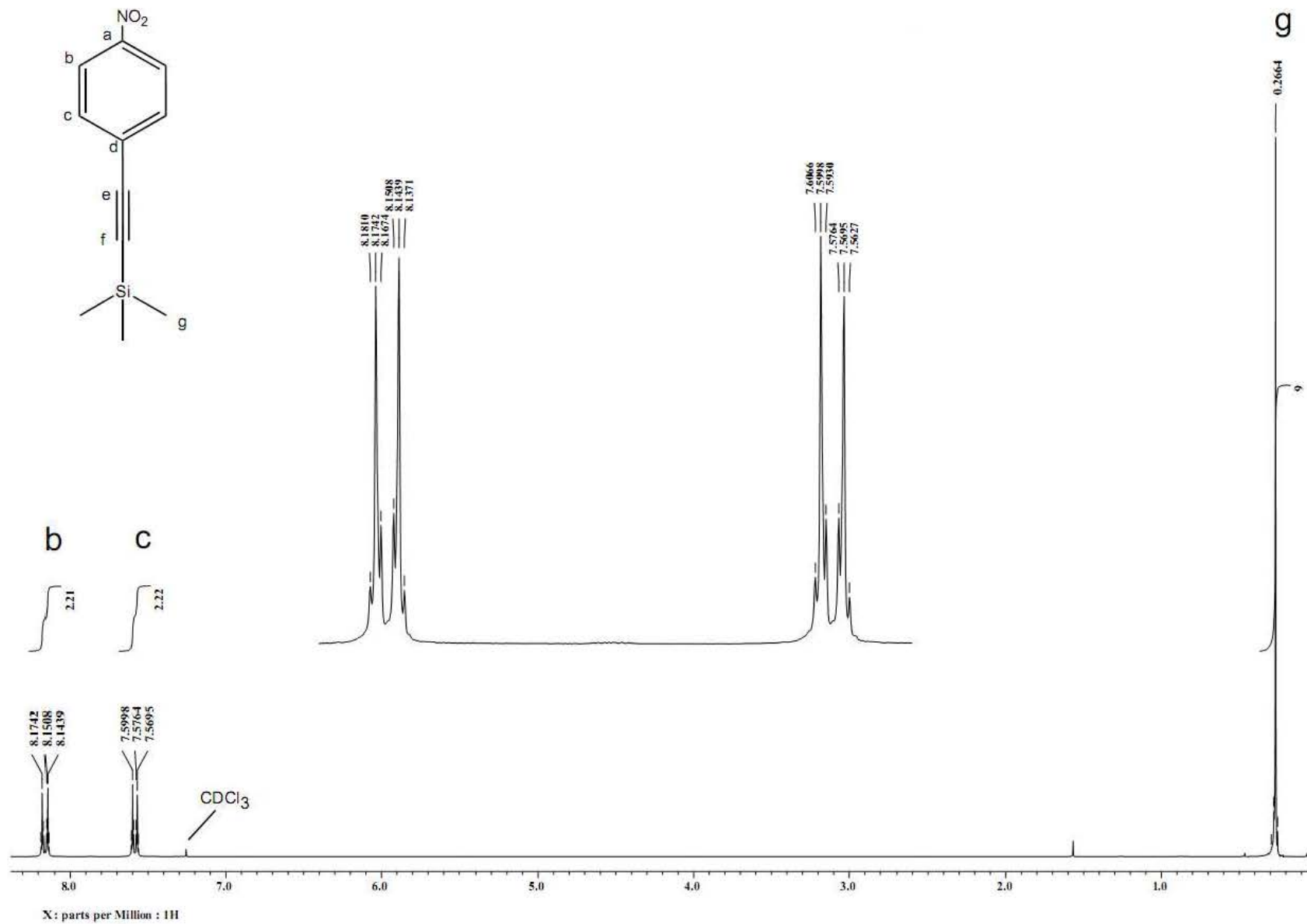
Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CDCl_3 de 4-((trimetilsilil)-etnil)benzaldehído.



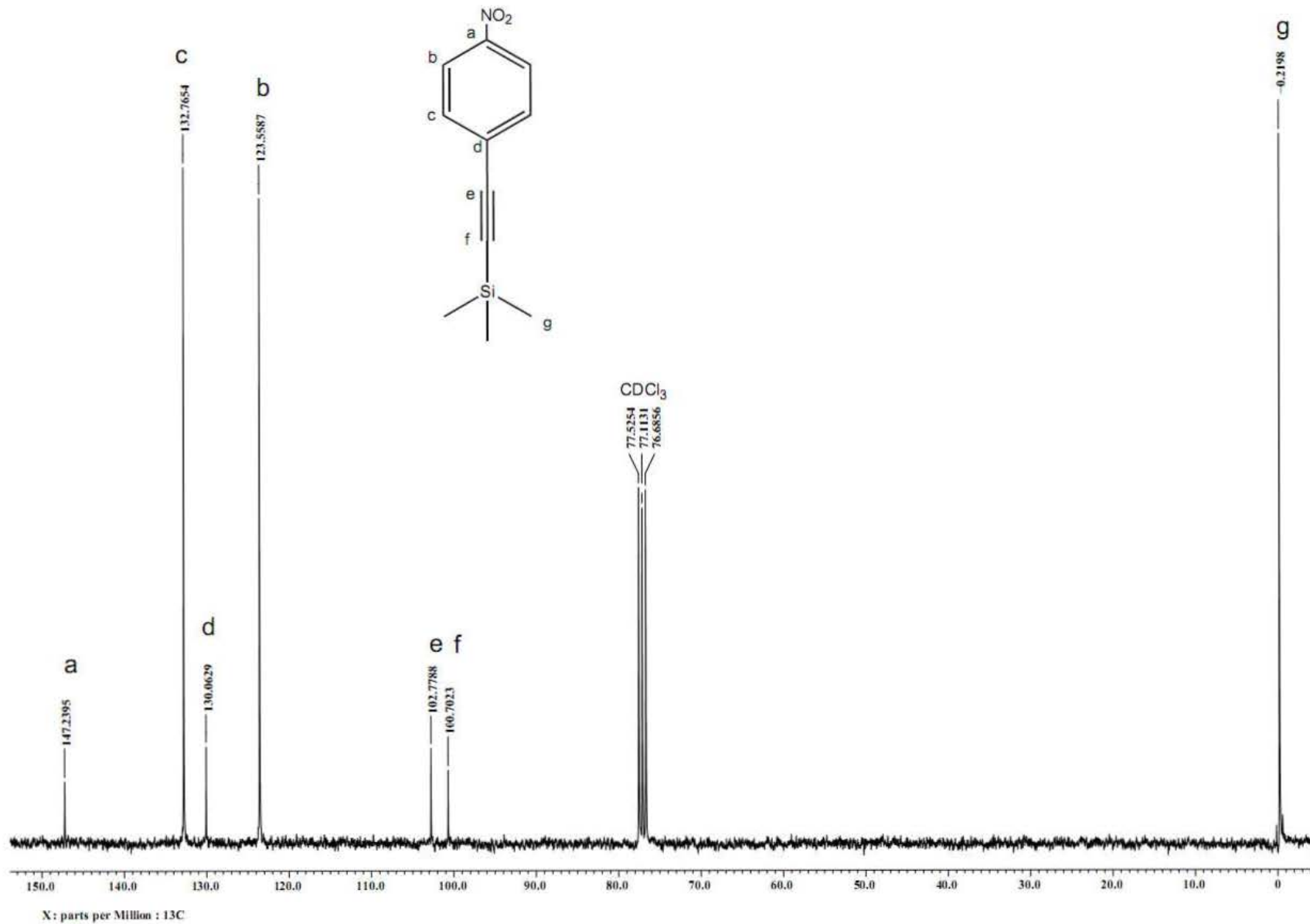
Espectro de RMN 300Mz ^1H en CDCl_3 de 4-etinilbenzaldehido.



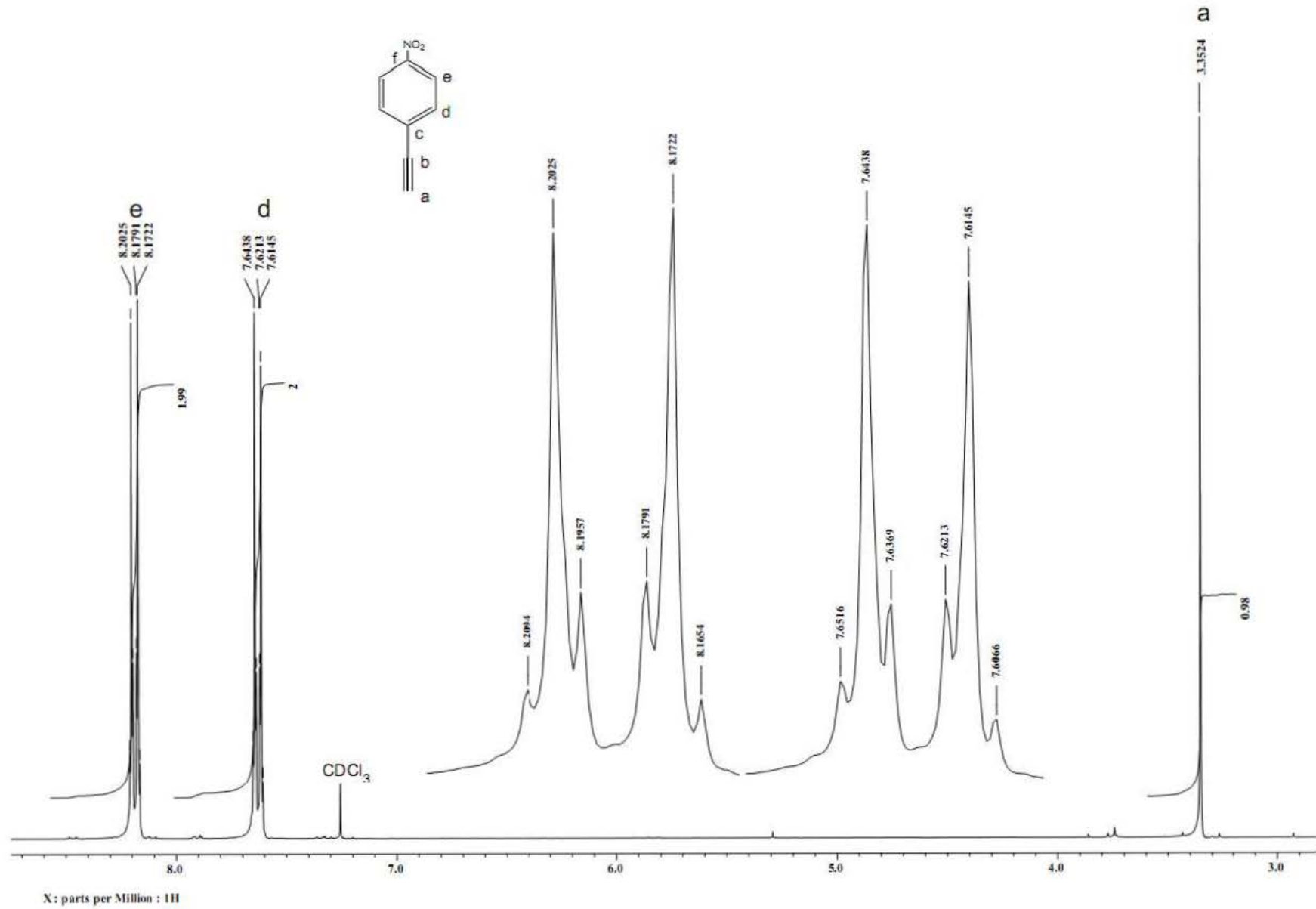
Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CDCl_3 de 4-*etnilbenzaldehido*.



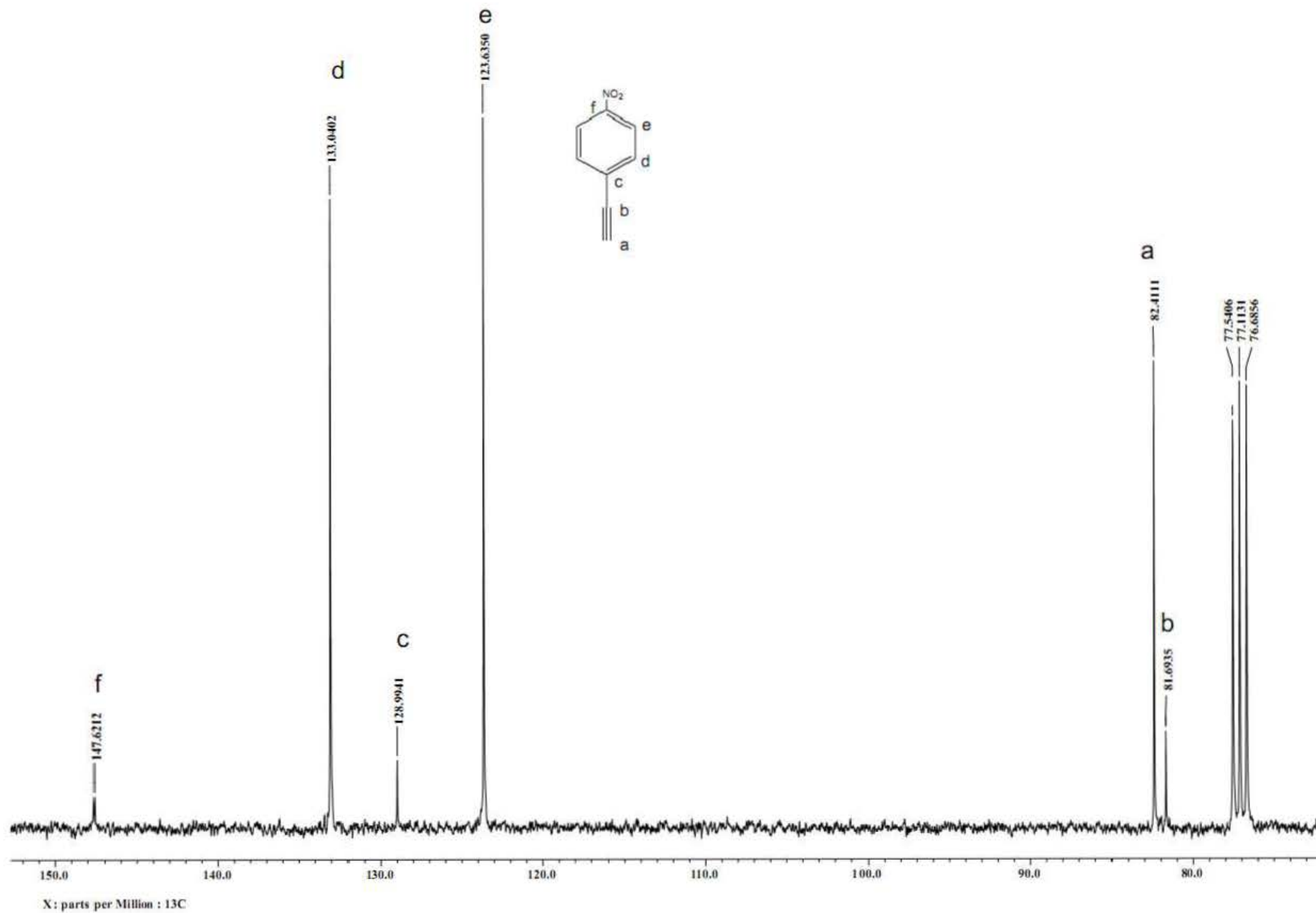
Espectro de RMN 300Mz ¹H en CDCl₃ de 4-((trimetilsilil)-etinil)nitrobenzeno.



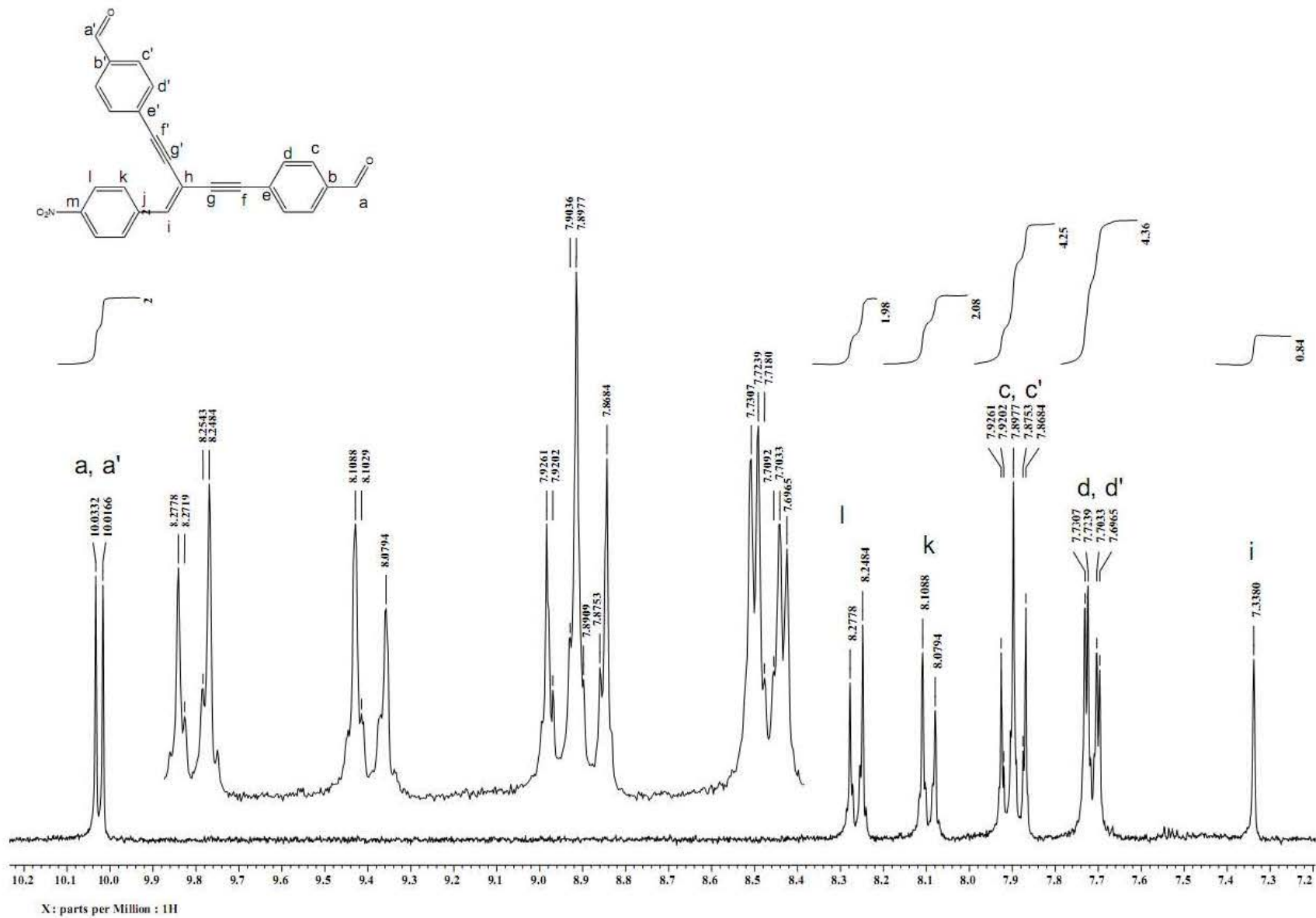
Espectro de RMN 75Mz ¹³C en CDCl₃ de 4-((trimetilsilil)-etinil)nitrobenceno.



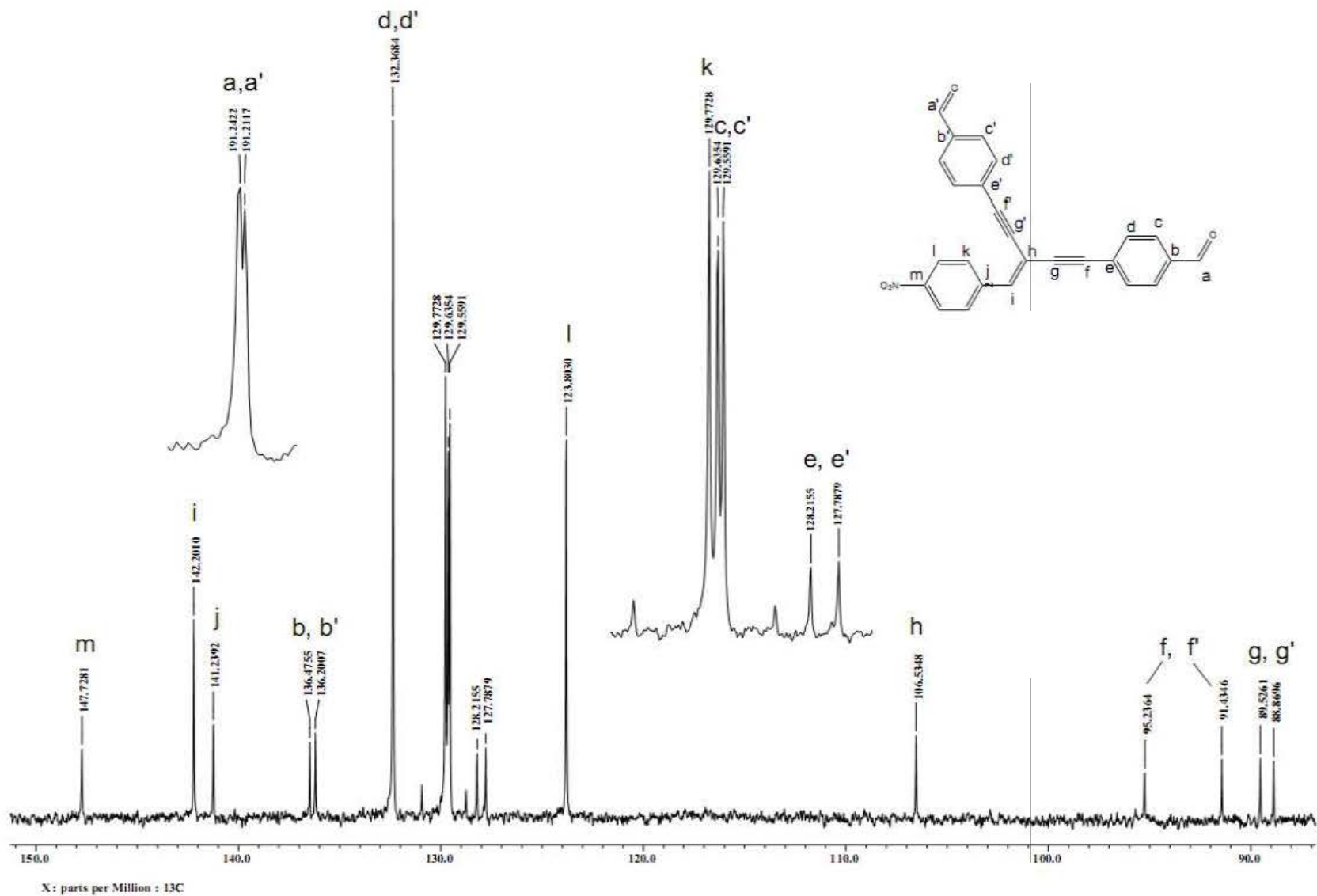
Espectro de RMN 300Mz ^1H en CDCl_3 de 4-*et*inil-nitrobenceno.



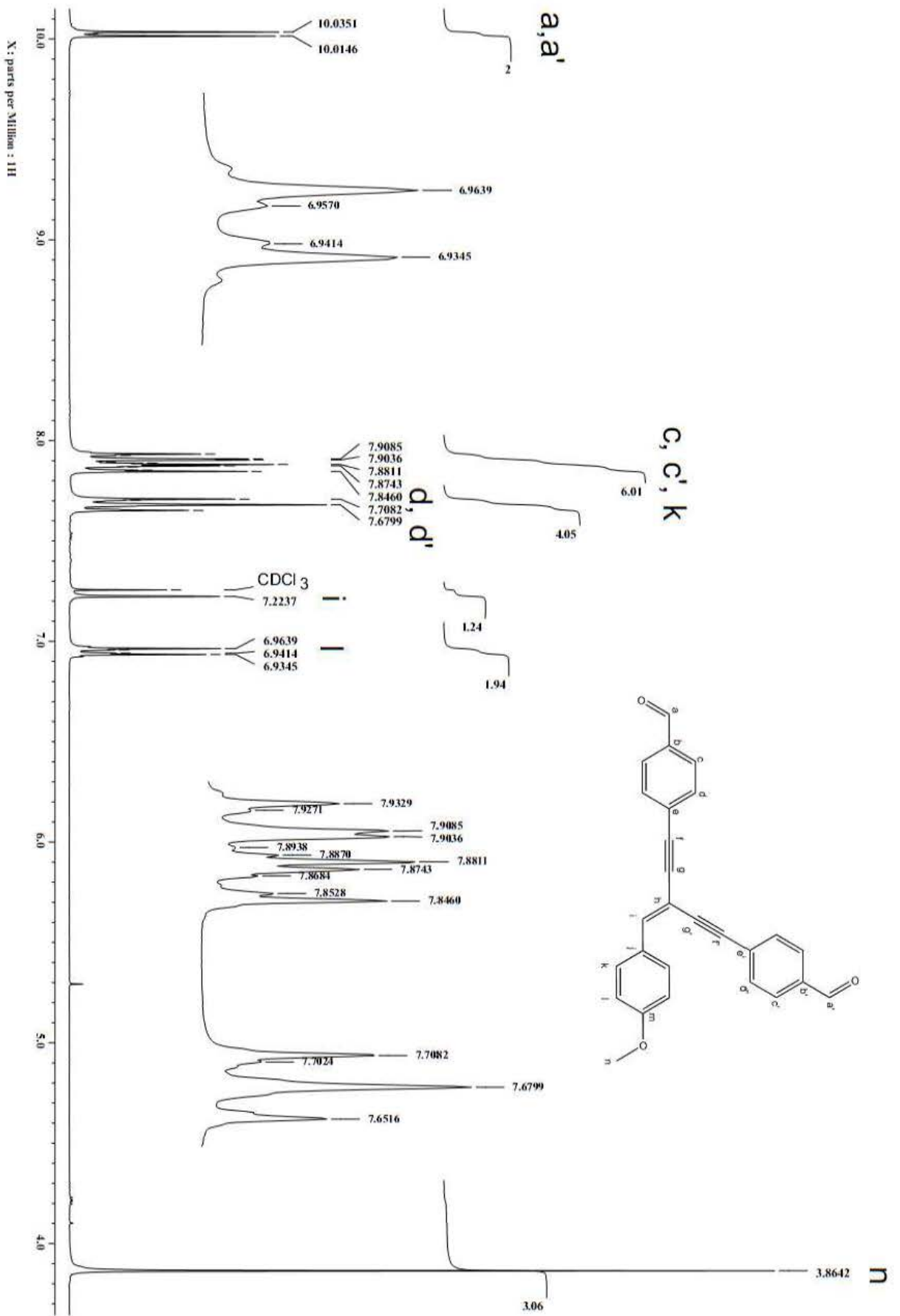
Espectro de RMN 75Mz ¹³C en CDCl₃ de 4-etinil-nitrobenzeno.

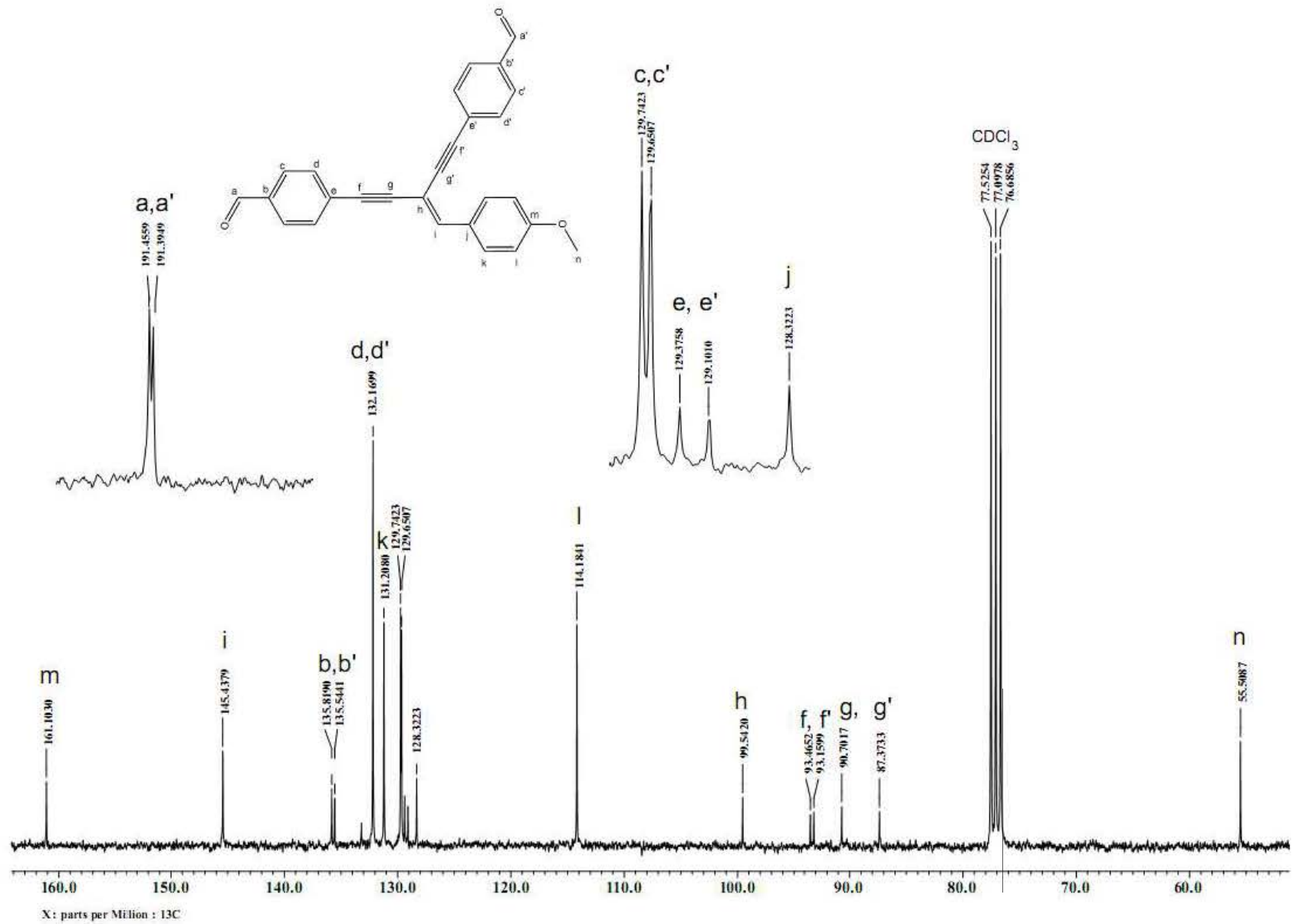


Espectro de RMN 300Mz ¹H en CD₂Cl₂ de β, β -bis(β', β' -formilfenil-4'-etil)-4-nitroestireno (2a).

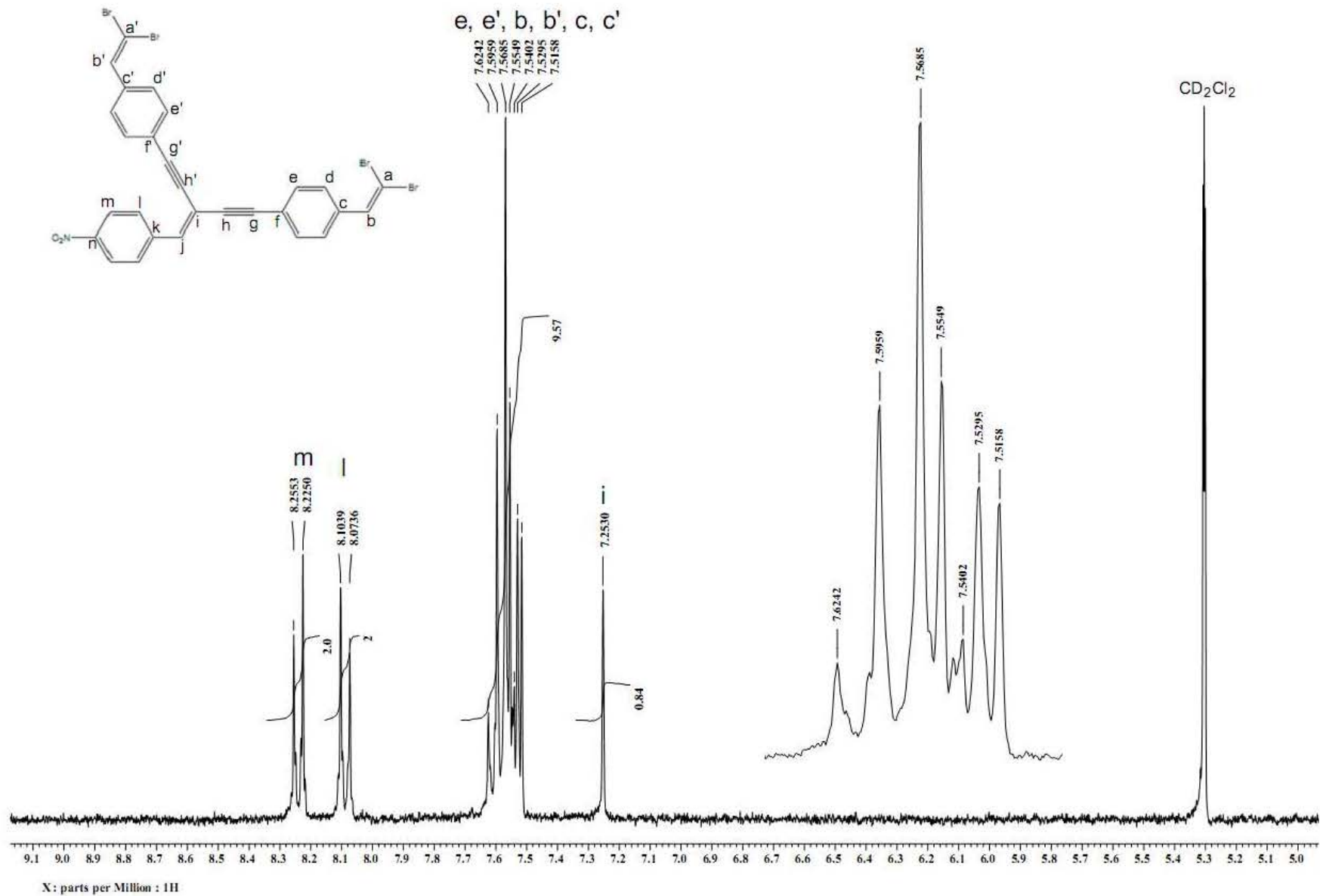


Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CD_2Cl_2 de β, β -bis(β', β' -formilfenil-4'-etil)-4-nitroestireno (2a).

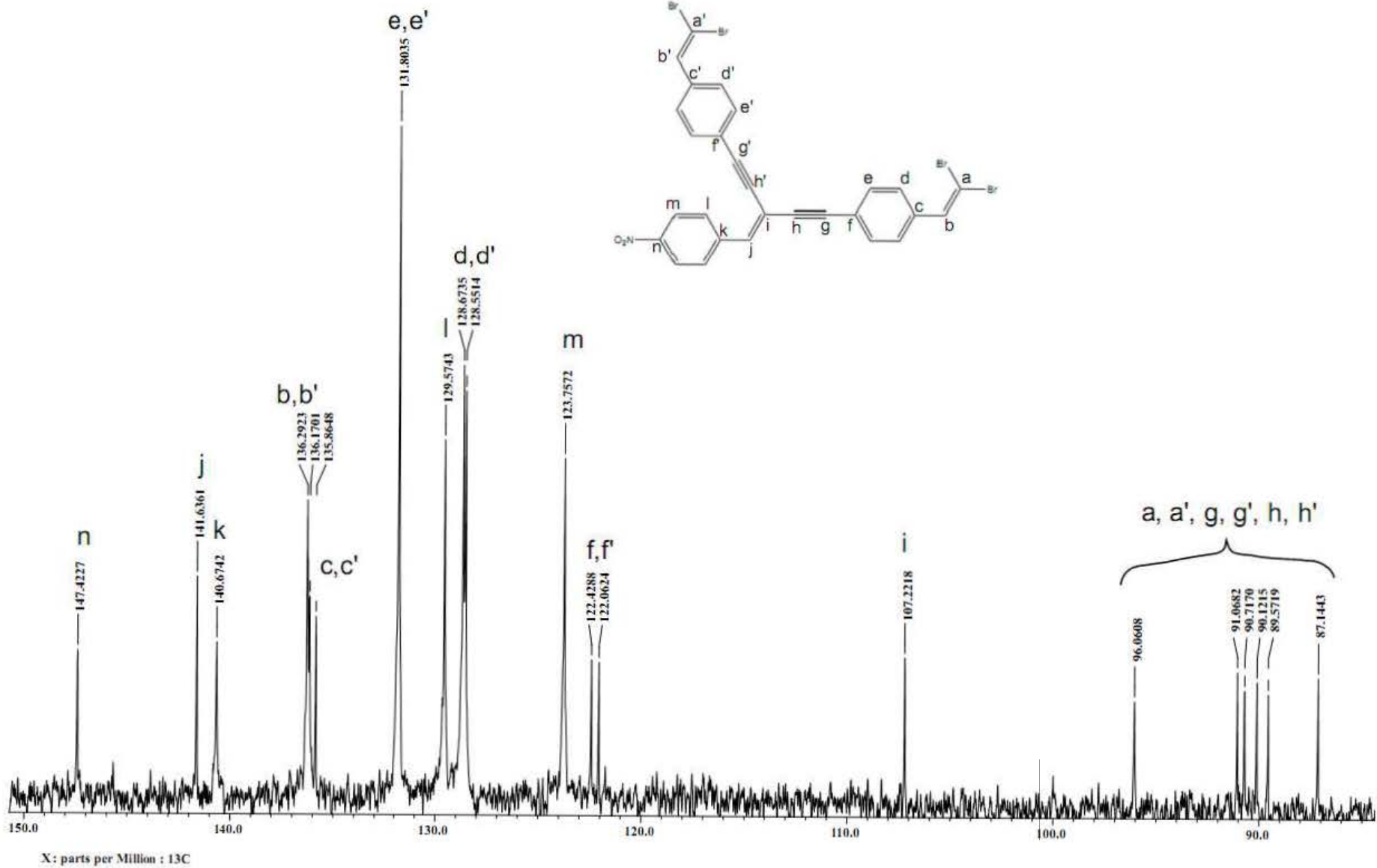




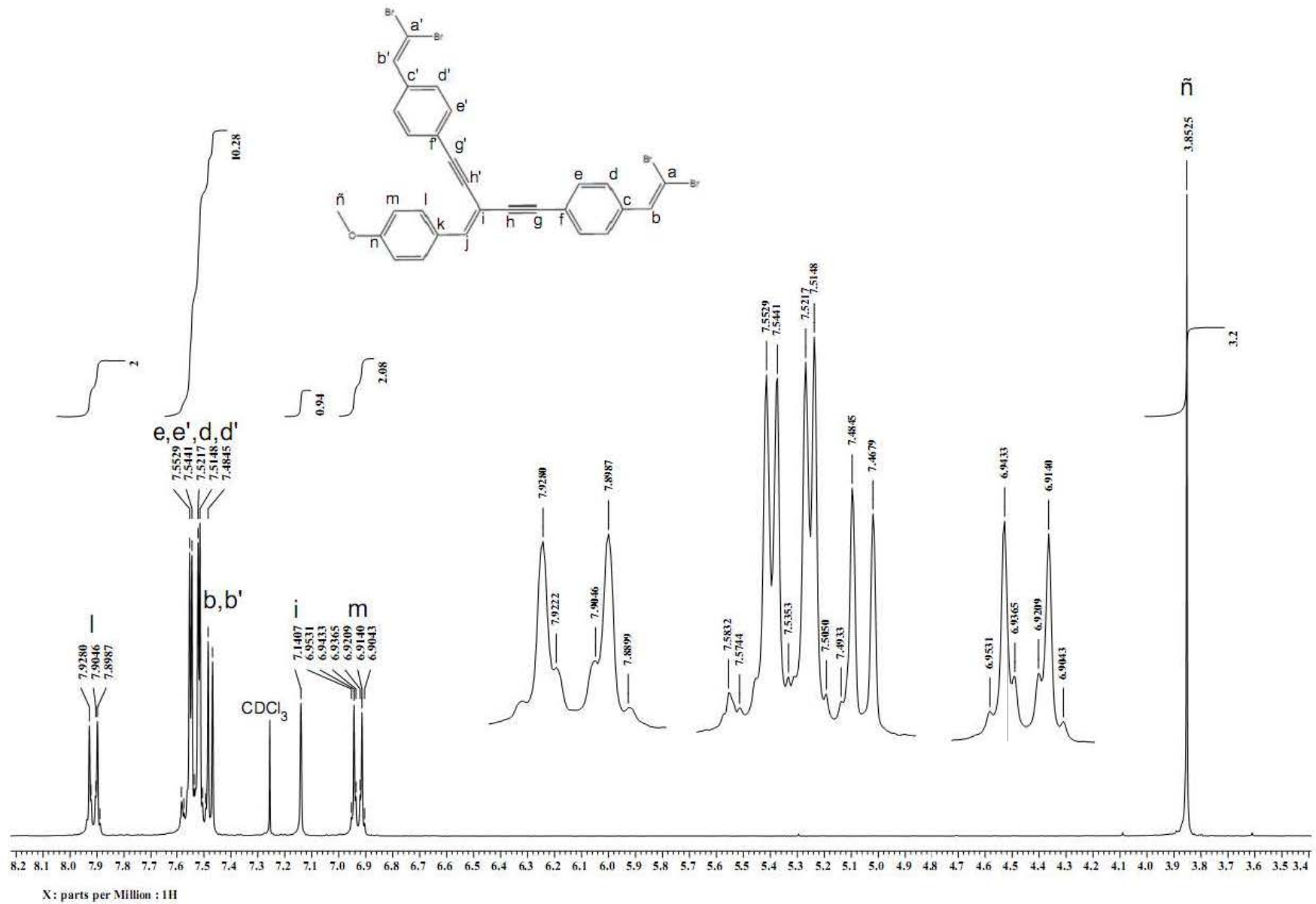
Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CDCl_3 de β, β -bis(β', β' -formilfenil-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (2b).



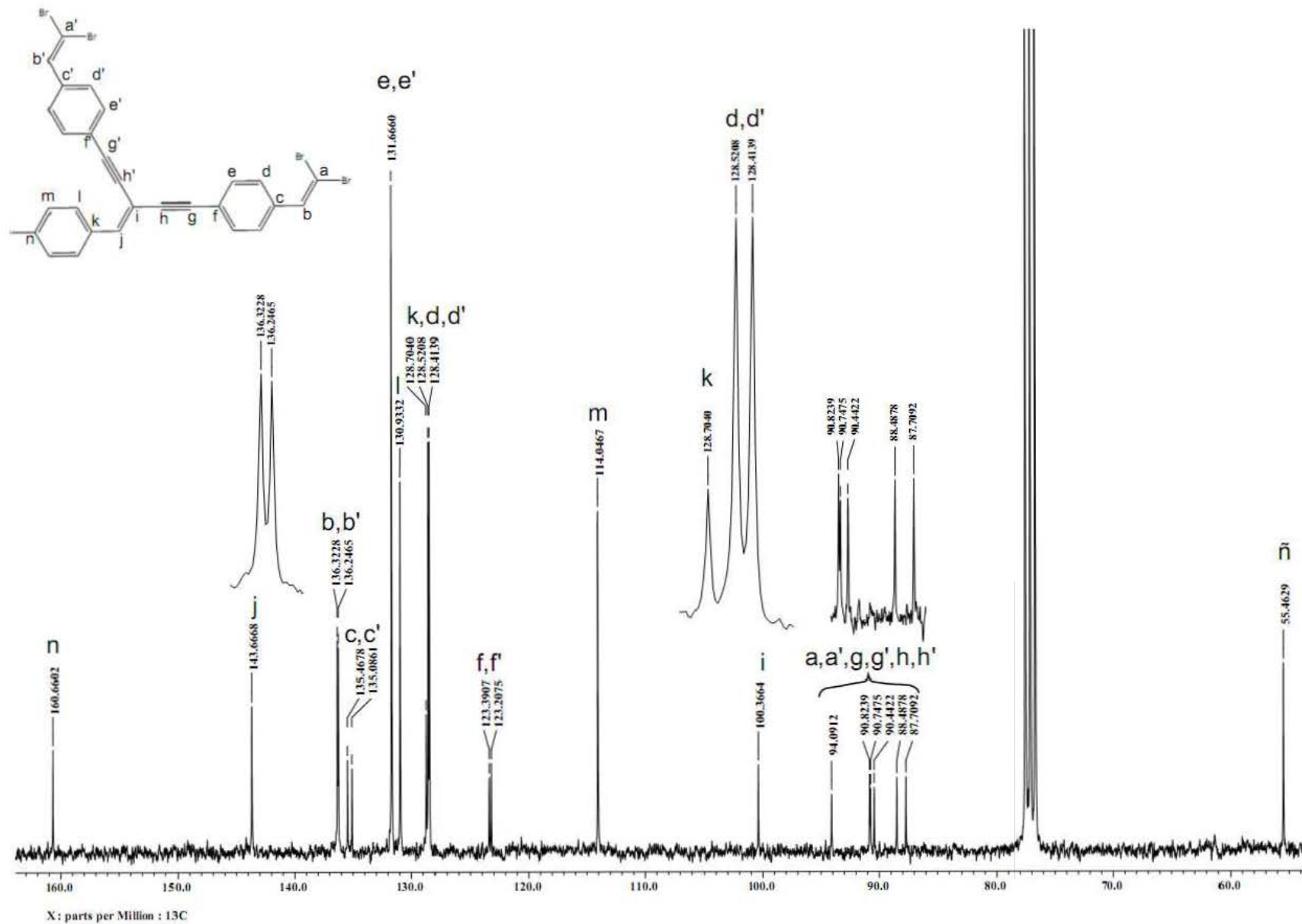
Espectro de RMN 300Mz ^1H en CD_2Cl_2 de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-nitroestireno (3a).



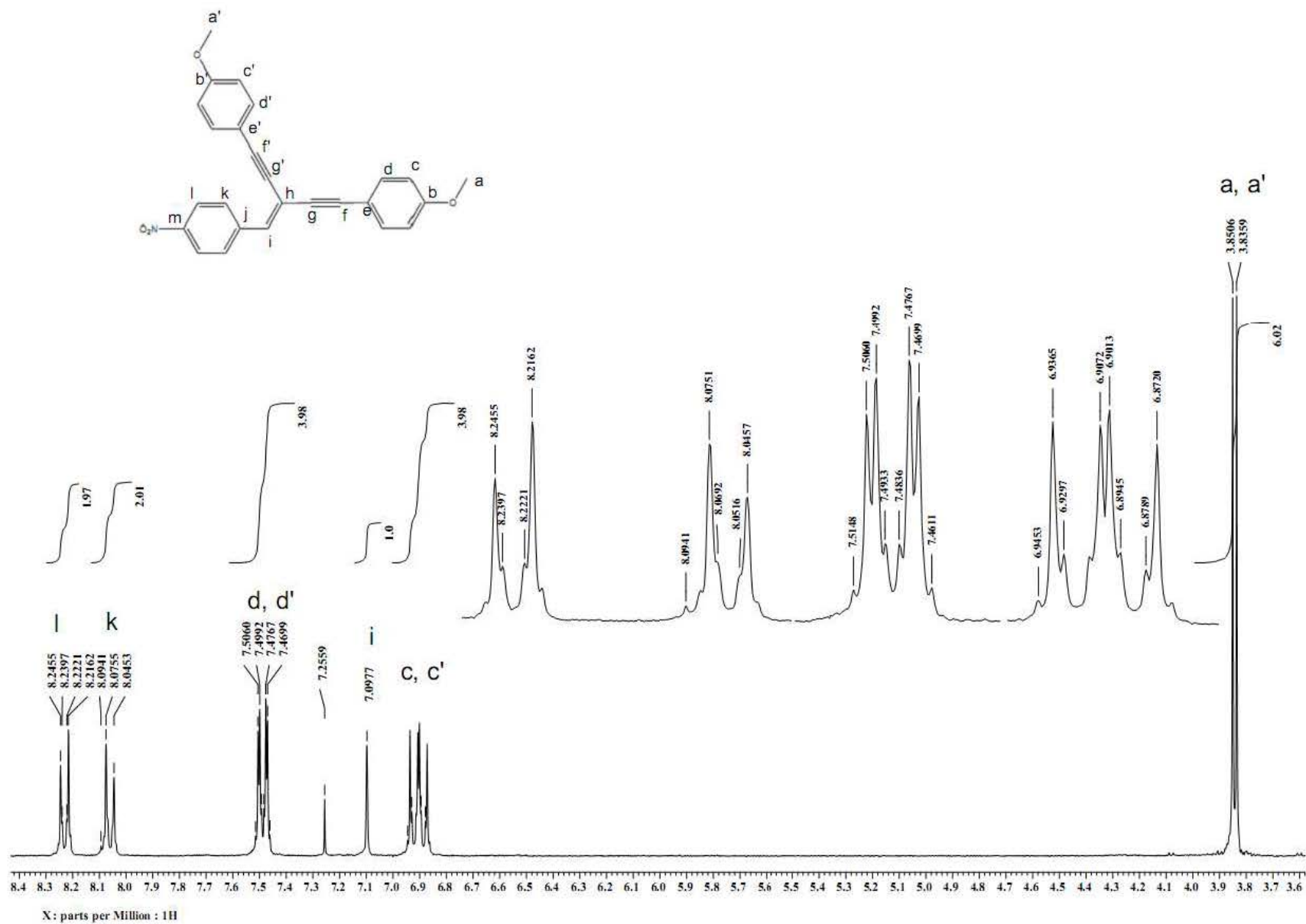
Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CD_2Cl_2 de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etil)-4-nitroestireno (3a).



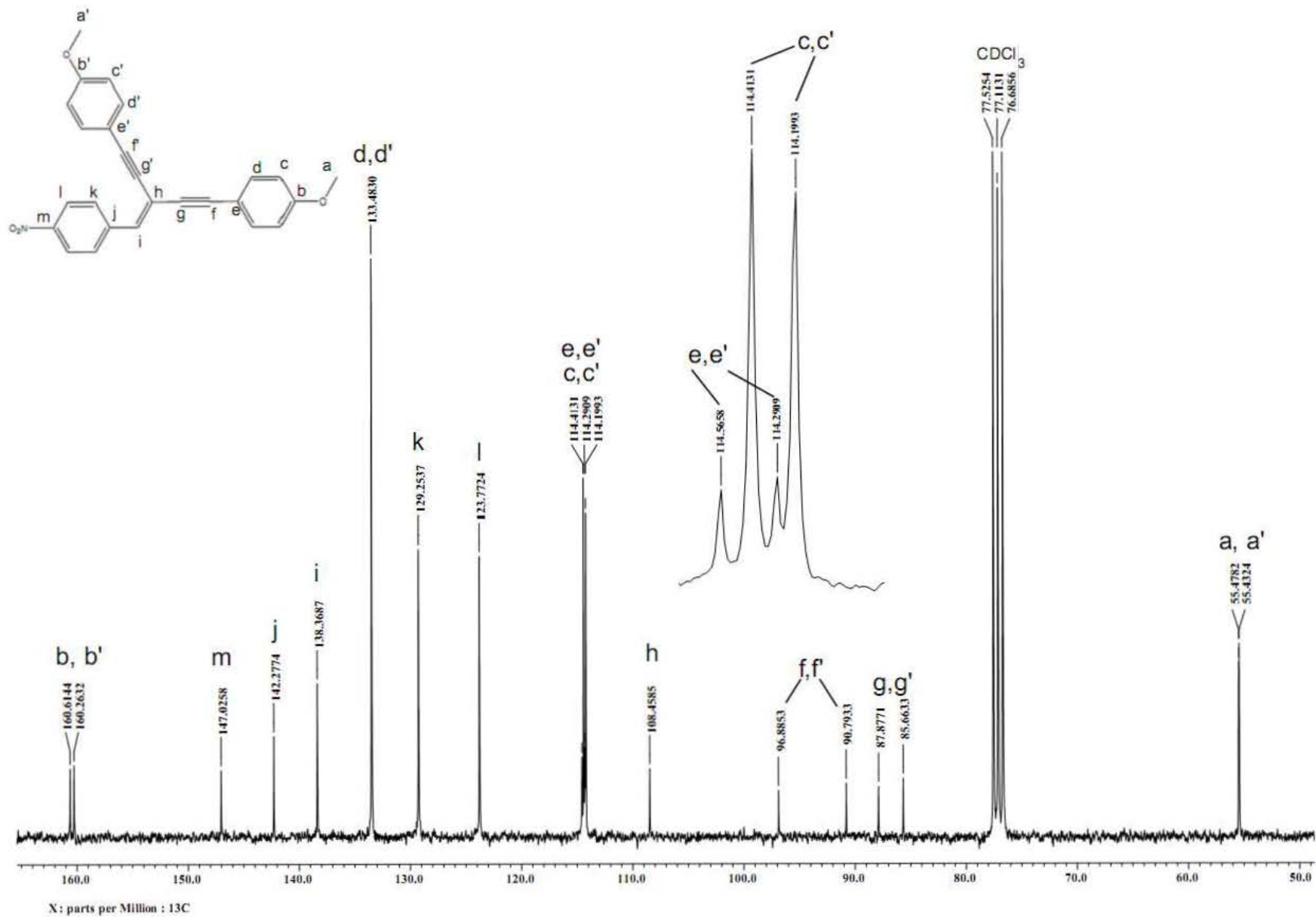
Espectro de RMN 300Mz ^1H en CDCl_3 de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etil)-4-metoxiestireno (3b).



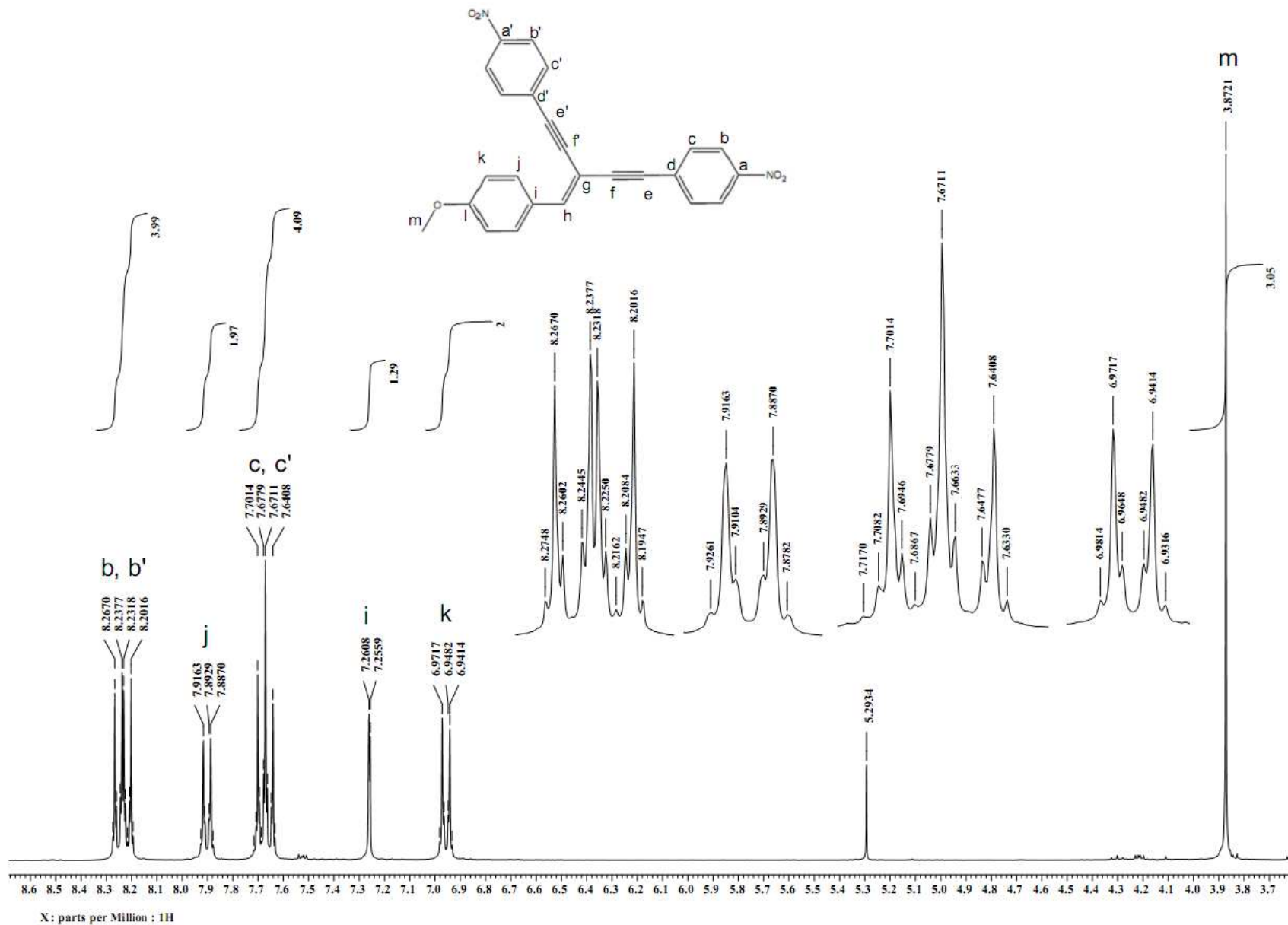
Spectro de RMN 75Mz ^{13}C en CDCl_3 de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etil)-4-metoxi-estireno (3b).



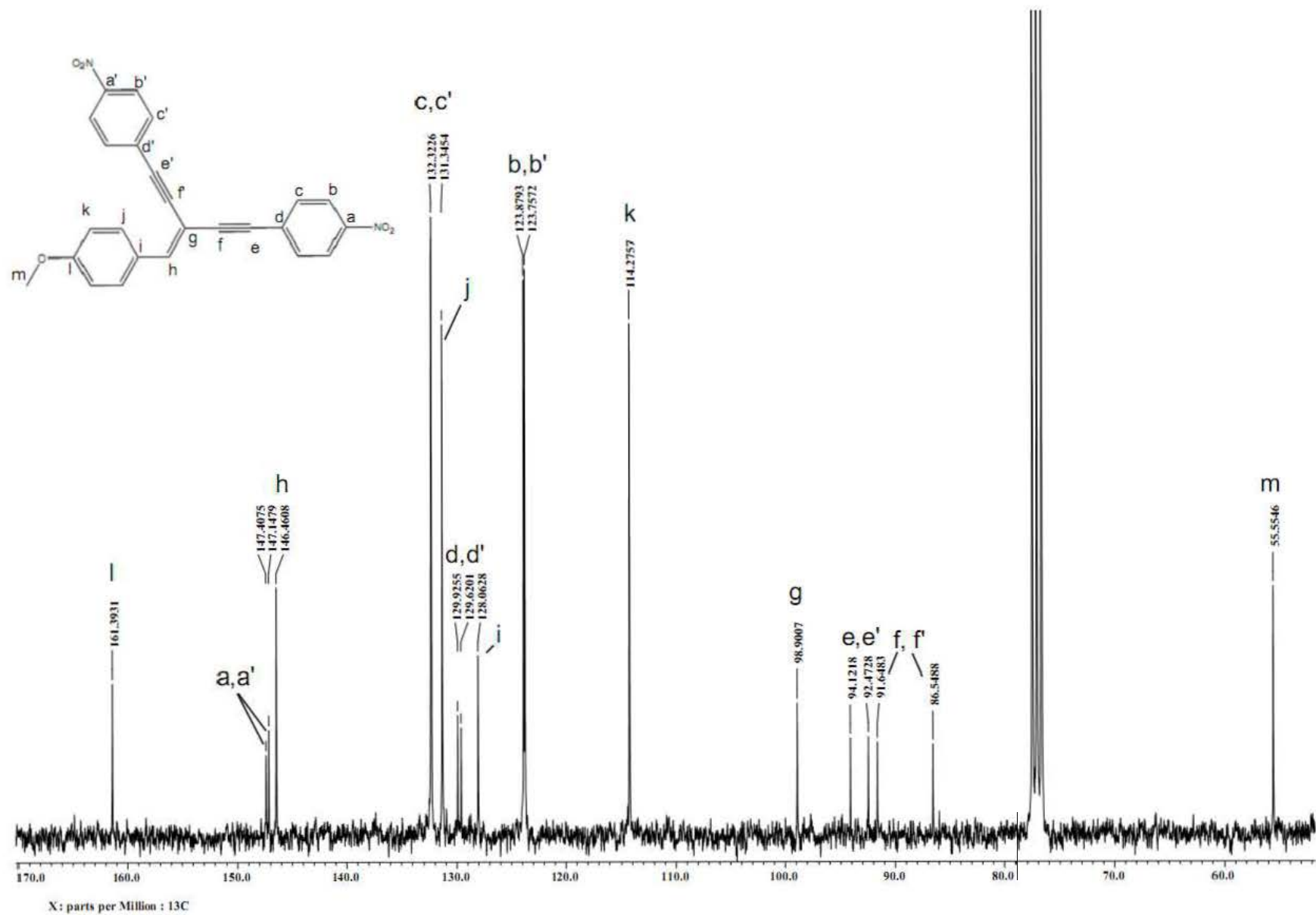
Espectro de RMN 300Mz ¹H en CDCl₃ de β, β -(4-metoxi-fenil-etinil)-4-nitroestireno (5a).



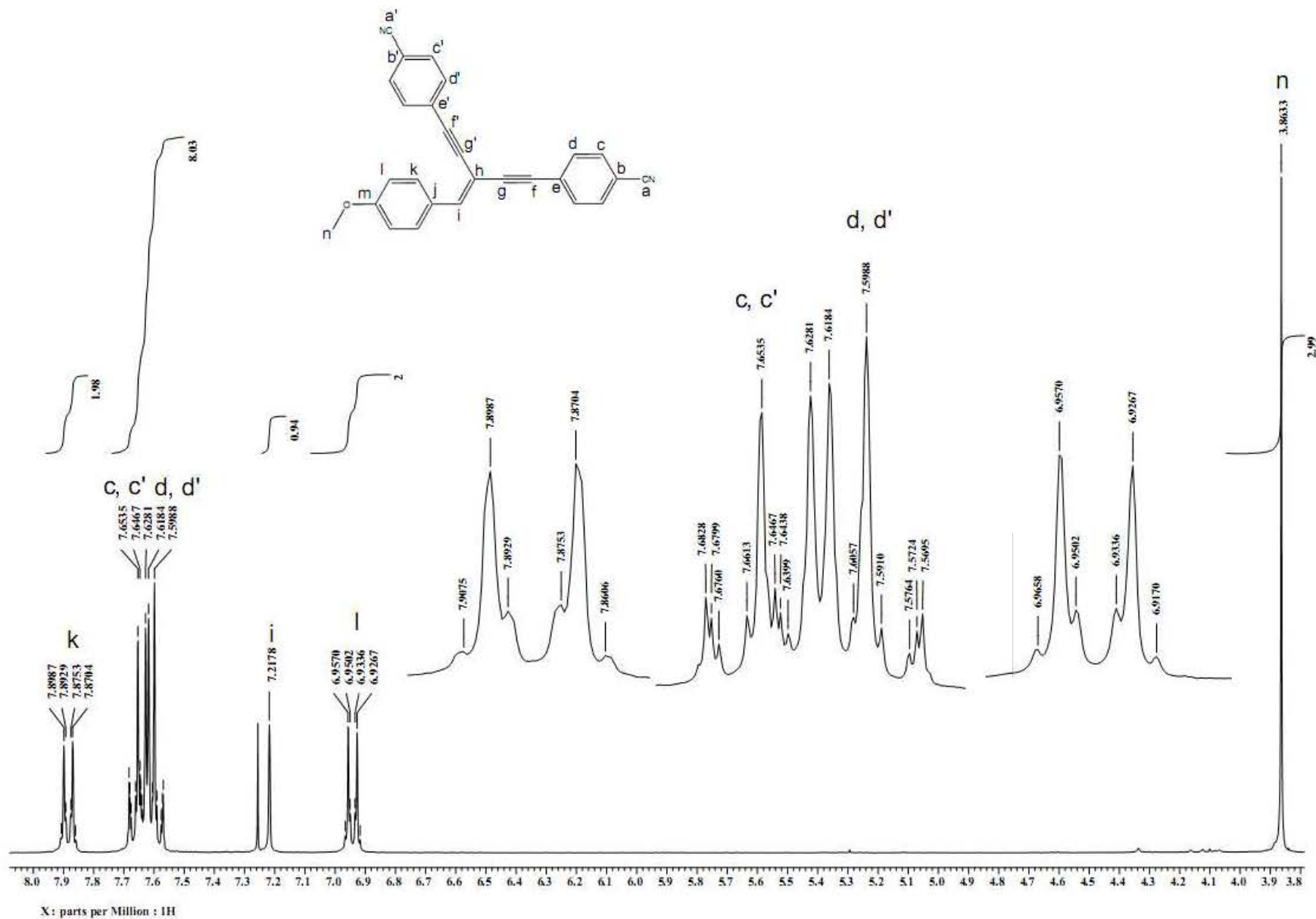
Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CDCl_3 de β, β -(4-metoxi-fenil-etinil)-4-nitroestireno (5a).



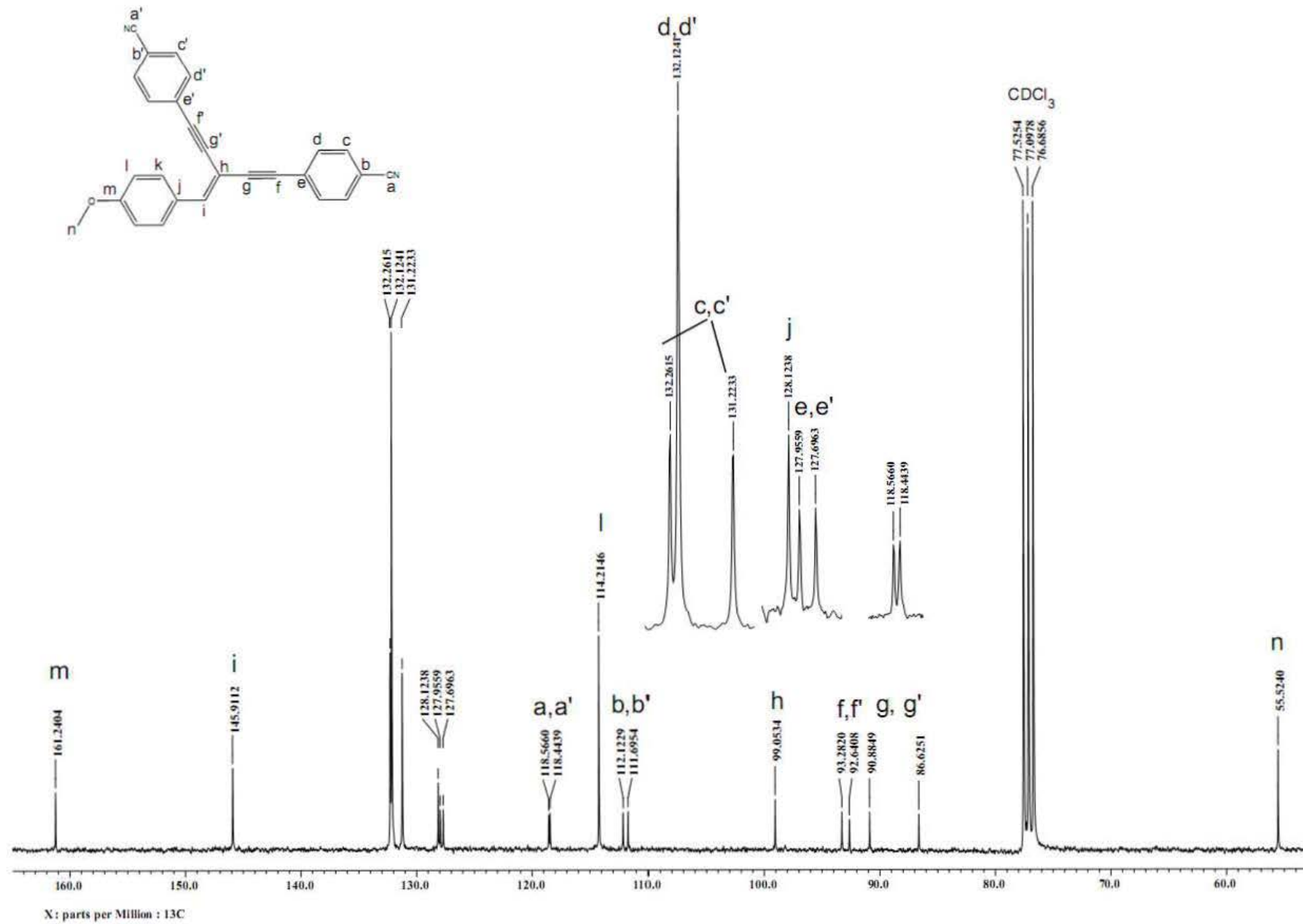
Espectro de RMN 300Mz ^1H en CDCl_3 de β, β' -4-nitrofeniletinil-4-metoxiestireno (5b).



Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CDCl_3 de β, β' -4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (5b).

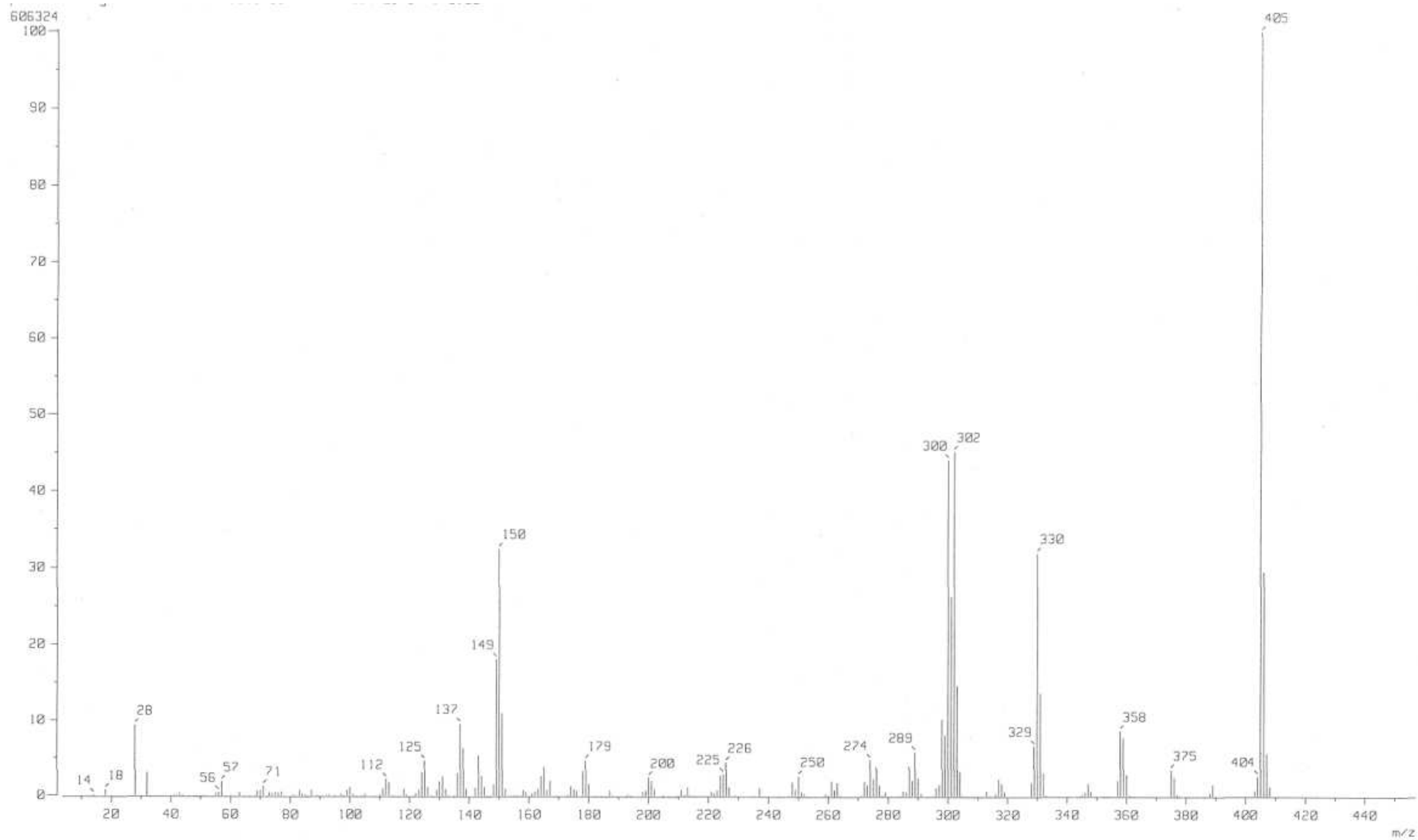


Espectro de RMN 300Mz ^1H en CDCl_3 de β, β' -(4-ciano-fenil-etinil)-4-metoxiestireno (5c)

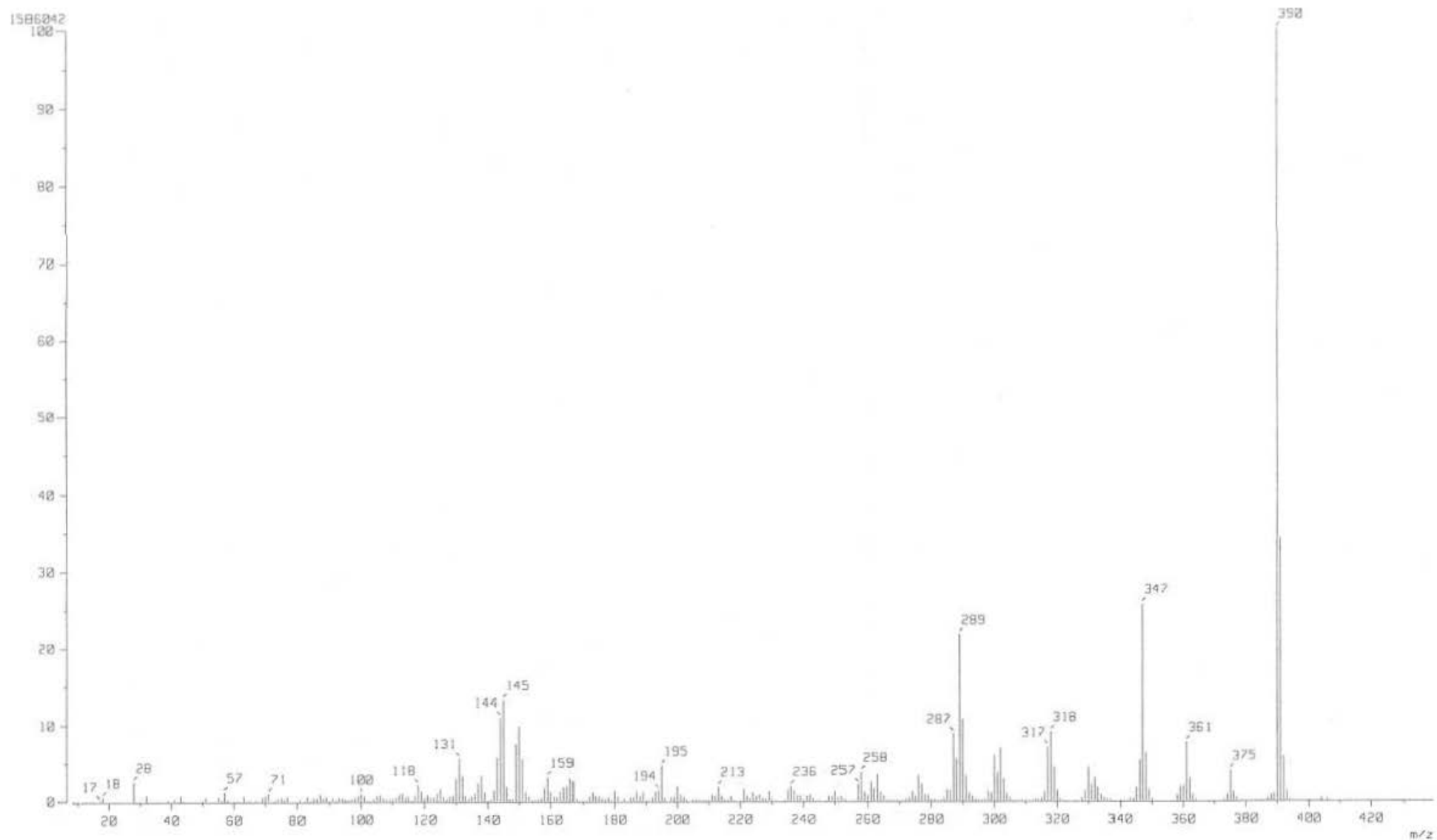


Espectro de RMN 75Mz ^{13}C en CDCl_3 de β, β' -(4-ciano-fenil-etil)-4-metoxiestireno (5c)

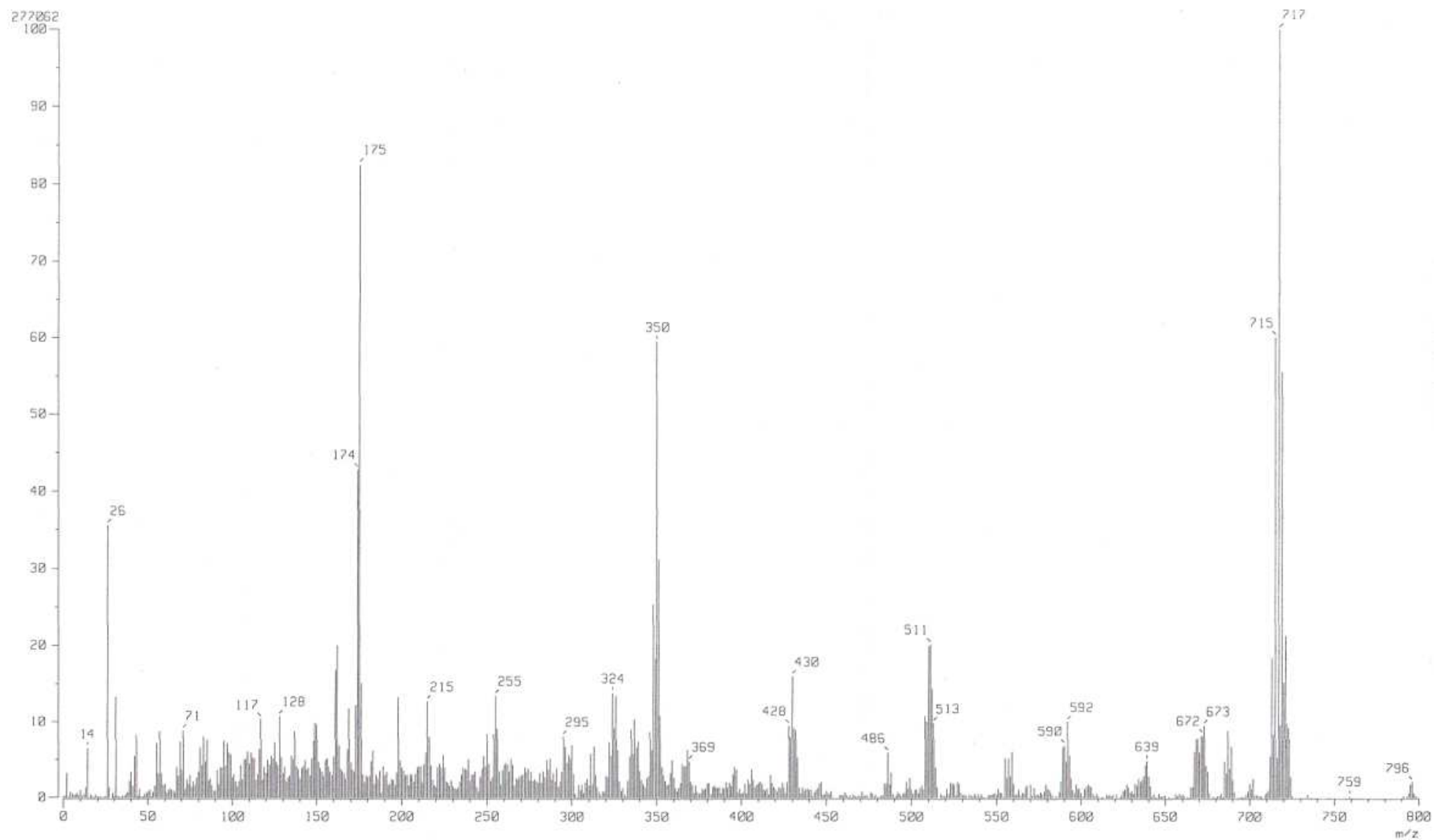
9.2. Espectros de Masas de baja resolución



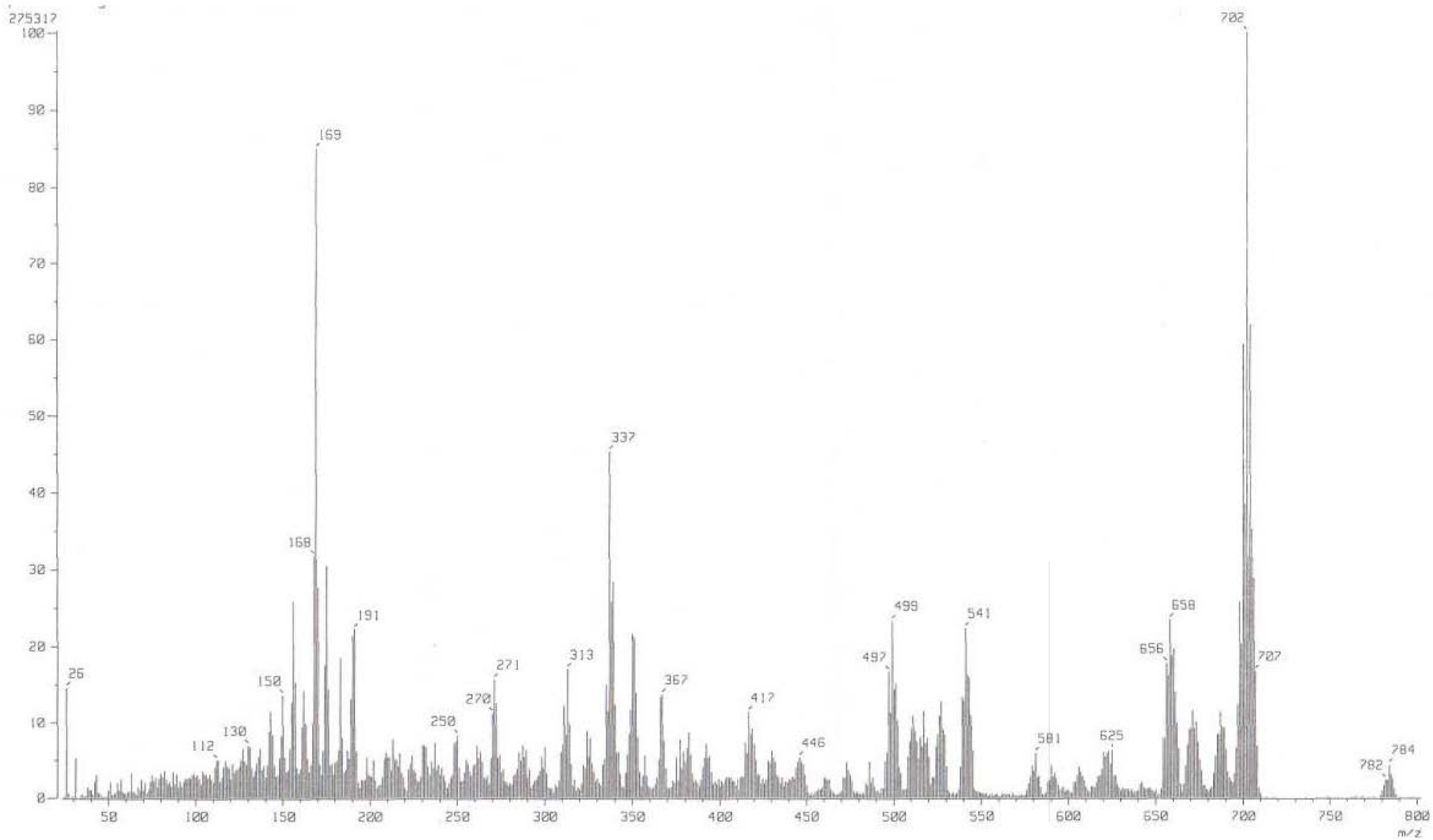
Espectrometría de masas de baja resolución (IE) de β, β -bis(β', β' -formilestiril-4'-etnil)-4-nitroestireno (2a).



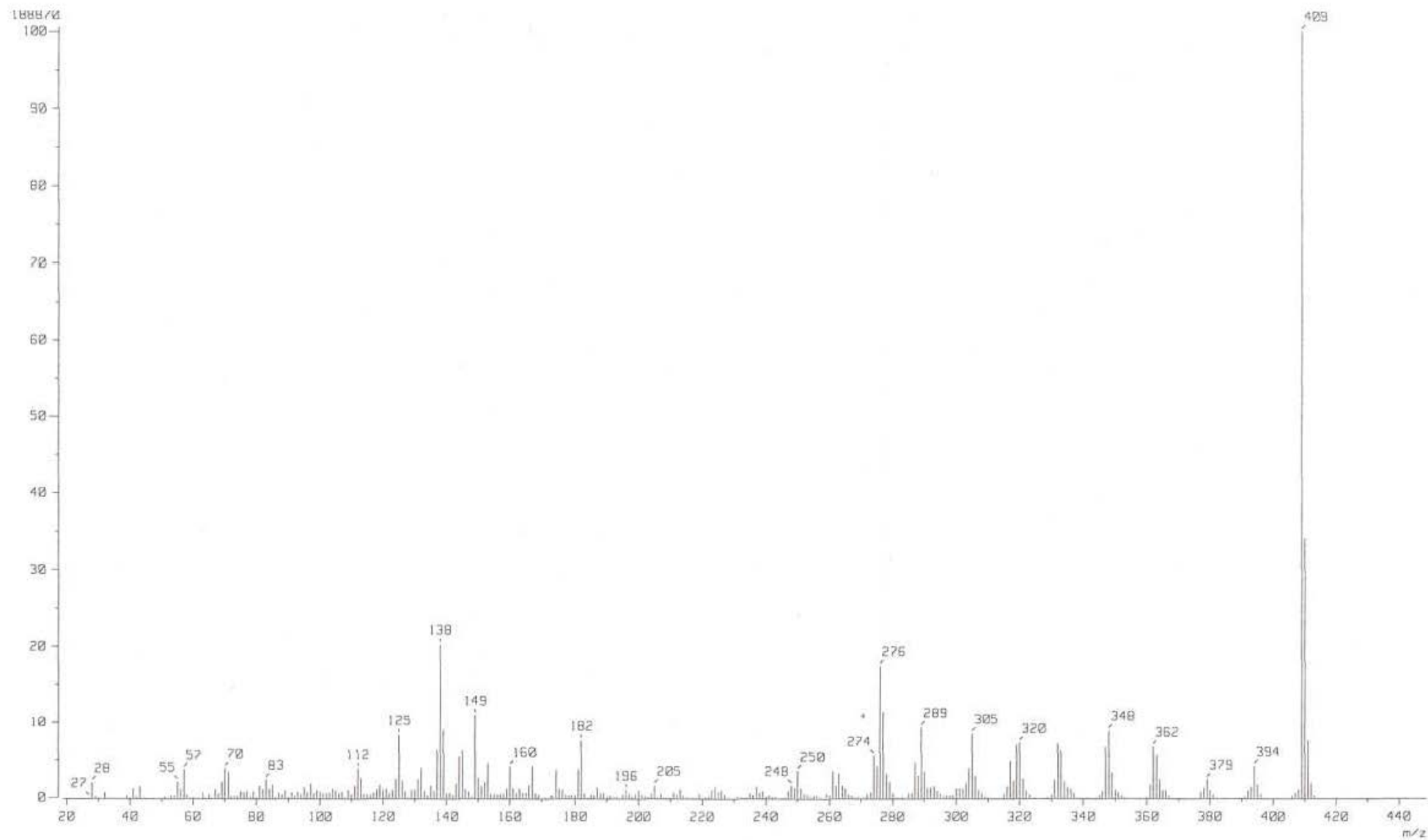
Espectrometría de masas de baja resolución (IE) de β , β -bis(β' , β' -formilestiril-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (2b).



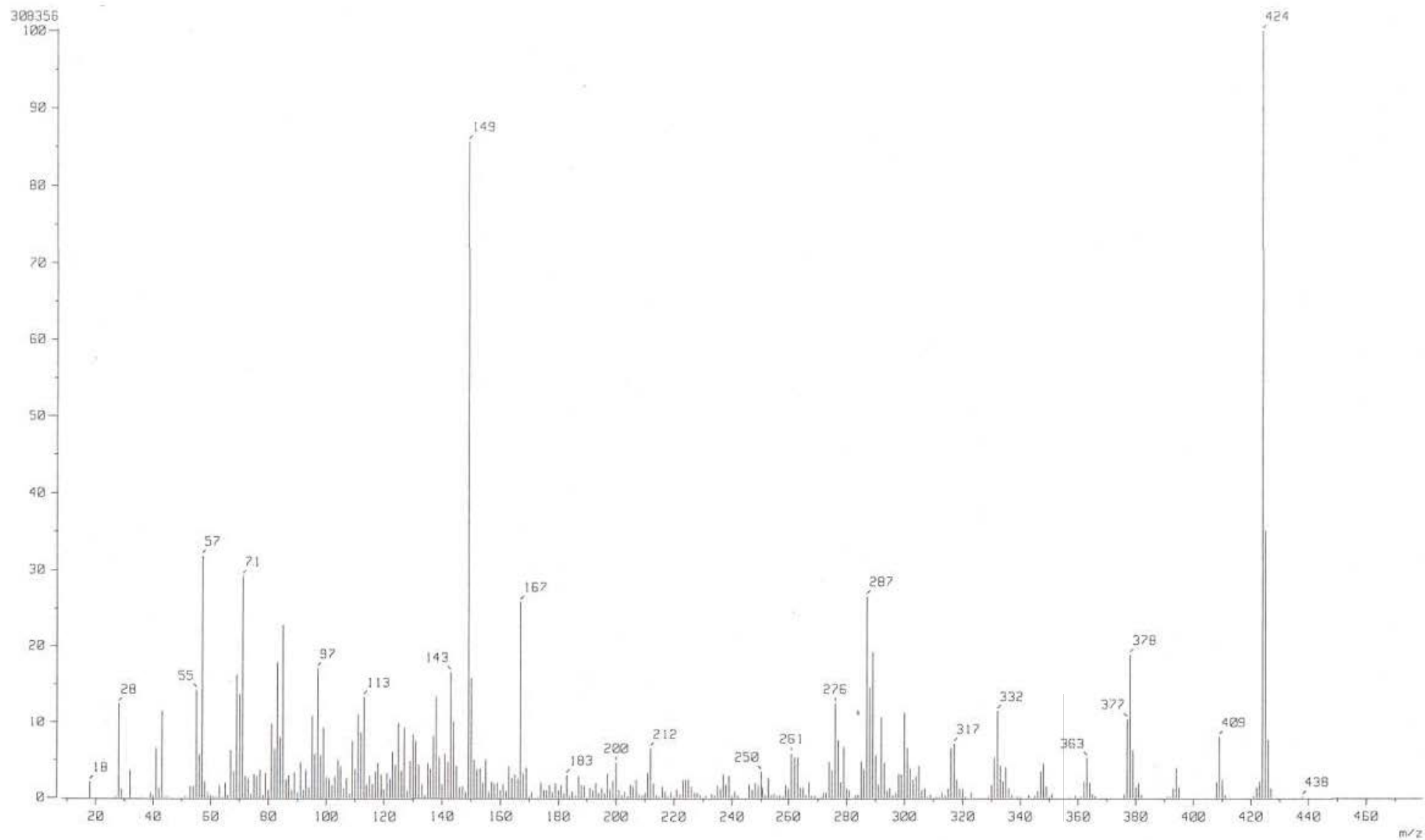
Espectrometría de masas de baja resolución (IE) de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etil)-4-nitroestireno (3a).



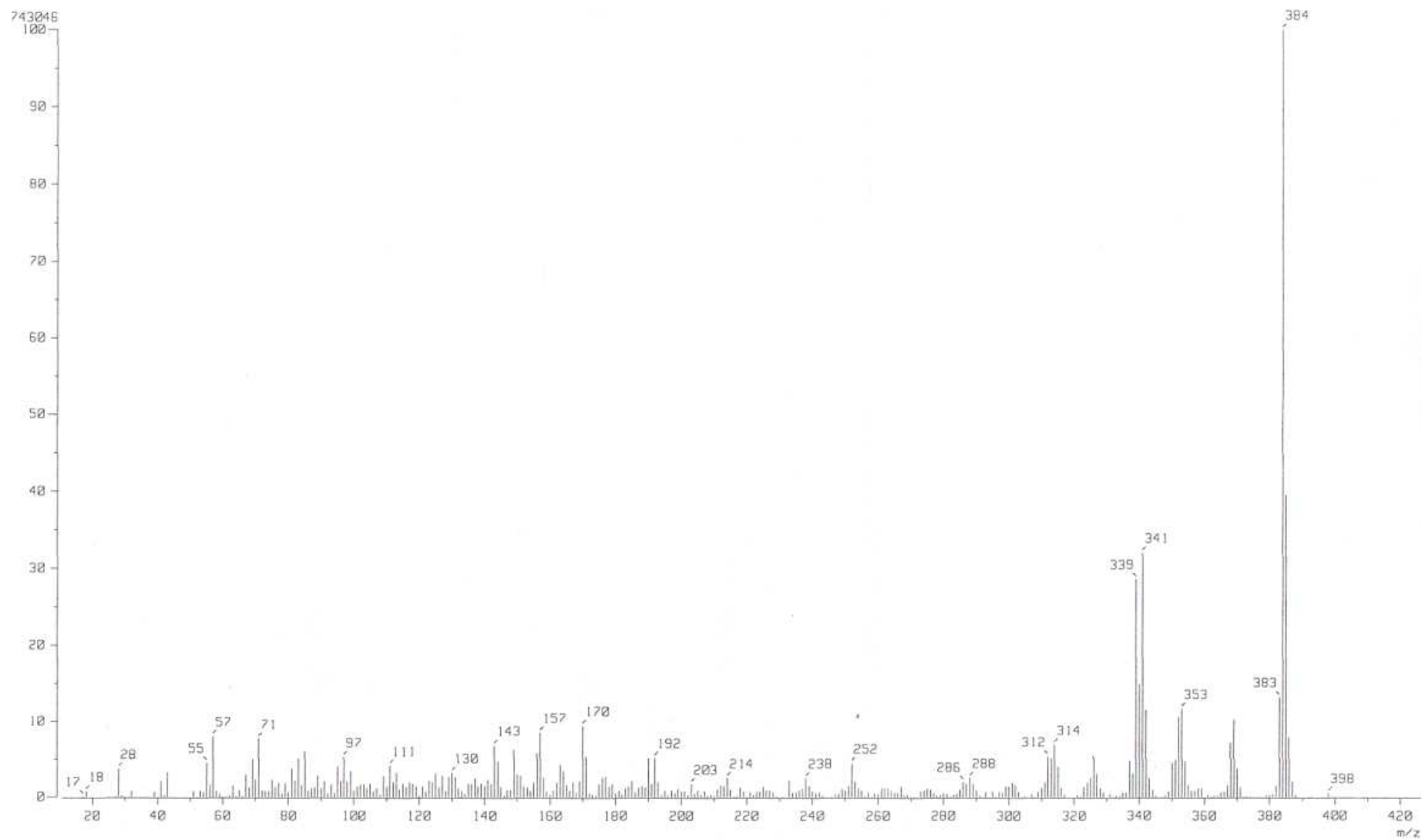
Espectrometría de masas de baja resolución (IE) de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (3b).



Espectrometría de masas de baja resolución (IE) de β, β' - (4-metoxi-fenil-etinil)-4-nitrostireno (5a).



Espectrometría de masas de baja resolución (IE) de β, β' -4-nitrofeniletinil)-4-metoxiestireno (5b).



Espectrometría de masas de baja resolución (IE) de β, β' -(4-nitrilo-fenil-etinil)-4-metoxiestireno (5c).

9.3. Espectros de absorción y emisión.

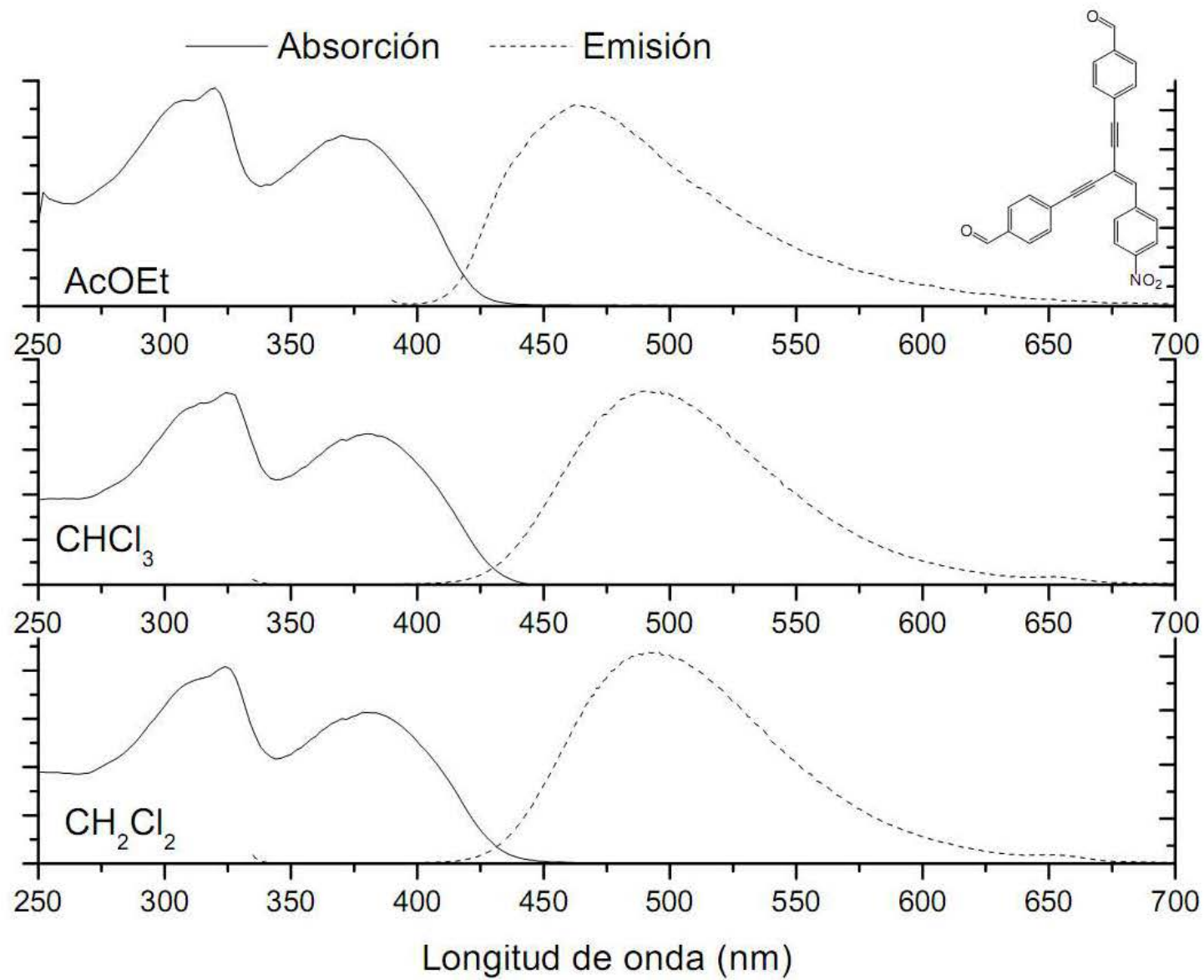


Grafico comparativo de absorción y emisión de β, β -bis(β', β' -formilestil-4'-etil)-4-nitroestireno (**2a**). en diferentes disolventes.

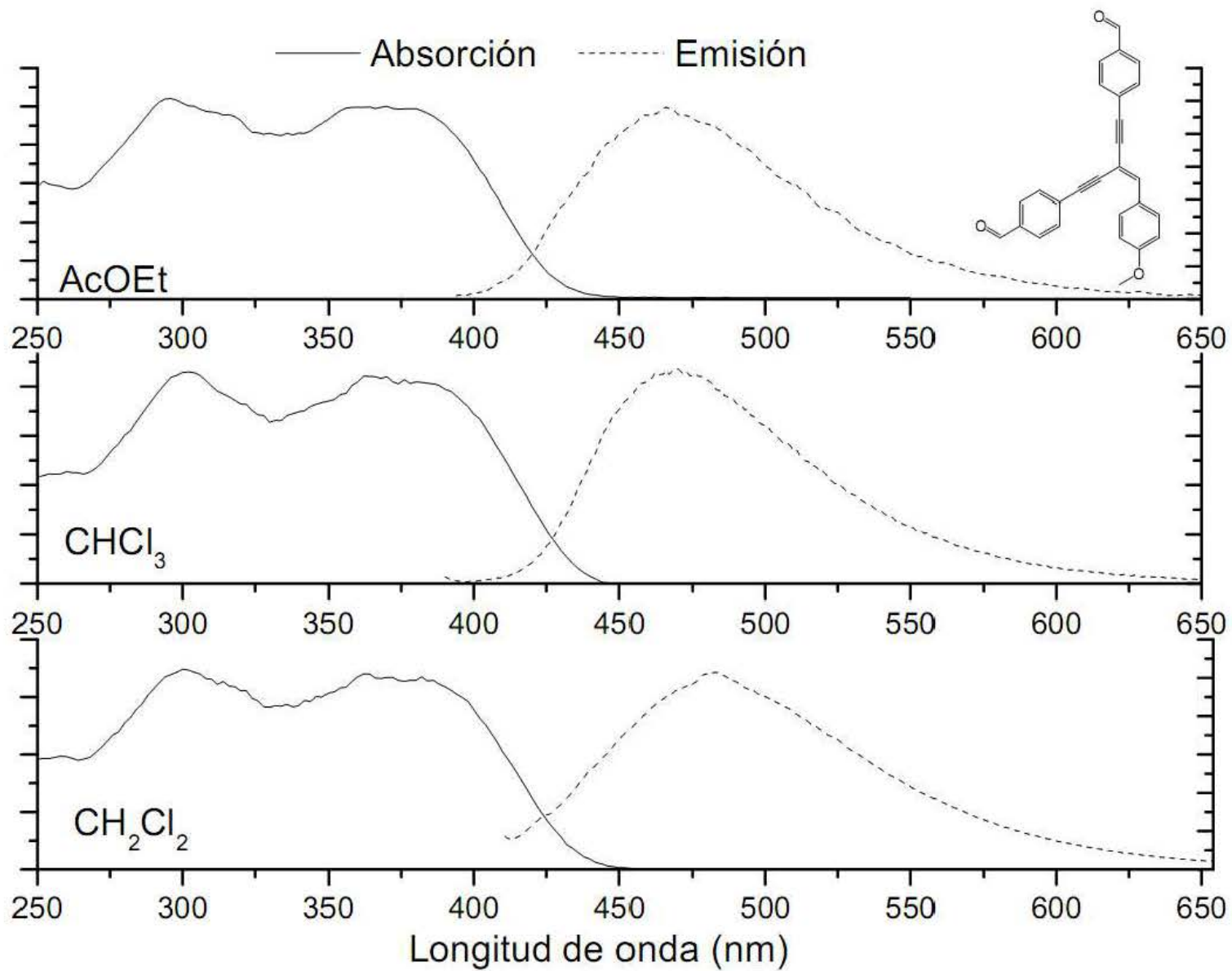


Grafico comparativo de absorción y emisión de β, β -bis(β', β' -formilestiril-4'-etil)-4-metoxi-estireno (2b). en diferentes disolventes.

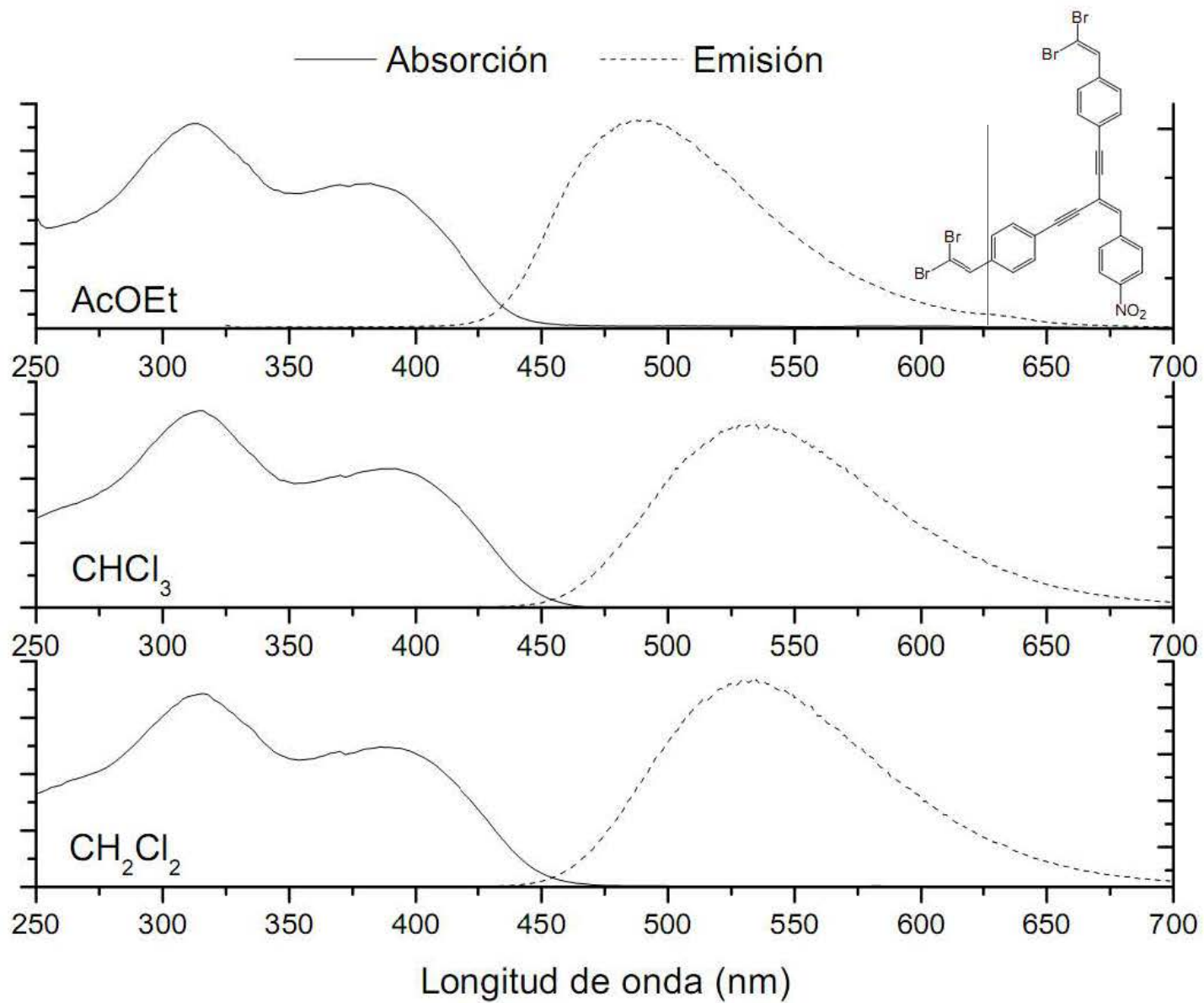


Grafico comparativo de absorción y emisión de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-nitroestireno (3a) en diferentes disolventes.

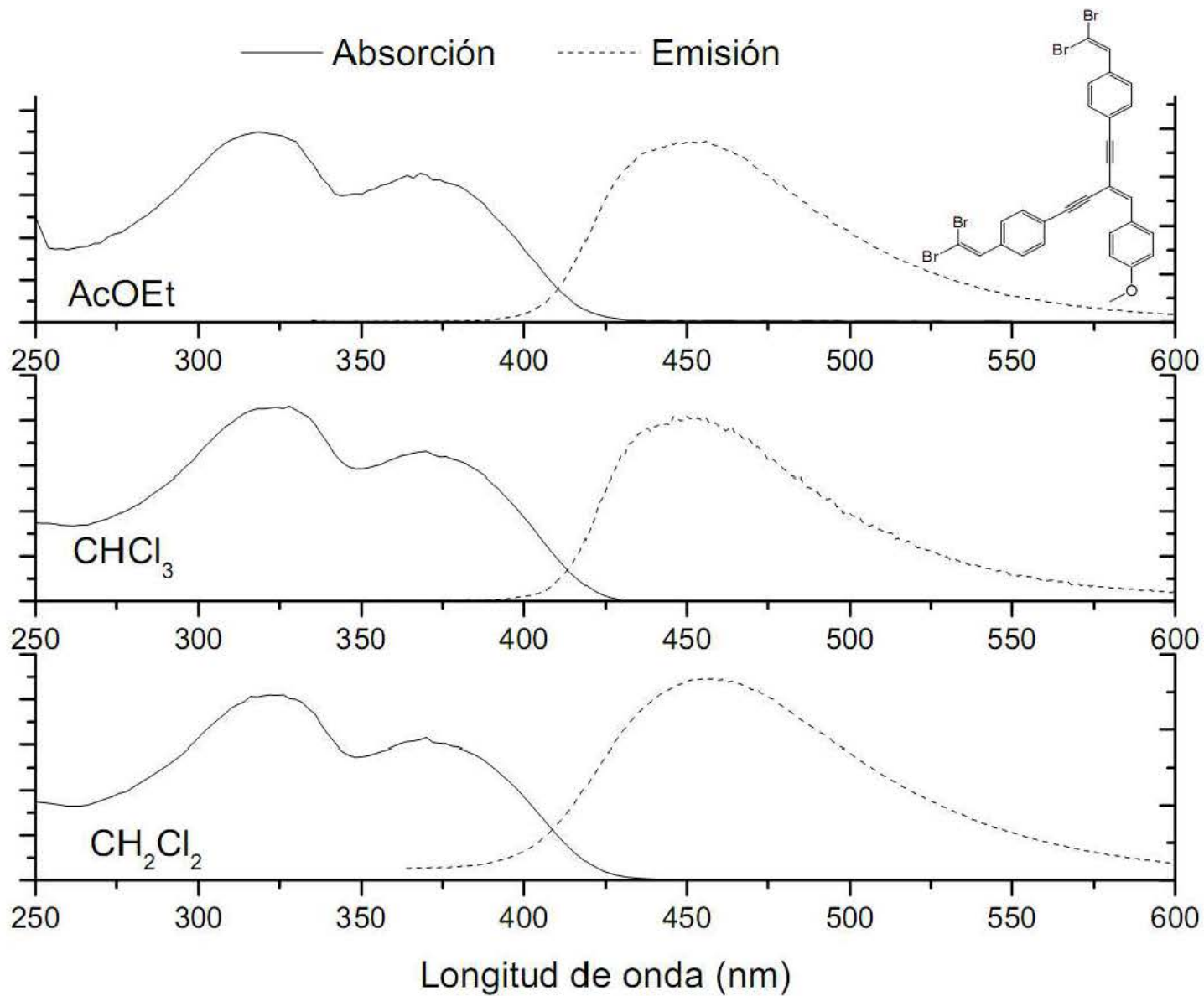


Grafico comparativo de absorción y emisión de β, β -bis(β', β' -dibromoestiril-4'-etnil)-4-metoxi-estireno (**3b**) en diferentes disolventes.

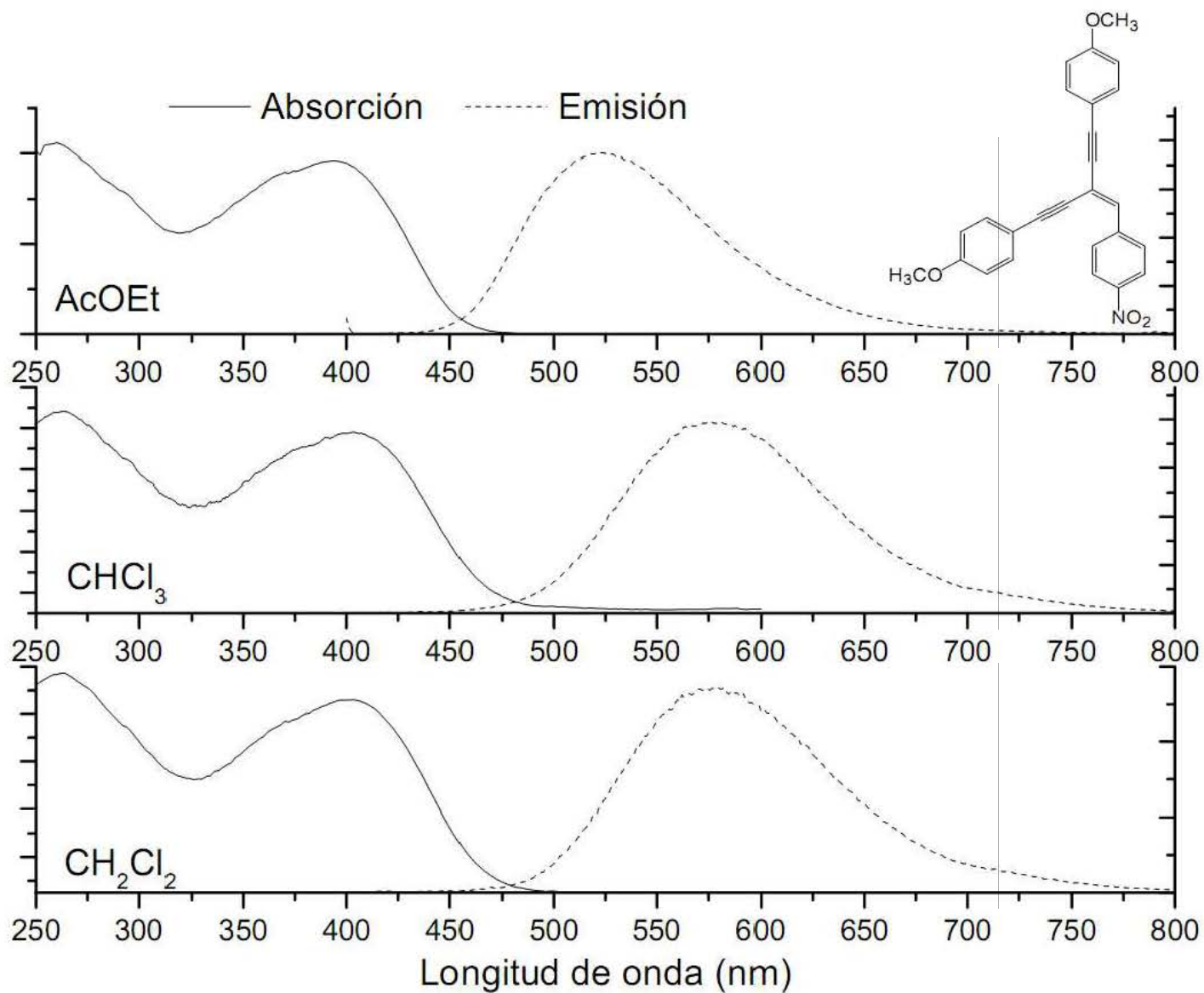


Grafico comparativo de absorción y emisión de β, β - (4-metoxi-fenil-etinil)-4-nitroestireno (5a) en diferentes disolventes.

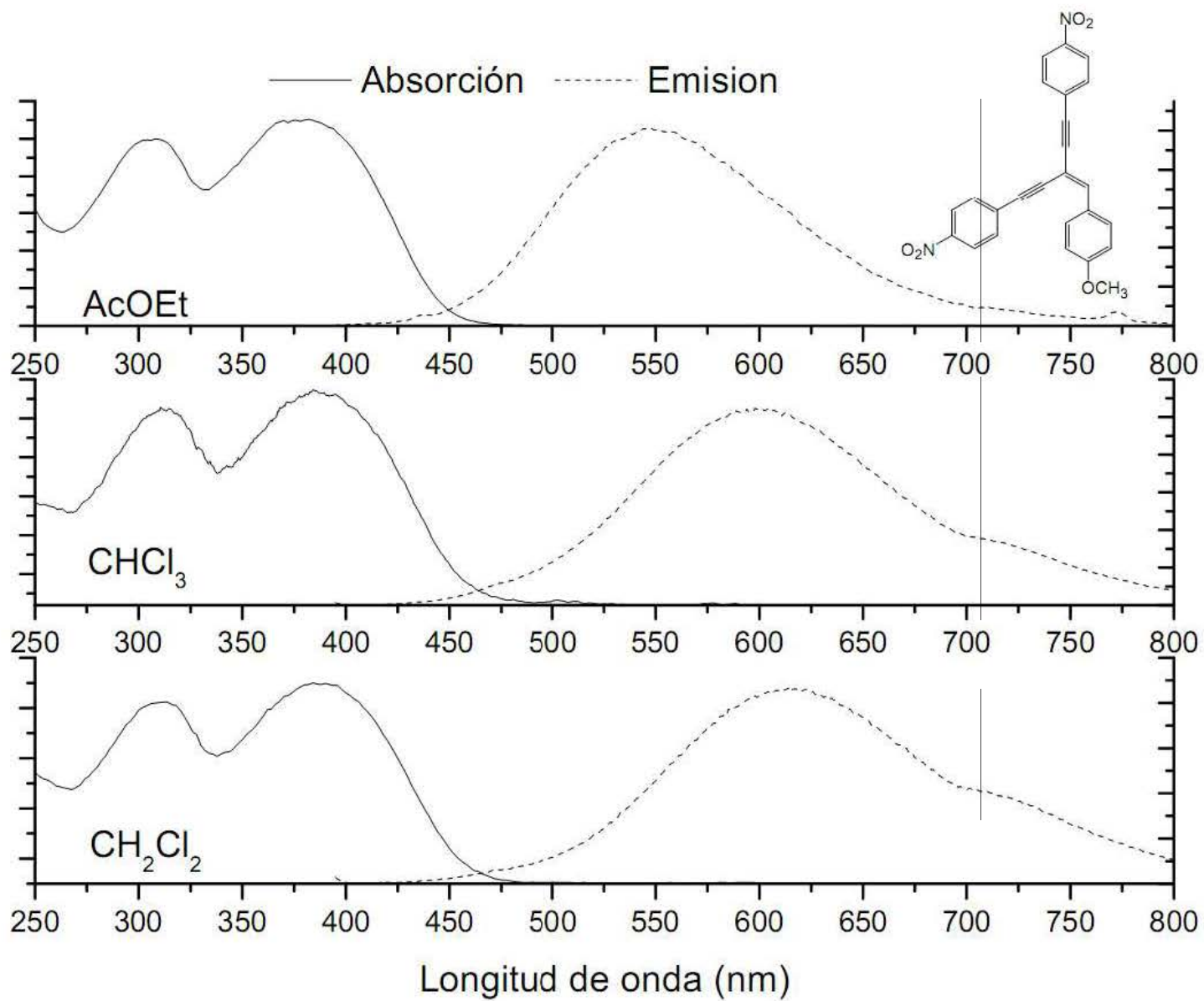


Grafico comparativo de absorción y emisión de β, β' -4-cianofeniletinil)-4-metoxiestireno (**5b**) en diferentes disolventes.

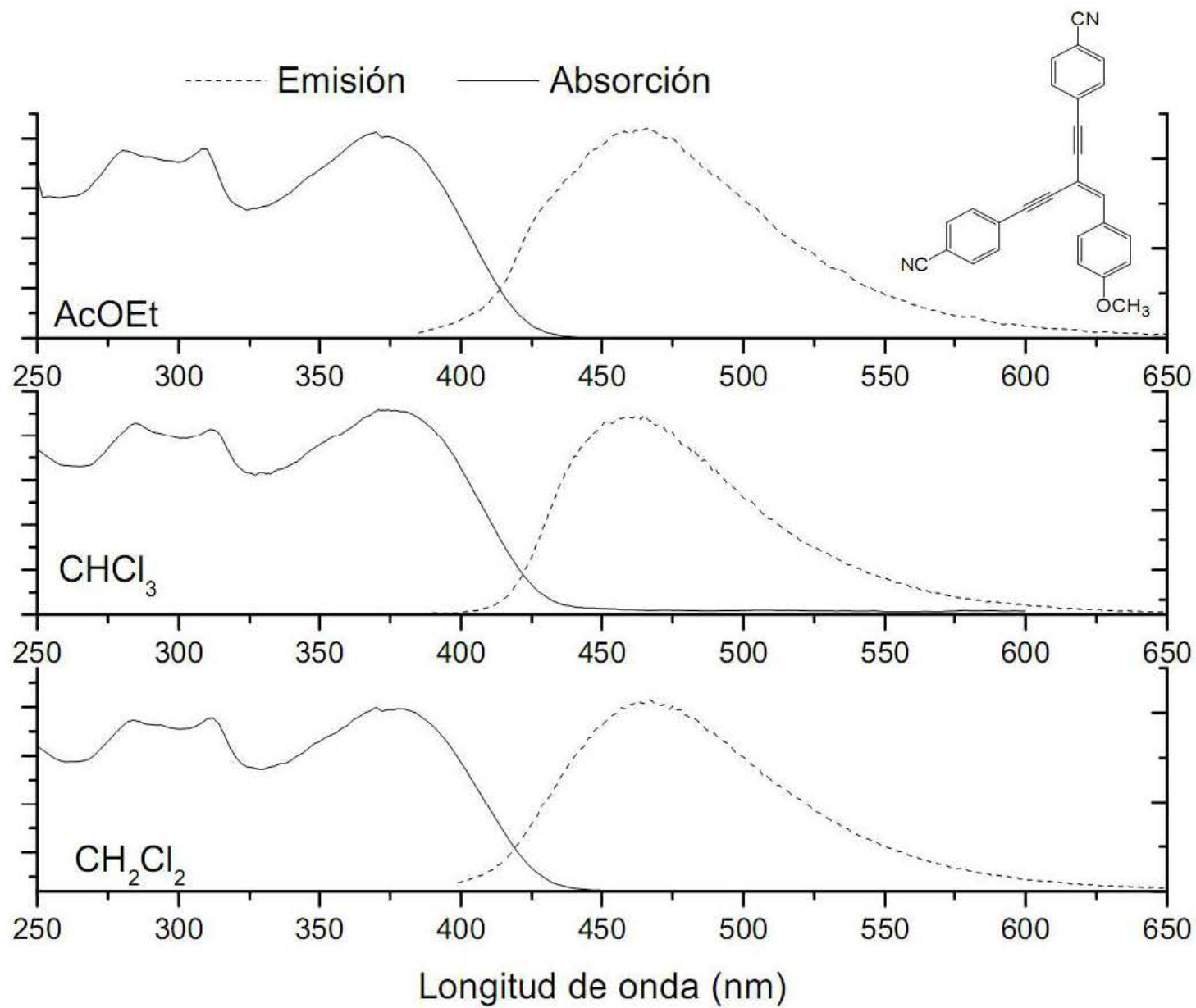


Grafico comparativo de absorción y emisión de β, β' -(4-ciano-fenil-etinil)-4-metoxiestireno (5c) en diferentes disolventes.