



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS CON PROPIEDADES DE
EMISIÓN INDUCIDA POR AGREGACIÓN BASADOS EN TETRAFENILETILENO
SUSTITUIDO CON GRUPOS TRITILO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Ricardo Daniel Martínez Serrano



CIUDAD DE MÉXICO

2016



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:

PRESIDENTE: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Dr. José Alfredo Vázquez Martínez

SECRETARIO: Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

1er. SUPLENTE: Dr. José Norberto Farfán García

2° SUPLENTE: M. en C. Aldo Arellano Hernández

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 1-6 del edificio A del Instituto de Química de la UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

SUSTENTANTE:

Ricardo Daniel Martínez Serrano

Contenido

Introducción	10
Antecedentes	1
Química Supramolecular	2
Interacciones supramoleculares	5
Puente de hidrógeno	6
Interacción π - π	8
Abrazo de tritilo	10
Fluorescencia	12
Extinción Causada por Agregación	13
Emisión Inducida por Agregación y Restricción de la Rotación	
Intramolecular	14
Tetrafeniletileno (TFE)	18
Aplicaciones de la molécula de TFE	20
Acoplamiento cruzado de Sonogashira	23
Hipótesis y Objetivos	26
Hipótesis	27
Objetivo general	28
Objetivos particulares	28
Resultados y discusión.	29
Conclusiones	62
Sección experimental	65
Reactivos e Instrumentación	66
Síntesis de 1,1,2,2-tetrafeniletileno (1)	67
Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)etileno (2)	68
Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-((trimetilsilil)etnil)fenil)etileno (3)	69
Reacción de desprotección para obtener 1,1,2,2-tetrakis(4-etnilfenil)etileno (4)	70
Síntesis de 1,1,1-trifenilprop-2-ino	71
Reacción de acoplamiento para obtener (5)	72
Síntesis de 4-tritilanilina	73
Síntesis de 4-tritil-etnilbenceno	74
Síntesis de acoplamiento para obtener (6)	76
Síntesis de sustituyente tritilo 3	77
ANEXO	78
Referencias	109

Abreviaturas y acrónimos

AcOEt	Acetato de Etilo
ATR	Reflectancia Total Atenuada (por sus siglas en inglés)
CH ₃ CN	Acetonitrilo
°C	Grados Celsius
CCF	Cromatografía en capa fina
cm ⁻¹	Longitud de onda
d	Señal doble
DCM	Diclorometano
DIAB	Diacetoxiyodobenceno
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
EtOH	Etanol
EMAR	Espectrometría de Masas de Alta Resolución
h	Horas
IR-FT	Infrarrojo con transformada de Fourier
m	Señal múltiple
MeOH	Metanol
mL	Mililitro
mmol	Milimol
RRI	Restricción de la rotación intramolecular
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple

THF	Tetrahidrofurano
TFE	1,1',2,2'-tetrafeniletileno
TFE-Br	1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)etileno
XRD	Difracción de Rayos X (por sus siglas en inglés)

Lista de figuras

Figura 1. Representación esquemática de a) síntesis de un agregado supramolecular por la inclusión de un huésped en la cavidad de una molécula anfitriona; b) inclusión de moléculas huésped en cavidades formadas entre moléculas anfitrionas resultando en la inclusión en la red cristalina y c) síntesis y autoensamble de un agregado supramolecular.	3
Figura 2. Inclusión de moléculas de mesitileno en la red cristalina del triptiseno	4
Figura 3. Interacción puente de hidrógeno entre un donador (D) y un aceptor (A)	6
Figura 4. Geometrías del puente de hidrógeno a) lineal, b) doblada, c) donador bifurcado, d)aceptor bifurcado, e) trifurcado, f) triple centro bifurcado.	6
Figura 5. Conformaciones para la interacción tipo π - π : a) cara-cara desplazada, b) cara-borde y c) cara-cara.....	8
Figura 6. a) Hetarenos de nitrógeno propensos a formar interacciones π - π . b) Interacción cara-cara con haloaromaticos.....	9
Figura 7. Estructura del grupo tritilo donde R= alquilo, arilo, OH, P=O, X	10
Figura 8. Interacción abrazo de tritilo	11
Figura 9. Interacción de abrazo de tritilo en una red cristalina entre dos moléculas, las interacciones se representan en líneas punteadas	11
Figura 10. Diagrama de Jablonsky.....	12
Figura 11. Pérdida de fluorescencia a causa de ACQ para la fluoresceína.....	13
Figura 12. Emisión Inducida por Agregación para el hexafenilsilol.....	14
Figura 13. Restricción de la rotación intramolecular del tetrafeniletileno.	15
Figura 14. Moléculas donde se presenta el fenómeno de AIE, a) hexafenilsilol, b) hexafenil benceno, c) 1,2-bis[2-(9-antracén)vinil]benceno, d) tetrafeniletileno	16
Figura 15. Emisión de fluorescencia del compuesto acarreador de macrociclo.....	20
Figura 16. Emisión de fluorescencia de células marcadas con nanosonda de TFE	21
Figura 17. Representación esquemática de liberación de la estructura micelar y posterior liberación de medicamento	21
Figura 18. Espectro de RMN- ¹ H de tetrafeniletileno [300 MHz, CDCl ₃]	31
Figura 19. Espectro de RMN- ¹³ C de tetrafeniletileno [75 MHz, CDCl ₃].....	31
Figura 20. Emisión de fluorescencia de tetrafeniletileno en el estado sólido	32

Figura 21. Espectro de RMN- ¹ H de TFE-Br [300 MHz, CDCl ₃].....	34
Figura 22. Emisión de fluorescencia de TFE-Br en el estado sólido.....	35
Figura 23. Espectro de RMN- ¹ H [300 MHz, CDCl ₃] de Compuesto 4 protegido	37
Figura 24. Espectro de RMN- ¹ H de compuesto 4 [300 MHz, CDCl ₃].....	38
Figura 25. Emisión de fluorescencia del compuesto 4 en estado sólido.....	38
Figura 26. Espectro de RMN- ¹ H de 1,1,1-trifenilprop-2-ino [300 MHz, CDCl ₃].....	40
Figura 27. Espectro de RMN- ¹ H de compuesto 5 [300 MHz, CDCl ₃].....	42
Figura 28. Espectro RMN- ¹³ C de compuesto 5 [75 MHz, CDCl ₃]	43
Figura 29. Emisión de fluorescencia del compuesto 5 en estado sólido.....	43
Figura 30. Estructura de rayos X de compuesto 5	45
Figura 31. Empaquetamiento cristalino compuesto 5 con el benceno en color verde	46
Figura 32. En rojo se resaltan algunas interacciones C-H- π presentes en el arreglo cristalino del compuesto 5	46
Figura 33. Patrón de difracción de rayos X de polvos compuesto 5.....	48
Figura 34. Espectros de emisión para compuesto 5 en suspensión y disolución	49
Figura 35. Espectro de emisión, absorción y excitación del compuesto 5.....	50
Figura 36. Espectro de RMN- ¹ H de compuesto 6 [300 MHz, CDCl ₃].....	56
Figura 37. Espectro de RMN- ¹³ C de compuesto 6 [75 MHz, CDCl ₃].....	56
Figura 38. Emisión de fluorescencia del compuesto 6 en el estado sólido.....	57
Figura 39. Espectro de ¹ H-RMN de la reacción de acoplamiento para obtener el compuesto 7	61
Figura 40. Espectro de IR de TFE.....	79
Figura 41. Espectro de RMN- ¹ H de TFE [300 MHz, CDCl ₃]	80
Figura 42. Espectro de RMN- ¹³ C de TFE [75 MHz, CDCl ₃]	81
Figura 43. Espectro de IR de TFE-Br.....	82
Figura 44. Espectro de RMN- ¹ H de TFE-Br [300 MHz, CDCl ₃].....	83
Figura 45. Espectro de RMN- ¹³ C de TFE-Br [75 MHz, CDCl ₃]	84
Figura 46. Espectro de IR de compuesto 3.....	85

Figura 47. Espectro de RMN- ¹ H de compuesto 3 [300 MHz, CDCl ₃]	86
Figura 48. Espectro de RMN- ¹³ C de compuesto 3 [75 MHz, CDCl ₃]	87
Figura 49. Espectro de IR de compuesto 4	88
Figura 50. Espectro de RMN- ¹ H de compuesto 4 [300 MHz, CDCl ₃]	89
Figura 51. Espectro de RMN- ¹³ C de compuesto 4 [75 MHz, CDCl ₃]	90
Figura 52. Espectro de IR de 1,1,1-trifenilprop-2-ino	91
Figura 53. Espectro de RMN- ¹ H de 1,1,1-trifenilprop-2-ino [300 MHz, CDCl ₃]	92
Figura 54. Espectro de RMN- ¹³ C de 1,1,1-trifenilprop-2-ino [75 MHz, CDCl ₃]	93
Figura 55. Espectro de IR de compuesto 5	94
Figura 56. Espectro de RMN- ¹ H de compuesto 5 [300 MHz, CDCl ₃]	95
Figura 57. Espectro de RMN- ¹³ C de compuesto 5 [75 MHz, CDCl ₃]	96
Figura 58. Espectro de IR de 4-tritilanilina	97
Figura 59. Espectro de RMN- ¹ H de 4-tritilanilina [300 MHz, CDCl ₃]	98
Figura 60. Espectro de RMN- ¹³ C de 4-tritilanilina [75 MHz, CDCl ₃]	99
Figura 61. Espectro de IR de 4-tritil-etinilbenceno	100
Figura 62. Espectro de RMN- ¹ H de 4-tritil-etinilbenceno [300 MHz, CDCl ₃]	101
Figura 63. Espectro de RMN- ¹³ C de 4-tritil-etinilbenceno [75 MHz, CDCl ₃]	102
Figura 64. Espectro de IR de compuesto 6	103
Figura 65. Espectro de RMN- ¹ H de compuesto 6 [300 MHz, CDCl ₃]	104
Figura 66. Espectro de RMN- ¹³ C de compuesto 6 [75 MHz, CDCl ₃]	105
Figura 67. Espectro de IR de sustituyente tritilo 3	106
Figura 68. Espectro de RMN- ¹ H de sustituyente tritilo 3 [300 MHz, CDCl ₃]	107
Figura 69. Espectro de RMN- ¹³ C de sustituyente tritilo 3 [75 MHz, CDCl ₃]	108

Lista de esquemas

Esquema 1. Distintas rutas de síntesis para la obtención de TFE.....	19
Esquema 2. Representación general de la construcción de los derivados de TFE sustituidos con el grupo tritilo.....	22
Esquema 3. Esquema general de síntesis de a) reacción de Heck; b) reacción de Negishi; c) Reacción de Suzuki	23
Esquema 4. a) Esquema general de síntesis reacción de Sonogashira b) Ciclo catalítico de una reacción de acoplamiento catalizada por Pd	24
Esquema 6. Síntesis de tetrafeniletileno (TFE)	30
Esquema 7. Intentos de síntesis de TFE-I	33
Esquema 8. Síntesis de TFE-Br.....	34
Esquema 9. Reacción de acoplamiento para obtener el compuesto 3	36
Esquema 10. Desprotección para generar el compuesto 4	37
Esquema 11. Estrategia de síntesis para obtener el compuesto 5.....	39
Esquema 12. Síntesis de 1,1,1-trifenilprop-2-ino.....	40
Esquema 13. Reacción de acoplamiento para obtener el compuesto 5	41
Esquema 14. Planteamiento retrosintético para obtener el compuesto 6	51
Esquema 15. Síntesis de 4-tritilanilina	52
Esquema 16. Síntesis de 4-tritilyodobenceno	53
Esquema 17. Síntesis de 4-tritil-etinilbenceno protegido.....	53
Esquema 18. Desprotección para obtener el 4-tritil-etinilbenceno.....	54
Esquema 19. Reacción de acoplamiento para obtener el compuesto 6	55
Esquema 20. Planteamiento retrosintético para obtener el compuesto 7	58
Esquema 21. Síntesis de sustituyente tritilo 3	59
Esquema 22. Síntesis del compuesto 7	60

Introducción

Los materiales orgánicos cristalinos capaces de emitir fluorescencia han atraído gran interés debido a su posible aplicación en dispositivos tecnológicos como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) o transistores orgánicos (OFETs), además de su posible uso en diversas áreas como sensores químicos y biológicos. Desafortunadamente, la fluorescencia observada en disolución en moléculas planas se reduce o se pierde al incrementar su concentración debido a la formación de agregados y apilamiento π , fenómeno que se conoce como pérdida de fluorescencia por agregación o ACQ (Aggregation Caused Quenching, por sus siglas en inglés).

Aun considerando lo anterior, es posible sintetizar materiales cristalinos altamente fluorescentes mediante el diseño de compuestos orgánicos altamente conjugados y torsionados que eviten la formación de dichos estados de agregación, dando lugar a un fenómeno conocido como Emisión Inducida por Agregación (AIE, por sus siglas en inglés). Estructuralmente, estos compuestos tienen formas radiales que cristalizan evitando el apilamiento π . La fluorescencia atribuida al fenómeno AIE también se puede modificar mediante cambios en el arreglo cristalino; sin embargo, existe poca evidencia documentada sobre estos cambios por medio del estudio de interacciones supramoleculares.

Considerando lo anterior, en el presente proyecto se llevó a cabo la síntesis y caracterización de compuestos altamente conjugados con forma radial, basados en el grupo tetrafeniletano sustituido con grupos tritilo. Este diseño molecular busca evitar el apilamiento π y permitirá estudiar la influencia de las interacciones entre anillos aromáticos vecinos durante la cristalización con base en los fundamentos de la Química Supramolecular.

Antecedentes

Química Supramolecular

La química supramolecular ha sido definida como "la química más allá de la molécula",¹ debido a su enfoque en la investigación de nuevos sistemas moleculares, donde la característica más importante se centra en la cantidad de interacciones no covalentes que permiten a los compuestos mantenerse unidos, permitiendo la construcción de arreglos moleculares de mayor volumen. La construcción de estos arreglos supramoleculares depende significativamente del posicionamiento adecuado de las entidades moleculares, además de poseer características geométricas adecuadas para que se lleve a cabo el reconocimiento intermolecular y la interacción mediante distintas fuerzas atractivas no covalentes, creando así arquitecturas funcionales que ofrezcan nuevas propiedades moleculares.²

La existencia de fuerzas intermoleculares atractivas se postuló por primera vez en 1873 con la introducción de la teoría de Van der Waals. En 1920, Latimer y Rodebush propusieron por primera vez la interacción de tipo puente de hidrógeno.³ Desde entonces, la importancia de estas interacciones débiles ha sido establecida en muchos sistemas biológicos como complejos de enzima-sustrato y la estructura de doble hélice que presenta la cadena de DNA.⁴

En la década de 1960 se consiguió un gran avance en el estudio de las interacciones intermoleculares no covalentes, cuando se llevó a cabo la síntesis de éteres corona unidos a iones de metales alcalinos por Pedersen,⁵ Cram⁶ y Lehn.⁷ Gracias a sus investigaciones se logró resaltar la importancia de la Química Supramolecular, la cual se reconoció en la década de 1980 cuando Cram, Lehn y Pedersen fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en 1987 por sus contribuciones en la química de anfitrión-huésped.⁸

Las interacciones no covalentes que se encuentran a disposición de la Química Supramolecular no se limitan a las interacciones de puente de hidrógeno; existen además interacciones electrostáticas de tipo π - π , puente de halógeno, fuerzas de

dispersión y enlaces de coordinación. Todas estas interacciones son mucho más débiles que un típico enlace covalente.

Reconociendo estas interacciones, se puede notar que la Química Supramolecular es una herramienta bastante robusta que permite su utilización en sistemas de autoensamblaje, reconocimiento molecular y también proporciona una base en el diseño de máquinas moleculares artificiales y sistemas biomiméticos. Los principios de la Química Supramolecular han sido aplicados en la ciencia de los materiales, catálisis, química verde y detección molecular, por mencionar algunos.

El diseño de sistemas supramoleculares depende principalmente del tipo de interacción débil que se desea propiciar y la arquitectura que se desea obtener a partir de los posibles bloques moleculares de construcción, los cuales a su vez puedan presentar alguna funcionalidad. Las distintas interacciones pueden influir en la estructura final de estos sistemas formando diferentes tipos de complejos⁹ los cuales se muestran en la Figura 1.

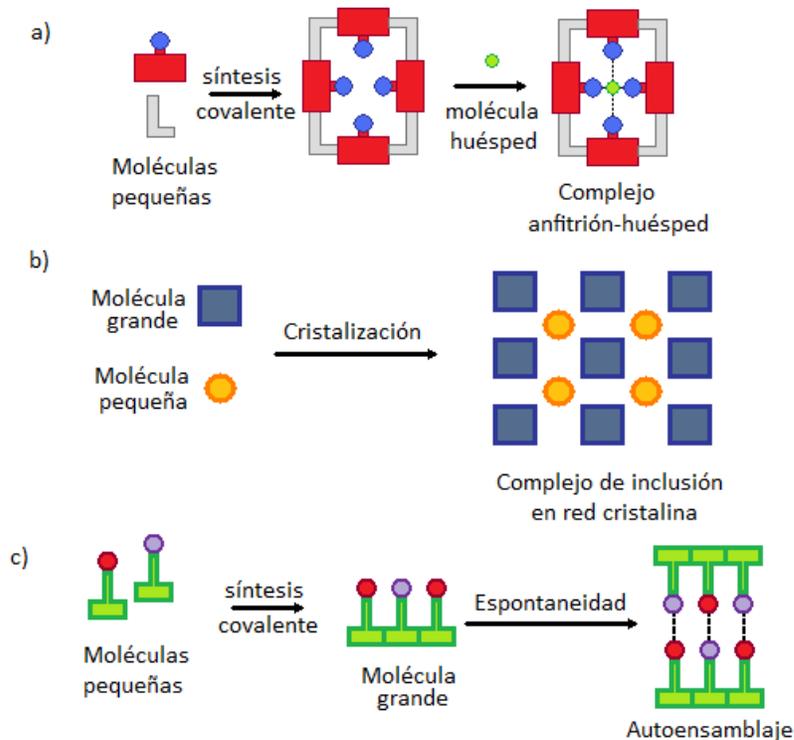


Figura 1. Representación esquemática de a) síntesis de un agregado supramolecular por la inclusión de un huésped en la cavidad de una molécula anfitriona; b) inclusión de moléculas huésped en cavidades formadas entre moléculas anfitrionas resultando en la inclusión en la red cristalina y c) síntesis y autoensamble de un agregado supramolecular.

El diseño de sólidos orgánicos cristalinos ha sido de gran interés en distintas áreas debido a sus posibles aplicaciones.¹⁰ Para lograr la síntesis de estos compuestos, es necesario entender la naturaleza de las fuerzas intermoleculares, con la finalidad de intentar controlar el crecimiento de estructuras cristalinas con propiedades físicas y químicas deseables.¹¹ Entender los principios de la Química Supramolecular, permite trazar una ruta para realizar la síntesis de compuestos con la capacidad de presentar distintas interacciones intermoleculares de reconocimiento que permiten la formación de estructuras cristalinas.

Estos sistemas supramoleculares pueden ser diseñados a partir de unidades estructurales que presenten una conformación adecuada en el espacio capaz de formar interacciones intermoleculares con otras especies favoreciendo así la formación de especies propensas de cristalización.¹² Existen también algunos casos donde la inclusión de moléculas de disolvente en la red cristalina favorecen a la estabilidad del sistema. Un ejemplo se puede observar en el arreglo cristalino del tripticeno, donde moléculas de mesitileno¹³ se incluyen en la red cristalina por medio de interacciones supramoleculares, dando lugar a la formación de un solvato. (Figura 2)

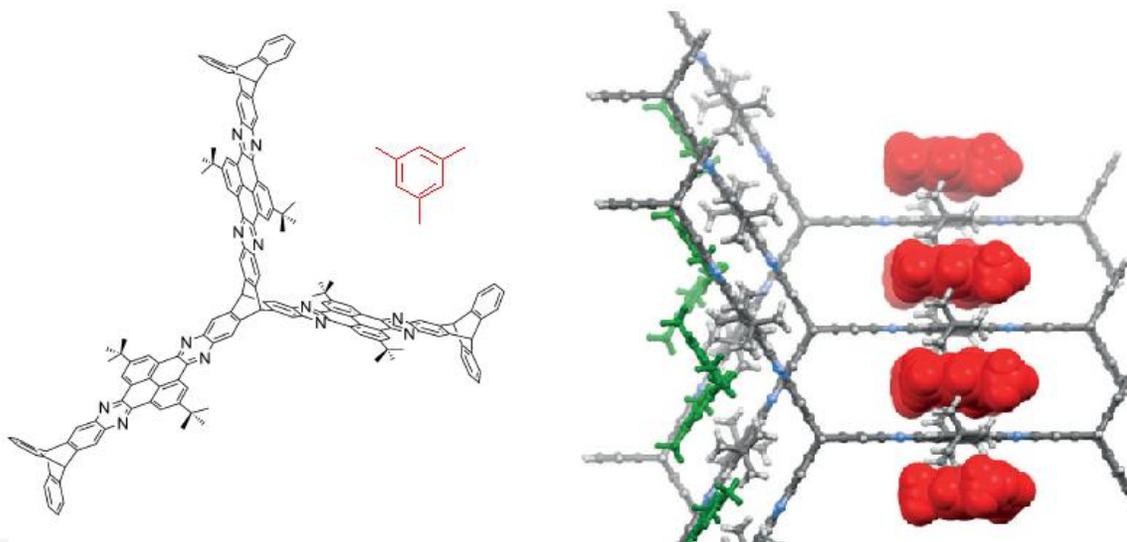


Figura 2. Inclusión de moléculas de mesitileno en la red cristalina del tripticeno

Interacciones supramoleculares

Como se mencionó anteriormente, las especies supramoleculares se mantienen unidas mediante una gran variedad de interacciones no covalentes. En términos generales, estas son de menor fuerza comparada con un enlace covalente alcanzando valores de enlace (entre 2-300 KJ mol⁻¹) mientras los enlaces covalentes se encuentran entre 150-450 KJ mol⁻¹. En la Tabla 1 se muestra las principales interacciones y fuerzas de enlace que presentan.¹⁴

Tabla 1. Resumen de las interacciones no covalentes y sus fuerzas de enlace

Interacción	Fuerza (KJ mol ⁻¹)
ión-ión	200-300
ión-Dipolo	50-200
Dipolo-Dipolo	5-50
Puente de hidrógeno	4-120
Catión π	5-80
π - π	0-50
Van der Waals	<5
Efecto hidrofóbico	Relacionada con la energía de interacción del disolvente.

Como se muestra en la Tabla 1, existen distintos tipos de interacciones supramoleculares, pero se resaltan dos en particular: interacciones tipo puente de hidrógeno e interacciones π - π . Se seleccionaron estas dos interacciones ya que son las más relevantes para el trabajo que se realizó y se describen a detalle a continuación.

Puente de hidrógeno

Este tipo de interacción ocurre entre dos especies moleculares, una capaz de donar un átomo de hidrógeno (D) y otra especie capaz de aceptar este átomo de hidrógeno (A). (Figura 3)

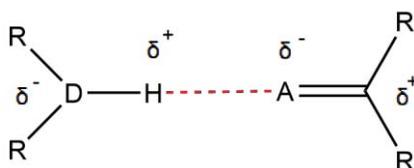


Figura 3. Interacción puente de hidrógeno entre un donador (D) y un aceptor (A)

Este tipo de interacción es considerada como electrostática, lo cual permite correlacionar la fuerza del enlace y su geometría, resultando en interacciones con fuerzas de enlace entre 4 y 120 KJ mol⁻¹. La variación en la fuerza de la interacción está relacionada con la basicidad del aceptor y la acidez del donador.

Por otra parte, se considera que los puentes de hidrógeno más fuertes son los que presentan una geometría lineal, donde el átomo de hidrógeno se encuentra entre las especies donadora y aceptora. Esta interacción puede adoptar distintas geometrías que se ilustran en la Figura 4

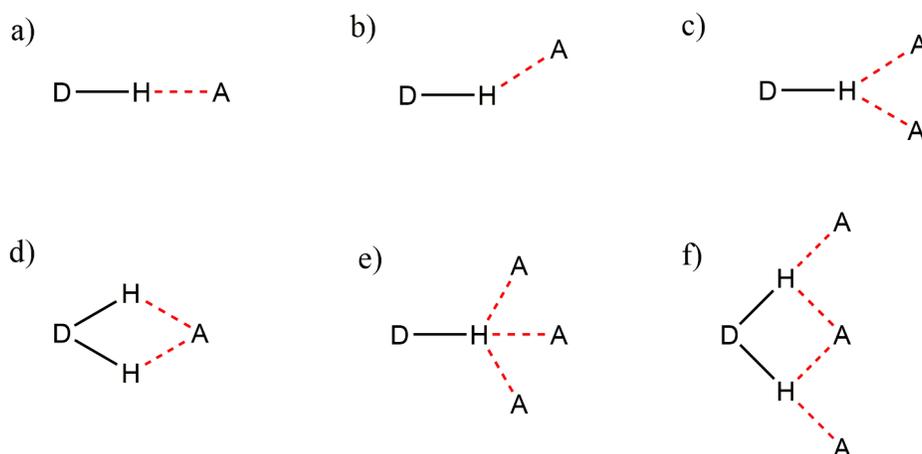


Figura 4. Geometrías del puente de hidrógeno a) lineal, b) doblada, c) donador bifurcado, d)aceptor bifurcado, e) trifurcado, f) triple centro bifurcado.

Anteriormente, solo eran considerados como puente de hidrógeno aquellos formados por $\text{N-H}\cdots\text{O-H}\cdots\text{O}$ y $\text{F-H}\cdots\text{F}$. Actualmente su definición se ha extendido a los sistemas $\text{C-H}\cdots\text{O}$ y $\text{C-H}\cdots\pi$.⁹ En la Tabla 2 se muestra la energía calculada para distintos dímeros unidos por puente de hidrógeno.¹⁵

Tabla 2. Energías calculadas para puentes de hidrógeno en algunos dímeros en fase gas.

Dimero	Energía Kcal mol ⁻¹
$[\text{F-H-F}]^-$	39
$[\text{H}_2\text{O-H-OH}_2]^+$	33
$[\text{H}_3\text{N-H-NH}_3]^+$	24
$[\text{HO-H-OH}]^-$	23
$\text{NH}_4^+\cdots\text{OH}_2$	19
$\text{NH}_4^+\cdots\text{Bz}$	17
$\text{HOH}\cdots\text{Cl}^-$	13.5
$\text{O=C-OH}\cdots\text{O=C-OH}$	7.4
$\text{HOH}\cdots\text{OH}_2$	4.7 ;5.0
$\text{N}\equiv\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$	3.8
$\text{HOH}\cdots\text{Bz}$	3.2
$\text{F}_3\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$	3.1
$\text{Me-OH}\cdots\text{Bz}$	2.8
$\text{F}_2\text{HC-H}\cdots\text{OH}_2$	2.1; 2.5
$\text{NH}_3\cdots\text{Bz}$	2.2
$\text{HC}\equiv\text{CH}\cdots\text{OH}_2$	2.2
$\text{CH}_4\cdots\text{Bz}$	1.4
$\text{FH}_2\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$	1.3
$\text{HC}\equiv\text{CH}\cdots\text{C}\equiv\text{CH}^-$	1.2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\cdots\text{OH}_2$	1.0
$\text{CH}_4\cdots\text{OH}_2$	0.3; 0.5; 0.6; 0.8
$\text{C}=\text{CH}_2\cdots\text{C}=\text{C}$	0.5
$\text{CH}_4\cdots\text{F-CH}_3$	0.2

Interacción π - π

Este tipo de interacción se establece entre anillos aromáticos, esencialmente entre sistemas π conjugados y es de gran importancia en distintas áreas, como ejemplo se puede mencionar las interacciones π observadas en algunos procesos biológicos como el apilamiento de proteínas y la estructura del ADN.¹⁶ Las interacciones π - π presentan tres tipos de conformaciones como se muestra en la Figura 5.

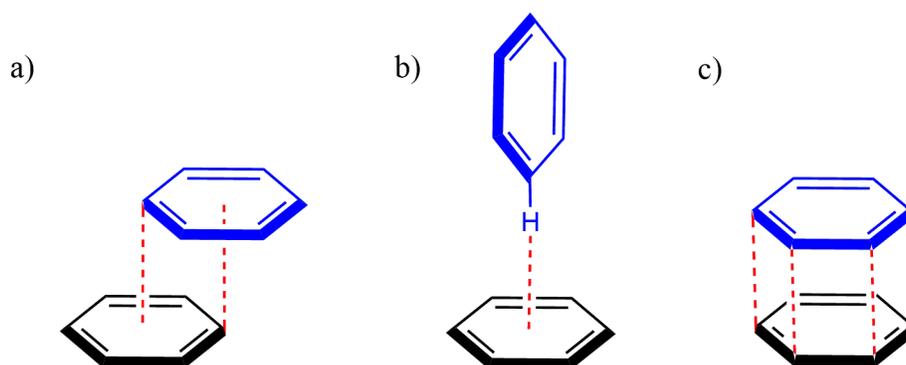


Figura 5. Conformaciones para la interacción tipo π - π : a) cara-cara desplazada, b) cara-borde y c) cara-cara.

Este tipo de interacción se puede llevar a cabo debido a que los compuestos aromáticos poseen una ligera polarización en los enlaces C-H resultando en una ligera carga negativa en el enlace conjugado en relación con la ligera carga positiva de los hidrógenos del borde de la molécula, lo cual puede introducir dipolos moleculares, en los cuales se considera como negativa a la nube de electrones π del sistema conjugado, mientras que la contraparte positiva es la estructura σ de una molécula vecina. En consecuencia, se ha encontrado que las interacciones de tipo π - π presentan principalmente dos conformaciones, la primera es cuando las dos unidades se encuentran desplazadas haciendo que la interacción se lleva a cabo entre el centro de la cara de una de ellas con la periferia de la otra (cara-cara desplazada), y la segunda, conocida como conformación de T o cara-borde consiste, en la interacción entre el centro de una

de ellas con el borde de la otra, adquiriendo una conformación con forma de T. Existe un tercer arreglo para este tipo de interacciones, que ocurre cuando dos sistemas π se apilan de manera exacta cara-cara; sin embargo, se considera poco favorable entre anillos aromáticos idénticos ya que resulta en una superposición del sistema π lo cual resulta en interacciones repulsivas.¹⁷

Estas interacciones π individuales son débiles, de tal forma que la interacción relativa a un par de moléculas de benceno tiene una fuerza de 2.2 kJ/mol. Los sistemas heteroaromáticos (O, N y S incorporados en la estructura) son más propensos a presentar estas interacciones, debido a que se observa un incremento en la deslocalización de electrones en el sistema y se favorecen las conformaciones desplazadas; de igual forma, las cargas netas presentes en estos sistemas influyen en su geometría y energía.⁹ (Figura 6)

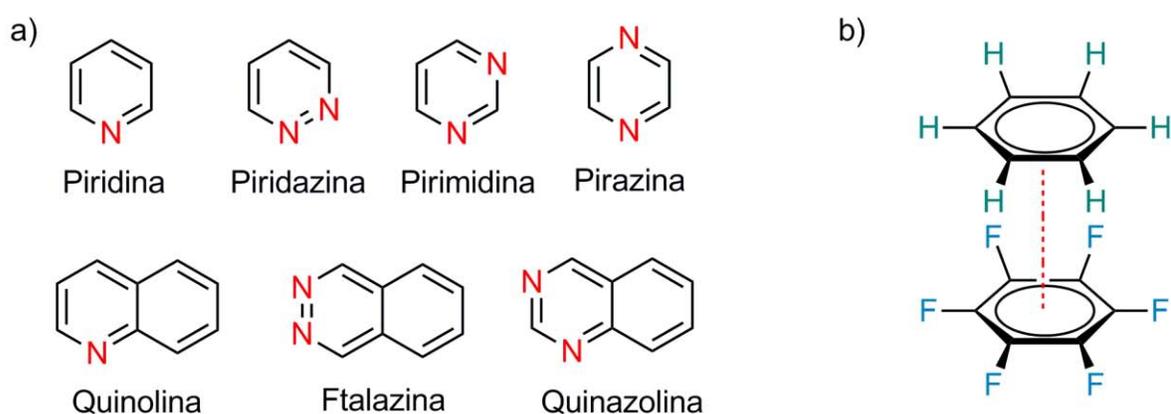


Figura 6. a) Hetarenos de nitrógeno propensos a formar interacciones π - π . b) Interacción cara-cara con haloaromáticos.

Abrazo de tritilo

A lo largo de los años, distintos grupos de investigación han desarrollado nuevos sistemas supramoleculares con nuevas propiedades en el estado sólido. El reto para diseñar estos sistemas radica en encontrar estructuras adecuadas que sean propensas a cristalizar. Con esa premisa en mente, se pueden aplicar los principios de Química Supramolecular previamente mencionados para obtener dichos compuestos. Un ejemplo específico para poder observar las interacciones supramoleculares π de tipo cara-borde se puede observar en los compuestos donde se lleva a cabo un reconocimiento molecular conocido como abrazo de tritilo,¹⁸ cuyo fin principal es la formación de un marco que se mantenga rígido en la red cristalina, además de generar un poco de volumen libre, con el fin de facilitar la rotación de algún fragmento móvil al interior de la molécula en el estado sólido.

La estructura que presenta el grupo tritilo (trifenilmetilo), está constituido por tres anillos aromáticos unidos a un carbono cuaternario sp^3 , donde la proximidad de los anillos entre sí obliga a que los mismos se encuentren con una geometría torsionada similar a la propela del motor de un bote como se indica en la Figura 7.

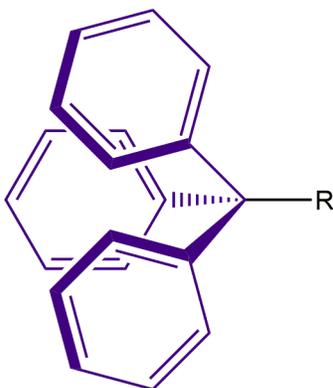


Figura 7. Estructura del grupo tritilo donde R= alquilo, arilo, OH, P=O, X

La arquitectura del grupo tritilo provee un diseño adecuado que permite que dos moléculas vecinas que presenten este grupo interactúen como si fueran piezas de un rompecabezas. (Figura 8). Como se puede apreciar en la figura 8, el abrazo de tritilo se presenta en el estado sólido al formarse interacciones supramoleculares atractivas. La flecha color azul indica la interacción que existe entre el borde de los anillos aromáticos de color azul con el centro de los anillos aromáticos en color morado de la molécula con la que se está formando la interacción. Por otra parte, la flecha en color morado indica la interacción entre el borde de los anillos aromáticos en color morado con el centro de los anillos aromáticos en color azul. Formando así una estructura robusta que puede favorecer la formación de cristales,¹⁹ como se muestra en la Figura 9.

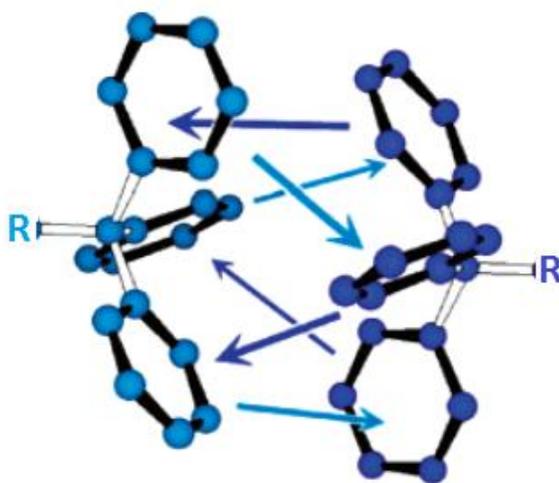


Figura 8. Interacción abrazo de tritilo

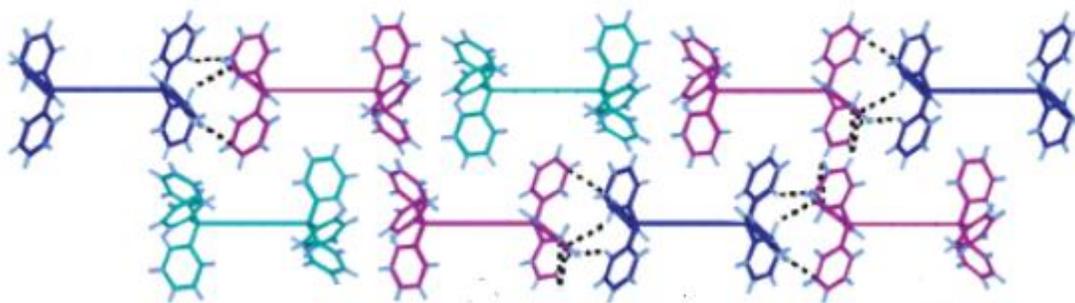


Figura 9. Interacción de abrazo de tritilo en una red cristalina entre dos moléculas, las interacciones se representan en líneas punteadas

Fluorescencia

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual ciertas moléculas son capaces de absorber radiación electromagnética y posteriormente las especies excitadas se relajan al estado basal, liberando su exceso de energía en forma de fotones de una longitud de onda distinta a la absorbida. Este fenómeno puede ser fácilmente ilustrado mediante el diagrama de Jablonsky.²⁰ (Figura 10)

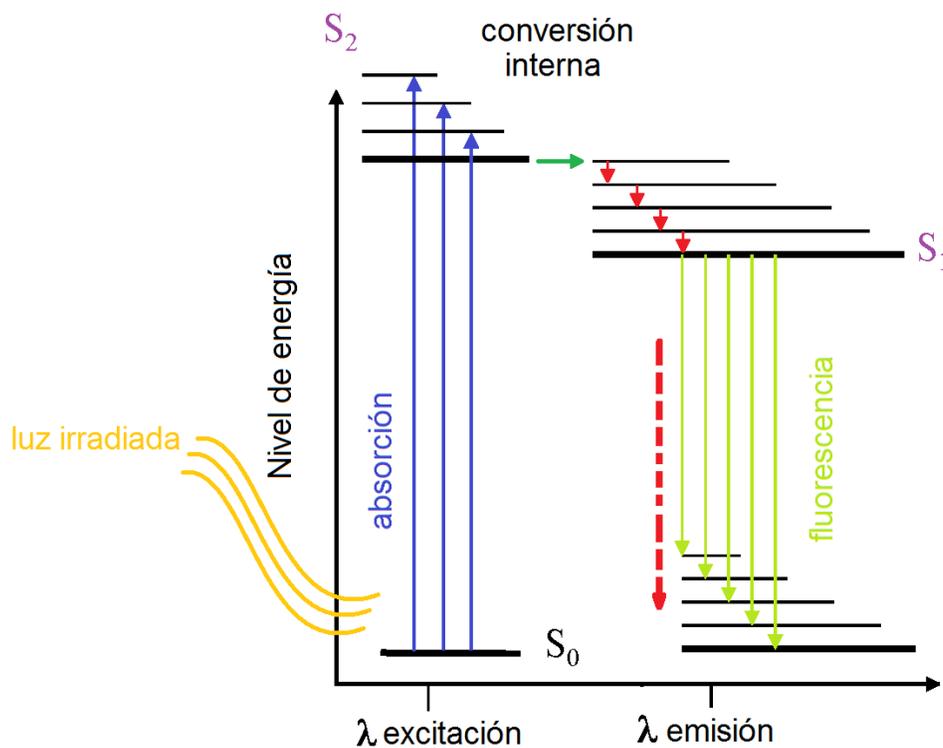


Figura 10. Diagrama de Jablonsky

En el diagrama se puede observar que al irradiar una especie o sustancia química con determinada longitud de onda (λ de excitación), se pueden promover electrones de un estado basal S_0 a un estado singulete excitado S_1 mediante la absorción de energía. La especie excitada regresa a su estado basal emitiendo el exceso de energía en forma de luz de una menor longitud de onda que la de excitación (λ de emisión). El resto de energía se disipa mediante procesos no radiativos, como procesos de conversión interna.

Extinción Causada por Agregación (ACQ)

En la actualidad, ciertos sistemas capaces de emitir fluorescencia han llamado la atención de diversos grupos de investigación debido a los procesos moleculares que involucran la activación de dicha emisión. Existen ciertas moléculas que al encontrarse en disolución son altamente fluorescentes, pero al formar agregados esta emisión se ve dramáticamente disminuida hasta el punto de extinguirla. Este fenómeno se conoce como ACQ por sus siglas en inglés (Aggregation Caused-Quenching).²¹ Existen varios ejemplos de moléculas planas que presentan el fenómeno de ACQ uno de ellos lo podemos observar en la Figura 11.

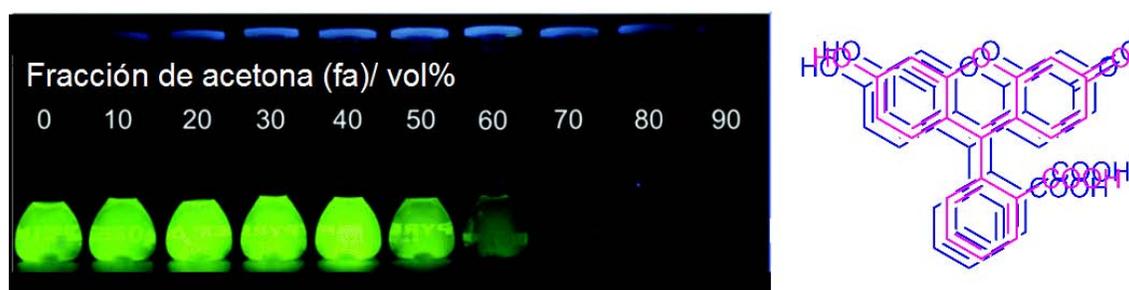


Figura 11. Perdida de fluorescencia a causa de ACQ para la fluoresceína

En el experimento ilustrado en la Figura 11, se puede observar una disolución de fluoresceína altamente fluorescente a la cual se aumenta la fracción volumen de agua, obligando a la fluoresceína a formar agregados en los cuales se ve extinguida su emisión de fluorescencia debido a que las moléculas se apilan de manera cofacial formando excímeros. A este tipo de agregados se les conoce como agregados tipo π . Además de este tipo de agregación, la consecuencia del tamaño de partícula, imperfecciones en los sistemas cristalinos y la relajación causada por los efectos de transferencia de carga intermoleculares por torsión (TICT),²² contribuyen a la desactivación de los estados excitados lo que modifica las propiedades de absorción y emisión de este tipo de moléculas.

Emisión Inducida por Agregación y Restricción de la Rotación Intramolecular

De manera contraria al fenómeno de ACQ, existen ciertas sustancias que al encontrarse en disolución no presentan fluorescencia, pero cuando estas moléculas forman agregados son capaces de emitir de manera intensa. Este fenómeno es conocido como AIE por sus siglas en inglés (Aggregation-Induced Emission).²³

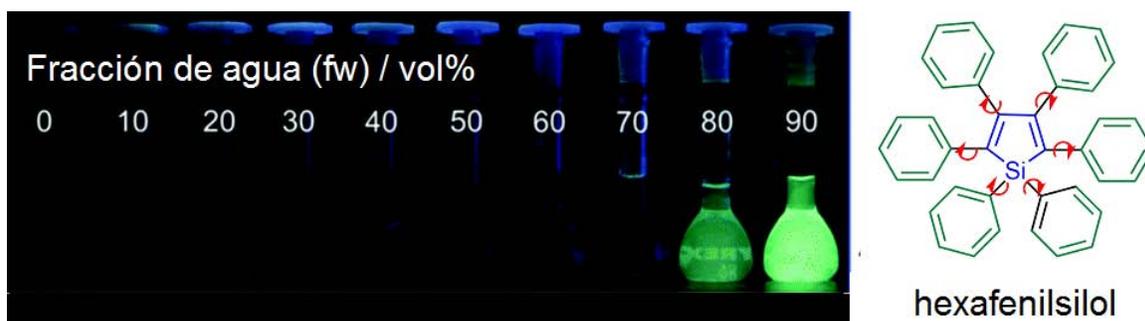


Figura 12. Emisión Inducida por Agregación para el hexafenilsilol

Como se puede observar en la Figura 12, a una disolución de hexafenilsilol en THF se va aumentando la fracción de agua, obligando al hexafenilsilol a formar agregados los cuales evitan el apilamiento tipo π debido a la estructura torsionada que presenta, alejada de la planaridad, la consecuencia de esto se ve reflejada en una alta emisión de fluorescencia.

Muchos grupos de investigación se han dedicado a explicar la razón por la cual ocurre este peculiar comportamiento de las moléculas que presentan el fenómeno de AIE, la explicación más aceptada es la conocida como restricción de la rotación intramolecular (RRI).²⁴ Para ejemplificar este proceso, se tomó como modelo la molécula de tetrafeniletileno (TFE) como se observa en la Figura 13.

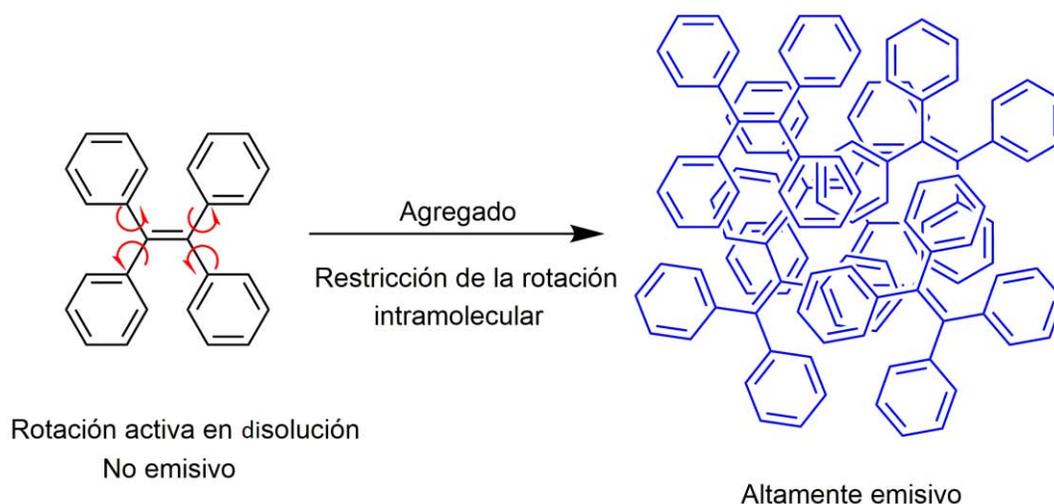


Figura 13. Restricción de la rotación intramolecular del tetrafeniletileno.

Como se puede observar, los anillos aromáticos del TFE al encontrarse en disolución presentan rotación activa, debido al enlace que los une con la parte olefinica central; esto permite que cualquier exceso de energía que sea suministrado a la molécula de TFE en solución pueda ser liberado en forma de movimiento como un sistema de relajación no radiativo. Sin embargo, la formación de agregados impide que el movimiento que presentaban los anillos en disolución se vea impedido y en consecuencia el exceso de energía solo puede ser liberada mediante un proceso emisivo, activando así el proceso de AIE.

Existen distintos sistemas ampliamente conocidos de moléculas que presentan el fenómeno de AIE, los cuales se adecuan al mecanismo de RRI. A continuación se hará mención de algunas de ellas y sus características. (Figura 14)

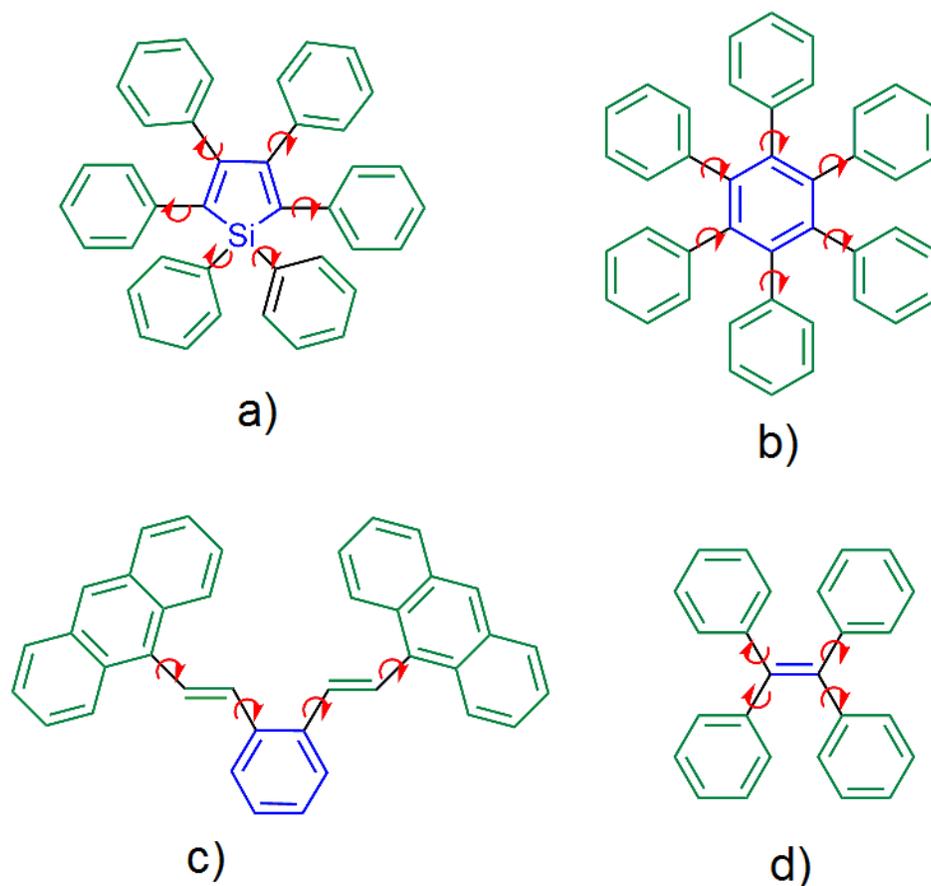


Figura 14. Moléculas donde se presenta el fenómeno de AIE, a) hexafenilsilol, b) hexafenil benceno, c) 1,2-bis[2-(9-antracen)vinil]benceno, d) tetrafeniletileno

Como se puede observar en la Figura 14, se presentan cuatro compuestos que presentan ciertas características que promueven el fenómeno de AIE. Como primera característica, se puede notar que todas las estructuras presentan sistemas aromáticos altamente conjugados, lo cual como es bien conocido ayuda a incrementar la emisión de fluorescencia.

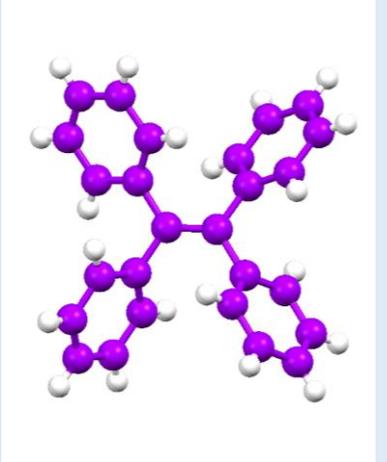
Como segunda particularidad, estos compuestos presentan enlaces que permiten la libre rotación entre un centro que sirve como estator y los sustituyentes que funcionan como partes móviles; por ejemplo, en el compuesto a) hexafenilsilol²⁵ el centro fijo corresponde al heterociclo. Un tercer punto a tomar en cuenta es que todos estos compuestos presentan una estructura radial, por ejemplo, el compuesto b) hexafenil benceno²⁶ crece a partir del anillo aromático central. Finalmente, todos estos compuestos se alejan de la planaridad, debido al volumen y las interacciones estéricas de los sustituyentes móviles a la periferia, promoviendo así la formación de agregados que eviten el apilamiento tipo π debido al mecanismo de RIR. Por ejemplo, en el compuesto c) 1,2-bis[2-(9-antraceno)vinil]benceno²⁷ los sustituyentes móviles están constituidos por unidades de antraceno, las cuales ocupan un gran volumen impidiendo así el apilamiento π .

De los compuestos anteriormente mencionados en el presente trabajo se ha seleccionado la molécula de d) TFE como punto de partida para la elaboración de sistemas altamente conjugados que presenten el fenómeno de AIE²⁸ y en las siguientes secciones se describen en detalle sus características.

Tetrafeniletileno (TFE)

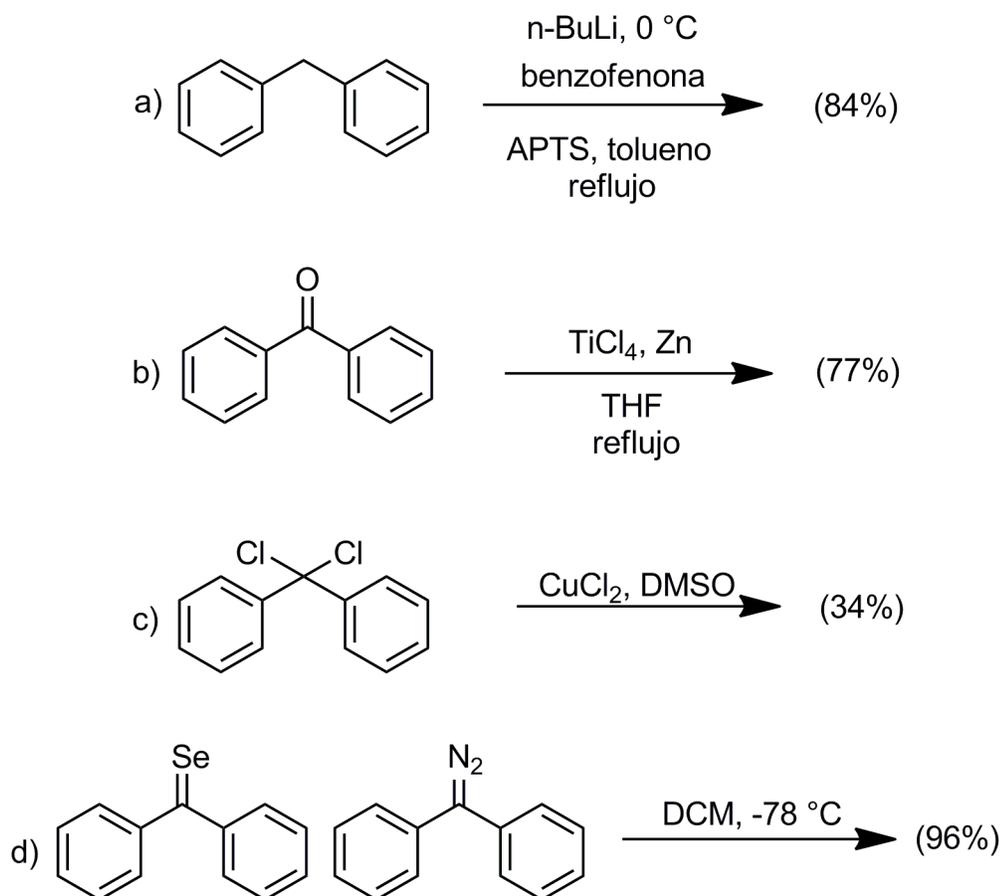
Se seleccionó la molécula de TFE como base para la realización de este proyecto debido a sus propiedades entre las que resaltan: es un sistema altamente conjugado, presenta una estructura radial, sus anillos aromáticos se encuentran torcidos en forma de propela,²⁸ forma agregados evitando el apilamiento π , por lo que posee propiedades adecuadas para exhibir el fenómeno de AIE, esto se puede observar en su estructura de rayos X,²⁹ se puede obtener a partir de distintas rutas de síntesis haciéndolo altamente accesible. (Tabla 3)

Tabla 3. Propiedades TFE

Nombre	1,1',2,2'-tetrafeniletileno
Formula mínima	C ₂₆ H ₂₀
Peso molecular (g/mol)	332.44
Punto de fusión (°C)	222-224
Estructura cristalina de tetrafeniletileno	

Como se mencionó anteriormente, una de las ventajas que presenta el TFE es que se han reportado distintas rutas de síntesis para su obtención, facilitando así el acceso a esta molécula dependiendo de la disponibilidad de reactivos en cada laboratorio. Algunas rutas de síntesis para obtener TFE^{30,40,31,32} se muestran en el Esquema 1.

Esquema 1. Distintas rutas de síntesis para la obtención de TFE



De las rutas de síntesis mostradas, se decidió usar la reacción b), acoplamiento de McMurry debido a la disponibilidad de reactivos, además de que estos son relativamente más económicos.

Aplicaciones de la molécula de TFE

Gracias a las propiedades estructurales y a su comportamiento como compuesto que presenta AIE, la utilización del TFE como columna vertebral en la construcción de sistemas supramoleculares ha sido muy popular, generando una gran variedad de aplicaciones para este compuesto, a continuación se mencionaran algunas de estas aplicaciones.

El TFE ha sido adaptado a la estructura supramolecular conocida como rotaxano como una molécula capaz de transportar un macrociclo. La introducción de TFE aporta características de AIE, lo cual es de gran ayuda para poder monitorear la posición del macrociclo entre la posición amonio y la posición amida, ya que cada cambio de posición está acompañado por el cambio fotofísico del compuesto. Este cambio en la fluorescencia del compuesto se atribuye a la cercanía entre el macrociclo y el TFE dentro del sistema.³³ (Figura 15)

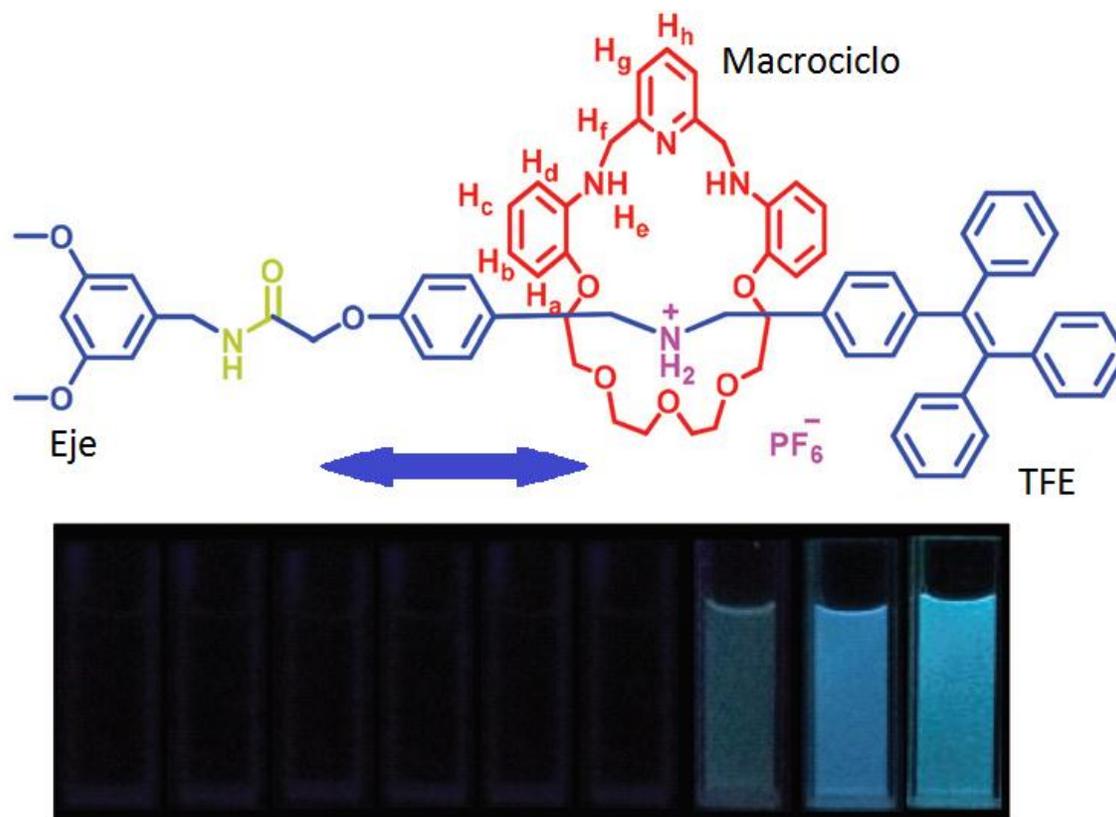


Figura 15. Emisión de fluorescencia del compuesto acarreador de macrociclo.

El TFE ha sido utilizado para construir un sistema de administración inteligente de fármacos, el cual es capaz de formar micelas poliméricas auto ensambladas que propician la activación del fenómeno AIE mientras se encuentra en una solución acuosa. Este polímero ha mostrado una excelente fluorescencia y biocompatibilidad, lo cual permite que además sea utilizado para potenciales aplicaciones como biomarcador.³⁴

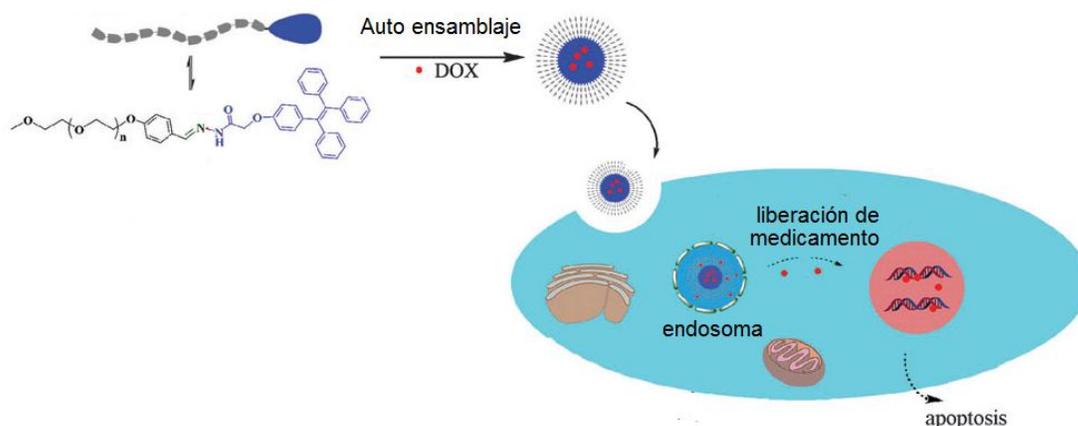


Figura 17. Representación esquemática de liberación de la estructura micelar y posterior liberación de medicamento

La construcción de nanosondas luminiscentes, biocompatibles y capaces de dispersarse en soluciones acuosas ha sido objeto de gran interés para distintos grupos de investigación. Con esta premisa en mente se reportó la síntesis de una nanosonda con propiedades AIE basada en TFE. Las nanosondas sintetizadas mostraron una alta capacidad de dispersión en medios acuosos, lo cual les permite exhibir su comportamiento AIE, además de una buena biocompatibilidad y una eficiente internalización celular.³⁵

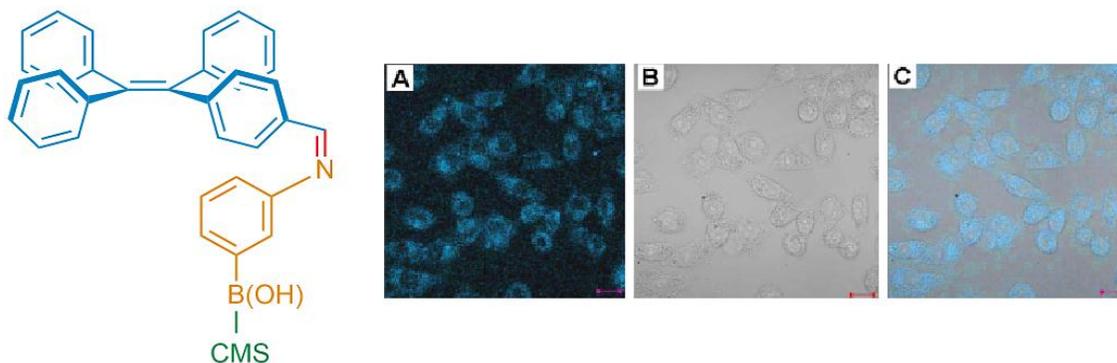
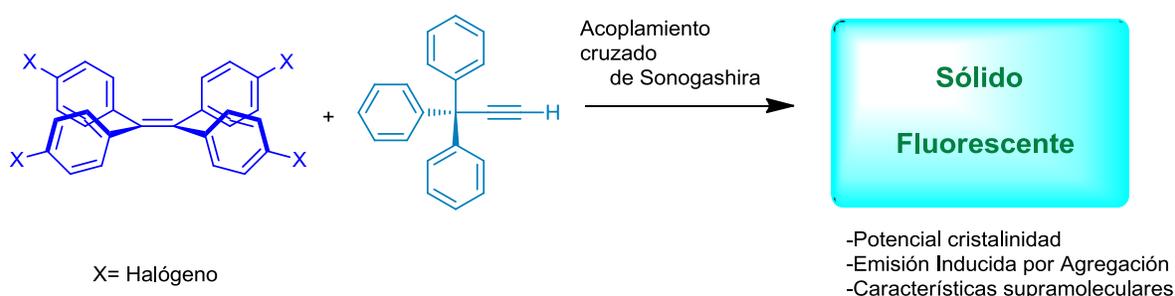


Figura 16. Emisión de fluorescencia de células marcadas con nanosonda de TFE

Este resumen de las propiedades que aporta el TFE como estructura central en la construcción de sistemas supramoleculares nos ayuda a observar que aún se puede estudiar más acerca del tema con las modificaciones sintéticas adecuadas, motivo que sustenta la decisión de trabajar sobre este compuesto.

Considerando las interacciones supramoleculares descritas para el abrazo de tritilo y la constitución del TFE y sus propiedades de AIE, se planteó la posibilidad de llevar a cabo la síntesis de una molécula que contenga ambas estructuras y que a su vez puedan aprovecharse las distintas propiedades inherentes a cada fragmento de construcción. (Esquema 2)

Esquema 2. Representación general de la construcción de los derivados de TFE sustituidos con el grupo tritilo



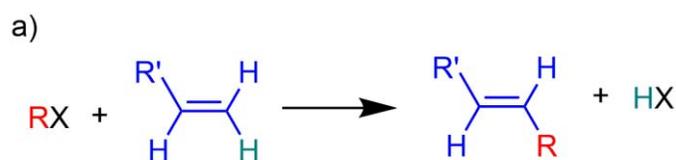
Permitiendo así el diseño y síntesis de un sólido fluorescente a partir de interacciones supramoleculares deseadas, que sea propenso a la formación de cristales, gracias a los fragmentos de construcción seleccionados, además de facilitar el fenómeno de AIE presente en el tetrafeniletileno.

Acoplamiento cruzado de Sonogashira

En química orgánica existen distintas estrategias de síntesis utilizados para llevar a cabo acoplamientos cruzados carbono-carbono catalizadas con paladio. El principio del acoplamiento cruzado catalizado por paladio es que dos moléculas son unidas al paladio a través de la formación de enlaces carbono-metal. En el siguiente paso, estos átomos de carbono se unen entre sí y permiten la formación de un nuevo enlace carbono-carbono.

Entre los acoplamientos más destacables se encuentran el acoplamiento cruzado de Heck, Negishi, Suzuki y Sonogashira, todos catalizados por paladio, capaces de formar nuevos enlaces carbono-carbono. A continuación se muestra un resumen general de estos acoplamientos.³⁶

Esquema 3. Esquema general de síntesis de a) reacción de Heck;
b) reacción de Negishi; c) Reacción de Suzuki



R= arilo, vinilo, alquilo; X= haluro, triflato, etc.



R= arilo, alquenilo, alquinilo o acilo;

R'= arilo, heteroarilo o alilo;

X= haluro o triflato

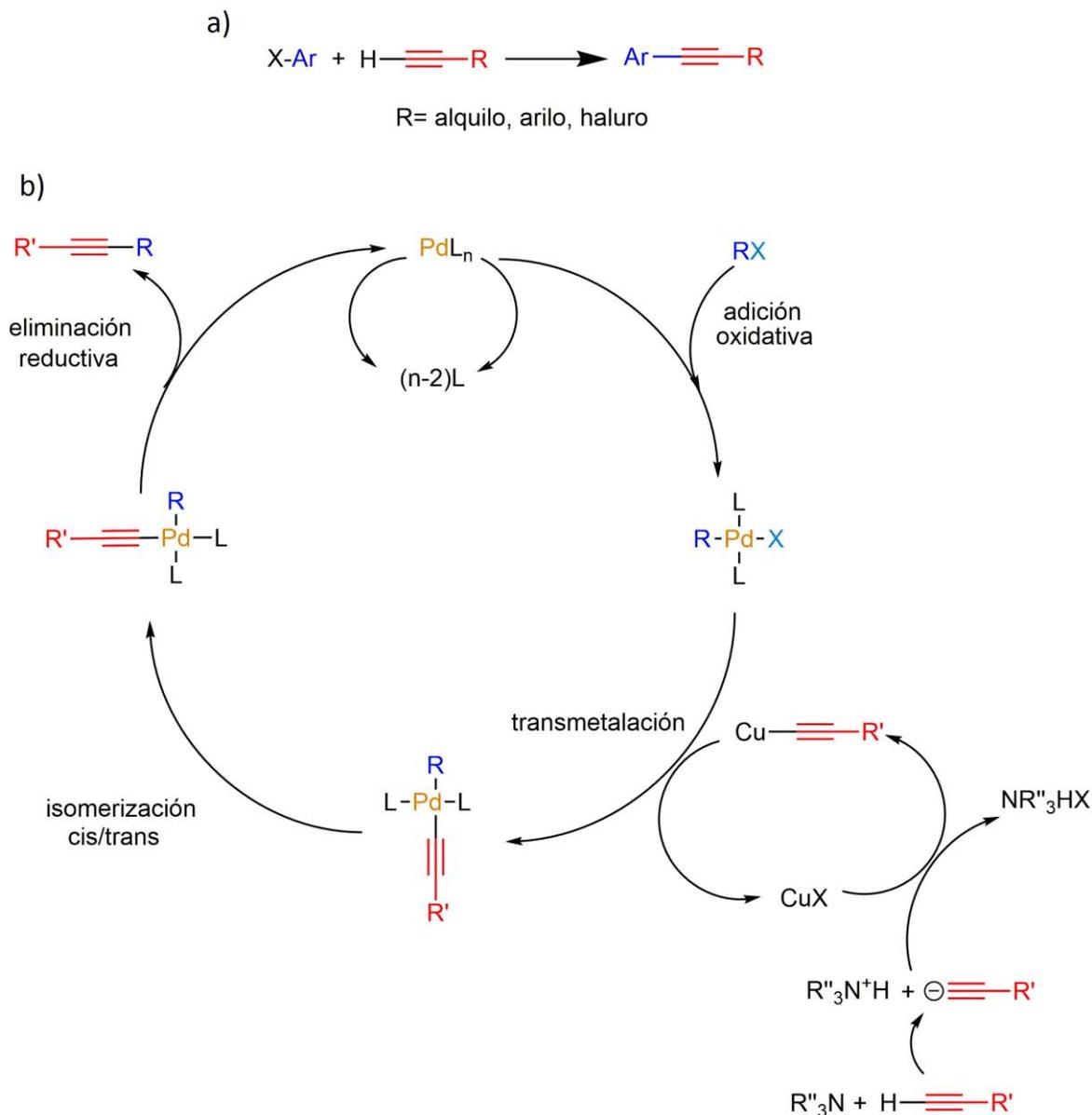


R y R'= arilo, vinilo, alquilo; Y= OH, OR

X= haluro

Para este trabajo, en particular, se utilizó el acoplamiento cruzado de Sonogashira³⁷ como herramienta central para la construcción de sistemas altamente conjugados basados en TFE y grupos tritilo. Contemplando que es el eje alrededor del cual se obtendrán dichos compuestos, es conveniente conocer el mecanismo por el cual procede este acoplamiento. (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.)

Esquema 4. a) Esquema general de síntesis reacción de Sonogashira b) Ciclo catalítico de una reacción de acoplamiento catalizada por Pd



La reacción comienza con una adición oxidativa de un haluro orgánico con el catalizador de paladio. Posteriormente, el segundo fragmento en presencia de una base y un cocatalizador de cobre da lugar a la formación de un acetiluro de cobre, el cual sufre una transmetalación, lo que sitúa a ambos candidatos del acoplamiento sobre el mismo centro metálico. El paso final es una eliminación reductiva de los dos fragmentos de acoplamiento para regenerar el catalizador y obtener el producto orgánico deseado.³⁸

Es importante mencionar la reactividad relativa de la etapa de adición oxidativa se ha reportado que decrece en el orden $I > OTf > Br >> Cl$; es decir, cuanto más fuerte sea el enlace carbono-halógeno más difícil será esta etapa. Las razones que explicarían la diferente reactividad guardarían relación con la mayor electronegatividad del carbono con hibridación sp^2 y con la fuerza de enlace entre $C\ sp^2-X$.³⁹

Tabla 4. Longitud de enlace C-X

Hibridación sp^2		
Enlace	Longitud (Å)	No hay acoplamiento
C-F	1.8817	
C-Cl	1.8843	
C-Br	1.8898	
C-I	1.8995	

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

El diseño y síntesis de compuestos basados en el grupo tetrafeniletieno sustituidos con grupos tritilo en la periferia, generará nuevas estructuras radiales, altamente conjugadas que serán propensas a la cristalización evitando el apilamiento π , promoviendo así la emisión inducida por agregación (AIE).

Objetivo general

Sintetizar dos compuestos basados en tetrafeniletileno sustituidos con grupos tritilo para estudiar y comparar sus propiedades de emisión en el estado sólido.

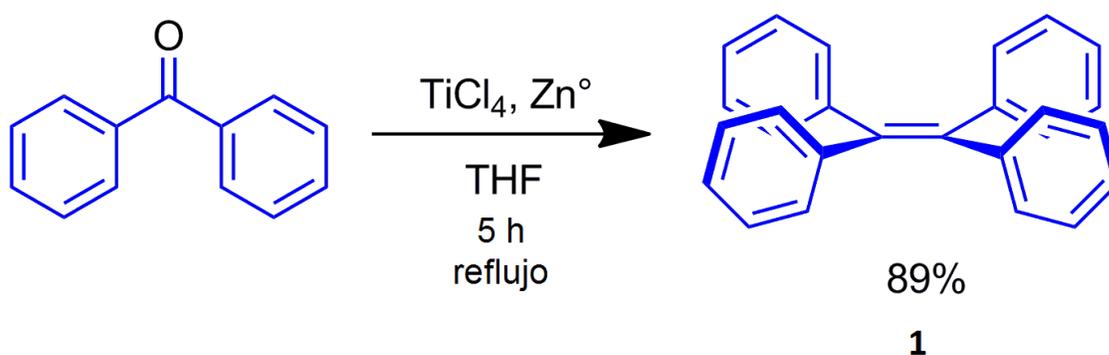
Objetivos particulares

1. Preparar el tetrafeniletileno que servirá como núcleo de los compuestos a obtener mediante la reacción de McMurry.
2. Sintetizar fragmentos con el grupo tritilo que puedan emplearse como sustituyentes.
3. Realizar el acoplamiento entre el núcleo de tetrafeniletileno y los derivados tritilo, con el fin de incrementar la conjugación del sistema.
4. Caracterizar espectroscópicamente los intermediarios y productos finales obtenidos.
5. Explorar distintas condiciones de cristalización para obtener cristales adecuados para difracción de rayos X de los compuestos seleccionados.
6. Realizar estudios de fluorescencia de los compuestos seleccionados.

Resultados y discusión.

Como punto de partida se realizó la síntesis del TFE, con el fin de tener un núcleo que presente una estructura radial, altamente conjugada y que presente el fenómeno de AIE, esta síntesis se llevó a cabo por medio de la reacción de McMurry (Esquema 5), que permite el acoplamiento entre dos moléculas de benzofenona, mediante la formación de un enlace doble carbono-carbono. La reacción se llevó a cabo de acuerdo a un procedimiento reportado en la literatura.⁴⁰

Esquema 5. Síntesis de tetrafeniletileno (TFE)



El TFE se obtuvo en buenos rendimientos y fue caracterizado utilizando técnicas espectroscópicas. El espectro de RMN-¹H en disolución mostró solo señales para átomos de hidrógeno en la región de los aromáticos entre 7.20 y 7.00 ppm. En el espectro de RMN-¹³C se pudo observar la presencia de cinco señales que coinciden con la simetría que presenta el compuesto. Los espectros de IR-FT y EMAR $m/z = 333.1632$ complementan la caracterización completa del compuesto.

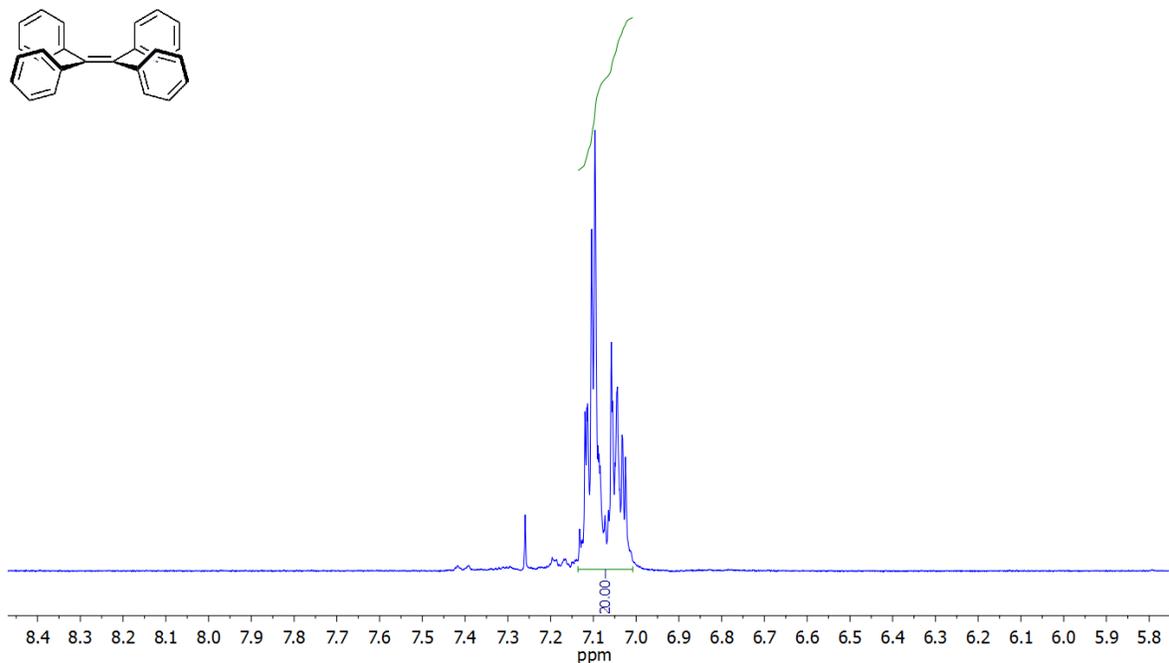


Figura 18. Espectro de RMN- ^1H de tetrafeniletieno [300 MHz, CDCl_3]

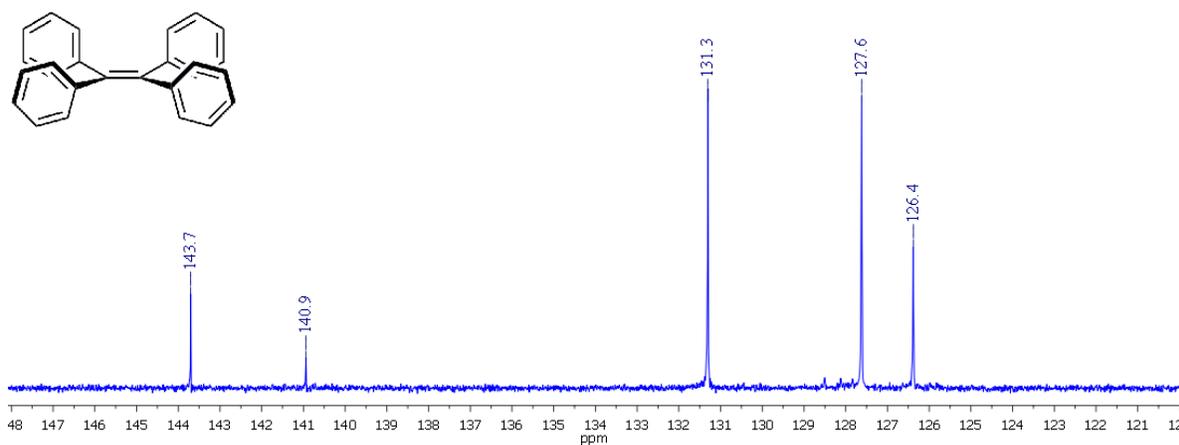


Figura 19. Espectro de RMN- ^{13}C de tetrafeniletieno [75 MHz, CDCl_3]

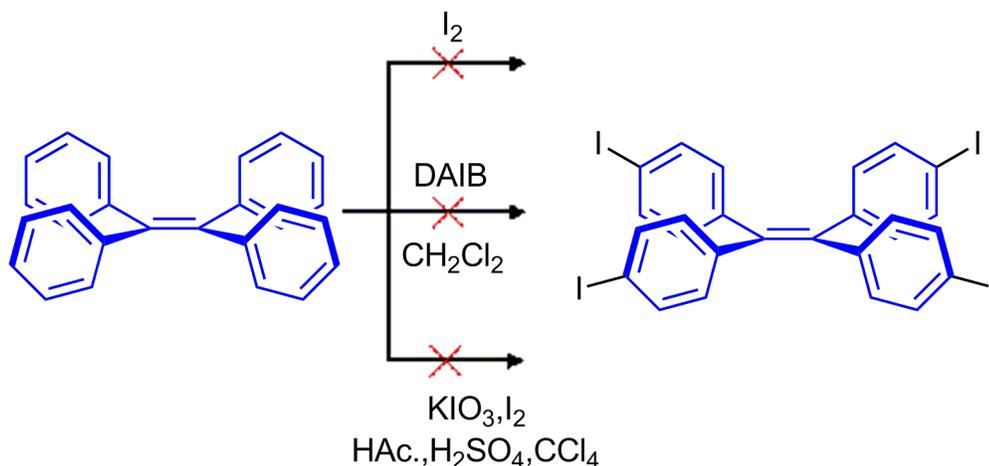
El TFE sintetizado no presenta emisión de fluorescencia mientras se encuentra en disolución, mientras que en el estado sólido sí la presenta al ser irradiado con luz UV de onda larga (365 nm), lo que confirma rápidamente sus propiedades AIE.



Figura 20. Emisión de fluorescencia de tetrafeniletieno en el estado sólido

Posteriormente, se requería elongar el sistema conjugado del TFE con el fin de poder observar posibles variaciones de emisión que pudiera presentar. Por este motivo, se optó por yodar el TFE en la posición *para* al alqueno (Esquema 6) con el fin de aportar un halógeno unido a un carbono sp^2 que permitiera posteriormente llevar a cabo un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira.

Esquema 6. Intentos de síntesis de TFE-I

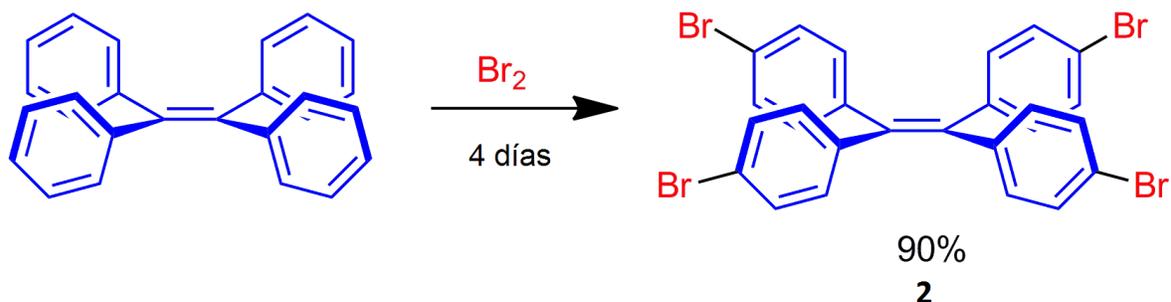


Se intentó llevar a cabo la yodación del TFE debido a que se conoce que los acoplamientos en los que el yodo se encuentra involucrado ocurren a temperatura ambiente con buenos rendimientos, como se describió en los antecedentes.

Primero se intentó la yodación del TFE por medio de una reacción vapor-sólido entre vapores de yodo sobre TFE sólido, pero la reacción no procedió. A continuación se intentó una reacción utilizando DAIB como especie donadora de átomos de yodo utilizando DCM como disolvente, pero la reacción no se llevó a cabo. Se optó como tercera opción, el uso de KIO_3 y I_2 resublimado, pero de nuevo la reacción no procedió. En las tres ocasiones se monitoreó el avance de reacción mediante CCF para observar la transformación de la materia prima, pero esta no se llevó a cabo.

Debido a que la reacción de yodación del TFE no procedió, se optó por sustituir el yodo por bromo. Para llevar a cabo la bromación del TFE se llevó a cabo una reacción vapor-sólido entre vapores de Br_2 y el TFE en estado sólido (Esquema 7).⁴¹

Esquema 7. Síntesis de TFE-Br



La reacción se dejó proceder durante cuatro días con el fin de asegurar la máxima bromación de la materia prima. Posteriormente, se realizó la purificación del compuesto. La reacción procede con buenos rendimientos (90%). La caracterización se llevó a cabo usando técnicas espectroscópicas. En el espectro de RMN-¹H se puede observar un patrón característico para anillos aromáticos disustituados en posición *para* generando un sistema de espín AA'-XX' en 7.27-7.20 ppm (8H) y 6.87-6.78 ppm (8H). El espectro de RMN-¹³C presenta 5 señales haciendo énfasis en la señal de 121.3 ppm correspondiente al carbono base de bromo. Los espectros de IR-FT y EMAR $m/z = 648.8000$ complementaron la caracterización del compuesto.

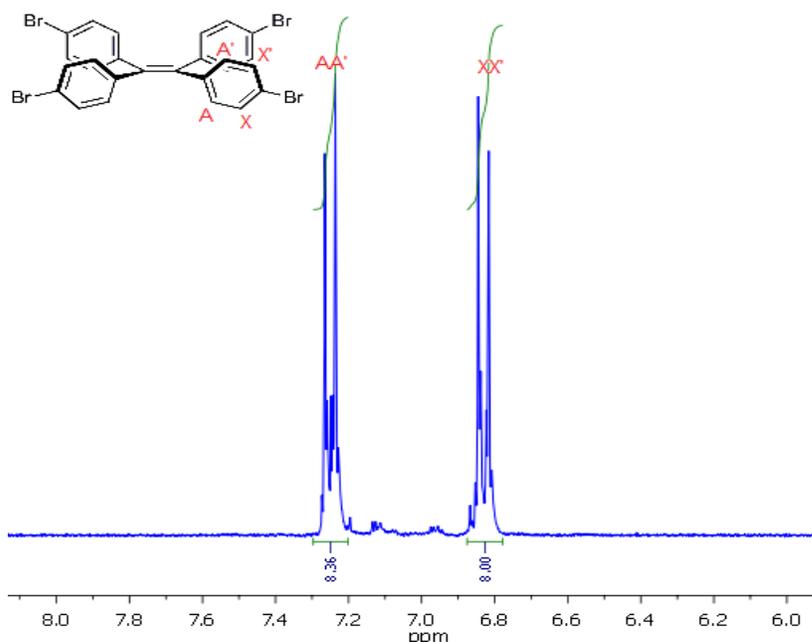


Figura 21. Espectro de RMN-¹H de TFE-Br [300 MHz, CDCl_3]

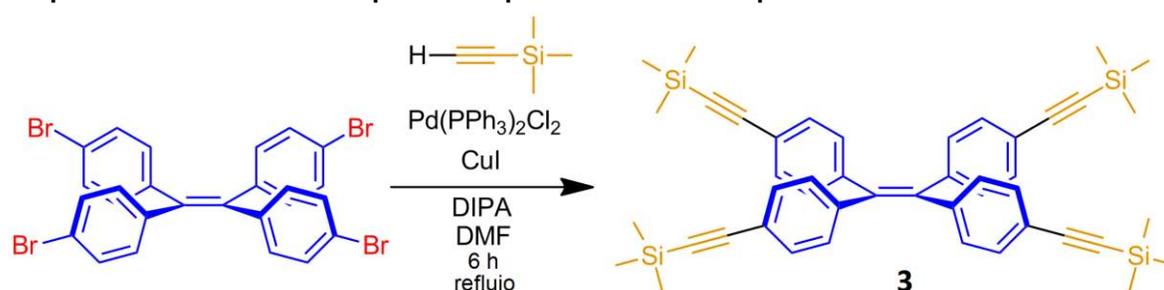
El compuesto TFE-Br (**2**) no presentó emisión de fluorescencia mientras se encontraba en disolución, mientras que en el estado sólido si la presenta al ser irradiado con luz UV de onda larga (365 nm). Este comportamiento similar a su predecesor nos permite observar que el fenómeno de AIE prevalece en este derivado bromado.



Figura 22. Emisión de fluorescencia de TFE-Br en el estado sólido

El siguiente paso fue llevar a cabo el acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el TFE-Br y el reactivo comercial etiniltrimetilsilano seguido de su subsecuente desprotección. Con este paso, se consiguió introducir un grupo alquino terminal en el TFE, que permitió extender la conjugación del sistema (Esquema 8).⁴²

Esquema 8. Reacción de acoplamiento para obtener el compuesto 3



La reacción de acoplamiento se monitoreo por CCF, con el fin de observar la desaparición del TFE-Br (reactivo limitante) y la aparición del producto esperado. Al cabo de 3 horas se observaron dos compuestos donde se consideró que uno corresponde al producto triacoplado y el otro al producto deseado, por lo cual se optó por aumentar el tiempo de reacción hasta observar la completa transformación al producto. El producto obtenido presentó una consistencia viscosa, se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas. En el espectro de RMN-¹H se puede observar un grupo de señales típicas de un sistema AA'-XX' en 7.25-7.17 ppm (8H) y 6.95-6.85 ppm (8H) correspondiente al sistema aromático *parasustituido* y una señal intensa en 0.24 ppm perteneciente a los átomos de hidrógeno de los metilos unidos al átomo de silicio. Se muestra una expansión del espectro de RMN-¹H, el espectro completo se encuentra en el anexo al igual que el espectro de RMN-¹³C.

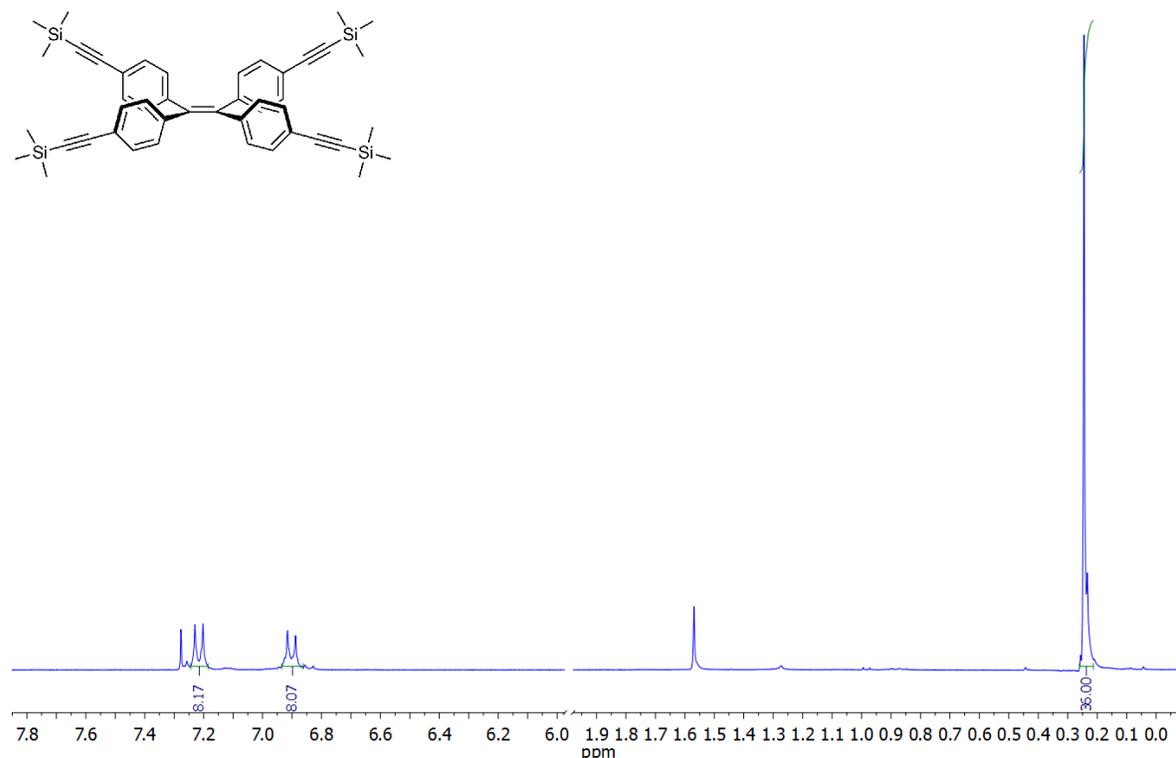
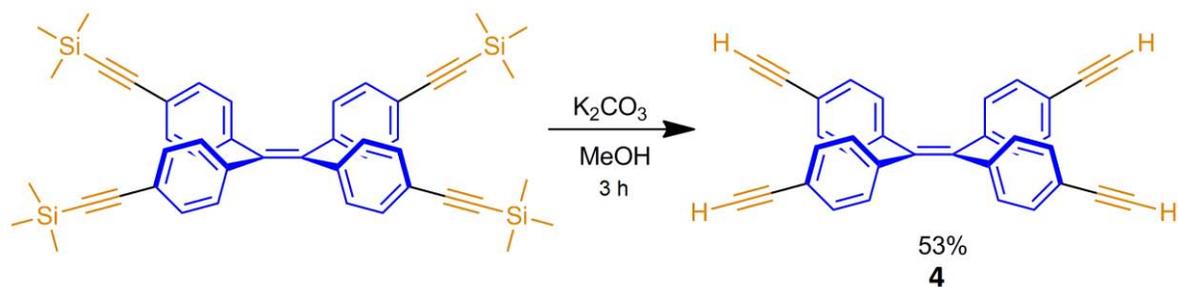


Figura 23. Espectro de RMN-¹H [300 MHz, CDCl₃] de Compuesto 4 protegido

Esquema 9. Desprotección para generar el compuesto 4



El compuesto **3** obtenido se sometió a un proceso de desprotección (Esquema 9) y se caracterizó usando técnicas espectroscópicas. El espectro de IR-FT muestra la presencia de alquinos terminales con una banda en 3289 cm⁻¹ (ν C-H alquino). En el espectro de RMN-¹H se pudo observar un patrón característico para anillos aromáticos *parasustituidos* de un sistema AA'-XX' en 7.30-7.20 ppm (8H) y 6.97-6.90 ppm (8H), además de una señal intensa en 3.05 ppm (s, 4H) correspondiente al átomo de hidrógeno del alquino terminal.

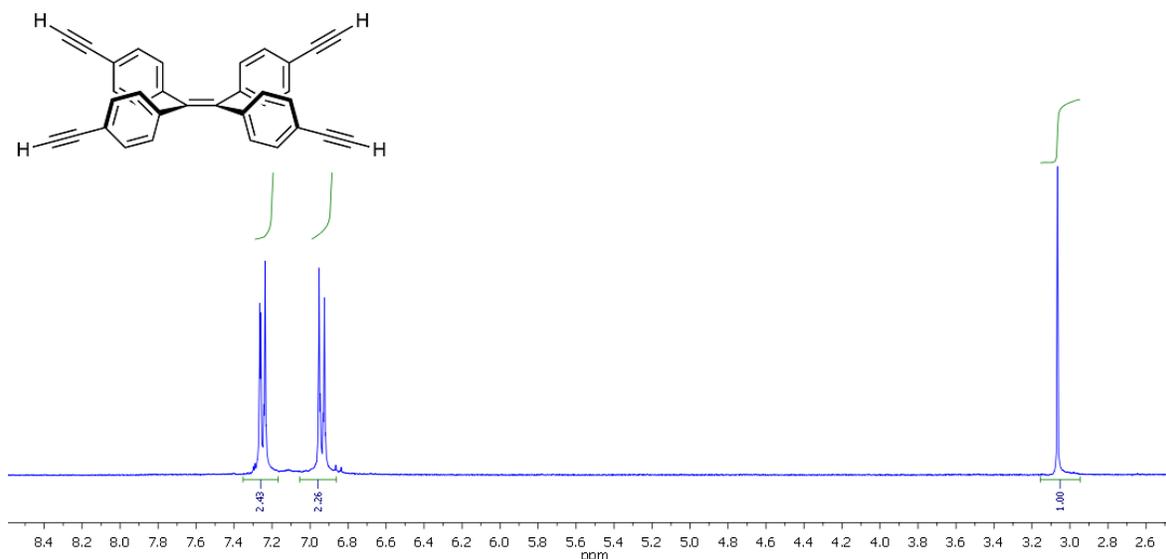


Figura 24. Espectro de RMN-¹H de compuesto 4 [300 MHz, CDCl₃]

En el espectro de RMN-¹³C (ver anexo) se observaron 7 señales, haciendo énfasis en las señales obtenidas en 83.4 y 77.8 ppm pertenecientes a los átomos de carbono del alquino. El espectro de EMAR completó la caracterización del compuesto ($m/z=429.1652$).

En estado sólido, el compuesto **4** presentó emisión de fluorescencia al ser expuesto a luz UV de onda larga (365 nm). Se puede observar que al añadir el alquino al TFE la emisión se ve modificada hacia el verde y el fenómeno de AIE prevalece.

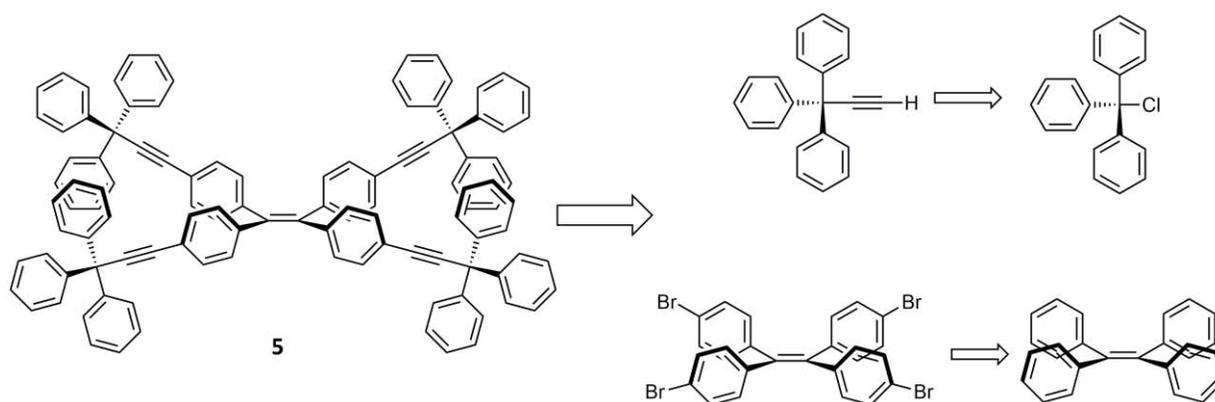


Figura 25. Emisión de fluorescencia del compuesto 4 en estado sólido

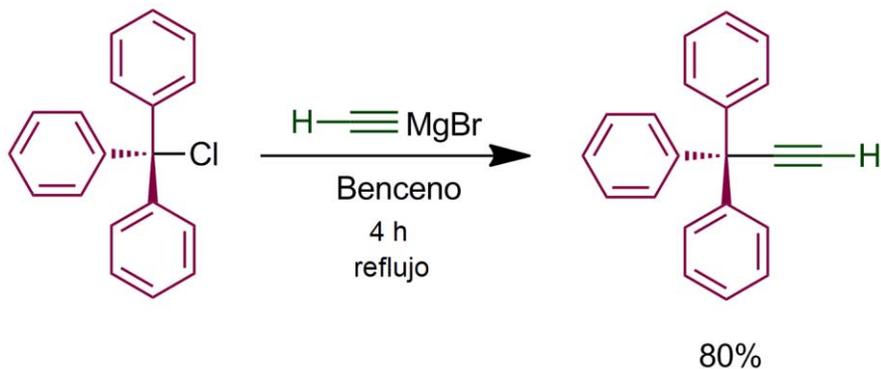
Para el siguiente paso, se pensó introducir un grupo sobre el TFE lo suficientemente voluminoso para generar un espacio suficiente dentro de la molécula que pudiera perpetuar el movimiento de los anillos del TFE aun en el estado sólido, esto con el objetivo de poder observar un posible abatimiento en la emisión de fluorescencia.

Un grupo tritilo sobre el alquino terminal del TFE permitiría añadir una estructura voluminosa y con la capacidad de facilitar la cristalización de la molécula, gracias a las interacciones de abrazo de tritilo. A continuación se puede observar el planteamiento de retrosíntesis para obtener el compuesto **5**.

Esquema 10. Estrategia de síntesis para obtener el compuesto **5**



La ruta por la cual se llevó a cabo la síntesis del grupo tritilo consistió en realizar un previo tratamiento del cloruro de tritilo con cloruro de acetilo, con el fin de asegurar la presencia del cloruro de tritilo, ya que se esperaba que el cloruro de tritilo se encontrara parcialmente hidrolizado en forma de trifenilcarbinol. El siguiente paso consistió en llevar a cabo la reacción entre el cloruro de tritilo y bromuro de etinilmagnesio para formar la especie 1,1,1-trifenilprop-2-ino (Esquema 11).⁴³

Esquema 11. Síntesis de 1,1,1-trifenilprop-2-ino

La síntesis del grupo tritilo procedió con un buen rendimiento y la obtención del producto se verificó por técnicas espectroscópicas. El espectro de IR-FT muestra una banda en 3301 cm^{-1} perteneciente al C-H alquino. El espectro de RMN- ^1H mostró una señal en 2.74 ppm que evidenció la presencia de un alquino terminal; además, se observó un multiplete en 7.35-7.26 ppm que integró para 15 átomos de hidrógeno, corroborando la presencia del compuesto. El espectro de RMN- ^{13}C confirmó la presencia del alquino con dos señales en 73.4 y 89.8 ppm. El espectro de EMAR $m/z=269.1325$ complementa la caracterización del compuesto.

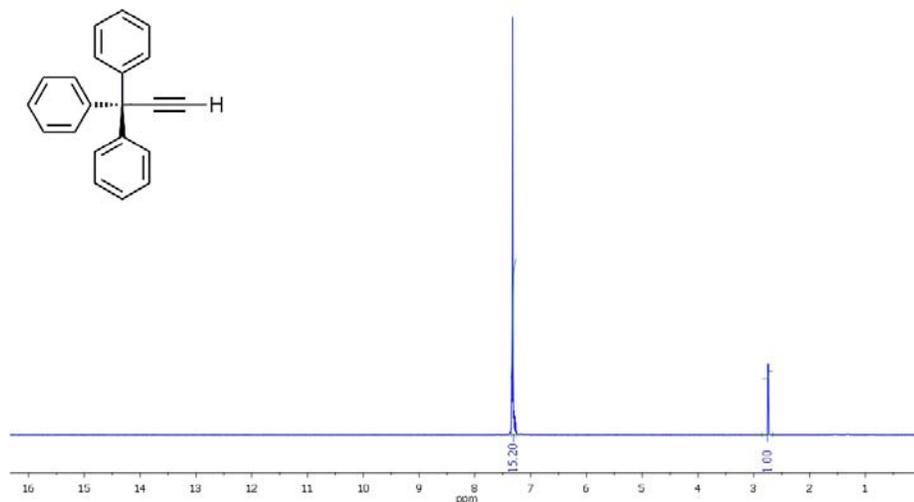


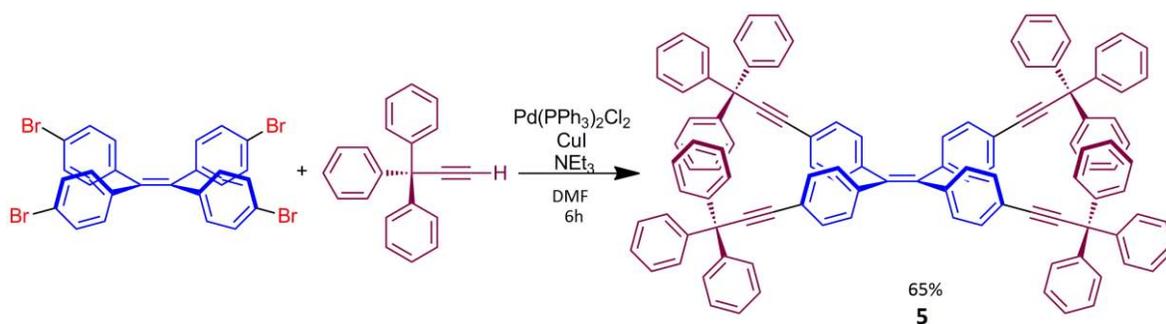
Figura 26. Espectro de RMN- ^1H de 1,1,1-trifenilprop-2-ino [300 MHz, CDCl_3]

Una vez que se obtuvo el TFE-Br y el 1,1,1-trifenilprop-2-ino, se llevó a cabo el acoplamiento cruzado de Sonogashira entre estas dos materias primas, utilizando 4 equivalentes de 1,1,1-trifenilprop-2-ino por una de TFE-Br, en THF. Bajo estas condiciones, se monitoreó la reacción usando CCF, gracias a esto se pudo

observar la formación de 3 especies que presentaban una solubilidad muy similar entre sí. Se pensó que se trataba de los compuestos di, tri y tetra acoplados, lo cual dificultó su separación por medio de cromatografía en columna.

Con la hipótesis de que los tres compuestos que se observaron en CCF podrían ser los productos de di, tri y tetra acoplamiento, se modificaron las condiciones de reacción hasta obtener un solo compuesto. Las variaciones realizadas a la metodología consistieron en aumentar los equivalentes de 1,1,1-trifenilprop-2-ino y utilizar un disolvente con un mayor punto de ebullición para poder suministrar mayor energía al sistema. Por este motivo se migró de THF a DMF, además que se aumentó el tiempo de reacción. De esta manera, se logró obtener el compuesto tetraacoplado **5** (Esquema 12).

Esquema 12. Reacción de acoplamiento para obtener el compuesto 5



Gracias a las modificaciones a la metodología, se logró obtener el compuesto **5** en buen rendimiento (65%), considerando que se llevó a cabo el acoplamiento en cuatro sitios. Se llevó a cabo la caracterización del compuesto **5** por medio de técnicas espectroscópicas. El espectro de RMN- ^1H mostró señales para átomos de hidrógeno unidos a anillos aromáticos. El espectro de RMN- ^{13}C arrojó como resultado 12 señales debido a la simetría que presenta la molécula; las señales que aparecen en 96.2 y 85.1 ppm corresponden a los átomos de carbono del grupo alquino, la señal en 56.1 ppm corresponde al carbono cuaternario alifático del grupo tritilo y el resto de señales correspondientes a los distintos anillos aromáticos del sistema. Los espectros de IR-FT y EMAR $m/z= 1398.0000$ complementan la caracterización del compuesto.

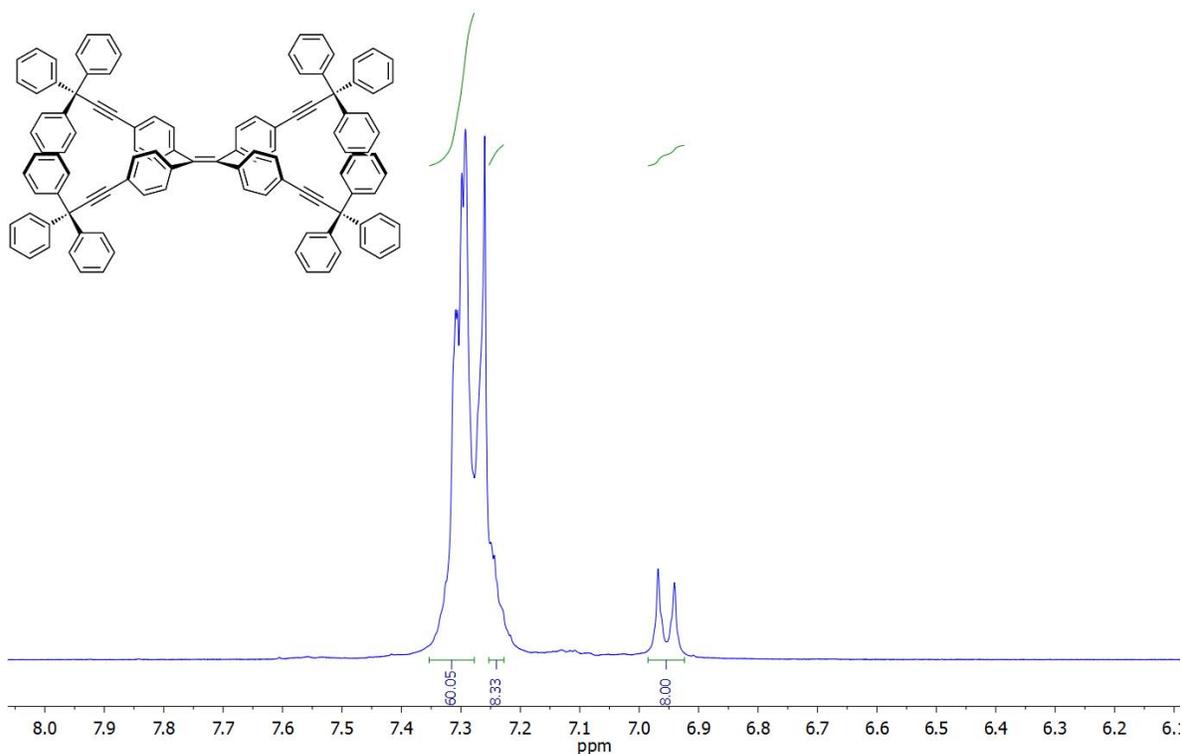


Figura 27. Espectro de RMN- ^1H de compuesto **5** [300 MHz, CDCl_3]

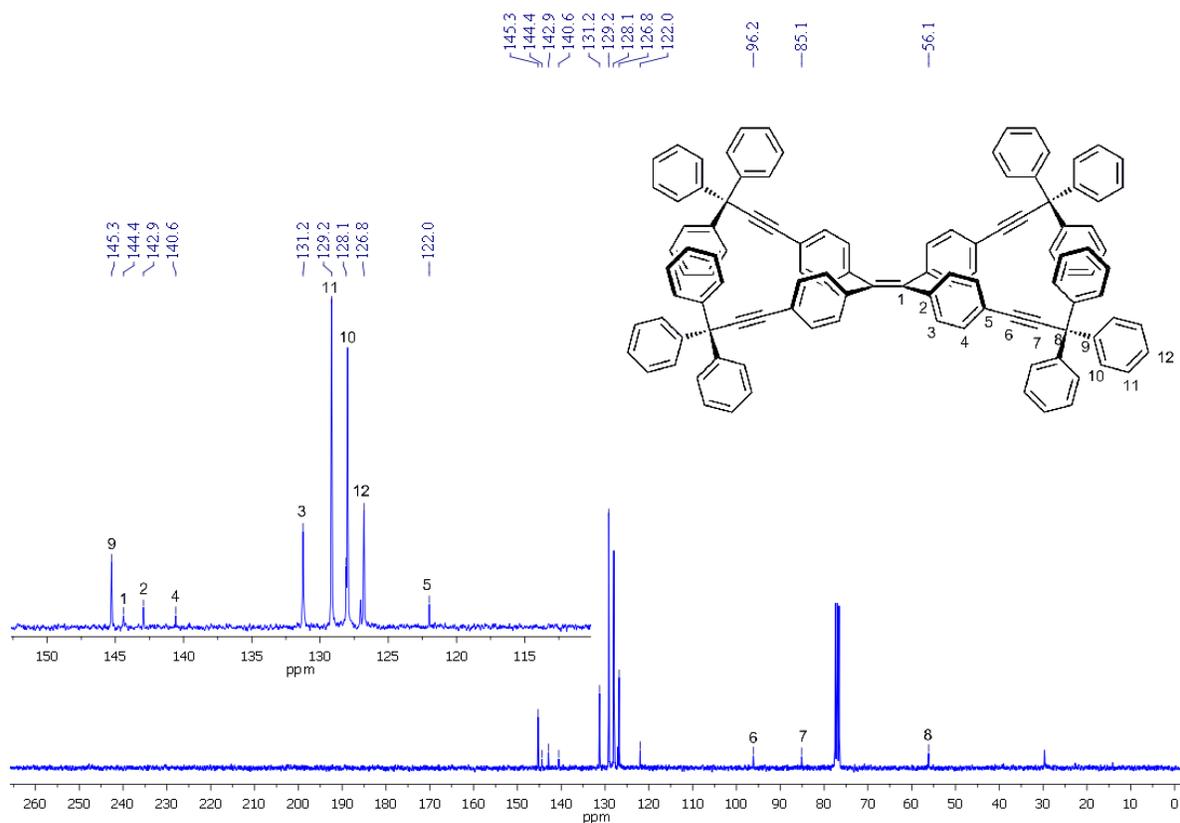


Figura 28. Espectro RMN-¹³C de compuesto 5 [75 MHz, CDCl₃]

El compuesto **5** presenta emisión de fluorescencia en el estado sólido al ser irradiado con luz UV de onda larga (365 nm). De forma similar al compuesto **4**, la emisión de fluorescencia es diferente en comparación con el TFE.



Figura 29. Emisión de fluorescencia del compuesto 5 en estado sólido

A continuación se exploraron distintas técnicas para poder cristalizar el compuesto **5** modificando los disolventes en los que se efectuaba y las condiciones de temperatura y tiempo. Se optó por realizar experimentos de cristalización mediante la técnica de evaporación lenta con el propósito de obtener cristales adecuados para su difracción de rayos X. A pesar de que utilizando distintos disolventes se logró obtener cristales, algunos de ellos no fueron adecuados debido a que su tamaño no permitía obtener un patrón de difracción de rayos X adecuado. Finalmente, los cristales colectados de una mezcla benceno/DCM 1:1 permitieron obtener un cristal adecuado. Las pruebas realizadas se enlistan en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Pruebas de cristalización para compuesto 5

Disolvente	Temperatura ambiente	Calentamiento
DCM	Si cristalizó	Si cristalizó
ACN	Si cristalizó	Si cristalizó
Benceno	No cristalizó	Si cristalizó
Tolueno	No cristalizó	Si cristalizó
AcOEt	No cristalizó	No cristalizó
Acetona	No cristalizó	No cristalizó
EtOH	No cristalizó	No cristalizó
THF	No cristalizó	No cristalizó
Cloroformo	Si cristalizó	Si cristalizó
DCM/ Benceno	Si cristalizó	Si cristalizó
DCM/ Tolueno	Si cristalizó	Si cristalizó

La cristalización efectuada en una mezcla benceno/DCM 1:1 permitió la obtención de un cristal apto para difracción de rayos X de monocristal, con el cual se pudo obtener la estructura descrita en la Figura 30.

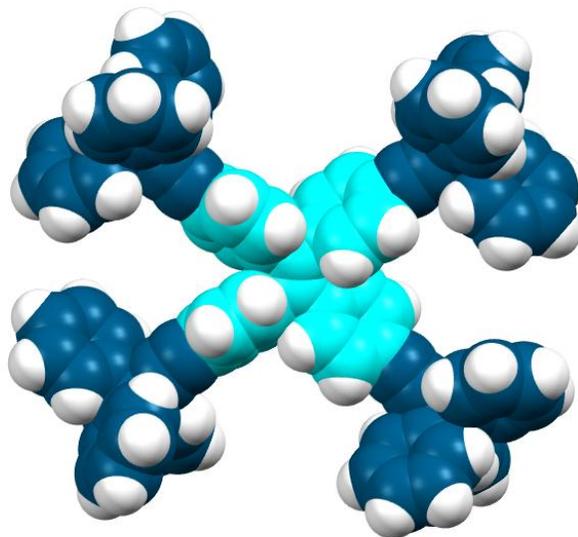


Figura 30. Estructura de rayos X de compuesto 5

La estructura de rayos X del compuesto **5** nos ayuda a observar que los anillos aromáticos del núcleo de TFE se encuentran torsionados en forma de propela. Esta conformación impide que el TFE por si solo forme apilamientos π . De forma similar ocurre con los anillos aromáticos del grupo tritilo de la periferia. Así podemos observar que la estructura del compuesto **5** evita totalmente el apilamiento π al formar agregados lo cual deriva en la activación del proceso de AIE.

Adicionalmente, se encontró que el empaquetamiento cristalino presenta una molécula de benceno hospedada entre las moléculas del cristal, favoreciendo de esta manera la formación de un solvato.

El arreglo cristalino está definido por un sistema cristalino triclinico en el grupo espacial P-1. Los parámetros de celda encontrados son: a 12.739 Å, b 15.703 Å, c 22.580 Å; con ángulos $\alpha= 103.040^\circ$, $\beta= 98.383^\circ$ y $\gamma= 105.922^\circ$. La celda se encuentra regida por interacciones de tipo C-H- π (cara-borde), que no se encuentran de manera ortogonal debido a que las especies donde se lleva a cabo la interacción se encuentran comprometidas de manera covalente con otras especies dentro del sistema, impidiendo dicha conformación.

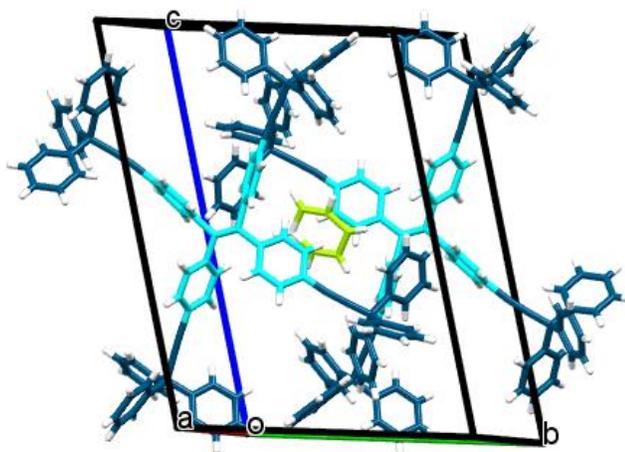


Figura 31. Empaquetamiento cristalino compuesto 5 con el benceno en color verde

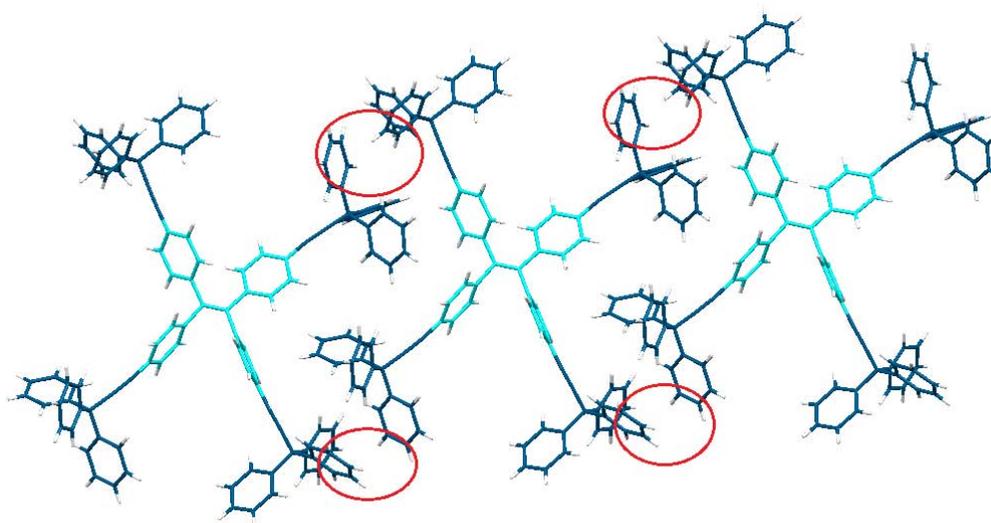


Figura 32. En rojo se resaltan algunas interacciones C-H- π presentes en el arreglo cristalino del compuesto 5

Tabla 6. Datos cristalográficos compuesto 5

Compuesto 5	
Formula	C₁₁₀H₇₆,0.5(C₆H₆)
MW (g mol⁻¹)	1436.76
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P -1
a/Å	12.739 (5)
b/Å	15.703 (6)
c/Å	22.580 (9)
α(°)	103.040 (9)
β(°)	98.383 (9)
γ(°)	105.922 (9)
V/Å³	4126 (3)
Z	2
Z'	1
ρ_c/g cm⁻³	1.156
Refl.	3713
Ind. Ref. (Rint)	2071
R[F² > 2σ(F²)]	0.1219
R_w (all data)	0.3131
Δρ_{max}/e Å³	0.368
Δρ_{min}/e Å³	-0.245
T	298 (2)

Adicionalmente, se obtuvo el patrón de difracción de rayos X de polvos, con la finalidad de identificar el arreglo cristalino que presenta el compuesto **5** en toda la muestra. Se realizó el cálculo del patrón de difracción de rayos X a partir de los datos obtenidos del monocristal (azul) y se comparó con el patrón de difracción experimental (rojo), se puede observar que los picos de mayor intensidad coinciden en ambos difractogramas, lo cual indica que el arreglo cristalino del monocristal prevalece en una muestra de mayor tamaño del compuesto **5**.

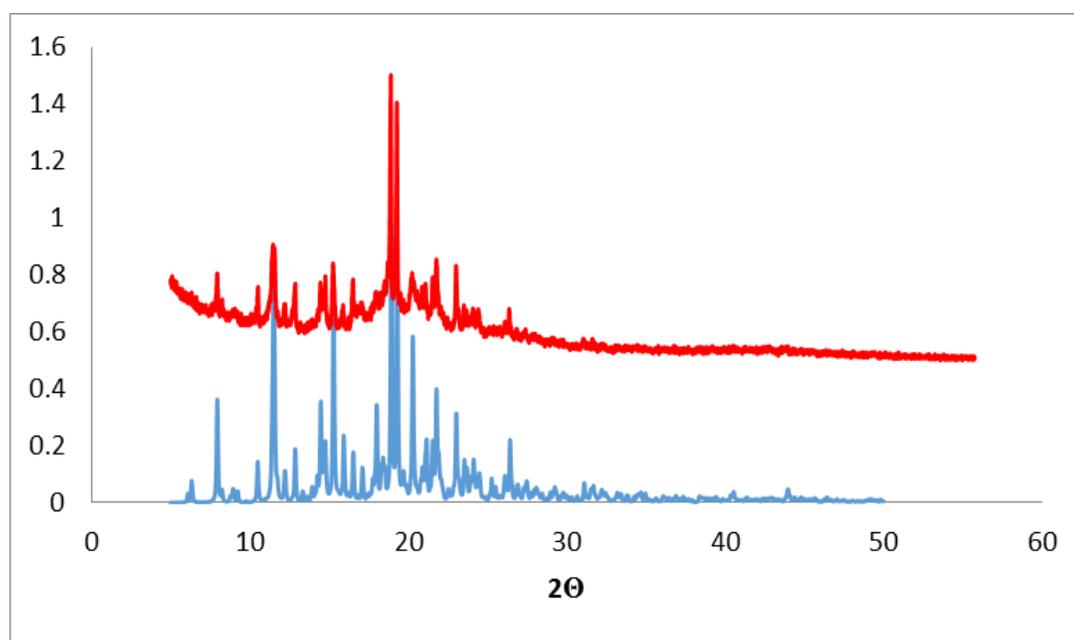


Figura 33. Patrón de difracción de rayos X de polvos compuesto 5

Debido a que el compuesto **5** presentó emisión de fluorescencia en el estado sólido al irradiarlo con luz UV de onda larga (365 nm), para determinar la longitud de onda se realizó un estudio de fluorescencia. En la siguiente gráfica se presentan los espectros de emisión para el compuesto **5** en suspensión (negro) y en disolución (rojo).

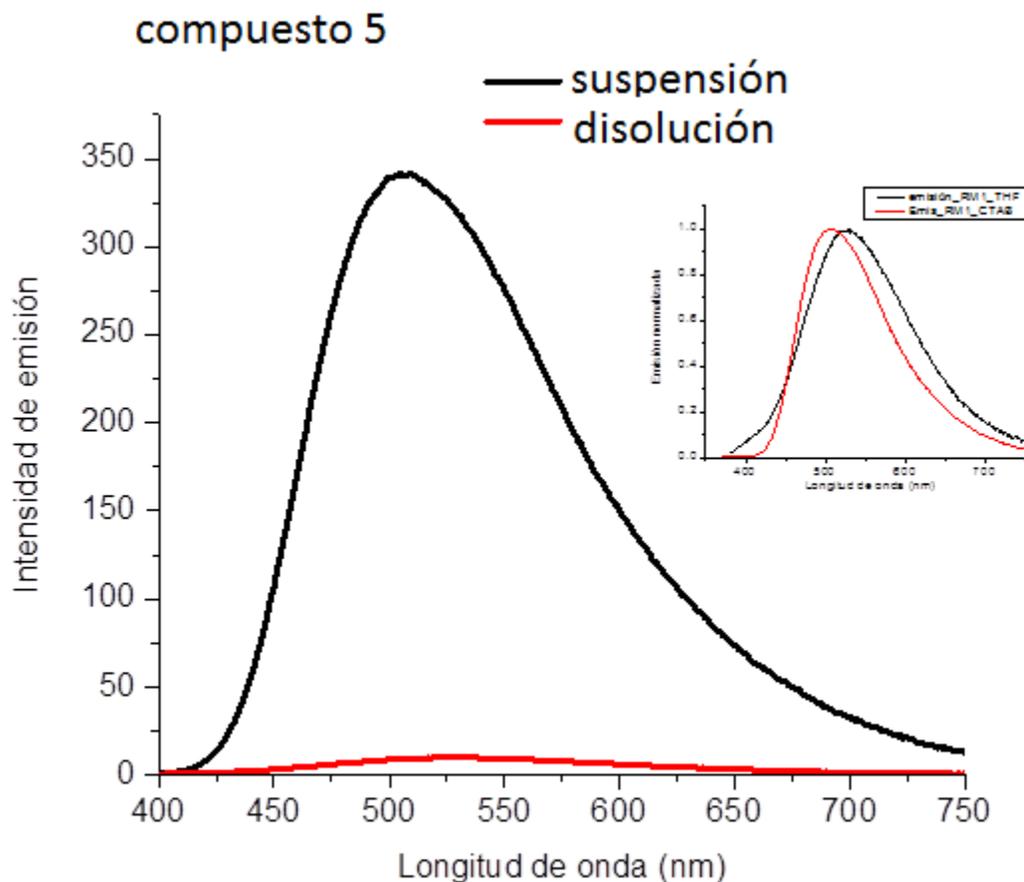


Figura 34. Espectros de emisión para compuesto 5 en suspensión y disolución

En el gráfico se puede observar que la curva de emisión correspondiente a la emisión de fluorescencia del compuesto **5** en suspensión (color negro) presenta una gran intensidad, mientras que la curva perteneciente al compuesto **5** en disolución (color rojo) muestra una mínima intensidad de emisión. Estos resultados hacen evidente el efecto de AIE en el compuesto **5**.

En la siguiente gráfica se presentan los espectros de absorción, emisión y de excitación para una suspensión acuosa del compuesto **5**.

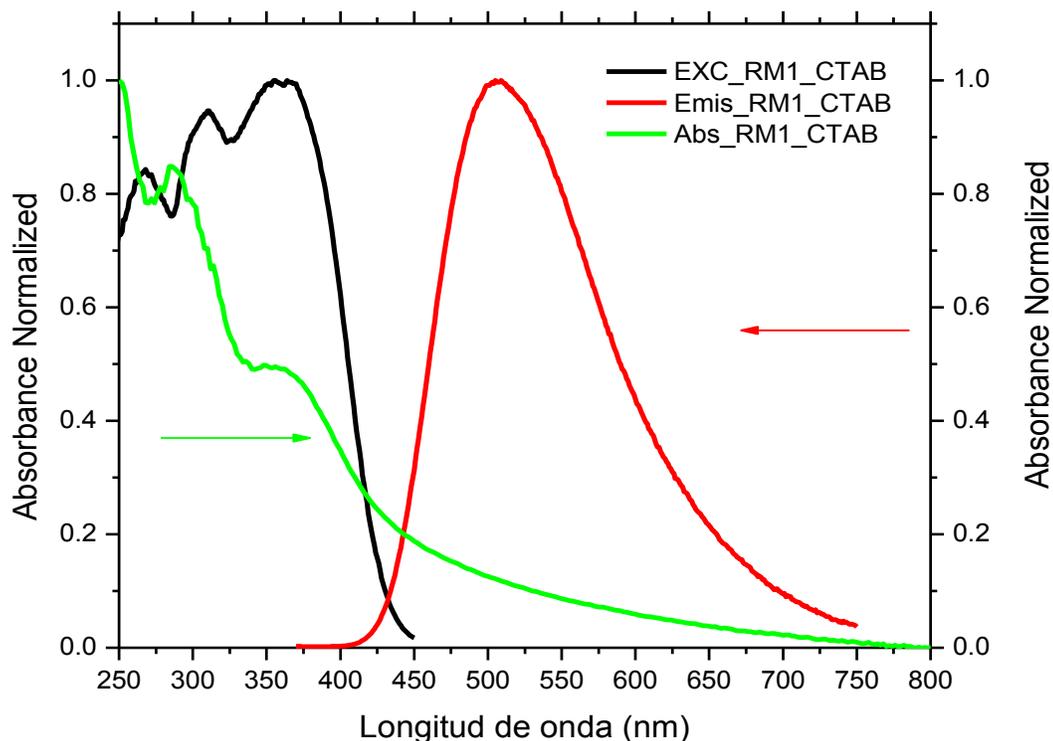
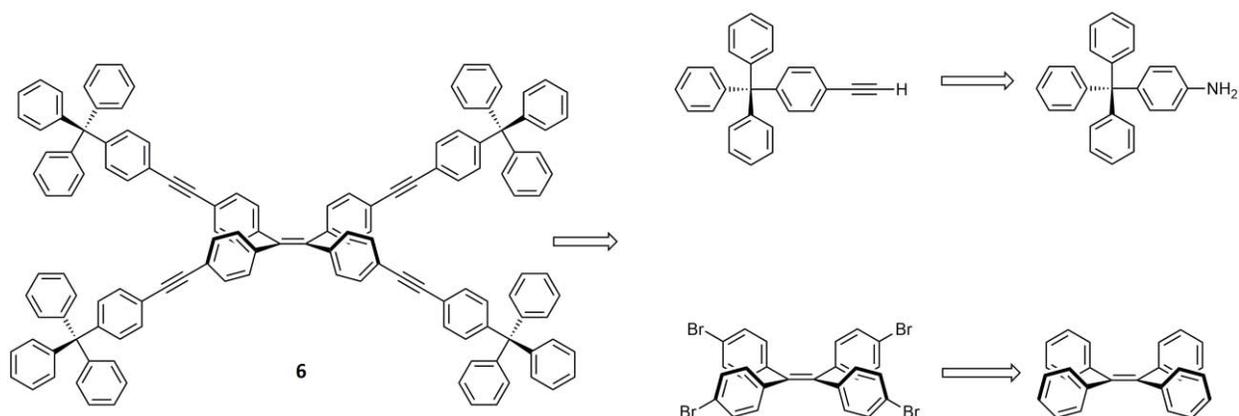


Figura 35. Espectro de emisión, absorción y excitación del compuesto 5

Podemos observar que la curva en color verde, correspondiente a la absorción del compuesto **5**, presenta un máximo de absorción en 360 nm. Conociendo la longitud de onda donde se encuentra el máximo de absorción para el compuesto **5**, se pudo obtener la curva de emisión, mostrada en color rojo, en la cual se encontró un máximo de emisión en una longitud de onda de 525 nm. Finalmente, la curva de excitación, en color negro, muestra una imagen casi especular de la curva de emisión, lo cual demuestra que la emisión de fluorescencia es debida solamente al compuesto **5**. La evidencia proporcionada por los gráficos hace evidente el comportamiento de AIE del compuesto **5**.

Una vez completada la síntesis y caracterización de los compuestos **4** y **5** se planteó la preparación de otro derivado de TFE sustituido con grupos tritilo en la periferia, pero en esta ocasión aumentando más la conjugación del sistema, añadiendo un anillo aromático extra. Teniendo en cuenta los conocimientos adquiridos en la preparación de los derivados anteriores, se planteó la retrosíntesis que permitiera obtener el compuesto **6**.

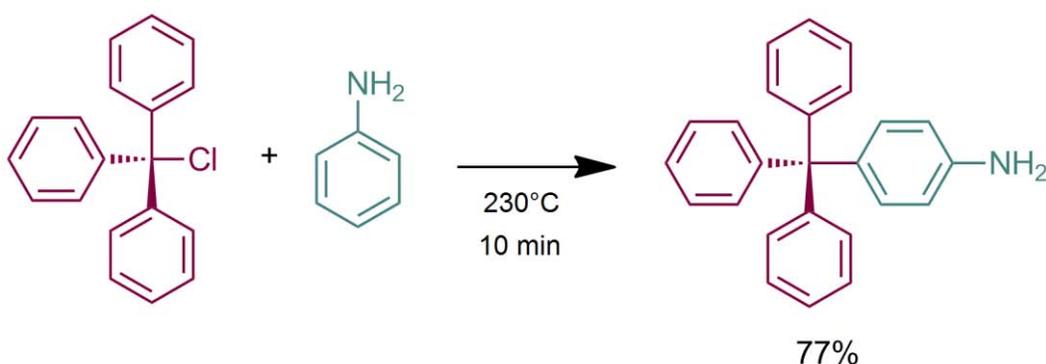
Esquema 13. Planteamiento retrosintético para obtener el compuesto **6**



El reto que presenta la síntesis de este compuesto se hace evidente al considerar el alto peso molecular al que se quiere llegar, como consecuencia de esto la baja solubilidad que puede tener el compuesto presentaría un problema para la purificación. Además la posible formación de los productos de acoplamiento incompleto y la posibilidad de que presenten una solubilidad similar al producto deseado.

El siguiente objetivo consistió en sintetizar un sustituyente para el TFE que pudiera extender aún más la conjugación del sistema y mantener el grupo tritilo a la periferia de la molécula obtenida. Por lo tanto, se decidió sintetizar el 4-tritil-etinilbenceno, partiendo de la síntesis del compuesto 4-tritilanilina, el cual se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura (Esquema 14).⁴⁴

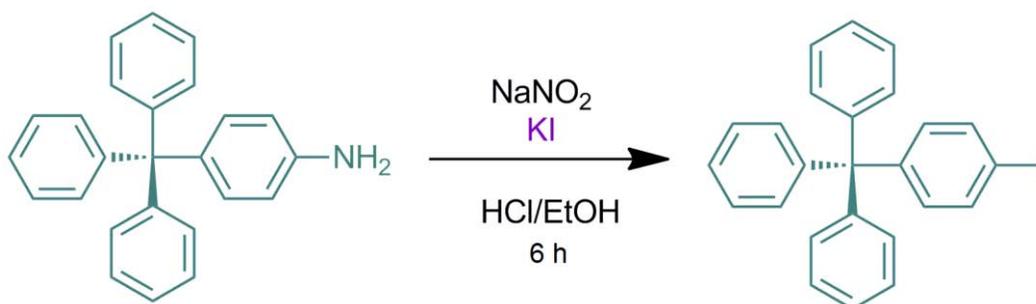
Esquema 14. Síntesis de 4-tritilanilina



La síntesis se monitoreo por CCF utilizando revelador de ninhidrina, el cual permite observar una señal en color rosa si existe una amina presente. La reacción procede con un buen rendimiento y se caracterizó por medio de técnicas espectroscópicas. El espectro de IR-FT presenta 2 bandas en 3470 y 3380 cm^{-1} características de un grupo amino unido a un anillo aromático. El espectro de RMN- ^1H presenta un patrón de señales de las cuales resaltan 7.25-7.13 ppm (m, 15) correspondiente a los átomos de hidrógeno presentes en el tritilo, el patrón para un anillo aromático *parasustituido* AA'-XX' en 6.99-6.93 ppm (2H) y 6.59-6.53 ppm (2H). Finalmente, la señal en 3.60 ppm (s, 2H) correspondiente a los átomos de hidrógeno de la amina. Los espectros de RMN- ^{13}C y EMAR $m/z= 336.1749$ complementan la caracterización del compuesto.

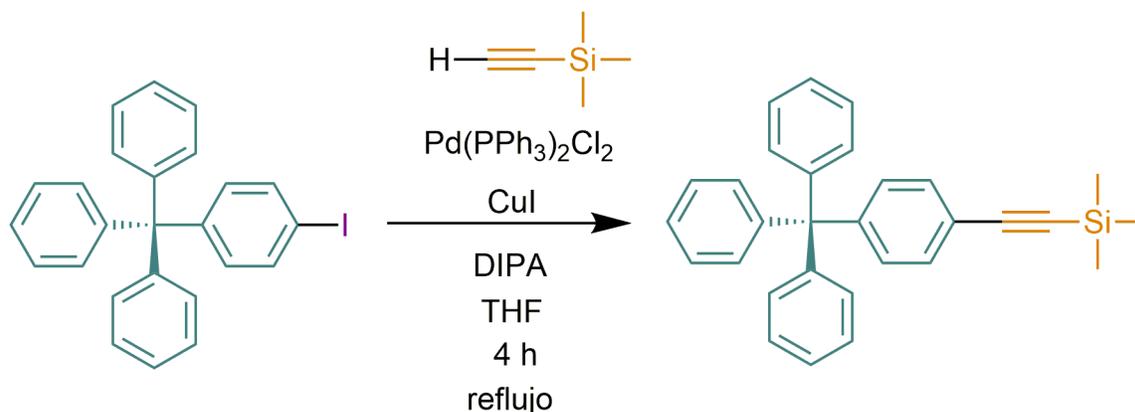
A continuación, fue necesario intercambiar el grupo amino por un grupo halógeno para posteriormente llevar a cabo el acoplamiento con el etiniltrimetilsilano. Con esto en mente, se realizó una reacción de formación de una sal de diazonio a partir de la 4-tritilanilina para intercambiar la amina por un átomo de yodo (Esquema 15).⁴⁵

Esquema 15. Síntesis de 4-tritilyodobenceno



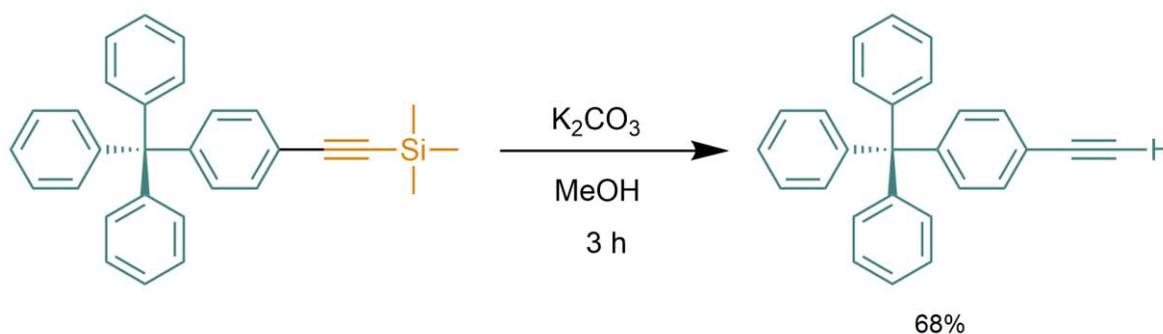
La reacción se monitoreo por CCF y se pudo observar un solo compuesto, el cual se aisló y se identificó usando $\text{RMN-}^1\text{H}$ y $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ confirmando la desaparición de las señales debidas a la amina, pero se pudo observar que el compuesto se descomponía rápidamente motivo por el cual se decidió usarlo directamente para la siguiente reacción que fue el acoplamiento cruzado tipo Sonogashira con el reactivo comercial etiniltrimetilsilano (Esquema 16).

Esquema 16. Síntesis de 4-tritil-etinilbenceno protegido



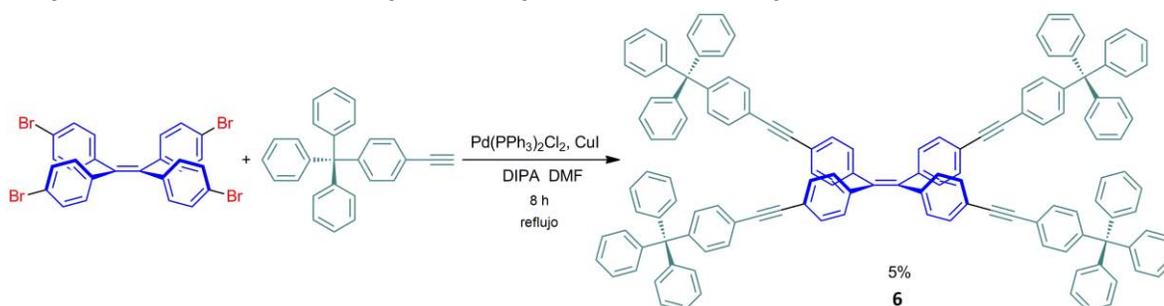
La reacción de acoplamiento se monitoreo por CCF, lo que permitió observar un solo producto de reacción, el cual se purificó por cromatografía en columna resultando un compuesto de consistencia viscosa el cual se sometió a condiciones de desprotección con el fin de obtener el producto deseado (Esquema 17)

Esquema 17. Desprotección para obtener el 4-tritil-etinilbenceno



El compuesto 4-tritiletinilbenceno se caracterizó utilizando técnicas espectroscópicas. El espectro de IR-FT mostró una banda en 3299 cm^{-1} característica del enlace C-H del alquino terminal. El espectro de RMN- ^1H evidenció la presencia del átomo de hidrógeno unido al alquino terminal en 3.03 ppm. El espectro de RMN- ^{13}C presenta once señales, las cuales se esperaban considerando la simetría de la molécula resaltando las señales en 83.5 y 93.0 ppm pertenecientes a los átomos de carbono del alquino. El espectro de EMAR $m/z=345.1630$ completo la caracterización del compuesto.

A continuación se llevó a cabo el acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el TPE-Br y el 4-tritil-etinilbenceno teniendo en cuenta las posibles dificultades sintéticas (Esquema 18)

Esquema 18. Reacción de acoplamiento para obtener el compuesto 6

Tomando como punto de partida la metodología utilizada en la síntesis del compuesto **5**, se llevó a cabo la síntesis del compuesto **6**, usando 6 equivalentes de 4-tritil-etinilbenceno por uno de TPE-Br, además de utilizar DMF como disolvente. La reacción se monitoreo por medio de CCF, con esto se pudo observar la presencia de tres compuestos. Como en el caso del compuesto **5**, se pensó que se trataba de los productos de di, tri y tetra acoplamiento. Teniendo esto en cuenta, se aumentó el tiempo de reacción pensando en que se podría completar el tetra acoplamiento, pero después de transcurridas 6 h se observó que no había avanzado la reacción, por lo cual se decidió detenerla. La purificación se realizó mediante cromatografía utilizando placa preparativa, ya que la solubilidad de las especies dificultó la cromatografía en columna. Se llevó a cabo la caracterización usando técnicas espectroscópicas. El espectro de RMN-¹H no ayudo mucho a la caracterización debido a que presenta un multiplete en la zona de los aromáticos. El espectro de RMN-¹³C presentó 16 señales, coincidentes con la simetría del compuesto, de estas señales se pueden resaltar las señales en 81.4 y 74.0 ppm correspondientes a los átomos de carbono del alquino intermedio, la señal en 64.9 ppm perteneciente al átomo de carbono cuaternario del grupo tritilo y las señales en 102.4 y 99.8 ppm para los átomos de carbono de los anillos aromáticos con el alquino en posición *ipso*. Los espectros de IR-FT y EM $m/z=1622.0000$ correspondiente al peso de la fragmentación más estable del compuesto, complementan la caracterización del compuesto.

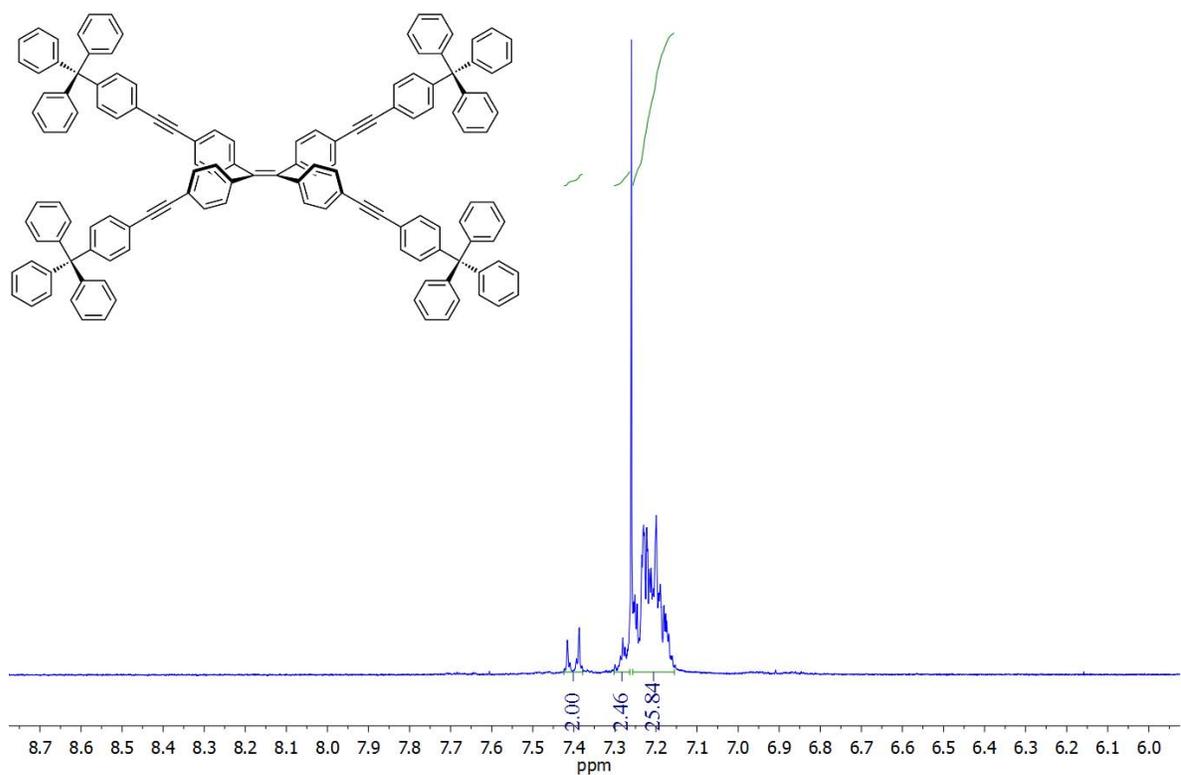


Figura 36. Espectro de RMN- ^1H de compuesto 6 [300 MHz, CDCl_3]

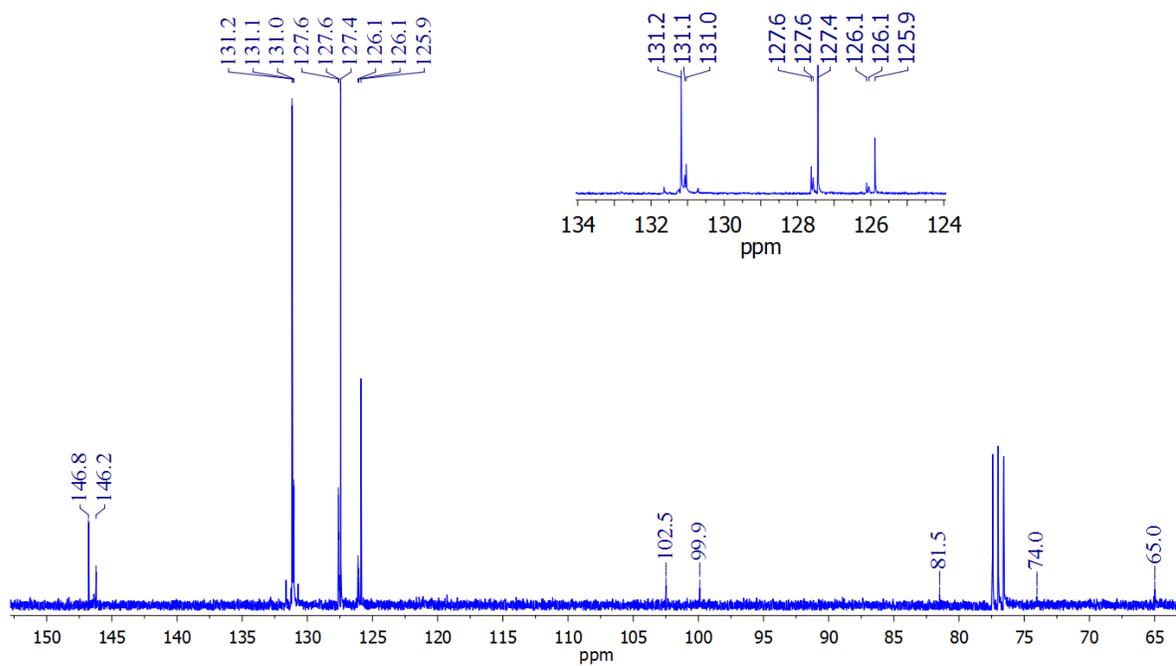


Figura 37. Espectro de RMN- ^{13}C de compuesto 6 [75 MHz, CDCl_3]

El compuesto **6** presentó emisión de fluorescencia en el estado sólido al ser irradiado con luz UV de onda larga (365 nm). Se puede observar que el compuesto **6** también presenta el fenómeno de AIE, pero en este caso puede apreciarse que la emisión de fluorescencia no es tan intensa como en los compuestos anteriores. Esto puede deberse a que el movimiento de los anillos aromáticos al interior de la molécula aun presentan parte de su movimiento, debido al grupo voluminoso de tritilo, reduciendo la fluorescencia de la molécula.

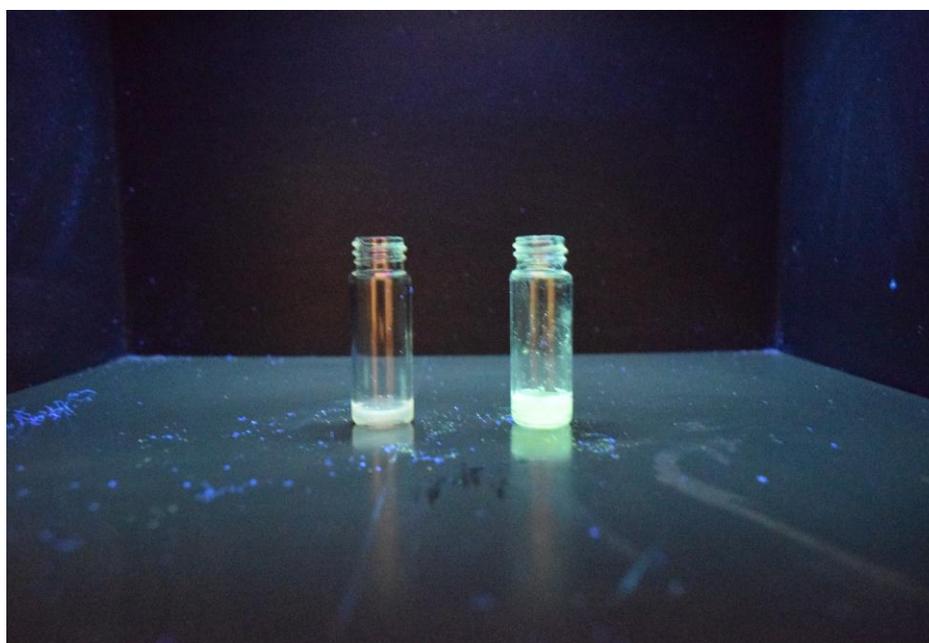
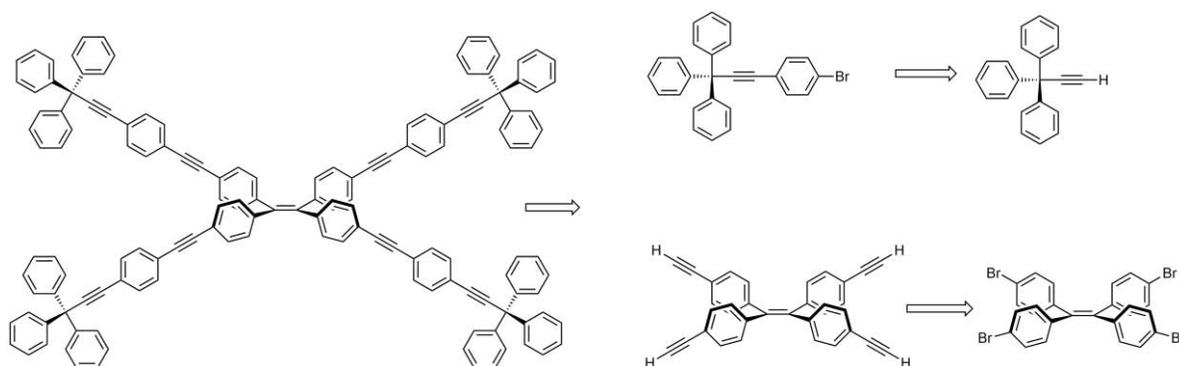


Figura 38. Emisión de fluorescencia del compuesto **6** en el estado sólido

Siguiendo un razonamiento similar a la síntesis de los compuestos **5** y **6**, se planteó la preparación de un compuesto aún más elongado que los anteriores, añadiendo un grupo alquino intermedio adicional. Con esta idea en mente se planteó la siguiente retrosíntesis.

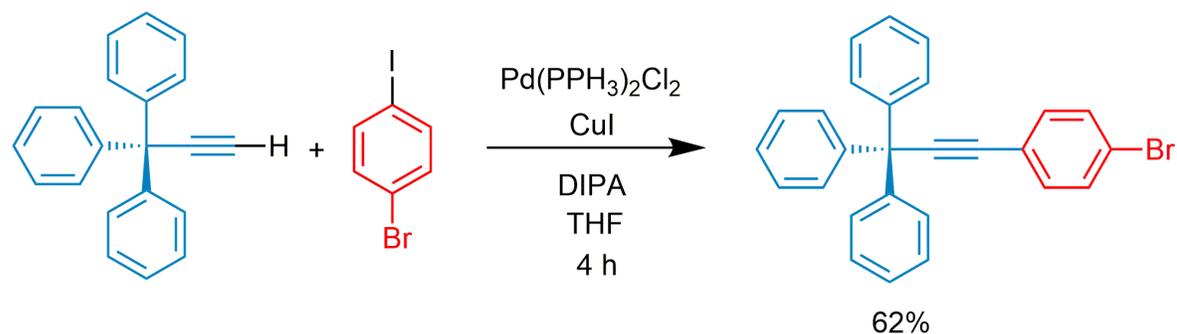
Esquema 19. Planteamiento retrosintético para obtener el compuesto 7



De forma similar con el compuesto **6**, se intenta alcanzar un nuevo compuesto de gran peso molecular lo cual trae como consecuencia una baja solubilidad que puede tener el compuesto, además de la posible formación de los productos de acoplamiento incompleto y la posible solubilidad similar que puedan presentar.

Para comenzar la síntesis del cuarto compuesto, fue necesario realizar la síntesis del sustituyente con el grupo tritilo. Para su preparación, se partió del 1,1,1-trifenilprop-2-ino, anteriormente preparado, y se realizó un acoplamiento cruzado de Sonogashira con el compuesto 4-bromo-1-yodobenceno. (Esquema 20)

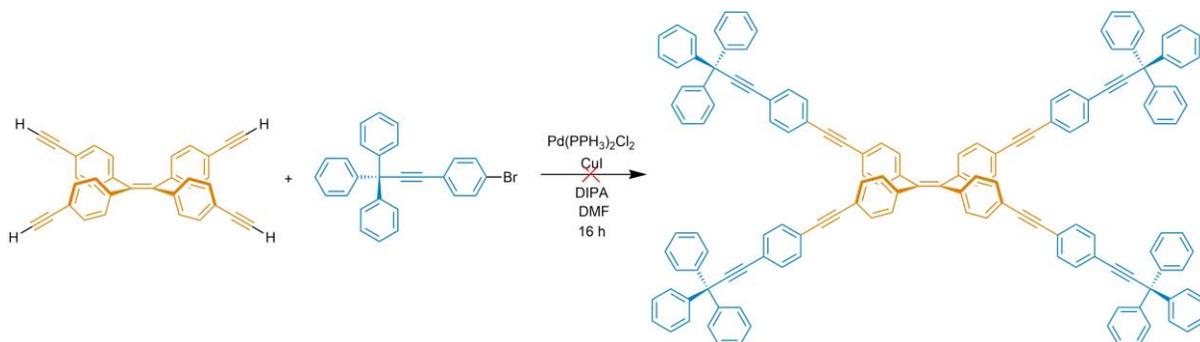
Esquema 20. Síntesis de sustituyente tritilo 3



La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente con el fin de que el acoplamiento se llevara a cabo selectivamente con el yodo. El compuesto se caracterizó utilizando técnicas espectroscópicas. El espectro de RMN-¹H solo presento señales en la región aromática. El espectro de RMN-¹³C presenta once señales, las cuales se esperaban considerando la simetría de la molécula resaltando las señales en 95.9 y 83.1 ppm pertenecientes a los átomos de carbono del alquino. Los espectros de IR-FT y EMAR $m/z = 423.0751$ completaron la caracterización del compuesto.

El siguiente paso consistió en llevar a cabo el acoplamiento entre el nuevo sustituyente tritilo y el compuesto **4**. (Esquema 21)

Esquema 21. Síntesis del compuesto **7**



La reacción se llevó a cabo con un exceso de sustituyente tritilo 5:1 con respecto al núcleo (compuesto **4**), con el fin de asegurar que se llevara a cabo el acoplamiento en las cuatro posiciones. La reacción se monitoreó por CCF, gracias a esto se pudo observar la formación de dos compuestos. De forma similar a los compuestos anteriormente sintetizados, se pensó que podría tratarse de los productos de un acoplamiento incompleto y el producto esperado. Una vez que se observó que la reacción no siguió avanzando se detuvo y se realizó la purificación mediante cromatografía en placa preparativa. Como se había anticipado, la solubilidad de los compuestos obtenidos fué bastante baja lo cual dificultó su separación. Se realizó la caracterización mediante técnicas espectroscópicas donde se pudo observar que el acoplamiento no se concluyó de la forma esperada ya que el espectro de RMN-¹H presenta señales alrededor de 3 ppm, lo cual es evidencia de la presencia de alquinos terminales, lo que indica un acoplamiento incompleto. El espectro de RMN-¹³C presenta un patrón de señales similares a las obtenidas en el compuesto **6**, pero no fue posible la asignación de las señales obtenidas.

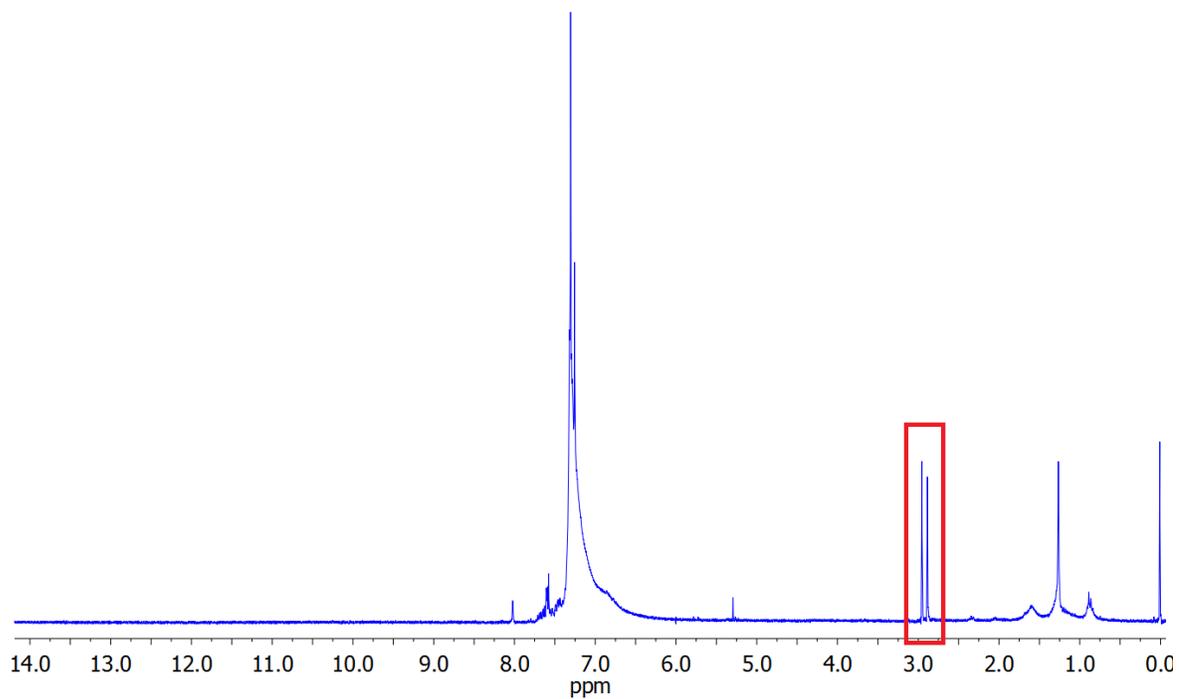


Figura 39. Espectro de ^1H -RMN de la reacción de acoplamiento para obtener el compuesto **7**

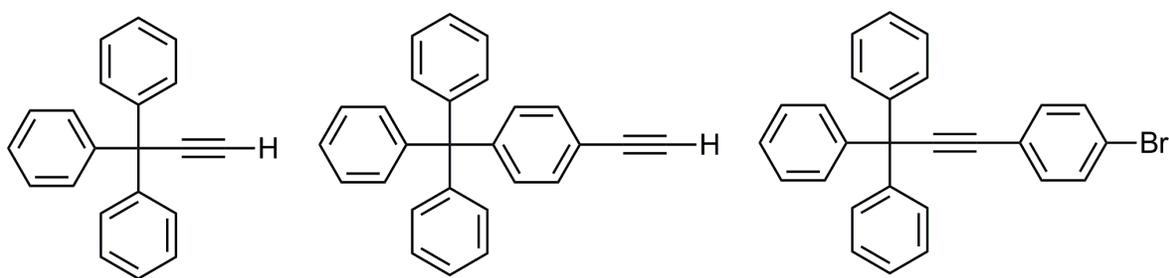
A pesar de que el acoplamiento no se llevó a cabo de manera completa, aun así se logró realizar la síntesis y caracterización de los fragmentos que constituirían el compuesto **7** en experimentos futuros.

Conclusiones

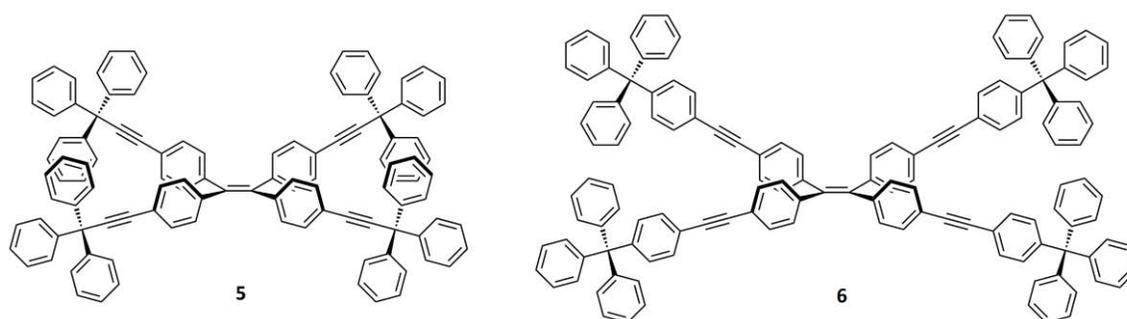
Se realizó la síntesis de dos compuestos basados en TFE sustituidos con grupos tritilo, de uno de ellos se logró estudiar las propiedades de emisión en el estado sólido.

Se sintetizó exitosamente el núcleo de TFE en gran escala por medio de la reacción de McMurry, a partir de benzofenona, que se trata de un reactivo de gran disponibilidad y que es económicamente accesible.

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de tres diferentes derivados con el grupo tritilo presente en su estructura, cada uno de estos sustituyentes fue diseñado pensando en aumentar la conjugación del sistema de TFE al mismo tiempo que aportaran el marco del grupo tritilo para favorecer la obtención de cristales.



Se realizó el acoplamiento exitoso de dos de los sustituyentes tritilo sintetizados, obteniendo como resultado dos compuestos tetra acoplados basados en TFE que presentaron un alto peso molecular y derivado de esto una baja solubilidad que dificultó su aislamiento y caracterización, de los cuales, el compuesto **5** se logró una caracterización más completa, complementada con estudios de difracción de rayos X y fluorescencia.



Se caracterizaron exitosamente los sustituyentes y productos obtenidos mediante IR-FT, RMN-¹H, RMN-¹³C y EMAR, la única excepción fue el compuesto **6**, del cual estamos a la espera de resultados de EMAR.

Se realizaron distintas pruebas de cristalización de los compuestos obtenidos, de las cuales se obtuvieron distintos cristales, pero solo se logró obtener un cristal capaz de resistir el haz del equipo de difracción de rayos X para el compuesto **5**, a pesar de solo obtener un cristal, los datos recabados de este aportan un amplio panorama que permite entender sistemas supramoleculares similares.

Se llevó a cabo el estudio de fluorescencia del compuesto **5**, el cual muestra que efectivamente este compuesto presenta propiedades de AIE. Al encontrarse en disolución, presenta una ligera emisión de fluorescencia al exponerlo a una longitud de onda de 360 nm. En comparación, al encontrarse en forma de agregados, la intensidad de la emisión se ve incrementada de manera considerable.

Los estudios realizados en este trabajo ayudan a comprender un poco más acerca de estos sistemas supramoleculares, pero aún existe suficiente trabajo por hacer, lo cual permite que la investigación pueda continuar en el grupo de trabajo.

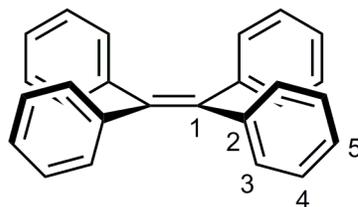
Sección experimental

Reactivos e Instrumentación

Los reactivos comerciales utilizados fueron: benzofenona, zinc metálico en polvo, TiCl_4 , bromuro de etinilmagnesio, cloruro de tritilo, yoduro de cobre (I), bis(trifenilfosfina) cloruro de paladio (II), etiniltrimetilsilano, anilina, nitrito de sodio, yoduro de potasio. Todos de la marca Aldrich y utilizados sin tratamiento previo. Los disolventes fueron secados previo a su utilización por medio de destilación utilizando los siguientes agentes desecantes: THF (Na° , benzofenona como indicador), tolueno (Na° , benzofenona como indicador), DMF (malla molecular).

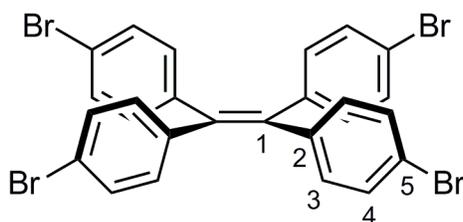
Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se determinaron utilizando los equipos Bruker Fourier 300 MHz y Jeol, Eclipse 300 MHz, las señales se reportaron en δ (ppm) referido al disolvente. Los estudios de espectrometría de masas de alta y baja resolución se obtuvieron con un equipo Jeol JMS-T100LC The AccuTOF para obtención de espectros de masas por la técnica DART. Además se utilizó el cromatógrafo de líquidos Agilent 1200 Series Binary SL acoplado a Espectrómetro de Masas Bruker Esquire 6000.

Síntesis de 1,1,2,2-tetrafeniletileno (1)



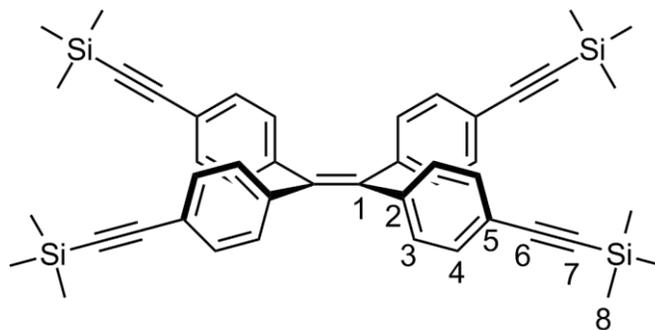
En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo se colocó 1.076 g de zinc en polvo (16.450 mmol) y 5 mL de THF seco, el sistema se colocó en un baño de hielo hasta alcanzar una temperatura de 0 °C. Posteriormente se añadieron 1.224 mL de TiCl_4 (8.810 mmol) gota a gota. Una vez que se completó la adición, se calentó a reflujo durante tres horas. Transcurrido el tiempo se agregó una solución de 1.500 g de benzofenona (8.230 mmol) disuelta en 3 mL THF y se mantuvo el calentamiento por 2 horas más. Terminado el tiempo de reacción, se añadieron 5 mL de una solución de K_2CO_3 al 10% y se realizó una extracción con DCM. El remanente de agua se removió con Na_2SO_4 anhidro, se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido color amarillo el cual se lavó con EtOH obteniendo así un sólido color blanco el cual se filtró al vacío para obtener un sólido cristalino color blanco con una masa de 1.2177 g equivalentes a un 89% de rendimiento con un punto de fusión 204-205 °C. IR-FT (cm^{-1}): 3077, 3053 y 3022 (ν C-H aromáticos); 1668 y 1594 (ν C=C); 743 y 694 (δ C-H aromático monosustituido). RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ): 7.14-7.00 (m, 20H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ): 140.9 (C-1), 143.7 (C-2), 131.3 (C-3), 127.6 (C-4), 126.4 (C-5). EMAR (DART⁺, m/z): Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$, 332.4400. Encontrado, 333.1632, error: -3.41 ppm.

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



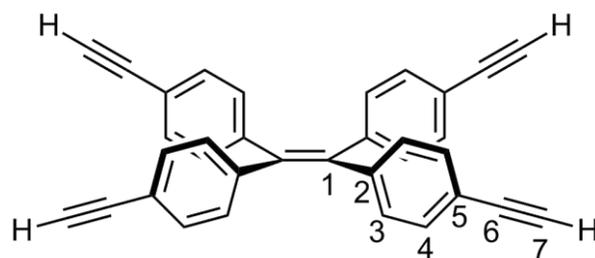
Se pesó 1.200 g de 1,1,2,2-tetrafeniletileno (3.610 mmol), el cual se pulverizó y se colocó de manera extendida sobre un papel filtro encima de un embudo kitasato, debajo se colocó un matraz erlenmeyer donde se añadió 2.5 mL de Br_2 (48.520 mmol), el sistema se introdujo dentro de un desecador perfectamente sellado. La reacción vapor-sólido se dejó durante 4 días. Transcurrido el tiempo se obtuvo un sólido color verde el cual se disolvió en DCM y se agregó MeOH, obteniendo una solución color amarillo y un precipitado color blanco el cual se filtró al vacío, obteniendo así un sólido blanco cristalino con una masa de 2.1055 g correspondiente a un 90% de rendimiento, con un punto de fusión de 230-232 °C. IR-FT (cm^{-1}): 3048 (ν C-H aromáticos); 1581 (ν C=C); 861 (δ ϕ -Br); 819 (δ C-H aromático *parasustituido*). RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ): 7.27-7.20 (m, 8H), 6.87-678 (m, 8H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ): 139.6 (C-1), 141.5 (C-2), 131.3 (C-3), 132.7 (C-4), 121.3 (C-5). EMAR (DART⁺, m/z) Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Br}_4$, 648.0200. Encontrado, 648.8000, error: -3.46 ppm.

Síntesis de 1,1,2,2-tetrakis(4-((trimetilsilil)etnil)fenil)etileno (3)



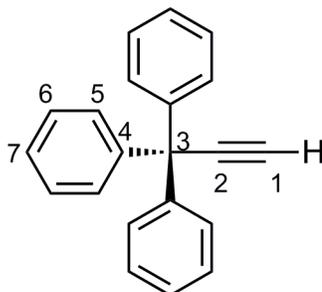
Se pesó 0.200 g de 1,1,2,2-tetrakis(4-bromofenil)etileno (0.300 mmol), 0.032 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.040 mmol), 0.003 g de CuI (0.010 mmol), todo junto se disolvió en 5 mL de DMF seco y se burbujeó nitrógeno durante 20 minutos, con el fin de remover el oxígeno disuelto. Posteriormente, se añadió 0.260 mL de etiniltrimetilsilano (1.840 mmol) y 3 mL de DIPA, se calentó a reflujo durante 4 horas. Finalizado el tiempo de reflujo se dejó enfriar la mezcla de reacción y se realizó una extracción con DCM y se lavó con 3 x 10 mL de una solución saturada de NH_4Cl , la fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano/ acetona 98:2. El compuesto obtenido es una sustancia viscosa de color ámbar. IR-FT (cm^{-1}): 2954 (ν C-H aromáticos); 2922 (ν C-H alifáticos); 2155 (ν Si- CH_3); 1548 (ν C=C); 837 (δ C-H aromático *parasustituido*). RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ): 7.25-7.17 (8), 6.95-6.85 (8), 0.24 (s, 36). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ): 142.6 (C-1), 141.2 (C-2), 130.7 (C-3), 132.5 (C-4), 120.9 (C-5), 104.5 (C-6), 94.6 (C-7), 0.4 (C-8). EMAR (DART⁺, m/z) Calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{Si}_4$, 717.2600. Encontrado, 718.2051, error: +3.11 ppm.

Reacción de desprotección para obtener 1,1,2,2-tetrakis(4-etinilfenil)etileno (4)



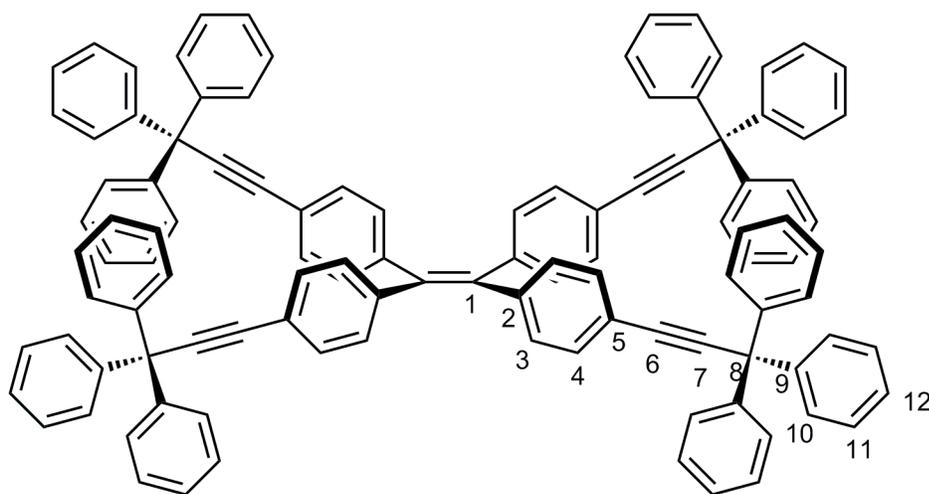
Posteriormente se realizó la desprotección del compuesto utilizando 0.127 g de K_2CO_3 (0.920 mmol) y 5 mL de MeOH, se dejó en agitación durante 3 h, a continuación se realizó una extracción con DCM y una solución saturada de Na_2CO_3 , la fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 y se removió el disolvente para finalmente obtener un sólido amarillo cristalino con una masa de 0.070 g correspondiente al 53% de rendimiento, con un punto de fusión superior a los 280 °C. IR-FT (cm^{-1}): 3289 (ν C-H alquino); 3031 (ν C-H aromáticos); 2104 (ν $C\equiv C$); 1600 (ν $C=C$); 839 (δ C-H aromático para sustituido). RMN de 1H [300MHz, $CDCl_3$](δ) : 7.30-7.20 (d, 8), 6.97-6.90 (d, 8), 3.05 (s, 4). RMN de ^{13}C [75 MHz, $CDCl_3$](δ): 140.8 (C-1), 143.3 (C-2), 131.2 (C-3), 131.8 (C-4), 120.7 (C-5), 83.4 (C-6), 77.8 (C-7). EMAR (DART⁺, m/z) Calculado para $C_{34}H_{20}$, 428.5200. Encontrado, 429.1652, error: +2.06 ppm.

Síntesis de 1,1,1-trifenilprop-2-ino



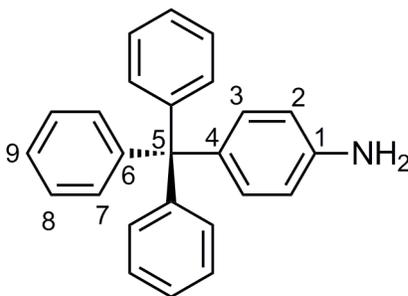
A una disolución de cloruro de tritilo (4.000 g, 14.340 mmol) en benceno (35 mL) se le adicionó bromuro de etinilmagnesio (28.800 mL, 0.5 M) bajo atmósfera inerte y agitación magnética. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 4 horas. Una vez terminado el calentamiento, la mezcla de reacción se dejó enfriar y se realizó una extracción con AcOEt y se lavó con 3 x 10 mL de una solución saturada de NH_4Cl , la fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente. Finalmente, se obtuvo un sólido blanco cristalino con una masa de 3.080 g correspondiente al 80% de rendimiento, con un punto de fusión de 78-80 °C. IR-FT (cm^{-1}): 3301 (ν C-H alquino); 3056 y 3024 (ν C-H aromáticos); 1595 (ν C=C aromático); 754 y 695 (δ C-H aromático monosustituido). RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3](δ): 7.35-7.26 (m, 15H), 2.74 (s, 1H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ): 73.4 (C-1), 89.8 (C-2), 55.5 (C-3), 144.8 (C-4), 128.0 (C-5), 129.1 (C-6), 126.9 (C-7). EMAR (DART⁺, m/z) Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{16}$, 268.3500. Encontrado, 269.1325, error: -1.88 ppm.

Reacción de acoplamiento para obtener (5)



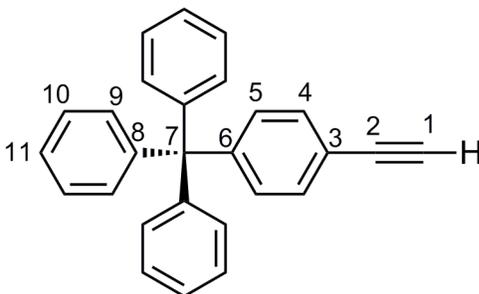
Se pesó 0.500 g de (2) (0.770 mmol), 1.24 g de 1,1,1-trifenilprop-2-ino (4.620 mmol), 0.054 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.070 mmol), 0.007g de CuI (0.030 mmol), todo junto se disolvió en 12 mL de DMF y se burbujeó nitrógeno durante 20 minutos, con el fin de remover el oxígeno disuelto. Posteriormente, se añadió 3 mL de NEt₃ y se calentó a reflujo durante 6 horas. Finalizado el tiempo de reflujo, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se realizó una extracción con DCM y se lavó con 3 x 10 mL de una solución saturada de NH₄Cl, la fase orgánica se secó sobre Na₂SO₄ anhidro, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano/ acetona 98:2. Finalmente se obtuvo un sólido amarillo cristalino con una masa de 0.701 g correspondiente al 65% de rendimiento, con un punto de fusión superior a los 280 °C. IR-FT (cm⁻¹): 3058 y 3026 (ν C-H aromáticos); 1595 (ν C=C); 835 (δ C-H aromático parasustituido); 741 y 696 (δ C-H aromático monosustituido). RMN de ¹H [300MHz, CDCl₃](δ): 7.35-7.27 (m, 60), 7.25-7.22 (m, 8), 6.98-6.92 (d, 8). RMN de ¹³C [75 MHz, CDCl₃](δ): 144.4 (C-1), 142.9 (C-2), 131.2 (C-3), 140.6 (C-4), 122.0 (C-5), 96.2 (C-6), 85.1 (C-7), 56.1 (C-8), 145.3 (C-9), 128.1 (C-10), 129.2 (C-11), 126.8 (C-12). EMAR (FAB⁺) Calculado para C₁₁₀H₇₆, 1397.7800. Encontrado, 1398.000 ppm

Síntesis de 4-tritilanilina



Se pesó 0.400 g de cloruro de tritilo (1.430 mmol) y se disolvió en 1 mL de anilina (10.970 mmol), la solución se calentó a 210 °C durante diez minutos hasta obtener una solución color morado, se evaporó el disolvente y el sólido obtenido se dispersó en 10 mL de CHCl_3 y se añadió 15 mL de una solución 1M de NaOH, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después de transcurrido el tiempo de agitación, se separaron las fases y la fase orgánica se lavó con 3x10 mL de agua, la fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro obteniendo un sólido color morado el cual se purificó por recristalización en tolueno:etanol 1:1 obteniendo un sólido color rosa pálido con una masa de 0.3717 g correspondiente a un 77.43% de rendimiento, con punto de fusión de 221-222 °C. IR-FT (cm^{-1}): 3470 (ν asim. Φ - NH_2); 3380 (ν sim. Φ - NH_2); 3052 y 3026 (ν C-H aromáticos); 1619 (δ N-H); 1509 (ν C=C); 823 (δ C-H aromático para sustituido); 749 y 699 (δ C-H aromático monosustituido). RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3](δ): 7.25-7.13 (m, 15), 6.99-6.93 (d, 2), 6.59-6.53 (d, 2), 3.60 (s, 2). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ): 144.1 (C-1), 114.1 (C-2), 132.1 (C-3), 136.9 (C-4), 64.2 (C-5), 147.2 (C-6), 131.1 (C-7), 127.3 (C-8), 125.7 (C-9). EMAR (DART^+ , m/z) Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}$, 335.4400. Encontrado, 336.1749, error: -0.95 ppm.

Síntesis de 4-tritil-etinilbenceno

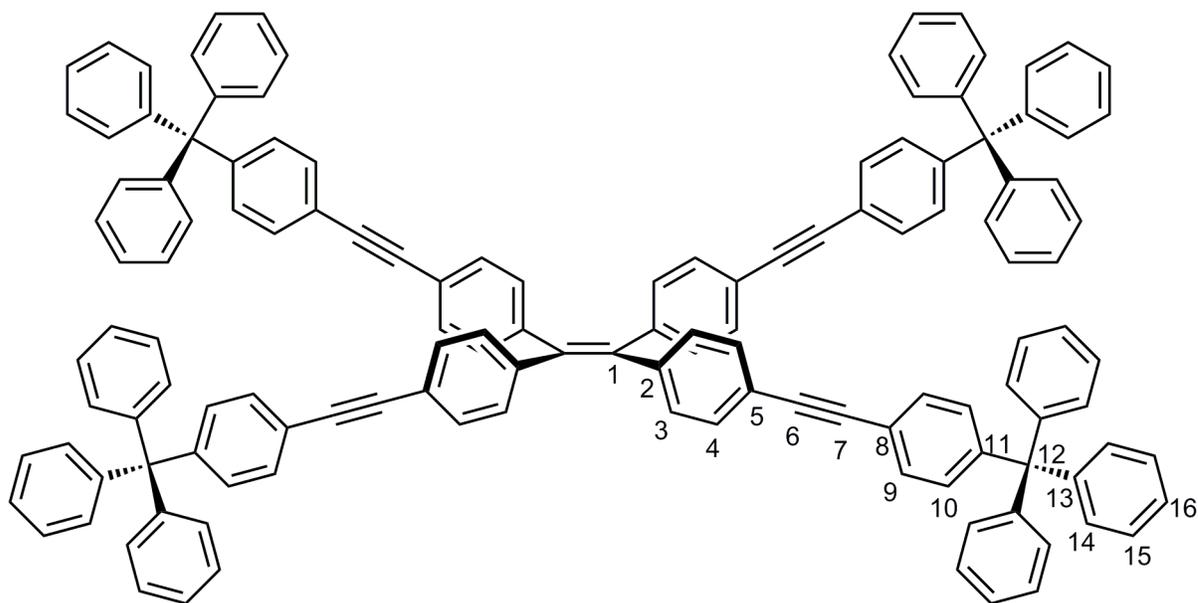


Se colocó 0.450 g de 4-tritilanilina (1.340 mmol) y se disolvió en 45 mL de HCl 1N y 40 mL de EtOH. Paralelamente, se prepararon 5 mL de una solución de NaNO₂ 0.180 g (2.610 mmol) y 5 mL de una solución de KI 0.445 g (2.680 mmol). Las tres soluciones se colocaron en un baño de hielo. A continuación, se agregó la solución de NaNO₂ gota a gota a la de 4-tritilanilina. Posteriormente, se añadió la solución de KI gota a gota, la solución se torna de color naranja y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante una noche. Posteriormente, se añadió K₂CO₃ sólido hasta alcanzar pH básico y se filtró usando una columna con silica gel y usando DCM, se obtuvo una solución color marrón la cual se secó sobre Na₂SO₄ anhidro, se removió el disolvente obteniendo un sólido color marrón con una masa de 0.372 g

El sólido obtenido se transfirió a un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo. De igual forma se añadió 0.058 g de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.080 mmol) y 0.008 g de CuI (0.040 mmol), se disolvió en 5 mL de THF seco y se burbujeó nitrógeno durante 15 minutos. Posteriormente, se añadió 0.200 mL etiniltrimetilsilano (1.240 mmol) y 3 mL de DIPA. La mezcla de reacción se calentó a reflujo 4 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar y se realizó una extracción con DCM y 3X10 mL de una solución saturada de NH₄Cl, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna utilizando como fase móvil 95:5 hexano/acetato de etilo, las fracciones colectadas se concentraron y el sólido obtenido se disolvió en 20 mL de MeOH y se añadió 0.345 g de K₂CO₃, la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 4 horas, posteriormente se realizó una extracción con una solución saturada de NaHCO₃ y DCM, la fase orgánica se secó sobre

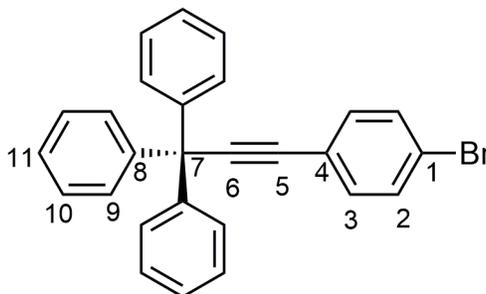
Na_2SO_4 anhidro y se removió el disolvente obteniendo un sólido color café con una masa de 0.238 g correspondiente al 68.75% de rendimiento, punto de fusión 215-217 °C. IR-FT (cm^{-1}): 3299 (ν C-H alquino); 3083, 3055 y 3026 (ν C-H aromáticos); 1591 (ν C=C); 828 (δ C-H aromático para sustituido); 746 y 698 (δ C-H aromático monosustituido). RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ): 7.41-7.34 (d, 2), 7.27-7.14 (m, 17), 3.00 (s, 1). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ): 83.5 (C-1), 93.0 (C-2), 119.6 (C-3), 146.3 (C-4), 131.3 (C-5), 147.8 (C-6), 65.0 (C-7), 146.8 (C-8), 131.1 (C-9), 127.4 (C-10), 125.9 (C-11). EMAR (DART⁺, m/z) Calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{20}$, 344.4500. Encontrado 345.1630, error: -2.88 ppm.

Síntesis de acoplamiento para obtener (6)



Se pesó 0.087 g de (2) (0.130 mmol), 0.278 g de 4-tritil-etinilbenceno (0.800 mmol), 0.019 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.020 mmol) y 0.001 g de CuI (0.005 mmol), todo junto se disolvió en 5 mL de DMF y se burbujeó nitrógeno durante 20 minutos, con el fin de remover el oxígeno disuelto. Posteriormente, se añadió 3 mL de DIPA y se calentó a reflujo durante 8 horas. Finalizado el tiempo de reflujo se dejó enfriar la mezcla de reacción y se realizó una extracción con DCM y se lavó con 3 x 10 mL de una solución saturada de NH_4Cl , la fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano/ acetato de etilo 95:5. Finalmente se obtuvo un sólido amarillo cristalino con una masa de 0.011 g correspondiente al 5% de rendimiento, con un punto de fusión superior a los 280°C . IR-FT (cm^{-1}): 3083, 3055 y 3025 (ν C-H aromáticos); 1590 (ν C=C); 747 y 697 (δ C-H aromático *monosustituido*). RMN de ^1H [300 MHz, CDCl_3](δ): 7.42-7.10 (m, 92). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3](δ): 131.0 (C-1), 131.1 (C-2), 127.5 (C-3), 126.1 (C-4), 99.8 (C-5), 74.0 (C-6), 81.4 (C-7), 102.4 (C-8), 131.2 (C-9), 126.2 (C-10), 146.2 (C-11), 64.9 (C-12), 146.7 (C-13), 127.6 (C-14), 127.4 (C-15), 125.9 (C-16). EM (FAB^+) Calculado para $\text{C}_{134}\text{H}_{92}$, 1702.1600. Encontrado, 1622.0000 ppm correspondiente a la fragmentación más estable.

Síntesis de sustituyente tritilo 3



Se pesó 0.100 g de (5) (0.370 mmol), 0.105 g de 4-bromoyodobenceno (0.350 mmol), 0.043 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.060 mmol) y 0.003 g de CuI (0.010 mmol), se colocaron todos en un matraz bola junto con un agitador magnético, se disolvió en 3 mL de THF y se dejó en agitación durante 3 horas. Después de transcurrido el tiempo de agitación, se realizó una extracción utilizando DCM y se lava con una solución saturada de NH_4Cl 3x10 mL; la fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro anhidro, posteriormente se purificó por medio de cromatografía en columna utilizando hexano como eluyente, obteniendo un sólido color blanco con una masa de 0.0842 g correspondiente a un 53.42% de rendimiento, con punto de fusión de 118-120 °C. IR-FT (cm^{-1}): 3058 y 3023 (ν C-H aromáticos); 1593 (ν C=C); 819 (δ ϕ -Br); 747 y 695 (δ C-H aromático monosustituido). RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3](δ) : 7.48-7.42 (d, 2), 7.40-7.20 (m, 18). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ): 121.2 (C-1), 130.5 (C-2), 132.1 (C-3), 125.3 (C-4), 95.9 (C-5), 83.1 (C-6), 55.1 (C-7), 144.1 (C-8), 127.0 (C-9), 128.1 (C-10), 125.9 (C-11). EMAR (DART⁺, m/z) Calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{Br}$, 423.3500. Encontrado, 423.0751, error: +0.63 ppm.

ANEXO



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

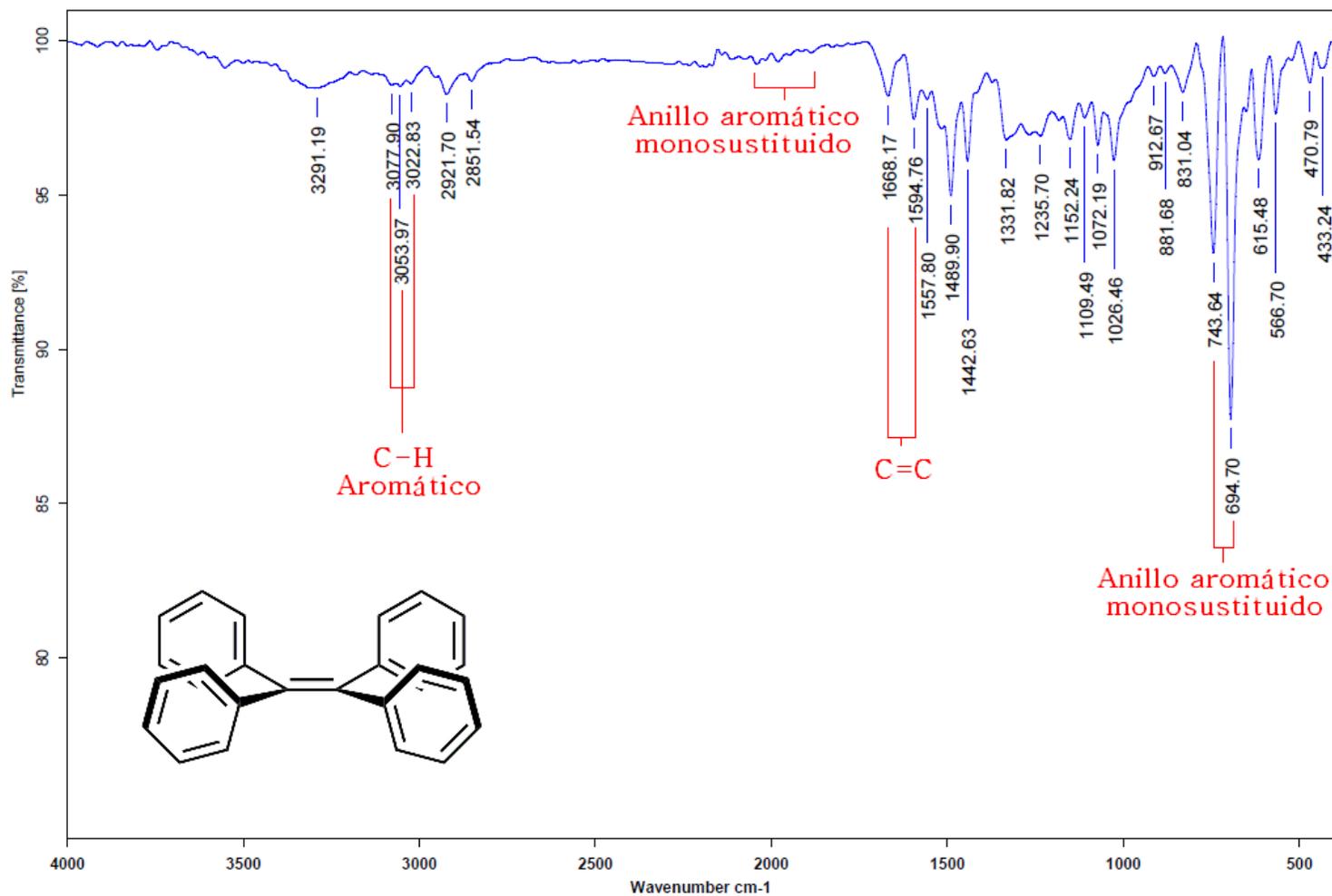


Figura 40. Espectro de IR de TFE

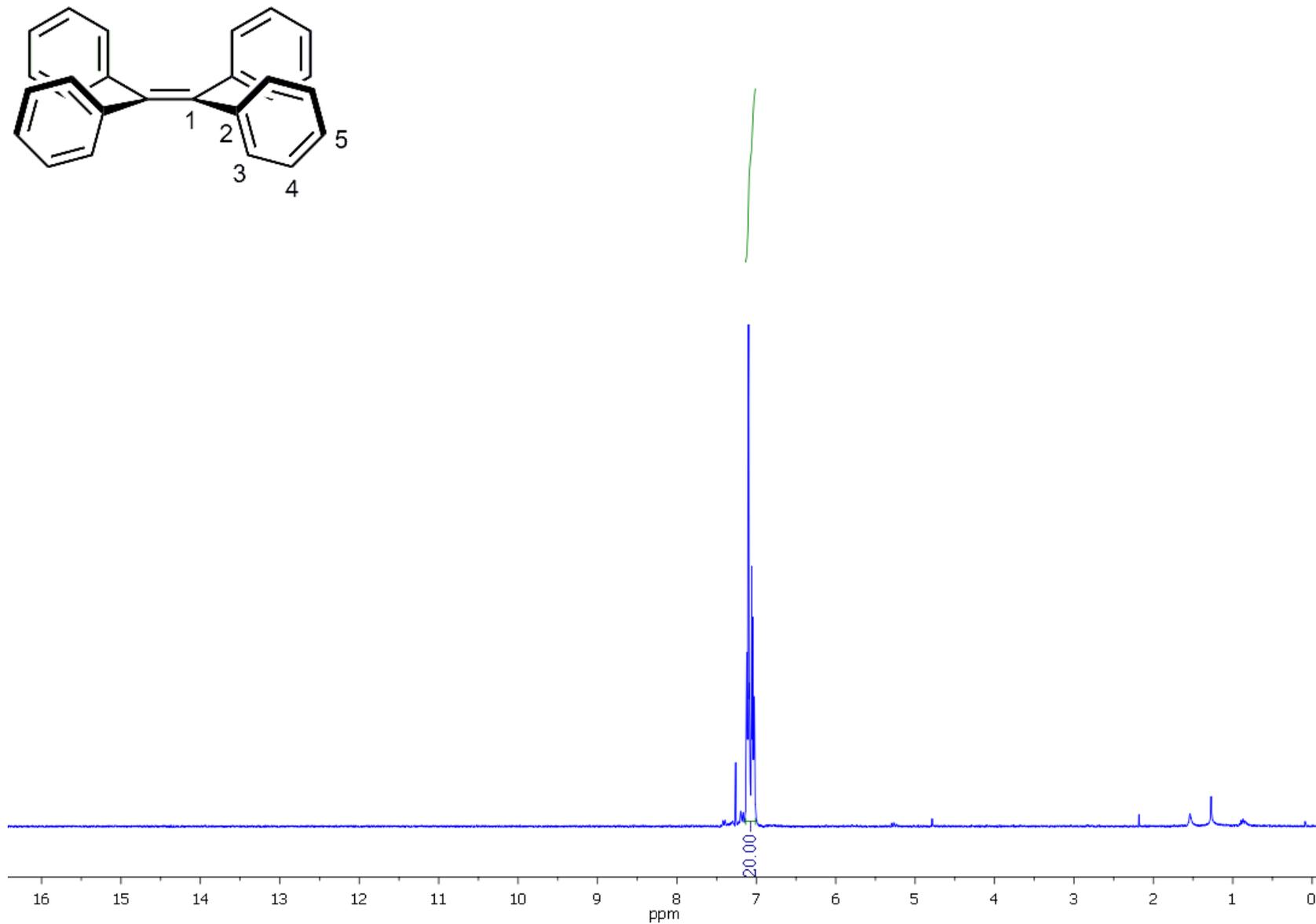


Figura 41. Espectro de RMN- ^1H de TFE [300 MHz, CDCl_3]

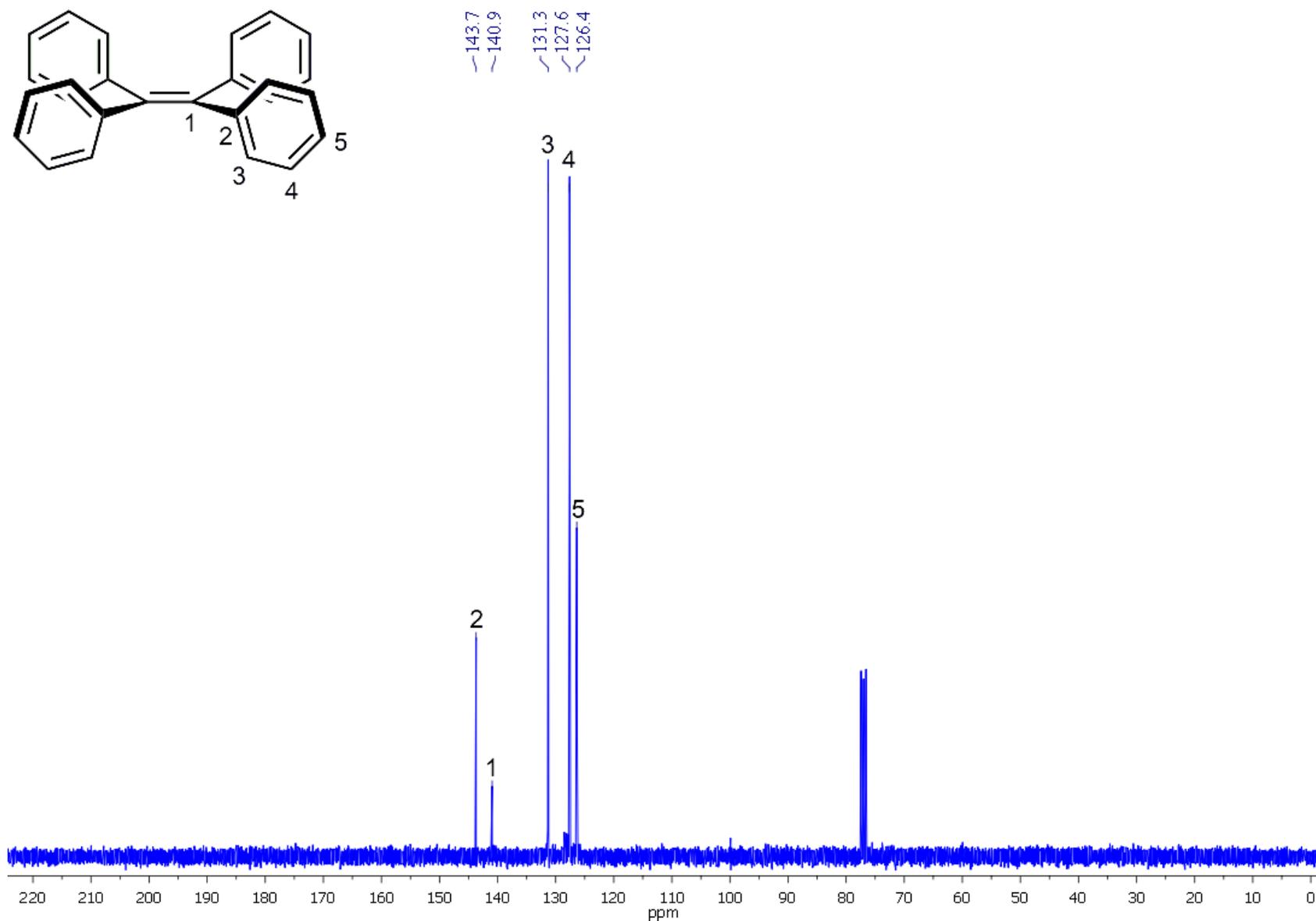


Figura 42. Espectro de RMN-¹³C de TFE [75 MHz, CDCl₃]

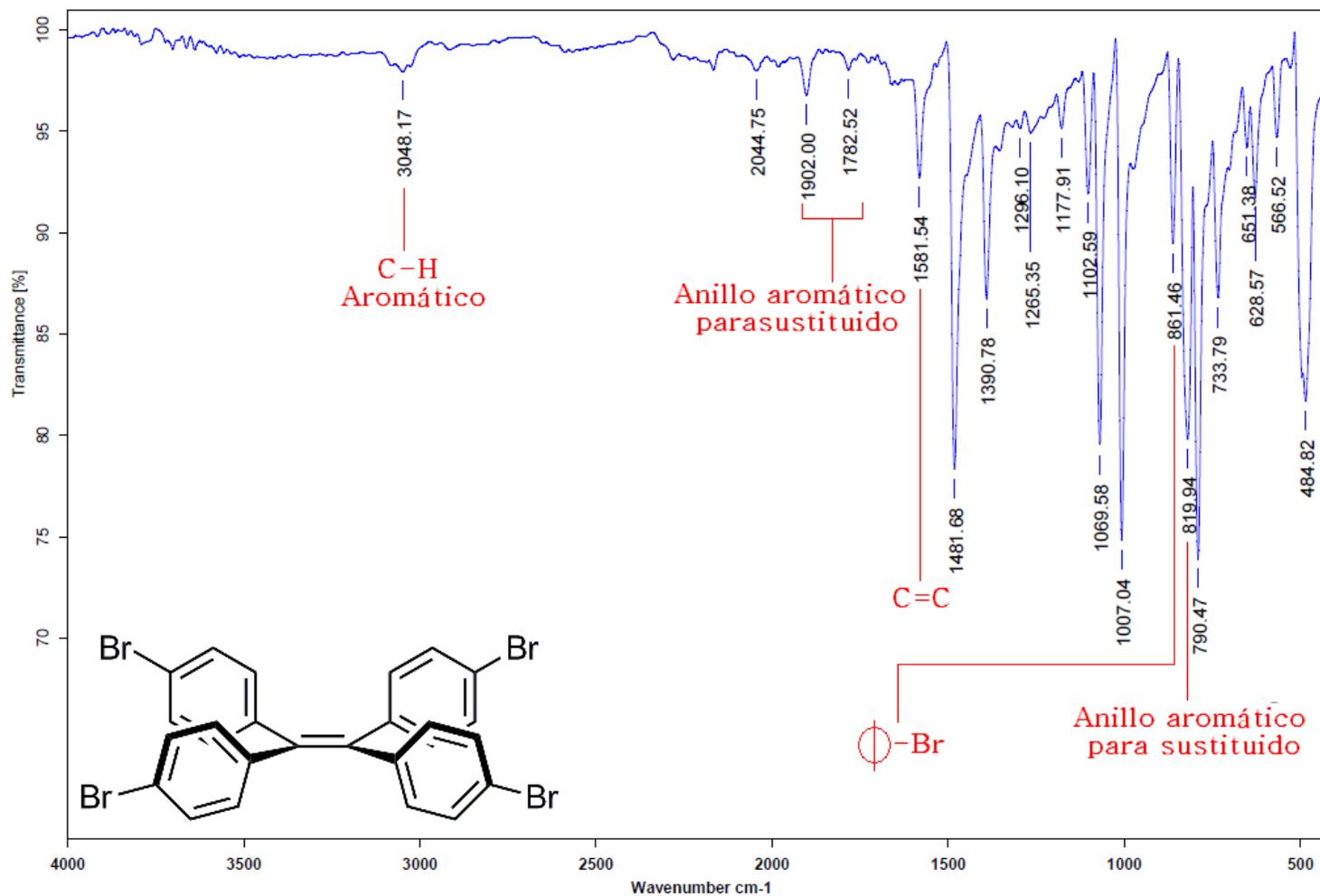


Figura 43. Espectro de IR de TFE-Br

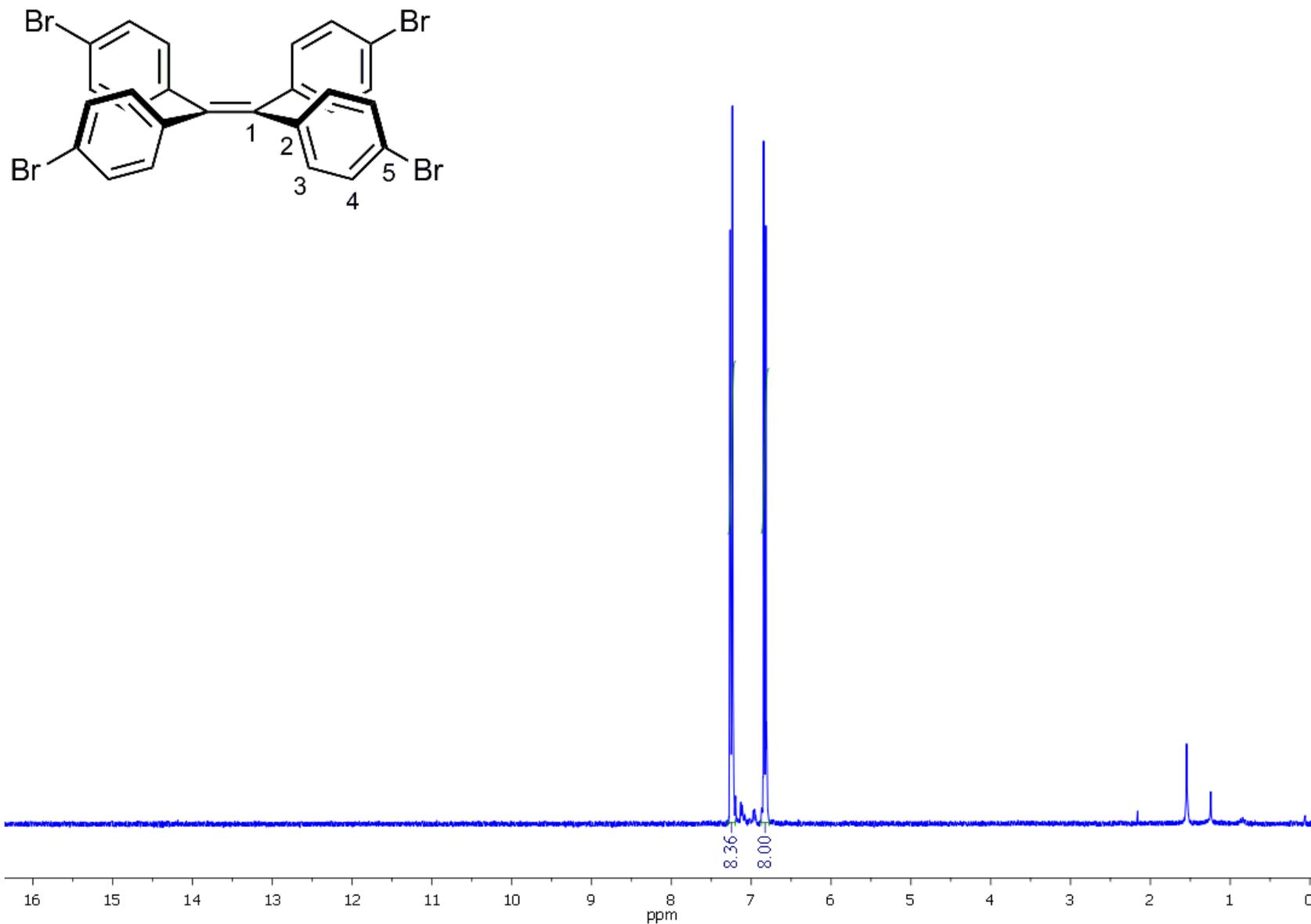


Figura 44. Espectro de RMN- ^1H de TFE-Br [300 MHz, CDCl_3]

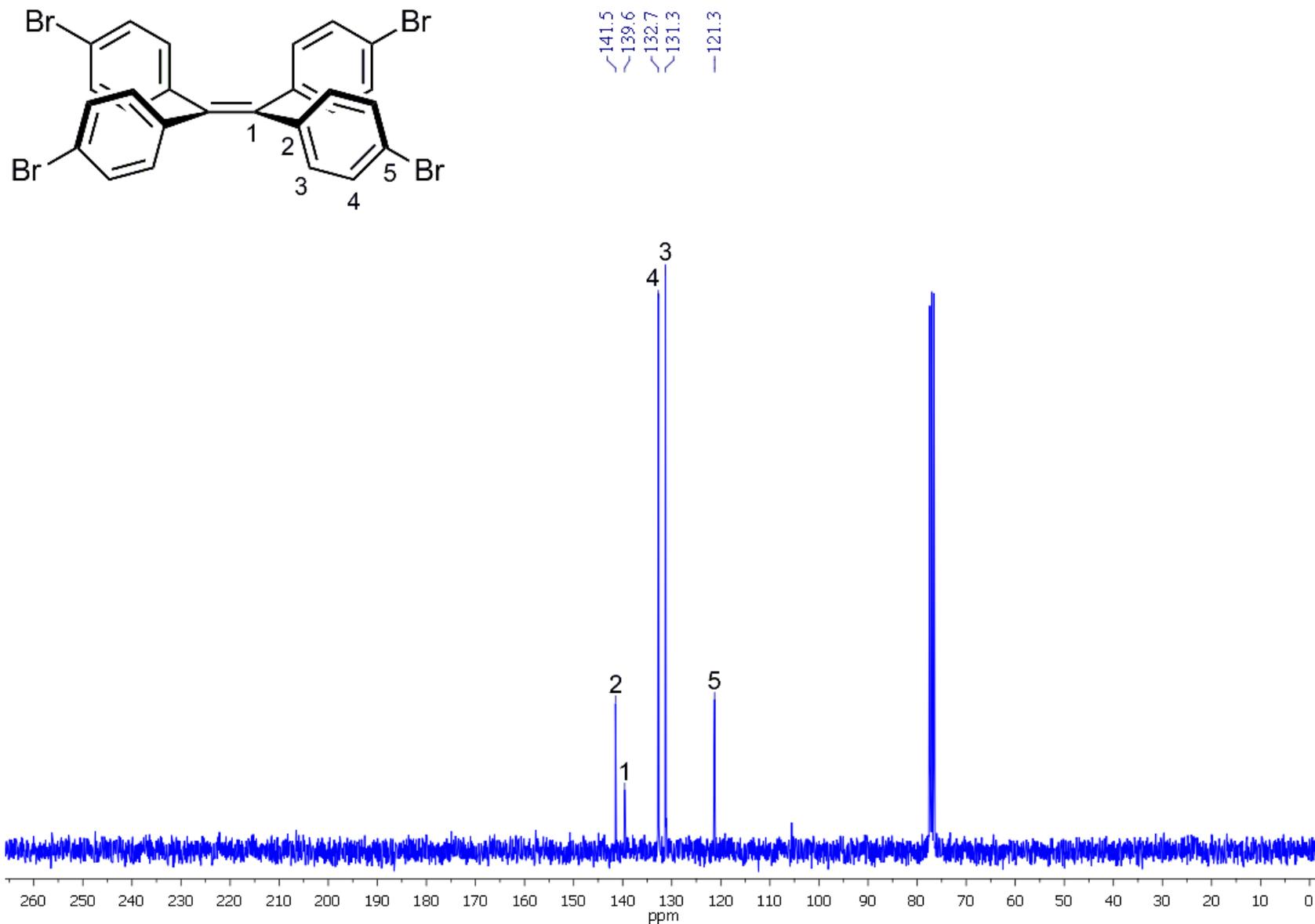


Figura 45. Espectro de RMN- ^{13}C de TFE-Br [75 MHz, CDCl_3]

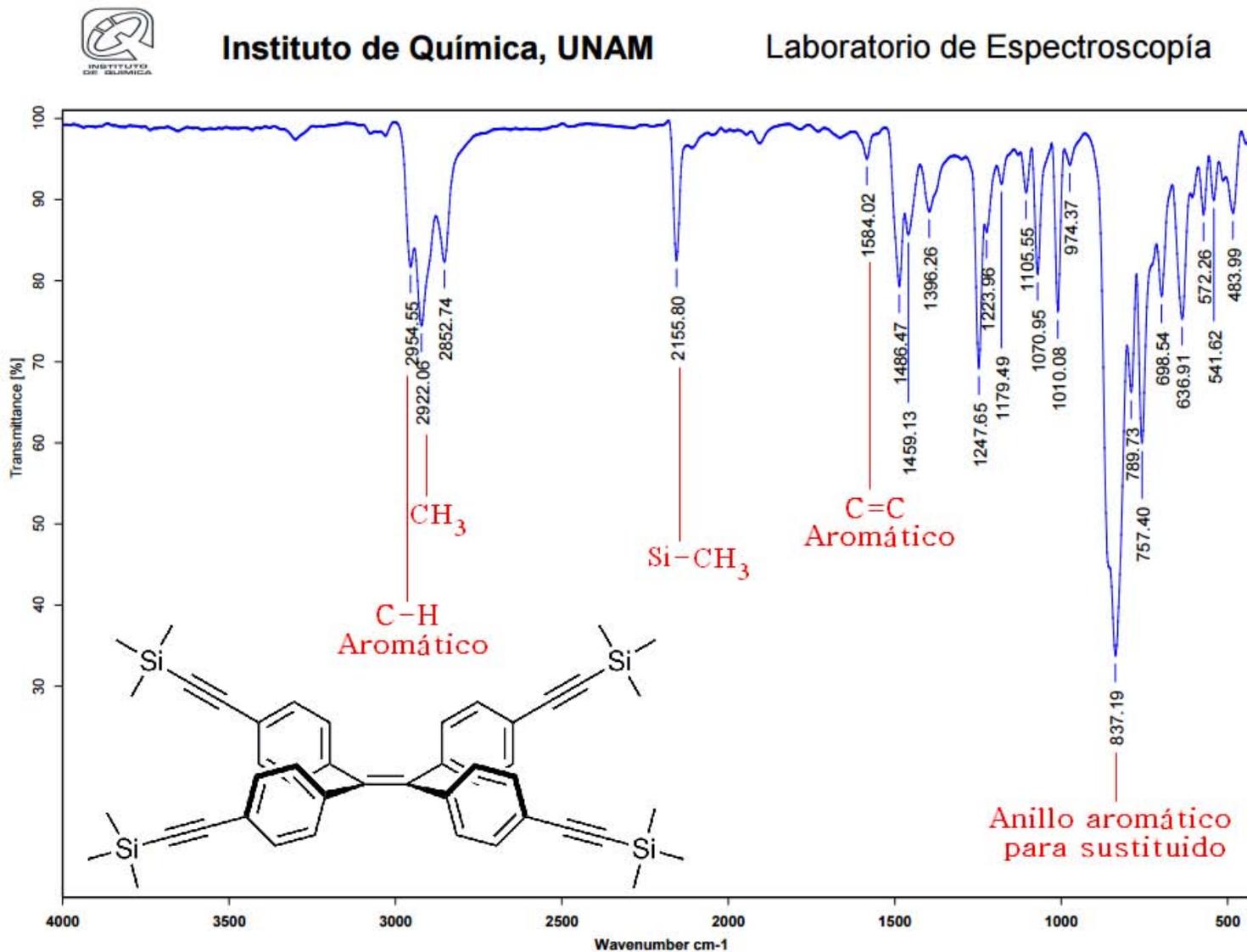


Figura 46. Espectro de IR de compuesto 3

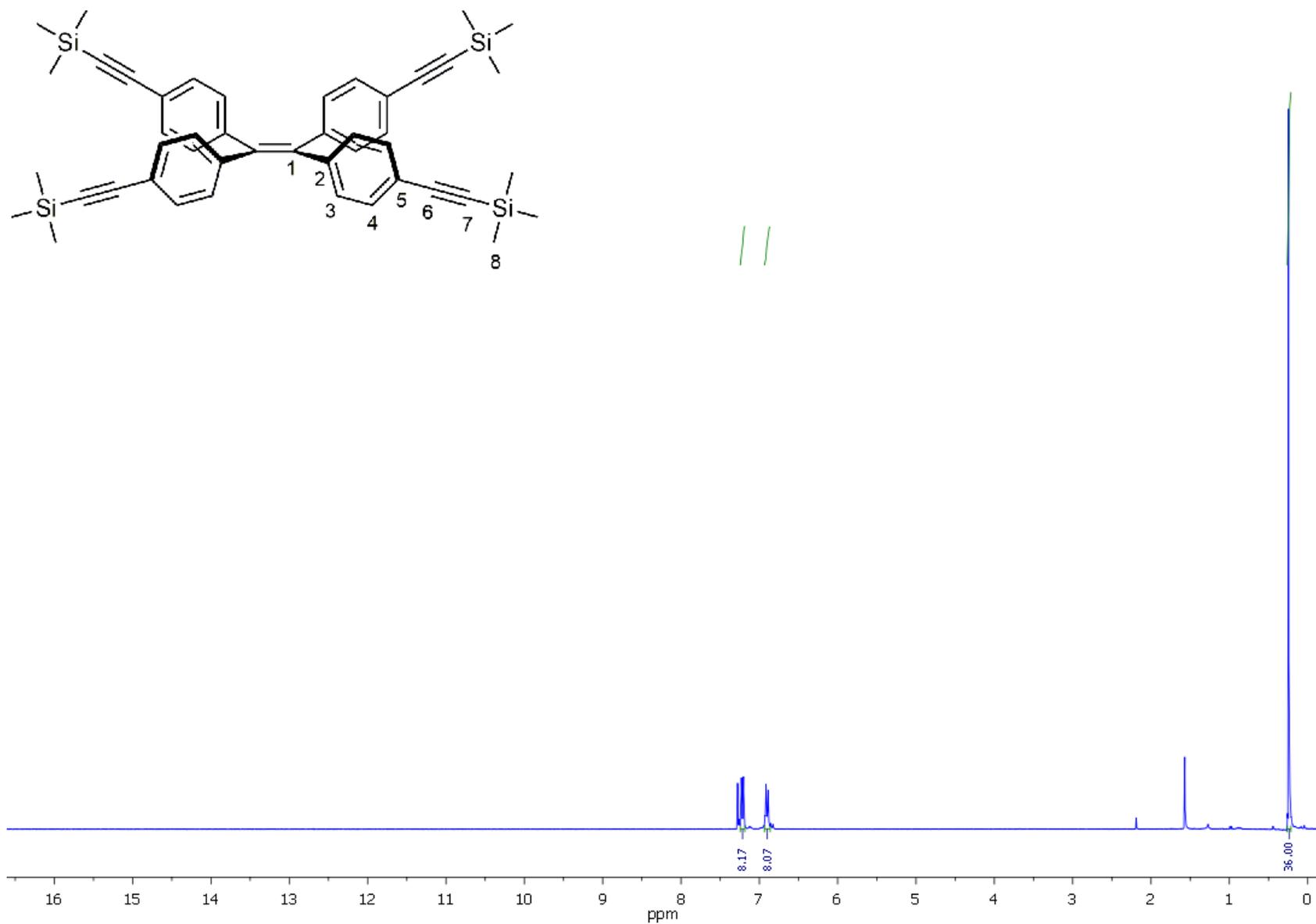


Figura 47. Espectro de RMN-¹H de compuesto 3 [300 MHz, CDCl₃]

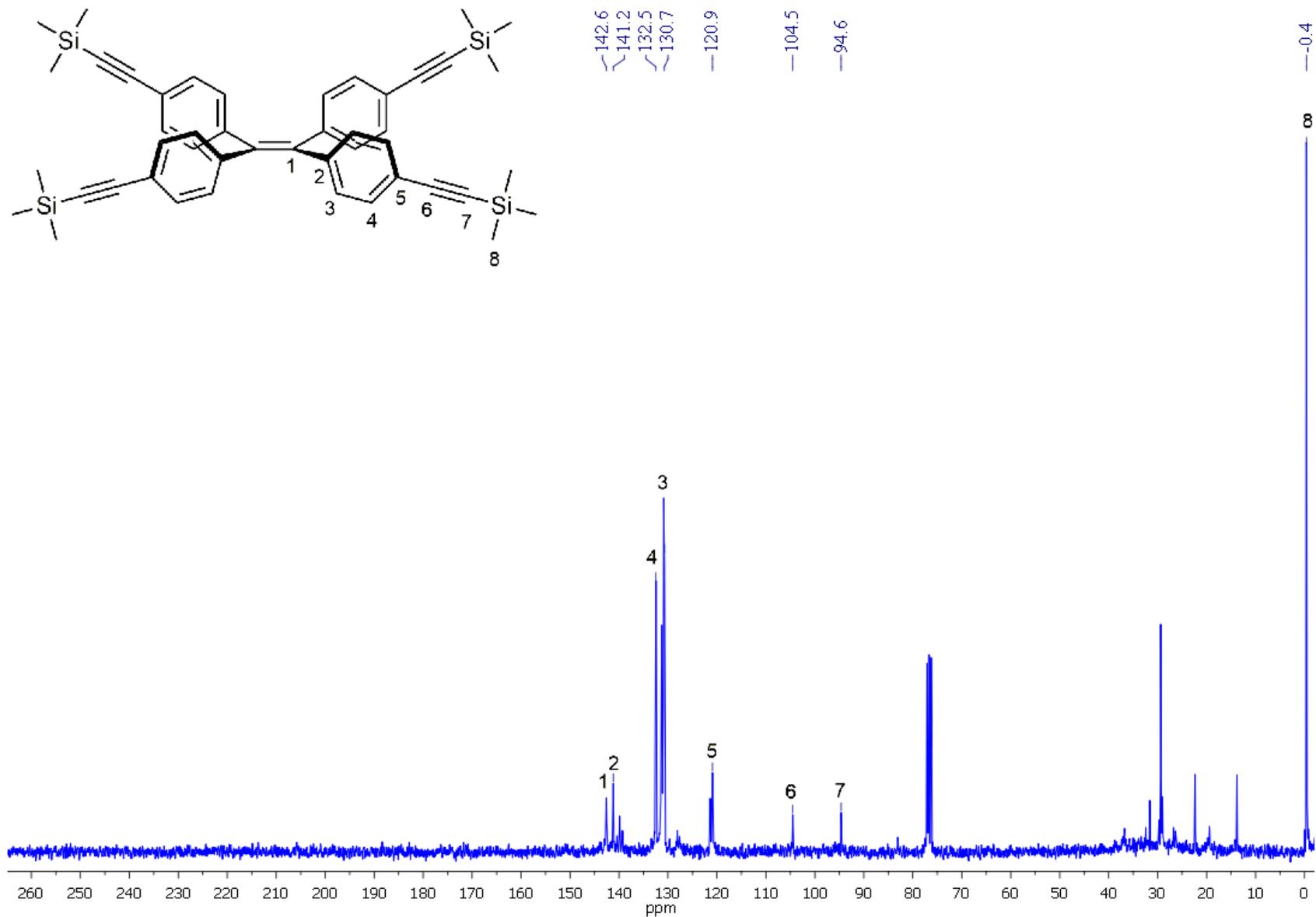


Figura 48. Espectro de RMN- ^{13}C de compuesto 3 [75 MHz, CDCl_3]



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

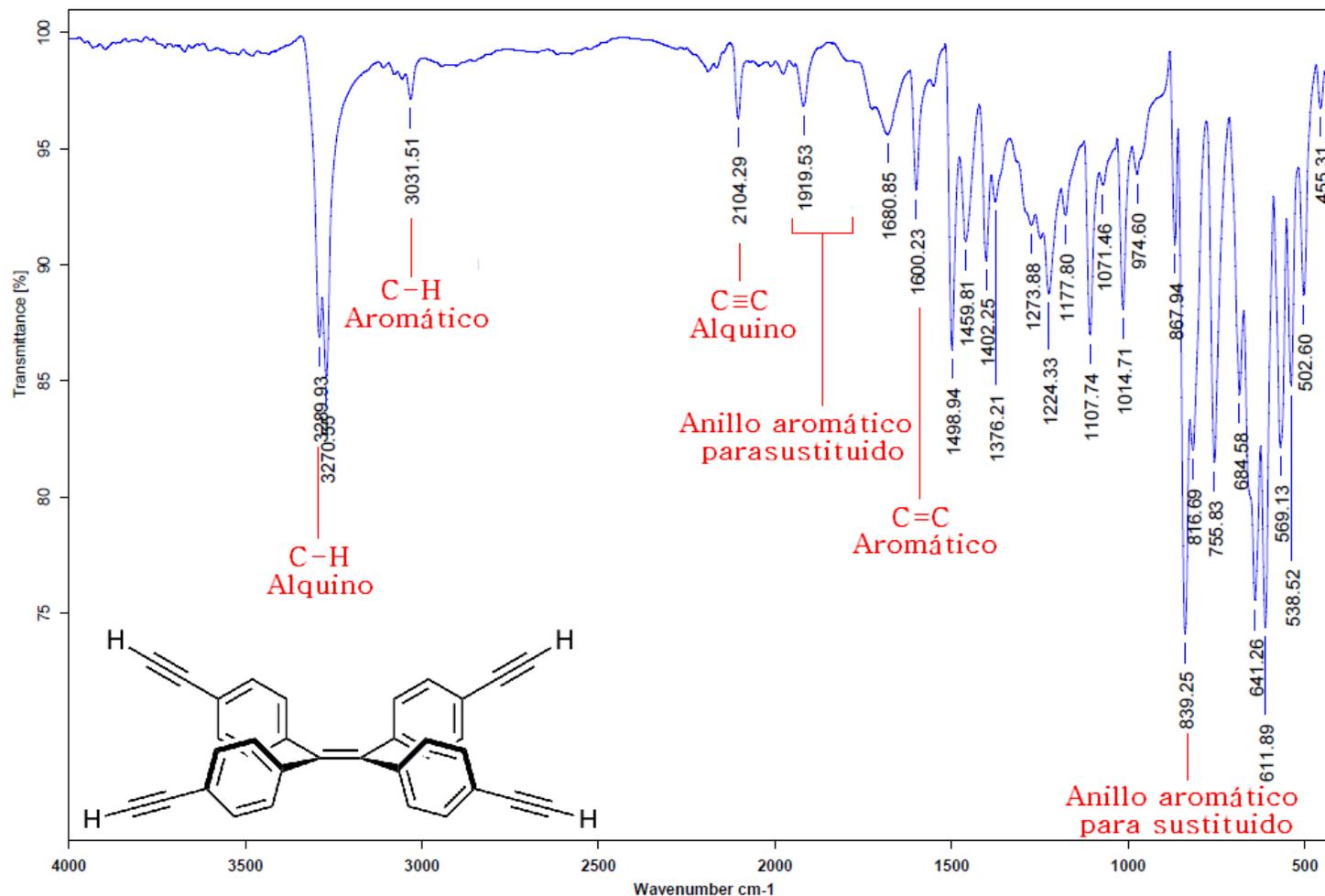


Figura 49. Espectro de IR de compuesto 4

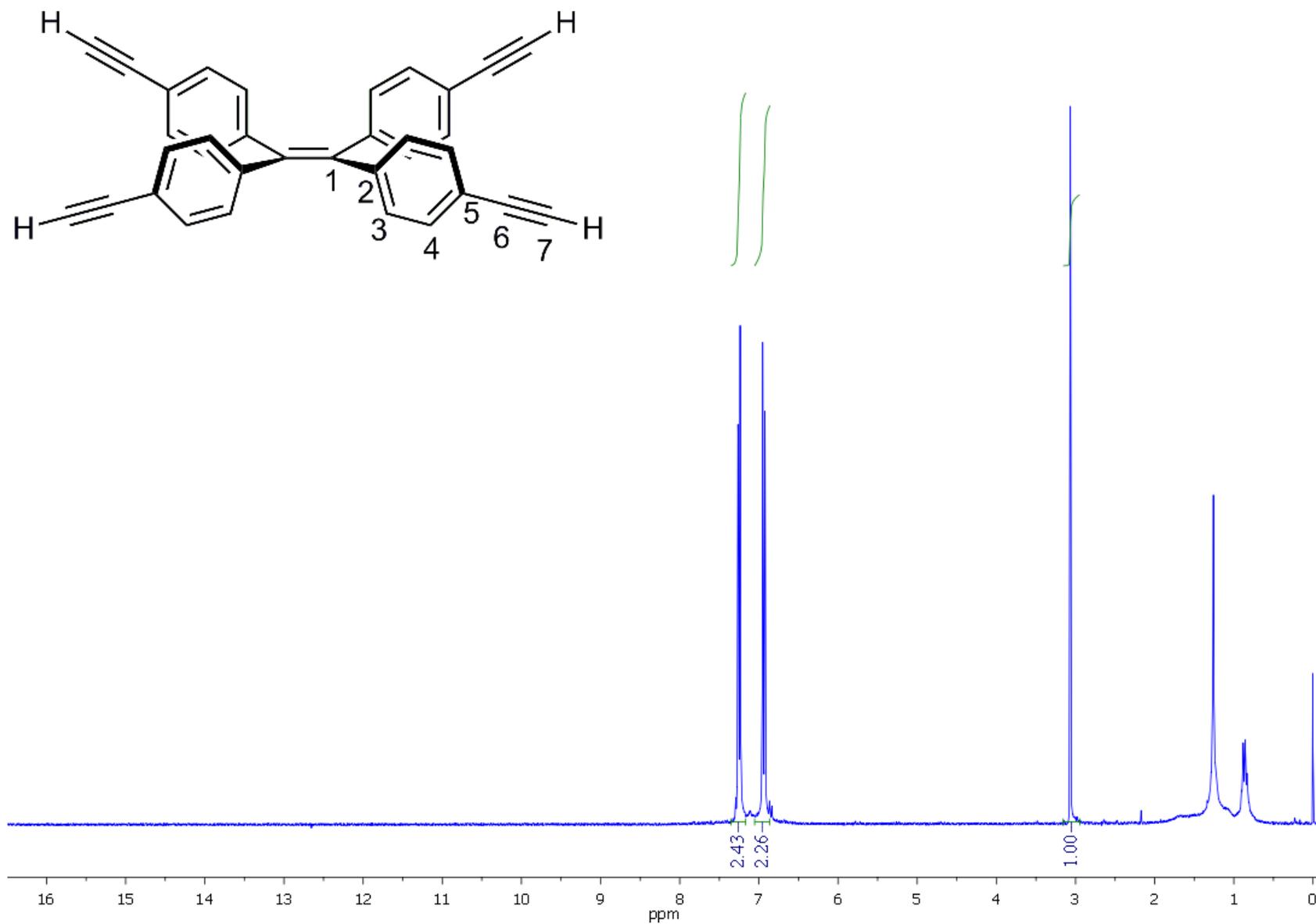


Figura 50. Espectro de RMN- ^1H de compuesto 4 [300 MHz, CDCl_3]

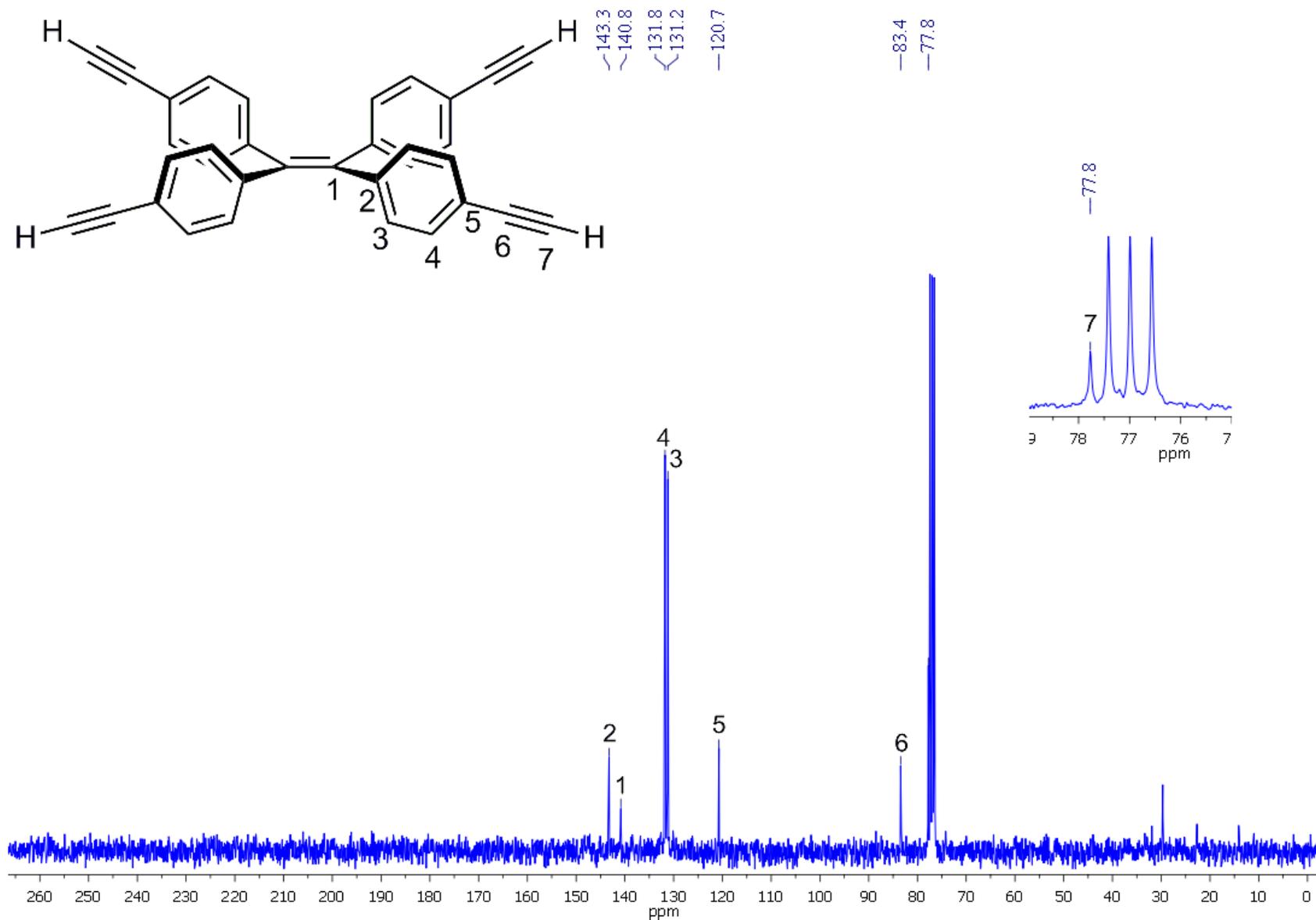


Figura 51. Espectro de RMN- ^{13}C de compuesto 4 [75 MHz, CDCl_3]

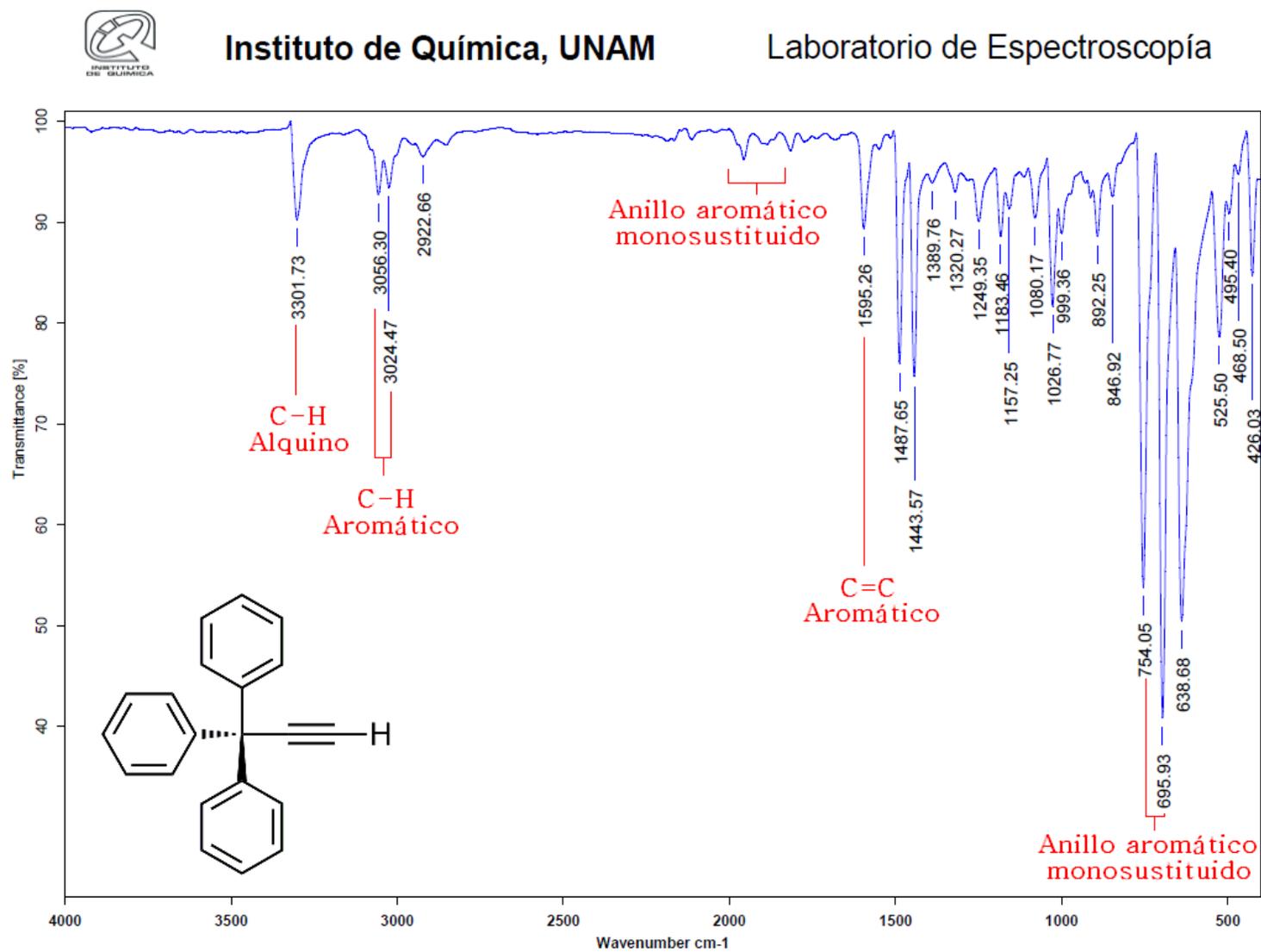


Figura 52. Espectro de IR de 1,1,1-trifenilprop-2-ino

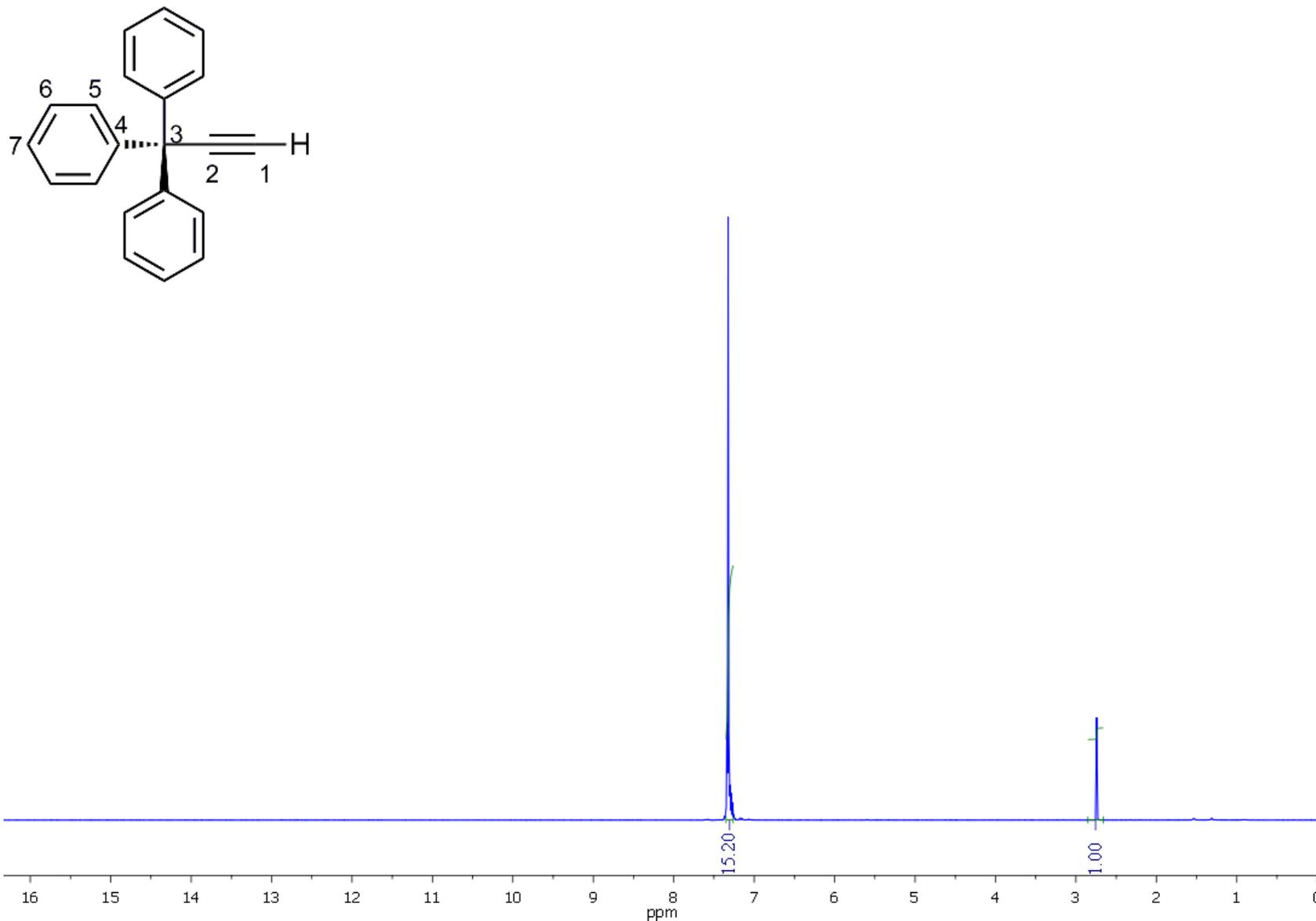


Figura 53. Espectro de RMN- ^1H de 1,1,1-trifenilprop-2-ino [300 MHz, CDCl_3]

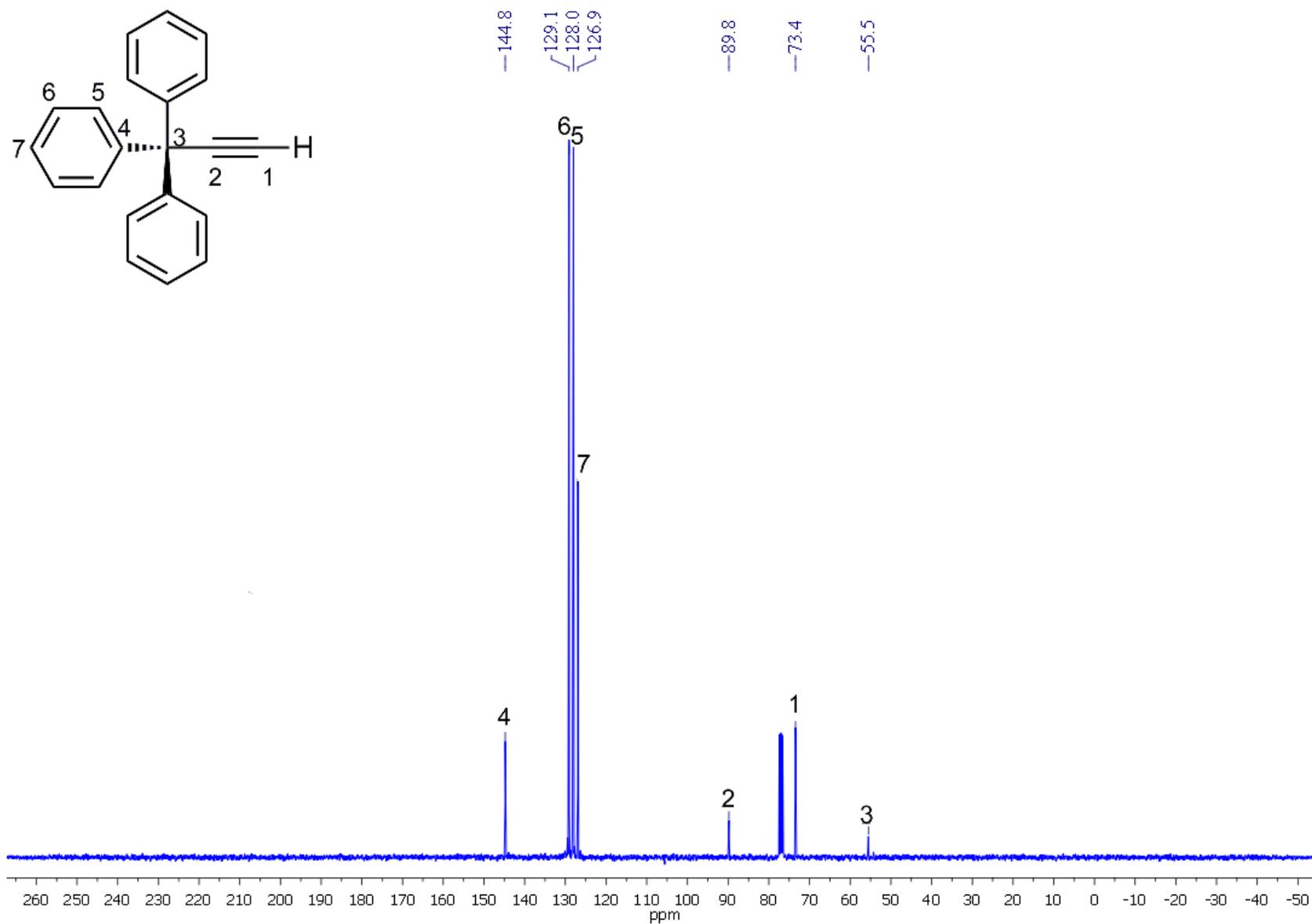


Figura 54. Espectro de RMN- ^{13}C de 1,1,1-trifenilprop-2-ino [75 MHz, CDCl_3]



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

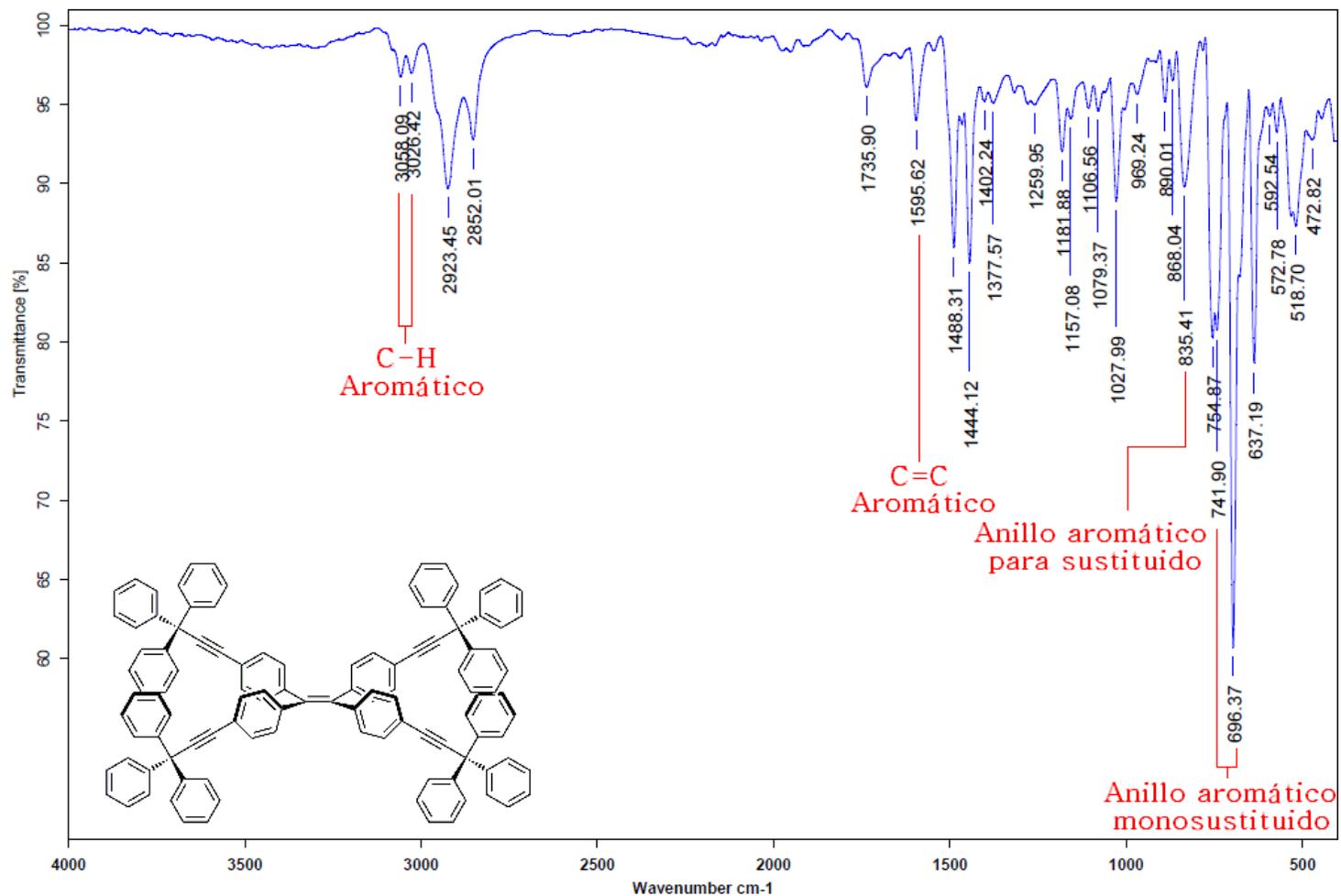


Figura 55. Espectro de IR de compuesto 5

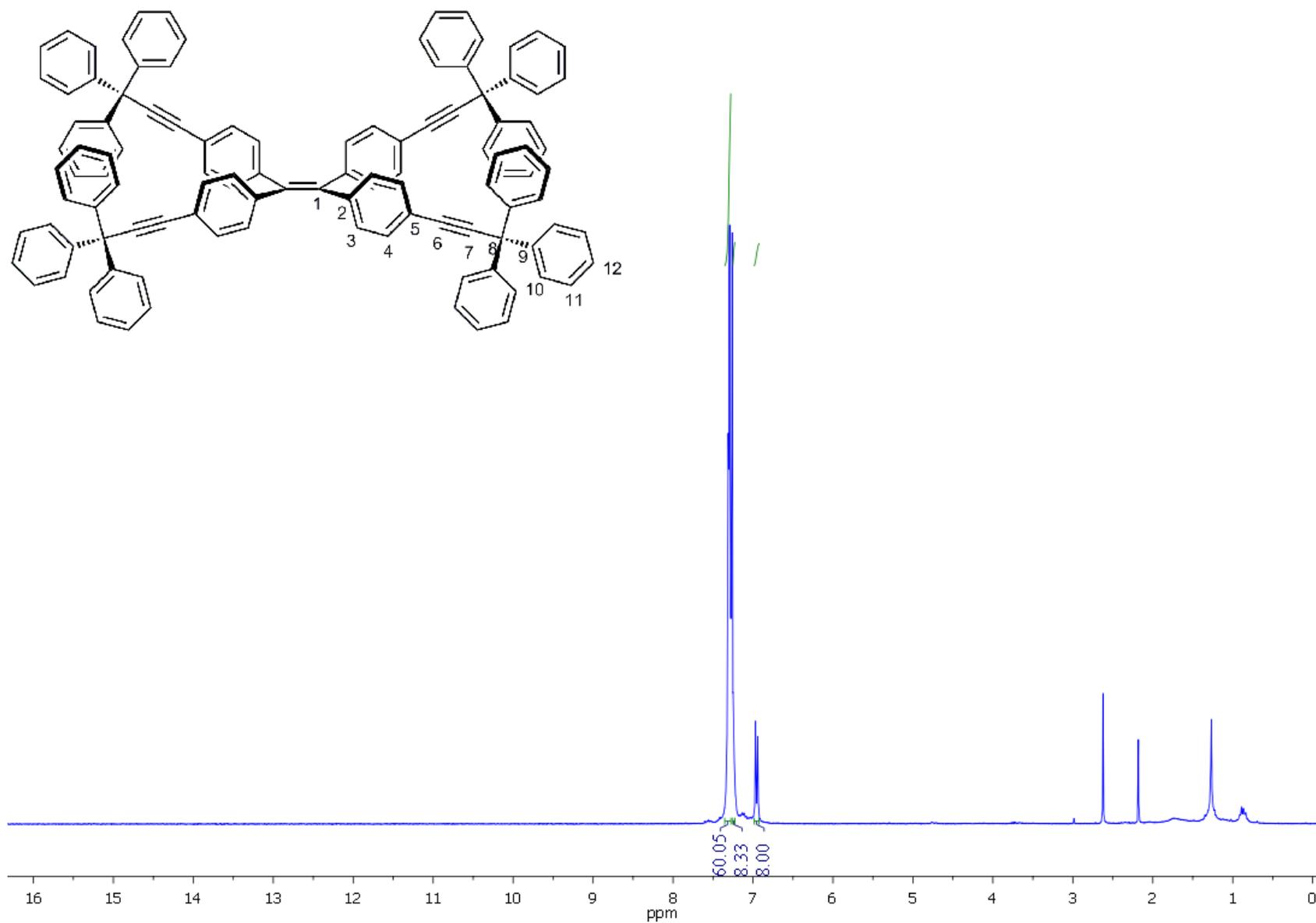


Figura 56. Espectro de RMN- ^1H de compuesto 5 [300 MHz, CDCl_3]

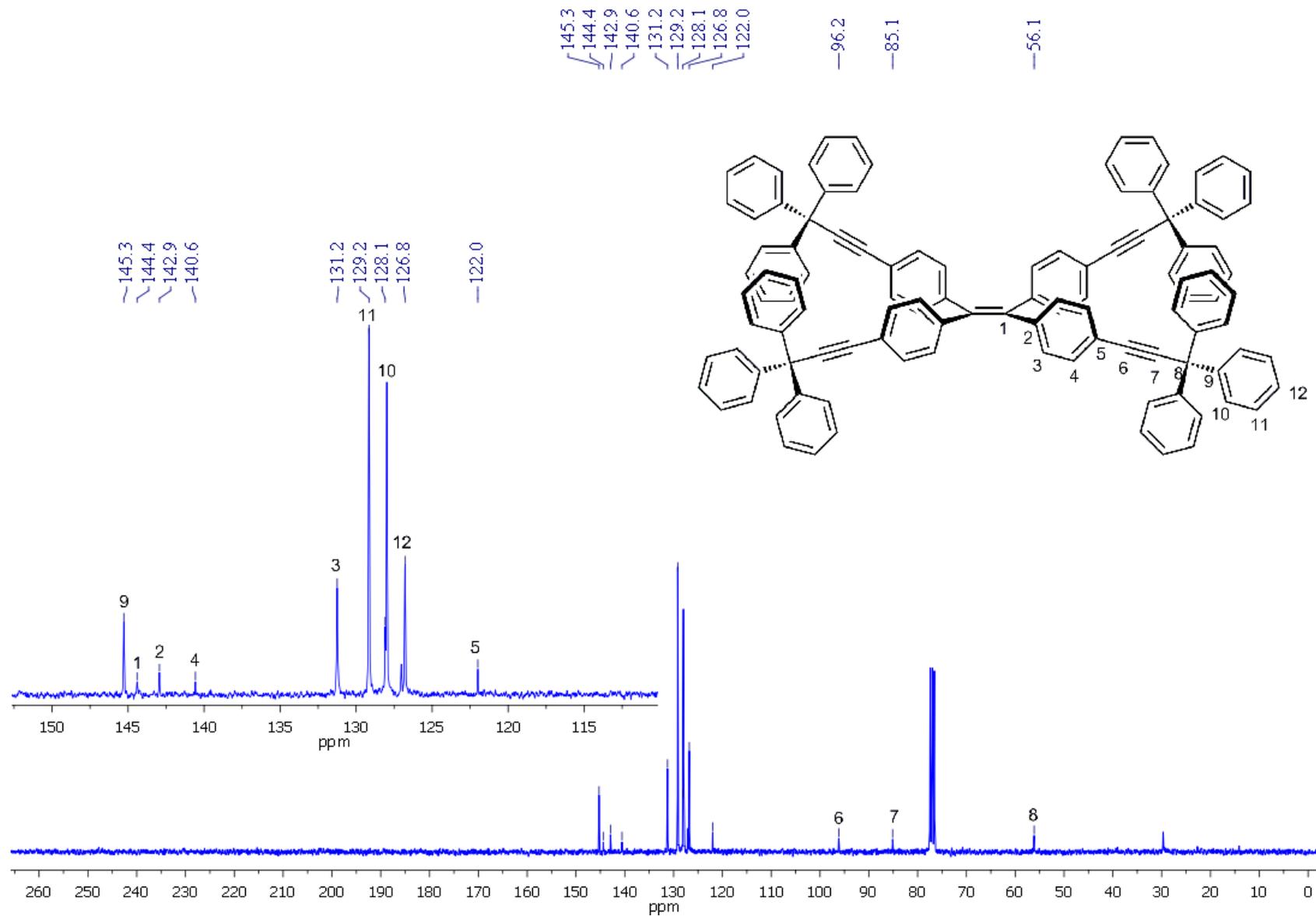


Figura 57. Espectro de RMN-¹³C de compuesto 5 [75 MHz, CDCl₃]



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

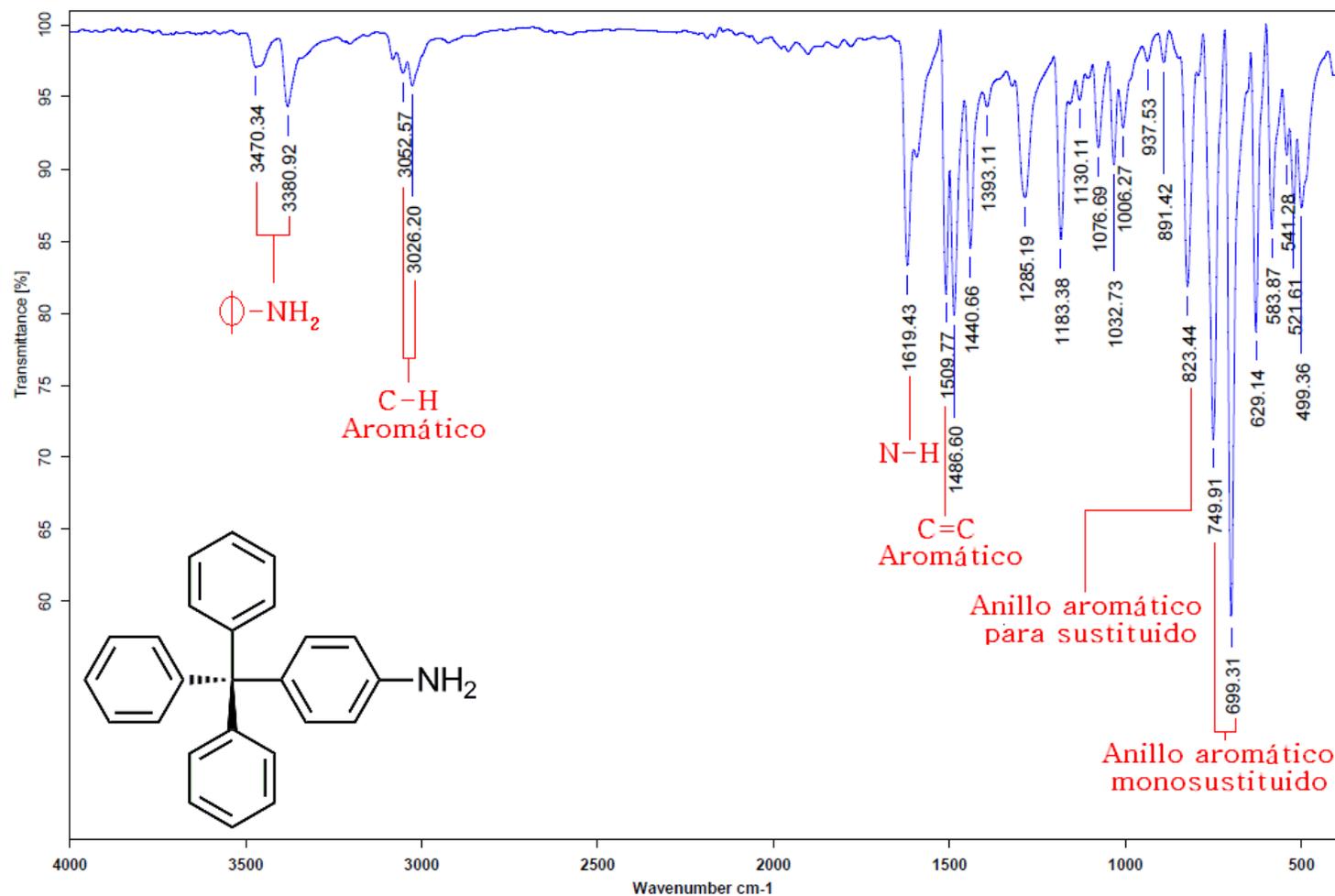


Figura 58. Espectro de IR de 4-tritilanilina

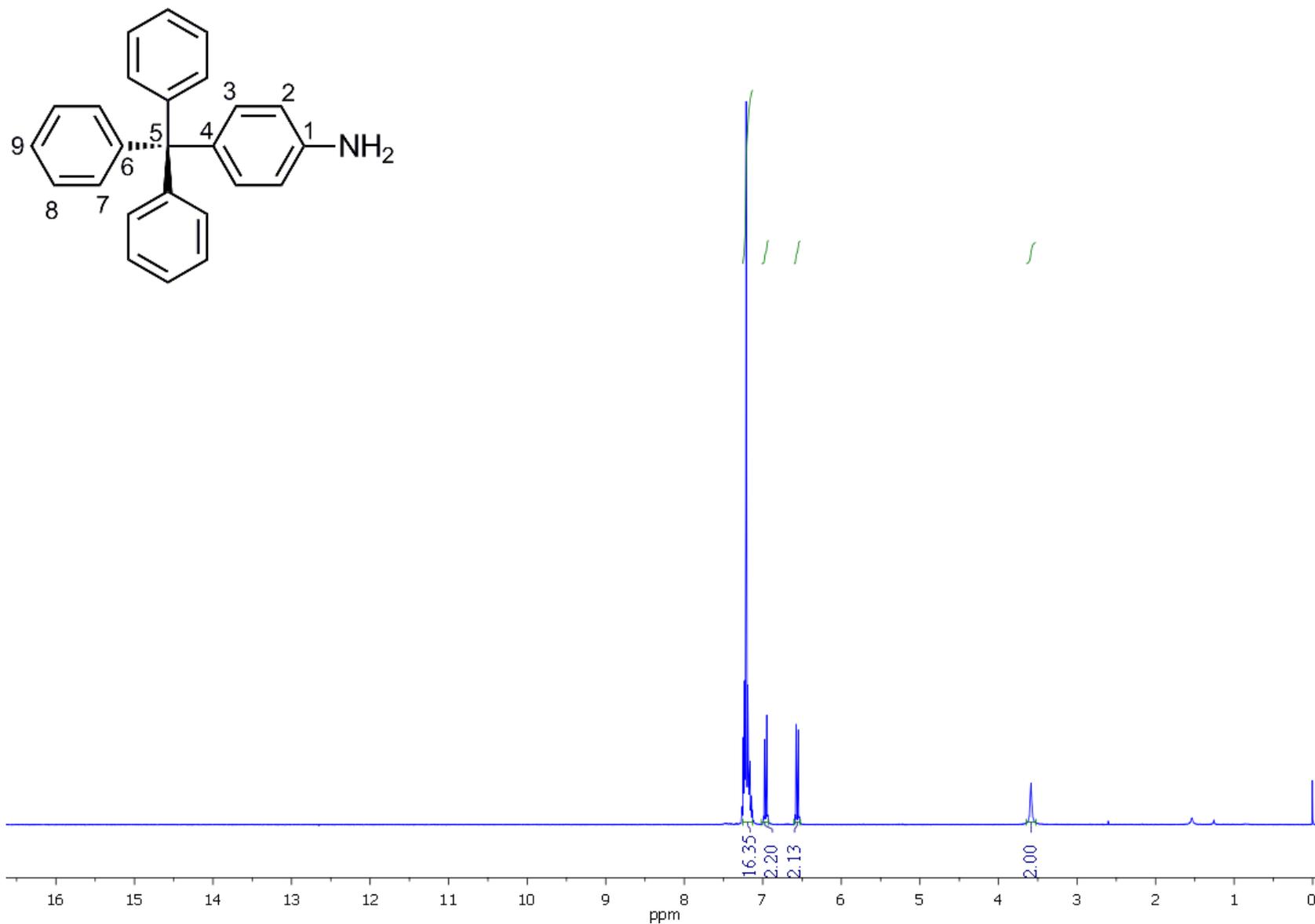


Figura 59. Espectro de RMN- ^1H de 4-tritilanilina [300 MHz, CDCl_3]

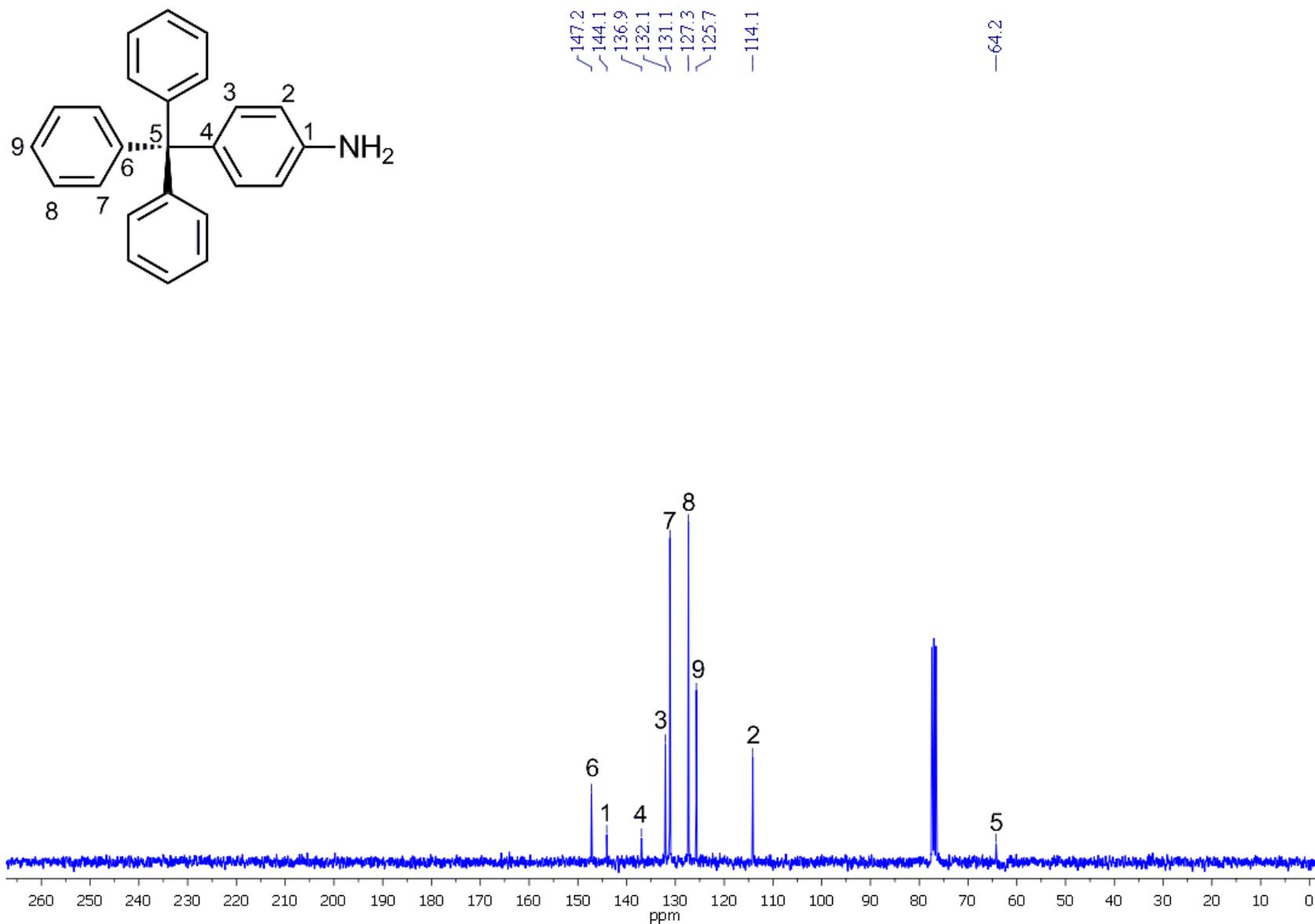


Figura 60. Espectro de RMN- ^{13}C de 4-tritilanilina [75 MHz, CDCl_3]



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

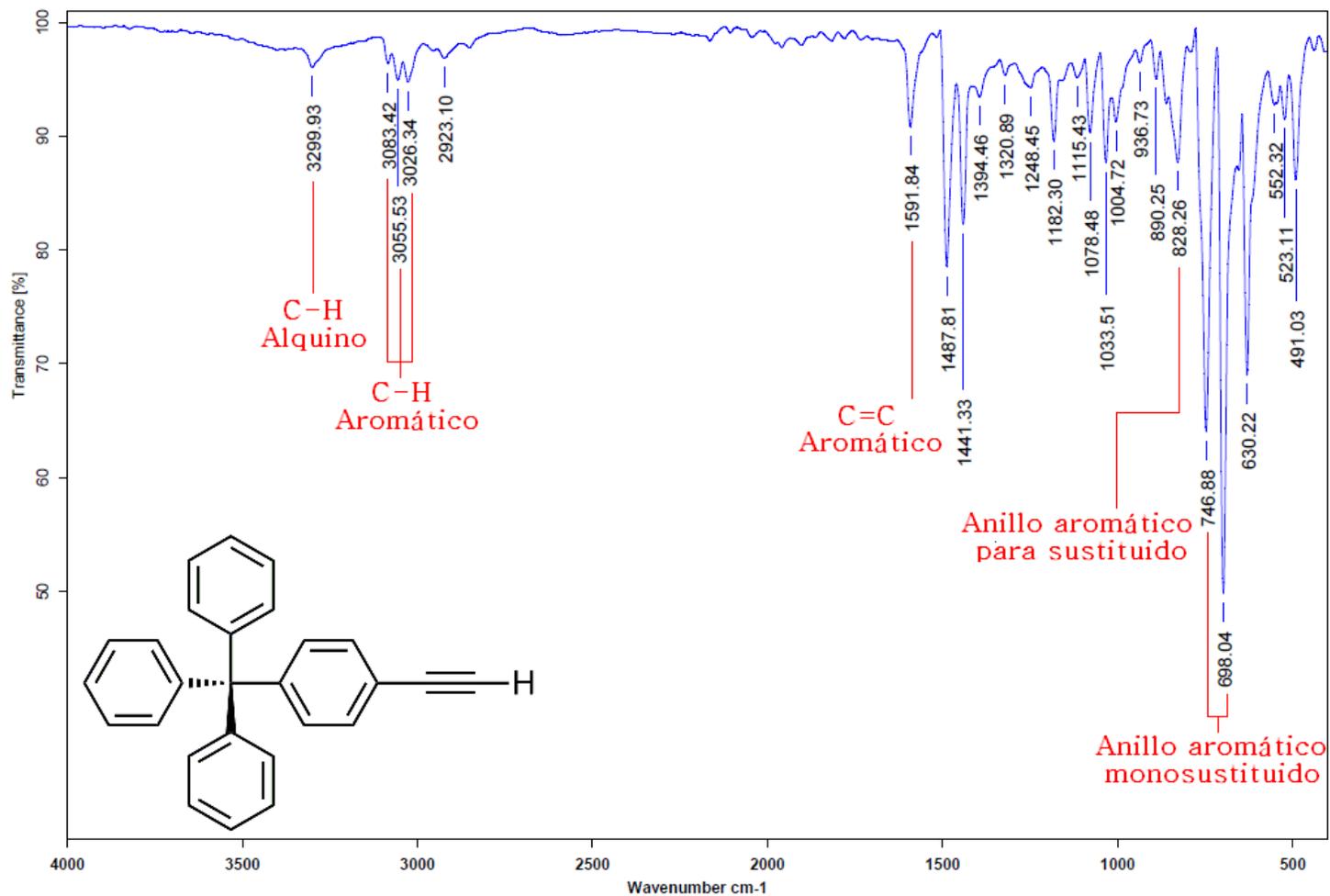


Figura 61. Espectro de IR de 4-tritil-etinilbenceno

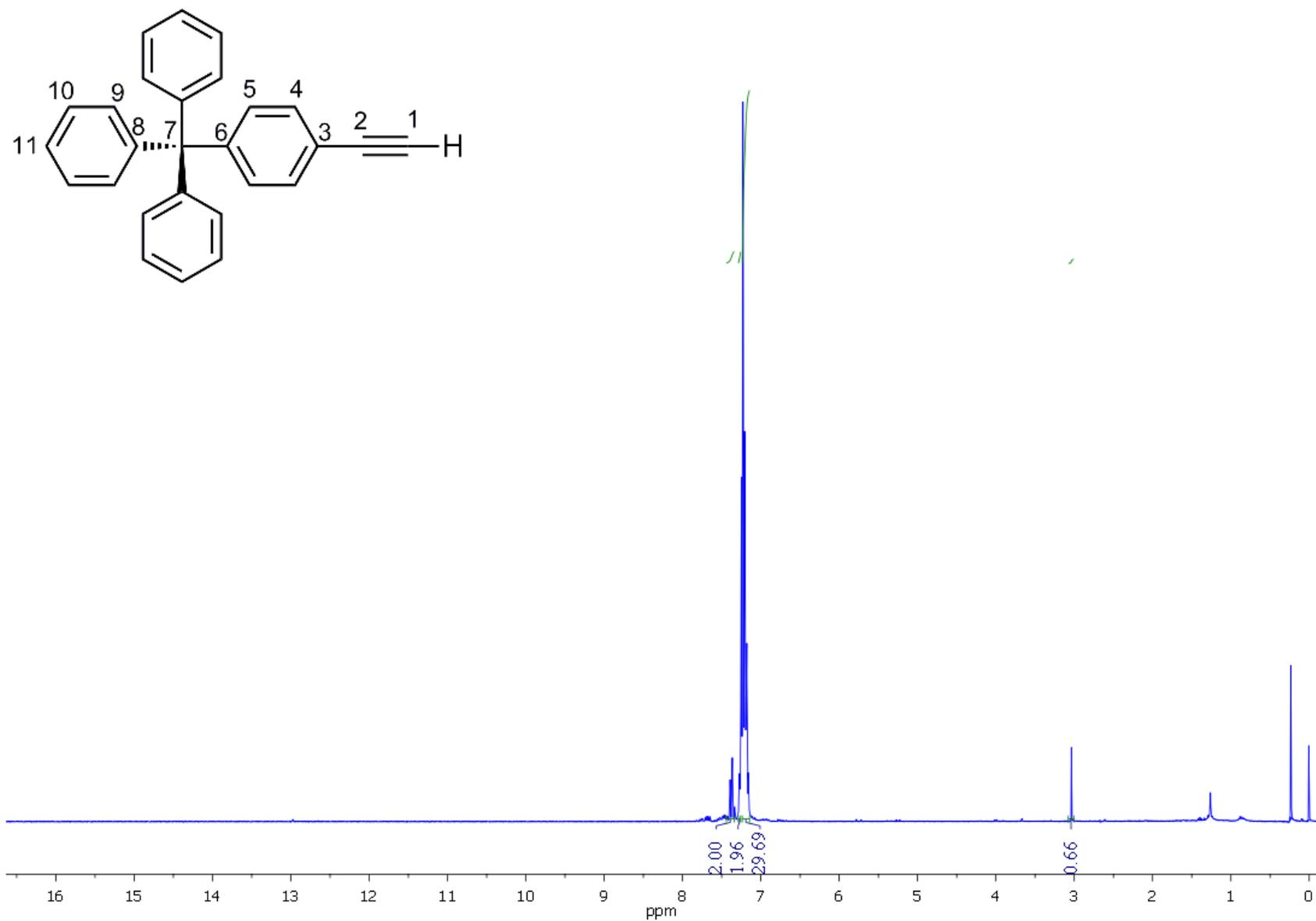


Figura 62. Espectro de RMN- ^1H de 4-tritilo-etinilbenceno [300 MHz, CDCl_3]

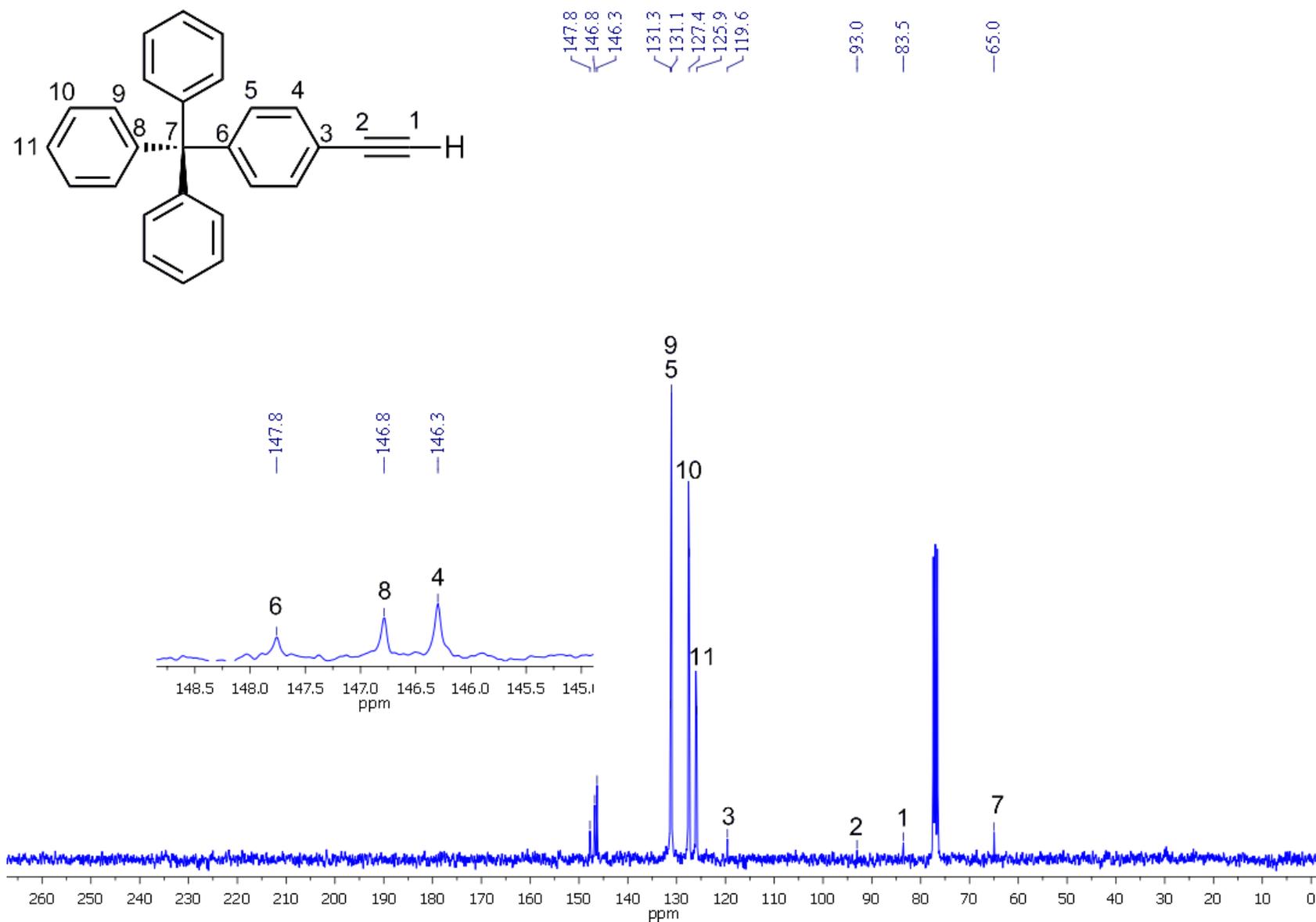


Figura 63. Espectro de RMN- ^{13}C de 4-tritil-etinilbenceno [75 MHz, CDCl_3]



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

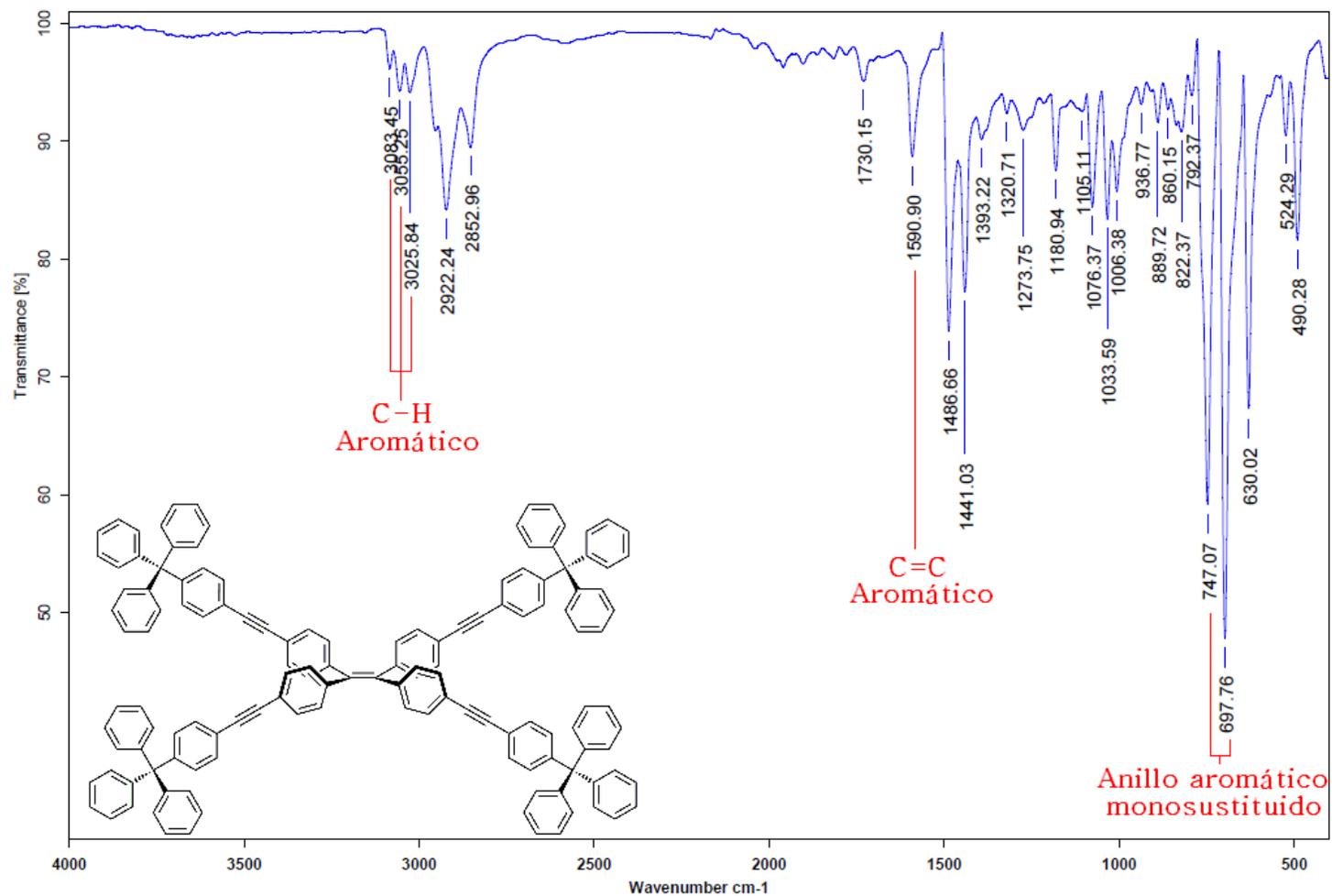


Figura 64. Espectro de IR de compuesto 6

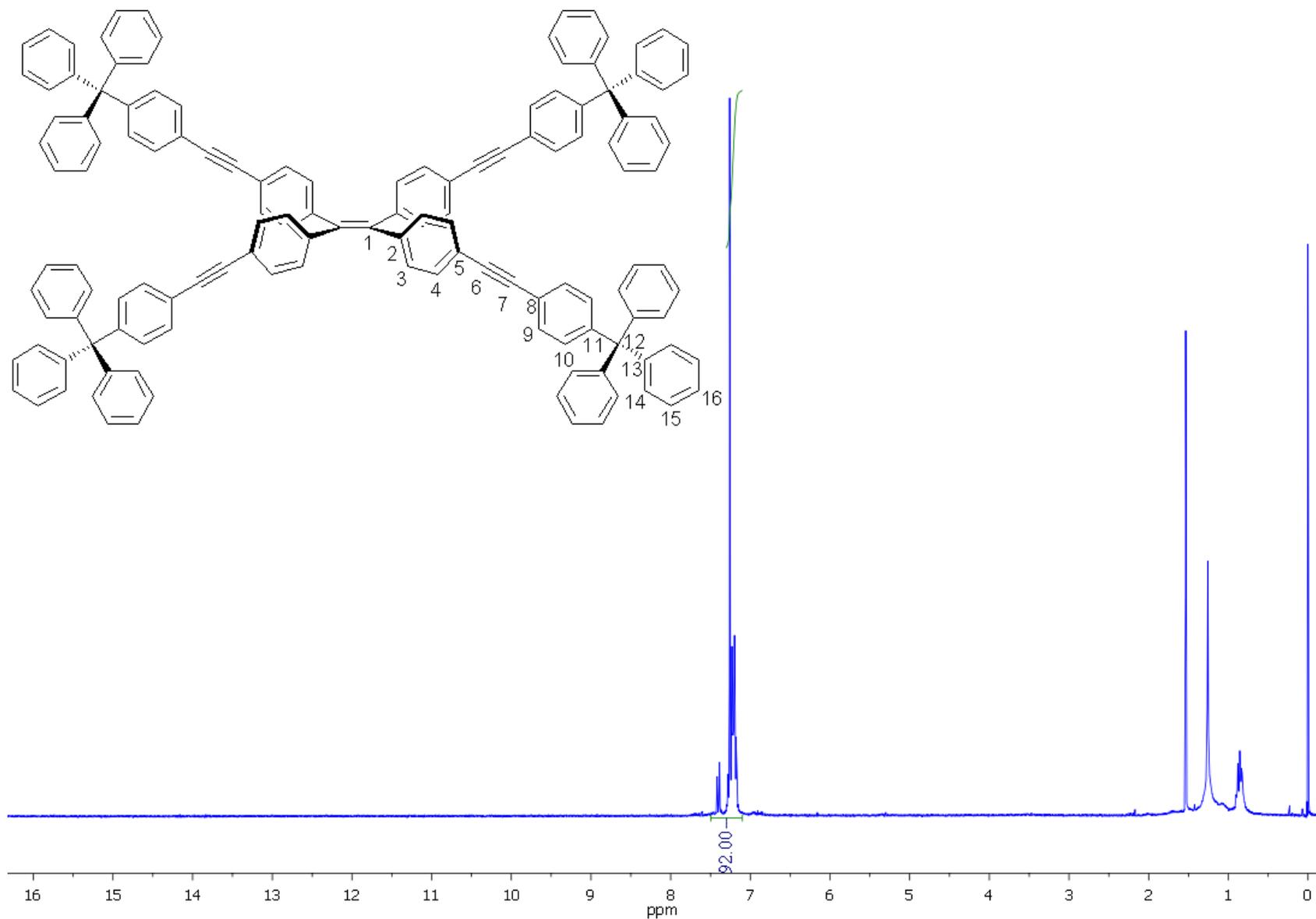


Figura 65. Espectro de RMN- ^1H de compuesto 6 [300 MHz, CDCl_3]

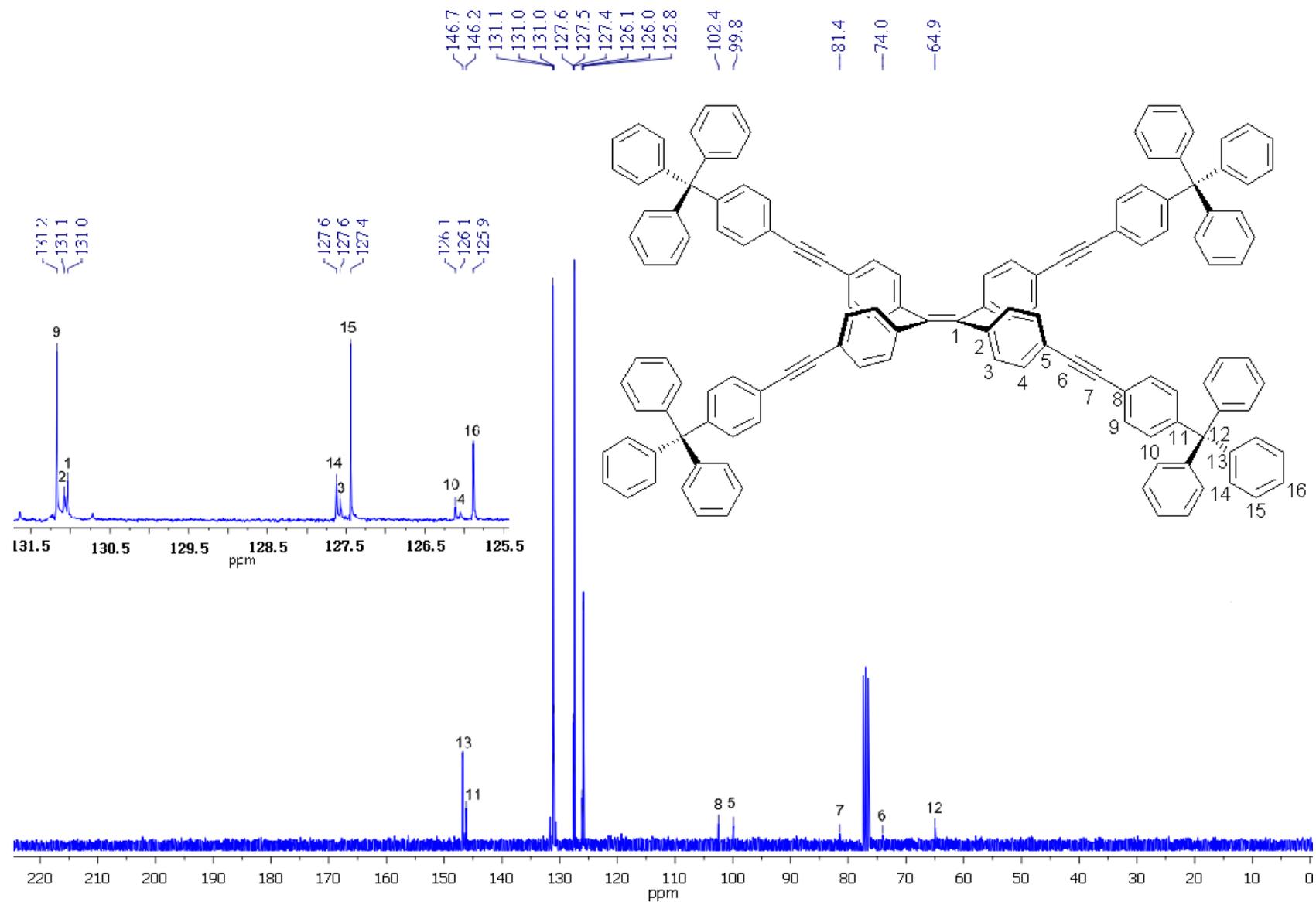


Figura 66. Espectro de RMN- ^{13}C de compuesto 6 [75 MHz, CDCl_3]



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

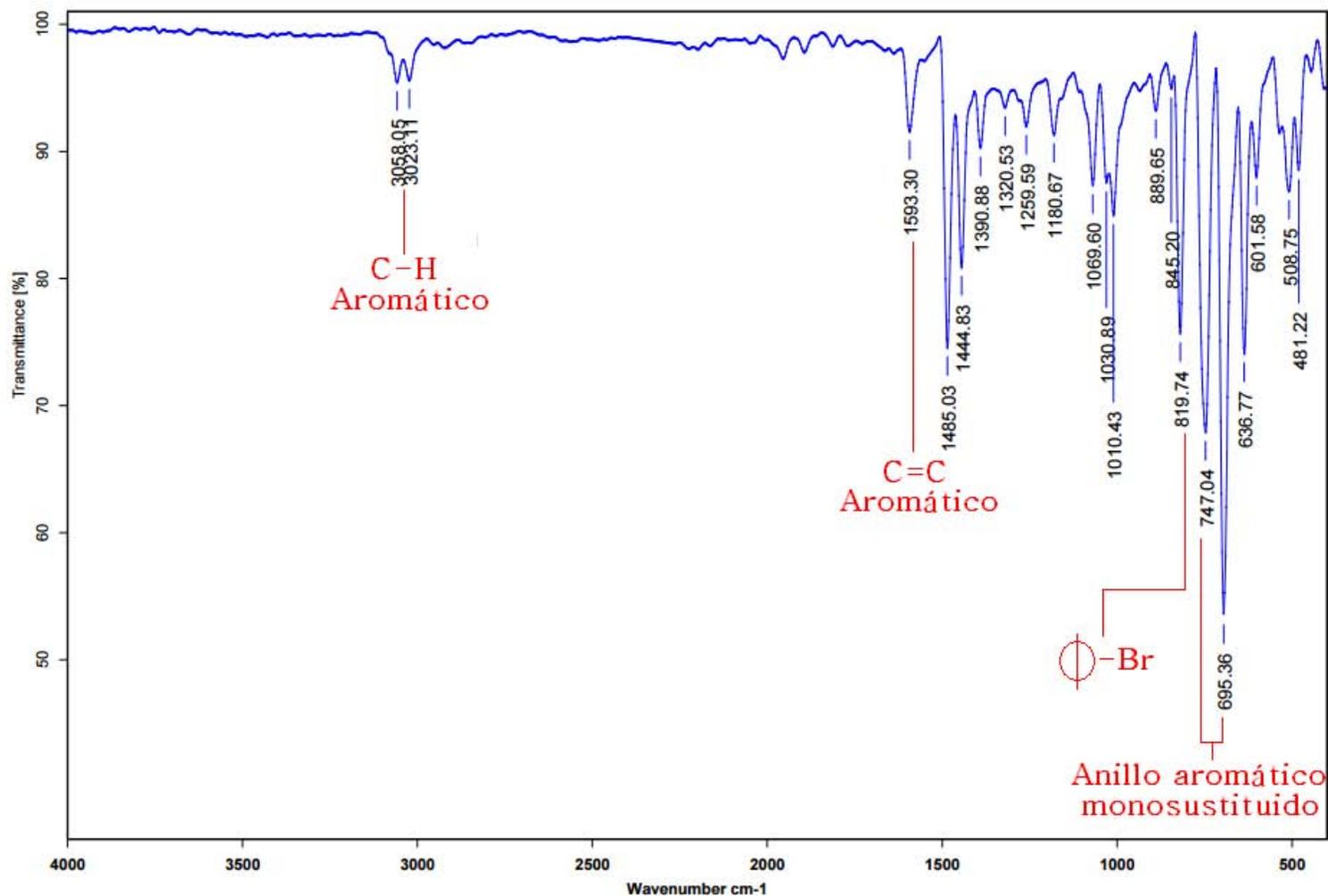


Figura 67. Espectro de IR de sustituyente tritilo 3

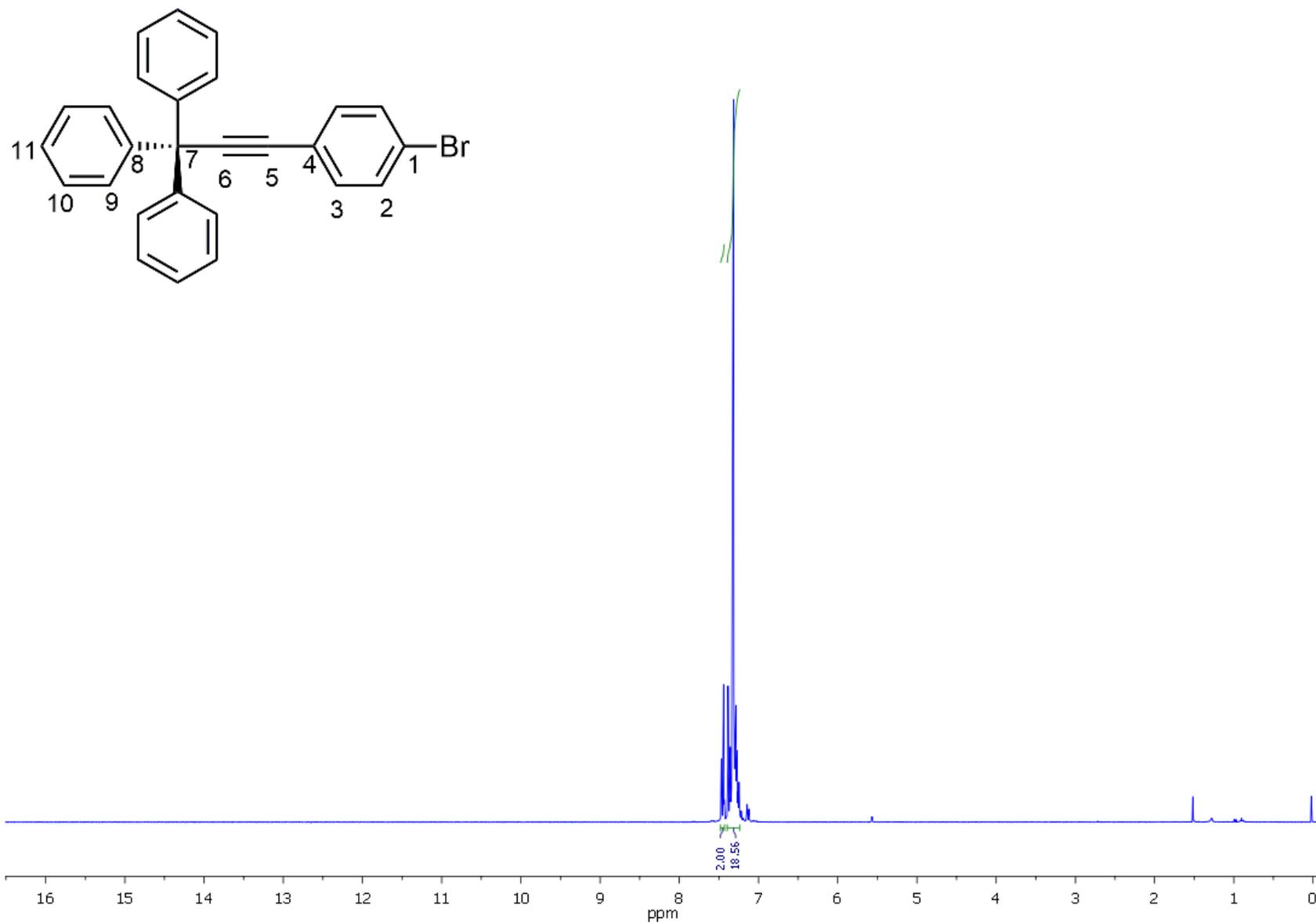


Figura 68. Espectro de RMN- ^1H de sustituyente tritilo 3 [300 MHz, CDCl_3]

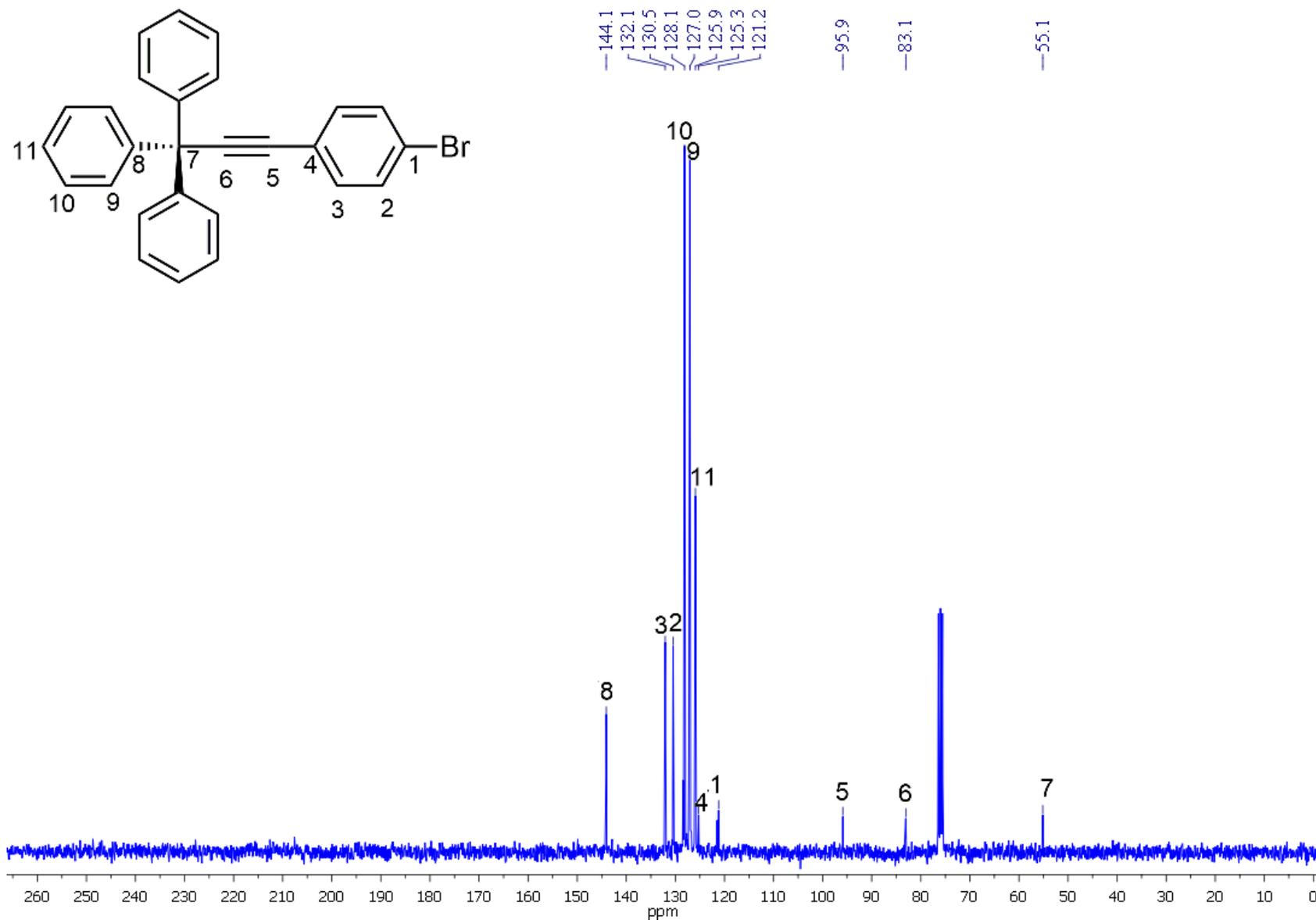


Figura 69. Espectro de RMN- ^{13}C de sustituyente tritilo 3 [75 MHz, CDCl_3]

Referencias

- 1 Atwood, J., Steed, W. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Volume 1. CRC Press, **2004**
2. Lehn, J. *Science*, **1993**, 260, 1762
- 3 Latimer, W.; M.; Rodebush, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1419.
- 4 Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature (London, U. K.)* **1953**, 171, 737.
- 5 Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
- 6 Cram, D. J.; Cram, J.; M. *Science (Washington DC, U. S.)* **1974**, 183, 803.
- 7 Goodman, C. *Nat. Chem. Biol.* **2007**, 3, 685.
- 8 The Nobel Prize in chemistry 1987.
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/ (consultado 30/03/2016)
- 9 Steed, W., et. al. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Jhon Wiley & Sons, **2007**
- 10 Dunitz, J., *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 177
- 11 Tiekink, E., *The CH/π Hydrogen Bond Implication in Crystal Engineering.*, John Wiley & Sons, Ltd. **2012**
- 12 Ariga, K., Hill, J., Lee, M., Vinu, A., *Sci. and Tech. of Adv. Mat.*, **2008**
- 13 Kohl, B., Rominger, F., Mastalersz, M., *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 17308
- 14 Müller-Dethlefs, K., Hobza, *Phys. Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1, 143
- 15 Steiner, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48
- 16 Stryer, L., *Biochemistry*, Fourth Edition., W. H. Freeman & Company, **1995**
- 17 Hunter, C., Nafees, M, Sanders, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5773
- 18 Stopin, A., Garcia-Garibay, M. *Crystal Growth & Design*, **2012**, 12, 3792
- 19 Karlen, S., Khan, S., Garcia-Garibay, M. *Crystal Growth & Design*, **2005**, 5, 1, 53

-
- 20 Skoog, A., Holler, J., *Principles of Instrumental Analysis*, **2006**
- 21 Lou, J.; Xie, Z.; Lam, J.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. *Chem. Commun.* **2001**, 1740
- 22 Grabowski, Z., Rotkiewicz, K., Retting, W., *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899
- 23 Tang, B.; Zhan, X.; Yu, G.; Lee, P.; Liu, Y.; Zhu, D. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2974
- 24 Chen, J.; Law, C.; Lam, J.; Dong, Y.; Lo, S.; Williams, I.; Zhu, D.; Tang, B. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1535
- 25 Chen, L.; Xu, S.; Mcbranch, D.; Whitten, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9302
- 26 Hu, R.; Lam, J.; Liu, Y.; Zhang, X.; Tang, B. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 5617
- 27 Li, Y.; Chen, Z.; Cui, Y.; Xia, G.; Yang, X. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 6401
- 28 Rathore, R.; Lindeman, S.; Kumar, A.; Kochi, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6931
- 29 Zhang, G.; Chen, Ze.; Aldred, M.; Hu, Z.; Chen, T.; Huang, Z.; Meng, X.; Zhu, M. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 12058
- 30 Banerjee, M., Emond, S., Lindeman, S., Rathore, R. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8054
- 31 Eisch, J., Fregene, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4482
- 32 Okuma, K., Kojima, K., Oyama, K., Kubo, K., Shioji, K., *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 820
- 33 Xie, A.; Cao, M.; Xu, Z.; Wu, D.; Chen, Z.; Wu, A.; Liu, S.; Yin, J. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 9767
- 34 Wang, H., Liu, G. *J. Mater. Chem.*, **2015**, 3, 7401
- 35 Liua, M.; Huang, H.; Wangc, K.; Xua, D.; Wana, Q.; Tiana, J.; Huang, Q.; Denga, F.; Zhanga, X.; Weic, Yen. *Carbohydrate Polymers*, **2016**, 38
- 36 Arismendi, G.; *Revista de Química PUCP*, **2010**, 24, 17
- 37 Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 4467
- 38 Hartwig, J. *University Science Books*. New York. **2010**
- 39 Cárdenas, D. *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 384.

40 Aldred, M.; Li, C.; Zhu, M. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 02, 715

41 Zhang, Q., Su, J., Feng, D., Wei, Z., Zou, X., Zhou, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 32, 10064

42 Shustova, N., Cozzolino, A., Dinca, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19596

43 Rodriguez-Molina, B., Ochoa, M., Farfán, N., Santillan, R., García, A., *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 8554

44 Zhang, D., Wen, Y., Xiao, Y., Yu, G., Liu, Y., Qian., *Chem. Commun.*, **2008**, 4777

45 Li, Q., Rukavishnikov, A., Petukhov, P., Zaikova, T., Keana, J., *Organic Lett.*, **2002**, 4, 3631