



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“SÍNTESIS DE ROTORES MOLECULARES USANDO ESTADORES  
DE TRITILLO COMO SISTEMAS ANFIDINÁMICOS”**

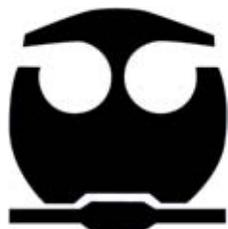
**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA DE ALIMENTOS**

**PRESENTA**

**VERÓNICA VARGAS REYES**



**MÉXICO, D.F.**

**2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE</b>	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
<b>VOCAL</b>	M. en C. Blas Flores Pérez
<b>SECRETARIO</b>	Dr. José Norberto Farfán García
<b>PRIMER SUPLENTE</b>	QFB Ana Adela Sánchez Mendoza
<b>SEGUNDO SUPLENTE</b>	Dr. Héctor García Ortega

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 202, Departamento de Química Orgánica. Edificio F. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

**Dr. José Norberto Farfán García** \_\_\_\_\_

SUPERVISOR TECNICO:

**M. en C Rafael Omar Arcos Ramos** \_\_\_\_\_

SUSTENTANTE:

**Verónica Vargas Reyes** \_\_\_\_\_

## Lista de Abreviaturas

ADP	Adenosindifosfato
ATP	Adenosintrifosfato
ATR	Reflexión total atenuada
CCF	Cromatografía en capa fina
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
$\Delta$	Calentamiento a reflujo
$\delta$	Desplazamiento químico
EMAR	Espectrometría de masas de alta resolución
EMBR	Espectrometría de masas de baja resolución
ESI	Ionización por electrospray
FTIR	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier
Hz	Hertzio
IR	Infrarrojo
M	mol
MM	Máquinas moleculares
MMA	Máquinas moleculares artificiales
MMB	Máquinas moleculares biológicas
mmol	milimol
mL	mililitro
m/z	Relación masa-carga
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TOF	Tiempo de vuelo
TPE	Tetrafeniletileno
6PE	Abrazos séxtuples de fenilo
$\nu$	Número de onda

## Lista de figuras

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
<b>1</b>	Flagelo bacteriano	<b>4</b>
<b>2</b>	Esquema representativo de la ATP sintasa y del músculo esquelético	<b>5</b>
<b>3</b>	Diseño de máquinas moleculares artificiales	<b>6</b>
<b>4</b>	Esquema comparativo entre el movimiento molecular y el orden presente en fases de materia condensada	<b>9</b>
<b>5</b>	Diseño y ensamble de componentes para el desarrollo de una máquina	<b>12</b>
<b>6</b>	Componentes de un rotor molecular	<b>13</b>
<b>7</b>	Tipos de engranajes	<b>14</b>
<b>8</b>	Anillos de benceno que contienen seis sustituyentes voluminosos	<b>15</b>
<b>9</b>	Tipos de rotores moleculares soportados a superficies	<b>15</b>
<b>10</b>	Estructura de un rotor azimutal diseñado para unirse a superficies de oro	<b>16</b>
<b>11</b>	Rotor molecular con abrazos múltiples de fenilo	<b>18</b>
<b>12</b>	Analogía entre giroscopios macroscópicos con una red diseñada con los mismos, giroscopios moleculares	<b>19</b>
<b>13</b>	Brújula molecular con rotator de piridina y su representación de una matriz cristalina de brújulas moleculares, además la analogía de una brújula macroscópica en una serie de las mismas	<b>20</b>
<b>14</b>	Síntesis de rotores con estatores de tritilo soportados sobre un núcleo de TPE	<b>23</b>

## Lista de esquemas

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
<b>1</b>	Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)etileno	<b>24</b>
<b>2</b>	Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-etinilfenil)etileno	<b>25</b>
<b>3</b>	Síntesis de (1,1,2,2-tetrakis(4-(2-metil-3-butin-2-ol)fenil)etileno)	<b>25</b>
<b>4</b>	Síntesis de 1,1,1-trifenilpropin-2-ino	<b>26</b>
<b>5</b>	Síntesis de medio rotor molecular con benceno	<b>27</b>
<b>6</b>	Síntesis de medio rotor molecular deuterado	<b>28</b>
<b>7</b>	Síntesis de medio rotor molecular deuterado	<b>28</b>
<b>8</b>	Síntesis de medio rotor molecular deuterado con alquino final	<b>29</b>
<b>9</b>	Síntesis de tetra-rotor molecular, en la misma sólo se obtuvo el producto de monoacoplamiento (8)	<b>30</b>
<b>10</b>	Síntesis de tri-rotor molecular (6)	<b>31</b>
<b>11</b>	Síntesis de tri-rotor molecular deuterado (7)	<b>32</b>

# ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE ESQUEMAS.....	V
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES .....	3
2.1 MÁQUINAS MOLECULARES (MM) .....	3
2.1.1 Máquinas moleculares biológicas (MMB).....	4
2.1.2 Máquinas moleculares artificiales (MMA).....	6
2.2 SISTEMAS ANFIDINÁMICOS PARA EL DESARROLLO DE MÁQUINAS MOLECULARES. ....	7
2.2.1 Definición.....	8
2.2.2 Moléculas orgánicas como sistemas anfidinámicos .....	10
2.2.3 Movimiento rotacional en medios densos a nivel molecular.....	10
2.3. ROTORES MOLECULARES.....	12
2.3.1 Rotores moleculares en solución.....	13
2.3.2 Rotores moleculares soportados a superficies.....	15
2.3.3 Rotores moleculares en estado sólido.....	17
2.3.3.1 Giroscopios moleculares.....	18
2.3.3.3 Rotores macromoleculares.....	20
3. OBJETIVO .....	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	23
5. CONCLUSIONES.....	34
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
ESPECTROSCOPIA DE LOS COMPUESTOS REALIZADOS.....	44



## 1. Introducción

La búsqueda de nuevos materiales con propiedades físicas, químicas y mecánicas modulables ante estímulos externos ha llevado a desarrollar moléculas orgánicas que sean capaces de emular a dispositivos macroscópicos actuando como materiales inteligentes. Una aproximación adecuada para diseñar sistemas de este tipo son los cristales anfodinámicos, un tipo de fase de materia condensada que es capaz de exhibir movimientos controlados y orden anisotrópico molecular. La porción rígida de la estructura constituye una fase sólida que da forma al material, esta constituye un soporte y guía del movimiento de los componentes dinámicos con grados de libertad predeterminados. Estudios recientes muestran que es posible construir cristales moleculares con rotación Browniana alrededor de ejes específicos que son capaces de interactuar con campos electromagnéticos externos.

Particularmente, los rotores moleculares (moléculas que presentan movimientos rotacionales) son un buen patrón estructural que permite la construcción de sistemas anfodinámicos, siendo posible estudiar en ellos la relación estructura/función en estado sólido dependiendo del movimiento interno que presenten. Los componentes básicos de un rotor molecular son: rotator (parte de la molécula que rota en una dirección determinada bajo la acción de una fuerza externa y normalmente con un momento de inercia pequeño), eje (generalmente grupos alquino que permiten una rotación eficiente minimizando la fricción), y estator (parte estática de la molécula que tiene un momento de inercia relativamente alto que se encuentra unido al rotator mediante los ejes).

En el presente trabajo se llevó a cabo el diseño y síntesis de compuestos tipo rotor molecular con estatores de tritilo. La síntesis se realizó mediante



una metodología hacia arriba, usando reacciones de acoplamiento tipo Sonogashira. La caracterización y evaluación de los compuestos se realizó con RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  en disolución, FTIR-ATR y EMAR (ESI-TOF).



## **2. Antecedentes**

El diseño y construcción de dispositivos moleculares que sean capaces de emular a sus análogos macroscópicos ha sido ampliamente explotado debido al desarrollo de nuevos materiales que han producido grandes avances tecnológicos en diversas áreas científicas como: informática, química, medicina, medio ambiente y energía. El hecho de reconocer que moléculas orgánicas e inorgánicas organizadas de forma jerárquica son capaces de formar ciertas entidades moleculares capaces de presentar funciones definidas en respuesta a estímulos externos ha producido un amplio desarrollo en áreas como la química supramolecular, la nanotecnología y la ciencia de materiales.

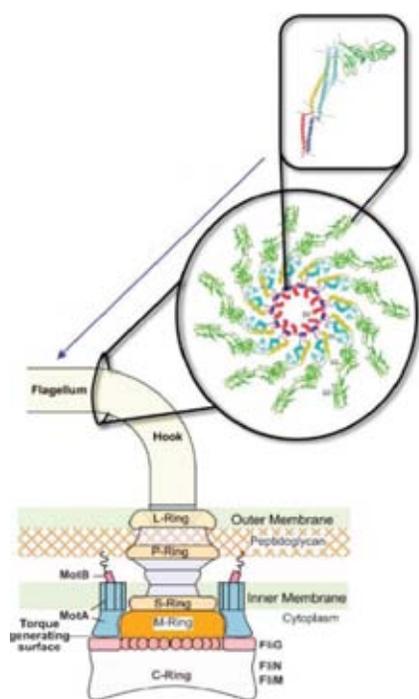
### **2.1 Máquinas moleculares (MM)**

Una máquina molecular se considera como un conjunto de ensamblajes simples o complejos para utilizar, modificar, transferir o aplicar algún tipo de energía en la búsqueda de un efecto determinado. Una MM se puede construir a partir de la información contenida en la composición y estructura de sus componentes (átomos y moléculas), su función se deriva del ensamblaje de estos componentes (síntesis química, autoensamble, organización jerárquica), de manera análoga a lo que presentan los sistemas biológicos. Por lo mismo, las MM deben estar constituidas por multicomponentes capaces de ensamblarse en medios densos, la función de éstas dependerá de cambios estructurales periódicos entre estados definidos con diferentes propiedades físicas.



### 2.1.1 Máquinas moleculares biológicas (MMB)

Las máquinas moleculares biológicas son sistemas altamente eficientes y muy complejos resultado de millones de años de evolución. Se encuentran ampliamente distribuidas en todos los sistemas biológicos vivos. Al analizar la relación estructura/función presente en sistemas moleculares biológicos, como el flagelo bacteriano, que es un complejo biomolecular que contiene cerca de 30 diferentes tipos de proteínas



**Figura 1.** Flagelo bacteriano.

ensambladas a la membrana celular. La estructura helicoidal que consiste en once protofilamentos de la proteína flagelina permite a la célula cambiar de posición no importando el medio que la rodea. El cambio entre los dos estados se deriva del intercambio entre formas espirales (izquierda-derecha) que difieren en la distancia de repetición de los protofilamentos en únicamente  $0.8 \text{ \AA}$ .<sup>1</sup> Algunas otras máquinas moleculares biológicas incluyendo a la ATP sintasa contienen un número remarcado de bloques de construcción que al ensamblarse son capaces de llevar a cabo funciones bien

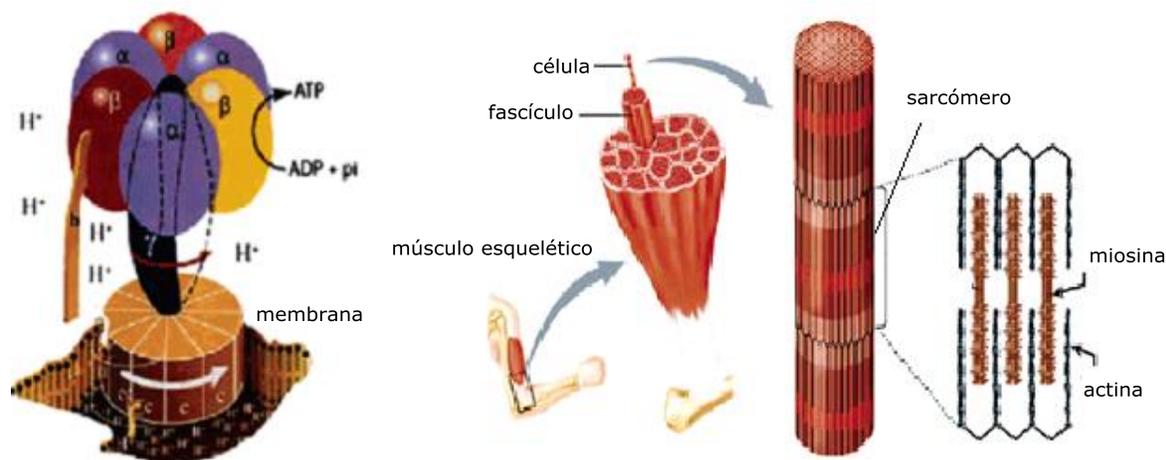
definidas a escala microscópica.<sup>2</sup>

1 Samatey, F. A.; Imada, K.; Nagashima, S.; Vonderviszt, F.; Kumasaka, T.; Yamamoto M.; Namba, K. *Nature*, **2001**, 410, 331.

2 (a) Boyer, P. D. *Annu. Rev. Biochem.*, **1997**, *66*, 717; (b) Stock, D.; Leslie, A. G. W.; Walker, J.E. *Science*, **1999**, *286*, 1700; (c) Noji, H.; Yasuda, R.; Yoshida, M.; Kinosita, K. *Nature*, **1997**, *386*, 299; Kinbara, K.; Aida, T. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1377; (d) Atsumi, T.; McCarter, L.; Imae, Y. *Nature*, **1992**, *395*, 182.



La enzima ATP sintasa es una MMB (Figura 2) que funciona de forma autónoma y que se encuentra soportada a la membrana celular, a base de proteínas que actúan como motores y es posible que realice movimientos rotacionales con dinámica adecuada, esto a partir de la translocación de protones a través de la membrana, y a la síntesis de ATP a partir de ADP y P inorgánico.<sup>3</sup>



**Figura 2.** Esquema representativo de la ATP sintasa y del músculo esquelético.

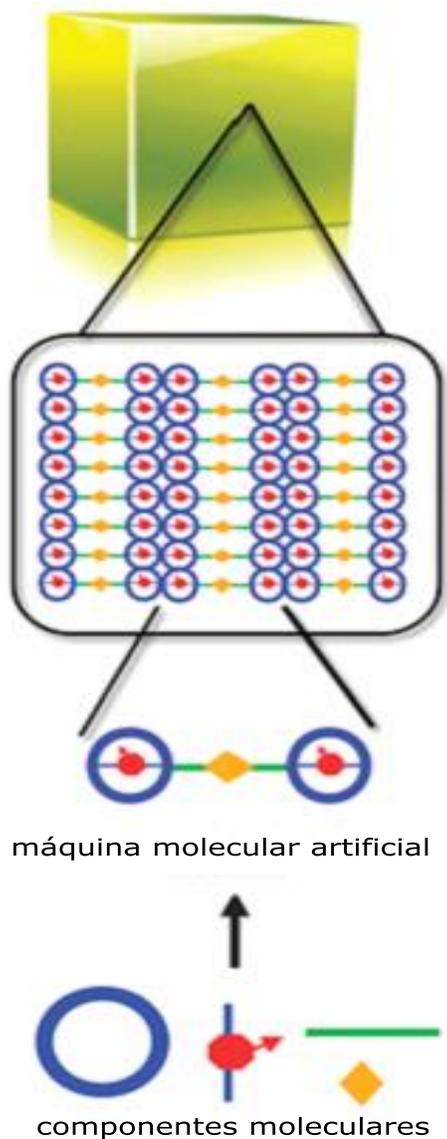
Otro ejemplo interesante de MMB es el músculo esquelético, su función se deriva de la dinámica colectiva de actina, miosina, y algunas otras proteínas ensambladas de forma jerárquica en una estructura macroscópica. Los filamentos poliméricos de actina y miosina se organizan en unidades contráctiles conocidas como sarcómeros, matrices de las cuales se construyen las fibras que se agrupan en fascículos que constituyen finalmente al músculo. El trabajo por el cual se contraen los músculos se debe a los cambios colectivos que se producen a nivel molecular.<sup>4</sup>

3 Khuong, T.; Nuez, J.; Godinez, C.; Garcia-Garibay, M. A. *Acc. Chem. Res.*, **2006**, *6* (39), 413.

4 Garcia-Garibay M. a. *Nature*, **2008**, *7*, 431.



### 2.1.2 Máquinas moleculares artificiales (MMA).



Durante las últimas décadas, el desarrollo de máquinas moleculares artificiales se ha enfocado en buscar moléculas pequeñas que simulen la estructura y función de objetos macroscópicos. La construcción de MMA se hace con el objetivo de mimetizar las funciones mecánicas y organización jerárquica de las máquinas macroscópicas. La información contenida a nivel molecular (componentes del dispositivo) en cuanto a la forma, composición, topología, tamaño, tipo de interacciones no covalentes, estructura electrónica, etc., dicta el estado de agregación, tipo de movimiento molecular y las potenciales funciones mecánicas.<sup>5</sup>

**Figura 3.** Diseño de máquinas moleculares artificiales.

Por lo tanto, la relación entre la información supramolecular contenida en las estructuras y la dinámica que se pueda presentar entre moléculas, debe ser un punto importante a considerar en la búsqueda de modelos que puedan conducir a sistemas moleculares funcionales. En este sentido,

<sup>5</sup> Karlen, S.; Reyes, H.; Taylor, R.; Khan, S.; Hawthorne, F.; Garcia-Garibay, M. A. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2010**, *34* (107), 14973.



es posible encontrar redes cristalinas con arreglos moleculares de multicomponentes capaces de transferir fuerzas, movimientos y energía de una molécula a otra.<sup>6</sup> Por lo mismo, los componentes moleculares de un cristal pueden actuar como engranajes, pivotes, ejes, etc., transmitiendo su movimiento y orientación a través de contactos estéricos, interacciones electrostáticas o fuerzas magnéticas.

De forma similar a los sistemas biológicos, las MMA podrían ser accionadas por estímulos externos como: fenómenos de transporte de carga, difusión de reactivos, campos electromagnéticos, o bien, al hacer incidir algún tipo de luz<sup>3</sup>. El control del movimiento, mediante la reorientación molecular en la fase de materia condensada seleccionada, puede conducir a la modulación de las respuestas dieléctricas y fotónicas de los materiales en este estado.

## **2.2 Sistemas anfidinámicos para el desarrollo de máquinas moleculares.**

Un sistema anfidinámico se considera aquel que logra integrar componentes capaces de presentar algún tipo de movimiento con marcos rígidos ordenados. Existen diferentes moléculas orgánicas e inorgánicas con estructuras adecuadas para poder construir este tipo de sistemas.

---

<sup>6</sup> Desiraju G. *Elsevier Science Publishers B. V.*, **1987**. - págs. 519-546.



### 2.2.1 Definición

Los cristales moleculares poseen matrices tridimensionales ordenadas que se mantienen unidas por interacciones no covalentes debido a la periodicidad y homogeneidad de sus componentes.<sup>7</sup> Los cristales moleculares se pueden empaquetar en forma de ensamblados que minimizan los volúmenes vacíos (altamente densos), por lo que las moléculas que los conforman disminuyen sus grados de libertad a favor de un nuevo conjunto de grados de libertad característicos del conjunto.

La energía térmica presente en las moléculas que componen a un cristal se puede distribuir a partir de pequeños desplazamientos angulares y oscilatorios, de manera más simple comparada con aquellas moléculas que se encuentran en disolución o fase gas, en las cuales esta energía se distribuye a partir de movimientos vibracionales, rotacionales o de traslación. Los cristales anfodinámicos son materiales diseñados para exhibir procesos mecánicos en estado sólido, por lo cual se construyen como una combinación de componentes estáticos que dictan el orden con elementos dinámicos que muestran movimientos conformacionales a lo largo de direcciones bien determinadas.<sup>8</sup>

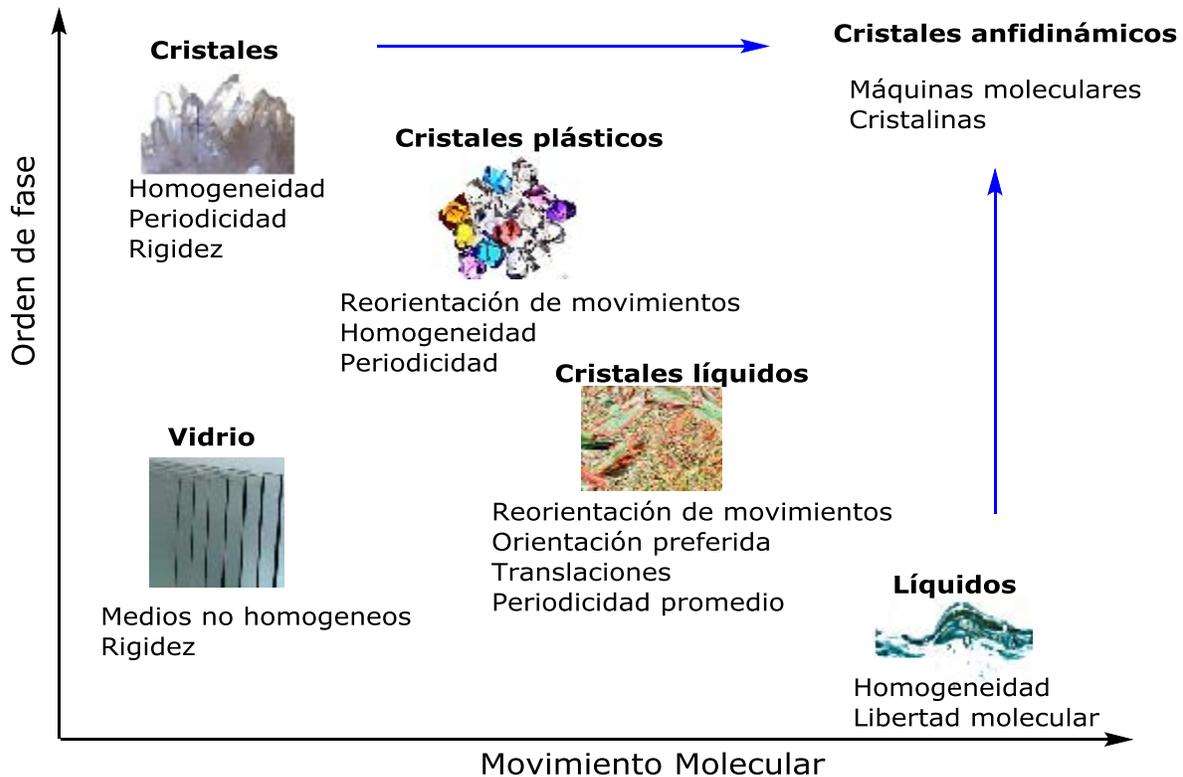
El control de la dinámica de MM requiere que sus componentes tengan una alineación, orientación y distancia intermoleculares muy precisas. Los cristales convencionales de moléculas con formas arbitrarias tienen un mayor grado de orden, pero su movilidad molecular se encuentra limitada a vibraciones en la red (Figura 4).<sup>9</sup>

---

7 Karlen, S.; Garcia-Garibay, M. A. *Top. Curr. Chem.*, **2005**, *262*, 179.

8 Rodríguez-Molina, B.; Pérez-Estrada, S.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10388.

9 Vogelsberg, C.; Garcia-Garibay, M.A., *Chem. Rev.*, **2012**, *41*, 1892.



**Figura 4.** Esquema comparativo entre el movimiento molecular y el orden presente en fases de materia condensada.

El diseño de MM se encuentra estimulado por la posibilidad de producir materiales con propiedades definidas sensibles a estímulos externos. La plataforma adecuada para el diseño de estos sistemas voluminosos capaces de presentar este tipo de funciones son los cristales anfodinámicos, término que se acuñó para describir fases de materia condensada que presenten orden anisotrópico molecular y dinámica controlada. La porción rígida que constituye a estos sistemas brinda el soporte además de guiar el movimiento de los componentes dinámicos con los grados de libertad necesarios para ellos. Recientemente, se han descrito estudios en la literatura en los cuales se muestra que es posible construir cristales moleculares con rotación Browniana alrededor de ejes



específicos que son capaces de interactuar con campos electromagnéticos externos.<sup>9</sup>

### **2.2.2 Moléculas orgánicas como sistemas anfidinámicos**

La Química Orgánica constituye una de las herramientas más poderosas para el desarrollo de materiales funcionales e inteligentes, con ella es posible construir diversas moléculas que tengan potencial como sistemas anfidinámicos a partir del diseño, síntesis y evaluación de las mismas.

Recientemente, diversos grupos de investigación se han enfocado al diseño, síntesis y evaluación de moléculas cristalinas anfidinámicas, construidas a partir de componentes que forman redes ordenadas ligadas a elementos estructurales capaces de experimentar movimientos internos.<sup>10</sup> El movimiento interno en sólidos cristalinos se puede incrementar a partir del aprovechamiento de diversas interacciones supramoleculares que produzcan estructuras bien definidas haciendo más eficiente el autoensamble de componentes.

### **2.2.3 Movimiento rotacional en medios densos a nivel molecular**

En el diseño de cristales anfidinámicos se tiene que tomar en consideración las características estructurales que pueden hacer posible un movimiento rápido dentro de ambientes densos. La mayoría de las máquinas macroscópicas están compuestas de componentes que

---

10 Arcos-Ramos, R.; Rodríguez-Molina, B.; Romero, M.; Méndez-Stivalet, J.; Ochoa M.; Ramírez-Montes, P.; Santillan, R.; García-Garibay, M. A.; Farfán, N. *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 6887.



experimentan movimientos periódicos ya sea rotatorios u oscilatorios, tomando ventaja de algunos elementos en su diseño<sup>9</sup>:

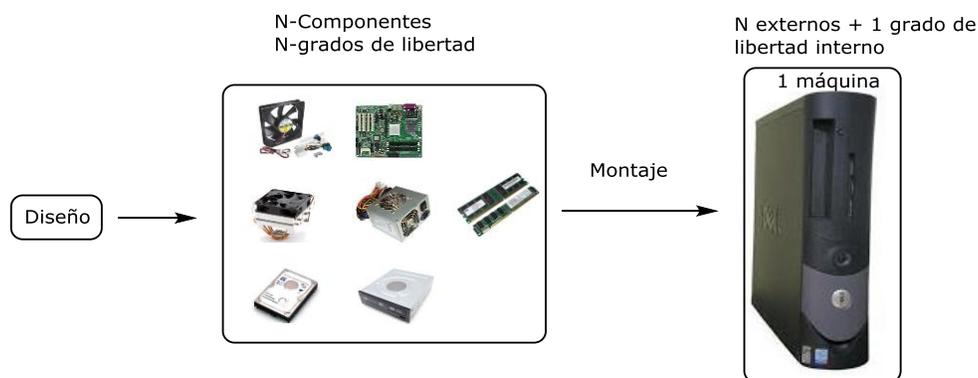
- 1) Volumen libre.
- 2) Procesos de conservación de volumen (rotación de un cilindro a lo largo de un eje).
- 3) Correlación de movimientos (los objetos en movimiento son intercambiados de una manera concertada turnándose para ocupar el mismo espacio).<sup>11</sup>

Similar a una máquina macroscópica (Figura 5), las máquinas moleculares se consideran como montajes densos de multicomponentes, construidos para que al ensamblarse de una manera preferente tengan N grados de libertad internos, la función de la máquina estará definida por alguno de esos grados de libertad internos. Los procesos dinámicos que se presentan a nivel molecular difieren en gran medida de aquellos que ocurren a escala macroscópica, esto se hace al contrastar la diferencia de masas y viscosidad del medio en el que operan cada una de ellas.

Las máquinas macroscópicas que tienen grandes componentes actúan bajo medios de baja viscosidad y tienen números de Reynolds elevados, su función se basa en la relación entre las fuerzas actuantes y la fricción que se opone a la rotación de los componentes, parte de su energía cinética se pierde como calor resultado de esta fricción y el resto se ocupa en forma de trabajo. Para el caso de movimientos moleculares, la magnitud de la inercia es muy pequeña con respecto al tamaño de las fuerzas que surgen de las fluctuaciones térmicas aleatorias, por lo que el movimiento inercial se disipa casi de forma inmediata.

---

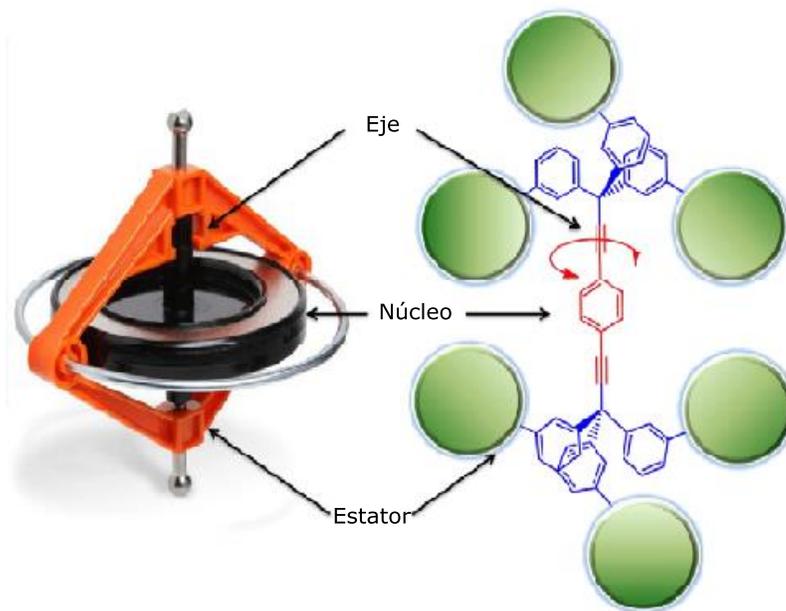
<sup>11</sup> Gould, S.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3246.



**Figura 5.** Diseño y ensamble de componentes para el desarrollo de una máquina.

### 2.3. Rotores moleculares

Los rotores moleculares son moléculas que contienen dos o más partes que rotan de forma libre una con respecto a la otra, el movimiento rotacional ocurre de forma unidimensional e involucra cambios angulares con respecto a un eje bien definido. Generalmente están conformados por tres componentes moleculares: (1) estator (parte estacionaria de la molécula que tiene el mayor momento de inercia), (2) rotator (parte móvil con el menor momento de inercia) y (3) eje (conector entre estator y rotator que tiene como función el minimizar la fricción entre los componentes), los cuales generalmente se encuentran unidos de forma covalente (Figura 6).



**Figura 6.** Componentes de un rotor molecular.

Aunque no existe una regla en común para clasificar a los rotores moleculares, de forma genérica se pueden dividir en tres categorías dependiendo en la fase que se encuentren: 1) en disolución, 2) soportados en superficies, y 3) en estado sólido.

### 2.3.1 Rotores moleculares en solución

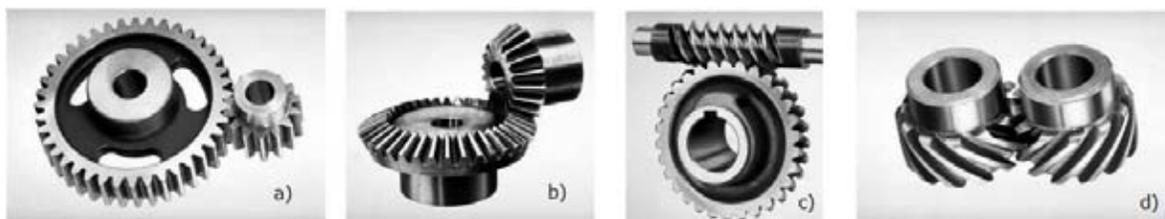
Un rotor molecular en disolución es aquel que puede rotar libremente en solución o estado gaseoso, siendo especialmente complicado diferenciar entre el rotator y el estator ya que ambos tienen libertad de movimiento.<sup>12</sup> La mayoría de los rotores moleculares se han estudiado en disolución debido que la síntesis y caracterización se realizan

---

<sup>12</sup> Xue M., Wang, K. *Sensors*, **2012**, *12*, 11612.



en este medio.<sup>13</sup> Como ejemplo de este tipo de sistemas encontramos a los engranajes (propelas, ruedas dentadas), donde la rotación se encuentra restringida, orientada y correlacionada con los componentes del rotor molecular; en analogía a nivel macroscópico hay cuatro principales clases de engranajes: engranajes rectos, cónicos, helicoidales y espirales (Figura 7). También se puede encontrar en esta clasificación a interruptores moleculares, los cuales basan su funcionamiento en la rotación de al menos un enlace que permite tener al menos dos estados perfectamente diferenciados.



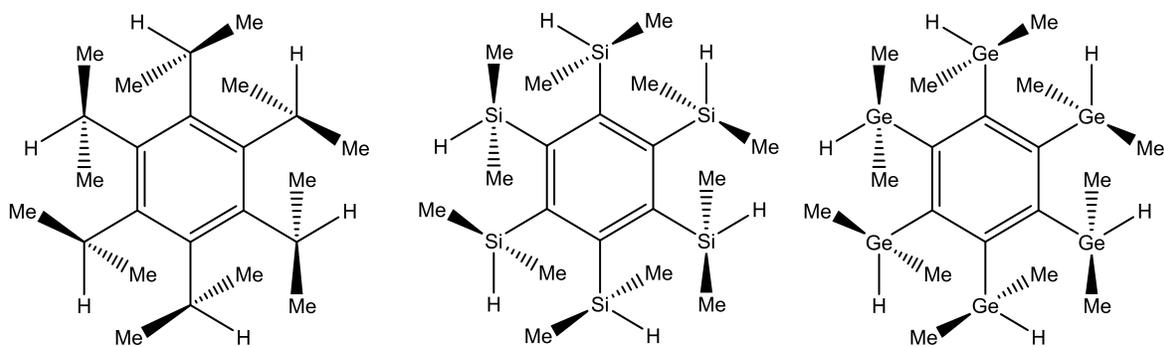
**Figura 7.** Tipos de engranajes: a) rectos, b) cónicos, c) helicoidales d) espirales.

Los giroscopios moleculares y los rotores tipo cuerda de saltar consisten en núcleos cíclicos en cuyos extremos se unen los lados opuestos de una cadena que puede girar alrededor del núcleo.

A nivel molecular, la rotación de un grupo influye en la rotación de los otros de una manera correlacionada similar a sus análogos macroscópicos (Figura 8).

---

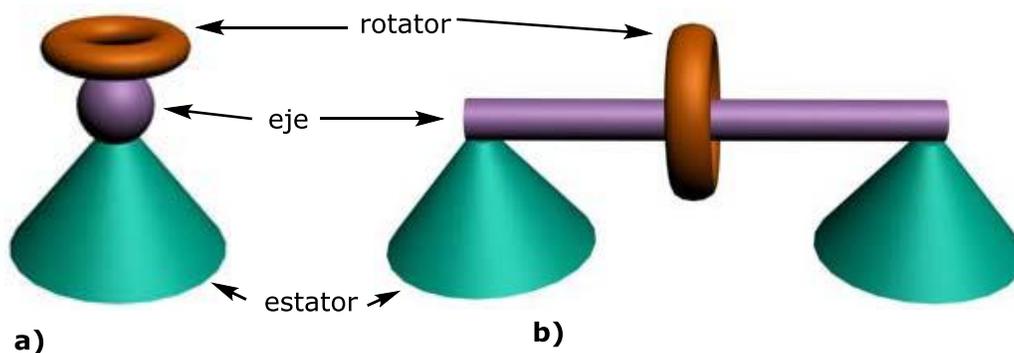
13 Kottas, G. C. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*(4), 1281.



**Figura 8.** Anillos de benceno que contienen seis sustituyentes voluminosos.

### 2.3.2 Rotores moleculares soportados a superficies

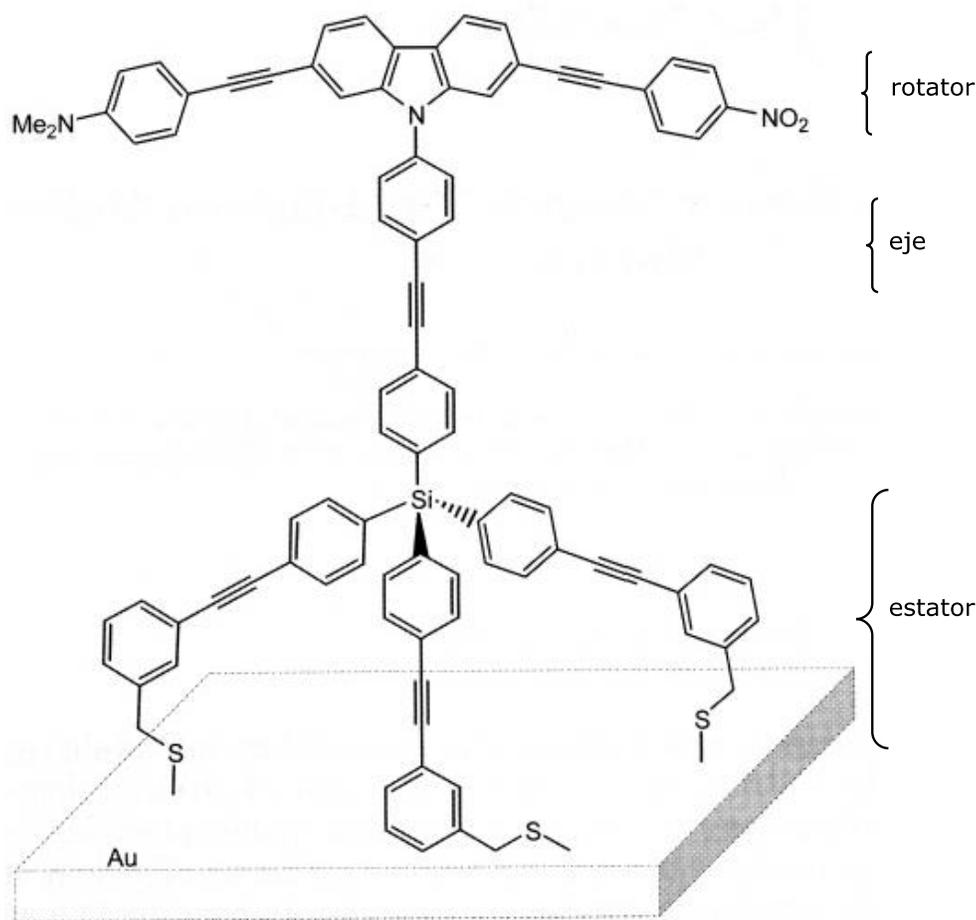
Estos rotores se encuentran unidos a superficies o soportes sólidos, cuando la superficie actúa como estator se denominan como rotores tipo "R", y cuando el estator se encuentra unido a la superficie se denominan como rotores tipo "RS". Adicionalmente, el eje de rotación sobre el cual rota el rotador puede ser perpendicular (rotor azimutal) o paralelo (rotor altitudinal) a la superficie (Figura 9 y 10)



**Figura 9.** Tipos de rotores moleculares soportados a superficies: a) Azimutal b) Altitudinal.



Los rotores moleculares de este tipo siempre rotan en relación con el objeto macroscópico al que se encuentran unidos, lo cual los hace buenos candidatos en aplicaciones de nanotecnología. Al igual que los rotores biomoleculares, la superficie en que se soportan este tipo de rotores pueden producirse de forma natural, aunque también es posible diseñar, sintetizar y ser adaptadas para aplicaciones en específico.



**Figura 10.** Estructura de un rotor azimutal diseñado para unirse a superficies de oro.



### 2.3.3 Rotores moleculares en estado sólido

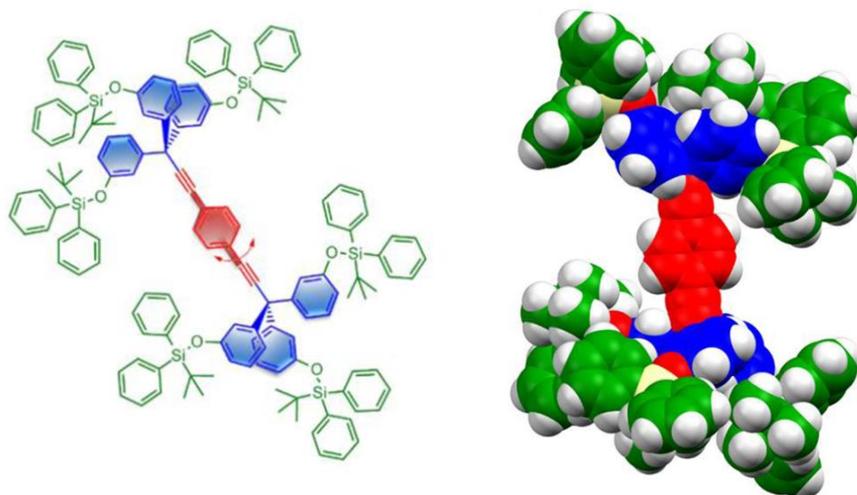
Rotores moleculares en estado sólido son aquellos que se encuentran en un soporte sólido sin estar unido de forma covalente a éste, creando un marco rígido quien funciona como estátor<sup>13</sup>. Durante los últimos años se han diseñado cristales moleculares poco densos contruidos con moléculas que se empaican de manera que generan un volumen libre a su alrededor con el objetivo de facilitar la rotación interna en estado sólido. El sistema más simple y exitoso que se ha desarrollado en este sentido es aquel que consiste en rotatores pequeños unidos de forma axial a grupos voluminosos protectores que actúan como estatores que de manera general evocan a la estructura de un giroscopio. De manera general, este tipo de compuestos tienen la forma de una mancuerna que evita una eficiente complementariedad, en muchas ocasiones cristalizan en forma de solvatos los cuales no tienen la suficiente estabilidad térmica para ser evaluados en estado sólido. Por lo mismo, para evitar esta problemática se han diseñado sistemas basados en compuestos con estatores de trifenilmetano unidos a rotatores cilíndricos derivados de dietinilarilos, los cuales tienen a empaquetarse en forma de cadenas paralelas de rotores moleculares que interactúan por ambos extremos vía interacciones complementarias  $\pi$ - $\pi$  borde cara en lugar de los característicos abrazos múltiples de fenilo (Figura 11), favoreciendo de esta manera la complementariedad entre moléculas.<sup>14</sup> Algunos métodos utilizados para caracterizar y estudiar los procesos dinámicos en estado sólido son: Resonancia Magnética Nuclear (RMN),

---

14 (a) Scudder, M.; Dance, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 329. (b) Scudder, M.; Dance, I. *Dalton*. **2000**, 2909. (c) Dance, I.; Scudder, M. *New J. Chem.* **1998**, 22, 81. (d) Lacour, J.; Bernardinelli, G.; Russell, V.; Dance, I. *CrystEngComm*. **2002**, 4, 165.



difracción de rayos-X de polvos y monocristal, espectroscopia infrarroja y análisis térmicos (DSC, TGA).



**Figura 11.** Rotor molecular con abrazos múltiples de fenilo.

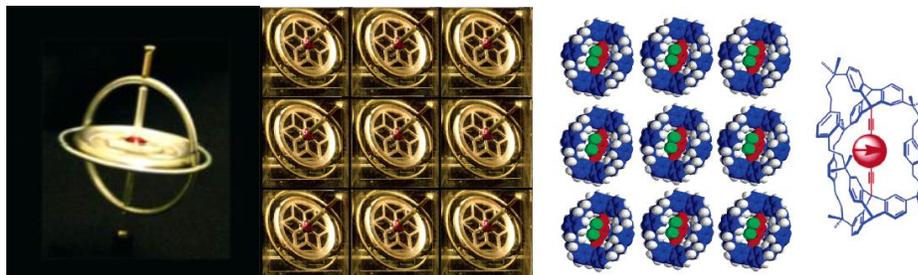
### 2.3.3.1 Giroskopios moleculares

Un giroscopio es un dispositivo con un grado de libertad que consiste en un rotador con un eje de giro posicionado a través del centro de masa del mismo, montado a su vez dentro de un estator rígido. A menudo, también se pueden encontrar giroscopios moleculares con hasta tres grados de libertad, siendo la base de sistemas de navegación inerciales utilizados en aviones y satélites. Los giroscopios como dispositivos macroscópicos requieren de volumen libre alrededor de sus rotadores y estatores, ya que están diseñados para funcionar en medios altamente congestionados.

Para emular la estructura de un giroscopio a nivel molecular se debe construir un rotador con enlaces axialmente alineados con el centro de masa para suministrar un eje de rotación y punto de unión con el estátor



(Figura 12), éste puede estar formado por el resto de la molécula, protegiendo de esta manera al rotator de los contactos con moléculas adyacentes dentro de la red cristalina.



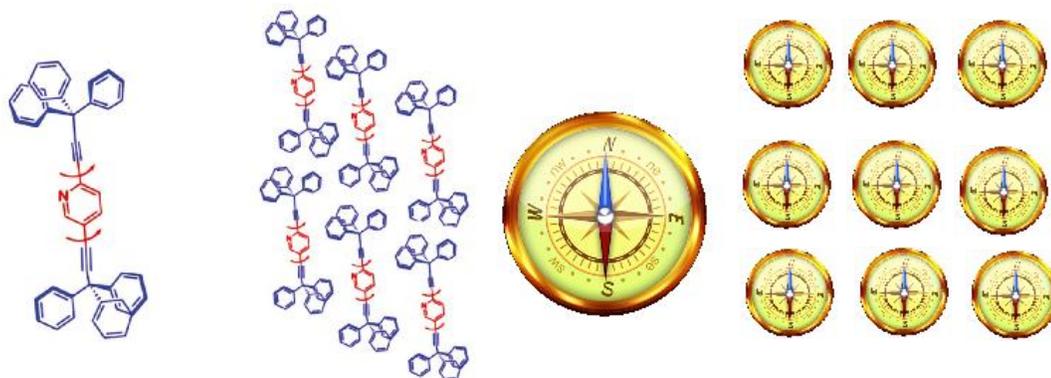
**Figura 12.** Analogía entre giroscopios macroscópicos con una red diseñada con los mismos, giroscopios moleculares.

### 2.3.3.2 Brújulas moleculares.

Las unidades dipolares que se reorientan bajo la influencia de estímulos eléctricos, magnéticos y/o ópticos se conocen como brújulas moleculares, estructuras que cuentan con dipolos magnéticos y eléctricos permanentes (Figura 13).<sup>15,16</sup> Las brújulas moleculares empaquetadas densamente exhibirán una serie de propiedades interesantes, incluyendo la polarización espontánea y respuesta colectiva a campos eléctricos externos, magnéticos o ambos y comportamiento antiferro- y ferromagnético.

15 Dominguez, Z.; Dang, H.; Strouse, J.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *11*, 2398.

16 Dominguez, Z.; Tinh, A.; Khuong, V.; Dang, H.; Sanrame, C.; Nuñez, J.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8827.



**Figura 13.** Brújula molecular con rotador de piridina y su representación de una matriz cristalina de brújulas moleculares, además la analogía sugerida de una brújula macroscópica con una serie de las mismas.

El potencial de control y modulación de la polarización macroscópica combinando las propiedades fotofísicas, sugiere que las brújulas moleculares pueden ser materiales muy atractivos para una amplia gama de aplicaciones de materiales, basados en fenómenos dieléctricos y ópticos<sup>3</sup>.

### 2.3.3.3 Rotores macromoleculares

Las moléculas que presentan una forma de mancuerna han mostrado una complementariedad pobre tendiendo a formar solvatos que favorecen interacciones del rotador con estatores vecinos y moléculas de disolvente, restringiendo la rotación interna de estos sistemas. Los compuestos que contienen estatores de tritilo y barras de dietinilbenceno tienden a formar cadenas paralelas de rotores moleculares interactuando por ambos extremos mediante interacciones complementarias *borde-*



*cara*, denominadas abrazos séxtuples de fenilo (6PE)<sup>17</sup>. Esta interacción se caracteriza por un arreglo cíclico de interacciones *borde--cara* entre grupos adyacentes  $XPh_3--Ph_3X$  y las estructuras que producen se diferencian por la simetría local y por el número de vecinos geoméricamente diferentes, así como por la distancia (centroide--centroide) entre rotatores, la distancia entre las cadenas de moléculas vecinas y el desplazamiento alrededor de la dirección de las cadenas. Una forma simple de incrementar la complementariedad en estos sistemas radica en el aumento del tamaño de los componentes para el desarrollo de sistemas cristalinos poco densos. Combinado las características típicas de compuestos tipo mancuerna con algún punto focal (similar a lo realizado en la química de dendrímeros), es posible desarrollar rotores macromoleculares múltiples.

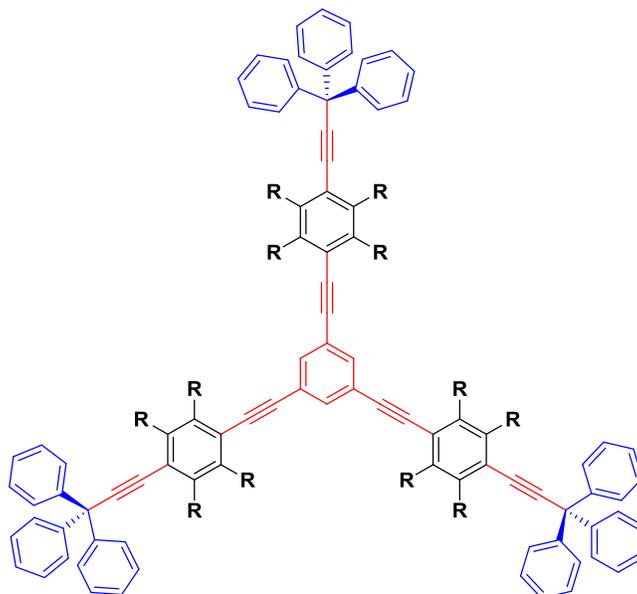
---

17 Stopin, A.; Garcia-Garibay, M. A. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 3792.

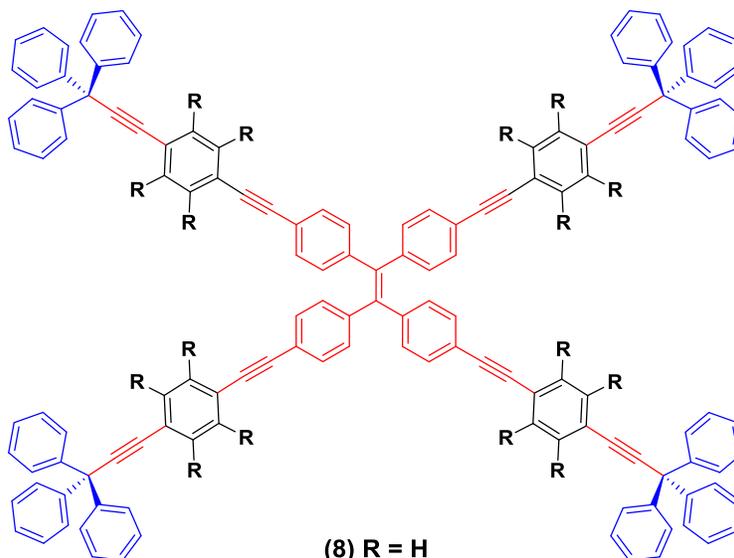


### 3. Objetivo

Síntesis y caracterización de rotores moleculares con estatores de tritilo como posibles sistemas anfodinámicos.



(6) R = H  
(7) R = D

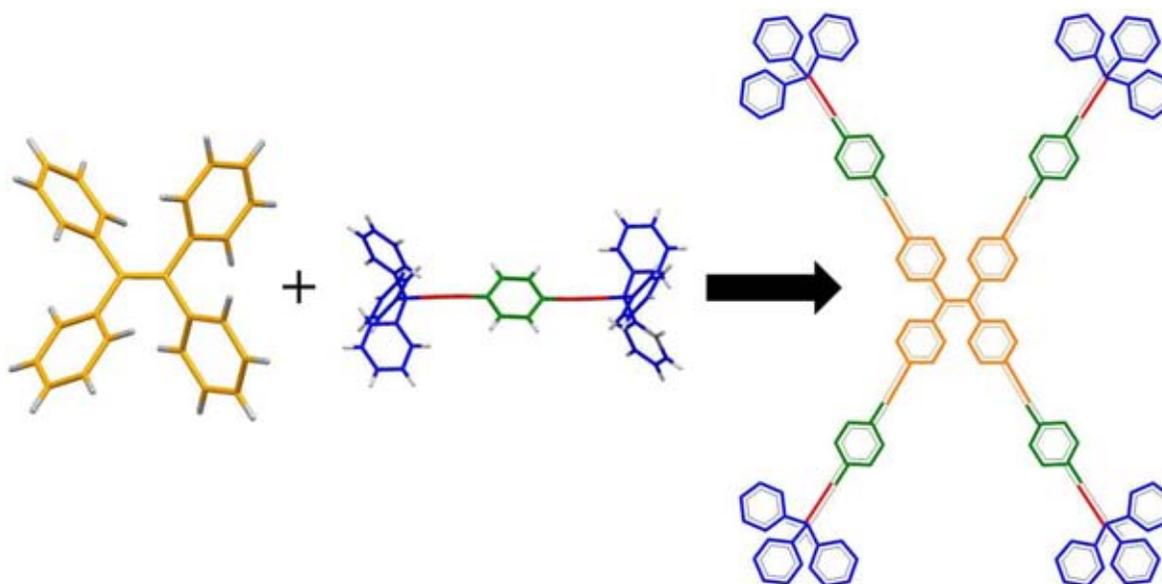


(8) R = H



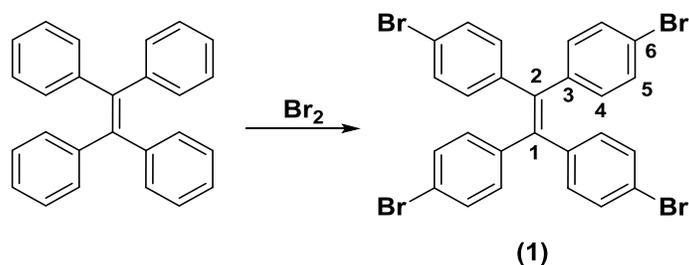
#### 4. Resultados y Discusión

Para la síntesis y caracterización de rotores moleculares y su evaluación como posibles sistemas anfidinámicos se propuso que a partir de un núcleo o punto focal, como lo es el tetrafeniletileno (TPE) previamente funcionalizado, se acoplaran unidades rotacionales basadas en estatores de tritilo y rotatores de benceno y benceno-deuterado (figura 14). La información supramolecular contenida en cada una de las partes que componen al rotor macromolecular le deberían de permitir empaquetarse de tal forma que los rotatores de benceno (marcados en verde) puedan tener libre rotación en estado sólido.



**Figura 14.** Síntesis de rotores con estatores de tritilo soportados sobre un núcleo de TPE.

Para realizar la síntesis de estos rotores era necesario introducir una funcionalidad al núcleo de TPE que le permitiera ser acoplado, por lo que en un primer paso se bromó en estado sólido (esquema 1), obteniendo el compuesto (**1**) como un sólido blanco cristalino en buenos rendimientos (89 %).



**Esquema 1.** Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)etileno

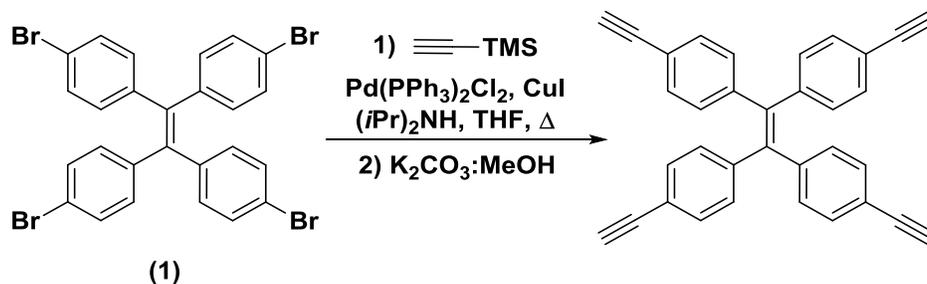
La caracterización del compuesto **(1)** se llevó a cabo mediante RMN de  $^1\text{H}$  en disolución, en el espectro del compuesto se observaron dos señales múltiples en  $\delta = 7.28\text{-}7.24$  y  $6.86\text{-}6.82$  ppm, características de un sistema aromático disustituido. Las correspondientes señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  aparecieron en  $\delta = 141.6$  ppm (alqueno),  $139.7$ ,  $121.4$  ppm (carbonos ipso, 3 y 6, respectivamente),  $132.9$ ,  $131.4$  ppm (metinos 4 y 5, respectivamente). Los estudios de espectrometría de masas de baja resolución permitieron obtener un ion molecular en  $m/z$  648, el cual corresponde con el peso molecular esperado para la molécula. Los datos aquí reportados concuerdan con los descritos previamente en la literatura.<sup>18</sup>

Como siguiente paso, se realizó un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre el compuesto **(1)** y el etiniltrimetilsilano, buscando de esta manera introducir el grupo alquino necesario para la obtención de los rotores macromoleculares con cuatro unidades rotacionales por molécula (esquema 2). Usando condiciones estándar desarrolladas en el laboratorio, pero ésta no se llevó a cabo, por lo que se realizaron modificaciones a la metodología experimental (aumento de los tiempos de reacción a temperatura ambiente y calentamiento a reflujo del disolvente, dilución del medio de reacción, incremento de los

18 Tanaka, K.; Hiratsuka, T.; Kojima, Y.; Osano, Y.T. *J. Chem. Res.* **2002**, *5(1)*, 209.

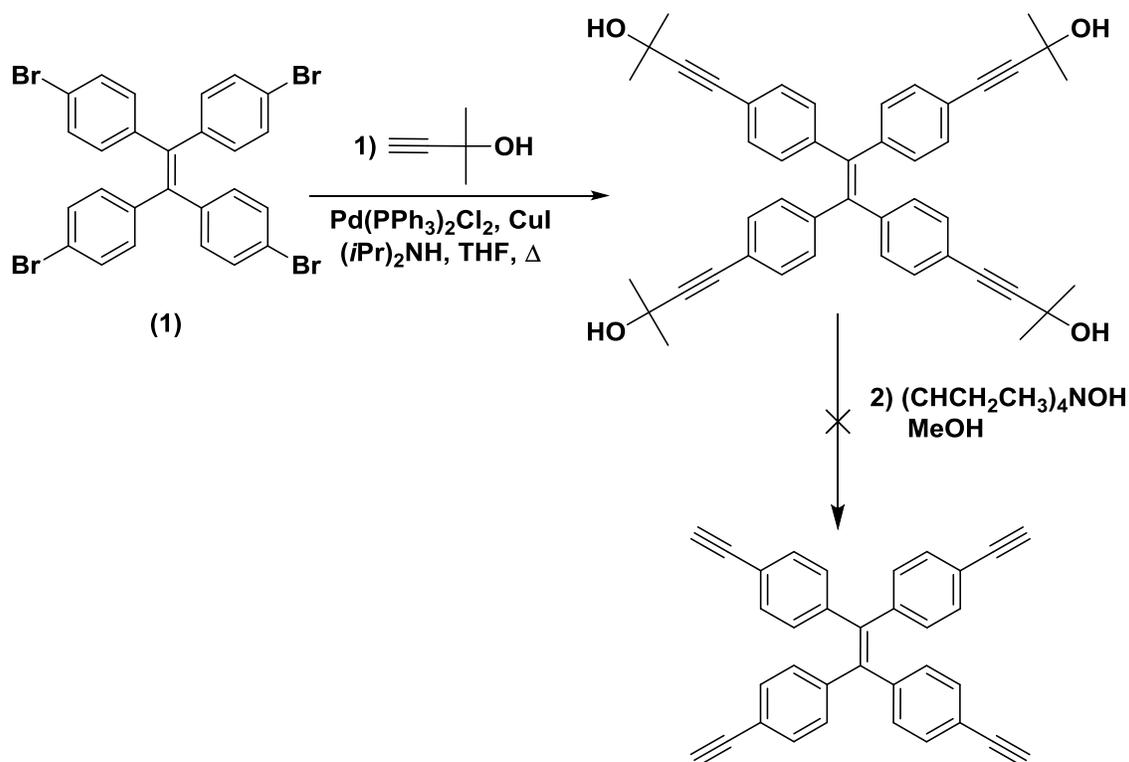


catalizadores) las cuales no produjeron resultados satisfactorios, en todos los casos se recuperó la materia prima.



**Esquema 2.** Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-etinilfenil)etileno.

Dado que no fue posible introducir el alquino terminal en el núcleo de TPE, se optó por cambiar el precursor de esta funcionalidad, realizando la reacción de acoplamiento con el 2-metil-3-butin-2-ol (esquema 3).



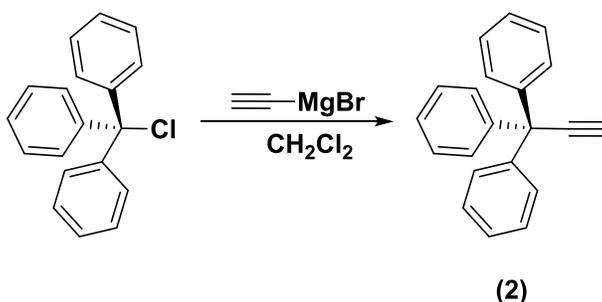
**Esquema 3.** Síntesis de (1,1,2,2-tetrakis(4-(2-metil-3-butin-2-ol)fenil)etileno)



En este caso se observó un consumo total de la materia prima mediante cromatografía en capa fina (CCF), donde el compuesto formado tiene una polaridad mucho mayor comparada con el material de partida, indicativo de la presencia de los alcoholes terminales. La subsecuente reacción de desprotección de los alquinos se realizó usando condiciones descritas en la literatura con hidróxido de tetrapropilamonio en metanol, las cuales no produjeron resultado satisfactorios. Por lo que cambió la metodología experimental con otros reactivos como: hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de potasio, fluoruro de tetrabutylamonio, sin tener éxito en la reacción de desprotección.

Al no ser posible la introducción del alquino terminal sobre el núcleo de TPE, se propuso un cambio en la estrategia de síntesis, introduciendo ahora el alquino sobre la unidad rotacional, es decir preparar los medios rotores con estatores tritilo y rotatores aromáticos.

La obtención del estator de tritilo se llevó a cabo a partir de la reacción del cloruro de tritilo con bromuro de etinilmagnesio en diclorometano (esquema 4).



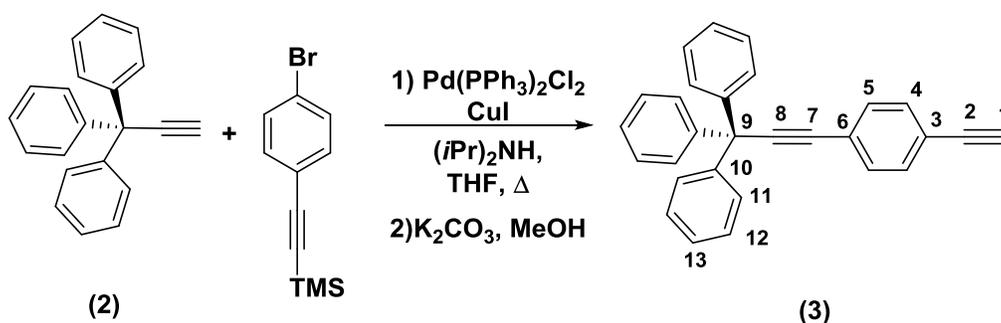
**Esquema 4.** Síntesis de 1,1,1-trifenilprop-2-ino.

El compuesto **(2)** se obtuvo como un sólido blanco cristalino con un rendimiento del 87 %. La caracterización del compuesto se hizo mediante



RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en disolución, los datos encontrados concuerdan con los descritos previamente en la literatura.<sup>19</sup>

Teniendo el estator de tritilo con el alquino terminal necesario, se llevó a cabo el acoplamiento con el rotator aromático correspondiente. En un primer paso, la reacción del ((4-bromofenil)etnil)trimetilsilano con el estator **(2)**, seguido de la desprotección de esta funcionalidad en  $\text{K}_2\text{CO}_3$ /metanol permitió obtener el medio rotor **3**, como un sólido blanco cristalino en 58 % de rendimiento.



**Esquema 5.** Síntesis del medio rotor molecular con benceno.

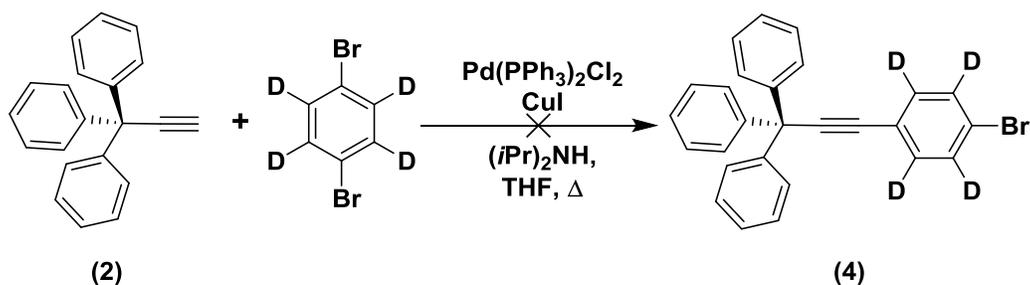
La obtención del compuesto **(3)** se verificó mediante RMN  $^1\text{H}$  en solución, en el espectro se observó una señal doble en  $\delta = 7.43$  ppm (correspondiente a los hidrógenos del rotator aromático), así como una señal simple en  $\delta = 3.14$  ppm indicativo de la presencia del alquino terminal. Es de especial relevancia decir que en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto se pudieron asignar las señales correspondientes al rotator aromático, las cuales aparecieron en  $\delta = 131.9$  (C-4), 131.5 (C-5), 124.1 (C-6) y 121.6 ppm (C-3). Al analizar el espectro de infrarrojo del compuesto se observaron dos bandas características de los alquinos, la

19 Domínguez, Z.; Dang, H.; Strouse, J.M.; Garcia-Garibay, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7719.



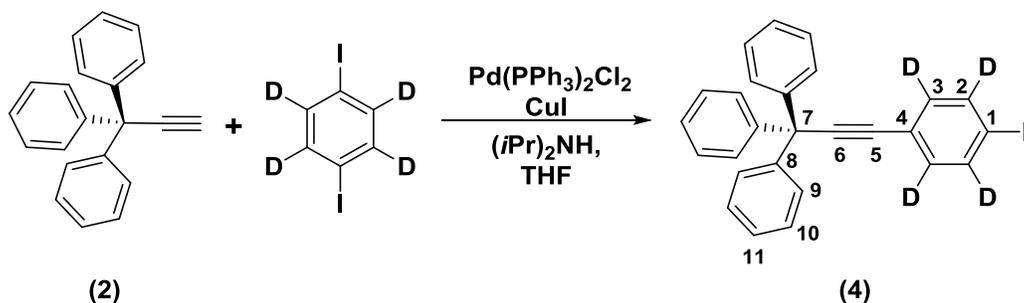
primera entre 3304-3296  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-H, y la segunda entre 2260-2100  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al **enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$** .

La síntesis del análogo deuterado se realizó (opción 1) con el estator de tritilo (**2**) y el 1,4-dibromobenceno- $\text{d}_4$  comercialmente disponible, sin obtener resultados satisfactorios (esquema 6).



**Esquema 6.** Síntesis de medio rotor deuterado.

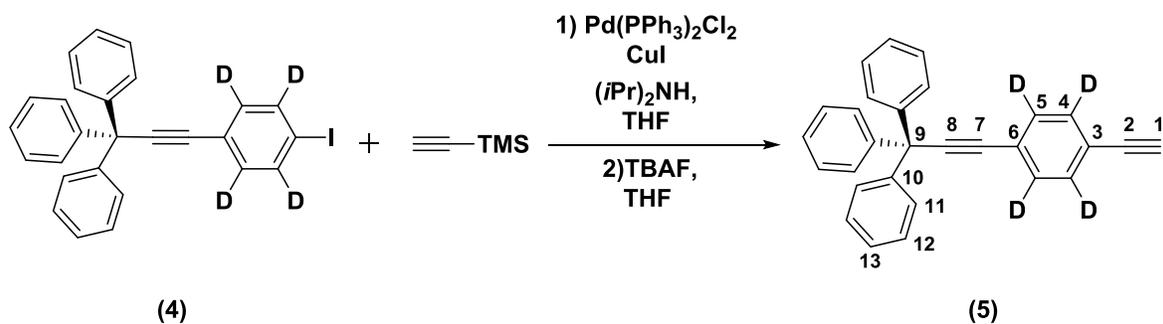
Como segunda opción para lograr sintetizar el medio rotor deuterado, se hizo reaccionar el 1,4-diiodobenceno- $\text{d}_4$  con el compuesto (**2**) en condiciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira (esquema 7), la reacción se efectuó a temperatura ambiente, esto con la finalidad de favorecer el producto de monoacoplamiento, obteniéndose así el compuesto (**4**) como un sólido blanco cristalino con un rendimiento de 35%.



**Esquema 7.** Síntesis de medio rotor deuterado.

La caracterización del compuesto **4** se llevó a cabo mediante RMN en disolución, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observó la desaparición de las señales del rotador aromático en comparación con su análogo no deuterado, así como a la aparición de dos señales triples en RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\delta = 137.9$  (C-2) y  $132.9$  ppm (C-3) debidas al acoplamiento carbono-deuterio, así como la presencia de la señal en  $\delta = 97.3$  ppm características de los yoduros de arilo.

Posteriormente, el compuesto **4** se hizo reaccionar con el etiniltrimetilsilano en condiciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira, permitiendo obtener el alquino protegido intermediario, el cual se desprotegió en condiciones de fluoruro de tetrabutilamonio y THF (esquema 8), para así obtener el medio rotor deuterado **5** como un sólido blanco cristalino con un rendimiento de 60 %.



**Esquema 8.** Síntesis del medio rotor deuterado con alquino final.

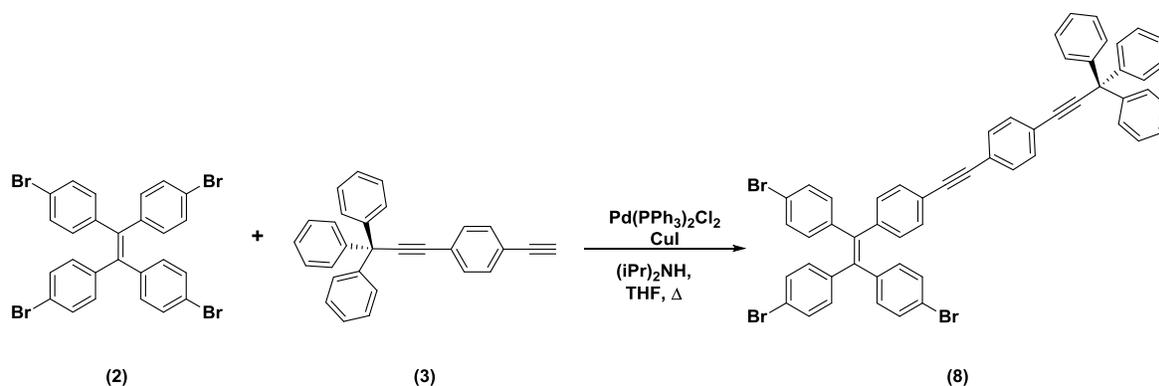
A comparación del producto de monoacoplamiento (**4**), el compuesto (**5**) mostró una señal simple en  $\delta = 3.15$  ppm debida al alquino terminal en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . La desaparición de la señal correspondiente a C-I de su precursor, así como la aparición de dos señales triples en  $\delta = 131.6$  y  $131.1$  ppm en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , debidas a acoplamientos con deuterio de los carbonos del rotator aromático, indicaron la presencia del medio rotor deuterado.

Con los medios rotores sintetizados que contenían al alquino terminal, cambiando de esta manera la reactividad de los mismos, se procedió a realizar el acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre los compuestos **1** y **3** (esquema 9). Obteniéndose una mezcla compleja de productos, de acuerdo a lo observado mediante cromatografía en capa fina, donde se pudo inferir que se aún quedaba materia prima, producto de homoacoplamiento de alquinos, y los correspondientes productos de mono-, di-, tri y tetra-acoplamiento, haciendo que la purificación en cromatografía en columna fuera bastante difícil. Por lo anterior se obtuvo un rendimiento bajo (17 %) del único compuesto aislado, el cual se caracterizó por las técnicas espectroscópicas antes señaladas.

Debido a que en RMN  $\text{H}^1$  las señales aromáticas se encuentran traslapadas, y que en RMN  $^{13}\text{C}$  se observaban más señales esperadas para



el producto de tetra-acoplamiento, no se podía asegurar que se había llevado a cabo con éxito la síntesis final del tetrarotor.



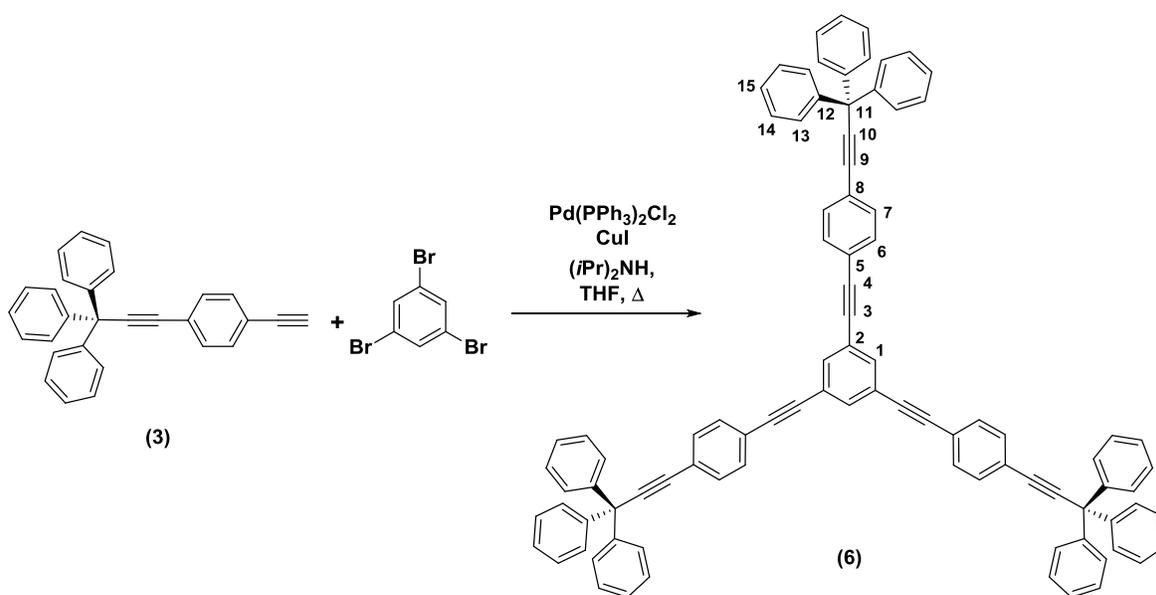
**Esquema 9.** Síntesis del tetra-rotor molecular, en la misma sólo se obtuvo el producto de monoacoplamiento (**8**).

Al analizar los resultados de espectrometría de masas de alta resolución, se obtuvo un ión molecular que correspondía al monoacoplamiento (compuesto **8**), se variaron las condiciones de reacción a diferentes tiempos con y sin calentamiento obteniendo siempre el mismo resultado.

Debido a que no fue posible sintetizar el compuesto con cuatro unidades rotacionales por molécula, se optó por cambiar el núcleo intentando favorecer las reacciones de acoplamiento sucesivas que se tienen que llevar a cabo, para ello, se planteó la síntesis del tri-rotor molecular con rotadores de benceno y estatores de tritilo, ésta se llevó a cabo exitosamente al hacer reaccionar 1,3,5-tribromobenceno con 3 equivalentes del compuesto **3**, usando las condiciones estándar de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira (esquema 10), bajo éstas fue posible obtener el compuesto **6** como un sólido blanco cristalino con un rendimiento de 20 %.



En espectrometría de masas se obtuvo el ion molecular en  $m/z$  1178.50, el cual concuerda con el peso molecular esperado para el compuesto **6**. Debido a la simetría de la molécula, en RMN  $^1\text{H}$  se observaron dos señales, la primera de ellas como una señal simple y ancha en  $\delta = 7.44$  ppm, la cual corresponde a los hidrógenos del rotator. La segunda de ellas apareció como una señal múltiple que integra para el número de hidrógenos restantes. En RMN  $^{13}\text{C}$  aparecieron las 15 señales esperadas para la molécula.

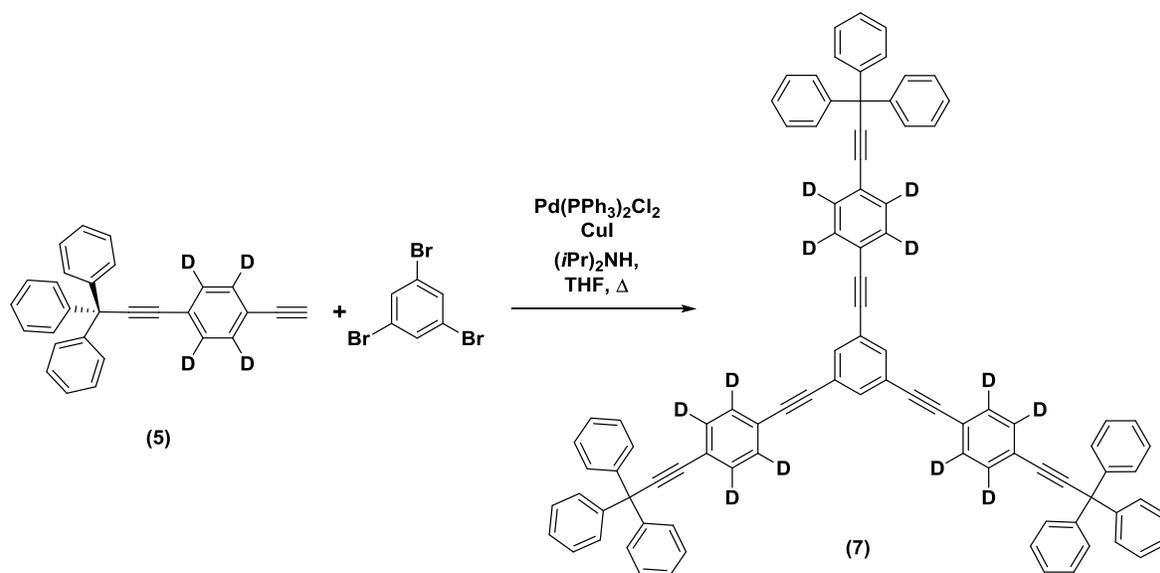


**Esquema 10.** Síntesis de tri-rotor molecular (**6**).

Finalmente, la síntesis del tri-rotor molecular deuterado se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de reacción que su análogo no deuterado, siendo posible obtener el compuesto **7** como un sólido blanco cristalino en un 23 % de rendimiento, similar a lo previamente obtenido (esquema 11). Comparado con el compuesto **6**, el rotor molecular **7** en RMN  $^1\text{H}$  no mostró las señales correspondientes al rotator aromático, en el espectro se observaron únicamente dos señales, la primera de ellas como una



señal múltiple en  $\delta = 7.32\text{-}7.27$  ppm correspondiente a los hidrógenos de los estatores, y una señal simple en  $\delta = 7.26$  ppm debida al núcleo de benceno central. Analizando el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observan las 14 señales esperadas para la molécula, siendo posible distinguir los carbonos correspondientes al rotator aromático deuterado, éstos aparecieron como señales triples en  $\delta = 131.7$  y  $131.2$  ppm. En espectrometría de masas de alta resolución se determinó el ion molecular en  $m/z$  1190.58, el cual concordó con el peso molecular esperado para el compuesto **7**.



**Esquema 11.** Síntesis de tri-rotor molecular deuterado (**7**).



## 5. Conclusiones

1. Se sinterizaron y caracterizaron medios rotores con estatores de tritilo y rotatores de benceno y benceno-d<sub>4</sub> en buenos rendimientos.
2. Se llevó a cabo la síntesis del 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)etileno en buen rendimiento.
3. Se sintetizaron dos rotores macromoleculares con tres unidades rotacionales por molécula, usando estatores de tritilo y rotatores de benceno y benceno-d<sub>4</sub>.
4. La síntesis del rotor macromolecular con cuatro unidades rotacionales por molécula solo produjo el producto de monoacoplamiento en rendimientos moderados para el caso de rotator de benceno.



## 6. Parte Experimental

### -Instrumentación

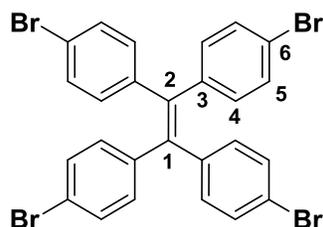
Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se determinaron con un espectrómetro VARIAN Unity Inova a 300 y 400 MHz, **las señales se encuentran reportadas en  $\delta$  (ppm) referido al disolvente**. Los espectros de IR fueron realizados usando ATR (reflectancia total atenuada), las señales se encuentran en número de onda  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Los estudios de espectrometría de masas de alta resolución (EMAR) se determinaron usando electrospray como técnica de ionización acoplada a un detector de tiempo de vuelo (TOF). Para la espectrometría de masas (EMBR) de baja resolución se utilizó la técnica de impacto electrónico por introducción directa detectando iones positivos.

### -Reactivos

Los reactivos utilizados fueron: 1,1,2,2-tetrafeniletileno, cloruro de tritilo, bromo molecular, bromuro de etinilmagnesio, 4-etiniltrimetilsililbromobenceno, 1,4-diyodobenceno, 1,4-diyodobenceno- $d_4$ , 1,3,5-tribromobenceno,  $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $(i\text{Pr})_2\text{NH}$  y fluoruro de tetrabutilamonio, estos se encuentran comercialmente disponibles de la casa Aldrich y fueron usados sin ningún tratamiento previo. Los disolventes utilizados se destilaron de forma fraccionada. El THF se secó usando sodio metálico y benzofenona como indicador.

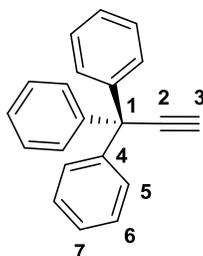


## Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)etileno (**1**).



En un desecador perfectamente sellado se colocó 1,1,2,2-tetrafeniletileno (5.0 g, 15.0 mmol) previamente pulverizado y Br<sub>2</sub> (91.0 mmol, 23.6 g, 7.5 ml) durante 16 h. El sólido obtenido se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 ml) y se lavó con una disolución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10% (15 ml) y Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5% (15 ml). El extracto orgánico final se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh., y se evaporó a sequedad. La purificación se realizó por recristalización en acetona para obtener el compuesto **1** como un sólido blanco cristalino (4.5 g, 89 %). Punto de fusión (acetona): 217-219 °C. RMN de <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 7.28-7.24 (m, 8H), 6.86-6.82 (m, 8H). RMN de <sup>13</sup>C [75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 141.6 (C-1/C-2), 139.7 (C-3), 132.9 (C-5), 131.4 (C-4), 121.4 (C-6). EMBR (EI): 648 (M<sup>+</sup>), 568, 488, 328, 252.

## Síntesis de 1,1,1-trifenilprop-2-ino (**2**).

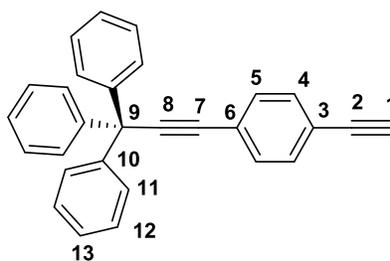


A una disolución de cloruro de tritilo (10.0g, 16.0 mmol) en tolueno (180 ml) se adicionó bromuro de etinilmagnesio (176.0 ml, 0.5 M) bajo atmosfera inerte y agitación magnética. La mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo por 2 h. La reacción se terminó al enfriar a



temperatura ambiente y evaporar el disolvente a sequedad. El sólido que se obtiene se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml) y se lavó con una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{sat}}$  (2 x 25 ml) El extracto orgánico final se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó a sequedad. La purificación del producto se realizó mediante cromatografía en columna usando gel de sílice y hexano como sistema de elución para obtener el compuesto **2** como un sólido blanco cristalino (8.8 g, 87 %). Punto de fusión (hexano): 85-87 °C. RMN de  $^1\text{H}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.33-7.24 (m, 15H), 2.72 (s, 1H). RMN de  $^{13}\text{C}$  [100.58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 144.9 (C-4), 129.2 (C-6), 128.2 (C-5), 127.1 (C-7), 89.9 (C-2), 73.5 (C-3), 55.6 (C-1).

### Síntesis de (3-(4-etinilfenil)prop-2-ino-1,1,1-triil)tribenceno (3).

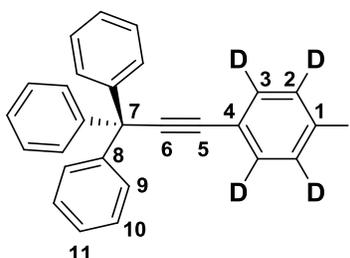


A una disolución del compuesto **2** (0.80 g, 3 mmol) y 4-etiniltrimetilsililbromobenceno (0.75 g, 3 mmol) en THF (60 mL) se adicionó  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.10 g, 0.2 mmol),  $\text{CuI}$  (0.05 g, 0.3 mmol) y  $(i\text{Pr})_2\text{NH}$  (0.8 mL, 6 mmol) bajo atmósfera inerte y agitación magnética. La mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo por 3 h. La reacción se terminó al enfriar a temperatura ambiente y evaporar el disolvente a sequedad. El sólido que se obtiene se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml) y se lavó con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{sat}}$  (2 x 25 ml) El extracto orgánico final se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó a sequedad. Para la desprotección del alquino terminal el sólido obtenido se disolvió en una solución sobresaturada de  $\text{K}_2\text{CO}_2$  en MeOH (100 mL) y se colocó en



agitación por 1.5 h. La purificación del producto se realizó mediante cromatografía en columna usando gel de sílice y hexano como sistema de elución para obtener el compuesto **3** como un sólido blanco cristalino (0.5 g, 58 %). Punto de fusión (hexano): 110-111 °C. RMN de  $^1\text{H}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.43 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.31-7.24 (m, 17H), 3.14 (s, 1H). RMN de  $^{13}\text{C}$  [100.52 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 145.1 (C-10), 131.9 (C-4), 131.5 (C-5), 129.1 (C-12), 128.1 (C-11), 126.9 (C-13), 124.1 (C-6), 121.6 (C-3), 97.8 (C-8), 84.6 (C-7), 83.3 (C-2), 78.7 (C-1), 56.2 (C-9). FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3280, 3058, 3021, 2224, 2154, 2103, 1595, 1489, 1447, 1260, 1180, 1031, 835, 755, 697, 636, 548.

### Síntesis de (3-(4-iodofenil-2,3,5,6- $\text{d}_4$ )prop-2-ino-1,1,1-triil)tribenceno (4).

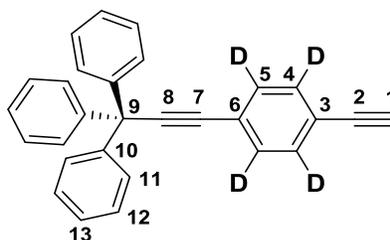


A una solución del compuesto **2** (2.0 g, 7.5 mmol) y 1,4-diyodobenceno- $\text{d}_6$  (2.9 g, 8.9 mmol) en THF (100 mL) se adicionó  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.03 g, 0.5 mmol),  $\text{CuI}$  (0.15 g, 0.7 mmol) y  $(i\text{Pr})_2\text{NH}$  (2.5 mL, 17.9 mmol) bajo atmósfera inerte y agitación magnética. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 4 horas, el sólido resultante se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml) y se lavó  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{sat}}$  (3 x 30 ml), la fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó a sequedad. La purificación del producto crudo se realizó mediante cromatografía en columna usando gel de sílice y hexano como sistema de elución para obtener el compuesto **4** como un sólido blanco cristalino (1.4 g, 35 %). Punto de fusión ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ):



138-139 °C. RMN de  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.31-7.23 (m, 15H). RMN de  $^{13}\text{C}$  [75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 145.2 (C-8), 137.1 (t,  $J_{\text{C-D}} = 25$  Hz, C-2), 132.9 (t,  $J_{\text{C-D}} = 24$  Hz, C-3), 129.3 (C-10), 128.2 (C-9), 127.1 (C-11), 123.0 (C-4), 97.3 (C-1), 93.6 (C-6), 84.2 (C-5), 56.3 (C-7). EMAR (ESI-TOF) Calculado para  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{D}_4\text{I}$ , 475.38. Encontrado, 475.08.

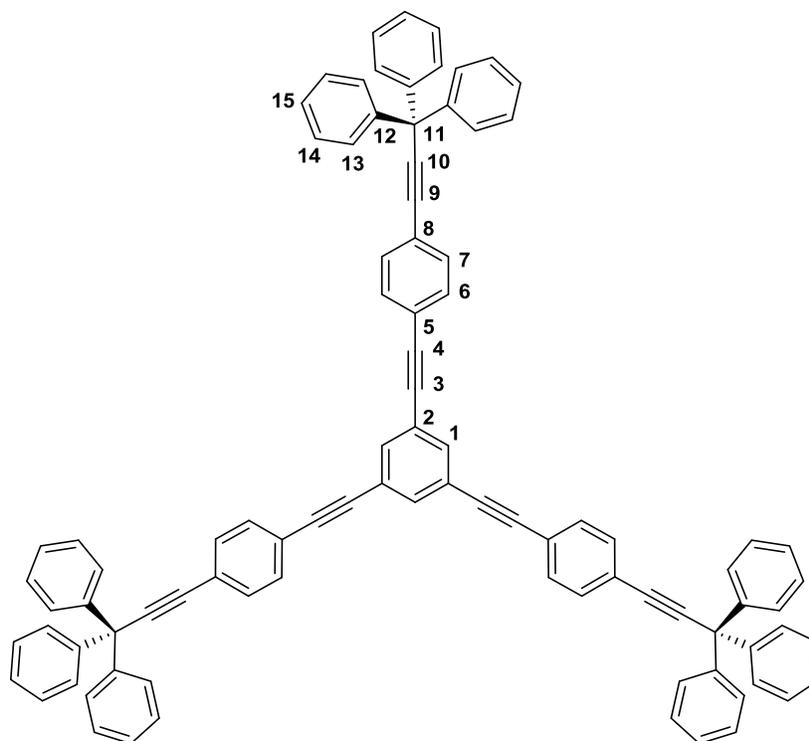
### Síntesis de 3-(4-etinilfenil-2,3,5,6- $\text{d}_4$ )prop-2-ino-1,1,1-triil tribenceno (5).



El compuesto **4** (2.2 g, 4.9 mmol) se disolvió en THF (50 mL) y se adicionó fluoruro de tetrabutilamonio (2.2 mL, 7.4 mmol) en agitación magnética hasta desaparición de materia prima por 1.5 h. La purificación del producto, se realizó mediante cromatografía en columna usando gel de sílice y hexano como sistema de elución para obtener el compuesto **5** como un sólido blanco cristalino (1.2 g, 60 %). Punto de fusión (acetona): 158-159 °C. RMN de  $^1\text{H}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.31-7.24 (m, 15H), 3.15 (s, 1H). RMN de  $^{13}\text{C}$  [100.58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 145.1 (C-10), 131.6 (t,  $J_{\text{C-D}} = 25$  Hz, C-4), 131.1 (t,  $J_{\text{C-D}} = 26$  Hz, C-5), 129.1 (C-12), 128.1 (C-11), 126.9 (C-13), 123.6 (C-6), 121.4 (C-3), 97.8 (C-8), 84.5 (C-7), 83.3 (C-2), 78.7 (C-1), 56.2 (C-9). FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3271, 3032, 2261, 1953, 1598, 1487, 1446, 1414, 1258, 1184, 1051, 747, 729, 697, 479. EMAR (ESI-TOF) Calculado para  $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{D}_4$ , 373.18. Encontrado, 373.18.



## Síntesis de 1,3,5-tris((4-(3,3,3-trifenilprop-1-in-1-il)fenil)etinil) benceno (**6**).

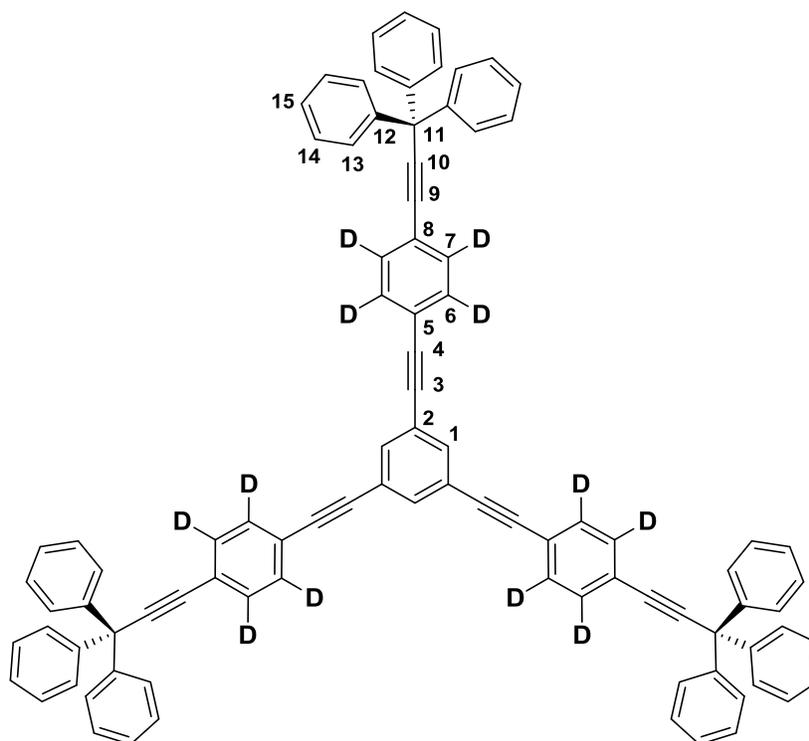


A una solución del compuesto **3** (0.4 g, 1.2 mmol), 1,3,5-tribromobenceno (0.08 g, 0.2 mmol) en THF (60 mL) se adicionó Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.01 g, 0.01 mmol), CuI (0.02 g, 0.12 mmol) y (*i*Pr)<sub>2</sub>NH (0.5 mL, 2.5 mmol) bajo atmósfera inerte en agitación magnética. La mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo por 1.5 h. La reacción se terminó al enfriar a temperatura ambiente y evaporar el disolvente a sequedad. El sólido que se obtuvo se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml) y se lavó con una solución de NH<sub>4</sub>Cl<sub>sat</sub> (3 x 25 ml) El extracto orgánico final se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evaporó a sequedad. La purificación del producto se realizó mediante cromatografía en columna usando gel de sílice y hexano como sistema de elución para obtener el compuesto **6** como un sólido blanco cristalino (0.08 g, 20 %). Punto de fusión (hexano): 265-266 °C. RMN de <sup>1</sup>H [400 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ, ppm): 7.44 (s, 4H), 7.33-7.24



(m, 16H). RMN de  $^{13}\text{C}$  [100.58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 145.1, 144.2, 132.3, 131.6, 129.1, 128.1, 127.1, 126.9, 124.3, 121.4, 98.4, 89.3, 84.7, 77.5, 56.2. FTIR-ATR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3023, 3056, 2219, 2147, 1597, 1489, 1446, 1184, 1032, 836, 755, 746, 695, 638, 546. EMAR (ESI-TOF) Calculado para  $\text{C}_{93}\text{H}_{60}$ , 1178.47. Encontrado, 1178.50.

### Síntesis de 1,3,5-tris((4-(3,3,3-trifenilprop-1-in-1-il)fenil-2,3,5,6-d<sub>4</sub>)etnil)benceno (7).

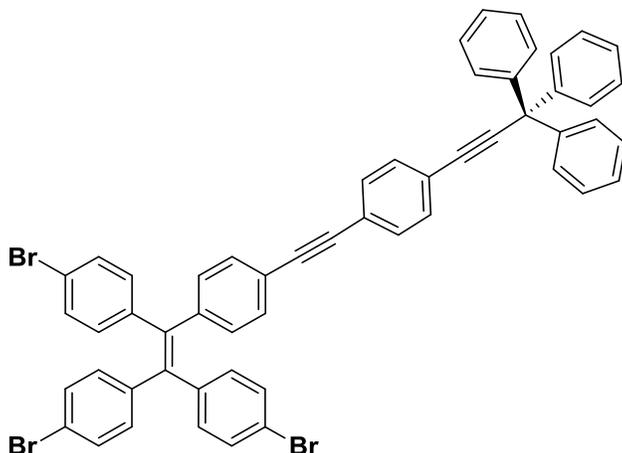


A una solución del compuesto **5** (0.5 g, 1.5 mmol), 1,3,5-tribromobenceno (0.1 g, 0.3 mmol) en THF (60 mL) se adicionó  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.01 g, 0.01 mmol),  $\text{CuI}$  (0.02 g, 0.14 mmol) y  $(i\text{Pr})_2\text{NH}$  (0.5 mL, 2.9 mmol) bajo atmosfera inerte en agitación magnética. La mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo por 1.5 h. La reacción se terminó al enfriar a temperatura ambiente y evaporar el disolvente a sequedad. El sólido que se obtuvo se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml) y se lavó con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{sat}}$  (3 x 25 ml). El extracto orgánico final se secó



con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó a sequedad. La purificación del producto se realizó mediante cromatografía en columna usando gel de sílice y hexano como sistema de elución para obtener el compuesto (**7**) como un sólido blanco cristalino (0.08 g, 23 %). Punto de fusión (hexano): °C. Punto de fusión (hexano): 258-260 °C. RMN de  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.32-7.27 (m, 15H), 7.26 (s, 1H). RMN de  $^{13}\text{C}$  [75.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 145.1, 136.9, 131.7 (t), 131.2 (t), 130.5, 129.0, 128.5, 127.0, 123.5, 121.2, 100.0, 93.4, 88.7, 84.0, 56.0. EMAR (ESI-TOF) Calculado para  $\text{C}_{75}\text{H}_{38}\text{D}_{12}$ , 963.45. Encontrado, 963.72.

### Síntesis de rotor tetramolecular (**8**)



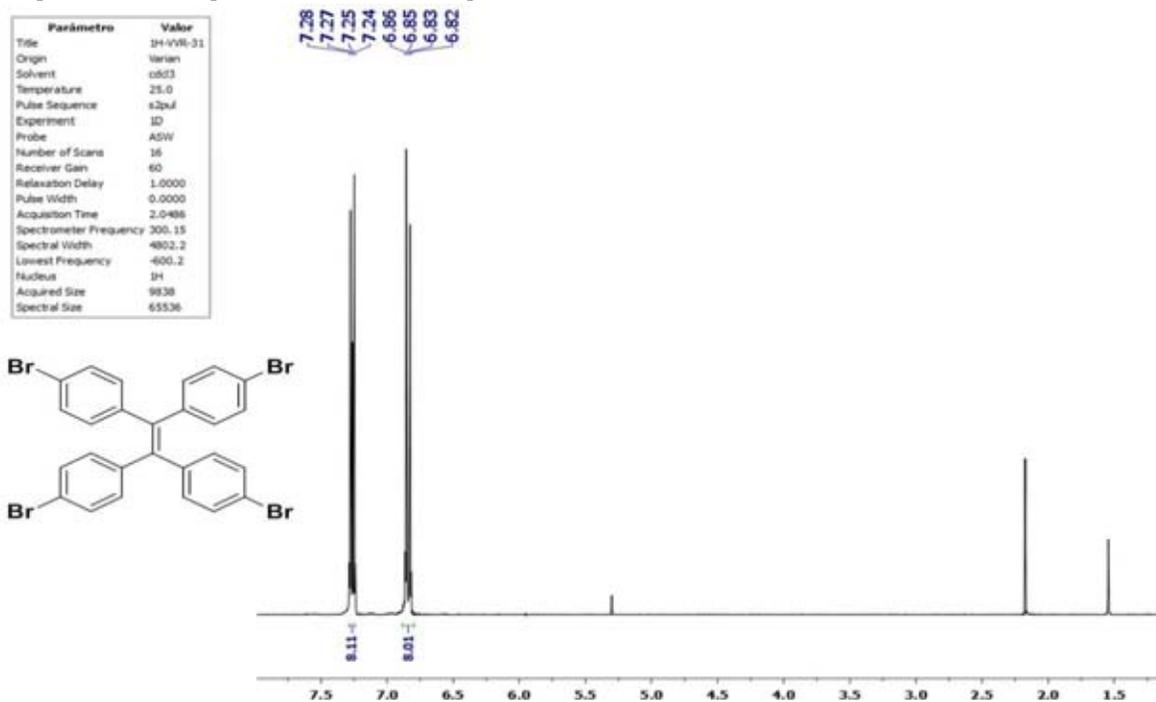
A una disolución de 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)etileno (**6**) (0.13 g, 0.2 mmol), (0.30 g, 8 mmol) en THF (60 mL) se adicionó  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.03 g, 0.04 mmol),  $\text{CuI}$  (0.01 g, 0.07 mmol) y  $(i\text{Pr})_2\text{NH}$  (0.2 mL, 1.64 mmol) bajo atmosfera inerte en agitación magnética. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 16 horas. La reacción se terminó al evaporar el disolvente a sequedad. El sólido que se obtuvo se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml) y se lavó con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{sat}}$  (2 x 25 ml) El extracto orgánico final se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó a sequedad. La purificación del producto se realizó mediante



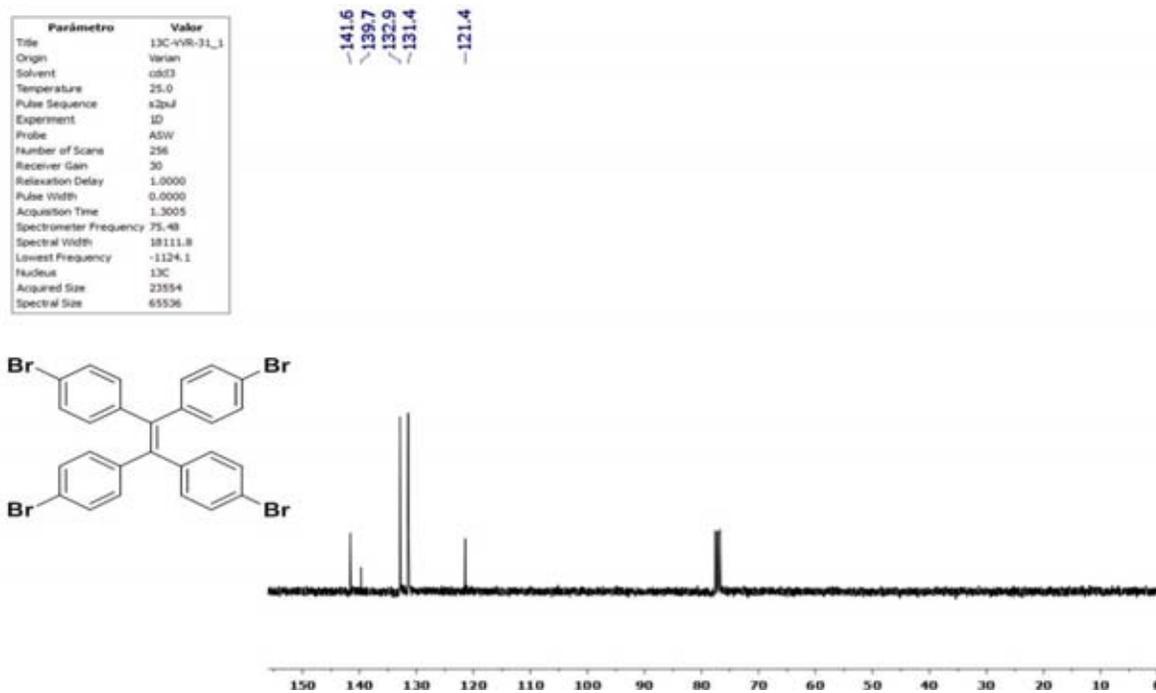
cromatografía en columna usando gel de sílice y hexano como sistema de elución para obtener el compuesto **8** como un sólido amarillo cristalino (0.05 g, 17 %) que correspondió al producto de monoacoplamiento. Punto de fusión (acetona): 88-89 °C. RMN de  $^1\text{H}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 7.51-7.43 (m, 4H), 7.32-7.24 (m, 25H), 6.96 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 6.86 (dd,  $J = 8.5, 2.9$  Hz, 4H). RMN de  $^{13}\text{C}$  [100.52 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ , ppm): 145.1, 140.2, 139.7, 132.8, 132.3, 131.6, 131.4, 131.3, 131.2, 129.1, 128.0, 126.9, 123.5, 122.7, 121.7, 121.3, 97.7, 90.8, 84.8, 56.2. EMAR (ESI-TOF) Calculado para  $\text{C}_{55}\text{H}_{35}\text{Br}_3$ , 935.72. Encontrado, 935.72.



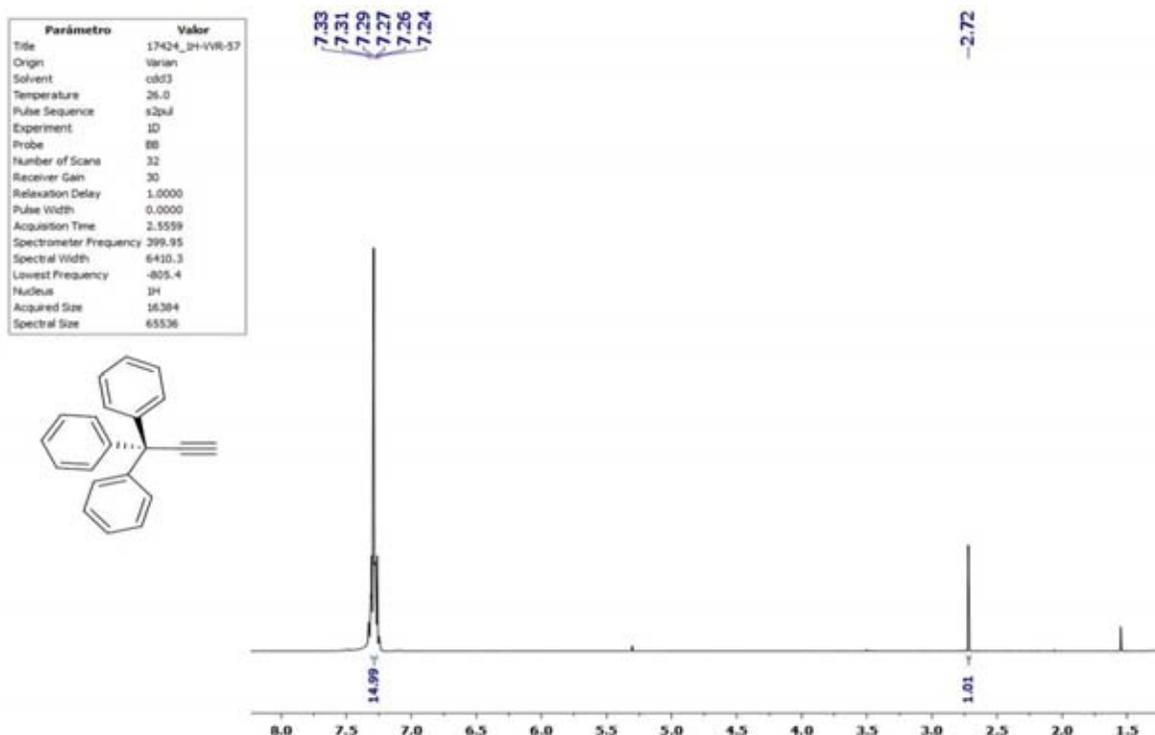
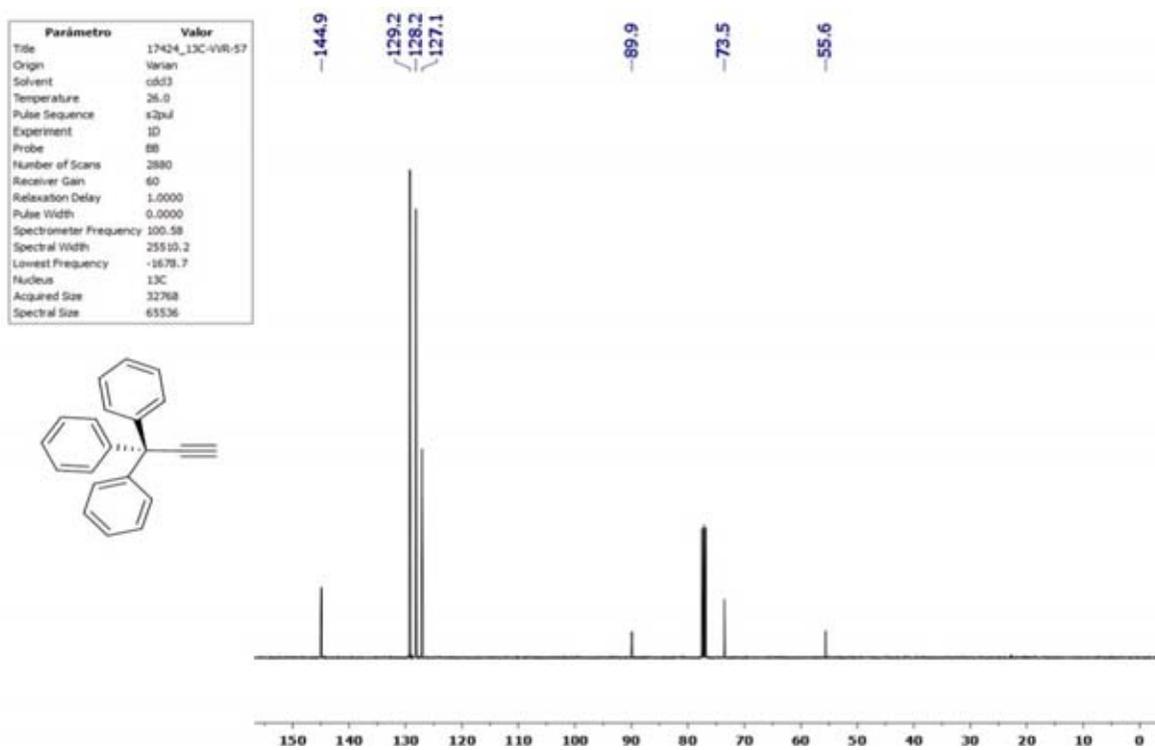
## Espectroscopía de los compuestos realizados

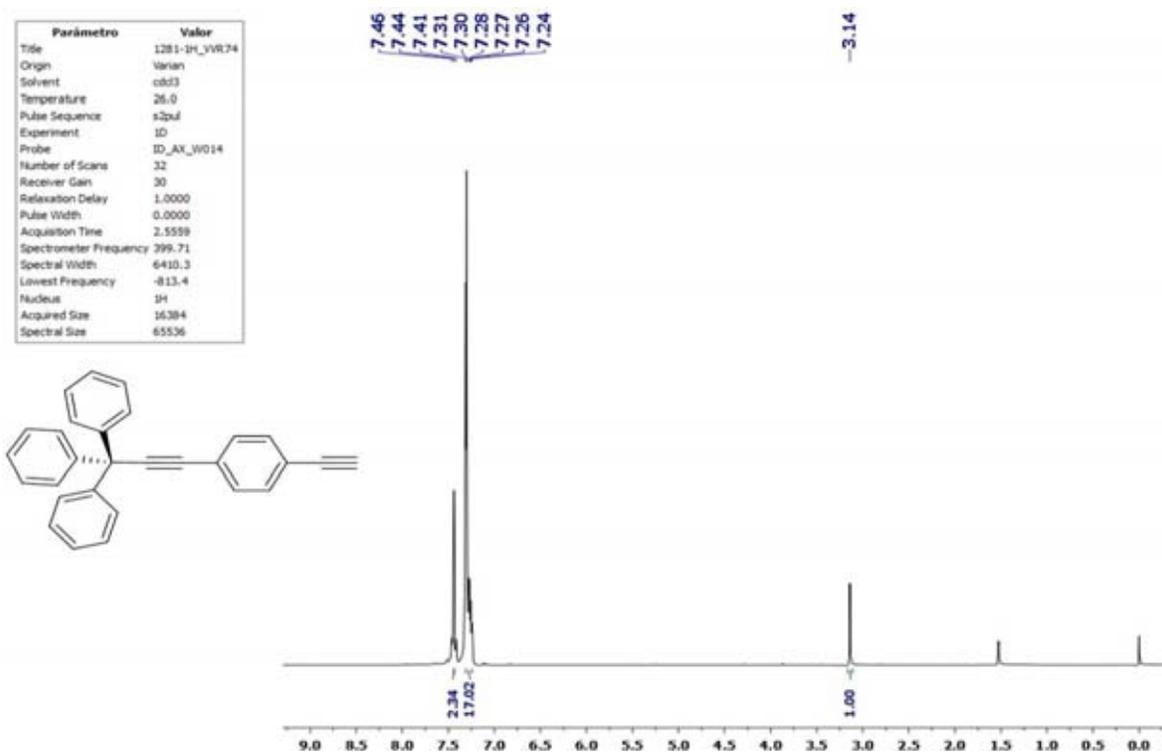
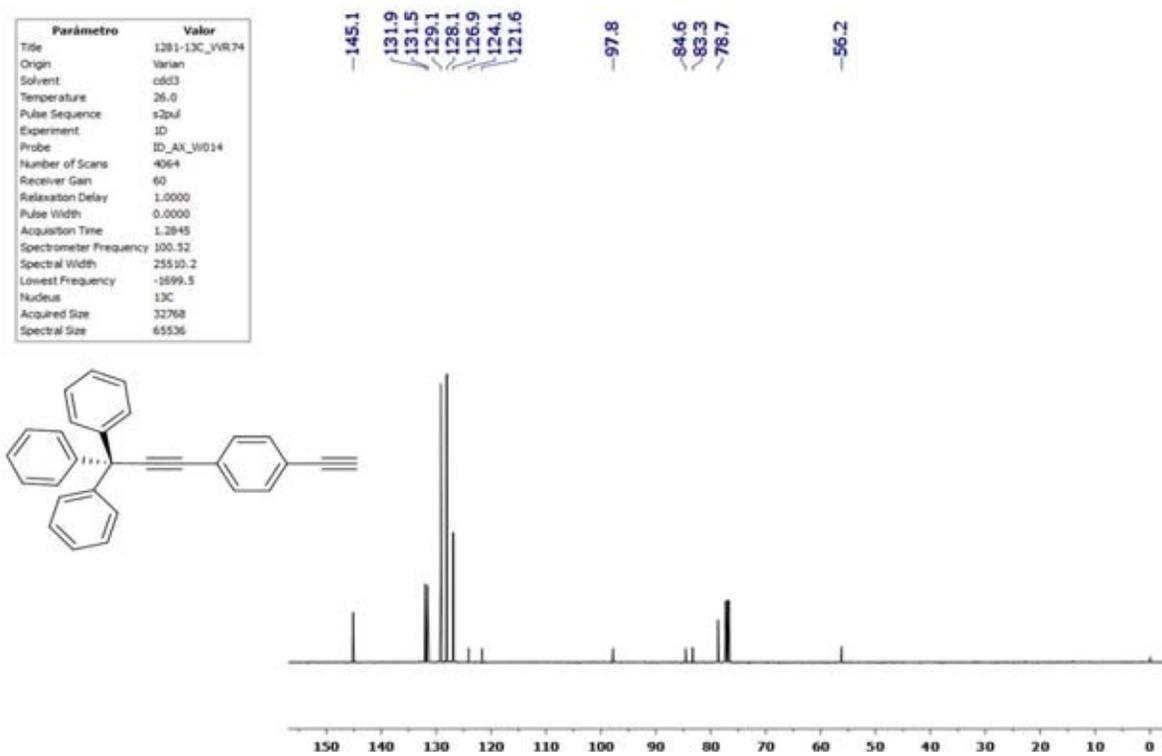


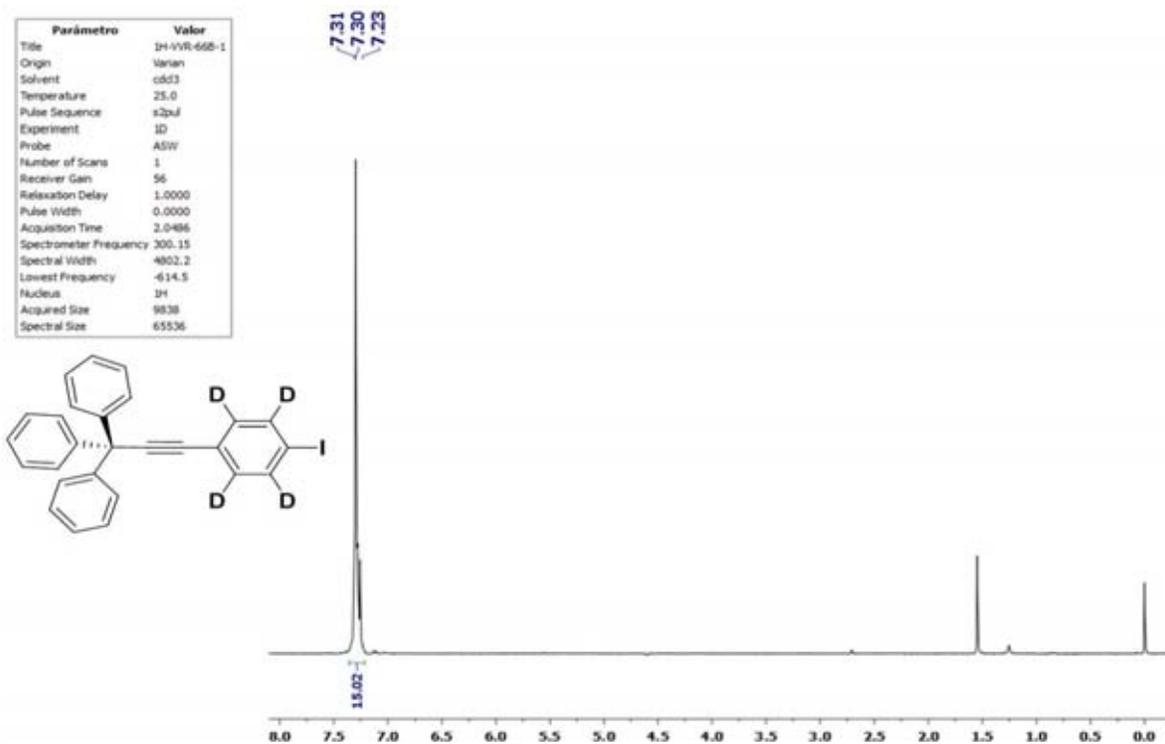
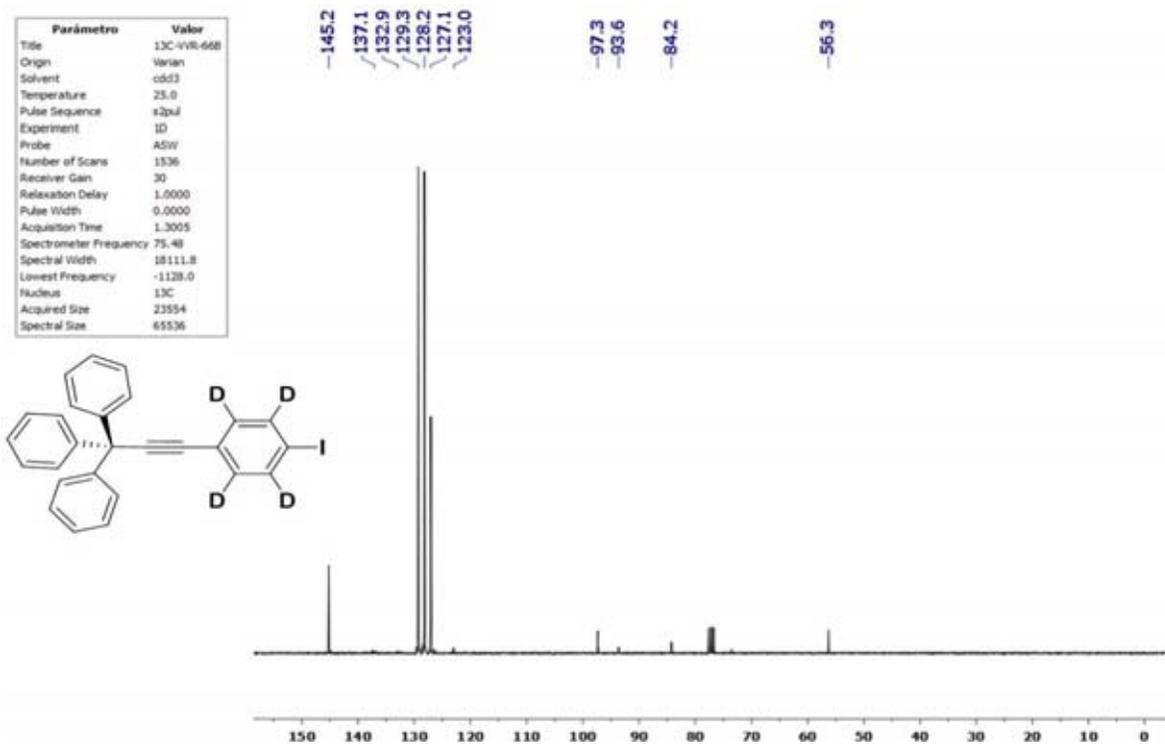
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **1**.

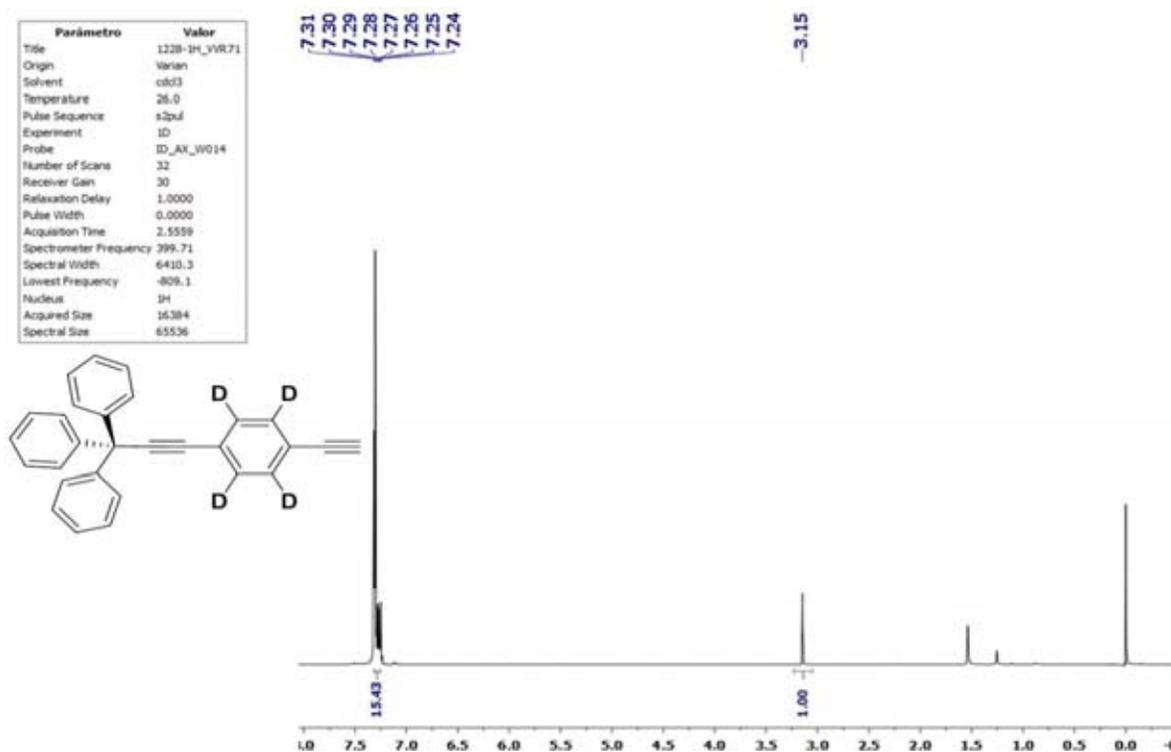
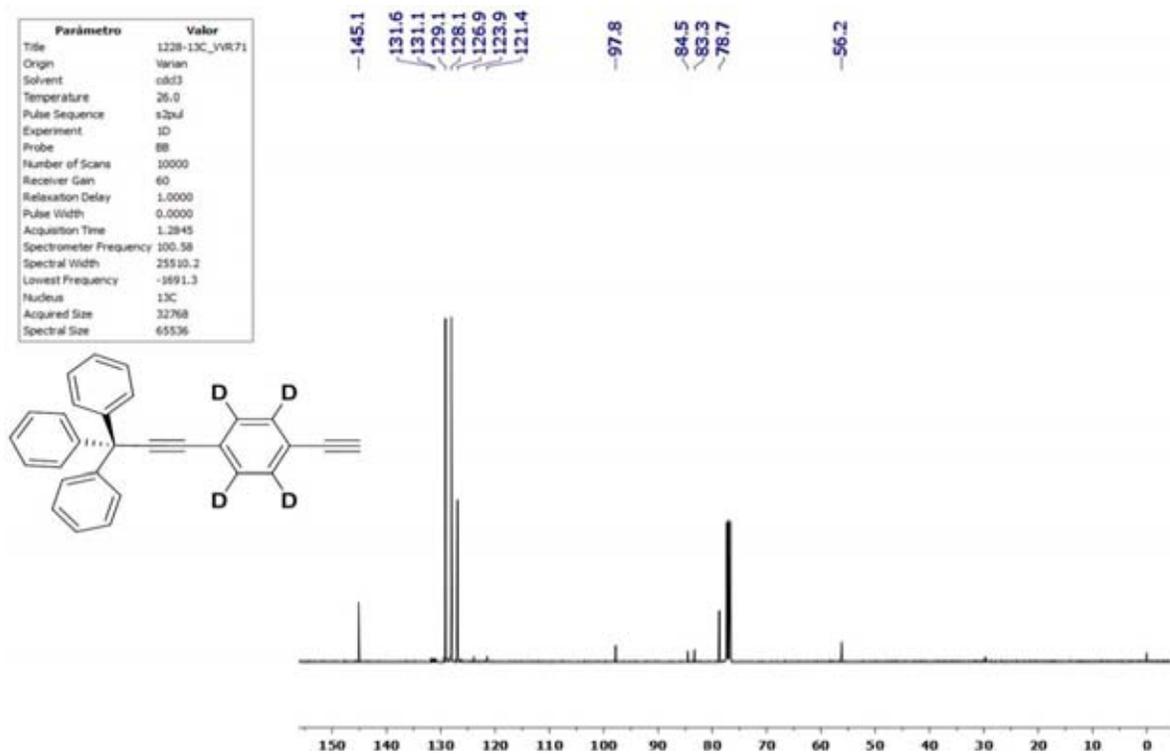


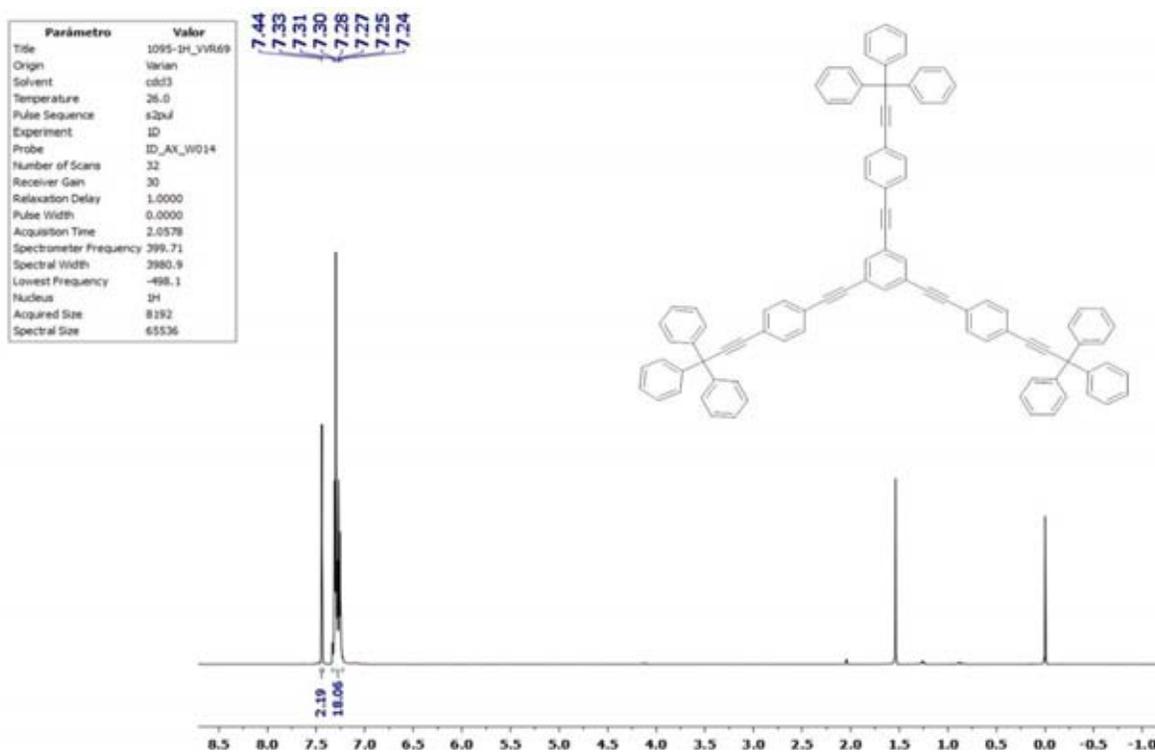
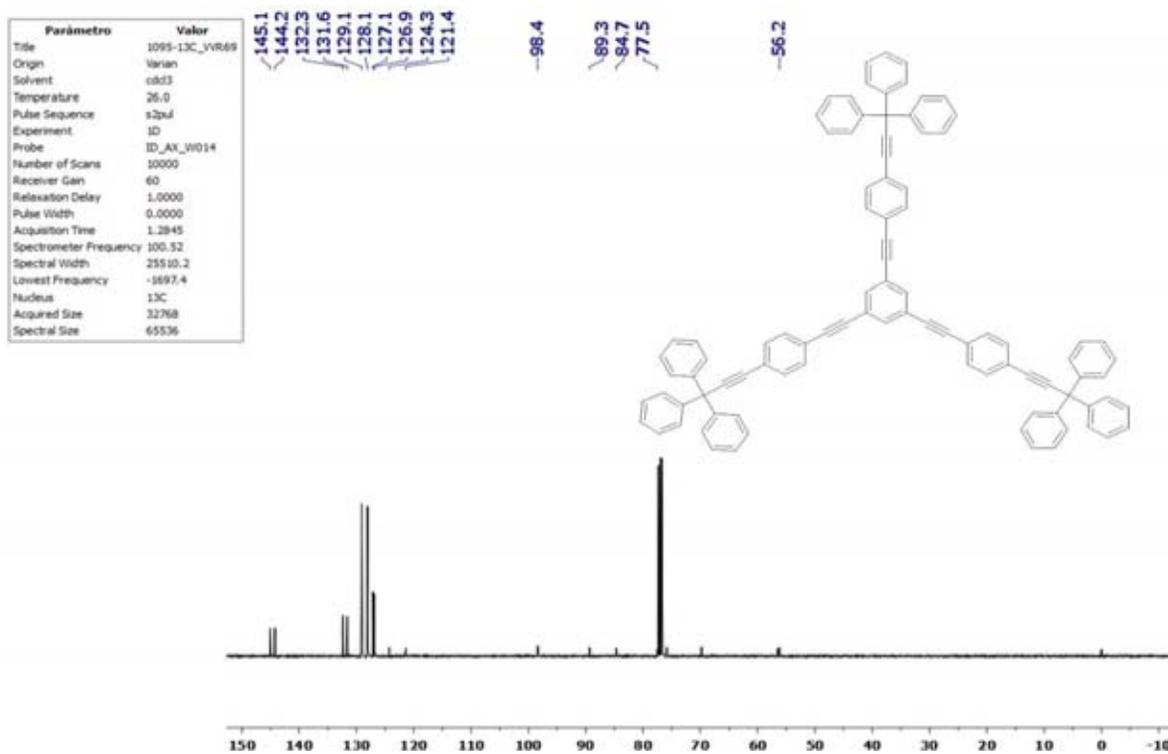
Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **1**.

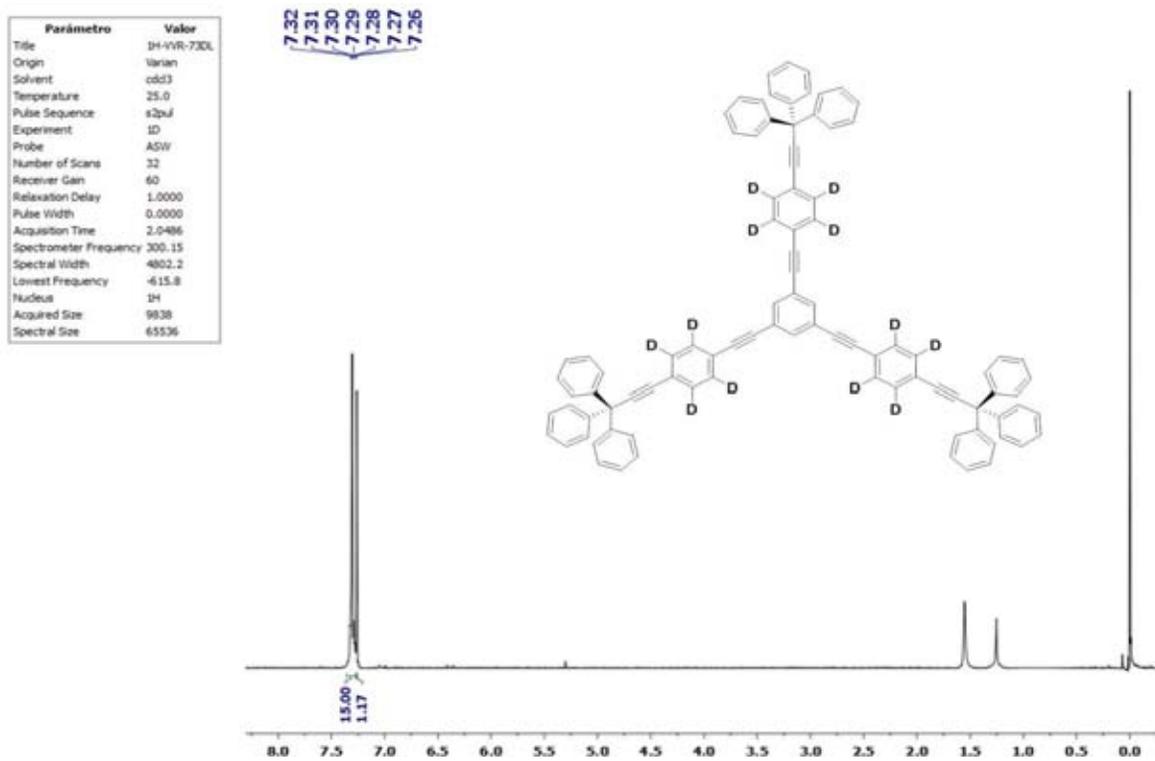
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **2**.Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **2**.

Espectro RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3**.Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **3**.

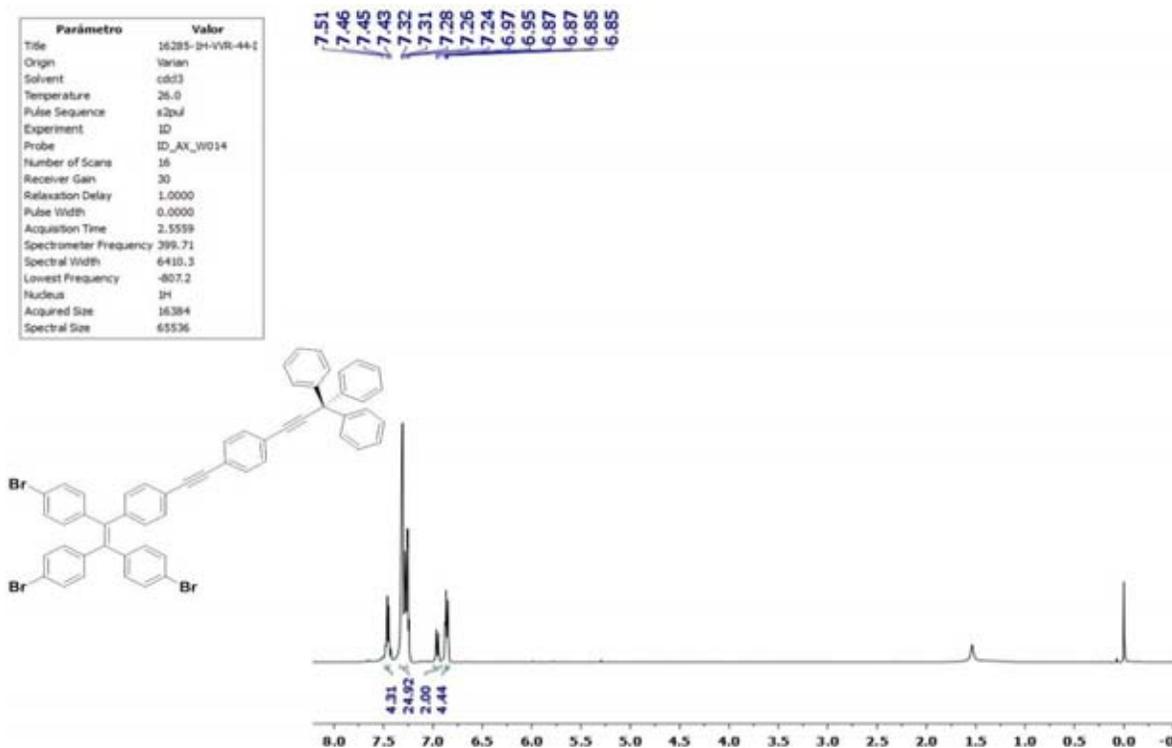
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4**.Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **4**.

Espectro RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **5**.Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **5**.

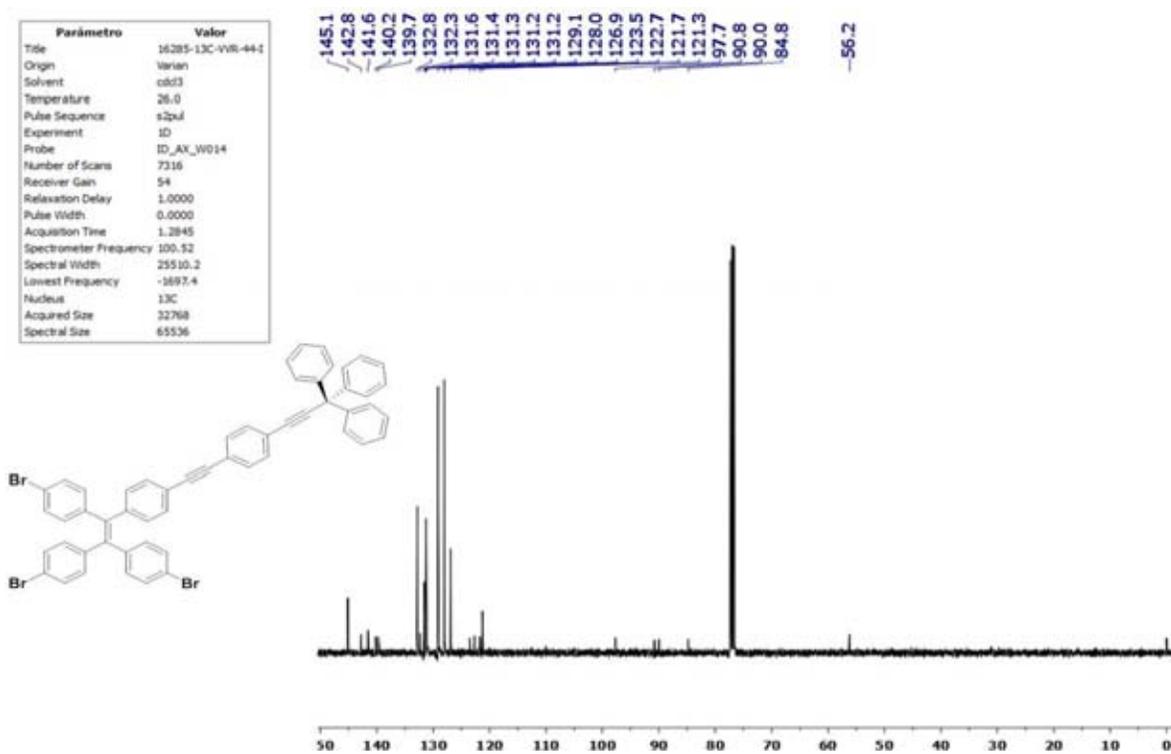
Espectro RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **6**.Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **6**.



Espectro RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **7**.



Espectro RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **8**.

Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **8**.