



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO**
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES
MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y
PERFLUOROARENO COMO ESTADORES**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

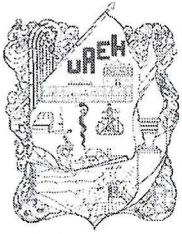
P R E S E N T A

ALEJANDRO MARTÍNEZ ANGELES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. SALVADOR PÉREZ ESTRADA

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO, 2023



Mineral de la Reforma, Hgo., a 11 de diciembre de 2023

Número de control: ICBI-D/1929/2023

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química **Alejandro Martínez Angeles**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis y cocrystalización de rotores moleculares con grupos areno y perfluoroareno como estatores**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dra. Susana Rojas Lima

Secretario: Dra. Ana María Herrera González

Vocal: Dr. Salvador Pérez Estrada

Suplente: Dr. Alejandro Álvarez Hernández

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

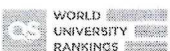
Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAASYCC

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx





SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS
ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES



Este trabajo se realizó en el laboratorio 7 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Salvador Pérez Estrada con el apoyo financiero del proyecto CONAHCYT Ciencia de Frontera 1715644 y la beca otorgada a través de este mismo proyecto.



Agradecimientos

A mis padres y mis hermanos, gracias por siempre brindarme su apoyo en cada etapa de mi vida. El ser humano y profesionalista que soy hoy en día es todo gracias a su educación, apoyo y cariño. Son ustedes los que con su amor me han impulsado siempre a perseguir mis metas y nunca abandonarlas frente a cualquier adversidad. También son los que me han brindado el soporte material y económico para poder concentrarme en los estudios y nunca abandonarlos.

A mi asesor, Dr. Salvador Pérez Estrada, gracias por tu paciencia, tus consejos y enseñanzas, gracias por darme la oportunidad de desarrollarme como un mejor Químico al llevar a cabo este proyecto y poder aprender más de ti. Gracias por permitirme ser un miembro más del laboratorio 7; un lugar maravilloso para poder aprender. Gracias por ser un guía durante todo este tiempo y siempre estar al pendiente de nosotros, tus asesorados. El mejor jefe del mundo, pero más que eso, un amigo.

A mis Sinodales, gracias por tomarse el tiempo de leer este trabajo, gracias por darme sus sugerencias, revisiones y cambios, gracias por apoyarme a que este trabajo fuera aún mejor.

A mis compañeros, gracias por los momentos buenos y malos, fueron 5 años que siempre me llevare en el corazón. Estar rodeado de mentes brillantes y mucha competencia solo hace que seas mejor. A mis amigos, Saúl, Oscar, Dani, Ioskani, Sam, Wicho y Fer gracias por hacer más divertida la carrera, gracias por estar ahí y compartir muchos grandes momentos. Zyan, Vane y Karla, gracias por adoptarme y apoyarme al inicio de la carrera.

A mis compañeras de mesa y ahora amigas íntimas, gracias Wendy y Vero por compartir conmigo un año y medio de su tiempo, las salidas, los ratos de estudio, los momentos de trabajo y de chismes de la vida. Ahora puedo decir que se han convertido en 2 grandes amigas que espero conservar toda la vida. A los amigos que forme en el laboratorio, gracias Isaí, Alexis, Edu, Xochilt, Vane, Gus. Gracias por el tiempo, las enseñanzas y los consejos, gracias por ser pacientes, solidarios y amables, gracias por las risas, los chismes y las pláticas.

A todas esas personas que estuvieron conmigo a lo largo de este viaje, que me brindaron su apoyo, amistad y cariño. Gracias Marco y Rosy por todo su apoyo. Gracias Mich y Bere por ser parte importante en mi vida. Gracias a toda mi familia.

Finalmente, gracias a ti por tomarte el tiempo de leer este trabajo, espero que el trabajo que aquí se describe te sea de utilidad.



Lista de abreviaciones, símbolos y acrónimos

°C: Grado Celsius

Å: Ångstrom

ATR: Attenuated Total Reflectance

A-P: Areno-Perfluoroareno

COSY: Correlation Spectroscopy

CP-MAS: Cross Polarization Magic-Angle Spinning

CT: Transferencia de carga/ Charge Transfer

D: Debye / unidad de momento dipolar eléctrico

DMF: *N,N*-Dimetilformamida

DSC: Calorimetría diferencial de barrido/ Differential scanning calorimetry

E_a: Energía de activación

h: Hora

HMBC: Heteronuclear Multiple-Bond Correlation Spectroscopy

HOMO: Orbital molecular ocupado de más alta energía

HSQC: Heteronuclear Single-Quantum Correlation Spectroscopy

Hz: Hercio

kHz: Kilohercio

Kr: Velocidad de rotación

LUMO: Orbital molecular no ocupado de más baja energía

MeOH: Metanol

MHz: Mega Hertz

MOF's: Materiales metal-orgánicos / Metal-Organic Framework's

nm: Nanómetros

OFN: Octafluoronaftaleno

OLED's: Diodos orgánicos emisores de luz

P.f.: Punto de fusión

PFIB: Pentafluoroyodobenceno

ppm: Partes por millón

Py: Piridina

RMN: Resonancia magnética nuclear

T: Temperatura

TEA/NEt₃: Trietilamina

TGA: Análisis termogravimétrico / Thermogravimetric Analysis

THF: Tetrahidrofurano

TMSA: Trimetilsililacetileno

Uv-vis : Ultravioleta visible

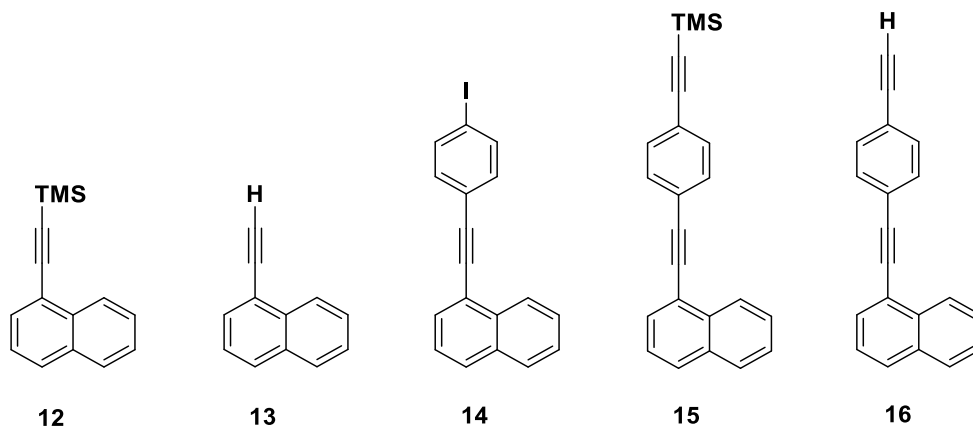
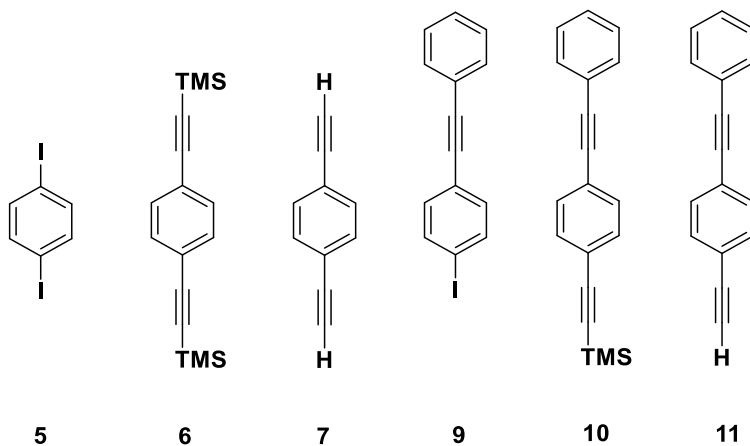
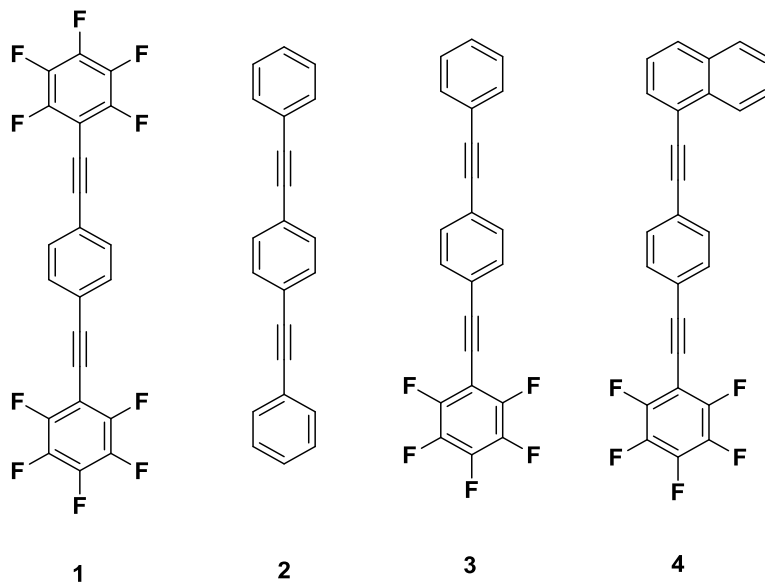
W: Watt

δ: Desplazamiento químico

λ_{max}: Longitud de onda máxima



Índice de compuestos sintetizados





Contenido

Introducción.....	4
Generalidades	7
Máquinas moleculares artificiales.....	7
Cristales anfidinámicos.....	9
Interacciones intermoleculares en el estado sólido.....	12
Interacciones areno-perfluoroareno.....	14
Acoplamiento de Sonogashira	17
Antecedentes.....	19
Justificación.....	23
Objetivos.....	24
Objetivo General.....	24
Objetivos Específicos	24
Resultados y discusión	25
Síntesis y caracterización del rotor molecular 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1) 26	
Síntesis del 1,4-diyodobenceno (5).....	26
Síntesis del 1,4-dietnilbenceno (7).....	27
Síntesis del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1).....	29
Síntesis y caracterización del rotor molecular 1,4-bis(feniletnil)benceno (2).....	32
Síntesis y caracterización del rotor molecular 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-((4- (feniletnil)fenil)etnil)benceno (3).....	33
Síntesis y caracterización de rotor molecular 1-((4- ((perfluorofenil)etnil)fenil)etnil)naftaleno (4).....	35
Cocrystalización y difracción de rayos X de monocristal	38
Análisis térmico del cocrystal 2-OFN	43
Análisis térmico del cocrystal 2-OFN 1:1.....	45
Análisis térmico del cocrystal 2-OFN 1:2.....	47
Estudio de las propiedades fotofísicas de los rotores moleculares 1, 2, 3 y 4	49
Conclusiones.....	55
Sección experimental.....	57
Materiales y métodos	57
Obtención del 1,4-diyodobenceno (5)	59



Obtención del 1,4-bis((trimetilsilil)etnil) benceno (6).....	59
Obtención del 1,4-dietnilbenceno (7)	60
Obtención del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1)	61
Obtención del 1,4-bi(feniletinil)benceno (2)	62
Obtención del 1-yodo-4-(feniletinil)benceno (9).....	63
Obtención del trimetil ((4-(feniletinil)fenil)etnil)silano (10)	63
Obtención del 1-etnil-4-(feniletinil)benceno (11).....	64
Obtención del pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etnil)benceno (3)	65
Obtención del trimetil(naftalen-1-iletinil) silano (12)	65
Obtención del 1-etnil naftaleno (13).....	66
Obtención del 1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (14).....	67
Obtención del trimetil((4-(naftalen-1-iletinil)fenil)etnil)silano (15)	67
Obtención del 1-((4-etnilfenil)etnil)naftaleno (16).....	69
Obtención del 1-((4((perfluorofenil)etnil)fenil) etnil)naftaleno (4)	70
Cocrystalización del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1) con 1,4-bi(feniletinil)benceno (2)	71
Cocrystalización 2:1 del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1) con pireno.....	71
Cocrystalización 2:1 del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1) con antraceno	72
Cocrystalización 2:1 del 1,4-bi(feniletinil)benceno (2) con pentafluoroyodobenceno	72
Cocrystalización 2:1 del 1,4-bi(feniletinil)benceno (2) con octafluoronaftaleno.....	73
Cocrystalización 1:1 del 1,4-bi(feniletinil)benceno con octafluoronaftaleno	73
Apéndice: Espectros de FT-IR, Raman y RMN de ¹ H y ¹³ C de los compuestos sintetizados	74
1,4-Diyodobenceno (5).....	74
1,4-bis((trimetilsilil)etnil)benceno (6).....	75
1,4-dietnilbenceno (7)	77
1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1)	78
1,4-bis(feniletinil)benceno (2).....	80
1-yodo-4-(feniletinil)benceno (9).....	82
Trimetil ((4-(feniletinil)fenil)etnil)silano (10)	83
1-etnil-4-(feniletinil)benceno (11)	85
pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etnil)benceno (3)	86
Trimetil(naftalen-1-iletinil)silano (12).....	88



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS
ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES



1-etinil naftaleno (13).....	90
1-((4-yodofenil)etinil)naftaleno (14).....	91
Trimetil((4-(naftalen-1-iletinil)fenil)etinil)silano (15).....	94
1-((4-etinilfenil)etinil)naftaleno (16).....	95
1-((4 ((perfluorofenil)etinil)fenil)etinil)naftaleno (4)	97
Referencias Bibliográficas.....	99



Introducción

En su búsqueda por mejorar y hacer más eficientes los procesos, la humanidad ha construido máquinas a lo largo de la historia con la finalidad de reducir la cantidad de trabajo necesaria para realizar una tarea. Estas máquinas, conocidas como máquinas macroscópicas, tienen componentes densamente ensamblados. A su vez, presentan arreglos complejos que actúan de manera sincronizada convirtiendo un tipo específico de energía en trabajo.

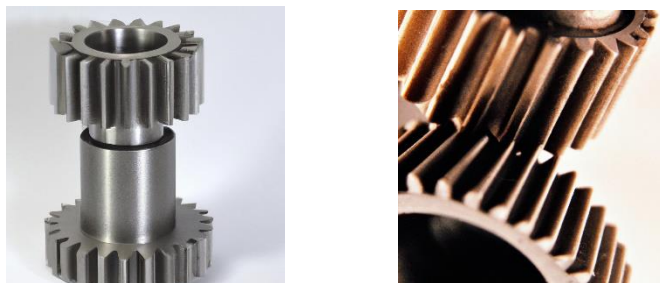


Figura 1. Los engranes son ejemplos de máquinas macroscópicas simples que transfieren energía y movimiento de un componente a otro.

Por otro lado, a nivel molecular, las máquinas moleculares artificiales son dispositivos diseñados para realizar tareas específicas. Están formadas por múltiples componentes densamente empaquetados y con orden de largo alcance¹. Por ejemplo, las pinzas moleculares (Figura 2a) son moléculas con la capacidad de sostener objetos entre sus dos brazos mediante interacciones no covalentes², o el nanocar (Figura 2b) que es un vehículo de una sola molécula que simula un automóvil macroscópico y es importante para comprender cómo controlar la difusión molecular en superficies³.

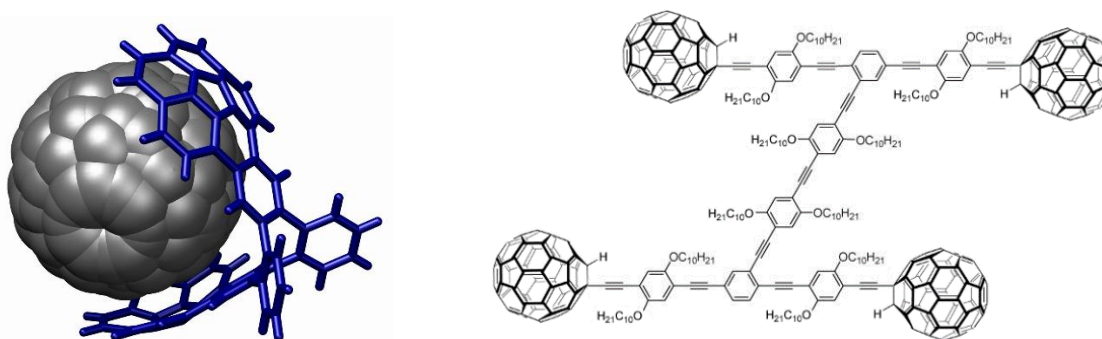


Figura 2. Ejemplos de máquinas moleculares. a) Pinzas moleculares y b) nanocar.



Los cristales anfidinámicos son materiales que poseen elementos estáticos y móviles que tienen la capacidad de cambiar su dinámica interna en respuesta a diferentes estímulos externos, como la temperatura, la presión, la luz o la humedad. Estos materiales son muy interesantes desde un punto de vista científico y tecnológico, ya que pueden utilizarse para crear dispositivos, por ejemplo, sensores que cambian sus propiedades en respuesta a ciertos estímulos. Al igual que las máquinas moleculares, éstos poseen orden de largo alcance y están formados por elementos densamente empaquetados, por esta razón son una alternativa para el desarrollo de ciertas máquinas moleculares.

La forma más común de preparar cristales anfidinámicos es a través de la cristalización de rotores moleculares⁴. Estos rotores son moléculas que poseen un fragmento que puede rotar alrededor de un eje. En los cristales anfidinámicos, los rotores moleculares forman parte de la estructura cristalina y su rotación puede inducir cambios en las propiedades del material, lo que lo convierte en un material inteligente⁵.

Por otra parte, la ingeniería de cristales se basa en la comprensión del papel que juegan las interacciones intermoleculares en el empaquetamiento de los cristales y en el uso de tal comprensión para el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas⁶. Dichas interacciones pueden ser de diferentes tipos, tales como puentes de hidrógeno, puentes de halógeno, fuerzas de van der Waals, enlaces iónicos y la interacción areno-perfluoroareno.

A diferencia de las interacciones de van der Waals y puente de hidrógeno, las interacciones areno-perfluoroareno (A-P) son usadas con menor frecuencia y tienen lugar entre compuestos aromáticos altamente fluorados (perfluoroarenos) y sus contrapartes que contienen hidrógeno (arenos). En los perfluoroarenos los átomos electronegativos de flúor invierten el momento cuadrupolar clásicamente negativo de los compuestos aromáticos, lo que permite dirigir el apilamiento alternado de arenos y perfluoroarenos. Estas interacciones han estado recibiendo cada vez más atención en la ingeniería de cristales debido a sus posibles aplicaciones en el empaquetamiento en el estado sólido y la organización molecular incluida la estabilización de las fases líquidas cristalinas, así como dirigir la polimerización topoquímica y mejorar la comunicación electrónica dentro de ensamblajes no covalentes⁷.

Teniendo todo esto en consideración, en esta tesis se reporta la síntesis de los rotores moleculares 1,4-bis((perfluorofenil)etil) benceno (**1**), 1,4-bis(feniletinil)benceno (**2**), pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etil) benceno (**3**) y 1-((4-



((pentafluorofenil)etnil)fenil)etnil)naftaleno (**4**), los cuales poseen en su estructura un grupo fenileno como rotador, grupos etnileno como ejes y grupos areno o perfluoroareno como estadores. Se espera que estos rotores moleculares puedan formar cocristales a través de interacciones A-P, por lo que se reporta la preparación de cocristales A-P y la difracción de rayos X del cocristal **2-OFN** en estequiometría 1:2. Adicionalmente, se espera que sean fluorescentes debido a que poseen el fluoróforo 1,4-bisetnilbenceno en su estructura, por lo que se reportan las propiedades ópticas en solución de los cuatro rotores. Finalmente, se reporta el análisis térmico de los cocristales **2-OFN** en estequiometría 1:1 y 1:2 mediante DSC y TGA.

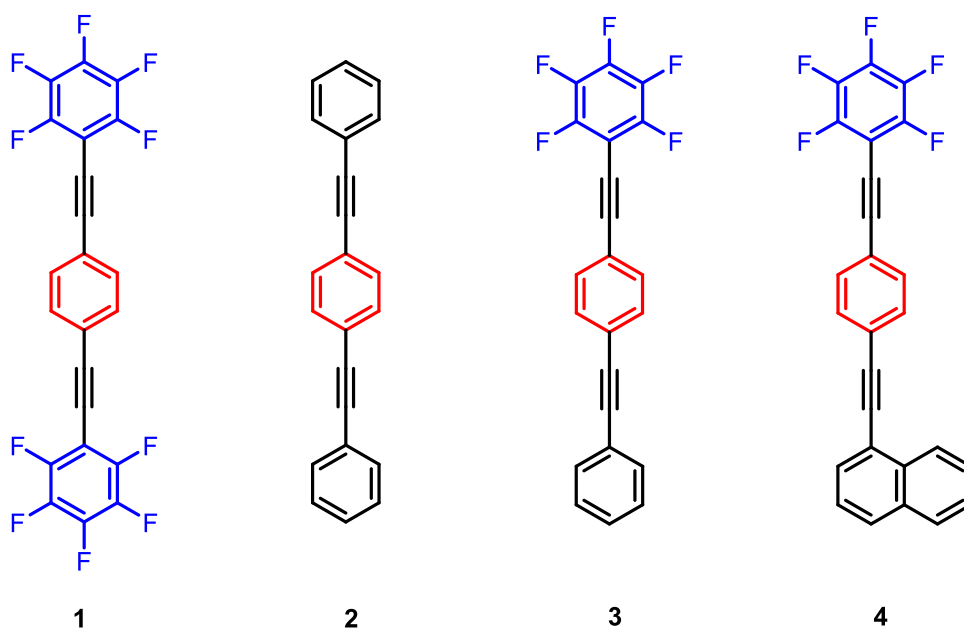


Figura 3. Rotores moleculares sintetizados en este trabajo



Generalidades

Máquinas moleculares artificiales

Las máquinas moleculares son dispositivos artificiales diseñados para realizar tareas específicas a nivel molecular. Dichos dispositivos son construidos a partir de moléculas que tienen la capacidad de cambiar su forma o moverse en respuesta a ciertos estímulos externos, como la luz, los campos magnéticos o cambios de pH. Estas máquinas tienen muchas aplicaciones potenciales, por ejemplo, la creación de materiales inteligentes, la liberación controlada de fármacos y la construcción de dispositivos electrónicos a escala nanométrica⁸.

La idea de las máquinas moleculares se originó en la década de 1960, cuando el físico Richard Feynman pronunció su famoso discurso titulado "Hay mucho espacio allá abajo: una invitación para entrar a un nuevo campo de la física" (*There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*⁹), en el que explica la probabilidad de que los átomos puedan ser manipulados directamente y discutió la posibilidad de construir máquinas a escala atómica.

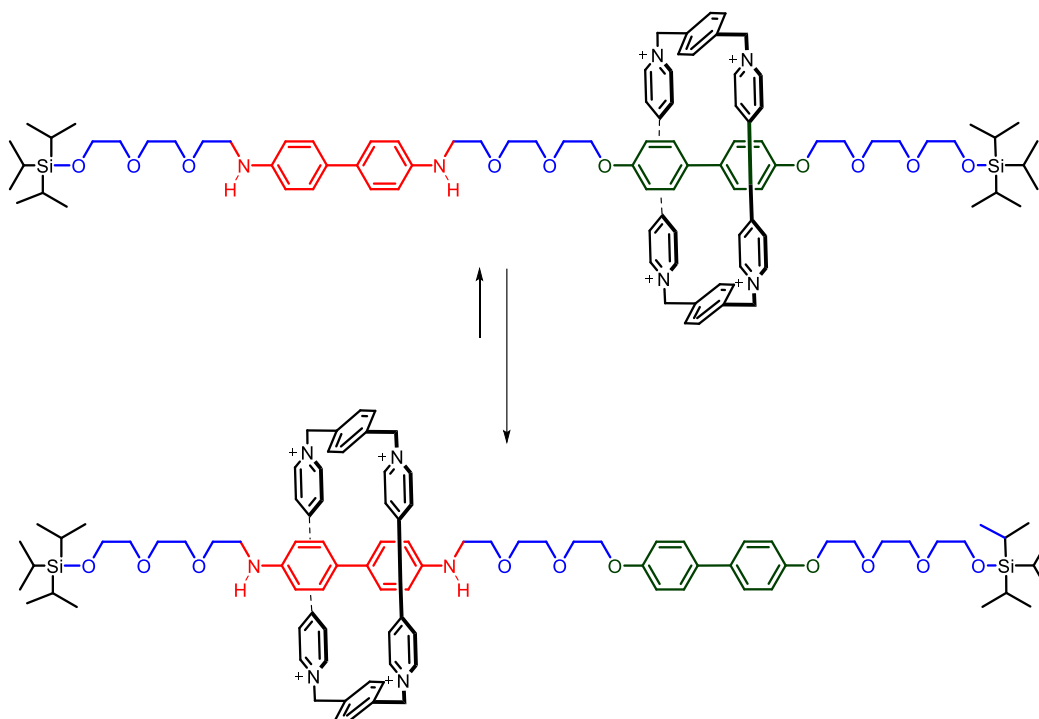


Figura 4. Switch molecular basado en un rotaxano. Adaptado de Stoddart y colaboradores¹².



Fraser Stoddart construyó un dispositivo bastante simple en 1991, el cual dio origen a muchas de las máquinas moleculares actuales. Se trata de un complejo supramolecular llamado *rotaxano* en el que una molécula en forma de anillo se enrosca en un eje, con “tapones” voluminosos en cada extremo de la molécula lineal (Figura 4). En ambos lados de la cadena, contenía dos grupos que tenían la capacidad de acoplarse al anillo. De esta manera fue creado el primer “transbordador” molecular por Stoddart cuando descubrió que el anillo podía “saltar” de un lado a otro entre estos dos sitios al modificar las condiciones¹⁰.

En 1994, Stoddart modificó el diseño para que el eje tuviera dos sitios de unión diferentes y fue diseñado para llevar a cabo su función en solución. Un cambio en la acidez hacía que el anillo saltara de un sitio a otro, convirtiéndolo en un interruptor reversible. Los interruptores de Stoddart mostraron dos propiedades que se volvieron recurrentes en las máquinas moleculares posteriores. Primero, los enlaces entre el anillo y los sitios de unión del eje no eran enlaces covalentes, sino que eran atracciones electrostáticas débiles entre regiones ligeramente positivas y negativas de los dos componentes. Esto significa que las interacciones podían formarse y romperse fácilmente, de la misma forma en que se comprimen y descomprimen los puentes de hidrógeno que unen las dos hebras del ADN. Segundo, los transbordadores no necesitaban una fuente de energía externa para ir y venir, sino que eran impulsados por colisiones con otras moléculas en la solución, un efecto de empuje llamado movimiento browniano¹¹.

Por su parte, el primer rotor molecular fue creado en 1999 por el equipo de investigación liderado por Ben Feringa, utilizando una molécula en forma de hélice que gira en una sola dirección cuando se ilumina con luz, es decir, permitiendo la rotación alrededor de un enlace específico¹². Desde entonces, los científicos han estado trabajando en la creación de estas máquinas, y en 2016, los investigadores Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart y Bernard L. Feringa recibieron el Premio Nobel de Química por sus avances en el diseño y síntesis de máquinas moleculares¹³. Una de las máquinas moleculares más conocidas es el nanocar, que convierte la energía química en movimiento mecánico y simula el funcionamiento de un vehículo. (Figura 5)¹⁴.

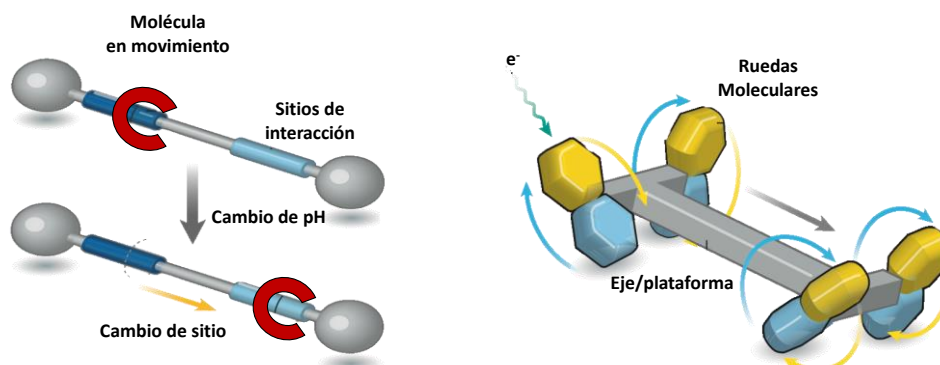


Figura 5. Ejemplos de distintas maquinas moleculares y su función. Adaptado de Peplow y colaboradores¹⁴.

Cristales anfidinámicos

Actualmente, los cristales anfidinámicos son de gran interés ya que la dinámica interna ofrece la posibilidad de controlar las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de los materiales. Además, debido al empaquetamiento denso de los elementos del cristal y la posibilidad de que su movimiento sea de forma correlacionada, los cristales anfidinámicos pueden verse como una alternativa para el desarrollo de máquinas moleculares cristalinas.

El diagrama de orden de fase vs movimiento molecular presenta una clasificación en base a estos dos parámetros. En el estado cristalino las moléculas están densamente empaquetadas por lo que prácticamente cualquier movimiento a nivel molecular está restringido. Por lo tanto, los cristales con orden periódico de largo alcance, pero una dinámica molecular nula se encuentran en el extremo superior izquierdo del gráfico. Por otro lado, en el extremo inferior derecho se encuentran los líquidos, en los que existe un alto grado de movimiento molecular, pero sin orden de fase. En el diagrama se establecen estados intermedios como los cristales plásticos o los cristales líquidos, pero en ninguno de estos estados se exhibe un alto grado de orden de fase, así como un elevado movimiento molecular, como sí presentan los cristales anfidinámicos.

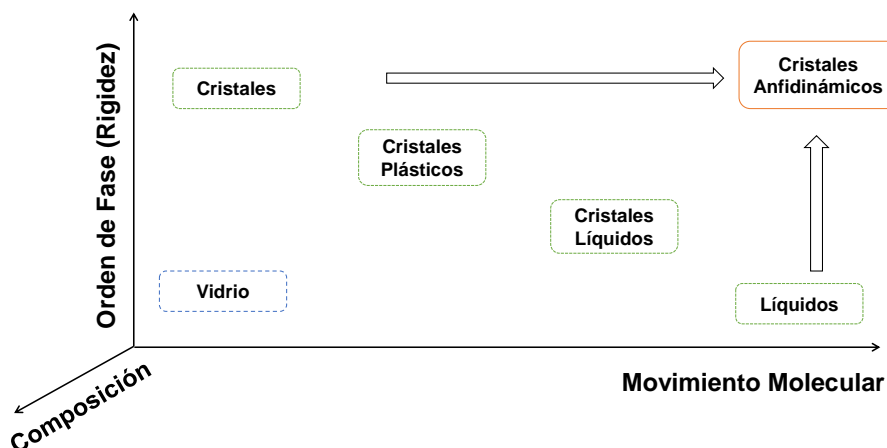


Figura 6. Diagrama de orden de fase-movimiento molecular de la materia condensada.

Existen varias formas de obtener cristales anfidinámicos, una de ellas es haciendo uso de materiales metal-orgánicos (MOFs, del inglés metal-organic frameworks). Los MOFs pueden considerarse como una alternativa para desarrollar materiales anfidinámicos, ya que están formados por ligantes orgánicos que pueden presentar alta movilidad y están unidos a componentes inorgánicos que actúan como grupos estadores formando una matriz sólida extendida¹⁵. Las Figuras 7 y 8 muestran algunos ejemplos de este tipo de compuestos, en la Figura 7, se observa la simplificación de un sistema anfidinámico basado en MOF's¹⁶. Se puede observar que haciendo uso de un [2]rotaxano que sirve como una rueda insertada en un eje con dos nodos metálicos generan el espacio necesario para que el rotaxano pueda girar libremente.

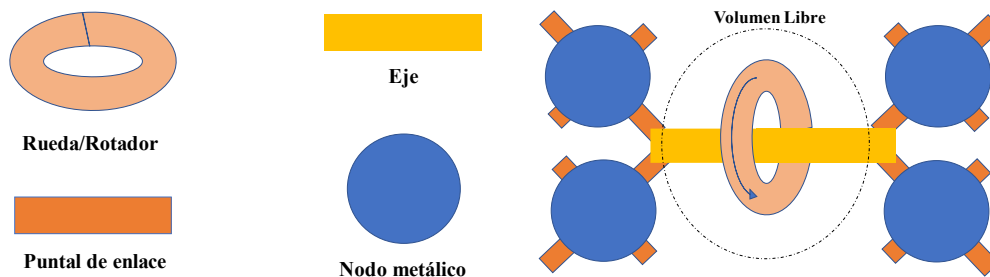
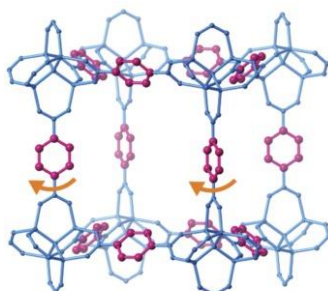


Figura 7. MOF basado en un rotaxano, constituido por una combinación de puntales de enlace rígidos (naranja) y nodos metálicos (azul), además, contiene elementos móviles que pueden rotar libremente debido al espacio generado. Adaptado de Vukotic y colaboradores¹⁶.



De manera similar, en la Figura 8 se muestra uno de los MOFs más conocidos, el MOF-5, que posee en su estructura grupos *para*-fenileno que funcionan como rotadores unidos a nodos de $Zn_4O(CO_2)_6$ que actúan como estadores, generando el espacio necesario para que pueda ocurrir la rotación interna con una barrera rotacional baja.



MOF-5

Figura 8. Estructura del MOF-5 donde se muestra el grupo fenileno del 1,4-benzodicarboxilato (BDC) en rosa, mientras que el carboxilato y Zn_4O en azul. Adaptado de Vogelsberg y colaboradores¹⁸.

Otra manera de obtener cristales anfidinámicos es a través de rotores supramoleculares. Estas moléculas poseen alta simetría y pueden ser utilizadas como bloques para la construcción de nano-máquinas artificiales tales como ruedas o motores.

Recientemente, se ha reportado que [n]cicloparafenilenos ([n]CPP) y ciclo[18]carbono (C_{18}) pueden formar un nanorotor de anillo en anillo ultrarrápido a través de la interacción π - π (Figura 9). Como rotador de alta simetría y baja barrera rotacional, la frecuencia de rotación de C_{18} dentro del [n]CPP es cercana al orden de los THz. En estas estructuras las moléculas de C_{18} pueden deslizarse libremente en los sistemas entrelazados, lo que es una propiedad útil en máquinas moleculares¹⁷.

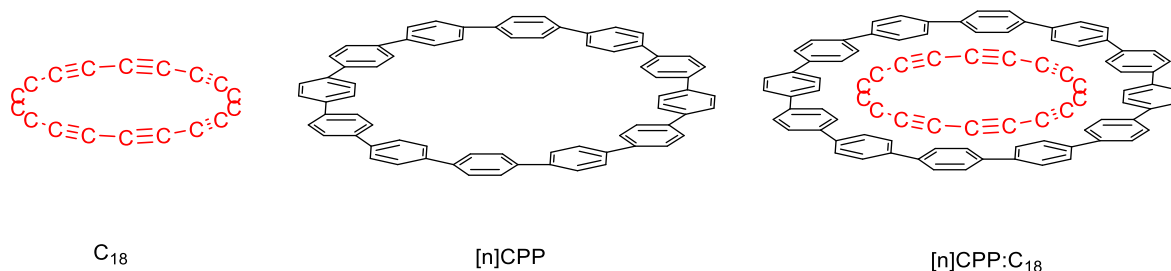


Figura 9. Estructuras de C_{18} (izquierda), [n]CPP (centro), y el rotor supramolecular (derecha). Adaptado de Jiang y colaboradores¹⁶.



La manera más sencilla de obtener cristales anfidinámicos es a través de la cristalización de rotores moleculares. Los rotores moleculares son moléculas que poseen fragmentos o grupos que pueden rotar alrededor de un eje (Figura 10). En los cristales anfidinámicos, los rotores moleculares forman parte de la estructura del cristal y pueden rotar en respuesta a ciertos estímulos, como la luz o la temperatura¹⁸. Los cristales anfidinámicos tienen aplicaciones potenciales en la construcción de dispositivos ópticos y electrónicos, sensores, sistemas de almacenamiento de energía y dispositivos biomédicos¹⁹.

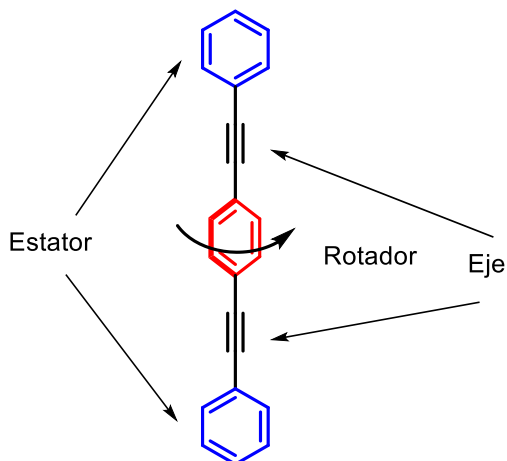


Figura 10. Estructura básica de un rotor molecular.

Interacciones intermoleculares en el estado sólido

Las interacciones intermoleculares en el estado sólido son las fuerzas que mantienen unidas las moléculas en una estructura cristalina. Estas interacciones pueden ser de diferentes tipos, por ejemplo, puentes de hidrógeno, puentes de halógeno, fuerzas de van der Waals, enlaces iónicos, entre otras. Además, su naturaleza y fuerza dependen de los grupos funcionales, así como la geometría de las moléculas²⁰.

Los puentes de hidrógeno son las interacciones intermoleculares más fuertes y son responsables de la formación de muchas estructuras cristalinas. Estos se forman cuando un átomo de hidrógeno unido covalentemente con un átomo electronegativo, como oxígeno, nitrógeno o flúor interactúa con el par de electrones no enlazantes de otro átomo de oxígeno, nitrógeno o flúor mediante interacciones dipolo-dipolo. Los puentes de hidrógeno son responsables de las propiedades de muchos compuestos, como la solubilidad, la viscosidad y la capacidad de formar estructuras cristalinas²¹.

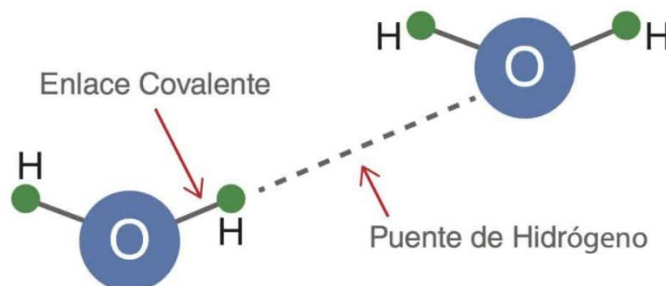


Figura 11. Puente de hidrógeno más común que ocurre dentro de la molécula del agua.

Por otro lado, un puente de halógeno es una interacción electrostática entre un átomo de halógeno que posee un enlace covalente y un átomo electronegativo (base de Lewis). Ocurre cuando una región electrofílica de un átomo de halógeno en una entidad molecular interactúa con una región nucleofílica de otra, o de la misma entidad molecular²².

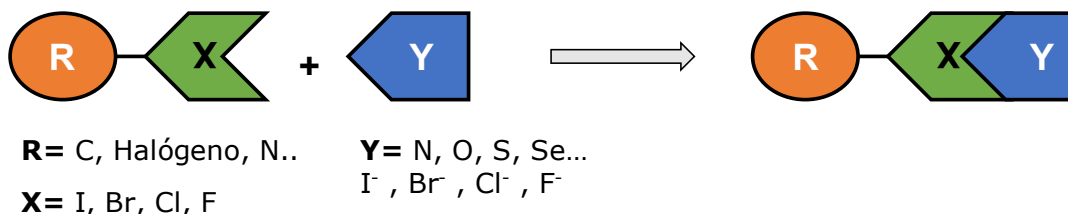


Figura 12. Representación esquemática de un puente de halógeno. Adaptado de Cavallo y colaboradores²².

Aunado a esto, las interacciones de van der Waals son las interacciones más débiles que se producen entre moléculas no polares o ligeramente polares debido a la fluctuación de las cargas eléctricas. Hay dos tipos de interacciones de van der Waals: las interacciones dispersivas y las interacciones dipolo-dipolo. La interacción dispersiva es la más débil y se produce entre moléculas no polares. Por su parte, las interacciones dipolo-dipolo se producen entre moléculas polares y son más fuertes que las fuerzas dispersivas.²³

Los enlaces iónicos también pueden contribuir a la formación de estructuras cristalinas, especialmente en compuestos inorgánicos como sales. En estos casos, los iones con cargas opuestas se atraen entre sí formando una estructura ordenada gracias a las atracciones electrostáticas. Los compuestos iónicos tienden a tener un elevado punto de fusión y ebullición debido a que la atracción de los iones en la red cristalina es muy fuerte²⁴.

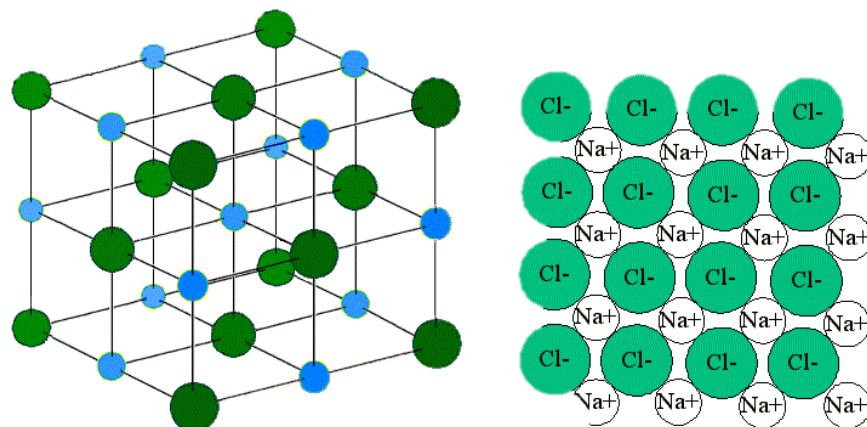


Figura 13. Red cristalina del NaCl

Por último, otro tipo de interacción, relativamente poco empleada es la areno-perfluoroareno, la cual se produce entre un compuesto de tipo areno y un perfluoroareno, formando estructuras columnares en donde se intercalan estos dos coformadores.

Interacciones areno-perfluoroareno

La formación de cocrisales ha sido una estrategia cada vez más utilizada en la industria farmacéutica para mejorar las propiedades fisicoquímicas de los fármacos, tales como su solubilidad, estabilidad y biodisponibilidad. En la formación de cocrisales, las interacciones intermoleculares juegan un papel clave en la organización de las moléculas en una estructura cristalina^{25,26}.

Entre estas interacciones, la interacción areno-fluoroareno ha atraído mucho interés debido a la posibilidad de controlar selectivamente la formación de cocrisales. Las interacciones areno-fluoroareno se refieren a las fuerzas atractivas que se producen entre un anillo de benceno (areno) y un anillo de benceno que contiene átomos de flúor (fluoroareno) en lugar de átomos de hidrógeno, y son el resultado de las propiedades electrónicas y estéricas de los anillos de benceno y el átomo de flúor. Estas interacciones son un caso especial que se ha estudiado ampliamente desde 1960 cuando Patrick y Prosser reportaron que el benceno (p.f. 279 K) y hexafluorobenceno (p.f. 278 K) forman un complejo 1:1 con un punto de fusión de 297 K²⁷.

En contraste con la interacción borde-cara también llamada “interacción en T” adoptada por el benceno y el hexafluorobenceno puros en el estado sólido, los co-cristales entre estos compuestos muestran un apilamiento cara-cara alternante (Figura 14)²⁸, así como una distancia intermolecular ligeramente menor (3.5 Å) que en la conformación de tipo



sándwich (3.6 Å) por lo que se sugiere que esta conformación sería la más estable (Figura 15).

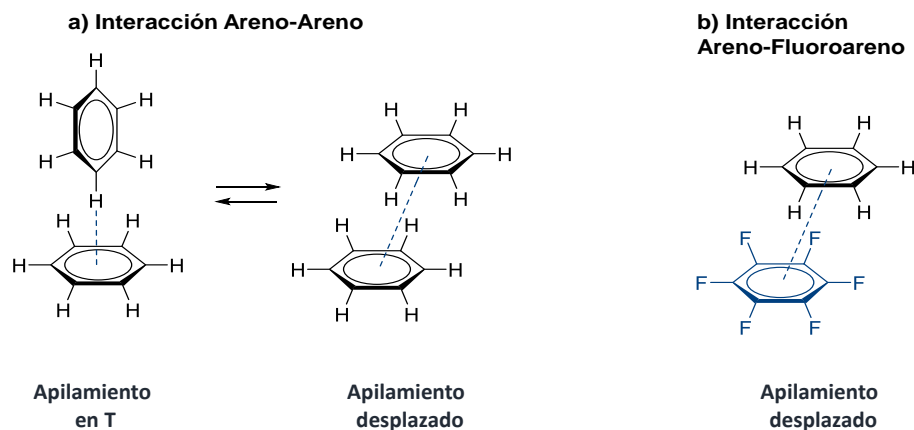


Figura 14. Comparación de las formas de apilamiento entre areno-areno y areno-fluoroareno.

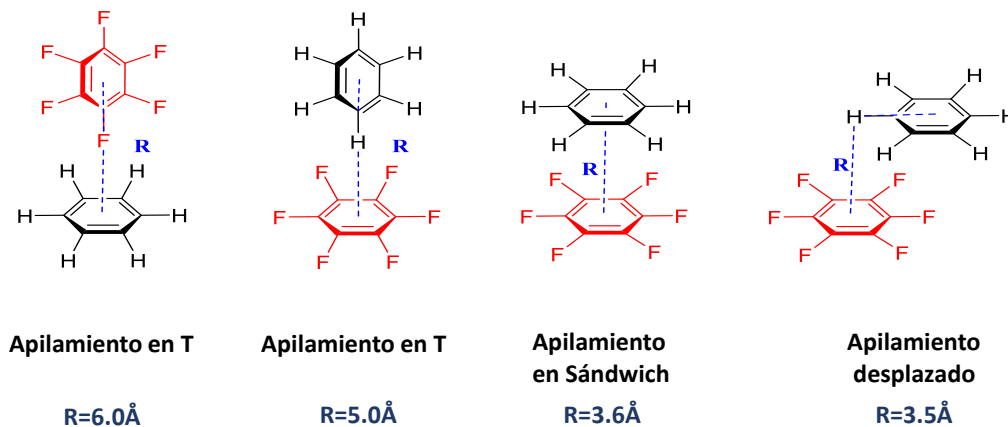


Figura 15. Distancias intermoleculares de los complejos 1:1 benceno-hexafluorobenceno reportados por Tsuzuki, S. y colaboradores³².

Aunque la naturaleza exacta de estas interacciones cara-cara sigue siendo un tema de estudio, estas pueden estar dominadas por fuerzas electrostáticas e interacciones de van der Walls, así como por los grandes pero opuestos momentos cuadrupolares del C_6H_6 y C_6F_6 ²⁹. Los momentos cuadrupolares difieren notablemente (Figura 16) entre el hexafluorobenceno



($+32 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$) y benceno ($-29 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$)³⁰ lo que favorece el apilamiento cara-cara. Según los cálculos, la intensidad de la interacción $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{C}_6\text{F}_6$ es de alrededor de $-64.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ para esa conformación³¹.

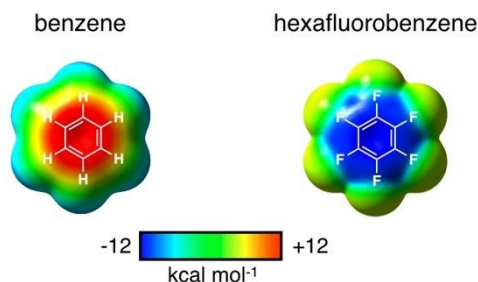


Figura 16. Mapas de potencial electrostático del benceno y hexafluorobenceno que muestran los momentos cuadrupolares opuestos. Adaptado de Young Lee, G. y colaboradores²⁸.

Estudios teóricos han indicado que los cuadrupolos con signos opuestos del benceno y hexafluorobenceno favorecen la formación de un apilamiento tipo *sándwich o paralelo*; sin embargo, se observó que las interacciones dispersivas entre elementos polarizables como C e H, también contribuyen favoreciendo el apilamiento desplazado, que es más estable que el apilamiento paralelo y de hecho es el arreglo que se observa en cristales A-P (Figura 17)³².

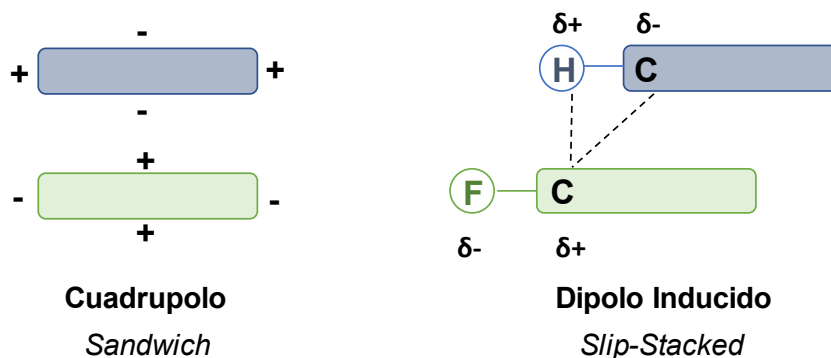


Figura 17. Tipos de apilamiento en interacciones areno-perfluoroareno. Adaptado de Young Lee, G. y colaboradores²⁸.

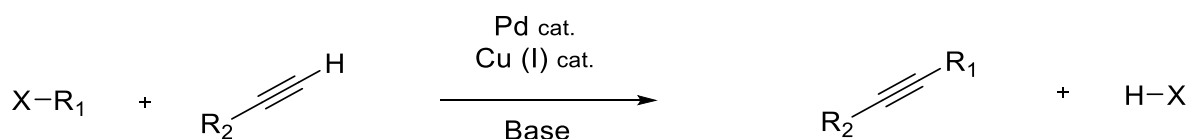
Las interacciones areno-perfluoroareno pueden permitir la formación de estructuras cristalinas con una mayor densidad de empaquetamiento. Esto se debe a que los átomos de flúor en el anillo de benceno del fluoroareno pueden interactuar con los átomos de carbono en el anillo de benceno del otro fluoroareno, lo que permite una mayor proximidad entre las dos moléculas. Como resultado, los cristales moleculares formados por fluoroarenos pueden



tener una estructura más compacta y estable que los cristales formados por otras moléculas. Por lo tanto, la interacción areno-fluoroareno al ser una interacción intermolecular fuerte y selectiva puede desempeñar un papel importante en la formación de cocristales y en la optimización de las propiedades de los materiales. Su uso en la formación de cocristales ha demostrado ser una estrategia efectiva en la industria farmacéutica y en otros campos.

Acoplamiento de Sonogashira

La reacción o acoplamiento de Sonogashira, es una reacción de acoplamiento cruzado de haluros de arilo o vinilo con alquinos terminales en medio básico y utilizando catalizadores de Pd y Cu (Esquema 1). Algunos procedimientos alternativos describen el acoplamiento de Sonogashira sin el co-catalizador de cobre(I). Esta reacción es ampliamente utilizada en la formación de enlaces C-C y aplicada en diversas áreas, como nanomateriales, desarrollo de fármacos o en la química de productos naturales³³.



Esquema 1. Reacción general del acoplamiento de Sonogashira

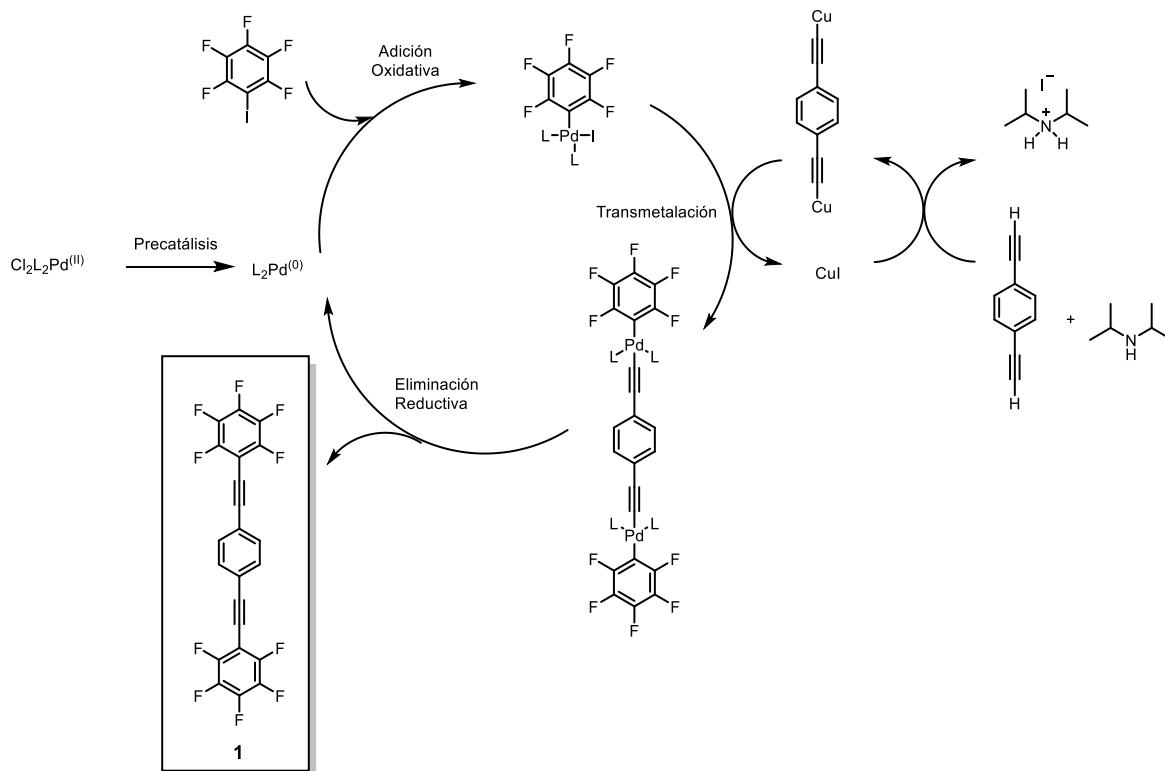
Las reacciones de acoplamiento de Sonogashira son atractivas porque son muy útiles para la síntesis de compuestos bioactivos, fármacos y materiales avanzados, como polímeros conductores y OLEDs (diodos orgánicos emisores de luz). Además, la reacción es generalmente eficiente, regioselectiva y tolera una amplia gama de grupos funcionales.

En el esquema 2 se muestra el ciclo catalítico del acoplamiento entre el 1,4-dietidinilbenceno y pentafluoroyodobenceno para obtener el rotor **1** usando catalizadores de Pd y Cu.

Se proponen los pasos intermedios que sigue el ciclo catalítico de Pd y Cu hasta obtener el rotor molecular **1**. Iniciando con la activación del catalizador de Pd(II) a Pd(0) en la precatálisis, para ser usado posteriormente en una adición oxidativa con el PFIB que oxida nuevamente a una especie intermedia de Pd(II). Al mismo tiempo, en el ciclo de Cu se forma un acetiluro de cobre que reacciona junto con la especie de Pd(II) mediante una reacción de



transmetalación. Finalmente, mediante una eliminación reductiva del producto de la transmetalación se obtiene el producto acoplado.



Esquema 2. Ciclo catalítico propuesto para el acoplamiento cruzado de Sonogashira para la síntesis de 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (**1**).



Antecedentes

Bracco y colaboradores reportaron la obtención de un cristal molecular poroso a partir de la cocrystalización entre un rotor molecular con fragmentos de ácido *p*-bencensulfónico en los extremos y bencilamina como espaciador. El rotor molecular en el cocrystal mostró dinámica rotacional extremadamente rápida. Debido a que el cocrystal exhibe porosidad permanente, presentó baja densidad, y a su vez permitió que el material fuera capaz de absorber CO₂³⁴. Adicionalmente, demostraron que la velocidad de rotación cambia con la difusión de CO₂ en los canales. Esta característica en particular es relevante para la construcción de sensores de gases.

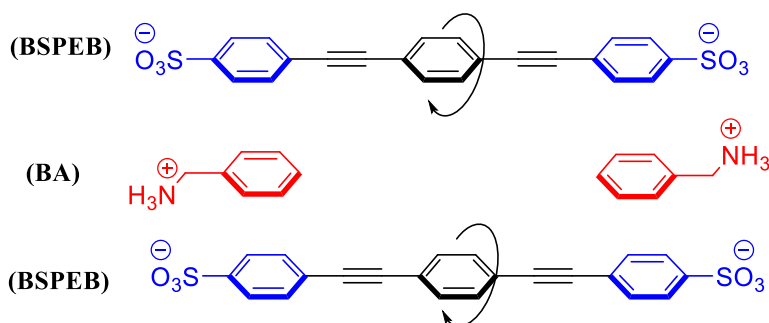


Figura 18. Apilamiento del cocrystal entre BSPEB y BA, se muestra que el espaciador permite la rotación interna del fenileno. Adaptado de Bracco y colaboradores³⁴.

El rotor molecular que sintetizaron fue el 4,4'-bis(sulfofeniletinil)benceno (BSPEB), el cual se cocrystalizó con dos equivalentes de la sal de amonio de la bencilamina (BA) en una mezcla de metanol y 1,4-dioxano. El cocrystal se obtuvo como un compuesto de inclusión con 1,4-dioxano en las cavidades del cristal, el cual tras remoción al vacío a 80 °C dio lugar al cocrystal con porosidad permanente. El estator del rotor molecular se encuentra como iones sulfonato y la amina se encuentra en forma de iones amonio, la cual funciona como espaciador.

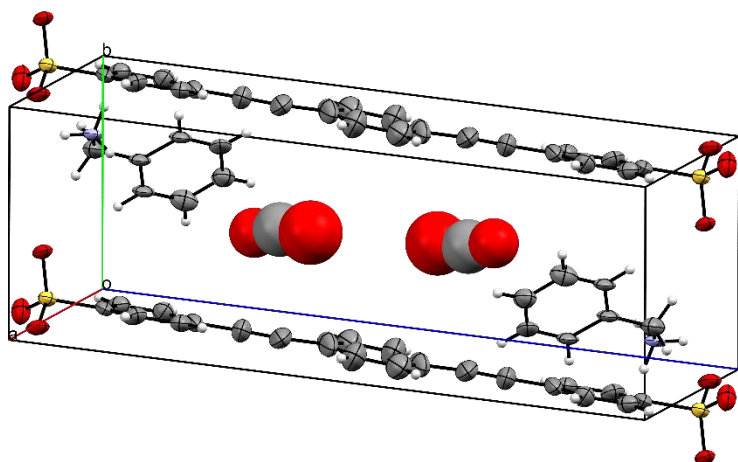


Figura 19. Difracción de rayos X que muestra el empaquetamiento entre los rotores y estadores, así como los canales con CO_2 , el cual puede modular la rotación del fenileno central. Adaptado de Bracco y colaboradores³⁴.

Los resultados de esta investigación mostraron dos cosas claras. La primera es que para este tipo de materiales moleculares porosos la velocidad rotacional del rotador en la estructura cristalina puede ser modificada por la difusión de gas dentro de los nanocanales. Y la segunda, de interés para este trabajo, es que se pueden obtener cristales moleculares porosos mediante un espaciador que se intercala entre los estadores del rotor molecular generando el espacio necesario para que el rotador pueda girar con una mayor libertad. Esto es importante en la construcción de cristales anfodinámicos ya que le permite una mayor dinámica interna y, por lo tanto, una mejor modulación de sus propiedades.

Desde que se reportó el primer complejo 1:1 entre benceno/hexafluorobenceno en 1960³⁵ se han tratado de preparar y caracterizar una serie de compuestos similares los cuales comparten ciertas características, por ejemplo: (i) en la mayoría de los casos se mantiene la relación 1:1 entre los componentes de areno y perfluoroareno, (ii) los puntos de fusión son superiores a los de cualquiera de los componentes individuales y (iii) se componen de estructuras cristalinas que comprenden columnas infinitas de moléculas de areno y perfluoroareno alternadas, casi paralelas en contraste con arenos y perfluoroarenos en sólidos puros, que se empaquetan en forma de espiga con interacciones borde-cara³⁶.



En 1999, Marder y colaboradores reportaron que, en contraste con las estructuras de monocristal de los rotores individuales, en el cocrystal 1:1 del 1,4-bis(feniletinil)tetrafluorobenceno (**16**) y 1,4-bis(pentafluorofeniletinil)benceno (**1**) el apilamiento areno-perfluoroareno cara-cara y las interacciones en el plano C-H...F-C dominan la estructura del cristal. Adicionalmente, se observa un claro apilamiento- π de todos los grupos areno y perfluoroareno a lo largo del eje b con el deslizamiento lateral típico de tales sistemas³⁷.

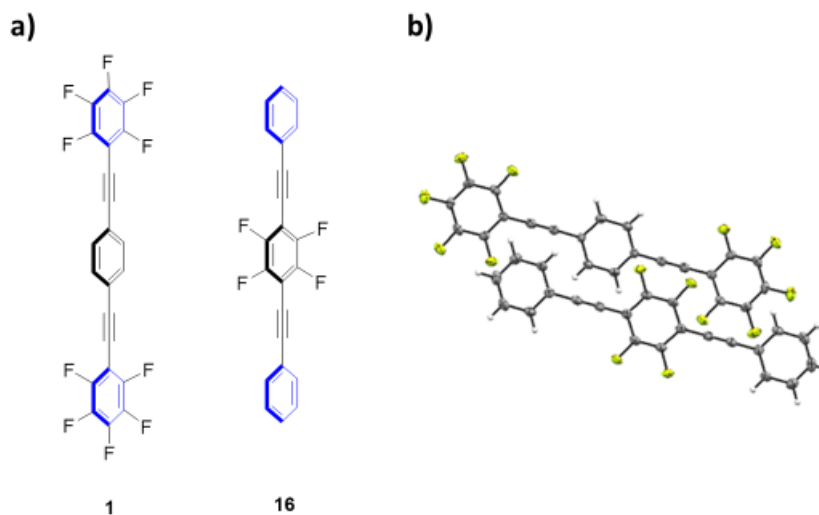


Figura 20. a) Estructura de los rotores moleculares **1** y **16** y b) complejo 1:1 de los rotores moleculares **1** y **16** obtenida a través de difracción de rayos X³⁷.

Nuevamente, en 2004, Marder y colaboradores³⁸ reportaron el cocrystal 2:1 de 1,4-bis(feniletinil)benceno (HHH) y su contraparte completamente fluorada (FFF). En contraste con los arreglos en espiga y con capas no apiladas en los cristales de los componentes puros HHH y FFF, observaron que el empaquetamiento cristalino del complejo está formado por columnas infinitas de moléculas que se alternan en la misma. Sin embargo, el trabajo de Marder y colaboradores no se basó únicamente en observar el apilamiento de las estructuras, sino que también investigaron el comportamiento nemático de la fase cristal líquido del cocrystal comparado con los componentes puros.



El comportamiento nemático es una propiedad de los cristales líquidos que se caracteriza por la orientación de las moléculas o elementos constituyentes, las cuales se alinean en una dirección particular pero no poseen ningún orden posicional. En otras palabras, aunque las moléculas están alineadas direccionalmente, aún son libres de moverse dentro del material. Esta característica comenzó a ser muy estudiada a principios de la década de los 90's, pues las pantallas de cristal líquido (LCD, por sus siglas en inglés) utilizaban la fase nemática para controlar el paso de la luz a través de los píxeles de la pantalla. Al aplicar campos eléctricos al material de cristal líquido, se podía manipular la orientación de las moléculas, lo que permitía controlar la transmisión de luz y mostrar imágenes.

Aunque aún siguen siendo utilizadas, este tipo de pantallas han sido sustituidas poco a poco por otras nuevas tecnologías como los dispositivos basados en diodos orgánicos emisores de luz: OLED (Organic Light Emitting Diodes), AMOLED (Active Matrix Organic Light Emitting Diodes) o PMOLED (Passive Matrix Organic Light Emitting Diodes) por poner algunos ejemplos. Sin embargo, el uso de cristales líquidos en pantallas y otros dispositivos electrónicos continúa abarcando gran parte del mercado y el estudio y desarrollo de nuevos materiales es importante en la tecnología actual.

Sabemos que las interacciones intermoleculares juegan un papel clave en la organización de las moléculas en una estructura cristalina y que las interacciones areno-perfluoroareno ofrecen la posibilidad de controlar selectivamente la formación de cocristales, por lo que se plantea el aprovechamiento de estas interacciones para la obtención de cristales anfidinámicos por medio de rotores moleculares que contengan en su estructura grupos areno o fluoroareno como estadores.



Justificación

Los rotores moleculares con grupos areno o perfluoroareno pueden cocrystalizar con sus correspondientes cofomadores a través de interacciones areno-perfluoroareno. En la estructura cristalina resultante, los cofomadores se intercalan entre los estadores de los rotores moleculares, generando el espacio necesario para la rotación del rotador. La rotación en el cristal potencialmente puede controlar o modificar las propiedades ópticas del mismo.

Actualmente son inexistentes los cristales anfidinámicos ensamblados por interacciones A-P, por lo tanto, en este trabajo de tesis se propone la síntesis de los rotores moleculares 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (**1**) y 1,4-bis(feniletinil)benceno (**2**), los cuales poseen en su estructura un grupo fenileno como rotador, grupos etnileno como ejes y grupos fenilo o pentafluorofenilo como estadores, respectivamente. Por lo tanto, se espera que estos rotores moleculares puedan formar cocrystalales mediante interacciones areno-perfluoroareno. Por otro lado, el grupo 1,4-bis(etnil)benceno es un fluoróforo conocido, por lo tanto, se espera que los rotores moleculares mencionados sean fluorescentes en la región del UV-visible y que, debido al mayor grado de conjugación, así como a la presencia del grupo pentafluorofenilo en los rotores **3** y **4** estos exhiban espectros de fluorescencia desplazados hacia el rojo.

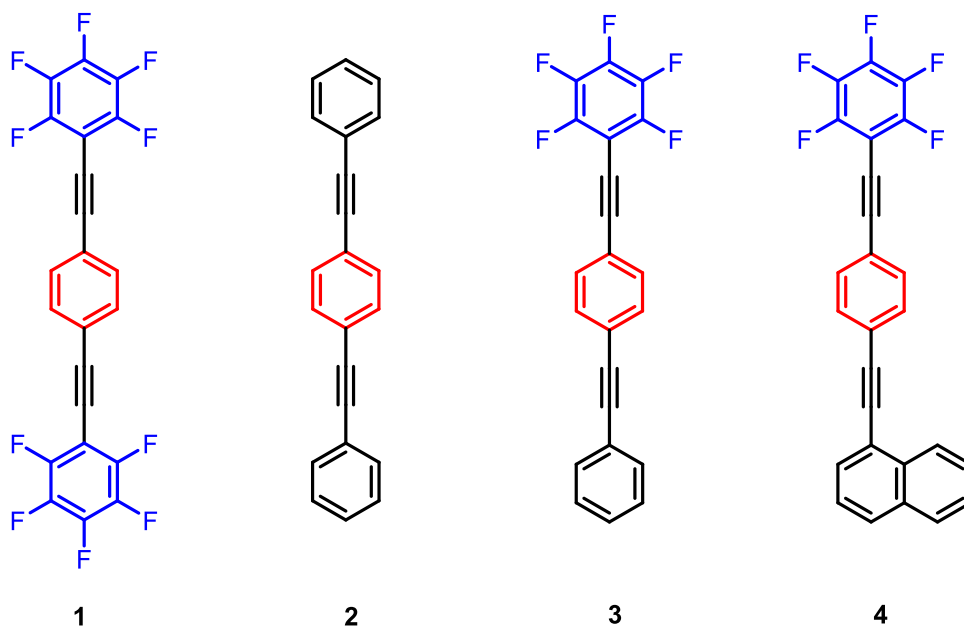


Figura 21. Rotores moleculares sintetizados en este trabajo.



Objetivos

Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar los rotores moleculares 1,4-bis((perfluorofenil)etinil)benceno (**1**), 1,4-bis(feniletinil)benceno (**2**), pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etinil)benceno (**3**) y 1-((4-((pentafluorofenil)etinil)fenil)etinil)naftaleno (**4**) para investigar la formación de cristales anfidinámicos por medio de la cocrystalización con arenos y fluoroarenos, así como sus propiedades ópticas.

Objetivos Específicos

- Preparar los intermediarios 1,4-diyodobenceno (**5**) y 1,4-dietinilbenceno (**7**) para la síntesis de los rotores **1** y **2**.
- Sintetizar los rotores moleculares 1,4-bis((perfluorofenil)etinil) benceno (**1**) y 1,4-bi(feniletinil) benceno (**2**), pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etinil) benceno (**3**) y 1-((4-((pentafluorofenil)etinil)fenil)etinil) naftaleno (**4**) empleando el acoplamiento de Sonogashira a partir de los intermediarios de reacción correspondientes.
- Caracterizar por medio de RMN de ^1H , ^{13}C e IR los rotores moleculares **1**, **2**, **3** y **4** así como sus correspondientes intermediarios de reacción.
- Investigar la formación de co-cristales con los rotores moleculares **1** y **2** a través de la cocrystalización con arenos y perfluoroarenos, respectivamente.
- Llevar a cabo la caracterización de los diferentes co-cristales obtenidos a través de difracción de rayos de X de monocristal, IR de sólidos y Raman, así como análisis térmico.
- Investigar las propiedades ópticas en solución de los rotores moleculares **1**, **2**, **3** y **4**.



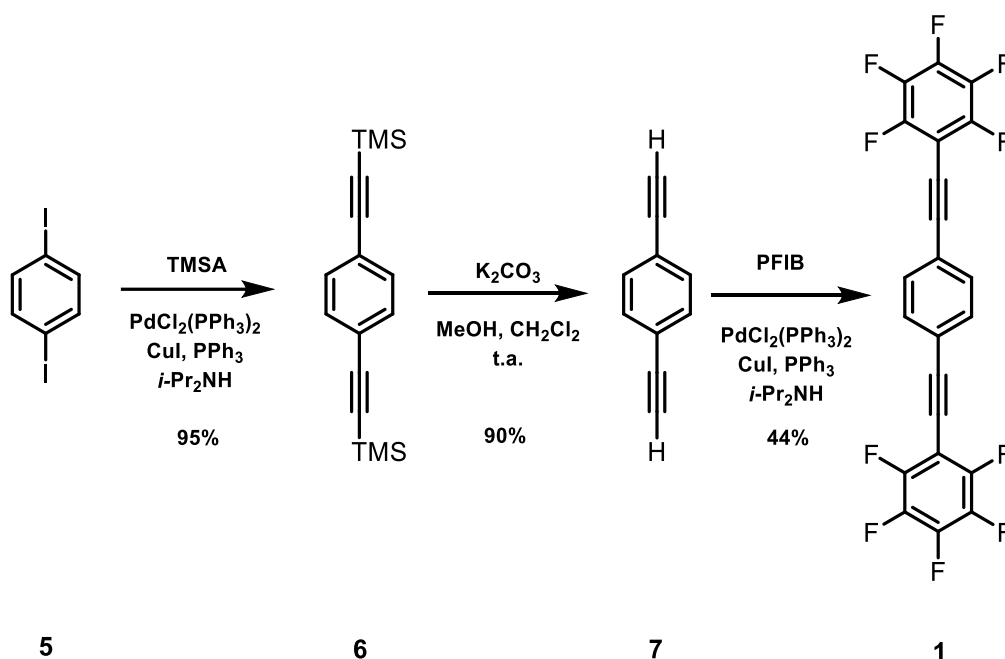
Resultados y discusión

Como se mencionó en las secciones anteriores, la interacción areno-perfluoroareno dirige el apilamiento cara-cara de los coformadores mediante la interacción de los momentos cuadrupolares opuestos de ambas moléculas. Este tipo de interacción favorece que rotores moleculares con arenos o perfluoroarenos como estadores cocrystalicen con su correspondiente coformador perfluorado o areno, formando un cocrystal en el que estos últimos se intercalan entre los estadores generando el espacio necesario para que el rotador de fenileno exhiba rotación rápida. Sin embargo, es prácticamente nula la información que se refiere a la cocrystalización de rotores moleculares mediante interacciones areno-fluoroareno. Por lo tanto, con el propósito de comparar las propiedades de un grupo objetivo de rotores moleculares se propuso la síntesis a partir de reacciones de acoplamiento de Sonogashira de cuatro rotores que comparten ciertas características estructurales, por ejemplo, todo el conjunto de rotores posee un rotador de fenileno, unido a través de dos grupos etinileno a estadores perfluoroareno o areno (Figura 21). Además, debido a que el grupo pentafluorofenilo es un grupo electroattractor se espera un desplazamiento batocrómico en los espectros de emisión y absorción debido a la transferencia de carga intramolecular en comparación con los rotores que no contengan estos grupos perfluorados. Para todo este grupo de rotores se llevaron a cabo estudios de sus propiedades ópticas en solución, mientras que para los rotores **1** y **2** se llevó a cabo la cocrystalización con distintos arenos y fluoroarenos.



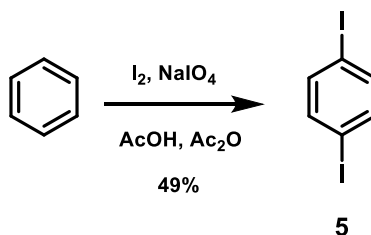
Síntesis y caracterización del rotor molecular 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1)

El análisis retrosintético mostró que la mejor manera de obtener los productos es mediante la ruta que se describe a continuación. Partiendo de benceno mediante una reacción de halogenación para obtener el producto sustituido en las posiciones 1 y 4, seguido de un acoplamiento de Sonogashira con trimetilsililacetileno (TMSA) y posterior desprotección obtendría el 1,4-dietnilbenceno (7). Finalmente, mediante un segundo acoplamiento de Sonogashira con pentafluoroyodobenceno (PFIB) se obtendría el rotor molecular 1.



Esquema 3. Ruta sintética del rotor molecular 5

Síntesis del 1,4-diyodobenceno (5)



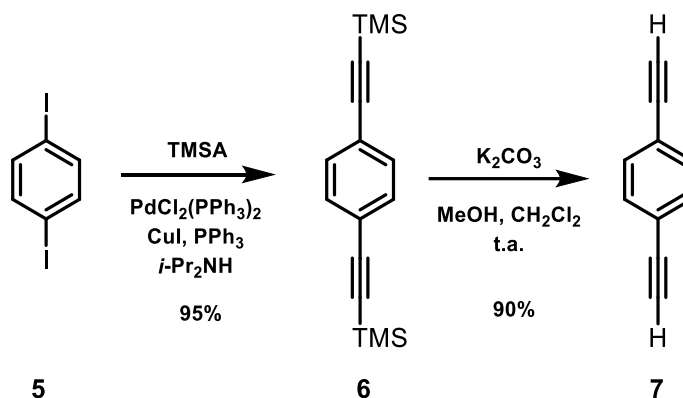
Esquema 4. Síntesis del 1,4-diyodobenceno (5) a partir de la diyodación del benceno.



En esta reacción, se partió del benceno y mediante una reacción de diyodación por tratamiento con yodo molecular y peryodato de sodio en una mezcla de ácido acético y anhídrido acético, se pudo obtener el *rotador* de todos los rotores moleculares (Esquema 4).

El 1,4-diyodobenceno (**5**) se purificó por recristalización con etanol, obteniendo el producto en forma de cristales blancos con un rendimiento del 49% con un punto de fusión de 131.2 °C. El análisis de RMN de ^1H muestra una única señal en 7.4 ppm correspondiente a los cuatros protones aromáticos (ver apéndice, Figura 45). Por otro lado, el espectro de RMN de ^{13}C muestra dos señales en 139.4 y 93.5 ppm. En ambos espectros el número de señales corresponde a la geometría del producto deseado (ver apéndice, Figura 46). Por otro lado, el espectro de FT-IR se llevó a cabo en película mediante el uso del ATR, el cual mostró una banda intensa alrededor de 800 cm^{-1} que corresponde a un benceno aromáticos 1,4-disustituido (ver apéndice, Figura 44).

Síntesis del 1,4-dietinilbenceno (**7**)



Esquema 5. Síntesis del 1,4-dietinilbenceno (**7**) partiendo del 1,4-diyodobenceno (**5**).

Posteriormente, se continuó con la preparación del 1,4-bis(trimetilsilil)etinilbenceno (**6**) a través de una reacción de Sonogashira del 1,4-diyodobenceno (**5**) con trimetilsilacetileno (TMSA). La reacción posterior de desprotección con K_2CO_3 permitió obtener el 1,4-dietinilbenceno (**7**) que en nuestra estructura deseada representa el rotador.

El trimetilsililacetileno posee un comportamiento muy similar al acetileno tradicional en las reacciones de Sonogashira; sin embargo, el grupo trimetilsilano (TMS) sirve como un grupo protector de uno de los carbonos terminales del acetileno, además de que le confiere



la propiedad de ser líquido a temperatura ambiente, lo cual permitió trabajar más fácilmente con él a diferencia del acetileno que es un gas. El grupo protector TMS puede ser removido, posteriormente para permitir la segunda reacción de acoplamiento lo que lo hace muy útil en reacciones selectivas³⁹.

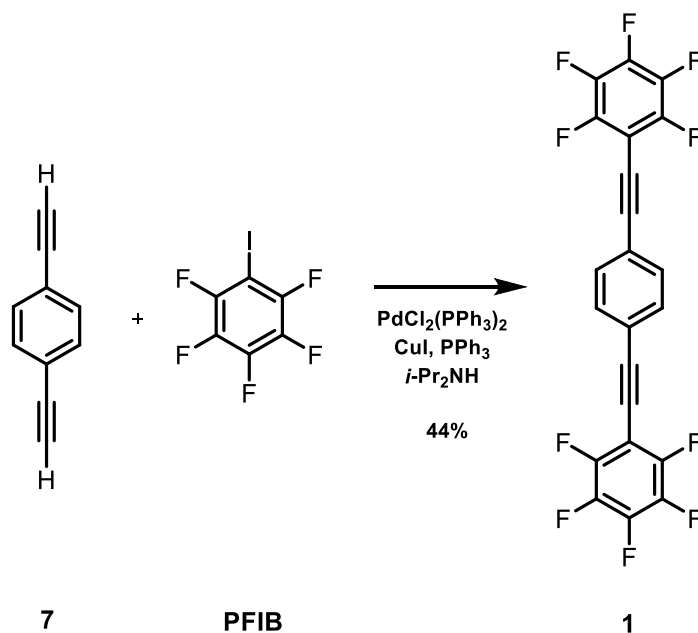
El 1,4-bis((trimetilsilil)etil)benzoceno (**6**) fue sintetizado en condiciones de microondas (1 h, 80 W, 100 °C). La mezcla de reacción se purificó por medio de una cromatografía en columna obteniendo el producto como un sólido blanco cristalino con un rendimiento del 95% y un intervalo de fusión de 119-121.3 °C. El espectro de RMN de ¹H muestra dos señales, una de ellas corresponde a los cuatro protones aromáticos en 7.4 ppm, y la otra a los dieciocho protones del grupo TMS en 0.3 ppm (ver apéndice, Figura 48). El espectro de RMN de ¹³C muestra cinco señales, tres señales adicionales a las del producto de partida, dos de ellas se encuentran en 123.2 y 104.6 ppm y que corresponden al grupo alquino del producto deseado, además de una señal cerca de 0 ppm perteneciente a los metilos del grupo TMS (ver apéndice, Figura 49).

Por último, para la síntesis del 1,4-dietinilbenzoceno (**7**) se utilizó el compuesto **6**, y se removió el grupo protector TMS por medio del tratamiento con K₂CO₃ en una mezcla 1:1 de metanol-diclorometano. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 3 h y la mezcla de reacción se purificó mediante una cromatografía en columna. El producto se obtuvo como un sólido cristalino marrón con un rendimiento del 90% y un intervalo de fusión de 92.2 – 93.7 °C.

El espectro de RMN de ¹H muestra dos señales, las cuales corresponden a los cuatro protones aromáticos en 7.5 ppm, y a los dos protones del alquino en 3.2 ppm (ver apéndice, Figura 51). El espectro de RMN de ¹³C muestra las mismas señales que el producto de partida, excepto la señal característica del TMS, lo que indica que se obtuvo el producto deseado (ver apéndice, Figura 52).



Síntesis del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (**1**)



Esquema 6. Acoplamiento de Sonogashira entre el **PFIB** y el 1,4-dietinilbenceno (**7**) para la obtención del rotor molecular **1**.

El rotor molecular **1** se sintetizó mediante una reacción de acoplamiento de Sonogashira entre el compuesto **7** y **PFIB** bajo irradiación de microondas (110 °C, 80 W, 1 h). El producto se purificó por medio de cromatografía en columna y una posterior recrystalización en acetato de etilo, obteniendo el producto como cristales blancos con un rendimiento del 44% y un intervalo de fusión de 202.8 -203.9 °C.

La caracterización del rotor molecular **1** se llevó a cabo por medio de RMN de ¹H, ¹⁹F y ¹³C. El espectro de RMN ¹H del rotor molecular **1** muestra una única señal en 7.2 ppm correspondiente a los cuatro protones del anillo central de fenileno (ver apéndice, Figura 55). A su vez, el espectro de RMN de ¹⁹F muestra tres señales; en -136.9 (*m*), -152.3 (*tt*), -161.9 (*m*) ppm correspondientes a los átomos de flúor del pentafluorofenilo del estator (Figura 22). Por otro lado, el espectro de RMN de ¹³C (Figura 23) muestra ocho señales correspondientes a los ocho carbonos no equivalentes de la estructura. Cabe señalar que debido a la presencia de los átomos de flúor las señales de los carbonos unidos a éste se observan como señales dobles en lugar de únicamente tres señales simples, con desplazamientos en 146.9 (*d*, ¹J=253 Hz), 141.5 (*d*, ¹J=257 Hz), 137.4 (*d*, ¹J=250 Hz) ppm.



Este acoplamiento se debe a que el equipo no suprime el acoplamiento con el flúor, lo que también provoca que se observe acoplamiento con átomos de carbono a más de un enlace. Por ejemplo, se observan dos señales cuádruples en 100.6 y 75.6 ppm correspondientes a los carbonos de los alquinos y una señal triple en 99.6 ppm correspondiente al carbono *ipso* del pentafluorofenilo. Todas las señales en los espectros corresponden a la estructura del producto deseado. Por otro lado, el espectro de IR muestra una señal intensa correspondiente al enlace C-F aproximadamente a 1400 cm^{-1} .

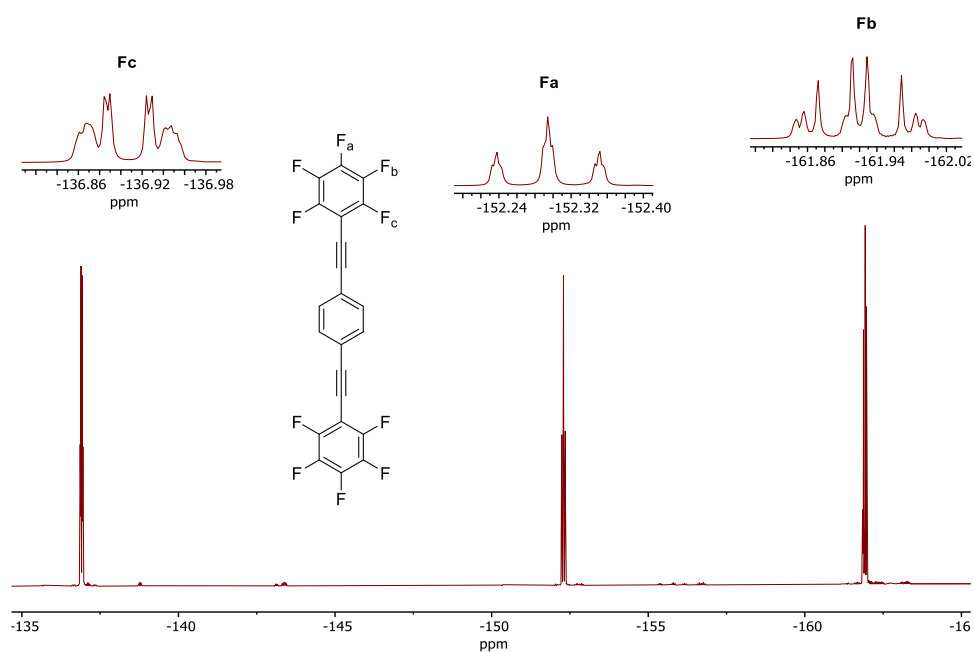


Figura 22. Espectro de RMN ^{19}F del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benzeno (I) obtenido en C_6D_6 a 376 MHz

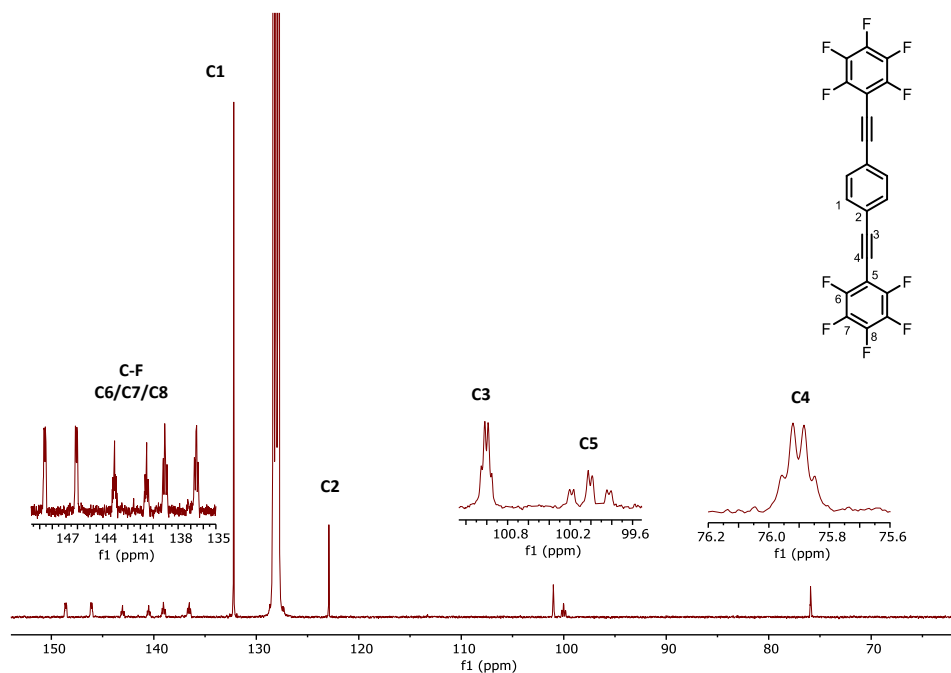
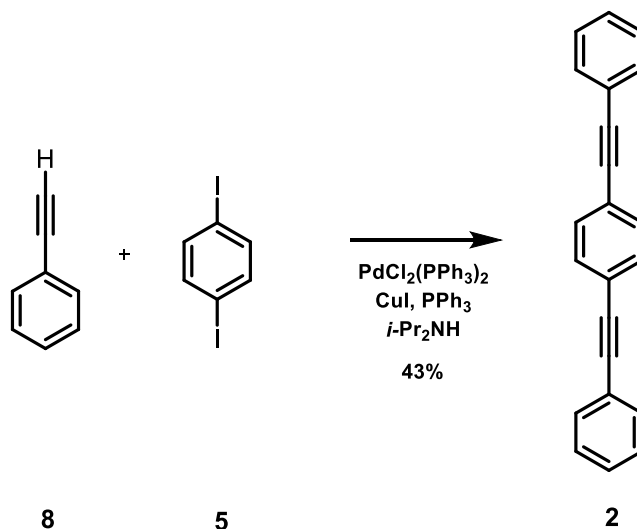


Figura 23. Espectro de RMN ^{13}C del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benzeno (1) obtenido en C_6D_6 a 101 MHz.

Es importante notar que según la bibliografía consultada se ha observado que la irradiación con microondas proporciona mejores rendimientos que el calentamiento convencional y disminuye el tiempo de reacción en la mayoría de los casos, por lo que gran parte de las reacciones se llevaron a cabo de esta forma^{40, 41}.



Síntesis y caracterización del rotor molecular 1,4-bis(feniletinil)benceno (**2**)



Esquema 7. Acoplamiento de Sonogashira entre el 1,4-diyodobenceno (**5**) y el etinilbenceno (**3**) para la obtención del rotor molecular **7**.

Por otra parte, se decidió sintetizar el rotor molecular **2** ya que posee grupos fenilo como estadores y por lo tanto puede formar cocristales a través de interacciones areno-perfluoroareno. Adicionalmente, este rotor molecular, al igual que el rotor **1**, posee el fluoróforo 1,4-dietinilbenceno, por lo tanto, deben tener propiedades ópticas similares. Este rotor fue sintetizado a través de una reacción de Sonogashira entre el 1,4-diyodobenceno (**5**) y el etinilbenceno (**8**). La mezcla de reacción se purificó por medio de cromatografía en columna y posterior recristalización con acetato de etilo, obteniéndose el producto en forma de cristales con un rendimiento del 44% y con un intervalo en el punto de fusión de 175-178 °C.

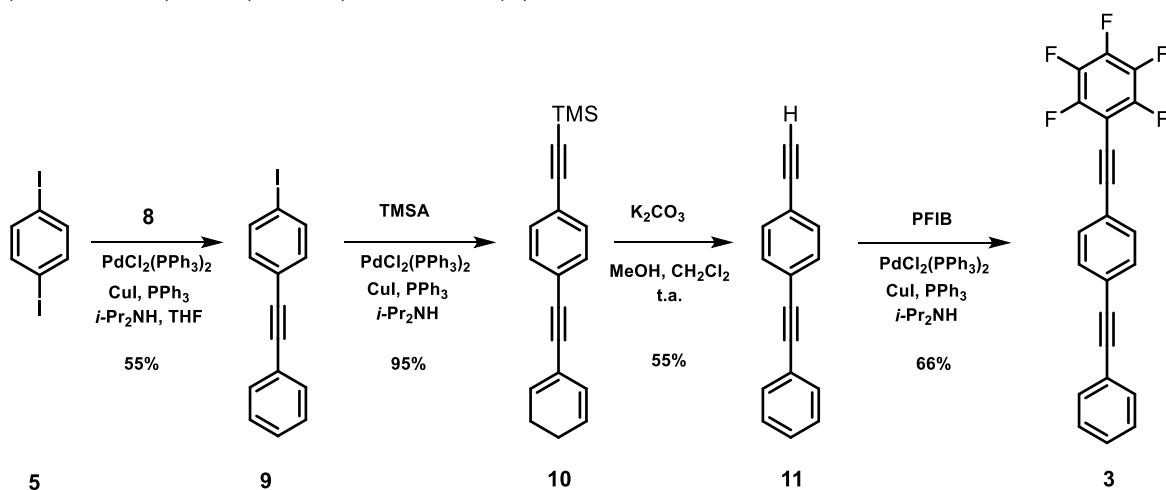
El espectro de RMN de ^1H muestra tres señales en 7.34-7.39 (*m*, 6H), 7.52 (*s*, 4H) y 7.53-7.57 (*m*, 4H) ppm, las cuales corresponden a los 14 protones de los dos grupos fenilo y el grupo fenileno central (ver apéndice, Figura 58). El espectro de RMN ^{13}C muestra ocho señales (ver apéndice, Figura 59). Adicionalmente, mediante el uso del experimento DEPT 135 se observaron cuatro señales pertenecientes a los carbonos protonados, lo que confirmó la obtención del producto deseado.

Por otro lado, el pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etinil)benceno (**3**) y el 1-((4-((pentafluorofenil)etinil)fenil)etinil)naftaleno (**4**) se sintetizaron para observar y comparar el



efecto del pentafluorofenilo en las propiedades ópticas. Debido a que es un grupo electroatractor se espera un desplazamiento batocrómico en los espectros de absorción y emisión debido a la transferencia de carga intramolecular en comparación con los rotores simétricos o que no contienen estos grupos perfluorados.

Síntesis y caracterización del rotor molecular 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etnil)benceno (3)



Esquema 8. Esquema de síntesis del rotor molecular 3.

La síntesis del 1-yodo-4-(feniletinil)benceno (9), se llevó a cabo a partir de una mezcla del 1,4-diyodobenceno (5), con los catalizadores diclorobis(trifenilfosfino)paladio (II), CuI y PPh₃ en una mezcla 1:2 de *i*-Pr₂NH y THF. Después de degasificar se añadió el etinilbenceno (8). La reacción se llevó a cabo en un baño de hielo durante 1 h con la finalidad de favorecer el monoacoplamiento. El producto se purificó por cromatografía en columna absorbiendo la muestra en sílica (sílica, 100% hexanos) para obtener el producto como un sólido amarillo (55%) y un intervalo de fusión de 93-95 °C.

La síntesis del trimetil((4-(feniletinil)fenil)etnil)silano (10) se llevó a cabo partiendo de una mezcla del 1-yodo-4-(feniletinil)benceno (9) con los catalizadores diclorobis(trifenilfosfino)paladio (II), CuI y PPh₃ disueltos en diisopropilamina para posteriormente degasificar y añadir TMSA. La mezcla resultante se llevó al microondas a 80 °C, 80 W, durante 1 h, para posteriormente purificarla y obtener el producto como un sólido amarillo (95%) y un intervalo de fusión de 117-120 °C. Posteriormente, se llevó a cabo la remoción del grupo TMS mediante el tratamiento con K₂CO₃ en una mezcla 1:1 de DCM-



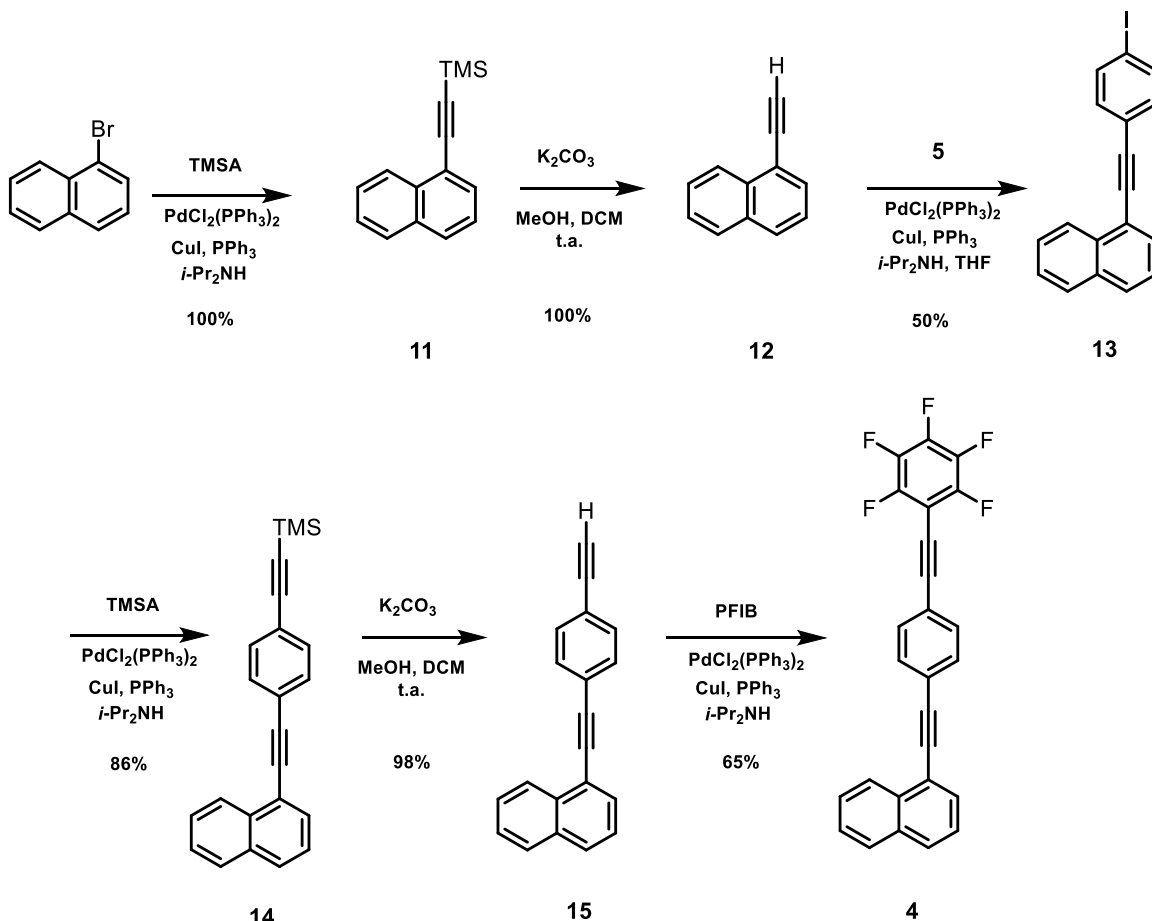
MeOH obteniéndose el 1-etinil-4-(feniletinil)benceno (**11**) como sólido blanco en un rendimiento del 77% y un intervalo de punto de fusión de 74-77 °C.

Finalmente, el pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etinil)benceno (**3**) fue sintetizado mediante un acoplamiento de Sonogashira entre el 1-etinil-4-(feniletinil)benceno (**11**) y el PFIB mediante el uso de CuI, PdCl₂(PPh₃)₂ como catalizadores y diisopropilamina como solvente. La reacción se llevó a cabo bajo irradiación de microondas durante 1 h a 100 °C y 80 W de potencia. La mezcla de reacción se purificó por medio de una cromatografía en columna, obteniendo el producto como un sólido blanco con un rendimiento del 66% y un punto de fusión de 176 °C.

El rotor **3** al ser una molécula que comparte similitudes estructurales con los dos rotors anteriores muestra en los espectros de RMN una mezcla de señales similares a los rotors anteriores. El espectro de ¹H (ver apéndice, Figura 70) muestra dos señales correspondientes a los nueve protones de la estructura, la primera en 7.55 (*m*, 6H) y la segunda en 7.36 (*m*, 3H) ppm, dichas señales corresponden a los protones de los grupos fenilo y fenileno. A su vez, el espectro de RMN ¹³C de este compuesto es uno de los que presentan más señales, debido a la menor simetría de la molécula comparada con sus análogos anteriores. Este espectro muestra dieciséis señales, donde algunas muestran multiplicidad debido al acoplamiento con flúor (ver apéndice, Figura 71). Adicionalmente, el espectro de RMN de ¹⁹F muestra tres señales en -135.8 ppm (*m*), -152.3 ppm (*td*) y -161.7 ppm (*m*) correspondientes a los átomos de flúor del pentafluorofenilo (ver apéndice, Figura 72). En el espectro de IR es posible observar la banda característica a la vibración del enlace C-F en 1496 cm⁻¹ (ver apéndice, Figura 69).



Síntesis y caracterización de rotor molecular 1-((4-((perfluorofenil)etnil)fenil)etnil)naftaleno (4)



Esquema 9. Ruta de síntesis para la obtención del rotor molecular 4.

Finalmente, la ruta de síntesis del 1-((4-((perfluorofenil)etnil)fenil)etnil)naftaleno (4), fue la ruta de síntesis más larga y su estudio sirvió para ver cómo se modifican las propiedades ópticas al agregar un areno con mayor conjugación π .

Partiendo del 1-bromonaftaleno, se llevó a cabo un acoplamiento de Sonogashira utilizando TMSA bajo las condiciones de reacción ya mencionadas para obtener el trimetil(naftalen-1-iletinil) silano (11) en forma de líquido aceitoso amarillo (100%) (Esquema 8). Posteriormente, el tratamiento de 11 con K_2CO_3 en DCM-MeOH 1:1 permitió la desprotección del alquino terminal, obteniendo el 1-etinilnaftaleno (12) en forma de líquido aceitoso amarillo (100%).

A continuación, se llevó a cabo una reacción de monoacoplamiento de Sonogashira entre el 1-etinilnaftaleno (12) y el 1,4-diyodobenceno (5) para sintetizar el 1-((4-



yodofenil)etnil)naftaleno (**13**), el cual se obtuvo en un 50% de rendimiento como un sólido amarillo y un p.f. 92-94 °C. La reacción de monoacoplamiento se favoreció usando un exceso de 1,4-diyodobenceno (**5**) en una solución diluida de THF-*N,N*-diisopropilamina y a baja temperatura (0 °C).

Mediante experimentos COSY, HSQC y HMBC del intermediario 1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (**13**) que contiene un grupo naftaleno fue posible asignar las señales de éste. La Figura 24 muestra el experimento COSY del compuesto **13** el cual ayudó a asignar las señales de los siete protones del fragmento 1-naftilo, así como los cuatro del fenileno central, cabe mencionar que únicamente se realizaron experimentos bidimensionales al compuesto **13**, pues los compuestos posteriores comparten la misma base estructural.

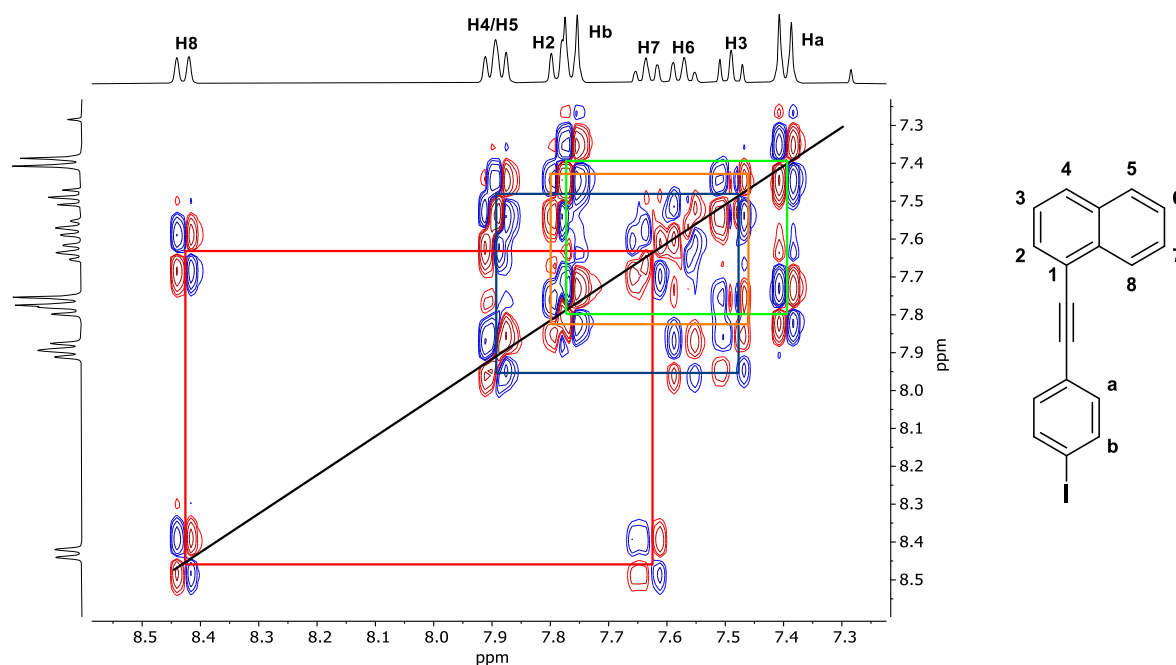


Figura 24. Experimento de RMN COSY para el intermediario(1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (**13**) adquirido en CDCl₃

Por su parte, el 1-((4-etnilfenil)etnil) naftaleno (**15**) se sintetizó en una secuencia de dos etapas partiendo del 1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (**13**). El acoplamiento de Sonogashira del compuesto **13** con TMSA usando CuI y PdCl₂(PPh₃)₂ como catalizadores dio lugar al trimetil((4-(naftalen-1-iletinil)fenil)etnil) silano (**14**) como un líquido viscoso amarillo en un rendimiento del 86%. Posteriormente se llevó a cabo la desprotección del alquino terminal con K₂CO₃ en una mezcla de MeOH-DCM para obtener el alquino **15** como un sólido amarillo en un rendimiento del 98%.



Finalmente, el 1-((4-((perfluorofenil)etnil)fenil)etnil)naftaleno (**4**) fue sintetizado mediante un acoplamiento de Sonogashira entre el 1-((4-etnilfenil)etnil)naftaleno (**15**) y el PFIB bajo condiciones mencionadas anteriormente (Esquema **18**). El producto se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento del 65% y un punto de fusión de 203 °C.

Es importante resaltar que el espectro de RMN ^1H del rotor molecular **4** muestra casi las mismas señales que el intermediario **13**, en donde se observan las siete señales del naftaleno y el sistema AA'BB' del fenileno en la región de los protones aromáticos (Figura 25).

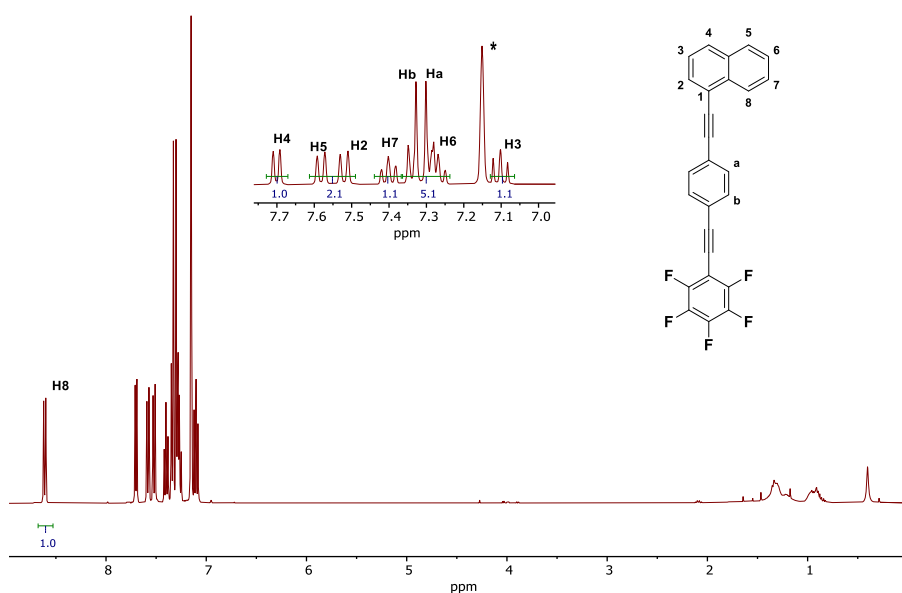


Figura 25. Espectro de RMN ^1H del rotor molecular 1-((4-((perfluorofenil)etnil)fenil)etnil)naftaleno (**4**) adquirido en C_6D_6 a 101 MHz. * Pico residual del disolvente.

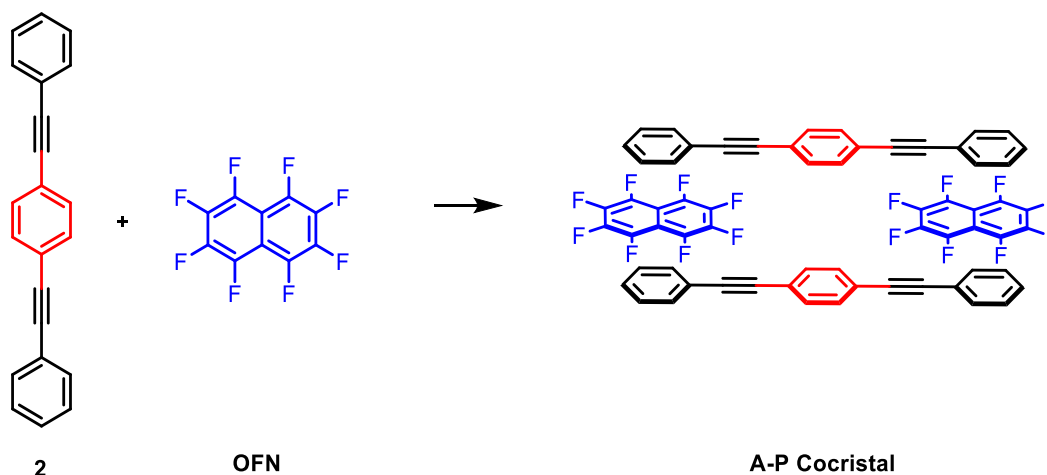
El espectro de RMN ^{13}C es aún más complejo pues muestra veintidós señales, que de acuerdo con el DEPT 135 nueve de ellas corresponden a carbonos protonados (ver apéndice, Figura 91). Adicionalmente, se observa el acoplamiento típico C-F a un enlace en 147.1 (*d*, $^1J=257$ Hz), 141.5 (*d*, $^1J=256$ Hz), 137.6 (*d*, $^1J=255$ Hz). Finalmente, el espectro de RMN ^{19}F muestra tres señales diferentes en -135.9 ppm (*m*), -152.3 ppm (*t*), 161.7 ppm (*m*) lo que indicó que el producto sí correspondía con la estructura deseada (ver apéndice, Figura 92).



Finalmente, mediante la caracterización del compuesto obtenido por FT-IR (ver apéndice, Figura 90) se observan las bandas correspondientes al enlace C-F aproximadamente en 1490cm^{-1} , así como la señal correspondiente al enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ en 2220cm^{-1} , siendo un espectro muy similar al del rotor **1** y **3**.

Cocrystalización y difracción de rayos X de monocristal

La difracción de rayos X de monocristal es el método espectroscópico más eficaz para resolver la estructura molecular y empaquetamiento cristalino. También permite conocer los contactos de corto alcance, con lo cual se puede evaluar el efecto de las interacciones intra e intermoleculares en la disposición espacial de las moléculas.



Esquema 10. Estructura esperada del cocrystal A-P del rotor molecular **2** y **OFN**.

Como parte importante de este trabajo y con la finalidad de obtener cristales anfidinámicos, se llevaron a cabo varios ensayos de cocrystalización de los compuestos **1** y **2** con sus respectivos coformadores. Las cocrystalizaciones se llevaron a cabo a través de la evaporación lenta de soluciones de los rotores moleculares **1** o **2** y los correspondientes coformadores en relaciones estequiométricas 1:2.

El rotor molecular **1** se cocrystalizó con pireno y antraceno como coformadores y aunque se observan puntos de fusión diferentes a los coformadores no se obtuvieron monocristales (Tabla 1). Con el rotor molecular **2**, el cual posee arenos como estadores se llevaron a cabo cocrystalizaciones con pentafluoroyodobenceno (PFIB) y octafluoronaftaleno (OFN) en diferentes estequiometrias, obteniendo materiales con diferentes puntos de fusión.



Tabla 1. Puntos de fusión de los co-cristales obtenidos

Coformador/Cocrystal	Estequiometría	Disolventes	Aspecto	Intervalo de fusión
Rotor molecular 1	N.A.	N.A.	Sólido blanco	202-205 °C
Rotor molecular 2	N.A.	N.A.	Sólido aperlado	174-176 °C
1-2 (1:1)	1:2	THF	Sólido aperlado	205-208 °C
1-Pireno (1:2)	1:2	THF	Sólido blanco	154-156 °C
1-Antraceno (1:2)	1:2	THF	Sólido blanco	187-189 °C
2-PFIB (1:2)	1:2	CHCl ₃	Sólido amarillo	176-178 °C
2-OFN (1:2)	1:2	CHCl ₃	Sólido aperlado	135-137 °C
2-OFN (1:1)	1:1	CHCl ₃	Sólido aperlado	164-166 °C

La cocrystalización del rotor **2** y OFN en una estequiometría 1:2 por medio de la evaporación lenta de una solución de cloroformo permitió obtener cristales adecuados para difracción de rayos X. Los datos del cocrystal **2-OFN** se colectaron a una temperatura de 289 K usando la radiación MoK α ($\lambda=0.71073$ Å). Las dimensiones de la celda encontrados fueron **a**=8.9727(11), **b**=6.1843(7) **c**=21.760(3) y los ángulos de celda **α** =90°, **β** =90.147°(2) y **γ** =90°



permitieron determinar que la celda unitaria pertenece al sistema monoclinico. La estructura se resolvió en el grupo espacial $P2_1/n$, con media molécula del rotor molecular y media molécula de **OFN** en la unidad asimétrica, $Z'=0.5$ y dos moléculas de cada coformador en la celda unitaria, $Z=2$.

La estructura del cristal mostró un apilamiento desplazado en el que las moléculas de **OFN** se sitúan entre los grupos fenilo y fenileno de dos rotores moleculares (Figura 26). Adicionalmente, se pudo observar que la estequiometria del co-cristal no es 1:2 sino 1:1, pues por cada molécula de rotor se tiene una de octafluoronaftaleno. Es probable que debido a la posición del **OFN** entre los extremos opuestos de dos rotores moleculares, así como a su tamaño no existe espacio suficiente para que puedan apilarse dos moléculas de octafluoronaftaleno por cada molécula de rotor.

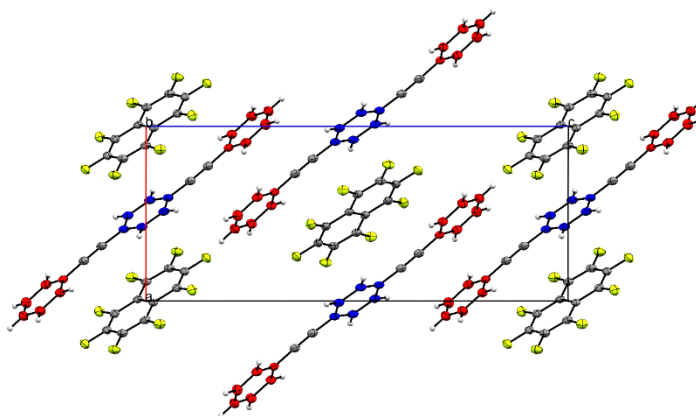


Figura 26. Empaquetamiento del co-cristal 2-OFN en el que se observa que el rotor molecular interactúa con una molécula de octafluoronaftaleno.

Sumado a esto, la estructura del rotor molecular muestra que los dos fenilos que funcionan como estadores están coplanares (Figura 27). Además, el plano del anillo central de fenileno se encuentra ligeramente desviado de la planaridad con respecto a los planos de los dos estadores de fenilo con un ángulo de 7.61° , observándose también un ángulo de torsión entre cada anillo de fenilo con respecto al fenileno central de $(\varphi)=173.16^\circ$ (Figura 30).

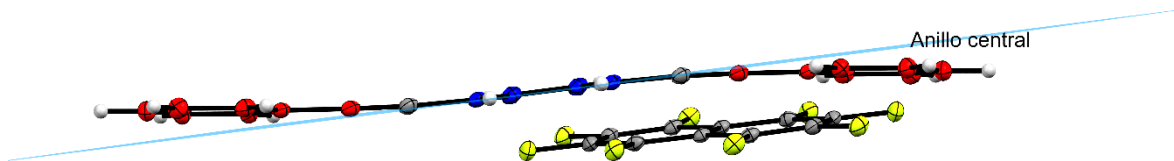


Figura 27. Desviación de la planaridad de los anillos de fenilo de respecto al anillo central de fenileno.

La estructura cristalina muestra apilamientos cara-cara entre el octafluoronaftaleno y el fenilo lateral, en lugar de un apilamiento cara-borde tradicional, dicho apilamiento está dirigido por las interacciones areno-perfluoroareno. Estas estructuras se apilan a través de interacciones C-H...F-C o $\pi\cdots\pi$ entre el estator de fenileno y los anillos de octafluoronaftaleno de la molécula adyacente con distancias de 3.326 Å (Figura 28). Por ultimo, se observa que existe una ligera desviación de la planaridad del octafluoronaftaleno con respecto al plano del fenilo lateral de 9.86° y con el fenileno central de 5.16°(Figura 29)

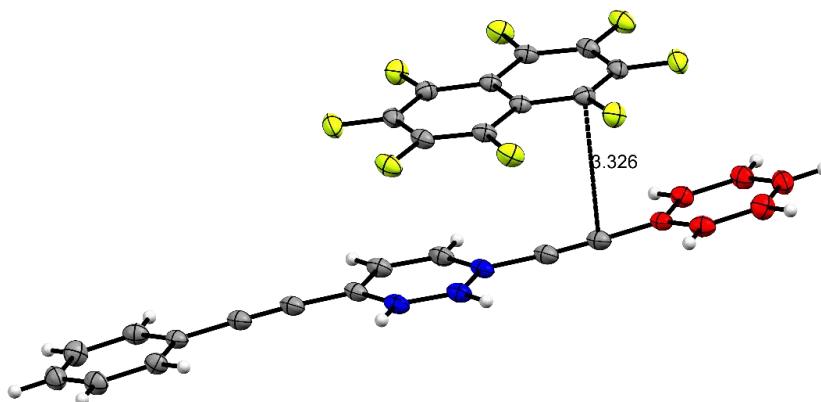


Figura 28. Distancia intermolecular entre el octafluoronaftaleno y un carbono del alquino del rotor molecular.

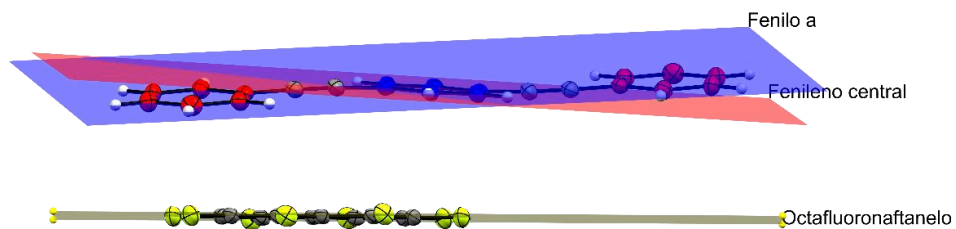


Figura 29. Desviación del plano del fenilo y del fenileno central con respecto al plano del octafluoronaftaleno.

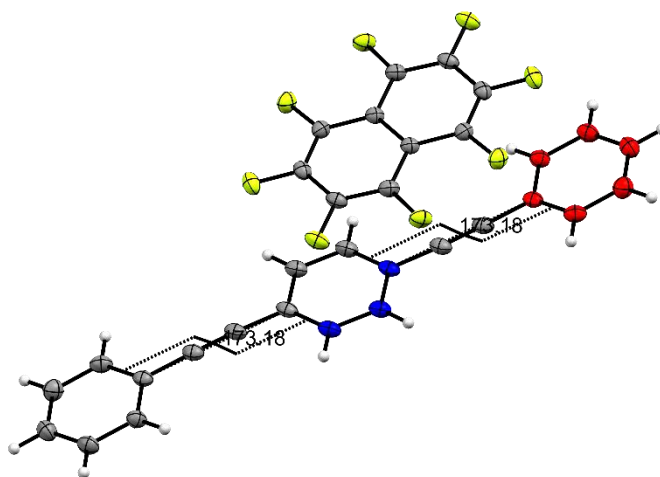


Figura 30. Medición de la torsión entre anillos para obtener el ángulo diedro (φ)=173.16°.

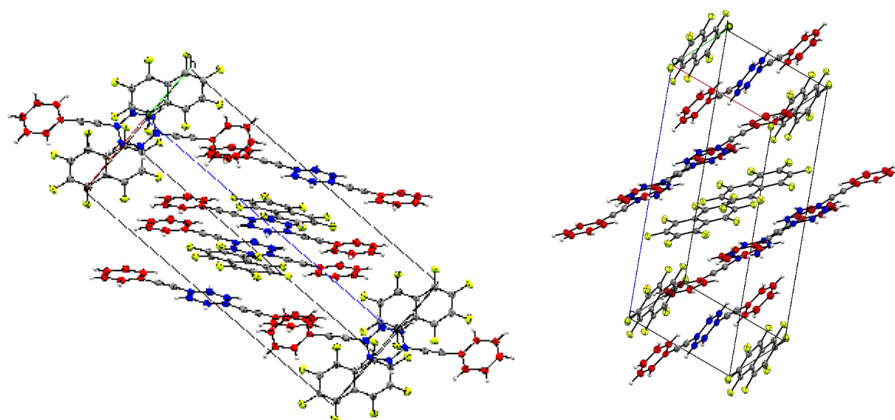


Figura 31. Diferentes proyecciones del arreglo cristalino del cocrystal.



Análisis térmico del cocrystal 2-OFN

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) y calorimetría diferencia de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) tienen como propósito la evaluación de la estabilidad térmica de un compuesto al ser sometido a una rampa de calentamiento y/o enfriamiento. Estos métodos suelen emplearse en la industria para identificar la presencia de transiciones de fase que son comunes en los principios activos de los medicamentos, aunque también suele ser utilizado en la química de materiales para determinar la estabilidad térmica de materiales con posibles aplicaciones tecnológicas.

El TGA mide la pérdida de masa de una muestra mientras se calienta o se enfría en una atmósfera controlada. El TGA se usa principalmente en la caracterización de materiales. Por su parte, una herramienta adicional que ayuda a la interpretación de los datos obtenidos del TGA es su primera derivada (DTG), en la cual, los picos indican la velocidad máxima a la cual se pierde peso y el área bajo la curva de cada pico, corresponde con el porcentaje perdido durante cada proceso⁴².

Por otro lado, el DSC se usa para medir propiedades termodinámicas como los cambios de entalpía que corresponden a modificaciones en las propiedades químicas y físicas de un material, en función del tiempo y la temperatura. Es el método de elección para estudiar procesos térmicos, caracterizar y comparar materiales⁴³.

En nuestro caso, se estudió la estabilidad térmica mediante TGA y DSC de los materiales obtenidos mediante la cocrystalización del rotor **2** y octafluoronaftaleno en relaciones estequiométricas 1:1 y 1:2 (Tabla 1).

Tabla 2. Comparación en las propiedades del rotor molecular **2**, **OFN** y los distintos cocrystalales obtenidos

Compuesto	P.M. (g/mol)	Punto de Fusión (°C)	Apariencia	Color
Rotor 2	278.3	178	Cristales	Blanco/Beige
Octafluoronaftaleno	272.1	88	Cristales grandes	Incoloro
Cocrystal 1:1	550.4	166	Polvo microcristalino	Blanco
Cocrystal 1:2	822.5	136	Cristales pequeños	Beige

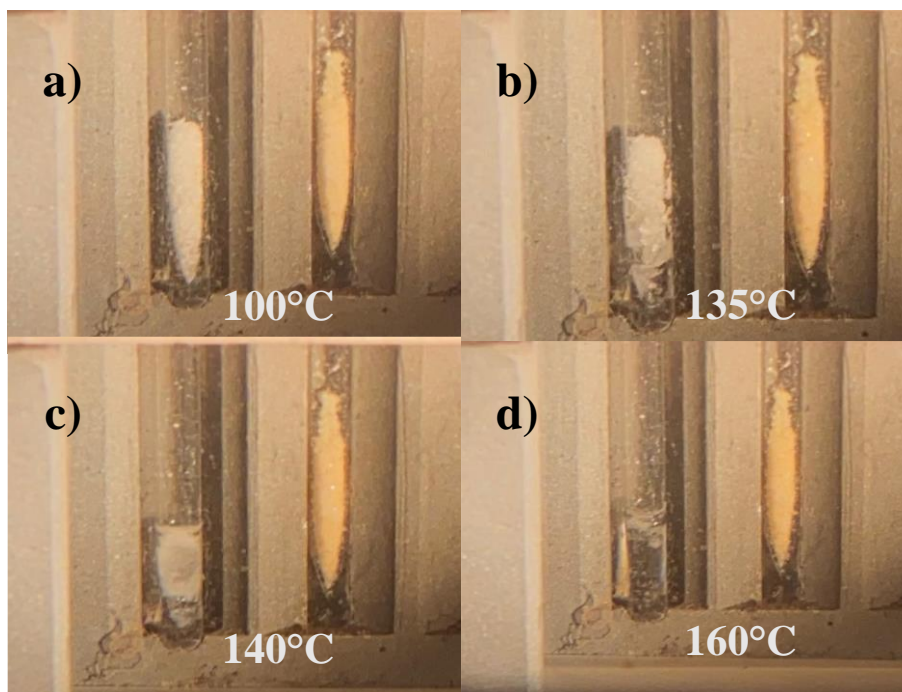


Figura 32. Imágenes obtenidas durante la medición del punto de fusión del cocrystal 1:1 (izquierda) y el rotor 2 (derecha)

Previo al análisis térmico se determinó el punto de fusión por el cual fue posible observar que el material **2-OFN** con una relación estequiométrica 1:1 presentó un comportamiento distinto, pues a diferencia de los otros materiales, el proceso de fusión ocurrió en etapas, pudiéndose observar que alrededor de los 135 °C el compuesto comenzó a presentar un aspecto similar al de una parafina sin fundir completamente y finalmente fundió en 166 °C. Esta observación nos hizo llevar a cabo la caracterización a través de DSC y TGA.

El TGA de cada muestra se realizó en crisoles de cerámica mediante una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde 25 °C hasta 800 °C bajo una atmósfera de N₂. Mientras que el DSC se llevó a cabo en crisoles desechables de aluminio con una rampa de calentamiento desde 25-200 °C, posteriormente se realizó el enfriamiento controlado de 200-25 °C y por último una nueva rampa de calentamiento de 5 °C/min en el intervalo de 25-200 °C en una atmósfera de aire.



Análisis térmico del cocrystal 2-OFN 1:1

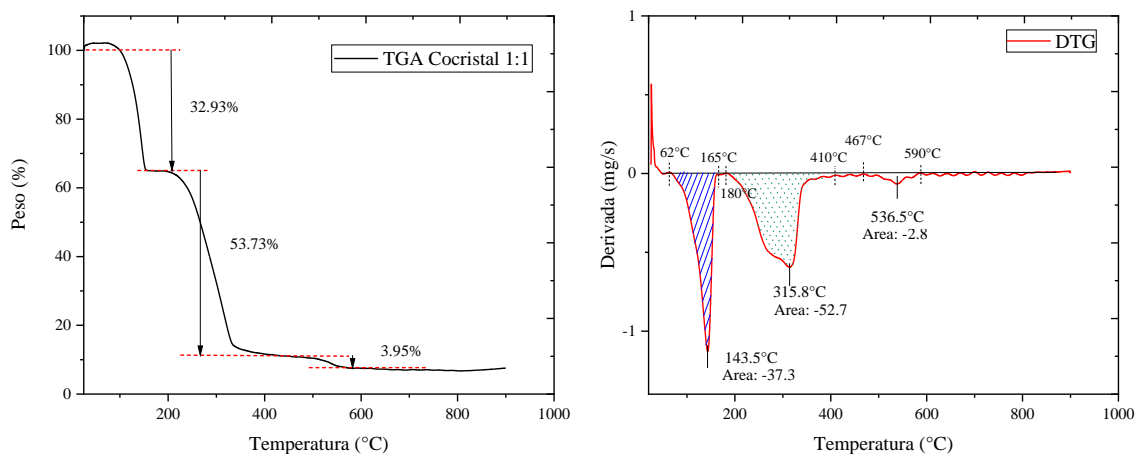


Figura 33. TGA (izquierda) y DTG (derecha) del cocrystal 2-OFN 1:1.

Tabla 3. Datos obtenidos del TGA del cocrystal 2-OFN 1:1

TGA	DTG		
Pérdida de Peso (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Pico (°C)
32.93	62	165	143.5
53.73	180	410	315.8
3.95	467	590	536.5

El TGA y su primera derivada (DTG, por sus siglas en inglés) muestran que ocurren dos procesos al calentar el material **2-OFN 1:1**. El primero ocurre entre 62-165 °C y pierde alrededor del 33% del peso inicial y puede deberse a la degradación térmica del octafluoronaftaleno durante el calentamiento. Mientras el segundo proceso inicia en 180 °C y termina alrededor de los 360 °C y se debe a la degradación térmica del rotor **2**,



permaneciendo el 3.95% de carbón residual. De igual forma, estas pérdidas de peso se pueden calcular mediante la integral de cada pico en el DTG.

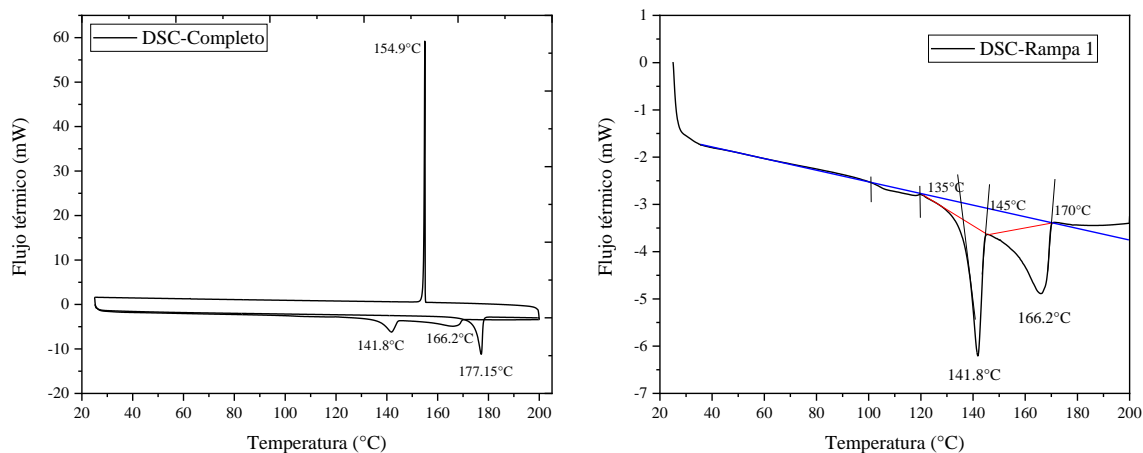


Figura 34. DSC completo (izquierda) y de la primera rampa de calentamiento (derecha) del cocrystal **2-OFN 1:1**.

Tabla 4. Datos obtenidos del DSC del cocrystal **2-OFN 1:1**

Cocrystal 2-OFN 1:1 - DSC Calentamiento 25–200 °C				
Pico (°C)	T _i (°C)	T _f (°C)	ΔH (J/g)	Proceso
141.8	135	145	-13.02	Perdida de OFN o transición de fase
166.2	145	170	-15.99	Fusión

Posteriormente, el material se analizó por medio DSC a través de un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento en el intervalo de 25-200 °C. En la primera rampa de calentamiento se observó que existe un pico endotérmico en 141.8 °C, la cual puede estar posiblemente asociada a la pérdida del octafluoronaftaleno o una transición de fase del cocrystal. El intervalo de temperatura en el cual ocurre esta transición también concuerda con lo observado durante la medición del punto de fusión. Se observa una segunda transición de fase entre 145-170 °C con un pico en 166.2 °C y que podría corresponder a la fusión del cocrystal. Durante el enfriamiento se observa un evento exotérmico en 154.9 °C posiblemente asociado a la cristalización del rotor **2**, posteriormente cuando el material se vuelve a calentar



se observa un pico endotérmico en 177.15 °C que correspondiente a la fusión del rotor 2. Con estos datos se puede concluir que el proceso no es reversible.

Análisis térmico del cocrystal 2-OFN 1:2

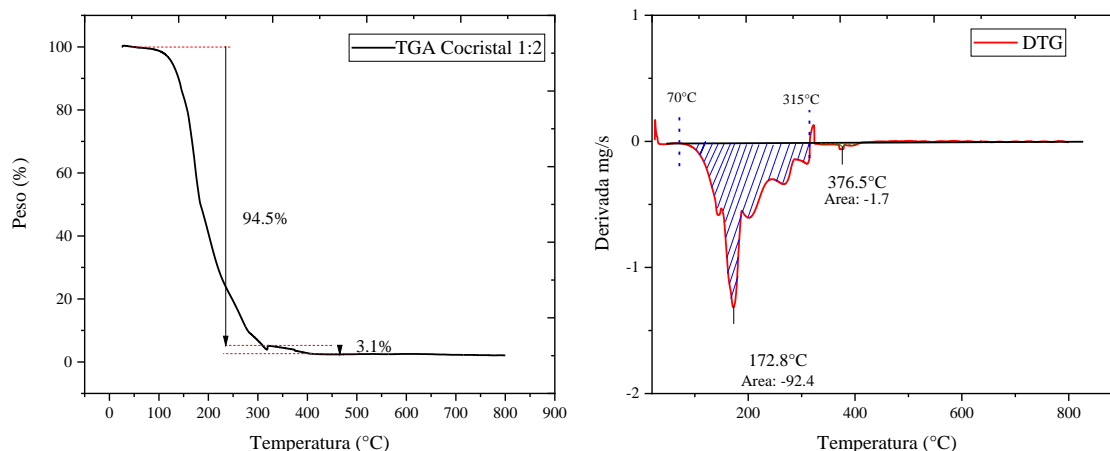


Figura 35. TGA (izquierda) y DTG (derecha) del cocrystal 2-OFN 1:2.

Tabla 5. Datos obtenidos del TGA del cocrystal 2-OFN 1:2.

TGA	DTG		
Pérdida de Peso (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Pico (°C)
-94.5	70	315	172.8
-3.1	350	430	376.5

Tanto el TGA como DTG mostraron que solo existe un proceso que ocurre al calentar la muestra en el intervalo de 25-900 °C. En este proceso se pierde al rededor del 95% del peso inicial. Es importante notar que la pérdida de material inicia en 70 °C. Mediante el análisis



de la primera derivada del TGA (DTG) se pudo observar que la descomposición de la muestra ocurre a través de un proceso complejo con un carbón residual del 3%.

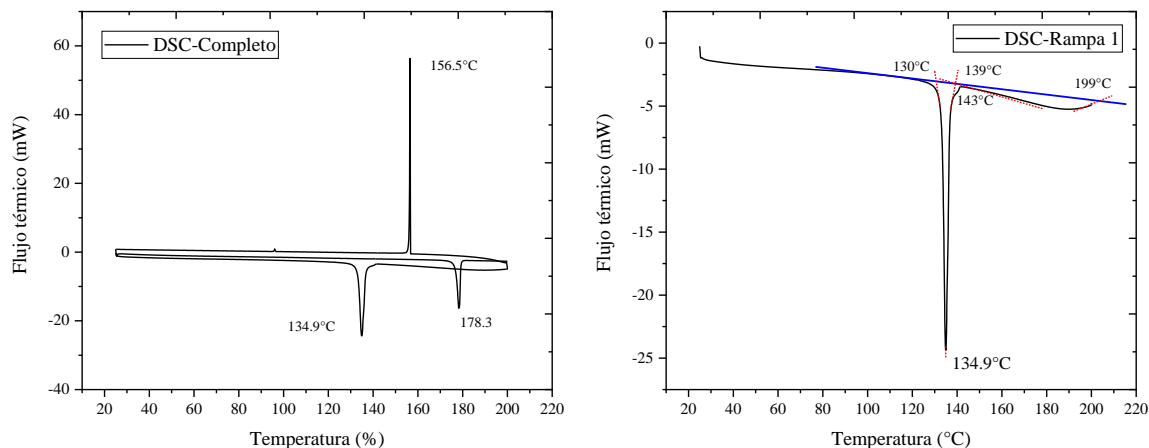


Figura 36. DSC completo (izquierda) y de la primera rampa de calentamiento (derecha) del cocrystal 2-OFN 2:1

Tabla 6. Datos obtenidos del DSC del cocrystal 2-OFN 1:2

Cocrystal 2-OFN 1:2 - DSC Rampa 1 Calentamiento 25 °C – 200° C				
Pico (°C)	T _i (°C)	T _f (°C)	ΔH (J/g)	Proceso
134.9	130	140	-369.5	Fusión

Finalmente, el análisis por DSC se llevó a cabo en un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento en el intervalo de 25-200 °C. A diferencia del cocrystal con estequiometría 1:1 en la primera rampa de calentamiento se observó una única transición endotérmica en 134.9 °C que podría corresponder a la fusión del material. Al igual que en la primera rampa de calentamiento, en el enfriamiento y segundo calentamiento se observaron dos eventos; en 156.5 °C la posible cristalización del material y en 178.3 °C la fusión del rotor **1**, respectivamente. Es importante notar que a diferencia del material con una estequiometría 1:1, el material con una estequiometría 1:2 no mostró una transición de fase adicional.



Estudio de las propiedades fotofísicas de los rotores moleculares 1, 2, 3 y 4

El estudio de las propiedades fotofísicas permite determinar las posibles aplicaciones como sensores o semiconductores de un material. Por medio del espectro de absorción y emisión es posible estudiar las propiedades electrónicas y estructurales. También puede revelar información valiosa sobre la estructura molecular, la concentración, la pureza y el entorno químico de los compuestos⁴⁴.

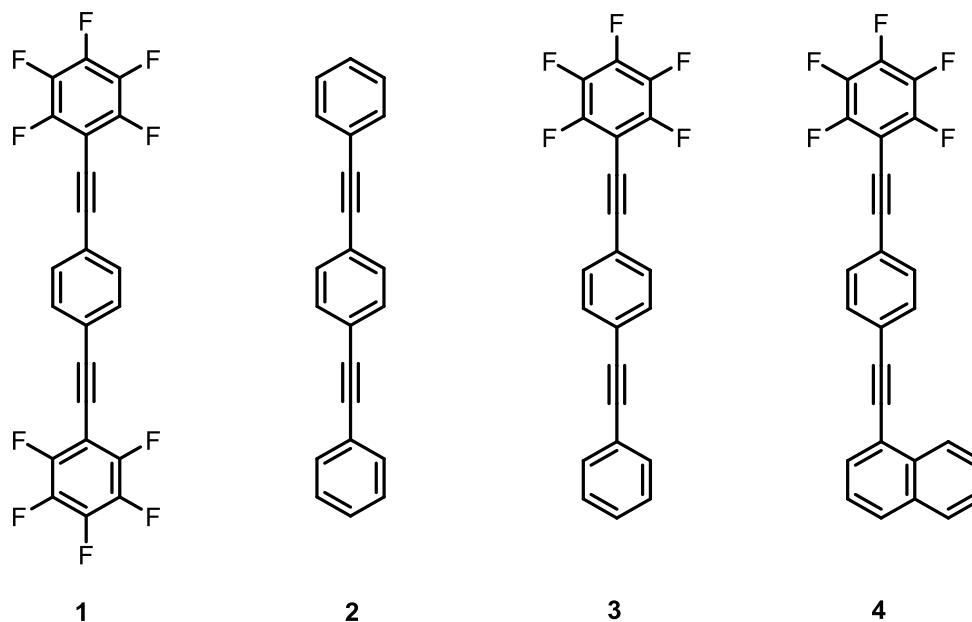


Figura 37. Rotores estudiados en este trabajo de investigación.

Los rotores moleculares 1, 2, 3 y 4 poseen en su estructura el grupo 1,4-bis(etinil)benzeno el cual es un fluoróforo conocido; por lo tanto, se espera que estos rotores moleculares sean fluorescentes y debido a su alto grado de conjugación posean band gaps (E_g) en la región de los semiconductores orgánicos. Por otro lado, el grupo pentafluorofenilo es un grupo electroattractor por lo que se espera que los espectros de absorción y emisión del rotor molecular 3 se desplacen a longitudes de onda más largas debido a la transferencia de carga intramolecular. Por otro lado, se espera que el rotor molecular 4 exhiba los desplazamientos hacia el rojo más grandes de sus espectros de absorción y emisión debido al grupo pentafluorofenilo y el mayor grado de conjugación debido al grupo 1-naftilo. Por esta razón se investigaron sus espectros de absorción y fluorescencia en solución.

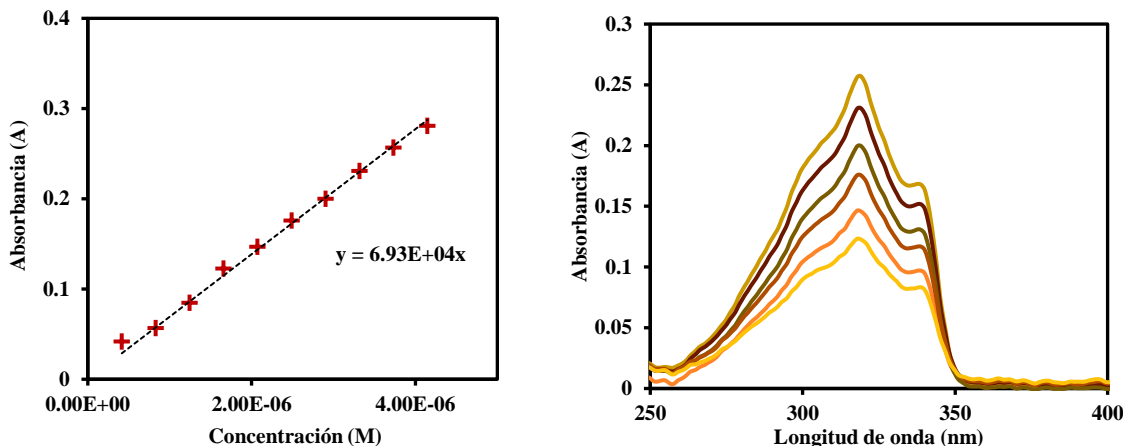


Figura 38. Cálculo del coeficiente de absortividad molar para el rotor molecular 1.

La absorción del rotor molecular **1** se investigó adquiriendo el espectro UV-vis en THF a una concentración de 4.37×10^{-4} M. El espectro UV-vis del rotor molecular **1** es ancho con baja resolución vibracional, muestra el máximo de absorción (λ_{max}) en 319 nm y un pico de absorción menos intenso en 339 nm (Figura 38). Además, en el máximo de absorción, el coeficiente de absortividad molar fue alto, $\epsilon = 6.93 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, el cual es indicativo de una alta eficiencia en la absorción de fotones a esta longitud de onda.

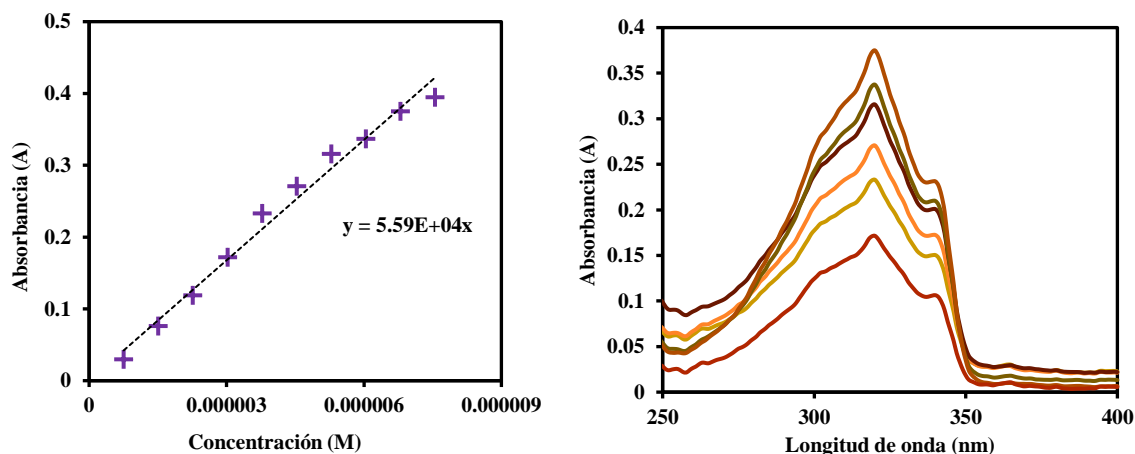


Figura 39. Cálculo del coeficiente de absortividad molar para el rotor molecular 2.

La absorción del rotor molecular **2** se investigó adquiriendo el espectro Uv-vis en THF a una concentración de 7.19×10^{-4} M. El espectro Uv-vis del rotor molecular **2** también es ancho con baja resolución vibracional, muestra el máximo de absorción (λ_{max}) en 320 nm y un pico de absorción menos intenso en 341 nm (Figura 39). Además, en el máximo de absorción, el coeficiente de absortividad molar fue de, $\epsilon = 5.59 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, al igual que el rotor **1**, es indicativo de una alta eficiencia en la absorción de fotones a esta longitud de onda.

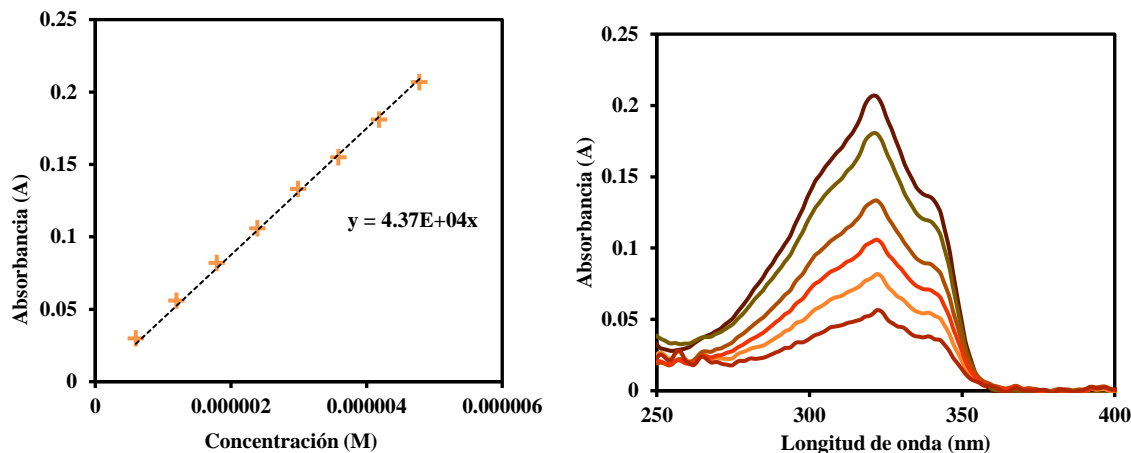


Figura 40. Cálculo del coeficiente de absortividad molar para el rotor molecular 3.

La absorción del rotor molecular **3** se investigó adquiriendo el espectro Uv-vis en THF a una concentración de 5.43×10^{-4} M. El espectro Uv-vis del rotor molecular **3** también es ancho con baja resolución vibracional y muestra el máximo de absorción (λ_{\max}) en 322 nm, además de un pico de absorción menos intenso en 341 nm (Figura 40). Finalmente, en el máximo de absorción, el coeficiente de absortividad molar fue de, $\epsilon = 4.37 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, este valor es indicativo de una alta eficiencia en la absorción de fotones a esta longitud de onda; sin embargo, es menor que los rotores anteriores.

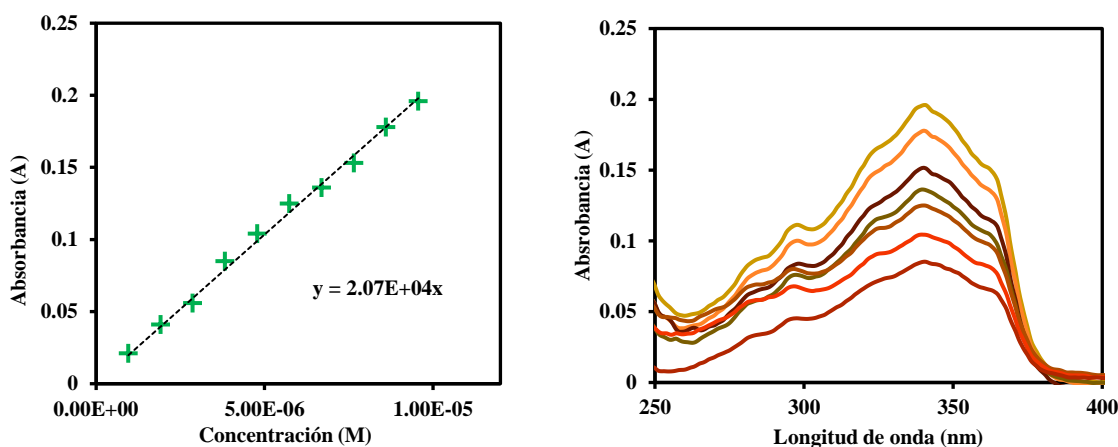


Figura 41. Cálculo del coeficiente de absortividad molar para el rotor molecular 4.

Por último, la absorción del rotor molecular **4** se investigó adquiriendo el espectro Uv-vis en THF a una concentración de 4.78×10^{-4} M. El espectro Uv-vis del rotor molecular **4** es el más ancho de todos los rotores y también el que presenta la menor resolución



vibracional, muestra el máximo de absorción (λ_{\max}) en 341 nm y un pico de absorción menos intenso en 363 nm (Figura 41). Además, en el máximo de absorción, el coeficiente de absorptividad molar fue de, $\epsilon=2.07 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, siendo también el más bajo de todos, lo que indica una baja eficiencia en la absorción de fotones a esta longitud de onda con respecto a los rotores anteriores; sin embargo, aunque la eficiencia es la más baja entre las cuatro muestras, este valor está en un rango alto, lo que indica que es una transición permitida.

Es importante notar que todos los espectros de absorción son muy similares en cuanto a la forma que presentan, lo cual indica que probablemente ocurren las mismas transiciones electrónicas entre orbitales moleculares para este grupo de compuestos; sin embargo, para el rotor molecular **4** su máximo de absorción está desplazado hacia el rojo comparado con el rotor **1** ($\lambda_{\max}=341 \text{ nm}$) lo cual se relaciona con el hecho de que a mayor grado de conjugación ocurre un efecto batocrómico que desplaza pico λ_{\max} a longitudes de onda más largas.

Finalmente, los rendimientos cuánticos de la fluorescencia se obtuvieron preparando diluciones de cada compuesto hasta llegar a una absorbancia menor o igual a 0.05. Todos los experimentos se llevaron a cabo en una celda de cuarzo de 1 cm de ancho utilizando THF como blanco y antraceno en etanol como referencia, el cual tiene un rendimiento cuántico conocido ($\phi_F=0.27$)⁴⁵.

Tabla 7. Propiedades ópticas de los distintos rotores moleculares.

Compuesto	UV λ_{\max} (nm)	Em λ_{\max} (nm)	ϵ (L/mol*cm)	ϕ_F
Rotor 1	<u>319</u> , 339	<u>345</u> , 365, 373	69309	0.865
Rotor 2	<u>320</u> , 341	<u>346</u> , 364, 374	55901	0.876
Rotor 3	<u>322</u> , 341	<u>377</u>	43729	0.941
Rotor 4	<u>341</u> , 363	<u>401</u>	20719	0.932

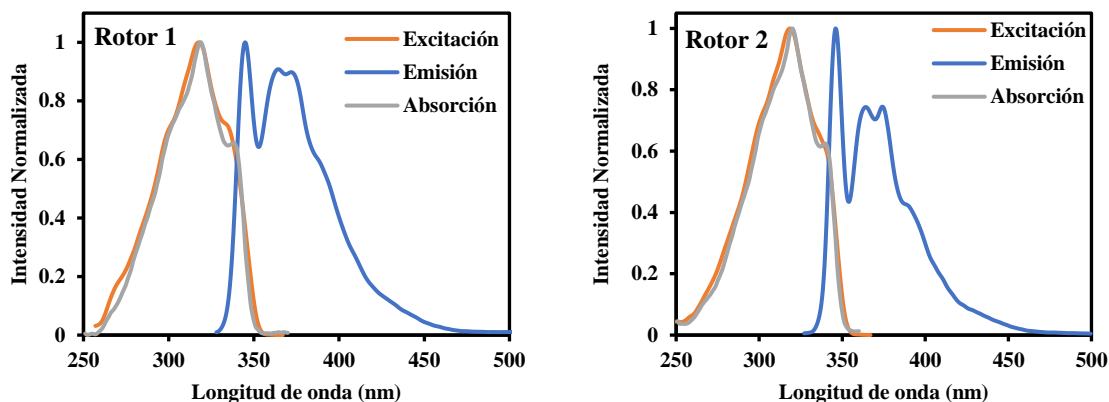


Figura 42. Espectros de emisión y excitación de los rotores moleculares 1 y 2 obtenidos en THF a temperatura ambiente

Es importante notar que los espectros de excitación de los cuatro rotores moleculares son muy similares o casi idénticos a sus espectros de absorción, lo cual es indicativo de la alta pureza de las muestras (Figuras 42 y 43).

Al analizar los espectros de emisión de los cuatro rotores, se observó que los espectros de emisión de los rotores 1 y 2 son prácticamente idénticos (Figura 42). Esto puede deberse a que el grado de conjugación de los dos rotores molecular 1 y 2 es el mismo, aun cuando los átomos de flúor poseen pares de electrones no enlazantes. Adicionalmente, otra razón posiblemente es que el momento dipolar del rotor 1 sigue siendo cero.

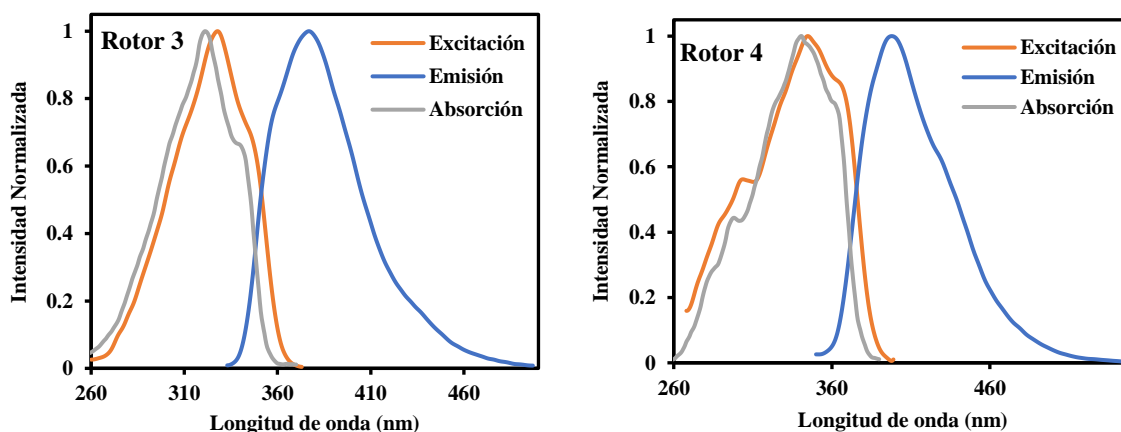


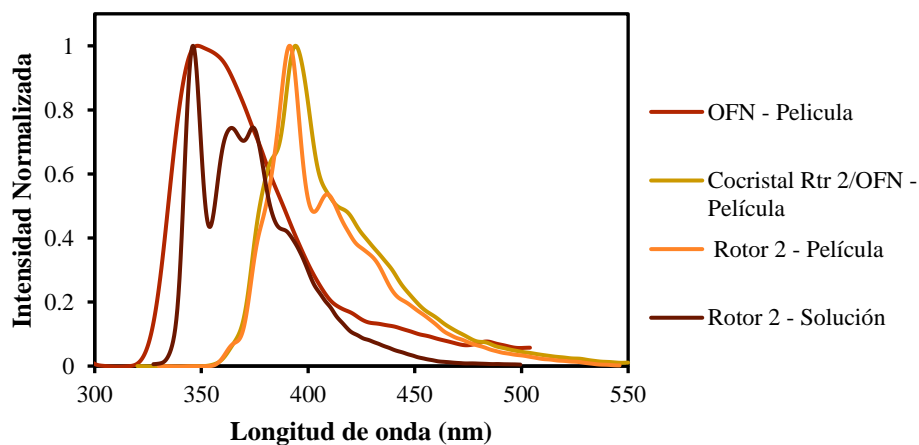
Figura 43. Espectros de Emisión y Excitación de los rotores moleculares 3 y 4 obtenidos en THF a temperatura ambiente



Por otro lado, los espectros de fluorescencia de los rotores **3** y **4** que poseen en su estructura el grupo electroattractor pentafluorofenilo muestran una resolución vibracional muy baja y sólo se observa una banda de emisión (Figura 43). Adicionalmente, los máximos de emisión de estos compuestos se encuentran desplazados a longitudes de onda más largas que los de los rotores **1** y **2** probablemente debido a la transferencia de carga inducida por el grupo pentafluorofenilo⁴⁶.

Finalmente, el rendimiento cuántico de la fluorescencia de este grupo de rotores moleculares se calculó usando como referencia antraceno en etanol ($\phi_F=0.27$)⁴⁷, encontrando valores superiores a 0.9 (Tabla 7), estos valores son altos e indican que la relajación radiativa es el proceso que predomina en estos compuestos, es decir, una gran proporción de las moléculas excitadas emiten luz en lugar de disipar la energía en forma de calor. Moléculas con un alto rendimiento cuántico de fluorescencia presentan diversas aplicaciones en una variedad de campos científicos, tecnológicos y médicos debido a su capacidad para convertir eficientemente la energía absorbida en luz.

Adicional a esto, se obtuvo el espectro de emisión en película del cocrystal **2-OFN 1:1**, el cual muestra un $\lambda_{max}=393$ nm el cual está considerablemente desplazado hacia el rojo comparado con el del rotor **2** en solución ($\lambda_{max}=347$ nm) y el **OFN** ($\lambda_{max}=348$ nm) en película. Es importante notar que los λ_{max} de los espectros de emisión en película del cocrystal **2-OFN 1:1** y del rotor **2** son casi idénticos. A diferencia de las interacciones de transferencia de carga donde se observa un desplazamiento batocrómico del espectro de absorción, en cocristales A-P no se observa este desplazamiento.



Gráfica 1. Espectros de emisión en película del cocrystal **2-OFN 1:1**.



Conclusiones

Se logró sintetizar los rotores moleculares 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (**1**), 1,4-bis(feniletinil)benceno (**2**), 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etnil)benceno (**3**) y 1-((4-((perfluorofenil)etnil)fenil)etnil)naftaleno (**4**) mediante el uso del acoplamiento de Sonogashira, obteniendo rendimientos altos.

Se logró caracterizar cada uno de los intermediarios de reacción, así como los rotores moleculares **1**, **2**, **3** y **4** mediante RMN de ^1H y ^{13}C e IR.

Fue posible crecer cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal del cocrystal **2-OFN** a través de la evaporación lenta de una solución del rotor **2** y **OFN** en cloroformo.

La difracción de rayos X del cocrystal **2-OFN** mostró una estequiometría 1:1 entre el rotor molecular **2** y el **OFN**. Sumado a esto, se encontró que en el cristal el **OFN** se sitúa en los extremos opuestos de dos rotores moleculares entre los grupos fenileno y fenilo.

El análisis por DSC mostró que el cocrystal **2-OFN 1:1** exhibe una transición endotérmica entre 135-145 °C antes de la fusión del material. Adicionalmente, se observó que el proceso de fusión-cristalización no es reversible.

Se encontró que los rotores moleculares **1** y **2** poseen máximos de absorción y emisión en solución de THF casi idénticos. Por otro lado, el máximo de absorción del rotor **3** es muy similar al de los dos anteriores; sin embargo, su máximo de emisión se encuentra considerablemente desplazado a longitudes de onda más largas en $\lambda_{\text{máx}} = 377$ nm. Así mismo, se observó que los máximos de absorción y emisión del rotor **4** se encuentran desplazados a longitudes de onda más largas en comparación que los tres anteriores debido al mayor grado de conjugación.

Se observó que el espectro de emisión en película del cocrystal **2-OFN 1:1** se encuentra desplazado a longitudes de onda más larga que los espectros de emisión en solución del rotor **2** y el **OFN** en forma separada. Adicionalmente, se observó que comparado con la película del rotor **2** los espectros son muy similares.

Se realizaron los cálculos para obtener el rendimiento cuántico de fluorescencia de los rotores **1**, **2**, **3** y **4** por el método relativo utilizando antraceno en etanol como referencia ($\phi_F=0.27$), encontrando valores superiores a 0.90 para toda la serie de compuestos lo que indica una alta



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS
ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES



eficiencia en la emisión de fotones al excitarse y una potencial aplicación en el área de la optoelectrónica.



Sección experimental

Materiales y métodos

Todos los reactivos se obtuvieron de Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin previa purificación. El THF usado para los estudios fotofísicos fue secado y destilado, utilizando sodio metálico como agente desecante y benzofenona como indicador. El KBr usado para la espectroscopia FT-IR fue de grado infrarrojo, secado durante al menos 24 h previo a su uso.

Las purificaciones mediante cromatografía en columna se llevaron a cabo usando gel de sílice con tamaño de poro de 60 Å (malla 230-400) como fase estacionaria y la mezcla de disolventes que se indique. El avance de las reacciones se monitoreó mediante cromatografía en capa fina utilizando placas de aluminio recubiertas de gel de sílice de 0.20 mm de espesor.

Las reacciones que requirieron calentamiento mediante el uso de microondas se llevaron a cabo en un equipo CEM Discover System.

Los datos de RMN ^1H y ^{13}C fueron adquiridos a temperatura ambiente utilizando un equipo Bruker de 400 MHz. Los desplazamientos se reportan en partes por millón (ppm) respecto a las señales del disolvente residual del CDCl_3 o C_6D_6 . Las constantes de acoplamiento (J) se reportan en Hz. Las multiplicidades se reportan como singuletes (s), dobletes (d), tripletes (t), cuádrupletes (q), multipletes (m), dobles de dobles (dd) y dobles de triples (dt)

La espectroscopia FT-IR se llevó a cabo en un equipo Perkin-Elmer acoplado a un accesorio ATR o mediante pastillas de KBr en el intervalo de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. La espectroscopia FT-Raman se adquirió utilizando el mismo equipo PerkinElmer en el intervalo de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ indicando la potencia de laser para cada muestra.

Los puntos de fusión se determinaron mediante el uso de un equipo de la marca Büchi y se reportan en $^{\circ}\text{C}$ sin realizar ninguna corrección.

La difracción de rayos X de monocristal se llevó a cabo en un difractómetro Gemini de la marca Agilent con detector de área (Atlas) y radiación de molibdeno, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71073\text{Å}$). La colección e integración de los datos se llevó a cabo el software CrysAlisPro. La solución y refinamiento de la estructura se efectuó en el programa Olex 2 v1.2

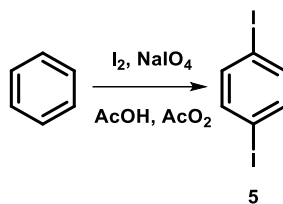


Los estudios de las propiedades fotofísicas se realizaron en un espectrofotómetro Uv-vis y un fluorímetro, ambos de la marca Perkin-Elmer. Para la preparación de las muestras se usaron soluciones madre de cada compuesto a concentraciones $[Rtr_1]=4.37 \times 10^{-4}$ M, $[Rtr_2]=7.19 \times 10^{-4}$ M y $[Rtr_3]=5.43 \times 10^{-4}$ M, $[Rtr_4]=4.78 \times 10^{-4}$ M respectivamente, disolviendo 2 mg de cada compuesto en 10 mL de THF destilado.

El cálculo del coeficiente de absortividad molar (ϵ) se hizo preparando 10 diluciones a partir de la solución madre inicial. Se graficó la concentración de la solución vs la absorbancia adquirida del equipo, obteniendo el coeficiente de absortividad molar como la pendiente de dicha grafica. El rendimiento cuántico se calculó por el método relativo usando antraceno en etanol como referencia ($\phi_F=0.27$).

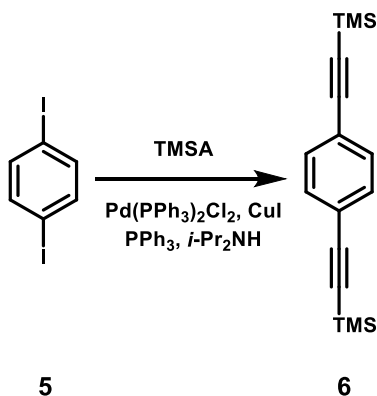


Obtención del 1,4-diyodobenceno (5)



A una mezcla de peryodato de sodio (1.2 g, 5.6 mmol) y cristales de yodo (3.2 g 12.6 mmol) se agregó una solución de ácido acético glacial (15 mL) y anhídrido acético (10 mL) a 0 °C usando un baño de hielo y se agitó durante 15 min. Se adicionó ácido sulfúrico (2.5 mL) gota a gota cuidando no exceder los 10 °C, enseguida se agregó benceno (1 mL, 11 mmol) y se dejó en agitación durante 4 h, la reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno. El crudo de reacción se colocó sobre una solución de Na₂SO₃ para precipitar el producto. El sólido se recuperó por filtración y se purificó por recrystalización con etanol para obtener un sólido blanco cristalino (1.6 g, 43%). p.f. 130-131 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.4 (s, 4H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 139.4, 93.5. ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max}=3065, 1895, 1463, 1372, 1069, 995, 801.

Obtención del 1,4-bis((trimetilsilil)etnil) benceno (6)

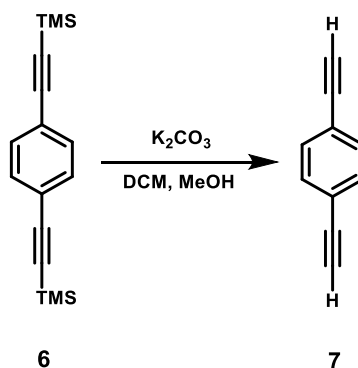


Una mezcla de 1,4-diyodobenceno (5) (330 mg, 1 mmol), dicloro bis(trifenilfosfina)paladio (II) (56 mg, 80 μmol), CuI (30 mg, 0.16 mmol), trifenilfosfina (52 mg, 0.2 mmol) y diisopropilamina (3 mL) se degasificó con nitrógeno gas durante 5 min y después se añadió Trimetilsilacetileno (295 mg, 3 mmol). La mezcla resultante se calentó mediante microondas durante 1 h a 80 W y 100 °C. Los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El residuo se purificó por cromatografía en columna absorbiendo la muestra en sílica (sílica, 5% diclorometano-hexanos) para obtener el producto como un sólido blanco (257 mg, 95%). p.f.



121-123 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 (s, 4H), 0.3 (s, 18H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 131.9, 123.3, 104.8, 96.5, 0.1. FTIR (cm^{-1}) ν_{max} =3416, 2955, 2899, 2156, 1492, 1246, 846.

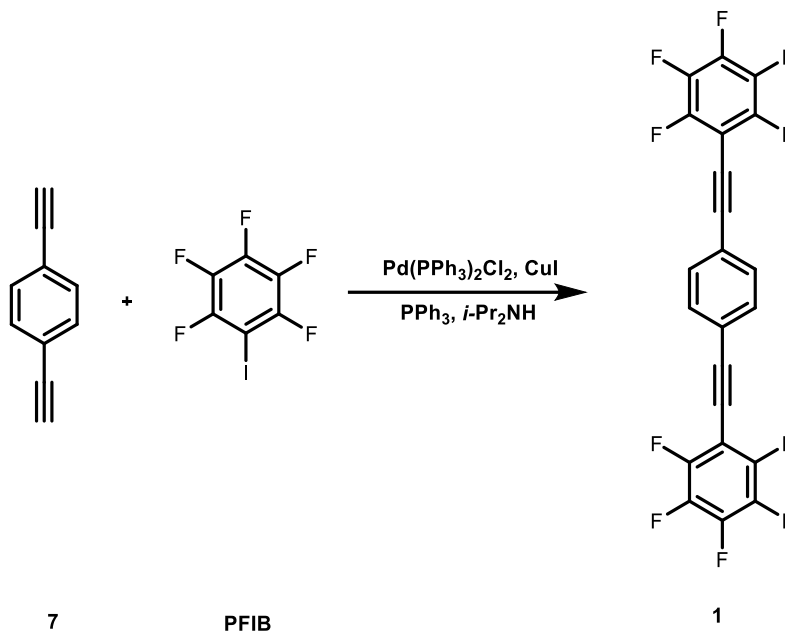
Obtención del 1,4-dietinilbenceno (7)



A una solución de 1,4-bis((trimetilsilil)etnil)benceno (**6**) (530 mg, 1.96 mmol) disuelta en metanol (10 mL) y diclorometano (10 mL) se adicionó carbonato de potasio (406 mg, 2.9 mmol). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente por 1.5 h, a continuación, se diluyó con diclorometano, se lavó con agua y la fase orgánica se concentró a sequedad en el rotavapor. Se transfirió a un vial y se observó el producto como un sólido cristalino marrón (220 mg, 90%). p.f. 92-93 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.5 (s, 4H), 3.2 (s, 2H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 132.2, 122.7, 83.2, 79.2. FTIR (cm^{-1}) ν_{max} =3742,3415, 3265, 2930, 2309, 1496, 1252, 835 cm^{-1} .



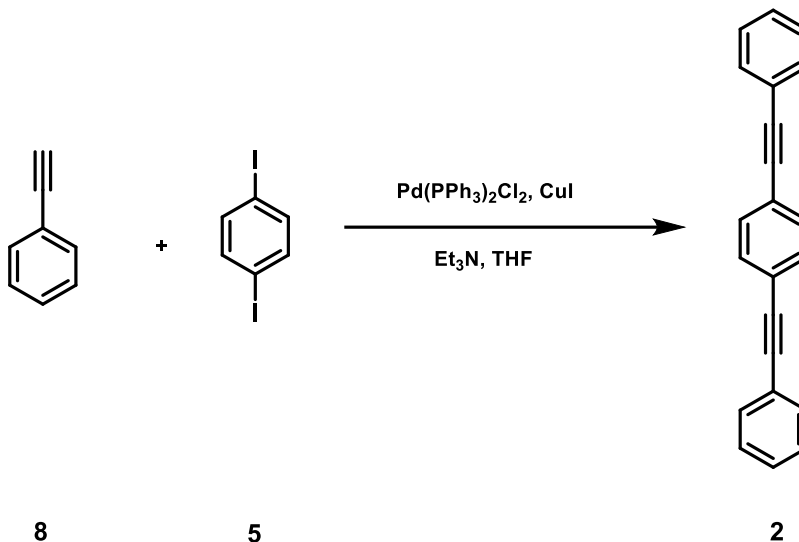
Obtención del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1)



Una mezcla de pentafluoroyodobenceno (367 mg, 1.25 mmol), dicloro bis(trifenilfosfina) paladio (II) (17.5 mg, 0.025 mmol), CuI (9.5 mg, 0.05 mmol), trifenilfosfina (65.2 mg, 0.25 mmol) y diisopropilamina (3 mL) se degasificó con nitrógeno gas durante 5 min y después se añadió 1,4-dietnilbenceno (7) (63 mg, 0.5 mmol). La mezcla resultante se calentó mediante microondas durante 1 h, a 80 W y 110 °C y los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El residuo se purificó por cromatografía en columna absorbiendo la muestra en sílica (sílica, 100% hexanos) y finalmente se recristalizó en una mezcla 1:1 diclorometano-acetato de etilo para obtener el producto final como pequeños cristales. (101 mg, 44%). p.f. 121-123 °C. RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 7.4 (s, 4H). RMN ¹⁹F (376 MHz, C₆D₆) δ -136.9(*m*), -152.3(*tt*), -161.9(*m*). RMN ¹³C (101 MHz, C₆D₆) δ 146.9 (*m*, ¹*J*=253 Hz), 141.5 (*m*, ¹*J*=257 Hz), 137.4(*m*, ¹*J*=250 Hz), 131.8, 122.5, 100.6 (*dt*, *J*=4, 3 Hz), 99.6 (*td*, *J*=18, 3 Hz), 75.5 (*dt*, *J*=4, 3 Hz) ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max}=2923, 2225, 1495, 991. NIR FT-Raman (cm⁻¹)=2220, 1601, 1447, 1246, 1111, 958.



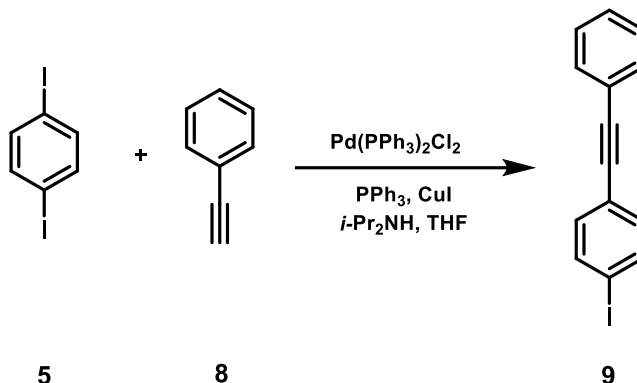
Obtención del 1,4-bi(feniletinil)benceno (2)



Una mezcla de 1,4-diyodobenceno (**5**) (330 mg, 1 mmol), dicloro bis(trifenilfosfina)paladio (II) (56 mg, 0,08 mmol) y CuI (30 mg, 0.16 mmol) se disolvió en trietilamina (5 mL) y THF (5 mL). La mezcla resultante se degasificó con nitrógeno gas durante 5 min para después añadir etinilbenceno (**8**) (215 mg, 2.1 mmol). Posteriormente, se agitó durante 72 h a temperatura ambiente, y los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El residuo se purificó por cromatografía en columna absorbiendo la muestra en sílica (sílica, 5% diclorometano-hexanos) para obtener el producto como un sólido aperlado, finalmente, se recrystalizó en acetato de etilo para obtener el producto final como pequeños cristales (120 mg, 43%). p.f. 179-181 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.35 (*d*, $J=2$ Hz, 2H), 7.37 (*d*, $J=2$ Hz, 4H) 7.52 (*s*, 4H), 7.6 (*m*, $J=2$ Hz, 4H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 131.5, 131.4, 128.3, 128.2, 123, 122.8, 91.1, 88.9. ATR- FTIR (cm^{-1}) ν_{max} =3051, 1515, 1440, 839, 754, 691. NIR FT-Raman (cm^{-1}) = 3094, 2208,1593, 1126.

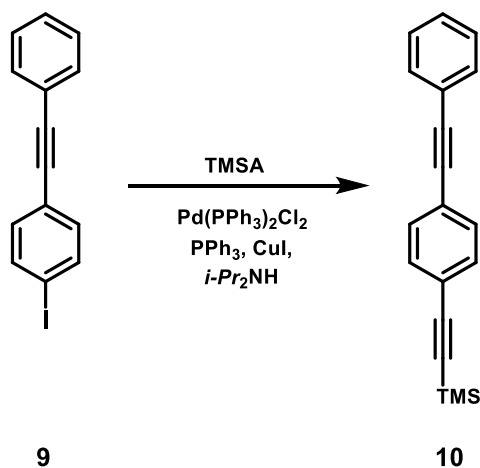


Obtención del 1-yodo-4-(feniletinil)benceno (9)



Una mezcla de 1,4-diyodobenceno (5) (338 mg, 1 mmol), dicloro bis(trifenilfosfina)paladio (II) (29 mg, 0,04 mmol), CuI (16 mg, 0,08 mmol), PPh_3 (26 mg, 0,1 mmol) en diisopropilamina (6 mL) y THF (12 mL) se degasificó con nitrógeno gas durante 5 min para después añadir etinilbenceno (8) (53 mg, 0,51 mmol). La mezcla resultante se llevó a un baño de hielo y se agitó durante 1 h. Los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna absorbiendo la muestra en sílica (sílica, 100% hexanos) para obtener el producto como un sólido amarillo (86 mg, 55%). p.f. 93-95 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29(dt, $J=8$, 2 Hz, 2H), 7.39(m, $J=4$, 3 Hz, 3H) 7.57 (m, $J=4$, 2 Hz, 2H), 7.72(dt, $J=8$, 2 Hz, 2H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 137.7, 133.2, 131.8, 128.7, 128.6, 123.1, 123.0, 94.2, 90.9, 88.6. ATR- FTIR (cm^{-1}) ν_{max} =3046, 1897, 1493, 821, 690.

Obtención del trimetil ((4-(feniletinil)fenil)etinil)silano (10)

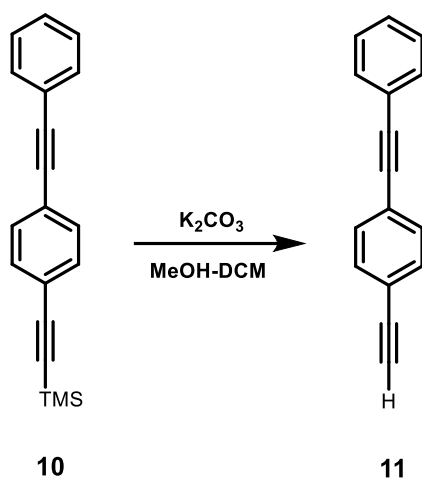


Una mezcla de (9) (152 mg, 0,5 mmol), dicloro bis(trifenilfosfina)paladio (II) (56 mg, 0,08 mmol), CuI (30 mg, 0,16 mmol), PPh_3 (52 mg, 0,2 mmol), se disolvió en diisopropilamina



(3 mL) y se degasificó con nitrógeno gas durante 10 min para después añadir TMSA (50 mg, 0.51 mmol). La mezcla resultante se calentó en el microondas a 80 °C, 80 W y durante 1 h. Los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna absorbiendo la muestra en sílica (sílica, 100% hexanos) para obtener el producto como un sólido amarillo (137 mg, 95%). p.f. 117-120 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.35 (*m*, *J*=2 Hz, 3H), 7.41 (*dt*, *J*=9, 2 Hz, 4H) 7.53 (*dd*, *J*=3, 2 Hz, 2H), 0.28 (*s*, 8H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 132.0, 131.7, 131.6, 128.6, 128.5, 123.5, 123.1, 123.0, 104.8, 96.4, 91.4, 89.1, 0.1. ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max} = 3052, 2956, 2153, 1601, 1508, 1248, 844, 691.

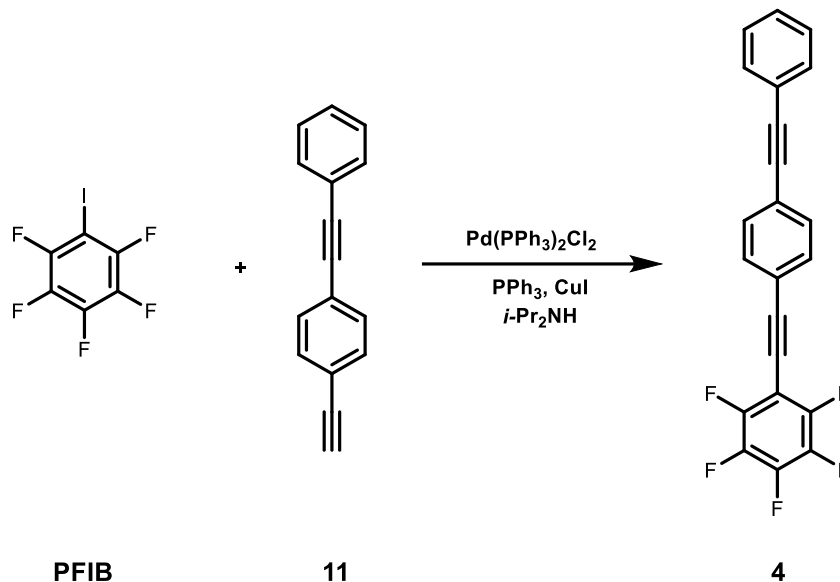
Obtención del 1-etinil-4-(feniletinil)benceno (11)



A una solución de **9** (110 mg, 0.4 mmol) en metanol (3 mL) y diclorometano (3 mL) se le adicionó carbonato de potasio (149 mg, 0.6 mmol). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente por 1.5 h, a continuación, se diluyó con 20 mL de diclorometano, y se lavó con agua y diclorometano 3 veces, desechando la fase acuosa en cada lavado. Finalmente, la fase orgánica se recolectó y secó con Na₂SO₄ anhidro y se eliminó todo el disolvente en el rotavapor. El producto se obtuvo como un sólido (90 mg, 77%). p.f. 74-77 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.56 (*dd*, *J*=3 Hz, 2H), 7.51 (*s*, 4H), 7.37 (*m*, *J*=2 Hz, 3H), 3.17 (*s*, 1H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 132.2, 131.8, 131.6, 128.7, 128.5, 123.9, 123.0, 122.0, 91.5, 89.0, 83.5, 79.0. ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max} = 3292, 3055, 2925, 2108, 1500, 1249, 841, 757.

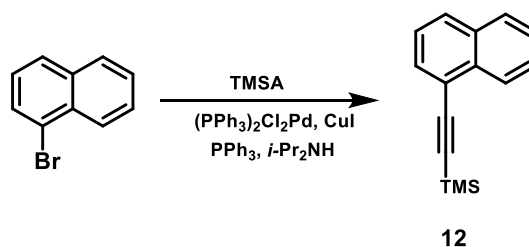


Obtención del pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etinil)benceno (3)



Una mezcla de pentafluoroyodobenceno (88 mg, 0.29 mmol), dicloro bis(trifenilfosfina)paladio (II) (14 mg, 0.02 mmol), CuI (8 mg, 0.04 mmol) y PPh₃ (14 mg, 0.05 mmol) en diisopropilamina (3 mL) y se degasificó con nitrógeno gas durante 10 min para después añadir **11** (50 mg, 0.24 mmol). La mezcla resultante se calentó en el microondas a 100 °C, 80 W y 1 h. Los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna absorbiendo la muestra en sílica (sílica, 100% hexanos) para obtener el producto como un sólido blanco (60 mg, 66%). p.f. 176-178 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 (*m*, *J*=3, 1 Hz, 6H), 7.36 (*m*, *J*=2 Hz, 3H). RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃) δ -135.9, -152.4, -161.7. RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 147.2(*d*, ¹*J*=253 Hz), 141.7 (*d*, ¹*J*=257 Hz), 137.9 (*d*, ¹*J*=249 Hz), 131.9, 131.8, 131.80, 128.8, 128.6, 124.8, 123.0, 121.3, 101.3, 100.3, 92.2, 88.9, 74.8. ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max} = 2924, 2362, 1732, 1496, 982, 756.

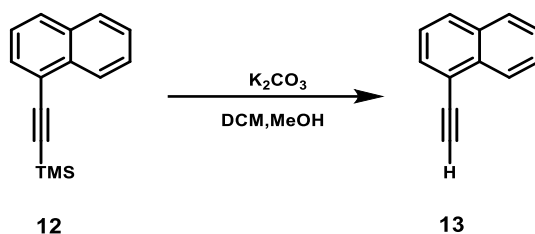
Obtención del trimetil(naftalen-1-iletinil) silano (12)





Una mezcla de 1-Bromo-naftaleno (310 mg, 1.5 mmol), dicloro bis(trifenilfosfina)paladio (II) (84 mg, 0,12 mmol), CuI (45 mg, 0.24 mmol) y PPh₃ (78 mg, 0.3 mmol) en diisopropilamina (3 mL) se degasificó con nitrógeno gas durante 5 min para después añadir TMSA (192 mg, 1.95 mmol). La mezcla resultante se calentó en el microondas a 100 °C, 80 W durante 1 h. Los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna absorbiendo la muestra en sílica (sílica, – 5% diclorometano-hexanos) para obtener el producto como un líquido aceitoso amarillo (336 mg, 100%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8.05 (*d*, *J*=8 Hz, 1H), 7.32 (*m*, *J*=7, 1 Hz, 3H) 7.17 (*td*, *J*=7, 1 Hz, 1H), 7.05 (*td*, *J*=7, 1 Hz, 1H), 6.92 (*dd*, *J*=7, 1 Hz, 1H), 0.0 (*s*, 9H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 133.5, 133.2, 130.9, 129.0, 128.3, 126.9, 126.4, 126.2, 125.2, 120.9, 103.4, 99.5, 0.0. ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max} = 3059, 2959, 2147, 1393, 1247, 843.

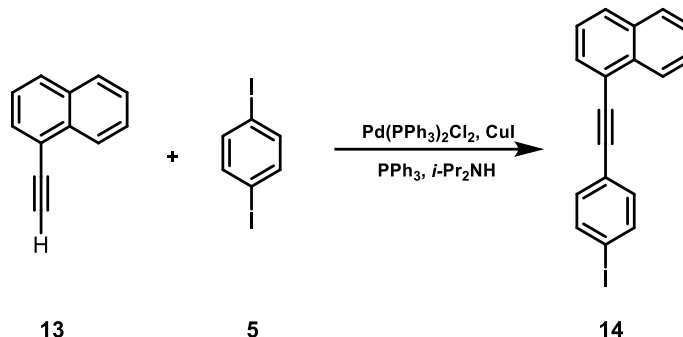
Obtención del 1-etinil naftaleno (13)



A una solución del compuesto **12** (336 mg, 1.5 mmol) disuelta en metanol (5 mL) y diclorometano (5 mL) se le adicionó carbonato de potasio (310 mg, 2.25 mmol). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente por 1.5 h, a continuación, se diluyó con 20 mL de diclorometano, y se lavó con agua y diclorometano 3 veces, desechando la fase acuosa en cada lavado. Finalmente, la fase orgánica se recolectó y secó con Na₂SO₄ anhidro y se eliminó todo el disolvente en el rotavapor. El producto se obtuvo como un líquido aceitoso amarillo (228 mg, 100%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8.45 (*d*, *J*=8 Hz, 1H), 7.90 (*d*, *J*=8 Hz, 2H), 7.81 (*d*, *J*=7 Hz, 1H), 7.65 (*dd*, *J*=7, 1 Hz, 1H), 7.58 (*dd*, *J*=7, 2 Hz, 1H), 7.48 (*dd*, *J*=7, 2 Hz, 1H), 3.6 (*s*, 1H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 133.6, 133.2, 131.4, 129.4, 128.4, 127.0, 126.6, 126.2, 125.2, 119.9, 82.1, 81.9. ATR-FTIR (cm⁻¹) ν_{max} = 3292, 3059, 2104, 1392, 773.

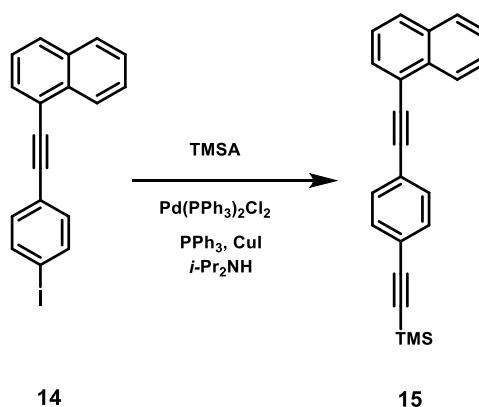


Obtención del 1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (14)



Una mezcla de 1,4-diyodobenceno (**5**) (495 mg, 1.5 mmol), PPh₃ (40 mg, 0.15 mmol) y 1-etinilnaftaleno (**13**) (114 mg, 0.75 mmol) se disolvió en una mezcla de diisopropilamina (6 mL) y tetrahidrofurano (12 mL) se degasificó con nitrógeno gas durante 5 min para después añadir diclorobis(trifenilfosfino)paladio (II) (43 mg, 0.06 mmol) y volver a degasificar. Por último, se adicionó CuI (23 mg, 0.12 mmol), y se degasificó por otros 5 min. La mezcla resultante se mantuvo en un baño de hielo bajo atmósfera de nitrógeno y se agitó durante 1 h. Los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El producto se purificó dos veces por cromatografía en columna, la primera soportando la muestra en sílica (sílica, 100% hexanos) y la segunda sin soportar en sílica y cambiando la polaridad (sílica, 5% diclorometano-hexanos) para obtener el producto como un sólido amarillo (100 mg, 50%). p.f. 92-94 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8.42 (*d*, *J*=8 Hz, 1H), 7.87 (*t*, *J*=7 Hz, 2H), 7.74 (*m*, *J*= 8, 7 Hz, 3H), 7.62 (*dd*, *J*=7, 2 Hz, 1H), 7.55 (*dd*, *J*=7, 1 Hz, 1H), 7.47 (*dd*, *J*=8, 7 Hz, 1H), 7.37 (*d*, *J*=9 Hz, 2H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ. 137.6, 133.2, 133.2, 133.1, 130.5, 129.1, 128.4, 126.9, 126.5, 126.1, 125.3, 122.9, 120.6, 94.2, 93.4, 89.0. ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max} = 3057, 2923, 1484, 1005, 772.

Obtención del trimetil((4-(naftalen-1-iletinil)fenil)etnil)silano (15)

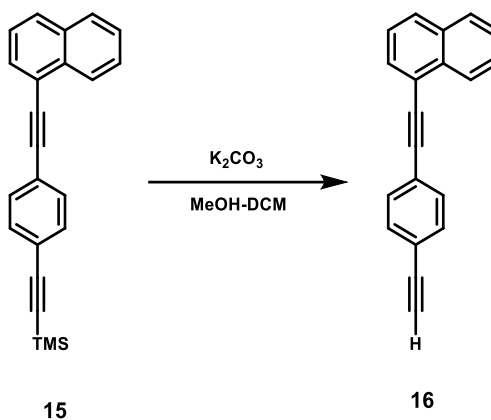




Una mezcla de 1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (**14**) (355 mg, 0.25 mmol), diclorobis(trifenilfosfino)paladio (II) (14 mg, 0.02 mmol), CuI (8 mg, 0.04 mmol) y PPh₃ (13 mg, 0.05 mmol) en diisopropilamina (3 mL) se degasificó con nitrógeno gas durante 5 min para después añadir TMSA (37 mg, 1.95 mmol). La mezcla resultante se calentó en el microondas a 90 °C, 80 W durante 30 minutos. Los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna soportando la muestra en sílica (sílica, 5% diclorometano-hexanos) para obtener el producto como un líquido aceitoso amarillo (265 mg, 86%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8.41 (*d*, *J*=8 Hz, 1H), 7.86 (*t*, *J*=7 Hz, 2H), 7.76 (*d*, *J*=7 Hz, 1H), 7.54 (*m*, *J*=8, 1 Hz, 7H), 0.2 (*s*, 9H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 133.4, 133.3, 132.1, 131.6, 130.7, 129.1, 128.5, 127.0, 126.7, 126.3, 125.4, 123.6, 123.2, 120.8, 104.8, 96.5, 94.1, 89.6, 0.1. ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max} = 3059, 2960, 2157, 1508, 1250, 840.



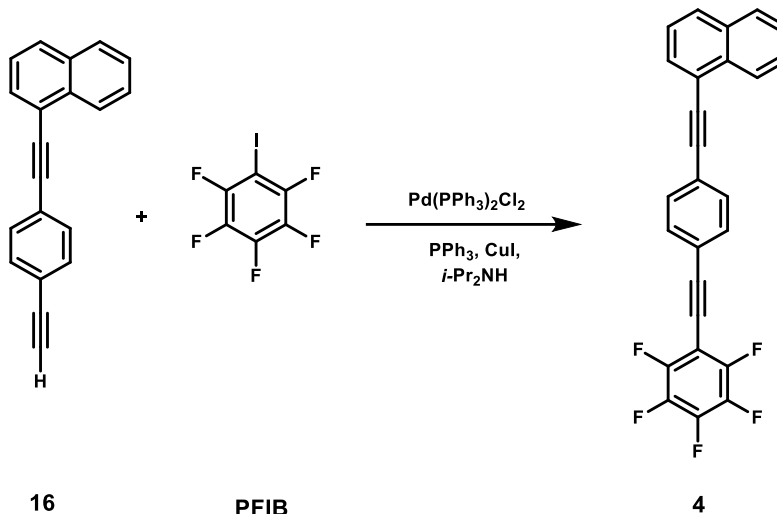
Obtención del 1-((4-etinilfenil)etinil)naftaleno (16)



Una solución del compuesto **14** (45 mg, 0.14 mmol) en metanol (5 mL) y diclorometano (5 mL) se trató con carbonato de potasio (30 mg, 0.21 mmol). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente por 1.5 h, a continuación, se diluyó con un poco de diclorometano, y se realizó una extracción con agua, lavando 3 veces más con agua y diclorometano y finalmente desechando la fase acuosa. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro y se eliminó todo el disolvente en el rotavapor. El producto se obtuvo como un sólido amarillo (52 mg, 98%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8.42 (*d*, *J*=8 Hz, 1H), 7.87 (*t*, *J*=7 Hz, 2H), 7.77 (*dd*, *J*=7, 1 Hz, 1H), 7.53 (*m*, *J*=9, 8, 1 Hz, 7H), 3.21 (*s*, 1H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 133.4, 132.3, 131.6, 129.2, 128.5, 127.0, 126.6, 126.2, 125.4, 124.0, 122.1, 120.7, 93.9, 89.7, 83.4, 79.1. ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max} = 3291, 3058, 2926, 2107, 1504, 772.



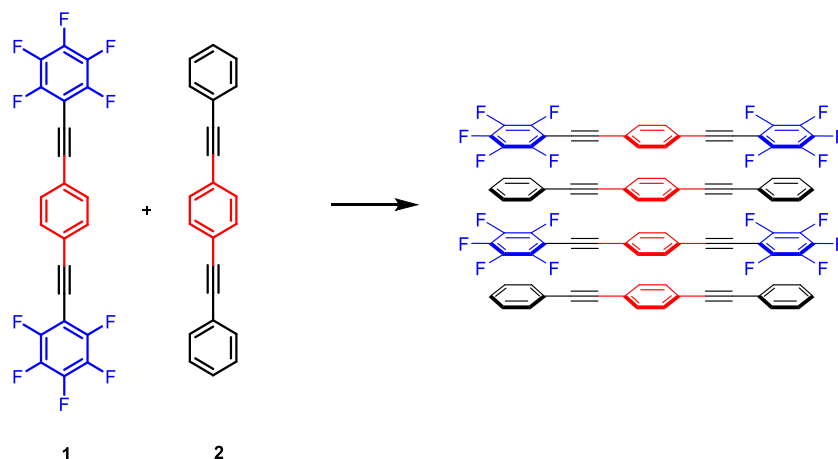
Obtención del 1-((4((perfluorofenil)etnil)fenil) etnil)naftaleno (4)



Una mezcla del compuesto **16** (50 mg, 0.2 mmol), diclorobis(trifenilfosfino)paladio (II) (12 mg, 0,016 mmol), CuI (6 mg, 0.032 mmol) y PPh₃ (11 mg, 0.04 mmol) en diisopropilamina (3 mL) se degasificó con nitrógeno gas durante 5 min para después añadir pentafluoroyodobenceno (71 mg, 0.24 mmol). La mezcla resultante se calentó en el microondas a 110 °C, 90 W durante 1 h. Los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna soportando la muestra en sílica (sílica, 5% diclorometano-hexanos) para obtener el producto como un sólido aperlado (55 mg, 65%). Finalmente, el producto se recristalizó en benceno para eliminar todas las impurezas que pudiera contener. RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 8.61 (*d*, *J*=8 Hz, 1H), 7.71 (*d*, *J*=7 Hz, 1H), 7.58 (*d*, *J*=9 Hz, 1H), 7.51 (*d*, *J*=8 Hz, 1H), 7.40 (*dd*, *J*=7, 1 Hz, 1H), 7.31 (*m*, *J*=8, 2 Hz, 5H), 7.10 (*t*, *J*=8 Hz, 1H). RMN ¹⁹F (376 MHz, C₆D₆) δ -135.9(*m*), -152.3(*tt*), -161.7(*m*). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 147.1 (*d*, ¹*J*=257 Hz), 141.5 (*d*, ¹*J*=256 Hz), 137.6 (*d*, ¹*J*=255 Hz), 133.23, 133.21, 131.9, 131.7, 130.7, 129.2, 128.4, 126.9, 126.5, 126.0, 125.3, 121.2, 120.4, 101.2, 100.2, 93.7, 90.3. ATR- FTIR (cm⁻¹) ν_{max} = 2924, 2852, 2222, 1498, 988, 773.

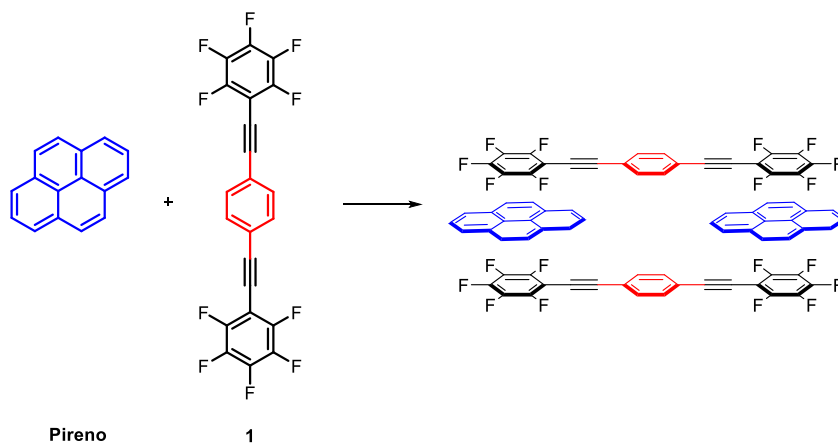


Cocrystalización del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1) con 1,4-bi(feniletinil)benceno (2)



Se llevó a cabo la cocrystalización de los rotores **1** con **2**. Se disolvieron por separado 5 mg de **1** en 1 mL de THF y 3 mg de **2** en 1 mL de THF, por goteo se adicionó el rotor **2** al vial del compuesto **1**. Mediante la evaporación lenta del disolvente se obtuvo un cristal amarillo con un punto de fusión de 205 ° C.

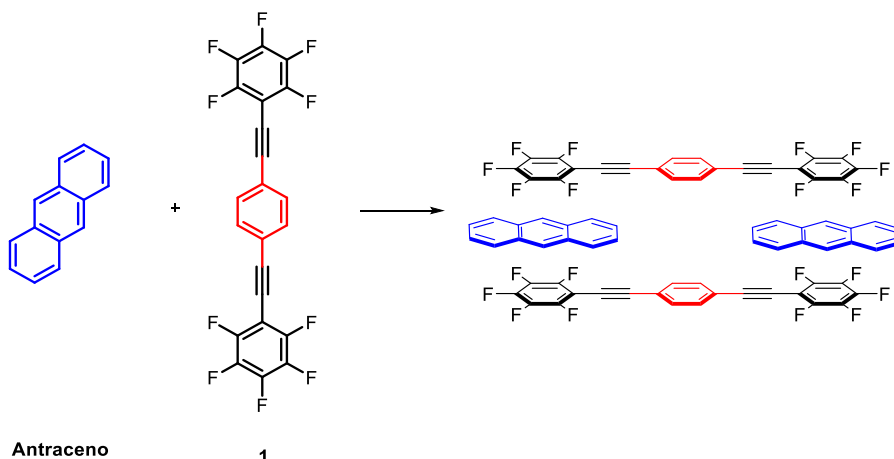
Cocrystalización 2:1 del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1) con pireno



Se llevó a cabo la cocrystalización de **1** con pireno. Se disolvieron por separado 5 mg de **1** en 1 mL de THF y 4.5 mg de pireno en 1 mL de THF, por goteo se adicionó el antraceno al vial del compuesto **1**. Mediante la evaporación lenta del disolvente se obtuvo un sólido amarillo con un punto de fusión de 155 ° C.

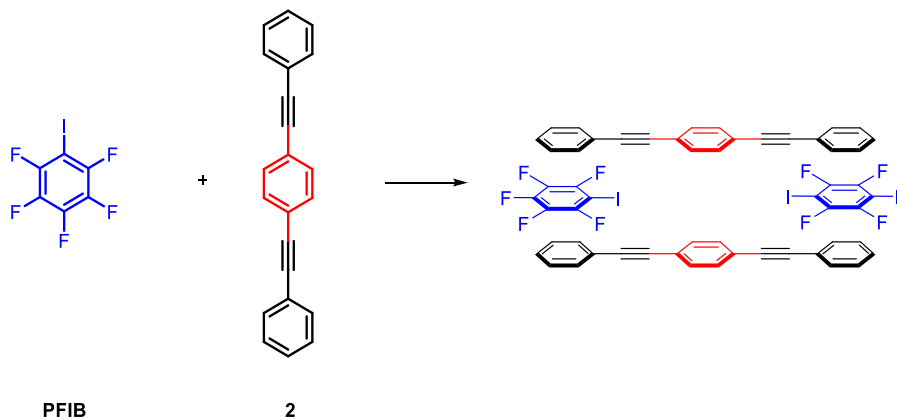


Cocrystalización 2:1 del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1) con antraceno



Se llevó a cabo la cocrystalización de **1** con antraceno. Se disolvieron por separado 5 mg de **1** en 1 mL de THF y 4 mg de antraceno en 1 mL de THF, por goteo se adicionó el antraceno al vial del compuesto **1**. Mediante la evaporación lenta del disolvente se obtuvo un cristal amarillo con un punto de fusión de 188° C.

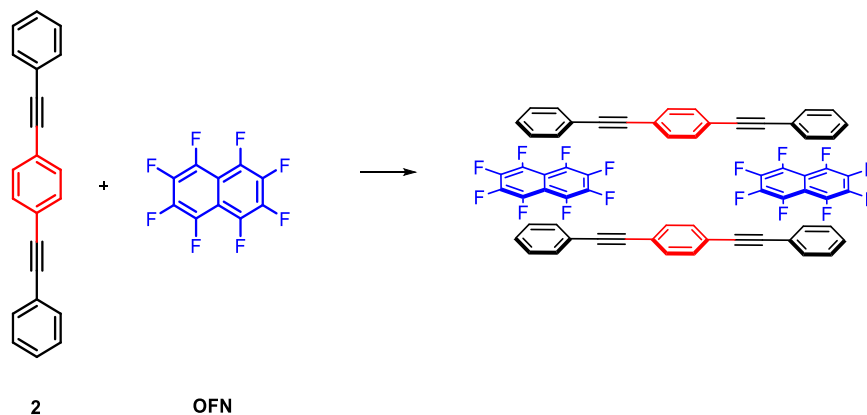
Cocrystalización 2:1 del 1,4-bi(feniletinil)benceno (2) con pentafluoroyodobenceno



Se llevó a cabo la cocrystalización de **2** con pentafluoroyodobenceno. Se disolvieron por separado 5 mg de **2** en 1 mL de CHCl₃ y 10.5 mg de PFIB en 1 mL de CHCl₃, por goteo se adicionó el PFIB al vial del compuesto **2**. Mediante la evaporación lenta del disolvente se obtuvo un sólido blanco con un punto de fusión de 177 °C.

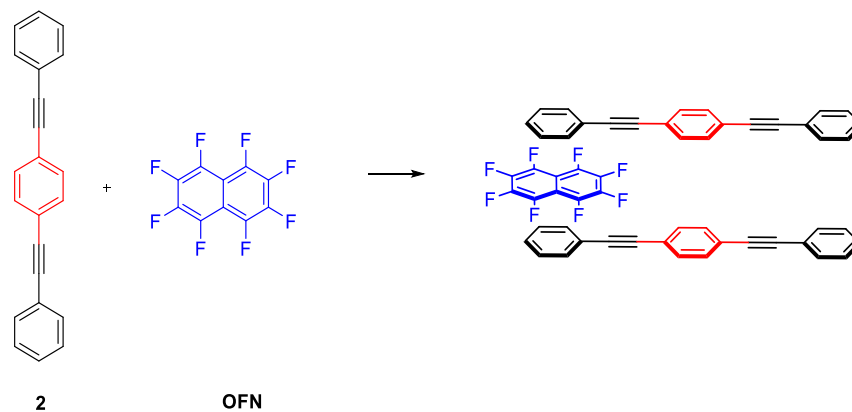


Cocrystalización 2:1 del 1,4-bi(feniletinil)benceno (2) con octafluoronaftaleno



Se llevó a cabo la cocrystalización de **2** con octafluoronaftaleno. Se disolvieron por separado 5 mg de **2** en 1 mL de CHCl_3 y 4.5 mg de OFN en 1 mL de CHCl_3 , por goteo se adicionó el PFIB al vial del compuesto **2**. Mediante la evaporación lenta del disolvente se obtuvo un sólido blanco con intervalo de punto de fusión de 164-166 °C.

Cocrystalización 1:1 del 1,4-bi(feniletinil)benceno con octafluoronaftaleno



Se repitió el procedimiento anterior modificando la relación estequiométrica rotor/espaciador, obteniendo un cristal blanco con un intervalo de punto de fusión de 135-137 °C.



Apéndice: Espectros de FT-IR, Raman y RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos sintetizados

1,4-Diyodobenceno (5)

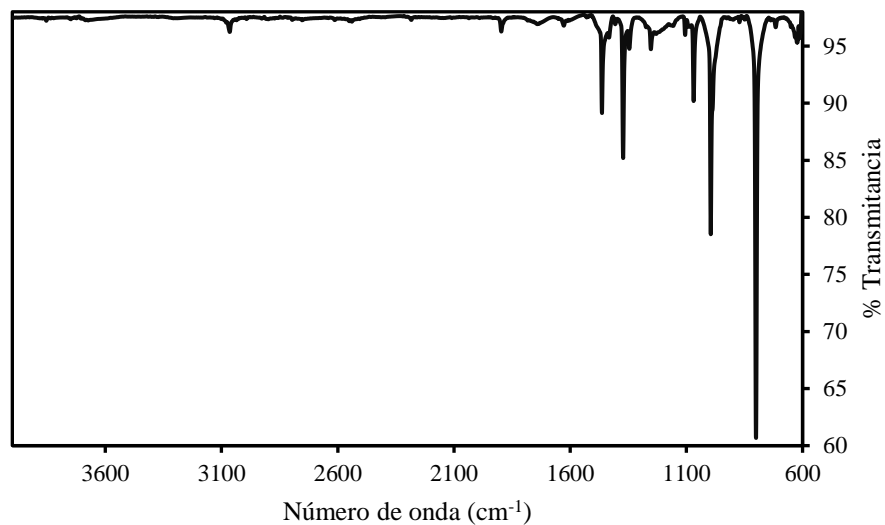


Figura 44. Espectro ATR-FTIR del 1,4-diyodobenceno obtenido en película.

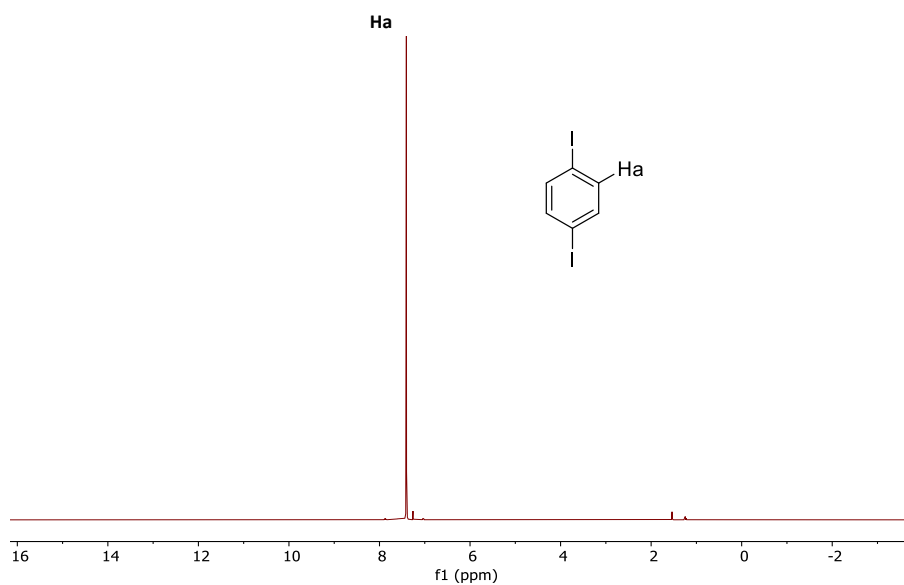


Figura 45. Espectro de RMN de ^1H del 1,4-diyodobenceno (5) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.

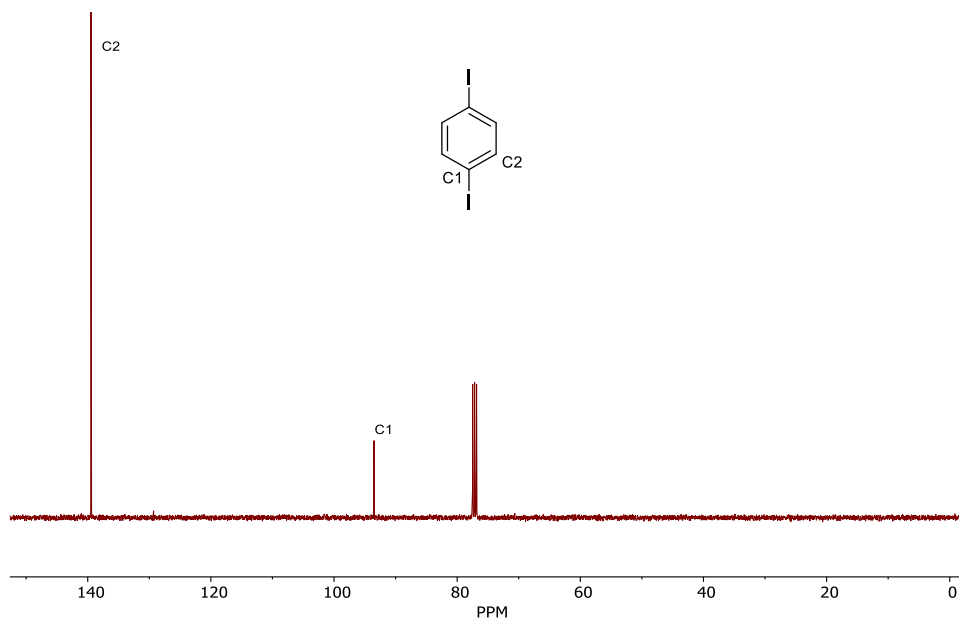


Figura 46. Espectro de RMN de ^{13}C del 1,4-diyodobenceno (5) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.

1,4-bis((trimetilsilil)etil)benzeno (6)

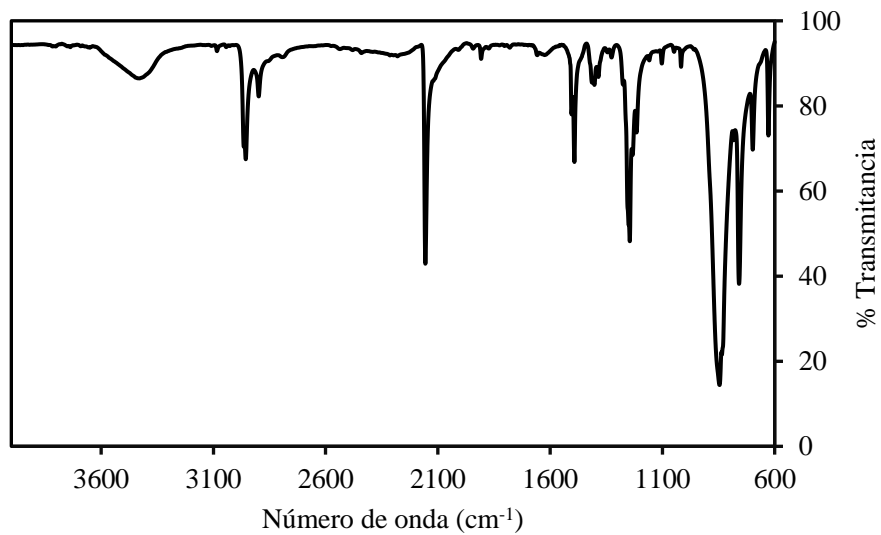


Figura 47. Espectro de FTIR del 1,4-bis((trimetilsilil)etil)benzeno (6) obtenido en pastilla de KBr./



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES

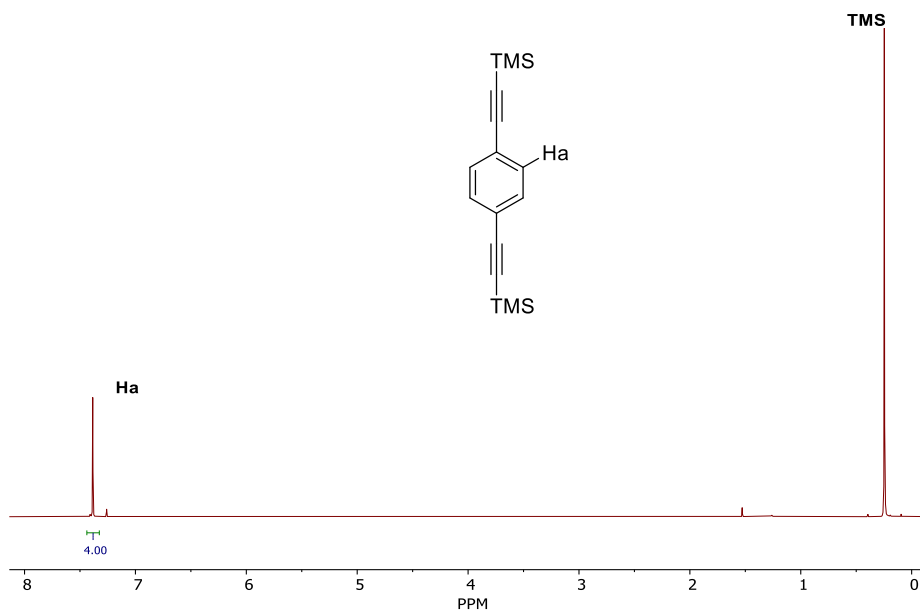


Figura 48. Espectro de RMN de ^1H del 1,4-bis(trimetilsilil)etnil)benzeno (6) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

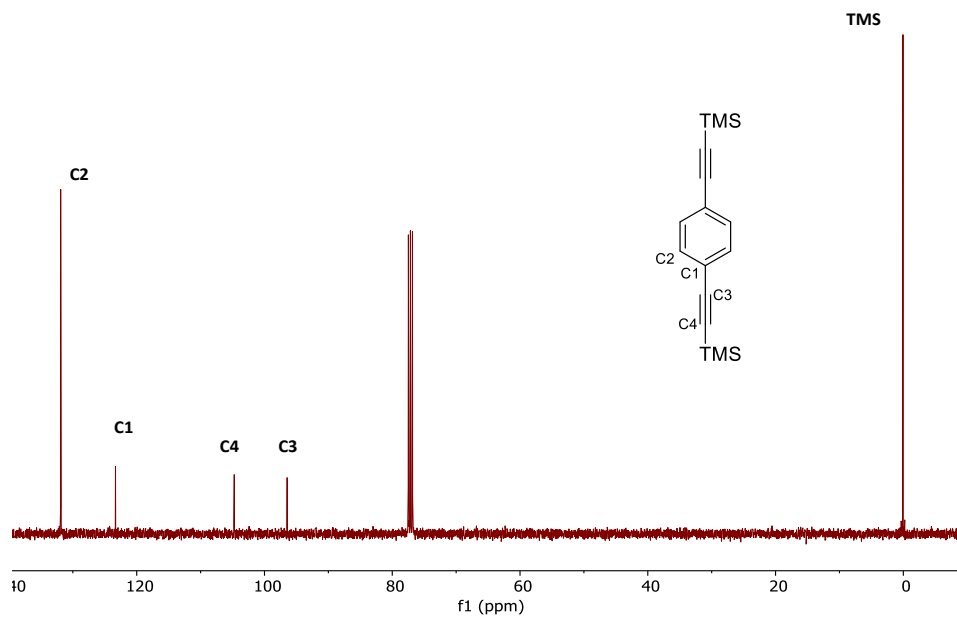


Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C del 1,4-bis(trimetilsilil)etnil)benzeno (6) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.



1,4-dietinilbenceno (7)

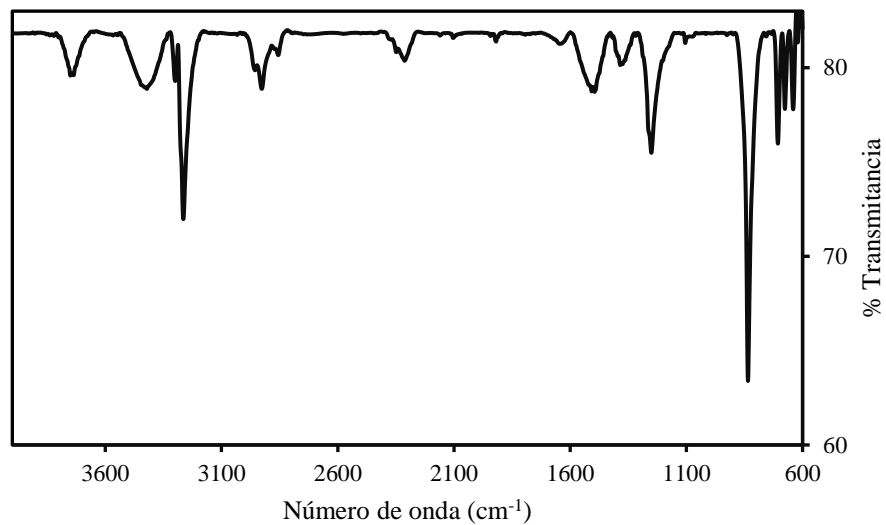


Figura 50. Espectro FTIR del 1,4-dietinilbenceno (7) obtenido en pastilla de KBr.

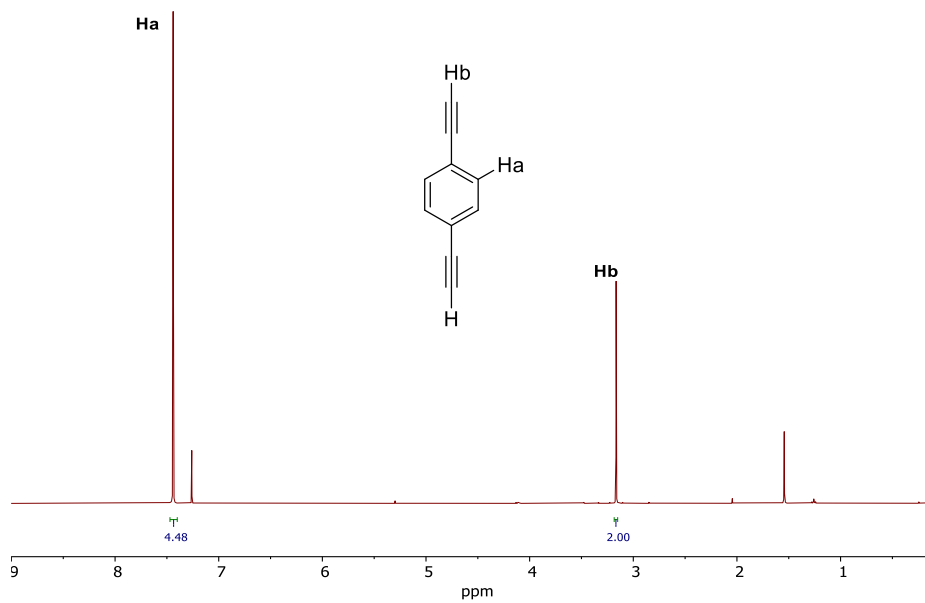


Figura 51. Espectro de RMN de ¹H del 1,4-dietinilbenceno (7) obtenido en CDCl₃ a 400 MHz.

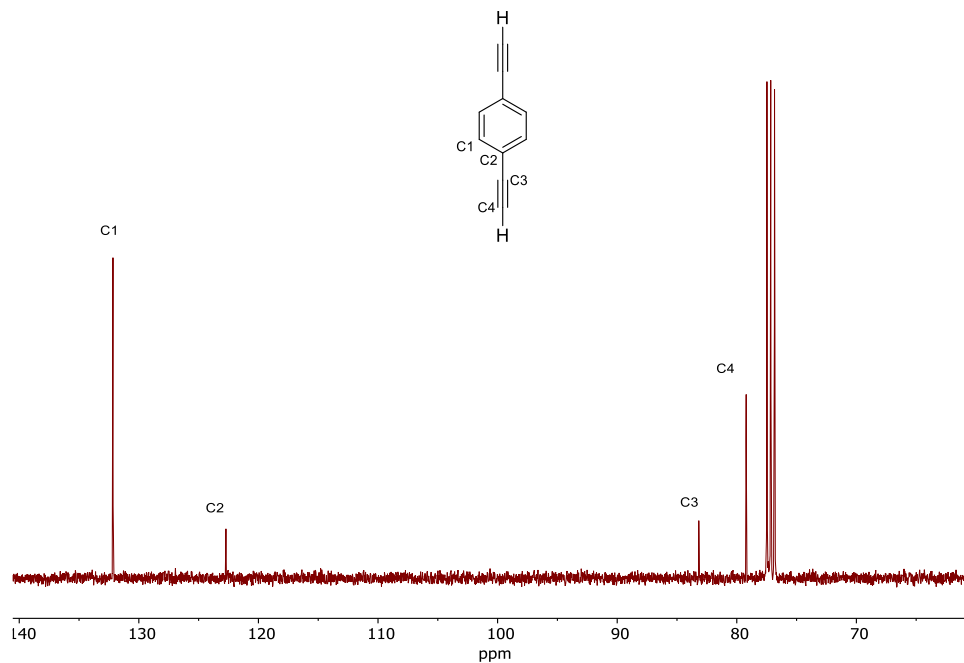


Figura 52. Espectro de RMN de ¹³C del 1,4-dietinilbenceno (7) obtenido en CDCl₃ a 101 MHz.

1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1)

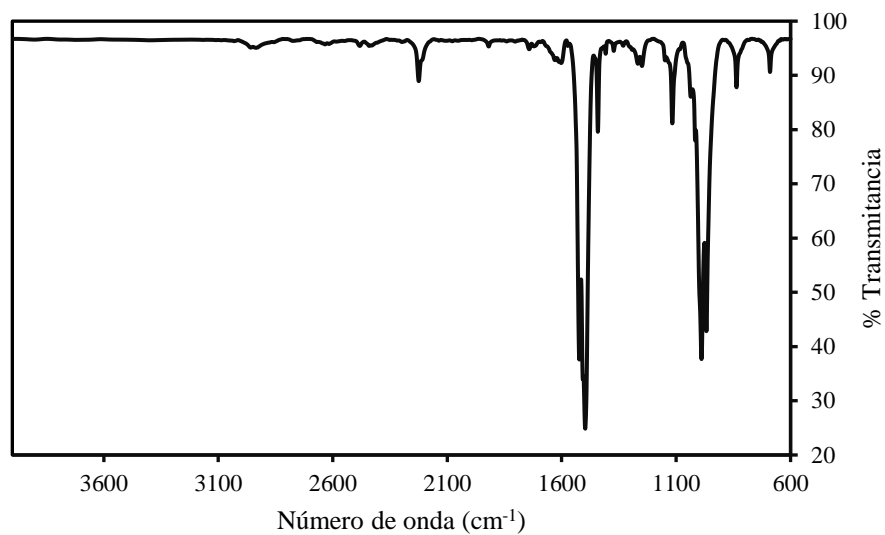


Figura 53. Espectro de ATR-FTIR del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (1) obtenido en película.

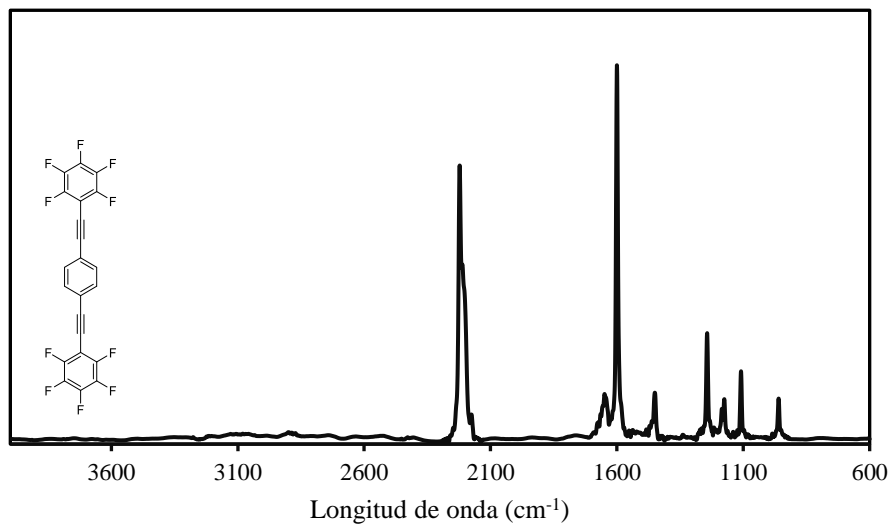


Figura 54. Espectro FT-Raman del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (**1**) obtenido a 160 mW y 20 scans.

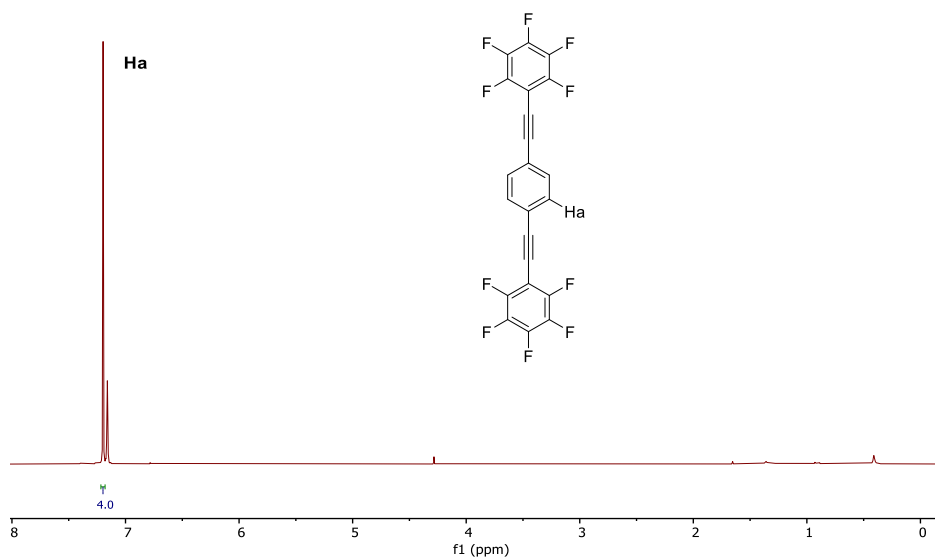


Figura 55. Espectro de RMN de ^1H del 1,4-bis((perfluorofenil)etnil)benceno (**1**) obtenido en C_6D_6 a 400 MHz.



1,4-bis(feniletinil)benceno (2)

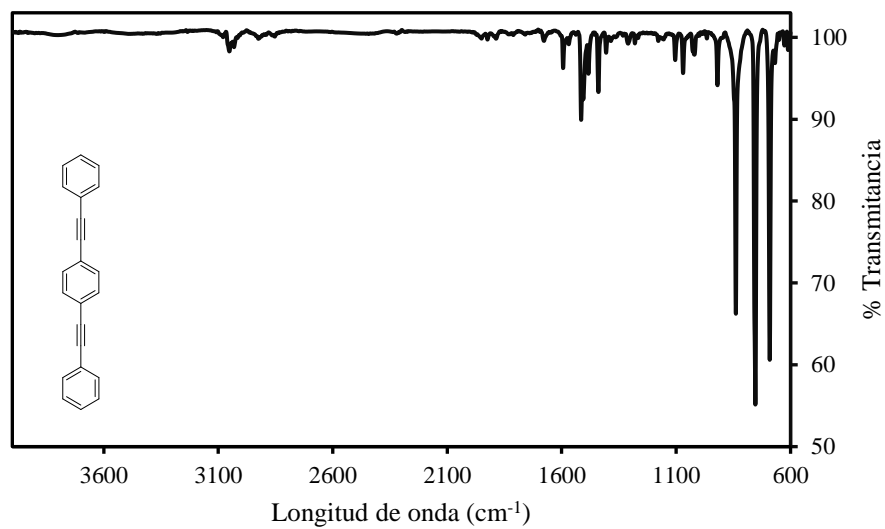


Figura 56. Espectro de ATR-FTIR del 1,4-bi(feniletinil)benceno (2) obtenido en película.

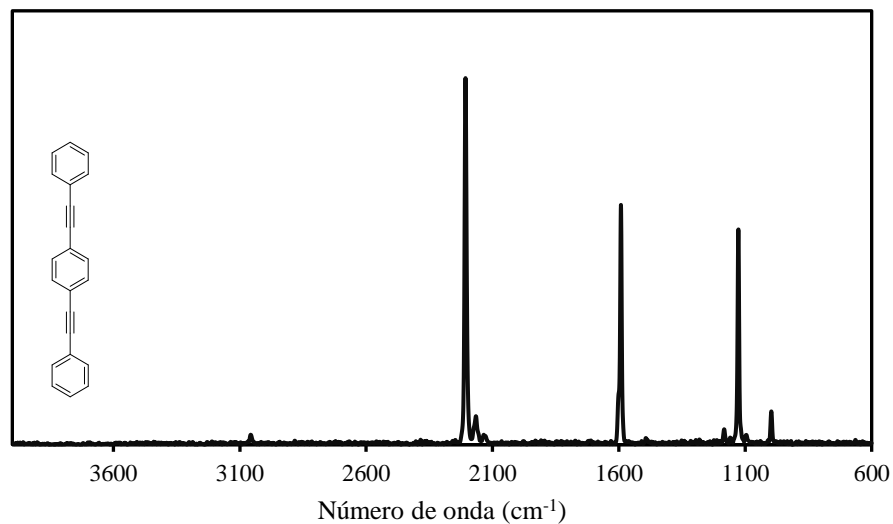


Figura 57. Espectro FT-Raman del 1,4-bi(feniletinil)benceno (2) obtenido a 160 mW y 20 scans.



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES

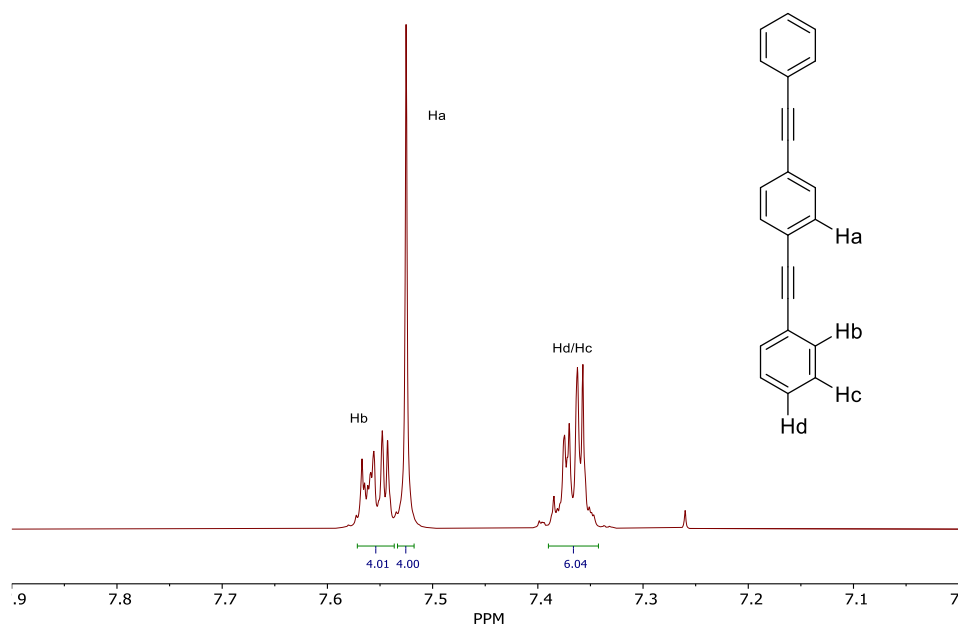


Figura 58. Espectro de RMN de ^1H del 1,4-bi(feniletinil)benzeno (2) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

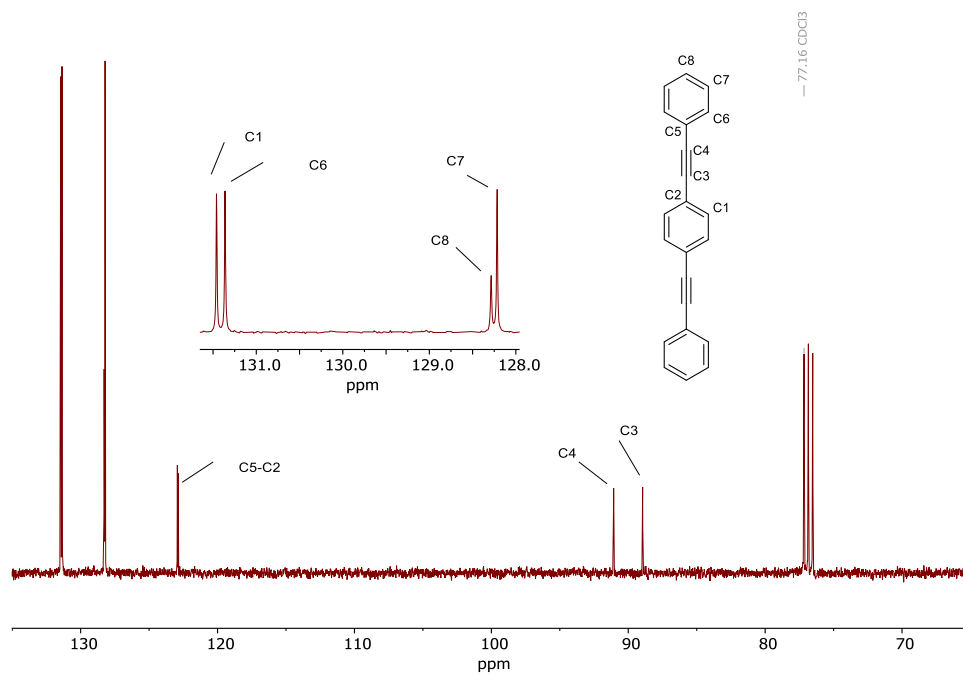


Figura 59. Espectro de RMN de ^{13}C del 1,4-bi(feniletinil)benzeno (2) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.



1-yodo-4-(feniletinil)benceno (9)

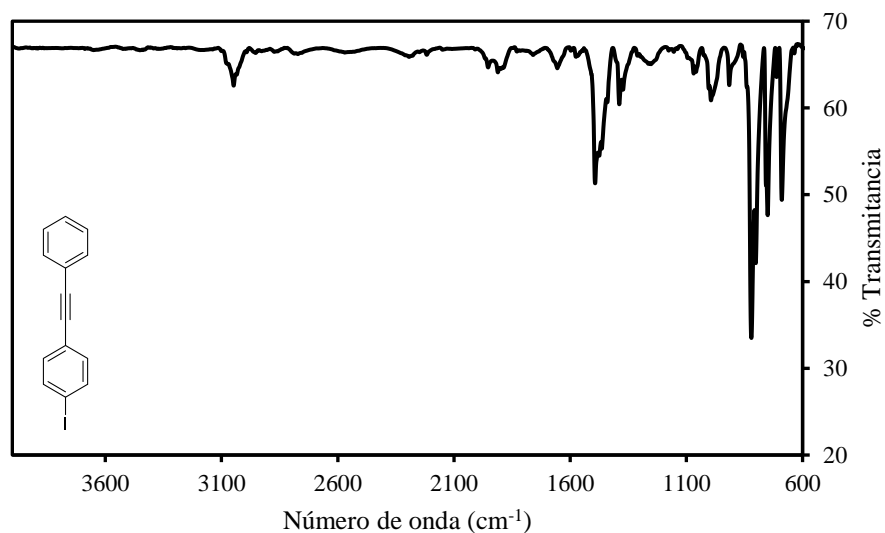


Figura 60. Espectro de ATR-FTIR del 1-yodo-4-(feniletinil)benceno(9) obtenido en película.

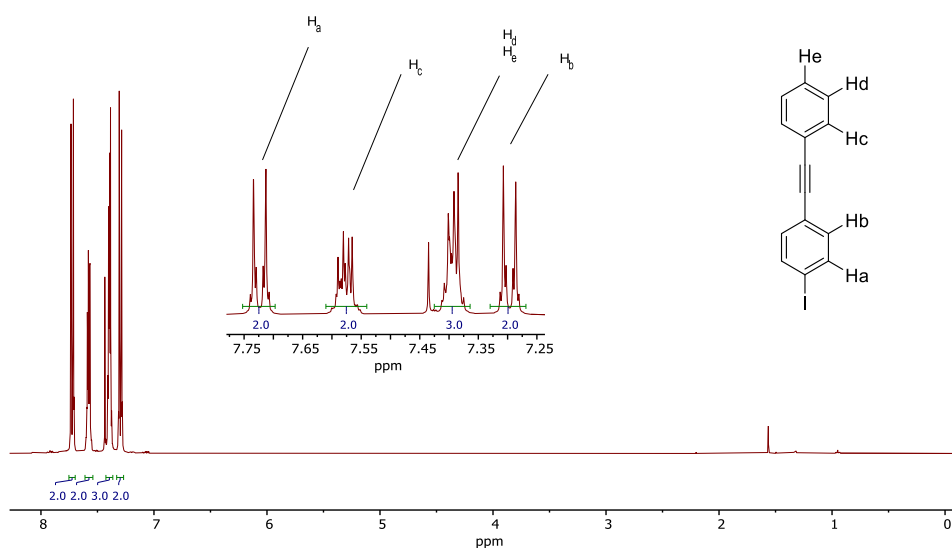


Figura 61. Espectro de RMN de ^1H del 1-yodo-4-(feniletinil)benceno (9) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

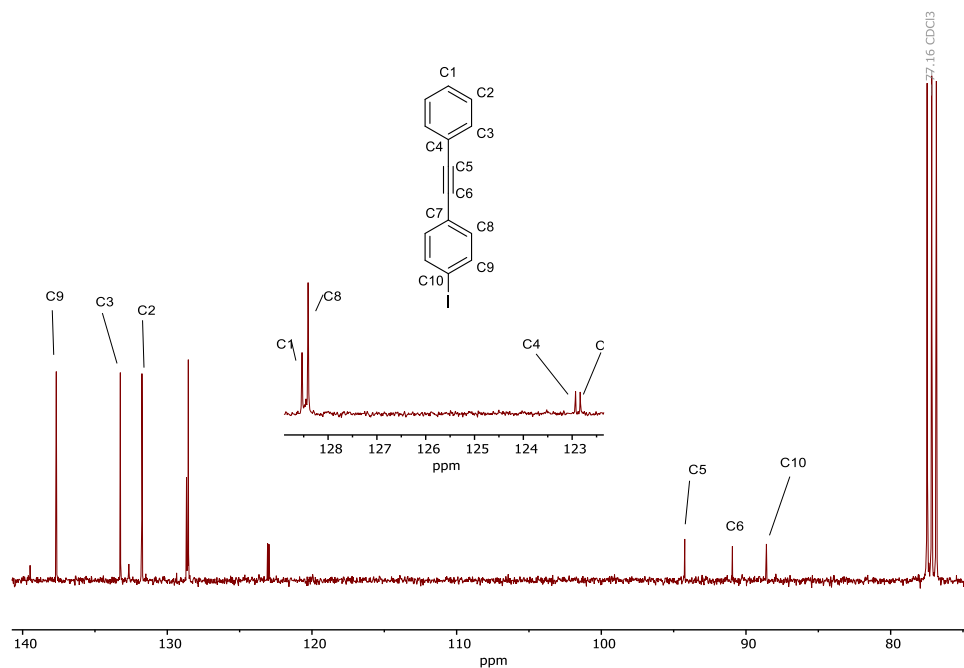


Figura 62. Espectro de RMN de ¹³C del 1-yodo-4-(feniletinil)benceno (9) obtenido en CDCl₃ a 101 MHz.

Trimetil ((4-(feniletinil)fenil)etinil)silano (10)

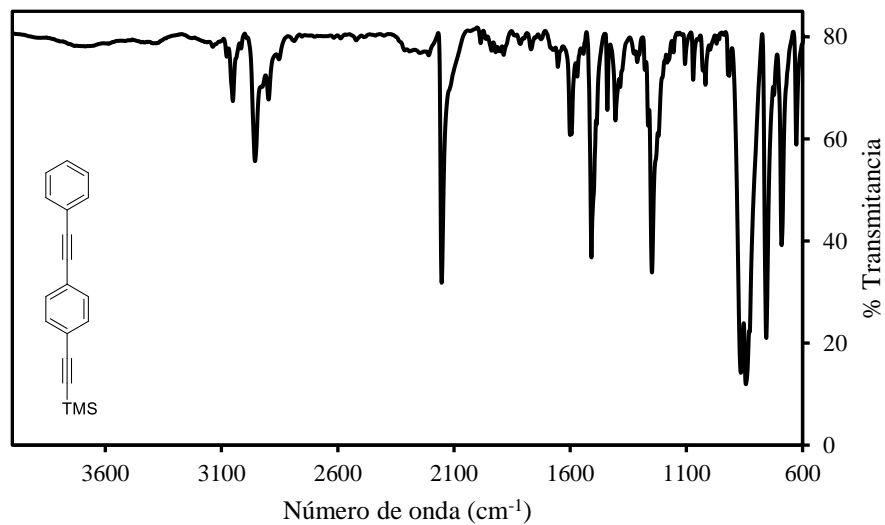


Figura 63. Espectro ATR-FTIR del Trimetil ((4-(feniletinil)fenil)etinil)silano (10) obtenido en película.



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES

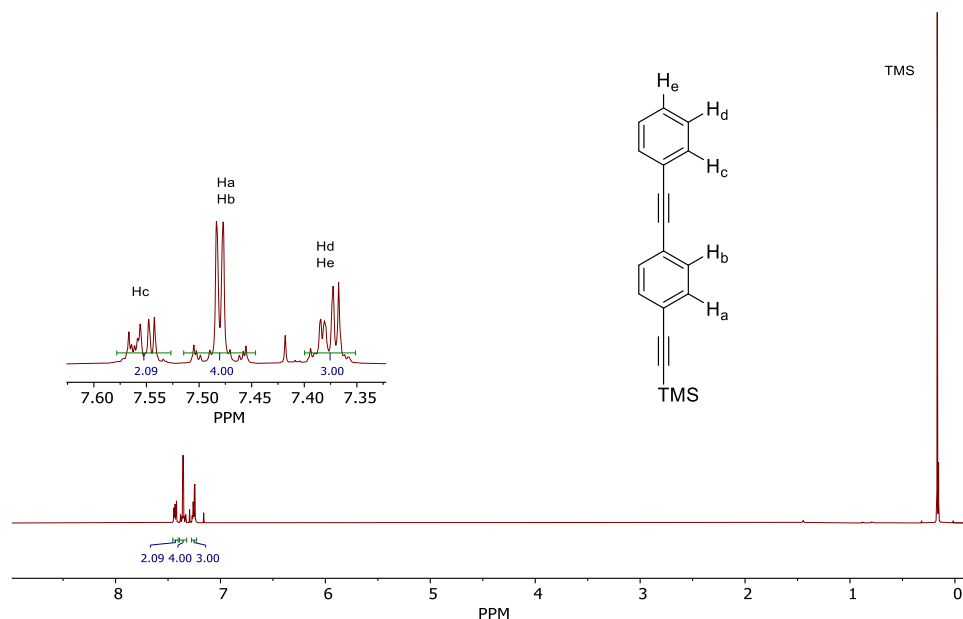


Figura 64. Espectro de RMN de ^1H del trimetil ((4-(feniletinil)fenil)etnil)silano (**10**) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

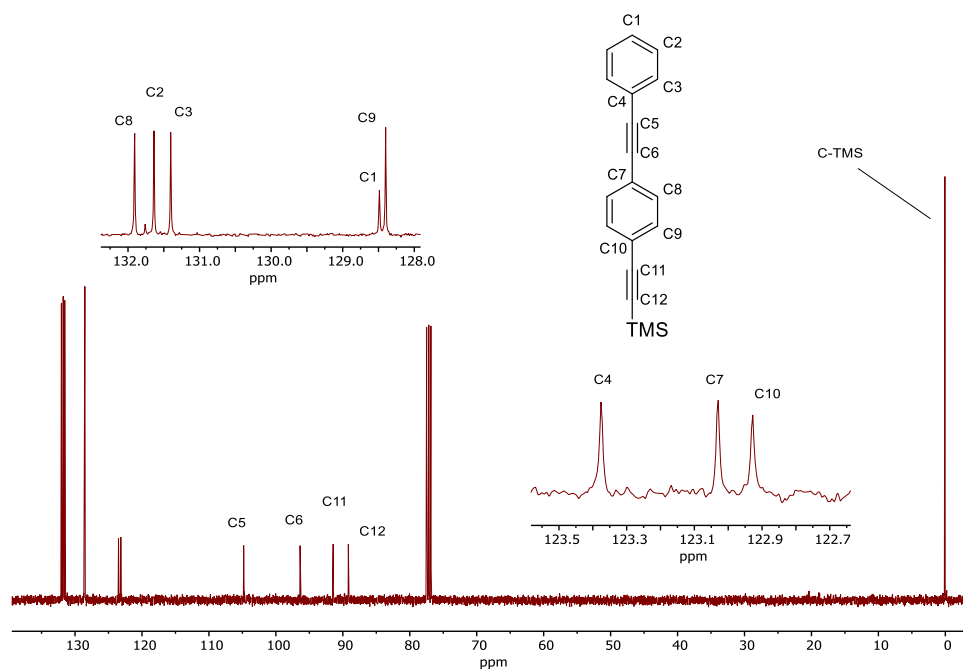


Figura 65. Espectro de RMN de ^{13}C del trimetil ((4-(feniletinil)fenil)etnil)silano (**10**) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.



1-etinil-4-(feniletinil)benceno (II)

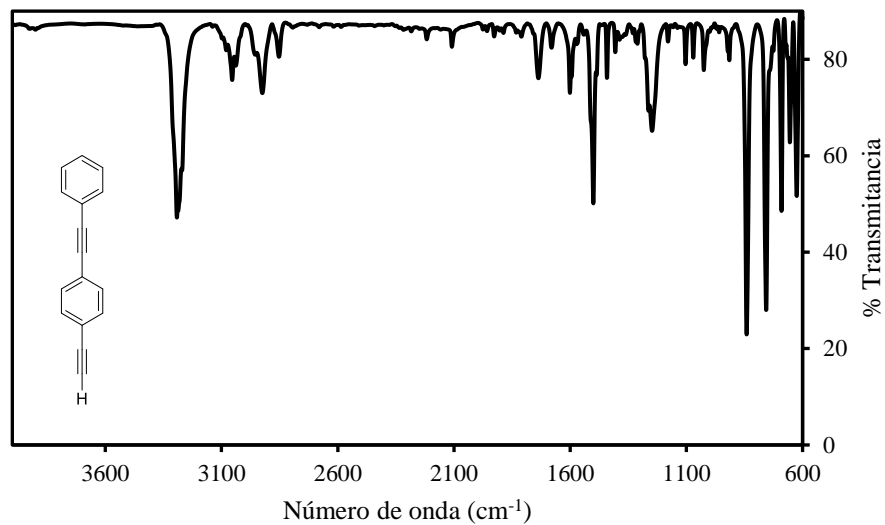


Figura 66. Espectro de ART-FTIR del 1-etinil-4-(feniletinil)benceno (II) obtenido en película.

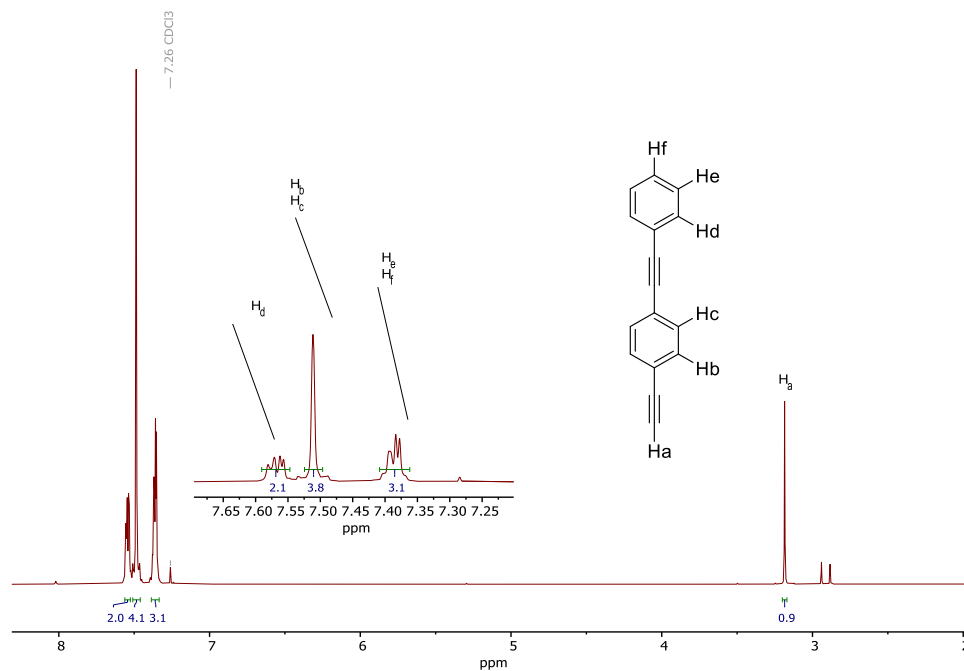


Figura 67. Espectro de RMN de ¹H del 1-etinil-4-(feniletinil)benceno (II) obtenido en CDCl₃ a 400 MHz.

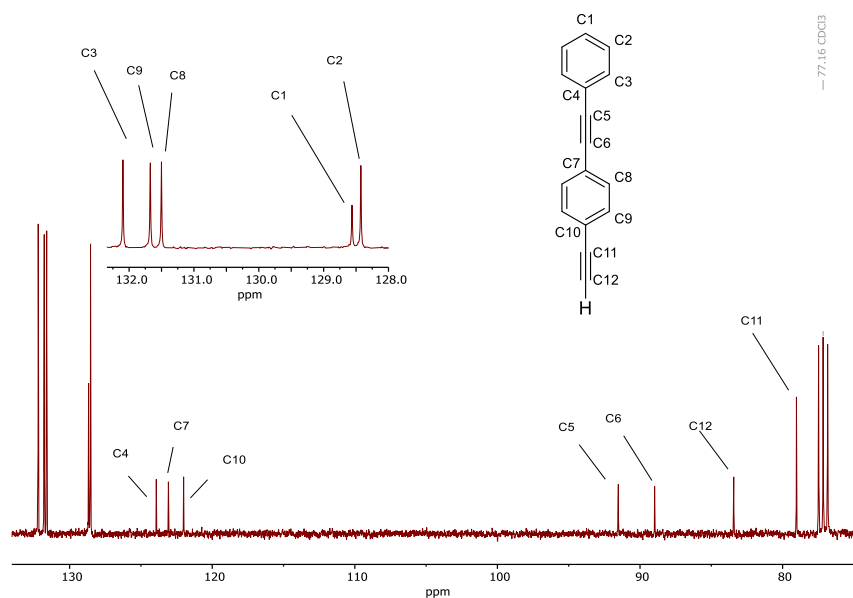


Figura 68. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-etil-4-(feniletinil)benceno (11) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.

pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etnil)benceno (3)

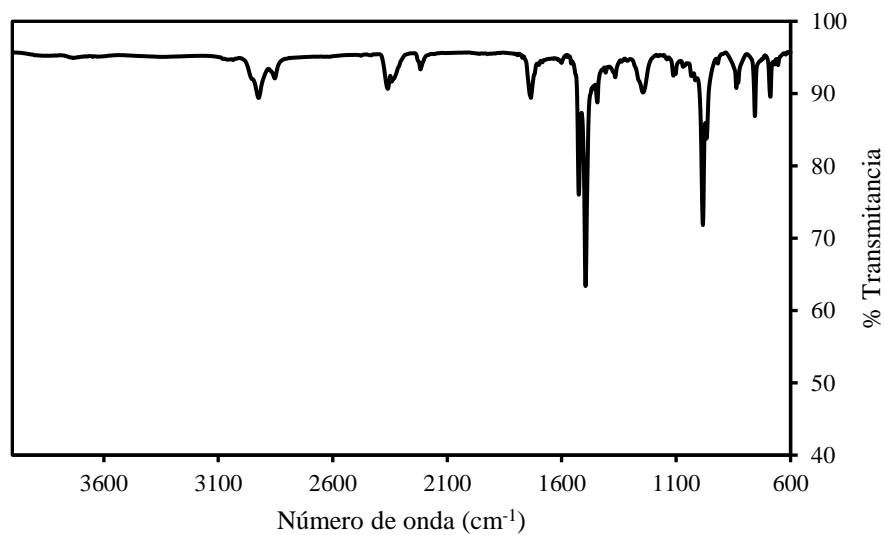


Figura 69. Espectro de ATR-FTIR del pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etnil)benceno (3) obtenido en película.



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES

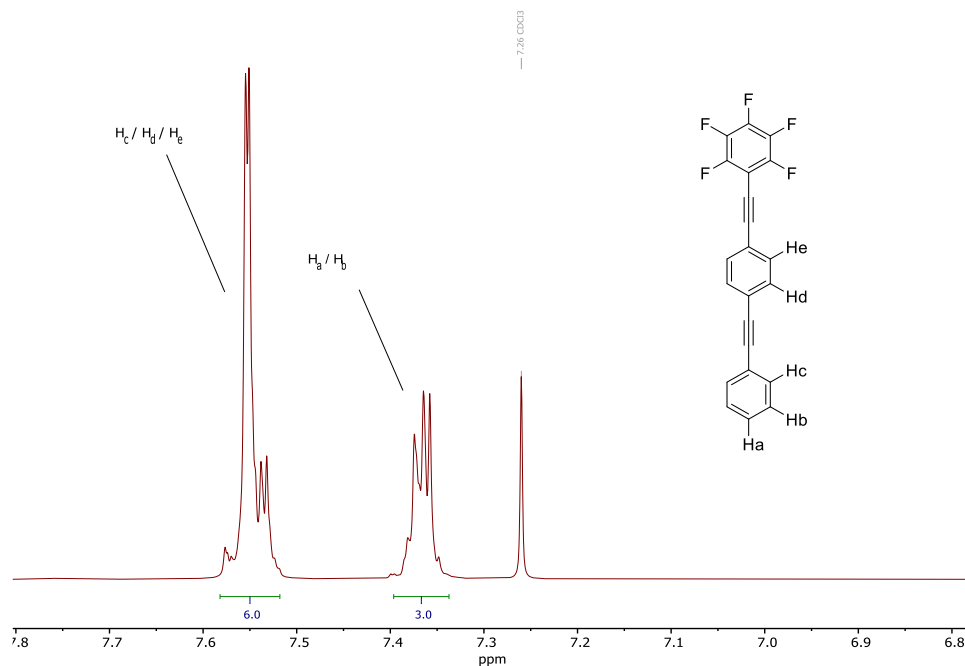


Figura 70. Espectro de RMN de ^1H del pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etnil)benzeno (3) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

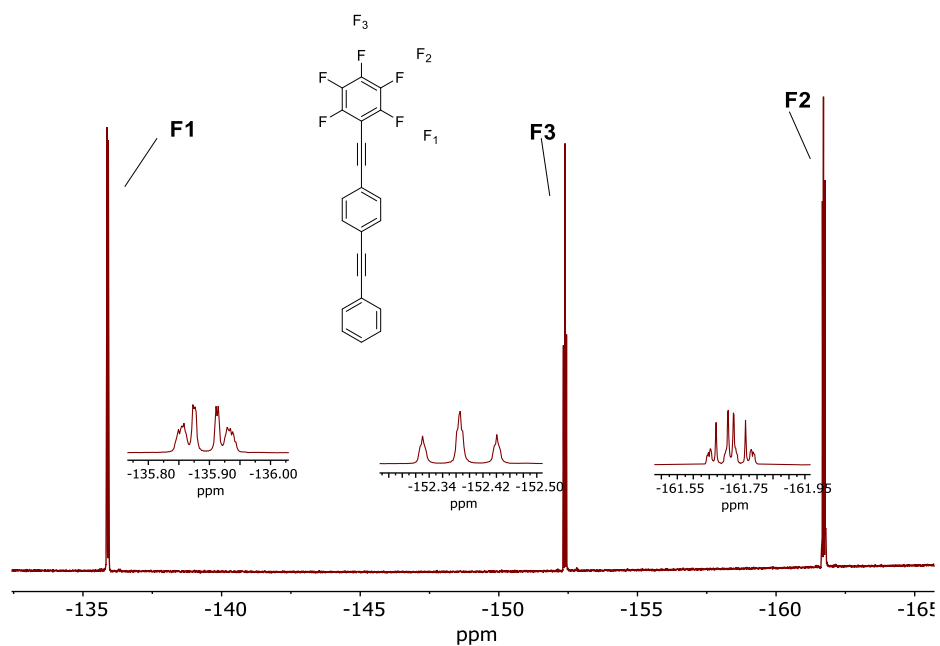


Figura 71. Espectro de RMN de ^{19}F del pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etnil)benzeno (3) obtenido en CDCl_3 a 376 MHz.

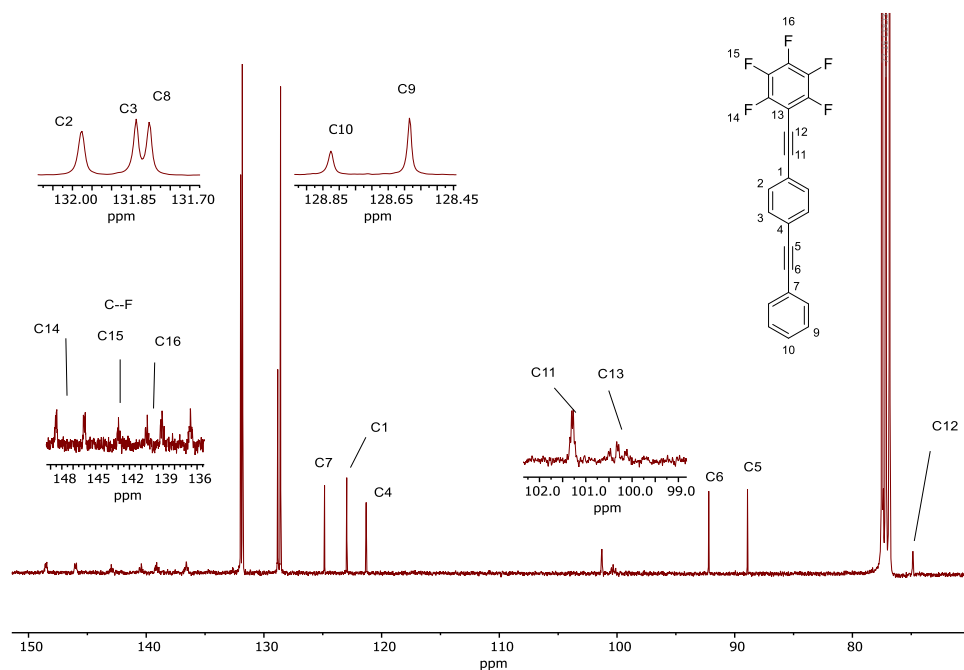


Figura 72. Espectro de RMN de ^{13}C del pentafluoro-6-((4-(feniletinil)fenil)etnil)benceno (**3**) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.

Trimetil(naftalen-1-iletinil)silano (**12**)

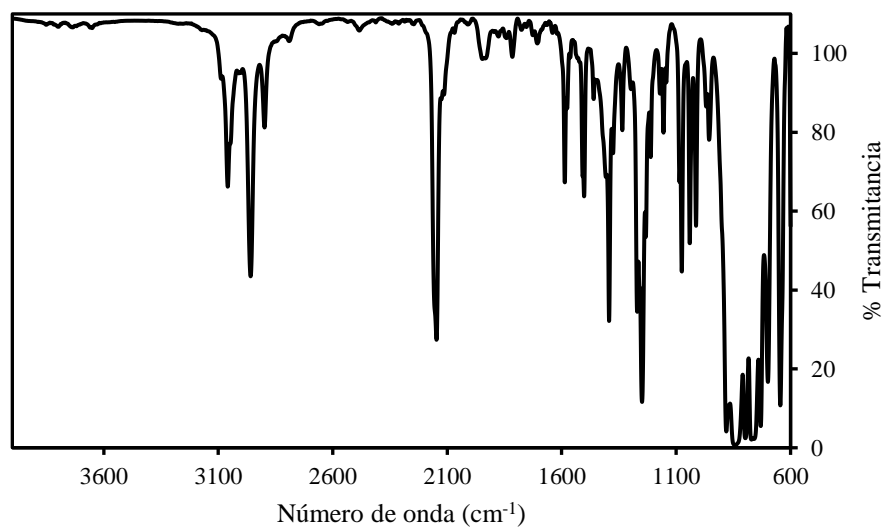


Figura 73. Espectro de ATR-FTIR del trimetil(naftalen-1-iletinil)silano (**12**) obtenido en película.



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES

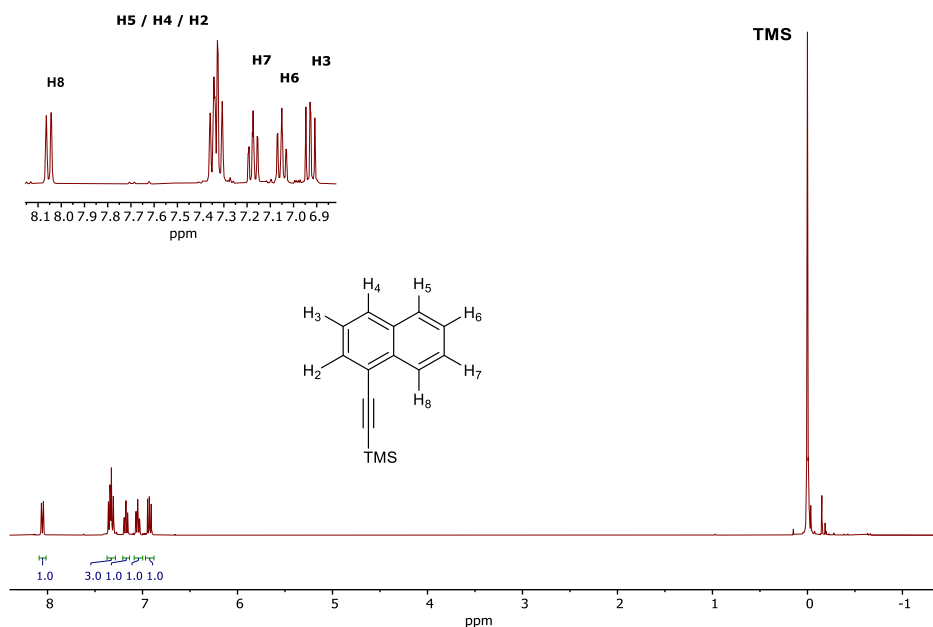


Figura 74. Espectro de RMN de ^1H del trimetil(naftalen-1-iletinil) silano (**12**) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

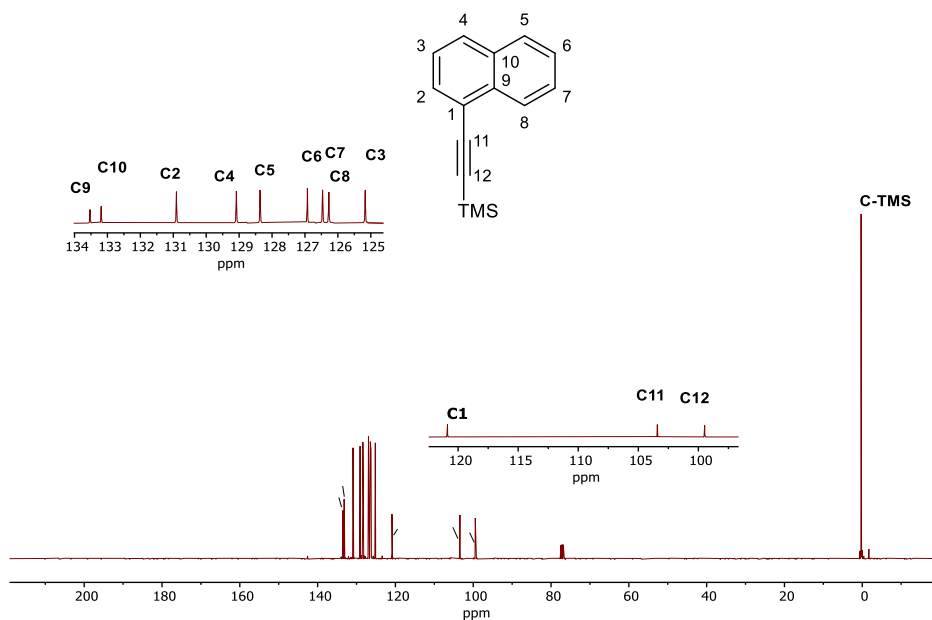


Figura 75. Espectro de RMN de ^{13}C del trimetil(naftalen-1-iletinil) silano (**12**) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.



1-etinil naftaleno (13)

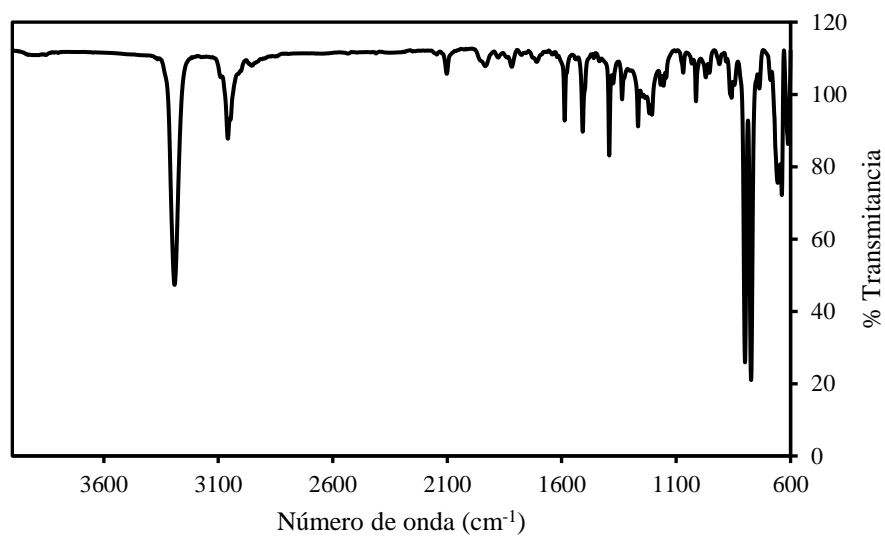


Figura 76. Espectro de ATR-FTIR del 1-etinilnaftaleno (13) obtenido en película.

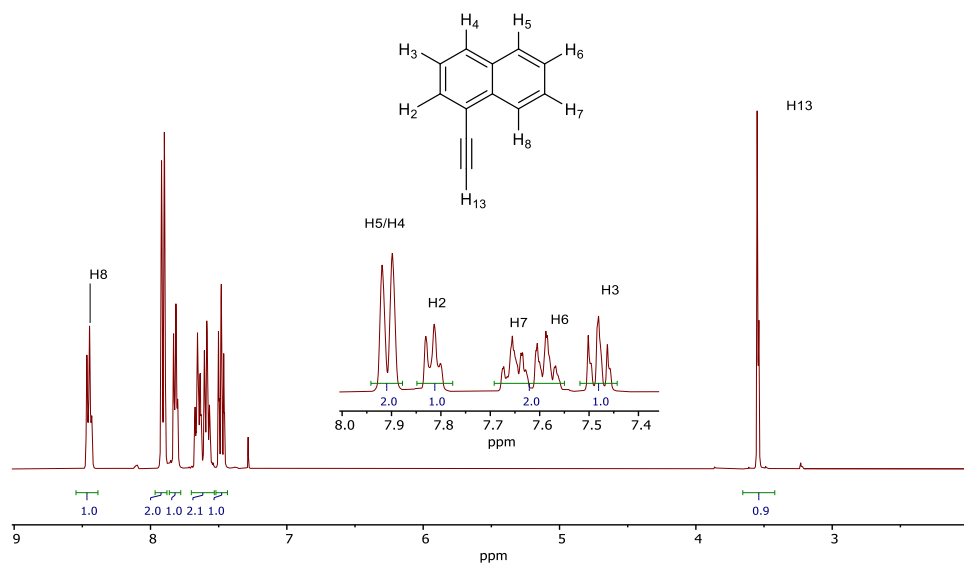


Figura 77. Espectro de RMN de ¹H del 1-etinilnaftaleno (13) obtenido en CDCl₃ a 400 MHz.

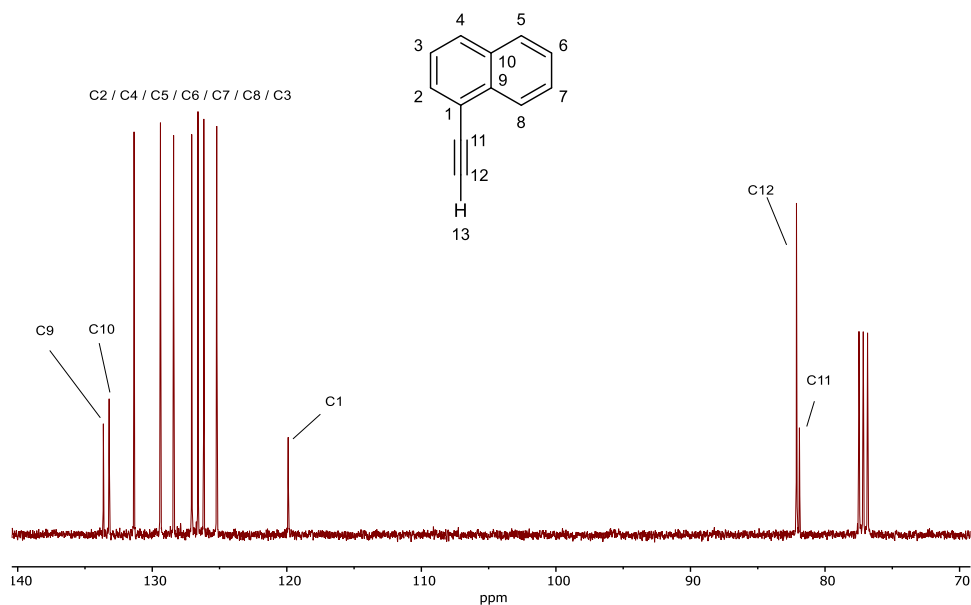


Figura 78. Espectro de RMN de ¹³C del 1-etinil naftaleno (**13**) obtenido en CDCl₃ a 101 MHz.

1-((4-yodofenil)etinil)naftaleno (**14**)

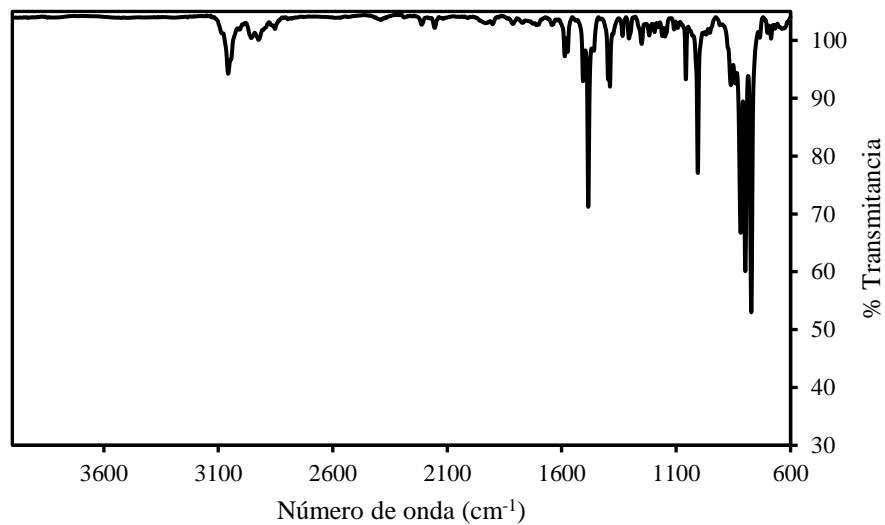


Figura 79. Espectro de ATR-FTIR del 1-((4-yodofenil)etinil)naftaleno (**14**) obtenido en película.



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES

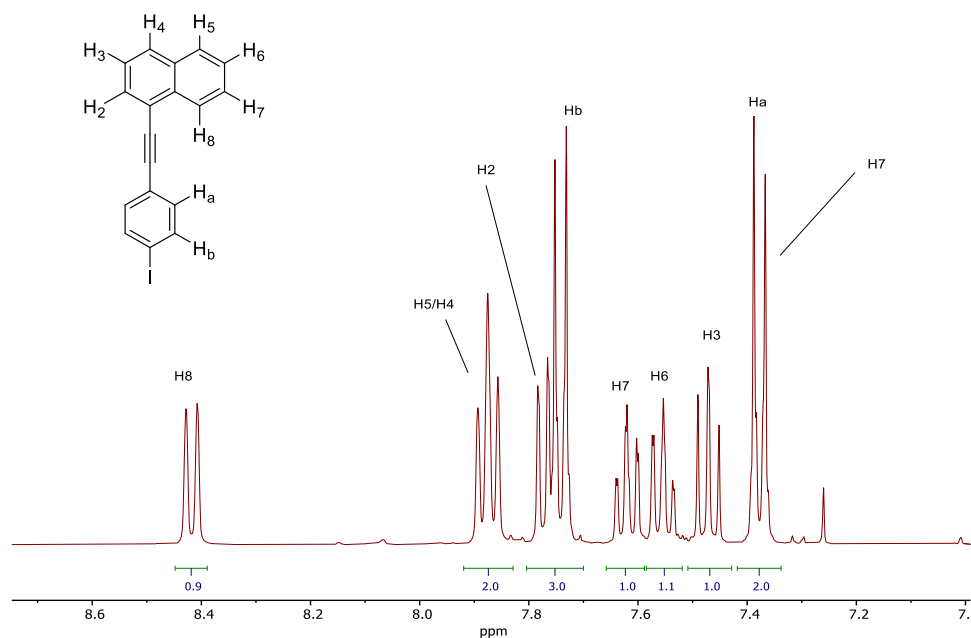


Figura 80. Espectro de RMN de ^1H del 1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (**14**) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

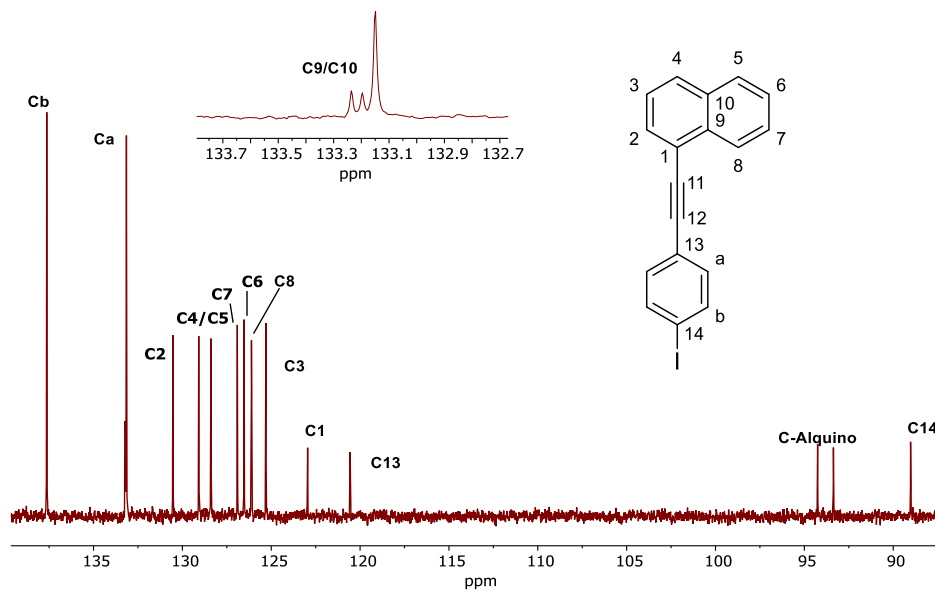


Figura 81. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (**14**) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES

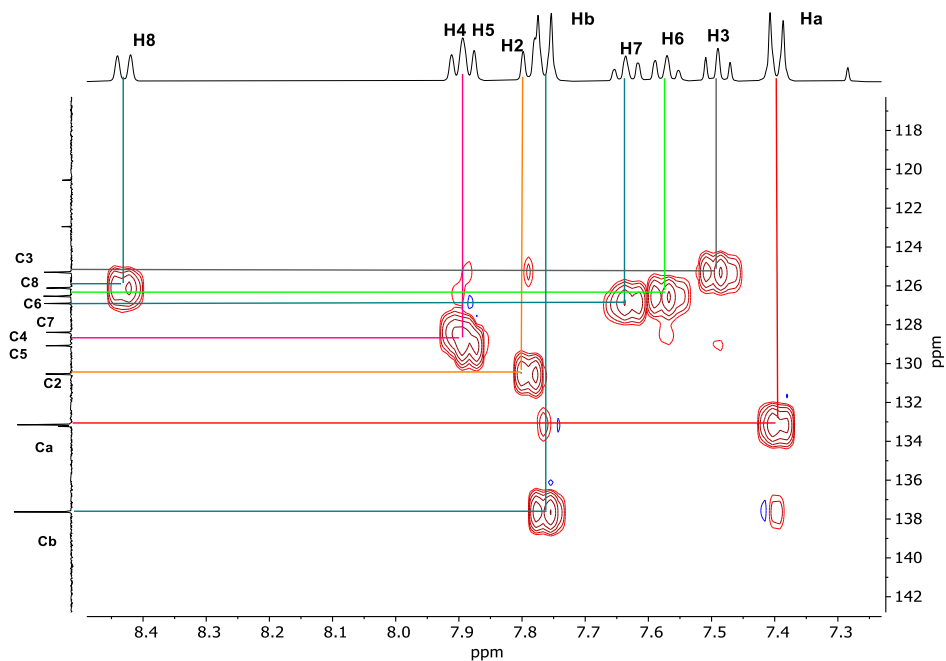


Figura 82. Espectro de RMN HSQC del 1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (**14**) obtenido en $CDCl_3$.

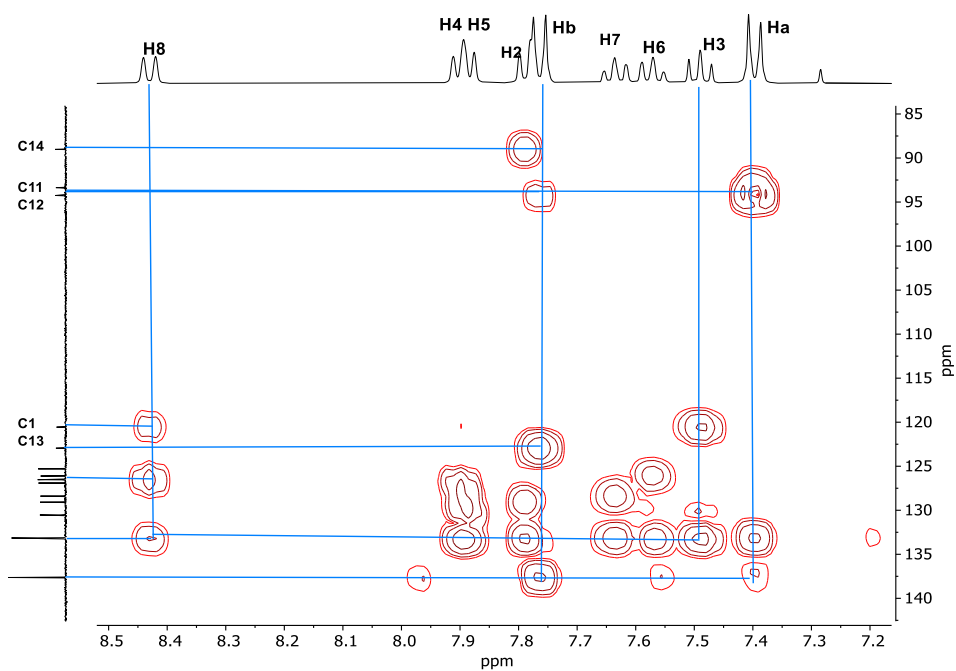


Figura 83. Espectro de RMN HMBC del 1-((4-yodofenil)etnil)naftaleno (**14**) obtenido en $CDCl_3$.



Trimetil((4-(naftalen-1-iletinil)fenil)etnil)silano (**15**)

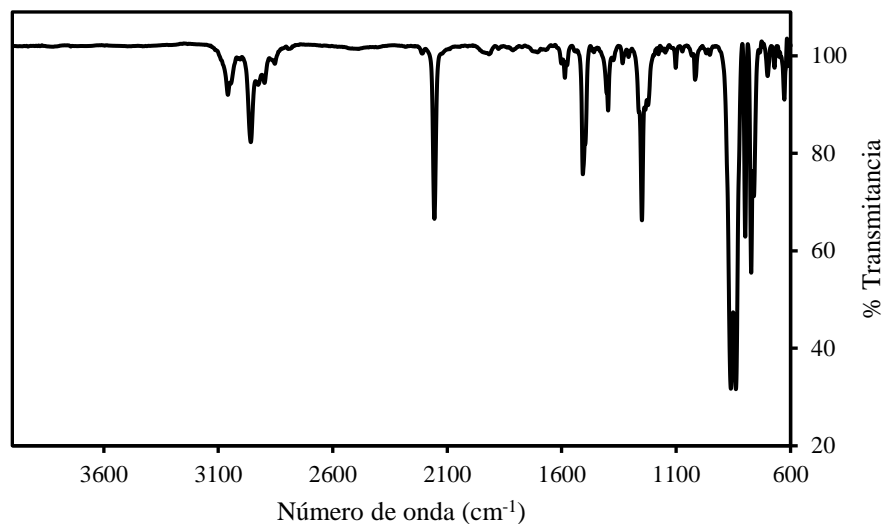


Figura 84. Espectro de ATR-FTIR del trimetil((4-(naftalen-1-iletinil)fenil)etnil)silano (**15**) obtenido en película.

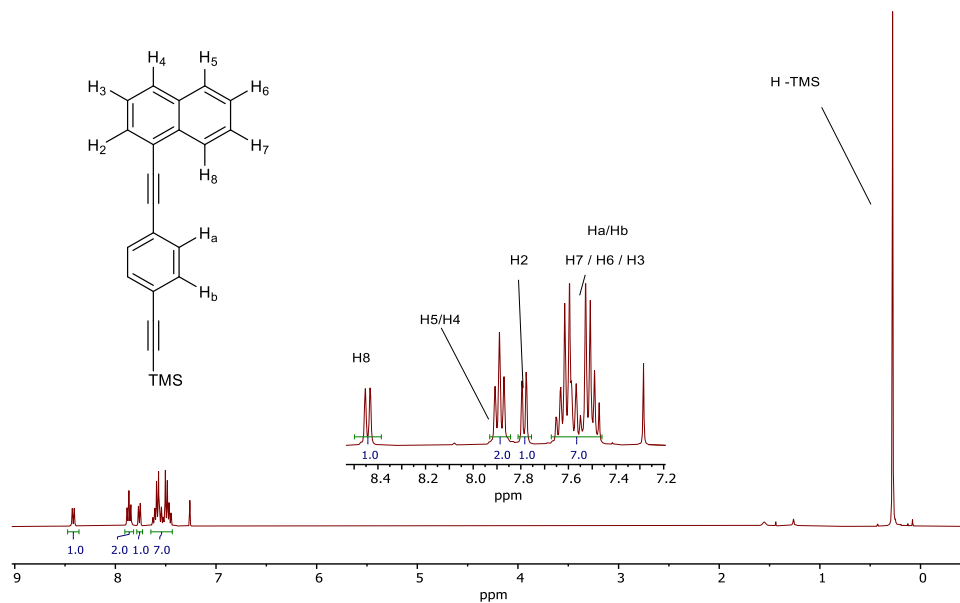


Figura 85. Espectro de RMN de ^1H del trimetil((4-(naftalen-1-iletinil)fenil)etnil)silano (**15**) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

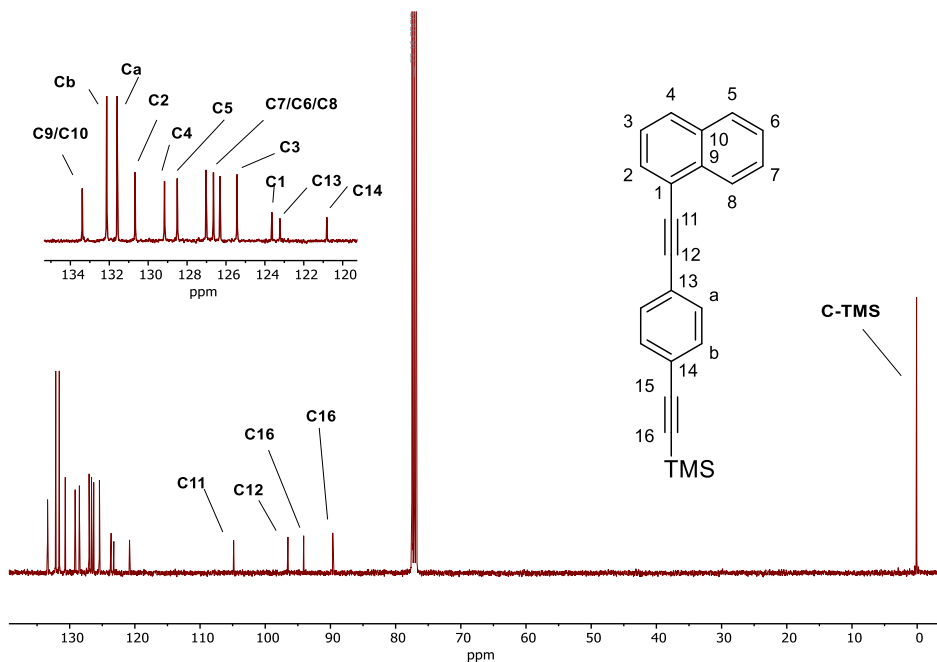


Figura 86. Espectro de RMN de ^{13}C del trimetil((4-(naftalen-1-iletinil)fenil)etnil) silano (**15**) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.

1-((4-etinilfenil)etnil)naftaleno (**16**)

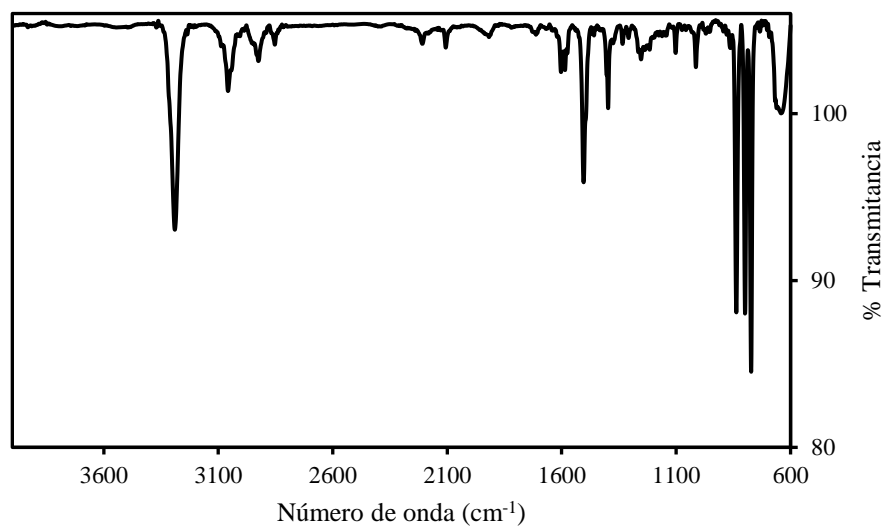


Figura 87. Espectro de ATR-FTIR del 1-((4-etinilfenil)etnil)naftaleno (**16**) obtenido en película.



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES

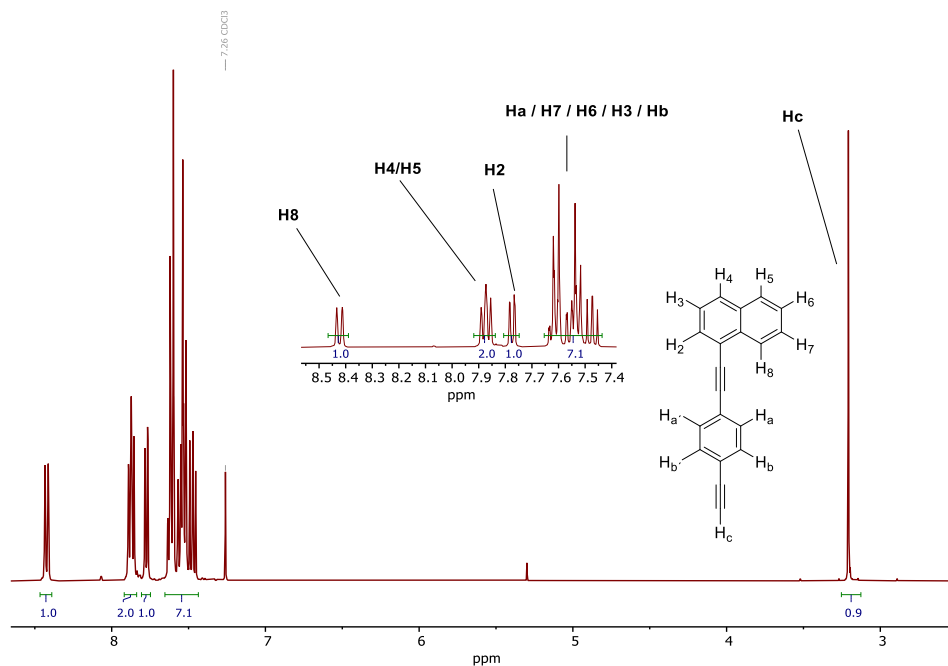


Figura 88. Espectro de RMN de ¹H del 1-((4-etinilfenil)etinil) naftaleno (**16**) obtenido en CDCl₃ a 400 MHz.

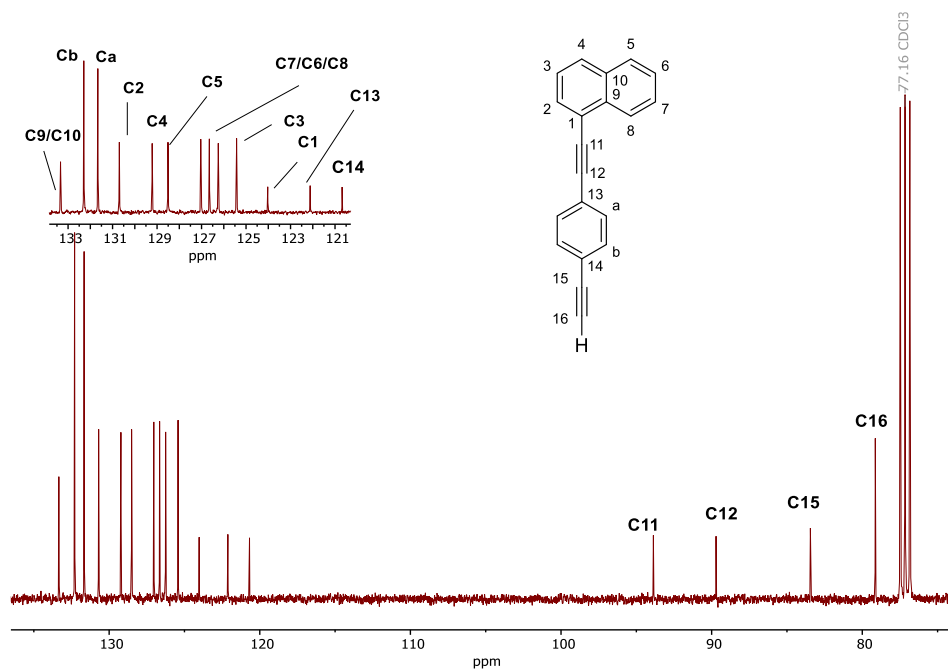


Figura 89. Espectro de RMN de ¹³C del 1-((4-etinilfenil)etinil) naftaleno (**16**) obtenido en CDCl₃ a 101 MHz.



1-((4 ((perfluorofenil)etnil)fenil)etnil)naftaleno (4)

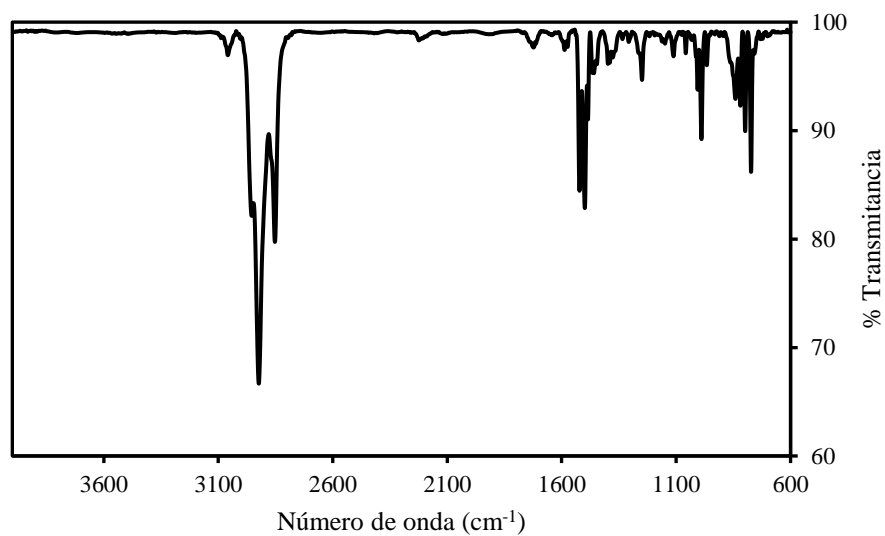


Figura 90. Espectro de ATR-FTIR del 1-((4 ((perfluorofenil)etnil)fenil) etnil)naftaleno (4) obtenido en película.

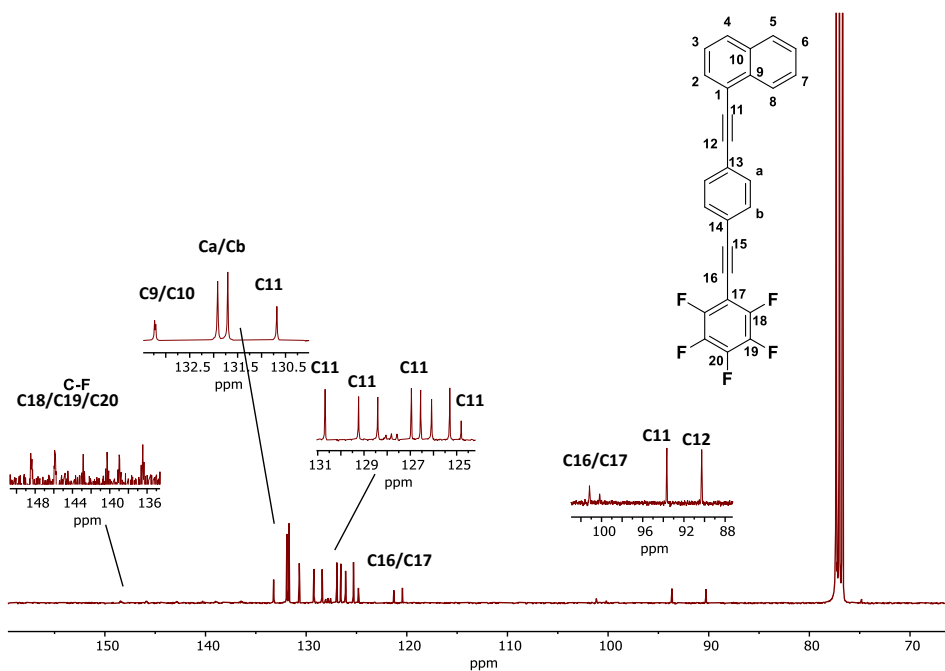


Figura 91. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-((4 ((perfluorofenil)etnil)fenil) etnil)naftaleno (4) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.



SÍNTESIS Y COCRISTALIZACIÓN DE ROTORES MOLECULARES CON GRUPOS ARENO Y PERFLUOROARENO COMO ESTADORES

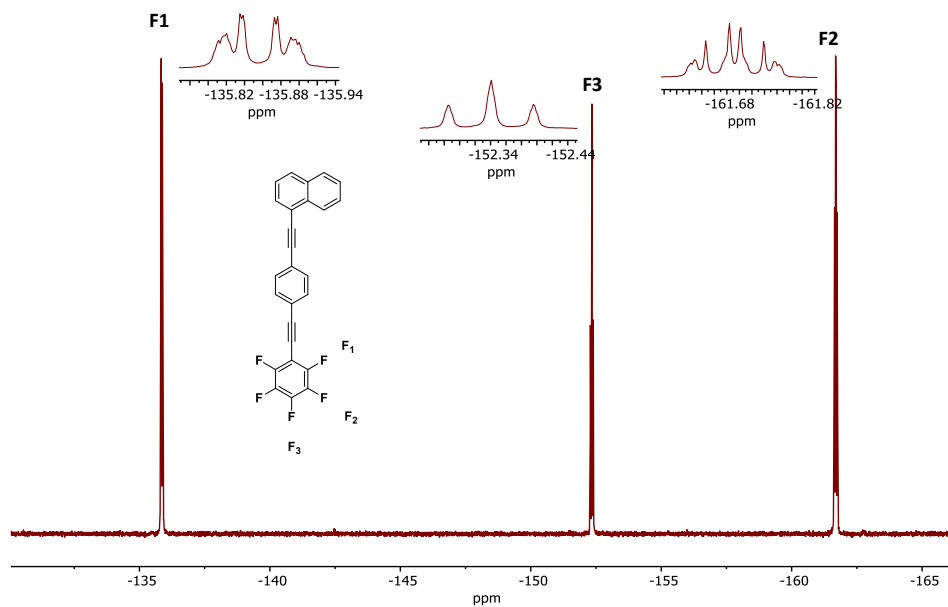


Figura 92. Espectro de RMN de ^{19}F del 1-((4((perfluorofenil)etinil)fenil)etinil)naftaleno (4) obtenido en CDCl_3 a 373



Referencias Bibliográficas

1. Bruns, C. J., & Stoddart, J. F. (2014). Rotaxane-Based Molecular Muscles. *Accounts of Chemical Research*, 47(7), 2186–2199. DOI:10.1021/ar500138u.
2. Hardouin-Lerouge, M., Hudhomme, P., & Sallé, M. (2011). Molecular clips and tweezers hosting neutral guests. *Chemical Society Reviews*, 40(1), 30–43. DOI:10.1039/b915145c.
3. Shirai, Y., Osgood, A. J., Zhao, Y., Kelly, K. F., & Tour, J. M. (2005). Directional control in thermally driven Single-Molecule nanocars. *Nano Letters*, 5(11), 2330–2334. DOI:10.1021/nl051915k.
4. Roy, I., & Stoddart, J. F. (2019). Amphidynamic Crystals Key to Artificial Molecular Machines. *Trends in Chemistry*, 1(7), 627–629. DOI:10.1016/j.trechm.2019.08.006.
5. Vogelsberg, C. S., & Garcia-Garibay, M. A. (2012). Crystalline molecular machines: function, phase order, dimensionality, and composition. *Chemical Society Reviews*, 41(5), 1892–1910. DOI:10.1039/c1cs15197e.
6. Desiraju, G. R. (2013). Crystal Engineering: From Molecule to Crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 135(27), 9952–9967. DOI:10.1021/ja403264c.
7. Roesner, E., & Asheghali, D. (2022). Arene–perfluoroarene interactions confer enhanced mechanical properties to synthetic nanotubes. *Chemical Science*, 2475–2480. DOI:10.1039/D1SC05932G.
8. Garcia-Garibay, M. A. (2008). Nanoscale gadgets. *Nature Materials*, 7(6), 431–432. DOI:10.1038/nmat2192.
9. Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 23(5), 22–36.
10. Anelli, P. L., Spencer, N., & Stoddart, J. F. (1991). A molecular shuttle. *Journal of the American Chemical Society*, 113(13), 5131–5133. DOI:10.1021/ja00013a096.
11. Bissell, R. A., Cordova, E. J., Kaifer, A. E., & Stoddart, J. F. (1994). A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle. *Nature*, 369(6476), 133–137. DOI:10.1038/369133a0.
12. Browne, W. R., & Feringa, B. L. (2000). Chiroptical Molecular Switches. *Chemical Reviews*, 100(5), 1789–1816. DOI:10.1021/cr9900228.
13. Sauvage, J. (2017). From Chemical Topology to Molecular Machines (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie*, 56 (37), 11080–11093. DOI:10.1002/anie.201702992.
14. Peplow, M. (2015). The tiniest Lego: a tale of nanoscale motors, rotors, switches and pumps. *Nature*, 525(7567), 18–21. DOI:10.1038/525018a.
15. Torres-Huerta, A., Galicia-Badillo, D., Aguilar-Granda, A., Bryant, J. T., Uribe-Romo, F. J., & Rodríguez-Molina, B. (2020). Multiple rotational rates in a guest-loaded, amphidynamic zirconia metal–organic framework. *Chemical Science*, 11(42), 11579–11583. DOI:10.1039/d0sc04432f.
16. Vukotic, V. N., Harris, K. J., Zhu, K., Schurko, R. W., & Loeb, S. J. (2012). Metal–organic frameworks with dynamic interlocked components. *Nature Chemistry*, 4(6), 456–460. DOI:10.1038/nchem.1354.
17. Jiang, Y., Mattioli, E. J., Calvaresi, M., & Wang, Z. (2020). Theoretical design of an ultrafast supramolecular rotor composed of carbon nano-rings. *Chemical Communications*, 56(79), 11835–11838. DOI:10.1039/d0cc04806b.
18. Desiraju, G. R. (2013). Crystal Engineering: From Molecule to Crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 135(27), 9952–9967. DOI:10.1021/ja403264c.
19. Vogelsberg, C. S., & Garcia-Garibay, M. A. (2012). Crystalline molecular machines: function, phase order, dimensionality, and composition. *Chemical Society Reviews*, 41(5), 1892–1910. DOI:10.1039/c1cs15197e.
20. Desiraju, G. R. (2007). Crystal Engineering: A Holistic View. *Angewandte Chemie*, 46(44), 8342–8356. DOI:10.1002/anie.200700534.



21. Etter, M. C. (1990). Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Accounts of Chemical Research*, 23(4), 120–126. DOI:10.1021/ar00172a005.
22. Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G., & Terraneo, G. (2016). The Halogen Bond. *Chemical Reviews*, 116(4), 2478–2601. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00484.
23. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "van der Waals forces". DOI:10.1351/goldbook.V06597.
24. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "Ionic Bond". DOI:10.1351/goldbook.IT07058.
25. Almarsson, O., & Zaworotko, M. J. (2004). Crystal engineering of the composition of pharmaceutical phases. Do pharmaceutical co-crystals represent a new path to improved medicines? *Chemical Communications*, 17, 1889. DOI:10.1039/b402150a.
26. Bolla, G., Sarma, B., & Nangia, A. (2021). Crystal engineering and pharmaceutical crystallization. In *Elsevier eBooks* (pp. 157–229). DOI:10.1016/b978-0-12-818192-8.00004-4.
27. Patrick, C. R., & Prosser, G. S. (1960). A molecular complex of benzene and hexafluorobenzene. *Nature*, 187, 1021-1021.
28. Lee, G. Y., Hu, E., Rheingold, A. L., Houk, K. N., & Sletten, E. M. (2021). Arene-Perfluoroarene Interactions in Solution. *Journal of Organic Chemistry*, 86(12), 8425–8436. DOI:10.1021/acs.joc.1c00921.
29. Dai, C., Nguyen, P., Marder, T. B., Marder, T. B., Scott, A. J., Clegg, W., Viney, C., & Viney, C. (1999). Control of single crystal structure and liquid crystal phase behaviour via arene–perfluoroarene interactions. *Chemical Communications*, 24, 2493–2494. DOI:10.1039/a906199a.
30. Vrbancich, J., & Ritchie, G. L. D. (1980). Quadrupole moments of benzene, hexafluorobenzene and other non-dipolar aromatic molecules. *Journal of the Chemical Society*, 76, 648. DOI:10.1039/f29807600648.
31. Hernández-Trujillo, J., Costas, M., & Vela, A. (1993). Quadrupole interactions in pure non-dipolar fluorinated or methylated benzenes and their binary mixtures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89(14), 2441–2443. DOI:10.1039/ft9938902441.
32. Tsuzuki, S., Uchimaru, T., & Mikami, M. (2006). Intermolecular Interaction between Hexafluorobenzene and Benzene: Ab Initio Calculations Including CCSD(T) Level Electron Correlation Correction. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(5), 2027–2033. DOI:10.1021/jp054461o.
33. Elangovan, A., Wang, Y., & Ho, T. (2003). Sonogashira Coupling Reaction with Diminished Homocoupling. *Organic Letters*, 5(11), 1841–1844. DOI:10.1021/ol034320.
34. Bracco, S., Miyano, T., Negroni, M., Bassanetti, I., Marchiò, L., Sozzani, P., Tohnai, N., & Comotti, A. (2017). CO₂ regulates molecular rotor dynamics in porous materials. *Chemical Communications*, 53(55), 7776–7779. DOI:10.1039/c7cc02983g.
35. Patrick, C. R., & Prosser, G. S. (1960). A molecular complex of benzene and hexafluorobenzene. *Nature*, 187, 1021-1021.
36. Collings, J. C., Batsanov, A. S., Howard, J. a. K., Dickie, D. A., Clyburne, J. a. C., Jenkins, H. A., & Marder, T. B. (2005). 1:1 Complexes of octafluoronaphthalene with trans-stilbene and trans-azobenzene. *Journal of Fluorine Chemistry*, 126(4), 513–517. DOI:10.1016/j.jfluchem.2004.11.013.
37. Dai, C., Nguyen, P., Marder, T. B., Marder, T. B., Scott, A. J., Clegg, W., Viney, C., & Viney, C. (1999). Control of single crystal structure and liquid crystal phase behaviour via arene–perfluoroarene interactions†. *Chemical Communications*, 24, 2493–2494. DOI:10.1039/a906199a.
38. Watt, S. M., Dai, C., Scott, A. M., Burke, J. M., Thomas, R., Collings, J. C., Viney, C., Clegg, W., & Marder, T. B. (2004). Structure and Phase Behavior of a 2:1 Complex between Arene- and Fluoroarene-Based Conjugated Rigid Rods. *Angewandte Chemie*, 43(23), 3061–3063. DOI:10.1002/anie.200453828.



39. Nishihara, Y., Ikegashira, K., Hirabayashi, K., Ando, J., Mori, A., & Hiyama, T. (2000). Coupling Reactions of Alkynylsilanes Mediated by a Cu(I) Salt: Novel Syntheses of Conjugate Diynes and Disubstituted Ethynes. *Journal of Organic Chemistry*, 65(6), 1780–1787. DOI:10.1021/jo991686k.
40. Salih, K. S. M., & Baqi, Y. (2019). Microwave-Assisted Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: Generation of Carbon–Carbon Bond. *Catalysts*, 10(1), 4. DOI:10.3390/catal10010004.
41. Makwana, S., & Kumari, P. (2023). Microwave assisted synthesis: A green chemistry approach and future directions. *The future of green synthesis* (pp. 1-60).
42. Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2022b, julio 11). Análisis termogravimétrico (TGA). https://www.mt.com/mx/es/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Thermogravimetric_Analysis.html.
43. Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2022a, julio 5). Calorimetría diferencial de barrido (DSC). https://www.mt.com/mx/es/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/DSC_TA.html.
44. Edinburgh Instruments Ltd. (2023, 18 abril). UV VIS Spectroscopy | Spectrometer | Spectroscopy Applications. Edinburgh Instruments. <https://www.edinst.com/techniques/uv-vis-spectroscopy/>.
45. Eaton, D. F. (1988). Reference materials for fluorescence measurement. *Pure and Applied Chemistry*, 60(7), 1107-1114. DOI:10.1351/pac198860071107.
46. Misra, R., & Bhattacharyya, S. P. (2018). Intramolecular charge transfer. doi.org/10.1002/9783527801916
47. Eaton, D. F. (1988). Reference materials for fluorescence measurement. *Pure and Applied Chemistry*, 60(7), 1107-1114. DOI:10.1351/pac198860071107.