



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

SÍNTESIS DEL ROTOR MOLECULAR 1,4-BIS(NAFTALEN-2-ILETINIL)BENCENO

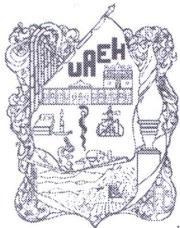
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA

PRESENTA
VANIA YAREMI ZAMUDIO JARAMILLO

DIRECTOR DE TESIS
DR. SALVADOR PÉREZ ESTRADA

Mineral de la Reforma Hidalgo, septiembre 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 28 de septiembre de 2021

Número de control: ICBI-D/890/2021
Asunto: Autorización de impresión.

MTRO. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR 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 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Química Vania Yaremi Zamudio Jaramillo, quien presenta el trabajo de titulación “**Síntesis del rotor molecular 1, 4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno**”, 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. Maricruz Sánchez Zavala

Secretario: Dra. Susana Rojas Lima

Vocal: Dr. Salvador Pérez Estrada

Suplente: Dr. Heraclio López Ruiz

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

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI

OAAS/YCC



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
dirección_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

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 apoyo financiero de los proyectos UAEH PRODEP-PTC-820 y CONACYT Ciencia de Frontera 1715644 y beca otorgada a través del proyecto UAEH PRODEP-PTC-820.

Parte de los resultados obtenidos en esta tesis se presentaron en el siguiente congreso:

6^a Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental, trabajo titulado “Síntesis de rotores moleculares para la preparación de cristales anfidiálmicos formados por interacciones de transferencia de carga y areno-perfluoroareno”, Pérez-Estrada, S.; Duarte-León, N. G.; **Zamudio Jaramillo, V. Y.**; Rojas Lima, S.; López Ruiz, H.; Suárez Castillo, O. R. 12 al 13 noviembre del 2020, Universidad de la Mixteca, Oaxaca, Mexico.

AGRADECIMIENTOS

A la vida, por darme otra oportunidad y poder alcanzar esta gran meta de haber culminado mi carrera.

A mi madre, por su esfuerzo incansable y trabajo arduo para permitirme estudiar una licenciatura.

A mi abuelita, mi pilar; por su apoyo, cariño y siempre estar al pendiente de mí desde que era niña.

A mis amigas y amigos: Facha (Wendolyn) por su apoyo siempre y sus consejos, a Aketzally por su compañía, a Aylin por su amistad y su apoyo, a Rodri por sus consejos. También a Yasmín y a Toñito.

A Alvarito por su amistad, su apoyo y por siempre creer en mí.

Al Dr. Galán por su apoyo siempre que lo necesité, por ayudarme en la revalidación.

A la Dra. Gloria por hacerme poner los pies sobre la Tierra y elegir la carrera o seguir trabajando y cambiarme a Administración.

A la Dra. Maricruz por su apoyo siempre que tuve algún problema.

A mi asesor y mi mentor, el Dr. Salvador por su enseñanza y su paciencia.

A Carlos G. por su amor, su apoyo, su comprensión y su aliento en esta última etapa de culminación de la licenciatura.

A mis hermanas por verme siempre como un ejemplo a seguir.

A todas y todos mis profesores de la Licenciatura por su enseñanza.

LISTA DE ABREVIACIONES, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

(Ph ₃ P) ₂ PdCl ₂	Cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II)
°C	Grado Celsius
¹³ C	Carbono-13
¹ H	Protón, hidrógeno-1
A	Factor pre-exponencial
Å	Ángstrom
ATB	Anhídrido tetrabromoftálico
ATR	Attenuated Total Reflectance
BuV	1,1'-Butil-4,4'-bipiridinio
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
COSY	Espectroscopía de correlación, <i>siglas en inglés COrrelation SpectroscopY</i>
CP-MAS	Cross Polarization Magic-Angle Spinning
CT	Transferencia de carga
CuI	Yoduro de cobre
D	Debye, unidad de momento dipolar eléctrico
DABCO	1,4-Diazabiciclo[2.2.2]octano
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DPNDI	<i>N,N</i> -Di-(4-piridil)-1,4,5,8-naftalendiimida
<i>E_a</i>	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	Hertz
K ₂ CO ₃	Carbonato de potasio
KHz	Kilohertz
kr	Velocidad de rotación
LUMO	Orbital molecular no ocupado de más baja energía

MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
MOFs	Materiales metal-orgánicos, <i>siglas del inglés metal-organic framework</i>
mW/mm ²	Miliwatt sobre milímetros cuadrados
nBuLi	<i>n</i> -Butil-litio
nm	Nanómetros
OLEDs	Diodos fotoemisores orgánicos
p.f.	Punto de fusión
p/p°	Presión relativa
PDCl ₂	Cloruro de paladio
Ph ₃ P	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
py	Piridina
PyTs	1,3,6,8-Pirentetrasulfonato
RMN	Resonancia magnética nuclear
T	Temperatura
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
TEA	Trietilamina
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TMSA	Trimetilsililacetileno
UV-Vis	Ultravioleta visible
W	Watt
δ	Desplazamiento químico
ε	Constante dieléctrica
ε'	Parte real de la constante dieléctrica
ε''	Parte imaginaria de la constante dieléctrica
λ _{max}	Longitud de onda máxima

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Cristales anfidiánamicos.....	1
1.2 Caracterización de la dinámica de rotores moleculares en el estado sólido.....	3
1.3 Cocristales.....	4
2. ANTECEDENTES	7
3. JUSTIFICACIÓN.....	16
4. OBJETIVO GENERAL	18
4.1 Objetivos específicos.....	18
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
5.1 Síntesis del rotor molecular 1	20
5.2 Difracción de rayos X de monocrystal del rotor molecular 1	31
5.3 Propiedades ópticas del rotor molecular 1	33
6. CONCLUSIONES	37
7. SECCIÓN EXPERIMENTAL	38
8. BIBLIOGRAFÍA.....	44
9. APÉNDICE.....	46

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Cristales anfidiánamicos

A lo largo de la historia el hombre ha construido máquinas para reducir la cantidad de trabajo requerido para realizar una tarea determinada, por ejemplo, el transporte y procesado de materias primas. Estas máquinas son conocidas como máquinas macroscópicas, y se caracterizan por poseer componentes densamente ensamblados, con arreglos complejos, y varios tipos de componentes que actúan de manera sincronizada para transformar un determinado tipo de energía en trabajo a través de la transferencia de movimiento, fuerza o energía de un componente a otro^{1,2} (Figura 1).



Figura 1. La figura muestra un reloj como ejemplo de una máquina macroscópica, donde se observan sus múltiples componentes densamente ensamblados.

Por otro lado, las moléculas pueden autoensamblarse para formar máquinas moleculares las cuales, al igual que sus contrapartes macroscópicas permiten la transferencia de fuerza, movimiento y energía de una molécula a otra¹. A medida que se incrementa el número de elementos o de átomos a nivel molecular se espera que los grados de libertad se incrementen; sin embargo, cuando se ensamblan para formar máquinas macroscópicas o moleculares, respectivamente, se observa una reducción drástica de éstos, así como de la entropía del sistema¹.

Una diferencia clara entre una máquina macroscópica y una máquina molecular es que, mientras las primeras tienen estados de reposo absoluto cuando están apagadas, en las últimas no hay un estado de reposo absoluto ya que la transferencia de movimiento y la redistribución de energía térmica ocurre entre estados cuantizados¹.

Las moléculas orgánicas pueden autoensamblarse a través de diversas interacciones no covalentes en estructuras supramoleculares tales como cristales. Los cristales que resultan poseen propiedades anisotrópicas, es decir; propiedades que dependen de la orientación, tales como propiedades

ferroeléctricas, ópticas y semiconductoras. Esta característica es de suma importancia en el desarrollo de materiales cristalinos funcionales³.

Es común que se piense que los cristales son materiales rígidos, donde el movimiento molecular de sus componentes está limitado a vibraciones moleculares, sin embargo; varios grupos de investigación han demostrado que es posible diseñar materiales cristalinos con movimientos moleculares de gran amplitud, así como controlar la velocidad de rotación². Este tipo de materiales se conocen como cristales anfidinámicos porque contienen componentes estáticos y móviles, en donde el prefijo "anfi" que significa "ambos lados" refleja esta dualidad¹ (Figura 2).

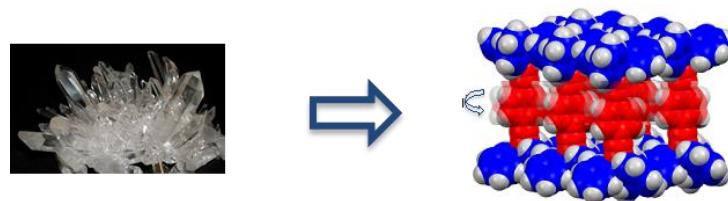


Figura 2. La figura muestra un grupo de cristales los cuales están compuestos por moléculas que presentan elementos estáticos y móviles.

Una aproximación muy recurrente para preparar este tipo de materiales es haciendo uso de rotores moleculares, los cuales poseen en su estructura un grupo voluminoso, llamado estator, que promueve la cristalización, sirve como marco de referencia para la rotación y genera el espacio libre para la rotación del componente móvil conocido como rotador. Uniendo al estator y rotador se encuentra el eje, el cual normalmente es un alquino porque este grupo no ofrece ningún impedimento a la rotación (Figura 3).

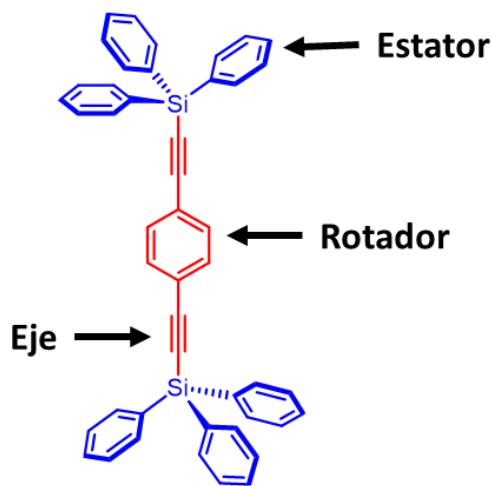


Figura 3. Estructura de un rotor molecular donde se ilustran las partes de un rotor molecular. Adaptado de la referencia 2.

En este contexto podríamos imaginar el diseño de máquinas moleculares cristalinas en donde movimientos moleculares controlados en los cristales podrían modular la polarización, la conductividad, el magnetismo, las propiedades químicas como la catálisis, el almacenamiento y el tamizado molecular o propiedades ópticas como el color y la emisión de luz². Una aproximación para el desarrollo de máquinas moleculares, es a partir de cristales anfidiádicos, esto debido a que los cristales y las máquinas moleculares biológicas poseen estructuras compuestas por múltiples elementos densamente empaquetados y presentan orden de largo alcance, además de que estos elementos se pueden diseñar de tal manera que en el cristal funcionen de forma correlacionada.

1.2 Caracterización de la dinámica de rotores moleculares en el estado sólido

La frecuencia de rotación, también conocida como velocidad de intercambio entre posiciones de equilibrio (k_r) se hace comúnmente a través de experimentos de RMN en el estado sólido cuya elección depende de qué tan rápida es la rotación. Para rotaciones menores a 10 KHz (10,000 Hz) se emplea RMN de ^{13}C con transferencia de polarización y rotación en el ángulo mágico (Cross Polarization in the Magic Angle Spinning, CP-MAS RMN ^{13}C), esto siempre y cuando las señales del rotador estén lo suficientemente separadas y no estén sobrepuertas con otras señales (Figura 4)⁴.

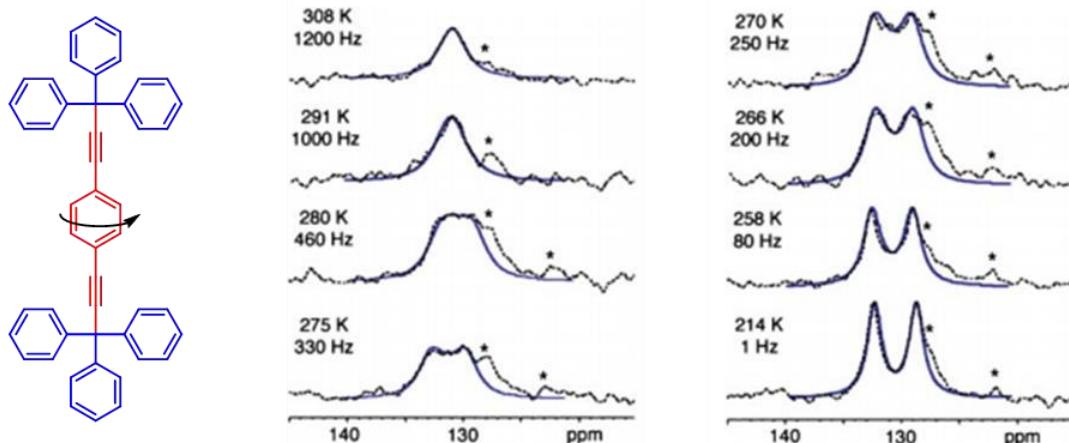


Figura 4. La figura muestra una serie de espectros de CP-MAS RMN ^{13}C en el intervalo de temperatura de 308 – 214 K en los que se muestran las señales del anillo de fenileno (rojo). A 308 K, donde la rotación es rápida únicamente se observa una señal y a 214 K en donde la rotación es casi nula se observan las dos señales de este grupo. Adaptado de la referencia 5.

Para rotaciones entre 10 KHz y 10 MHz se emplea RMN de ^2H en el estado sólido empleando muestras con el rotador deuterado. Este experimento resulta ventajoso porque, la forma del espectro indica no sólo la velocidad de rotación, sino que la magnitud del salto entre posiciones de equilibrio⁴ (Figura 5). Para rotaciones entre 10 MHz y >600 MHz se emplean los experimentos de T_1 (Spin-lattice relaxation) de ^1H , ^{13}C , ^2H , entre otros⁴. Cuando estos experimentos se realizan a varias temperaturas, se obtiene una serie de frecuencias rotacionales como una función de la temperatura (T), los que a través de la ecuación de Arrhenius ($k_r = A \cdot \exp(-E_a/RT)$) permiten obtener la barrera rotacional, también conocida como energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A) el cual es la frecuencia que se observaría si no hubiese ningún impedimento a la rotación.

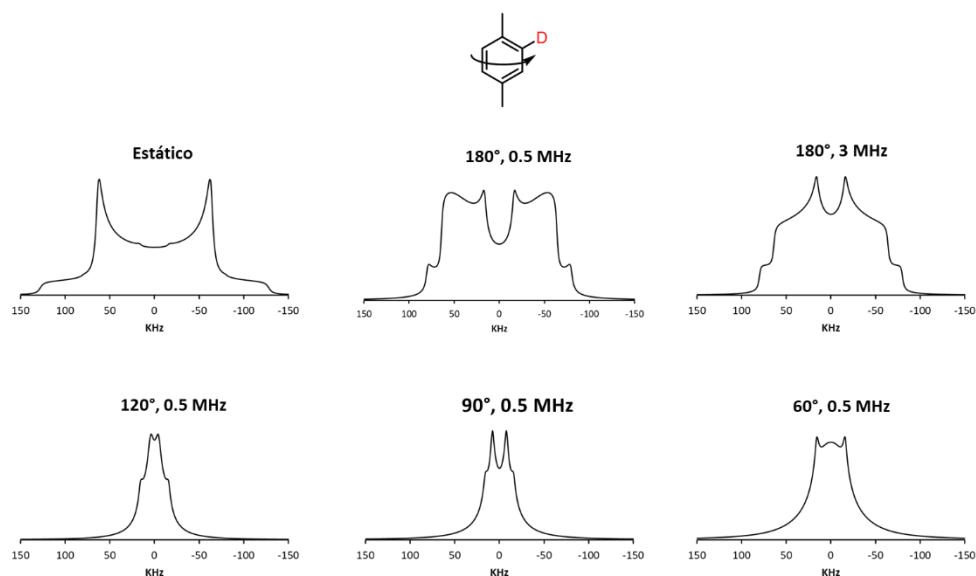


Figura 5. La figura muestra cómo cambia la forma de la señal del espectro de RMN de ^2H en el estado sólido con la magnitud del desplazamiento angular y la rapidez de la rotación.

1.3 Cocrystales

Al hablar de cristales, en términos generales, nos referimos a materiales sólidos con arreglos tridimensionales de átomos, moléculas o iones altamente ordenados que se mantienen unidas por interacciones no covalentes relativamente débiles o interacciones electrostáticas. Cuando el cristal contiene dos o más tipos de moléculas en su red cristalina en cantidades estequiométricas definidas, estamos hablando de un cocrystal⁶ (Figura 6).

Los cristales brindan una plataforma excelente para investigar las relaciones estructura-propiedad a nivel molecular y a partir de esto, poder explicar la reactividad química, propiedades catalíticas, ópticas,

ferroeléctricas, semiconductoras, etc. de muchos materiales moleculares, como lo son los cristales de complejos de transferencia de carga (CT).

Los complejos de transferencia de carga son complejos en donde ocurre la transferencia de densidad electrónica desde el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) del donador y el orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO) del aceptor, por tal razón se desarrollan cargas parciales positivas y negativas lo cual resulta en un complejo estabilizado por interacciones electrostáticas. En este complejo cada uno de los componentes presentan cambios muy pequeños en su estructura electrónica. Otra característica importante es que el complejo de transferencia de carga resultante da transiciones electrónicas en la región del visible, por esta razón se observan colores característicos en estos complejos (Figura 6). Las interacciones de transferencia de carga además de observarse en solución por la aparición de nuevas bandas de absorción en el visible, estas interacciones pueden ser tan fuertes y direccionales que inducen la cristalización para formar cocristales de transferencia de carga⁷. Las propiedades de los cocristales de transferencia de carga dependen del tipo de donadores (D) y aceptores (A) que lo forman, pero no son la suma de éstos, sino que son nuevas^{8,9,10}.

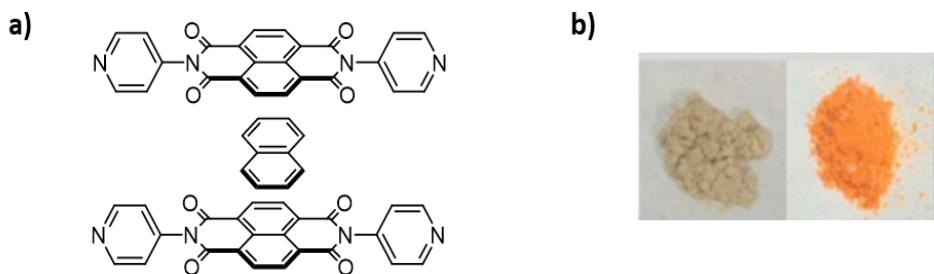


Figura 6. a) Representación de la estructura del cocristal de transferencia de carga formado por *N,N*-di-(4-piridil)-1,4,5,8-naftalendiimida (DPNDI) y naftaleno. b) Aspecto grisáceo del DPNDI antes de formar el cocristal (izquierda) y después de formar el cocristal con el naftaleno, sólido naranja (derecha). Adaptado de la referencia 11.

En los cocristales de transferencia de carga adicionalmente pueden estar presentes interacciones intermoleculares tales como puentes de hidrógeno, enlaces de halógeno e interacciones π - π que permiten formar redes supramoleculares con diferentes arreglos o topologías.

Las formas de apilamiento de estos cocristales pueden ser apilamiento segregado y apilamiento mixto. En los cocristales de transferencia de carga de apilamiento segregado, las moléculas donantes y aceptoras forman columnas D y A separadas; mientras que en los cocristales con apilamiento mixto, las

moléculas de donadores y aceptores se apilan de manera alternante cara a cara en la misma columna. De estas formas de apilamiento dependen las propiedades que los cristales presentan, tales como superconductividad, ferroelectricidad, fotonicidad y propiedades fotovoltaicas^{8,10}.

A la fecha se han preparado cristales anfidiálmicos tomando ventaja de interacciones intermoleculares como puentes de hidrógeno¹², enlaces de halógeno^{13,14}, interacciones C-H $\cdots\pi$ ¹⁵ e interacciones Coulómbicas¹⁶, sin embargo, hasta ahora no se han reportado cristales anfidiálmicos formados por interacciones de transferencia de carga donde la rotación ocurra en torno a un eje longitudinal. Tomando esto en consideración, en este trabajo de tesis se describe la síntesis del rotor molecular **1**, el cual está formado por un estator de 1-naftilo y un rotador de 1,4-fenileno el cual se une al estator a través de grupos alquino. Este rotor potencialmente puede cocrystalizar con aceptores de electrones a través de la interacción de transferencia de carga con el estator 1-naftilo, para formar una estructura cristalina donde los grupos donadores se intercalen entre los estatores del rotor molecular generando de esta manera el espacio necesario para la rotación del rotador y también una estructura porosa (Figura 7).

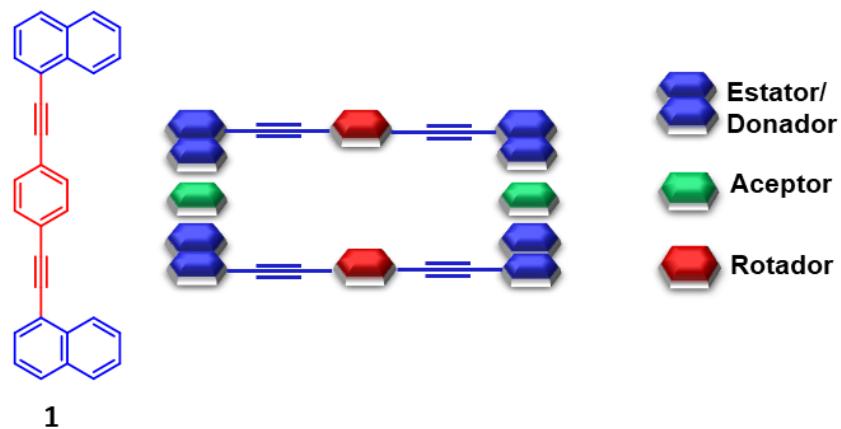
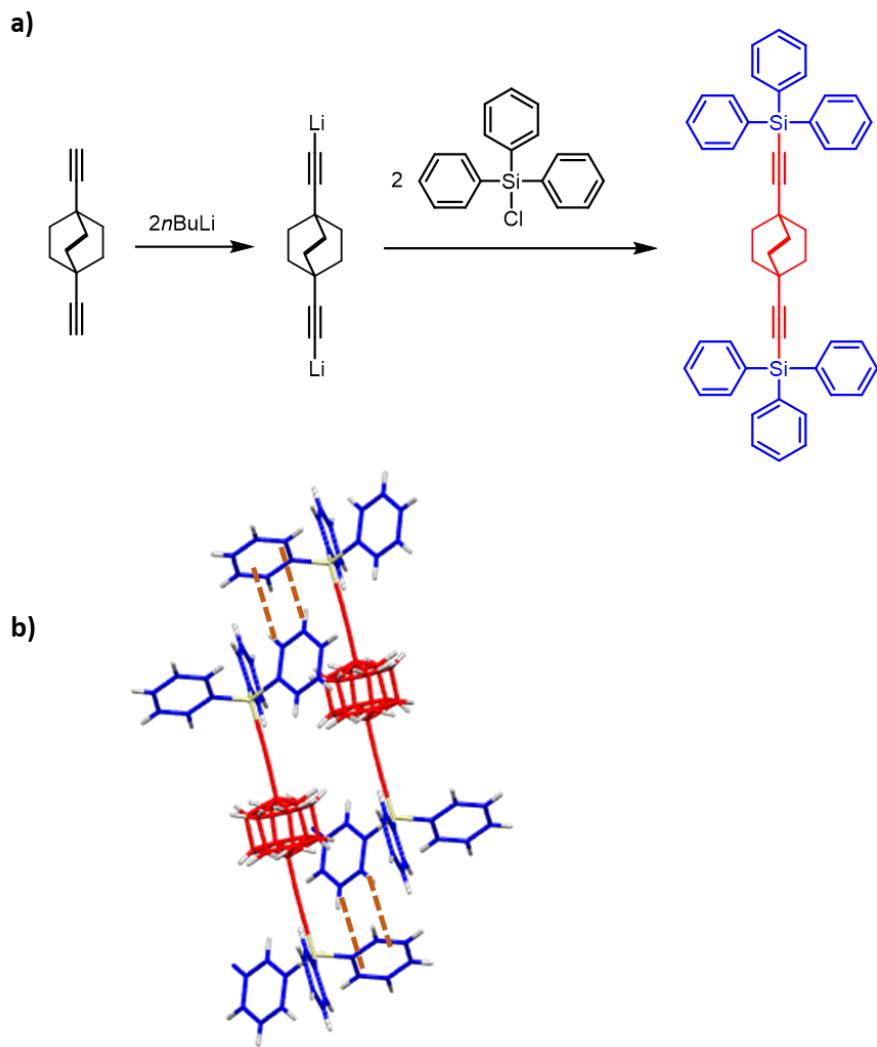


Figura 7. Estructura del rotor molecular **1** y representación de la posible estructura cristalina que resultaría de la interacción de transferencia de carga entre los estatores y el aceptor de transferencia de carga.

2. ANTECEDENTES

Existen diversas aproximaciones para el desarrollo de cristales anfidinámicos, una es a través de materiales metal-orgánicos (MOFs) y polímeros de coordinación, y la más común es a través del autoensamblado de rotores moleculares^{1,2}. El autoensamblado de rotores moleculares está dirigido por interacciones no covalentes débiles; por ejemplo, enlaces de halógeno^{13,14}, interacciones Coulómbicas¹⁶, puentes de hidrógeno¹² e interacciones C-H- π ¹⁵. A continuación, se presentan algunos ejemplos de cristales anfidinámicos formados a partir de estas interacciones.

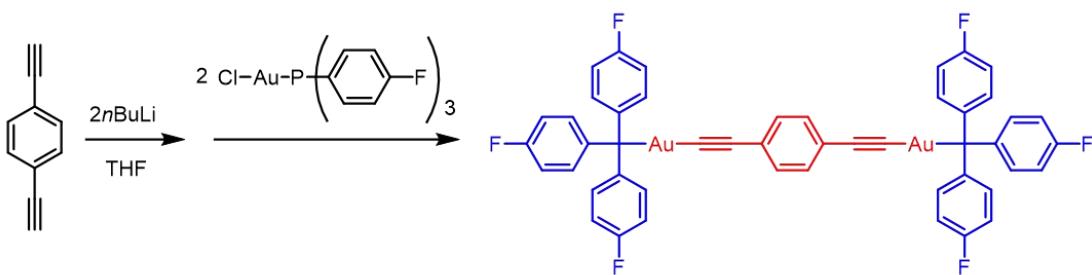


Esquema 1. a) Síntesis y estructura del rotor molecular de biciclo[2.2.2]octano. b) Interacción C-H \cdots π entre los grupos fenilo de diferentes rotores moleculares presentes en el cristal. Adaptado de referencia 15.

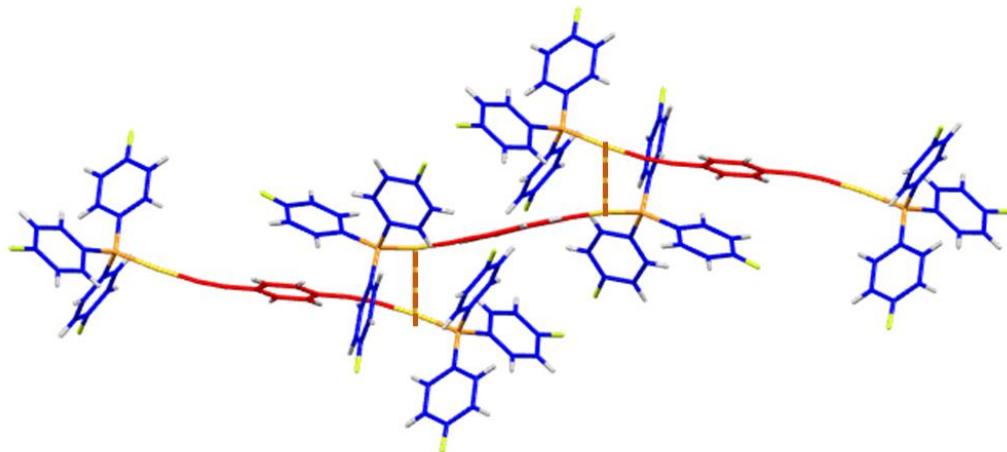
El Esquema 1 muestra un rotor molecular cuya estructura consiste en un estator de trifenilsililo, un rotador de biciclo[2.2.2]octano con grupos alquino uniéndolo al rotador¹⁵. El grupo alquino lo emplearon porque se conoce que en fase gaseosa no ofrece restricciones a la rotación¹⁷. Este rotor molecular fue preparado mediante la síntesis del 1,4-dietinilbiciclo[2.2.2]octano, el cual se hace reaccionar con *n*-butillitio para formar el correspondiente diacetiluro, el cual enseguida reacciona con dos equivalentes de cloruro de trifenilsililo (Esquema 1a). La cristalización de este rotor molecular se realizó por medio de la evaporación lenta de una solución de diclorometano. La caracterización de los intermediarios se realizó por RMN de ¹H y ¹³C y por IR. En el caso de los cristales obtenidos, se realizó la caracterización estructural por difracción de rayos X. En la estructura del cristal se observa la interacción “edge-to-face” o también conocida como interacción C-H \cdots π entre los grupos fenilo de los estatores la cual dirige la cristalización (Esquema 1b). La interacción C-H \cdots π entre grupos fenilo tiene lugar entre el borde de un fenilo con potencial electrostático positivo y la cara con potencial electrostático negativo de otro⁷. El estudio de la dinámica interna de los cristales se realizó a través de experimentos de RMN de T₁ ¹H en el estado sólido debido a que es difícil realizar el marcaje isotópico del rotador con deuterio. La energía de activación encontrada fue de $E_a = 3.5 \pm 0.2$ kcal/mol y un factor pre-exponencial de $A = 3.6 \times 10^{10}$ s⁻¹.

El rotor molecular que se muestra en el Esquema 2 fue desarrollado por los grupos de investigación de Garcia-Garibay e Ito¹⁸, el cual muestra en su estructura un estator de tri(*p*-fluorofenil)fosfano, un rotador de 1,4-fenileno unido a dos grupos alquinos y átomos de oro que se coordinan a los dos estatores y al 1,4-dietinilbenceno. Este rotor molecular fue desarrollado para investigar la correlación entre la rotación y la fosforescencia. La síntesis la llevaron a cabo tratando el 1,4-dietinilbenceno con *n*BuLi y posteriormente acoplándolo al cloruro de tris(4-fluorofenil)fosfano oro (I) (Esquema 2a). La cristalización la llevaron a cabo estratificando hexano sobre una solución del rotor molecular en cloroformo para obtener cristales puros. El rotor molecular lo caracterizaron mediante RMN de ¹H y ¹³C, espectrometría de masas de alta resolución, análisis elemental, TGA y difracción de rayos X de monocrystal. La estructura del cristal muestra interacciones aurofílicas (Au-Au) entre moléculas de rotor vecinas (Esquema 2b), además se observan interacciones C-H \cdots π entre el rotador y los grupos fenilo del estator de moléculas vecinas.

a)



b)



Esquema 2. a) Síntesis y estructura del rotor molecular del 1,4-bis[tri-(*p*-fluorofenil)fosfano-oro(I)-etinil]benceno. b) Interacciones aurofílicas (Au-Au) entre rotores moleculares vecinos. Adaptado de la referencia 18.

La dinámica del rotor se investigó mediante experimentos de RMN de ^2H en el estado sólido a temperatura variable y simulación de los espectros. La resonancia de ^2H en el estado sólido es útil para procesos dinámicos que ocurren entre 10^4 – 10^7 Hz y resulta ventajosa comparado con otros métodos porque la forma del espectro no sólo provee la rapidez con la que ocurre un proceso, sino que también el ángulo de la rotación⁴. Las mediciones se realizaron en polvos policristalinos del rotor molecular para determinar la frecuencia de rotación del rotador de fenileno en un intervalo de temperatura de 318 – 193 K (Figura 8). La simulación de los espectros proporcionó la frecuencia de rotación de cada temperatura e indicó que la rotación ocurre con desplazamientos angulares de 180° (Figura 8). A través de la ecuación de Arrhenius obtuvieron una energía de Activación de $E_a = 5.21$ kcal/mol y un factor pre-exponencial $A = 5.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Adicionalmente, estos grupos de investigación llevaron a cabo estudios de fosforescencia en el estado sólido excitando a 370 nm y observando en el correspondiente espectro de emisión dos máximos a 498 y 543 nm. Cuando se miden los espectros de emisión a bajas temperaturas observaron que la banda de 498 nm no muestra cambios evidentes mientras que la de 543 nm se incrementa a bajas temperaturas encontrando una correlación con la rotación del grupo fenileno; a medida que la rotación del grupo fenileno se hace más rápida la emisión se atenúa.

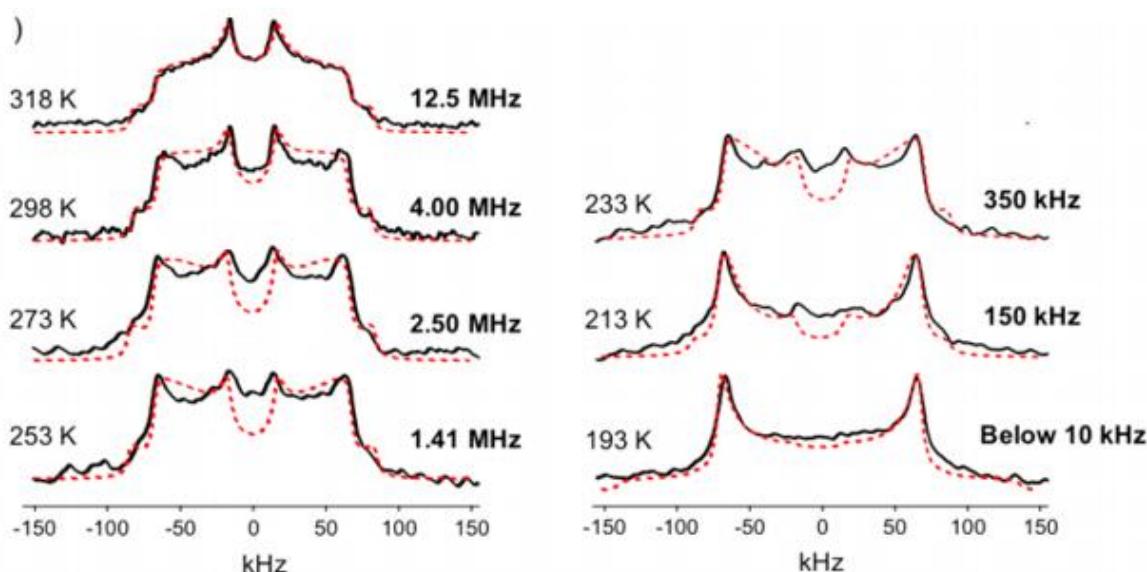


Figura 8. Espectros experimentales (línea continua negra) y simulados (línea discontinua roja) de RMN de ^2H en el estado sólido. Imagen adaptada de la referencia 18.

El grupo de investigación de Comotti y Sozzani reportaron cristales moleculares con porosidad permanente los cuales presentan dinámica interna¹⁹. La Figura 9 muestra la estructura del rotor molecular, la cual consiste en un rotador de *p*-fenileno unido a través de grupos alquino a estatores de *p*-fenilensulfonato. Este rotor molecular se cocrystalizó con dos equivalentes de *n*-bencilamina a partir de soluciones 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 y 80 °C dio lugar al cocrystal con porosidad permanente en el que el rotor molecular se encuentra como iones sulfonato y la amina como iones amonio. La estructura porosa presenta canales 1D por el intercalado de los iones bencilamonio entre los estatores de *p*-fenilensulfonato a través de interacciones Coulombicas y puentes de hidrógeno, esto a su vez deja los rotadores de *p*-fenileno expuestos al canal. El análisis de la estructura mostró que la separación entre los centroides de los rotadores de *p*-fenileno es de 5.5 Å, si se toma en cuenta que el radio benceno es de 1.7 Å, entonces debe haber suficiente espacio en el canal para la rotación del fenileno. Los autores demostraron la porosidad permanente a través de la absorción/desorción de CO₂,

presentando una absorción de este gas de $80 \text{ cm}^3/\text{g}$ a una presión relativa (p/p°) de 0.97 cuando se llenan completamente los canales, esto equivale a 2 moles de CO_2 por mol de rotor. La dinámica en el estado sólido se determinó por medio de RMN de ^2H en el estado sólido usando muestras con el rotador deuterado obteniendo una $E_a = 5.7 \text{ kcal/mol}$ y $A = 2.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Adicionalmente los autores demostraron que cuando estos cristales se exponen a CO_2 a 5.4 bar de presión se reduce considerablemente la rotación e incrementa la energía activación a $E_a = 7.0 \text{ kcal/mol}$; esto lo demostraron por medio de RMN de ^2H en el estado sólido donde se observa que el espectro pasa de una forma asociada a una rotación rápida a otra donde no hay rotación.

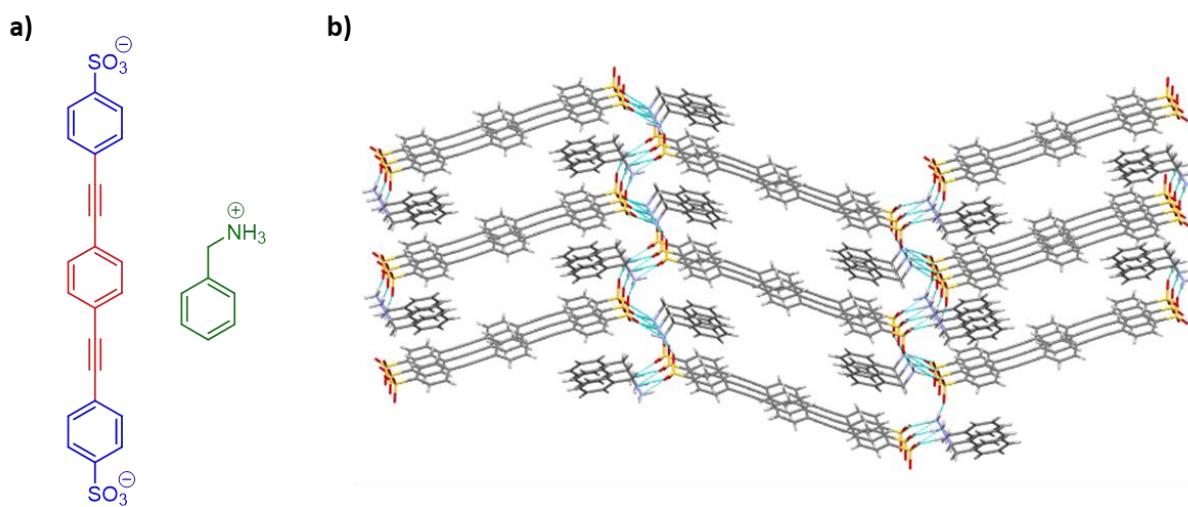
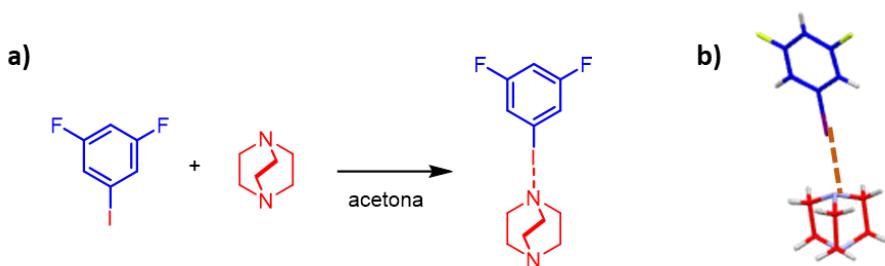


Figura 9. a) Estructura del dianión del rotor molecular del 4,4'-bis(sulfofenylethynil)benceno y bencilamonio. b) Empaquetamiento del cocrystal, en el que se observan los canales así como las interacciones de puente de hidrógeno entre el rotor molecular y el espaciador. Adaptado de la referencia 19.

El enlace de halógeno (XB) es una interacción no covalente direccional que tiene lugar entre un átomo de halógeno unido a un átomo de carbono (C-X) y un átomo electronegativo polarizado negativamente (Y). Esta interacción usualmente se denota como C-X \cdots Y en donde el fragmento que contiene el átomo de halógeno (C-X) se conoce como donador y fragmento que contiene el átomo electronegativo Y se conoce como aceptor. Las interacciones más comunes son C-I \cdots N, C-I \cdots O, C-Br \cdots N y C-Br \cdots O²⁰.

Aprovechando su direccionalidad y selectividad los grupos de investigación de Terraneo y García-Garibay en una serie de experimentos de autoensamblaje prepararon rotores supramoleculares ensamblados por enlace de halógeno usando estatores derivados de fluoro-yodobenceno y 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO) como rotador¹³. La cocrystalización la realizaron mezclando dos equivalentes de los derivados de fluoro-yodobenceno y un equivalente de DABCO en acetona,

posteriormente el disolvente se evaporó lentamente para obtener los cristales, a los que se les determinó el punto de fusión. La caracterización la llevaron a cabo por difracción de Rayos X de monocristal. La dinámica se caracterizó mediante RMN en el estado sólido con experimentos de T_1 ^1H a 300 MHz. Para el caso específico del rotor supramolecular mostrado en la Esquema 3, estos experimentos los realizaron en el intervalo de temperatura de 295 K– 141 K, obteniéndose una barrera rotacional de $E_a = 3.6$ kcal/mol y $A = 2.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Es importante notar que las energías de activación del DABCO en los cocrystales es menor que en cristales puros. Los autores argumentan que esto probablemente sea debido a que los rotadores están aislados entre ellos por los estatores.



Esquema 3. a) Formación del rotor supramolecular formado por enlace de halógeno entre el 1,3-difluoro-5-yodobenceno y DABCO. b) Enlace de halógeno en el rotor supramolecular formado por 1,3-difluoro-5-yodobenceno y DABCO. Adaptado de la referencia 13.

La Figura 10 muestra el rotor molecular 1,4-bis(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)etinil)benceno del tipo carbazol-[pi]-carbazol, el cual fue desarrollado por el grupo de Rodríguez Molina para investigar su dinámica y fotoluminiscencia en el estado sólido^{21,22}. Este rotor molecular fue obtenido a partir del acoplamiento de Sonogashira del N-(4-etinilfenil)carbazol y 1,4 diyodobenceno bajo atmósfera de nitrógeno, obteniendo un 57% de rendimiento. Este rotor molecular cristaliza como un solvato de benceno cuando se cristaliza a través de la evaporación lenta de soluciones de benceno. Este solvato pierde las moléculas de benceno para dar lugar a un cristal libre de solvente, el cual también se obtiene a partir de la evaporación lenta de soluciones de THF y diclorometano. Ambos cristales los analizaron por medio de difracción de rayos X de monocristal. La estructura del solvato de benceno, como podría esperarse para un cristal formado por moléculas aromáticas, está dominada por interacciones C-H...π entre las mismas moléculas del rotor y con las moléculas de benceno²¹. Por otro lado, la estructura del cristal libre de solvente, al igual que el solvato de benceno, la cristalización está dirigida por interacciones C-H...π entre las moléculas del rotor²². La dinámica del rotor molecular en ambos cristales la investigaron mediante RMN de ^2H en el estado sólido. El rotor molecular en el solvato de benceno resultó ser estático, en tanto que en el cristal libre de solvente la RMN de ^2H en el intervalo de 150 K a 435 K mostró que el rotador de fenileno rota con desplazamientos angulares de 180°. La simulación de los espectros mostró que a temperatura ambiente la frecuencia de rotación es de 6 MHz²¹. Usando la ecuación de Arrhenius se

determinó que la energía de activación es de $E_a = 8.5$ kcal/mol y $A = 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Adicionalmente se determinó que los cristales libres de solvente poseen porosidad transitoria, siendo capaces de absorber $201.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ de CO_2 a 196 K y 1 atm de presión²².

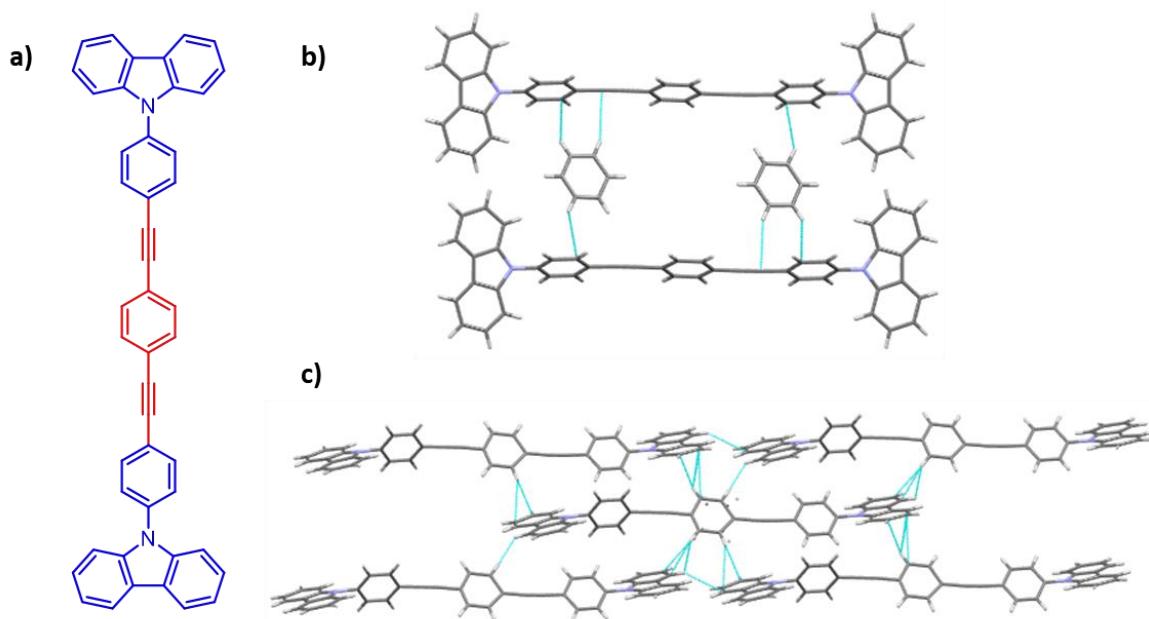


Figura 10. a) Estructura del rotor molecular 1,4-bis(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)etinil)benzeno. Empaquetamiento a) del solvato de benceno y b) libre de disolvente. Adaptado de las referencias 21 y 22.

La interacción de transferencia de carga tiene lugar entre donadores y aceptores de transferencia de carga⁷⁻¹⁰. Esta interacción puede dirigir la cristalización de las moléculas que interactúan para formar cocrystalos de transferencia de carga, los cuales son de gran importancia en materiales moleculares porque presentan propiedades tales como superconductividad a altas temperaturas, conductividad a temperatura ambiente, transporte ambipolar, fotoconductividad, propiedades ferroeléctricas y magnéticas, por mencionar algunas⁹⁻¹¹. Sus propiedades dependen de las propiedades de las moléculas de donador y aceptor, de la forma en que interactúan y de la estructura del cristal, por lo tanto, las propiedades resultantes del cristal no son la suma de las propiedades de los donadores y aceptores, sino que aparecen nuevas propiedades. Por ejemplo, los grupos de Wang y Pei reportaron un cocrystal de transferencia de carga fotoconductor el cual está formado por 1,3,6,8-pirentetrasulfonato (PyTs) como donador y 1,1'-butil-4,4'-bipiridinio (BuV), como aceptor en una proporción molar 1:2²³ (Figura 11a). La cocrystalización la llevaron a cabo a partir de la evaporación lenta de una solución de la sal tetrasódica del PyTs y el dibromuro del BuV en una mezcla de DMF-agua. La estructura del cocrystal muestra columnas en las que el donador PyTs y aceptor BuV se apilan de forma alternada y el excedente de BuV

se acomoda alrededor de la columna (Figura 11b). La interacción de transferencia de carga fue demostrada por medio de experimentos de fluorescencia en agua, en los que se observa el abatimiento de la fluorescencia del PyTs a medida que se incrementa la concentración del BuV, esto debido a que la interacción induce la formación de agregados PyTs-BuV que no presentan fluorescencia. Adicionalmente en el espectro de UV-vis de soluciones concentradas (0.1 M) la interacción de transferencia de carga se observa como un desplazamiento batocrómico comparado con la del PyTs. Visualmente se observa que soluciones de PyTs y BuV en una proporción molar 1:1 presenta una coloración amarillo intensa que contrasta con soluciones incoloras de ambos componentes. Adicionalmente, una película de estos cocrystalos conduce la electricidad cuando es iluminada con luz de intensidad 100 mW/mm².

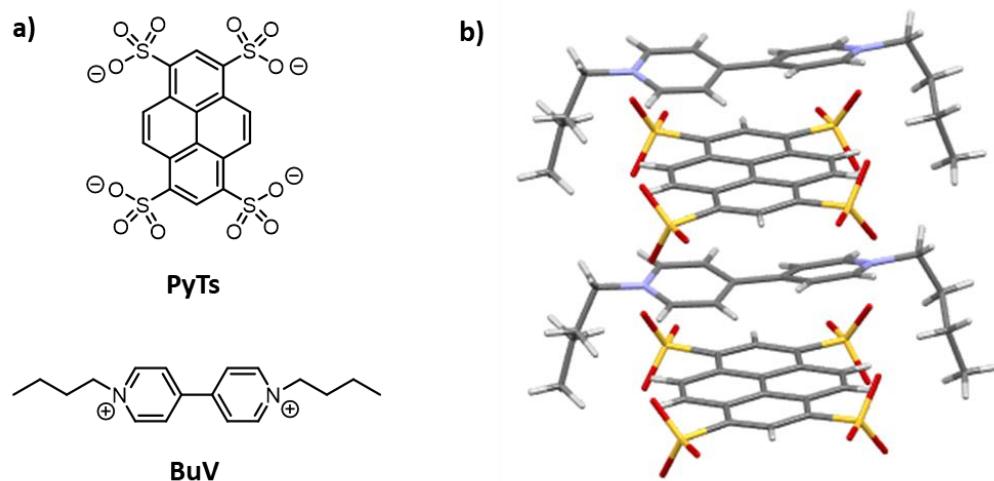


Figura 11. a) Estructuras del 1,3,6,8-pirentetrasulfonato (PyTs) y 1,1'-butil-4,4'-bipiridinio (BuV). b) Apilamiento del PyTs y BuV en el cocrystal. Adaptado de la referencia 23.

Como ya se mencionó anteriormente, la interacción donador-aceptor en complejos de transferencia de carga es capaz de dirigir la cristalización⁹⁻¹¹; sin embargo, hasta ahora únicamente el grupo de Harada e Inabe ha reportado la preparación de dos complejos de transferencia de carga formados por anhídrido tetrabromoftálico (ATB) como acceptor y los donadores coroneno y perileno²⁴ (Figura 12a-b). Las propiedades dieléctricas de moléculas polares en forma de líquidos tienden a ser mejores que cuando forman sólidos, lo cual se puede verificar por la magnitud de la constante dieléctrica, la cual es más grande en líquidos que en sólidos. La razón es que la reorientación libre de las moléculas polares en líquidos permite su fácil alineación con campos eléctricos fluctuantes, lo cual no es posible en sólidos

moleculares. Por esta razón, estos grupos de investigación propusieron la formación de cocrístales donde sea posible la reorientación del ATB y por lo tanto obtener materiales con propiedades dieléctricas superiores a cristales puros de ATB. El ATB es una molécula polar con un momento eléctrico dipolar de $\mu = 4.5$ D (calculado al nivel de cálculo MP2/6-31+G*). Las cocrystalizaciones las llevaron a cabo por medio de la evaporación lenta de soluciones del ATB y coroneno o perileno en benceno en proporciones molares 1:1. La difracción de rayos X de monocrystal de los cocrístales ATB-coroneno y ATB-perileno muestra que la interacción de transferencia de carga dirige la cristalización, y que la estructura del cristal está formada por columnas donde moléculas del ATB y coroneno o perileno se apilan de manera alternada (Figura 12c). La velocidad con la que se reorienta el dipolo eléctrico de una molécula polar se puede investigar por medio de espectroscopía dieléctrica en la que se miden los componentes real (ϵ') e imaginario (ϵ'') de la constante dieléctrica (ϵ) como una función de la frecuencia de la corriente alterna. Por medio de estos experimentos encontraron que el ATB en cristales puros es estático, en tanto que la rotación en el plano del ATB la energía de activación es $E_a = 11.5$ kcal/mol para el complejo ATB-coroneno y $E_a = 13.4$ kcal/mol para el complejo ATB-perileno.

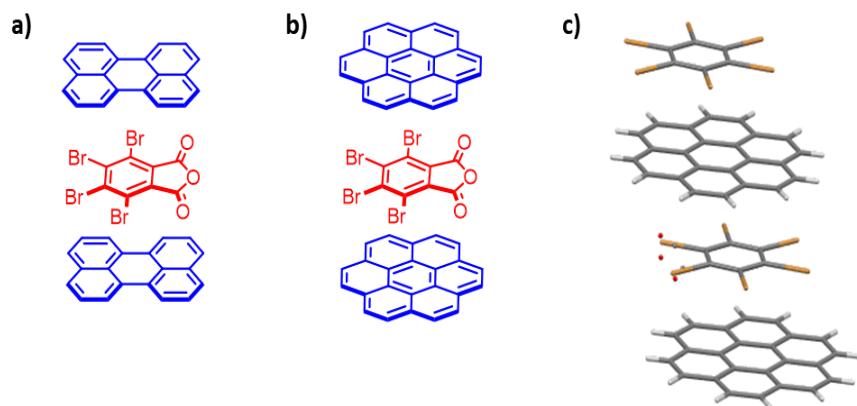


Figura 12. a) y b) representación de los cocrístales ATB-perileno y ATB-coroneno. c) Apilamiento del ATB y coroneno en el cocrystal ATB-coroneno, en la que se observa el ATB desordenado en dos posiciones relacionadas por un ángulo de 180°. Adaptado de la referencia 24.

3. JUSTIFICACIÓN

Recientemente los cristales anfidinámicos han atraído la atención de los investigadores debido a que la rotación interna tiene el potencial de modificar y controlar las propiedades dieléctricas, magnéticas y ópticas del cristal⁹⁻¹¹. La forma más rápida de acceder a este tipo de materiales es haciendo uso de rotores moleculares¹⁻³, ya que es relativamente fácil la selección del tipo y propiedades de los componentes del rotor molecular produciendo cristales con las propiedades deseadas. En este sentido, los rotores moleculares se han funcionalizado con grupos que pueden dirigir la cristalización, modifican la estructura del cristal y por lo tanto la rotación interna. Las interacciones más comunes en cristales anfidinámicos son puente de hidrógeno¹², enlaces de halógeno^{13,14}, interacciones C-H \cdots π ¹⁵ e interacciones Coulombicas¹⁶. Por otro lado, es conocido que las interacciones de transferencia de carga inducen la cristalización y producen materiales cristalinos con propiedades tales como fotoconductividad, propiedades ferroeléctricas, magnéticas y transporte ambipolar⁹⁻¹¹. Sin embargo, hasta la fecha los ejemplos de cristales anfidinámicos formados por interacciones de transferencia de carga son muy pocos.

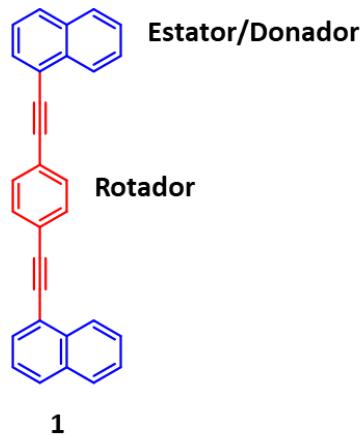


Figura 13. Estructura del rotor molecular donde se indica el rotador de fenileno y el estator/donador de 1-naftilo.

Por lo tanto, el desarrollo de cristales anfidinámicos formados por interacciones de transferencia de carga abriría la posibilidad de desarrollar cristales que presenten rotación interna y las propiedades características de los cristales de transferencia de carga. Teniendo esto en consideración, en esta tesis se describe la síntesis del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**), cuya estructura está formada por un rotador de fenileno unido al estator 1-naftilo que también es un aceptor de transferencia de carga, por lo tanto puede interactuar con aceptores de transferencia de carga y potencialmente formar

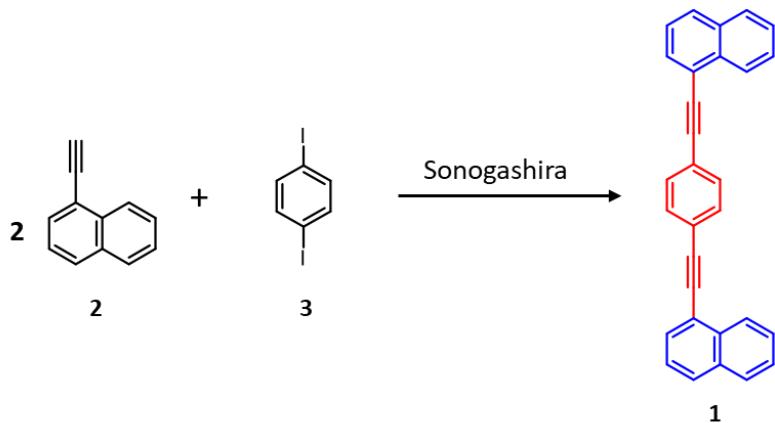
cristales anfidiinámicos (Figura 13). Adicionalmente, debido a la conjugación π -extendida de este rotor molecular se espera que posea un *band gap* óptico cercano al de semiconductores orgánicos.

4. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología sintética que permita obtener de manera eficiente el rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) empleando reacciones de acoplamientos de Sonogashira, para investigar sus propiedades ópticas y en el futuro explorar la formación de cristales anfidiánamicos formados por la interacción del estator de 1-naftilo con aceptores de transferencia de carga.

4.1 Objetivos específicos

- Explorar la síntesis del 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) a través del acoplamiento de Sonogashira del 1-etinilnaftaleno (**2**) y el 1,4-diyodobenceno (**3**).



Esquema 4. Síntesis del rotor molecular **1** a partir del acoplamiento de Sonogashira del 1-etinilnaftaleno (**2**) y el 1,4-diyodobenceno (**3**).

- Llevar a cabo la caracterización por medio de RMN de ^1H , ^{13}C e IR del rotor molecular **1** y de los correspondientes intermediarios de reacción.
- Investigar las propiedades ópticas del rotor molecular **1**.
- Llevar a cabo la caracterización del rotor molecular **1** a través de difracción de rayos de X de monocristal.
- Llevar a cabo la caracterización de las propiedades ópticas del rotor molecular **1**.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

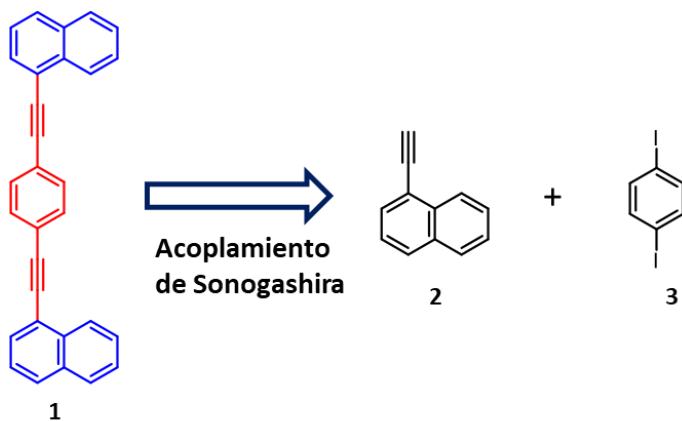
En el estado sólido los movimientos moleculares están restringidos a vibraciones de átomos o grupos de átomos, pero no es común observar movimientos de largo alcance, por ejemplo, rotación o traslación; sin embargo, diversos grupos de investigación han demostrado que es posible obtener sólidos cristalinos que presenten rotación controlada de algunos de sus elementos, incluso han logrado preparar cristales donde la rotación interna es más rápida que en el estado gaseoso¹⁻³. Lo interesante de estos materiales es que el control sobre la rotación interna del cristal puede modificar e incluso controlar las propiedades del cristal, tales como la fotoluminiscencia, absorción de luz, propiedades magnéticas y conductividad^{2,18}. La cristalización de rotores moleculares es la aproximación más común para acceder a estos materiales debido a que a través de la síntesis orgánica es fácil modificar la estructura y por lo tanto la selección de sus componentes permite obtener cristales con la estructura y propiedades deseadas. Por ejemplo, se pueden desarrollar rotores moleculares con diferentes rotadores o estatores; es relativamente fácil introducir grupos con diferentes potenciales redox, grupos fluoróforos o grupos que induzcan la cristalización.

La cristalización de los rotores moleculares está dirigida por interacciones intermoleculares. Como ya se mencionó en la introducción y antecedentes hasta la fecha se han reportado cristales anfidinámicos que presentan puentes de hidrógeno¹², enlaces de halógeno^{13,14} e interacciones Coulómbicas¹⁶. Por otro lado, en el campo de los materiales moleculares las interacciones de transferencia de carga son ampliamente utilizadas para preparar cocristales con propiedades fluorescentes, ferroeléctricas, magnéticas o fotoconductoras⁹⁻¹¹. A pesar de su comprobada eficacia dirigiendo la cristalización, en el campo de los cristales anfidinámicos únicamente los grupos de Harada e Inabe han reportado los cocristales de transferencia carga ATB-perileno y ATB-coroneno, donde la rotación en el plano del ATB produce materiales con mejores propiedades dieléctricas que cristales de ATB puro²⁴.

Por otro lado, hasta la fecha no se han reportado cristales anfidinámicos ensamblados por interacciones de transferencia de carga donde la rotación ocurra en un eje longitudinal como en la gran mayoría de los rotores moleculares, por esta razón en este trabajo de tesis se propone la síntesis del rotor molecular **1** el cual está formado por un grupo fenileno como rotador y un grupo 1-naftilo como estator los cuales se unen a través de grupos alquino. En este rotor molecular el estator también es un aceptor de transferencia de carga el cual puede interactuar con grupos aceptores y potencialmente producir cocristales donde el aceptor se intercale entre los estatores del rotor molecular, esto a su vez generaría el espacio necesario para la rotación del rotador (Figura 7).

5.1 Síntesis del rotor molecular 1

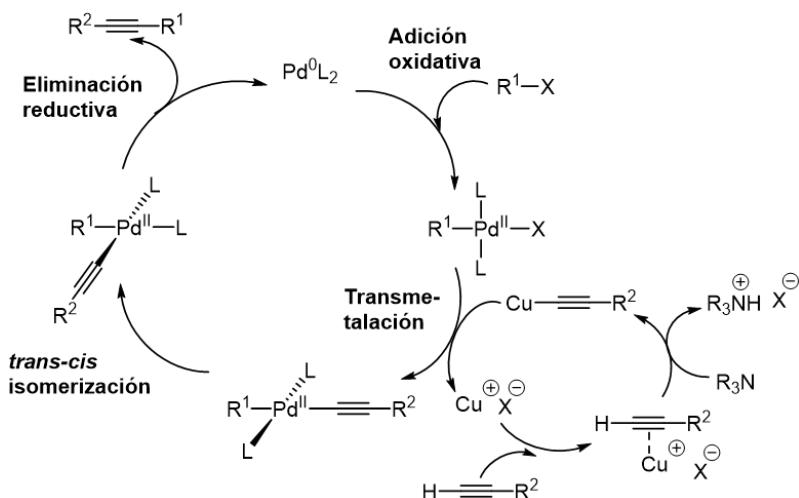
Para la síntesis del rotor molecular **1** se consideró un acoplamiento de Sonogashira entre el 1-etinilnaftaleno (**2**) y el 1,4-diyodobenceno (**3**) en la última etapa de la síntesis. El 1-etinilnaftaleno (**2**) se puede preparar fácilmente a partir del 1-bromonaftaleno, en tanto que el 1,4-diyodobenceno (**3**) se prepara a partir del benceno (Esquema 5).



Esquema 5. Esquema retrosintético para la obtención del rotor molecular **1**.

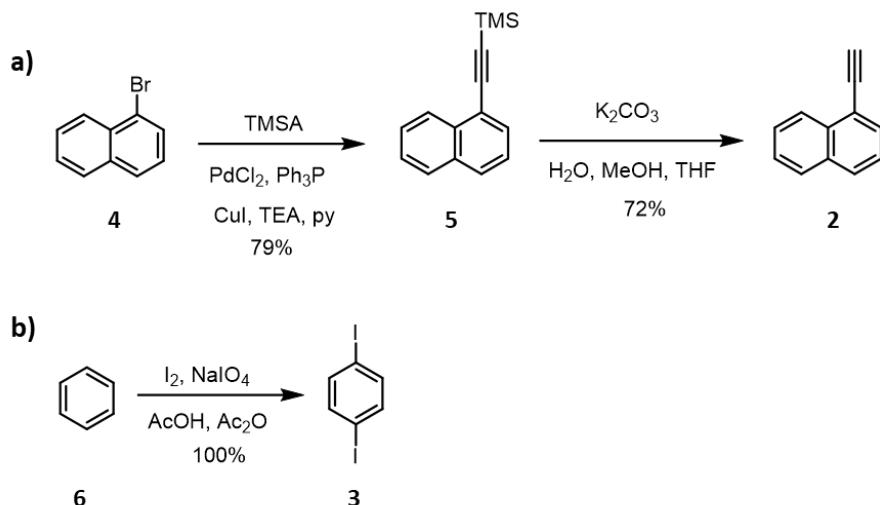
La ruta de síntesis planteada involucra dos acoplamientos de Sonogashira para la obtención del 1-etinilnaftaleno (**2**) y el rotor molecular **1**, por tal razón a continuación se proporciona una descripción breve de esta reacción. El acoplamiento de Sonogashira es una reacción ampliamente utilizada para acoplar halogenuros de arilo o vinilo a alquinos terminales para obtener alquinos conjugados con alquenos o arenos²⁵. La reacción se lleva a cabo utilizando dos catalizadores, específicamente Pd^0 y $Cu(I)$, además de una amina. La reacción procede rápidamente cuando el halogenuro es yodo y más lentamente con bromo y cloro. El mecanismo de reacción propuesto involucra un ciclo catalítico en donde por un lado el alquino terminal se metala en presencia de CuI para formar un acetiluro de cobre (**I**). Por otro lado, el complejo Pd^0L_2 lleva a cabo la reacción de adición oxidativa con el halogenuro de arilo o vinilo produciendo un complejo tetracoordinado de $Pd(II)$, el cual posteriormente a través de una reacción de transmetalación intercambia el halogenuro por el alquino del acetiluro de cobre (**I**) dando lugar a otro complejo tetracoordinado de $Pd(II)$ donde los ligantes acetiluro y arilo/vinilo se encuentran *trans*. Enseguida este complejo isomeriza a *cis* dejando a los ligantes acetiluro y arilo/vinilos cercanos en el

espacio para que ocurra la eliminación reductiva, la cual da lugar al producto y regenera el catalizador Pd^0L_2 (Esquema 6).



Esquema 6. Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento de Sonogashira.

La síntesis del rotor molecular **1** comenzó con la obtención del 1-etinilnaftaleno (**2**), el cual se obtuvo en una secuencia de dos pasos a partir del 1-bromonaftaleno (**4**) (Esquema 7). La síntesis del 1-etinilnaftaleno (**2**) empezó con la preparación del 1-trimetilsililetinilnaftaleno (**5**), para tal propósito se llevó a cabo el acoplamiento de Sonogashira del 1-bromonaftaleno (**4**) y trimetilsililacetileno (TMSA), usando como catalizadores $PdCl_2$ y CuI , en presencia de trifenilfosfina y una mezcla de trietilamina (TEA) y piridina (py). Después de su purificación por cromatografía en columna, el 1-trimetilsililetinilnaftaleno (**5**) se obtuvo como un líquido viscoso color café en un rendimiento del 79%. Su estructura se confirmó a través de RMN de 1H y ^{13}C . El espectro de RMN de 1H muestra una señal simple a campo alto en 0.35 ppm que integra para nueve protones, la cual se asignó al grupo trimetilsililo (TMS) y confirma la sustitución del átomo de bromo por este grupo en la sustancia de partida (Figura S7). Adicionalmente en la región de los protones de aromáticos se observan las siete señales del núcleo de naftaleno. Por otro lado, en el espectro de RMN de ^{13}C se observa una señal en 0.3 ppm la cual fue asignada a los tres metilos químicamente equivalentes del TMS, en tanto que las señales en 103.2 y 99.6 ppm se asignaron a los dos carbonos del alquino. Adicionalmente, en la región de las señales aromáticas se observan las diez señales del grupo 1-naftilo (Figura S8).



Esquema 7. a) Síntesis del 1-etinilnaftaleno (**2**) y b) del 1,4-diyodobenceno (**3**).

Una vez obtenido el 1-trimetilsililetilnaftaleno (**5**) se procedió a llevar a cabo la desprotección del alquino. Para este propósito es muy común el uso de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) el cual es efectivo removiendo incluso grupos protectores voluminosos; sin embargo, es relativamente caro. Afortunadamente, el TMS es un grupo relativamente lábil y existen metodologías que reportan el uso de carbonato de potasio en metanol y es más barata. Teniendo esto en cuenta, el 1-trimetilsililetilnaftaleno (**5**) disuelto en THF, MeOH y agua se trató con K_2CO_3 a temperatura ambiente y después de cuatro horas de reacción se observó la transformación completa de la sustancia de partida. El producto se obtuvo como un sólido blanco en un 72% de rendimiento. La caracterización estructural del compuesto **2** se llevó a cabo por medio de RMN de 1H y ^{13}C . En el espectro de RMN de 1H se observa una señal simple en 3.55 ppm que integra para un protón y que fue asignada al protón del alquino terminal. Al igual que su precursor, el 1-trimetilsililetilnaftaleno (**5**), en la región de protones de compuestos aromáticos se observan siete protones, los cuales confirman la estructura del producto (Figura 14). Adicionalmente en el espectro de RMN de ^{13}C se observan claramente las señales de los carbonos del alquino en 82.1 y 81.9 ppm, siendo la primera más intensa lo cual indica que es el carbono que tiene unido el protón, esto se deduce del hecho que los protones inducen la relajación más rápida de los núcleos de carbono. Por otro lado, en la región de los carbonos de compuestos aromáticos se observan diez señales que pertenecen al naftaleno (Figura 15).

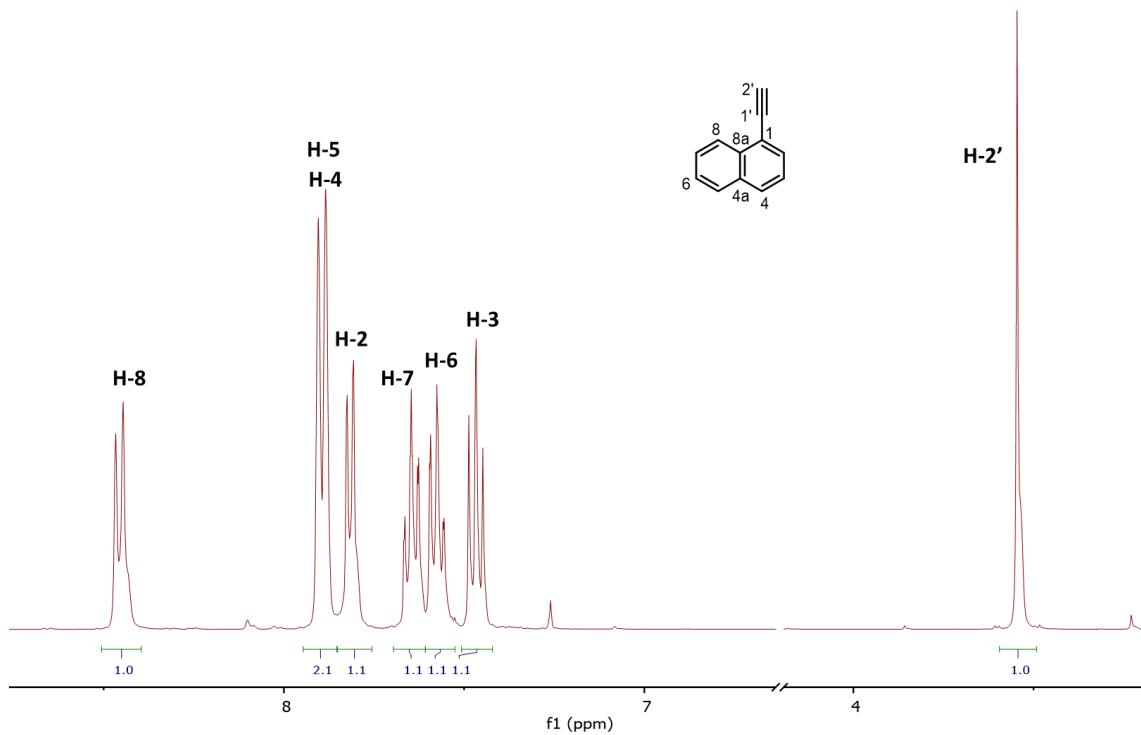


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H del 1-etinilnaftaleno (**2**) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

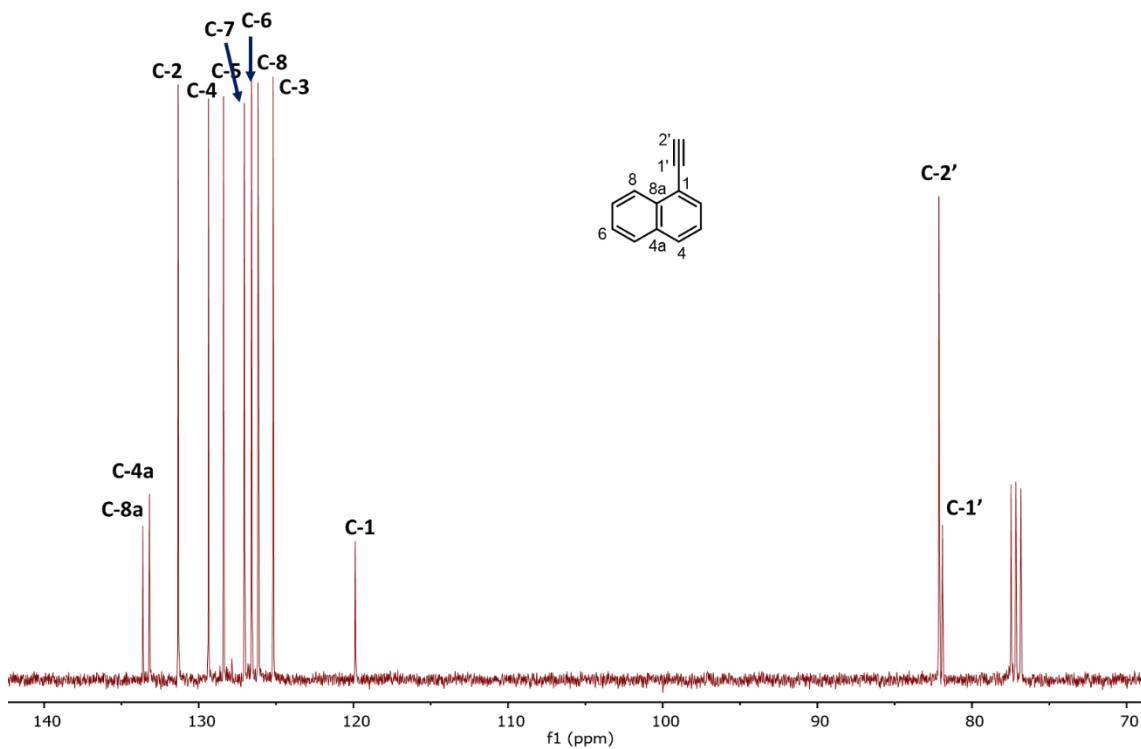
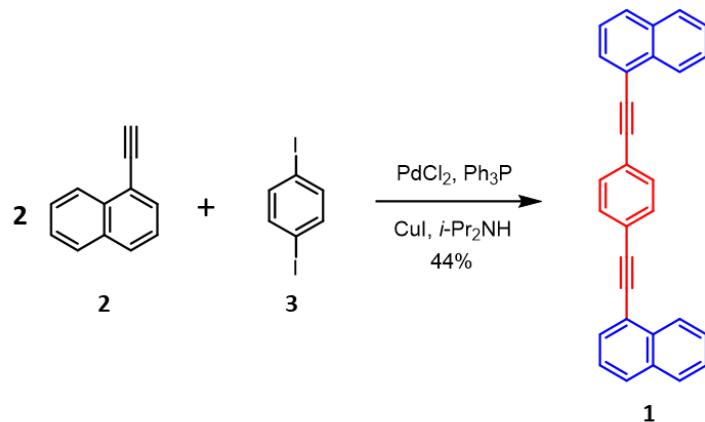


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-etinilnaftaleno (**2**) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.

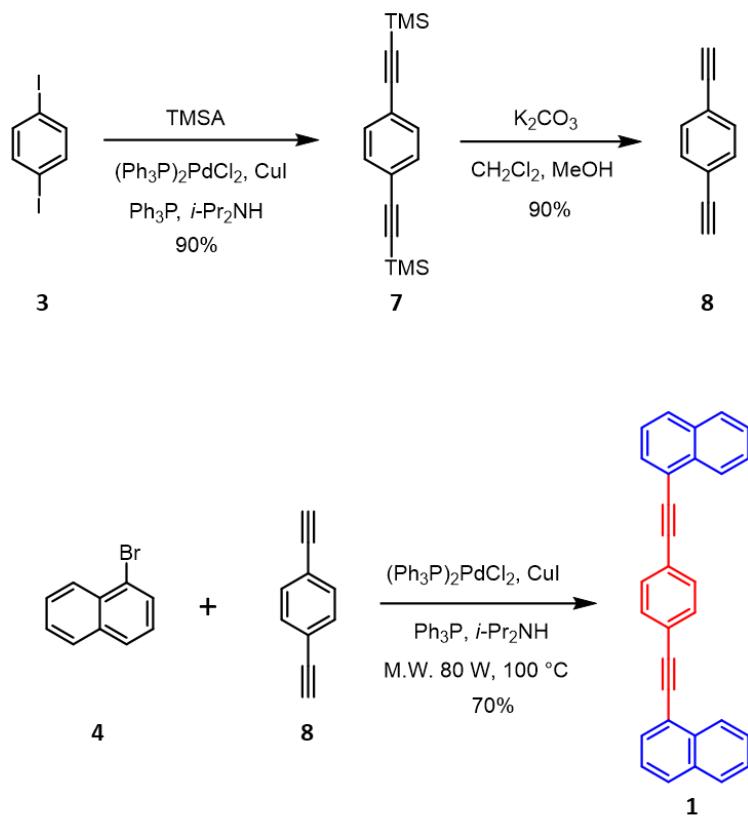
Con el 1-etinilnaftaleno (**2**) disponible lo que faltaba a este punto era unir el rotador de fenileno a dos de estas unidades, como ya se mencionó en el plan de síntesis, para llevar a cabo esta transformación se planteó una reacción de acoplamiento de Sonogashira, por lo tanto, se necesita un halogenuro de arilo. En este sentido, si se considera que los yoduros de arilo son los mejores sustratos en esta reacción, se propuso el 1,4-diyodobenceno (**3**), el cual se puede preparar a partir de reactivos fácilmente accesibles. El 1,4-diyodobenceno (**3**) se obtuvo a partir del tratamiento del benceno con una mezcla de yodo molecular y peryodato de sodio en ácido acético y anhídrido acético a temperatura ambiente (Esquema 7). Después de recristalizar de etanol se obtuvo el 1,4-diyodobenceno (**3**) como un sólido blanco en un rendimiento del 100%. La estructura del 1,4-diyodobenceno (**3**) se confirmó a través de RMN de ^1H y ^{13}C . El espectro de ^1H únicamente muestra una señal simple a 7.41 ppm la cual corresponde a los cuatro protones aromáticos químicamente equivalentes (Figura S1). En el espectro RMN de ^{13}C se observan dos señales, una a 139.5 ppm correspondiente al carbono protonado y en 93.5 ppm se observa la señal correspondiente al carbono unido al átomo de yodo, la cual aparece desplazada a campo alto con respecto a carbonos de compuestos aromáticos, debido al efecto del átomo pesado del yodo (Figura S2).



Esquema 8. Síntesis del rotor molecular **1** a través del acoplamiento de Sonogashira del 1-etinilnaftaleno (**2**) y el 1,4-diyodobenceno (**3**).

Una vez que se obtuvieron el 1-etinilnaftaleno (**2**) y el 1,4-diyodobenceno (**3**) se procedió a completar la síntesis del rotor molecular **1** uniendo estos fragmentos a través del acoplamiento de Sonogashira (Esquema 8). La reacción se llevó a cabo refluxando durante dos horas el 1-etinilnaftaleno (**2**) y el 1,4-diyodobenceno (**3**) en diisopropilamina, empleando como catalizadores PdCl_2 y CuI , además de trifenilfosfina como ligante. Después de purificar por cromatografía en columna el rotor molecular **1** se obtuvo como un sólido blanco en un rendimiento del 44%.

Dado que el rendimiento de la reacción fue bajo se buscó incrementarlo y se decidió hacerlo preparando el rotor molecular **1** a través del acoplamiento de Sonogashira del 1,4-dietinilbenceno (**8**) y 1-bromonaftaleno (**4**) (Esquema 9). Para tal propósito, el 1,4-dietinilbenceno (**8**) se preparó en dos pasos partiendo del 1,4-diyodobenceno. La preparación de este compuesto empezó con la obtención del 1,4-bis(trimetilsilil)etinilbenceno (**7**), el cual se preparó a través del acoplamiento de Sonogashira del 1,4-diyodobenceno (**3**) y TMSA usando como catalizadores $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ y CuI . Después de refluir la mezcla de reacción en diisopropilamina por 12 h se obtuvo el producto deseado como un sólido incoloro en un rendimiento del 90%. La caracterización estructural de este compuesto se llevó a cabo por RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN de ^1H se observan únicamente dos señales simples, una en 7.39 ppm que integra para cuatro protones y que se asignó a los protones del anillo de fenileno, otra señal que integra para dieciocho protones en 0.25 ppm se asignó a los metilos de los grupos TMS (Figura S3). El espectro de RMN de ^{13}C muestra dos señales en la región de los carbonos de aromáticos en 131.9 y 123.3 ppm, adicionalmente las señales en 104.7 y 96.4 ppm confirmaron la presencia del alquino y finalmente en 0.1 ppm aparece la señal de los metilos de los grupos TMS (Figura S4).



Esquema 9. Ruta de síntesis del rotor molecular **1** a partir del acoplamiento de Sonogashira del 1,4-dietinilbenceno (**8**) y 1-bromonaftaleno (**4**).

Con el 1,4-bis((trimetilsilil)etinil)benceno (**7**) disponible se continuó con la remoción de los grupos protectores de los alquinos, para tal propósito, una solución del sustrato en una mezcla de CH_2Cl_2 y MeOH se trató con K_2CO_3 y agitó a temperatura ambiente durante 3h. Después de la purificación por cromatografía en columna se obtuvo el 1,4-dietinilbenceno (**8**) como un sólido cristalino en un rendimiento del 90%. La caracterización de este producto se realizó por RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de ^1H se observa claramente la señal del alquino terminal en 3.17 ppm como una señal simple, en tanto que los protones del anillo de fenileno se observan en 7.44 ppm como un singulete (Figura 16). En el espectro de RMN de ^{13}C se pueden observar las dos señales del fenileno en 132.2 y 122.7 ppm, en tanto que las señales de los grupos alquino aparecen en 83.2 y 79.2 ppm, siendo esta última más intensa que la primera, lo cual es indicativo de un carbono enlazado a hidrógeno (Figura 17).

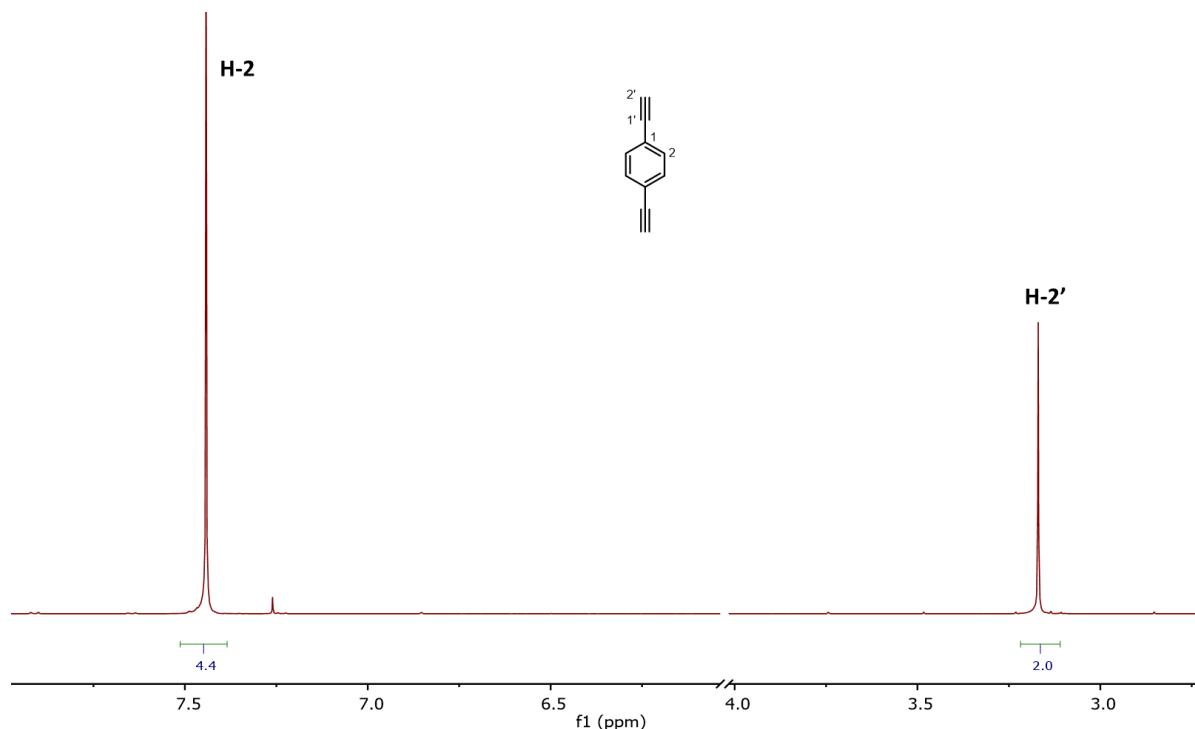


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H del 1,4-dietinilbenceno (**8**) obtenido en CDCl_3 a 400 MHz.

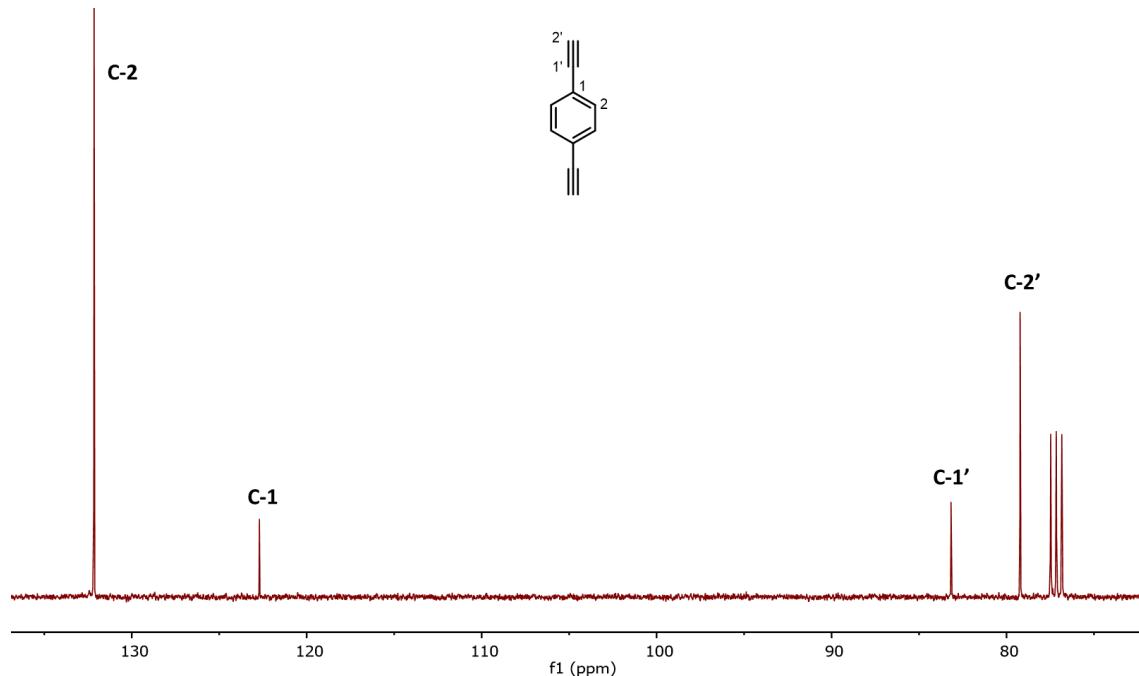


Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C del 1,4-dietinilbenceno (**8**) obtenido en CDCl_3 a 101 MHz.

Una vez se completó la síntesis del 1,4-dietinilbenceno (**8**) se procedió a llevar a cabo la síntesis del rotor molecular **1**. Como se mencionó anteriormente, la reacción de acoplamiento de Sonogashira del 1- etinilnaftaleno (**2**) y el 1,4-diyodobenceno (**3**) procedió con un rendimiento bajo, por esta razón se propuso su síntesis empleando el 1,4-dietinilbenceno (**8**) y 1-bromonaftaleno (**4**) como sustratos de la reacción de Sonogashira. Dado que el acoplamiento del componente eléctrico de la radiación de microondas con el momento eléctrico dipolar de moléculas polares produce la rotación de éstas y por lo tanto la transferencia de energía se transduce en el calentamiento de la muestra²⁶. Este calentamiento permite alcanzar las temperaturas deseadas casi de forma instantánea, a diferencia del calentamiento convencional que puede llevar mucho tiempo. En este sentido, es conocido que muchas reacciones bajo irradiación de microondas pueden proceder con mejores rendimientos que bajo condiciones de calentamiento convencional, por esta razón se decidió llevar a cabo esta reacción usando esta forma de calentamiento.

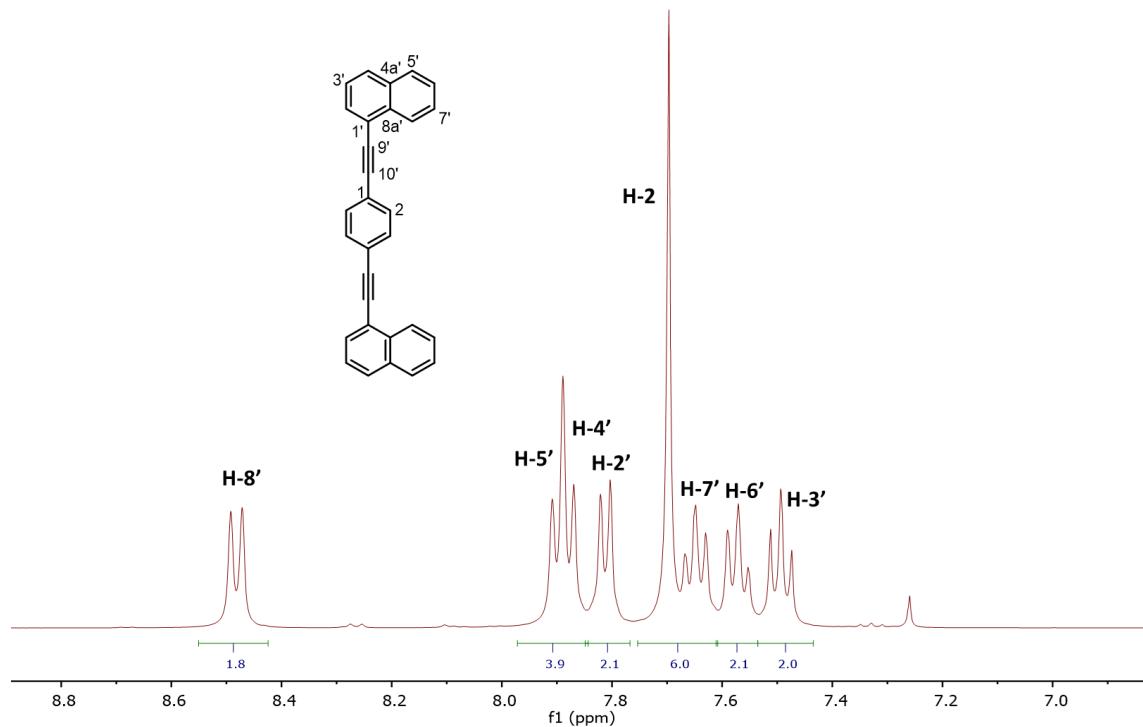


Figura 18. Espectro de RMN de ¹H del rotor molecular **1** obtenido en CDCl₃ a 400 MHz.

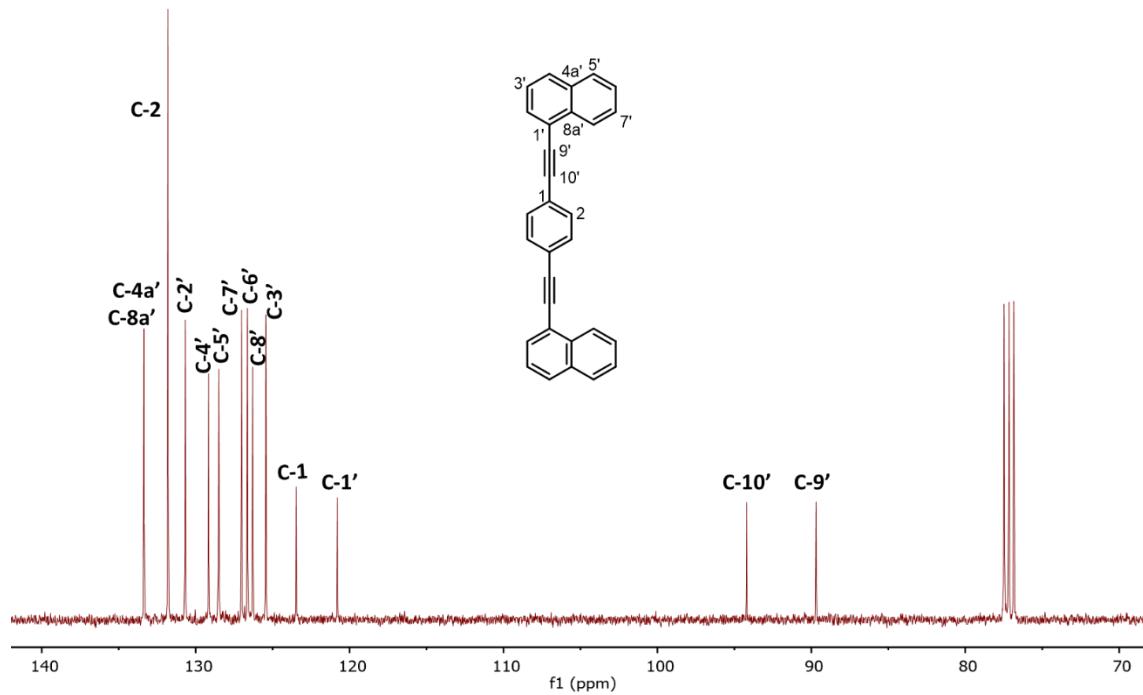


Figura 19. Espectro de RMN de ¹³C del rotor molecular **1** obtenido en CDCl₃ a 101 MHz.

La reacción de acoplamiento se llevó a cabo calentando por una hora en el reactor de microondas a 80 W y 100 °C una mezcla de 1,4-dietinilbenceno (**8**) y 1-bromonaftaleno (**4**), trifenilfosfina, los catalizadores $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ y CuI y diisopropilamina. Después de la purificación por cromatografía en columna se obtuvo el rotor molecular **1** en un rendimiento del 70%, el cual es considerablemente superior a la metodología anterior. La caracterización estructural del rotor molecular **1** se llevó a cabo por RMN de ^1H y ^{13}C y la asignación de las señales se hizo con ayuda de experimentos en dos dimensiones. En el espectro de RMN de ^1H se observa la señal característica del anillo de fenileno en 7.70 ppm como un singulete que integra para cuatro protones, también se observan cuatro dobletes y tres tripletes correspondientes a los protones del 1-naftilo y su asignación se hizo con ayuda del experimento COSY (Correlated Spectroscopy), el cual es un experimento bidimensional de correlación homonuclear que permite identificar los protones que se acoplan de manera geminal y vecinal. La señal doble que se observa a frecuencias más altas, en 8.48 ppm, fue asignada al protón H-8', enseguida se observan los protones H-5', H-4' y H-2' como señales dobles en 7.90, 7.88 y 7.81 ppm, respectivamente. Los protones H-7', H-6' y H-3' aparecen como señales triples en 7.65, 7.57 y 7.49 ppm, respectivamente (Figura 18 y Figura 20). En el espectro de RMN de ^{13}C se observa claramente la señal de los carbonos protonados de fenileno en 131.8 ppm, y el carbono cuaternario de éste en 123.5 ppm. Los dos carbonos de los alquinos se observan en 94.2 y 89.7 ppm y el resto de las señales corresponde a los carbonos del estator 1-naftilo (Figura 19). La asignación del espectro de RMN de ^{13}C se hizo con ayuda de experimentos bidimensionales, los carbonos protonados se asignaron con ayuda del experimento HSQC (Heteronuclear Single-Quantum Correlation Spectroscopy) y los carbonos cuaternarios con ayuda del experimento HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation Spectroscopy) (Figuras 21 y 22).

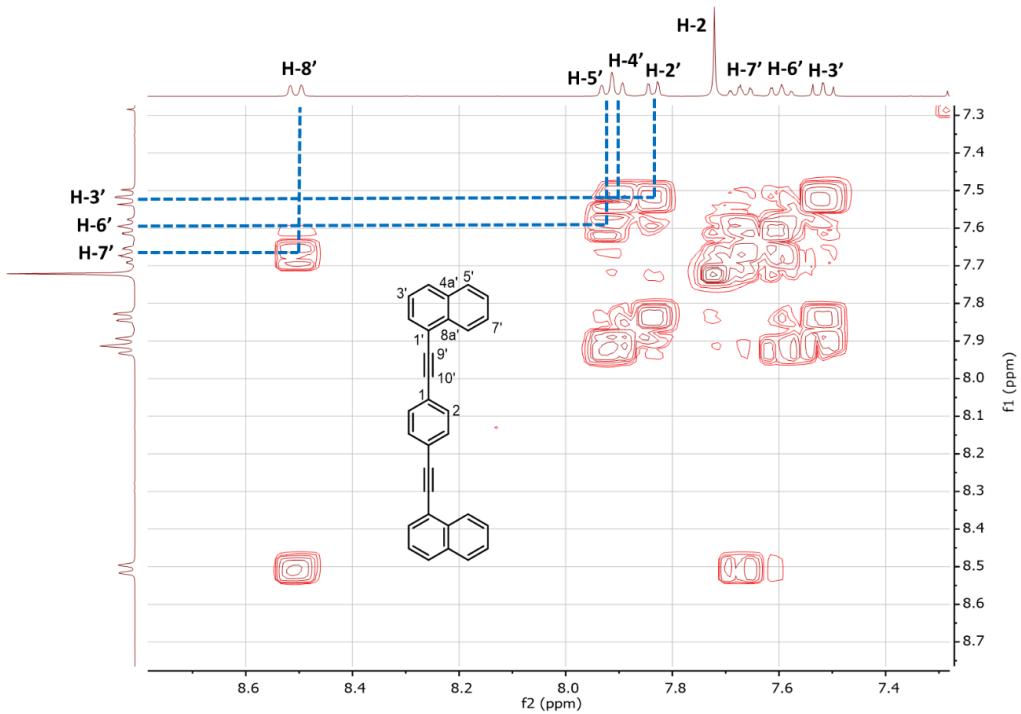


Figura 20. Experimento COSY del rotor molecular 1.

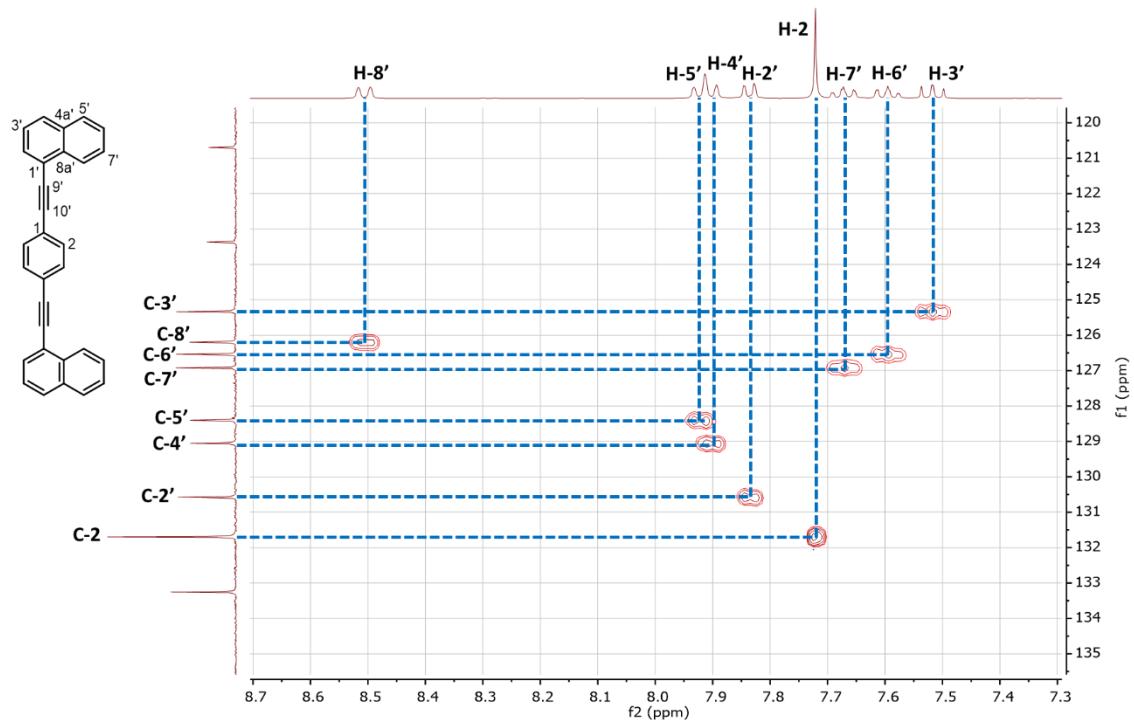


Figura 21. Experimento HSQC del rotor molecular 1.

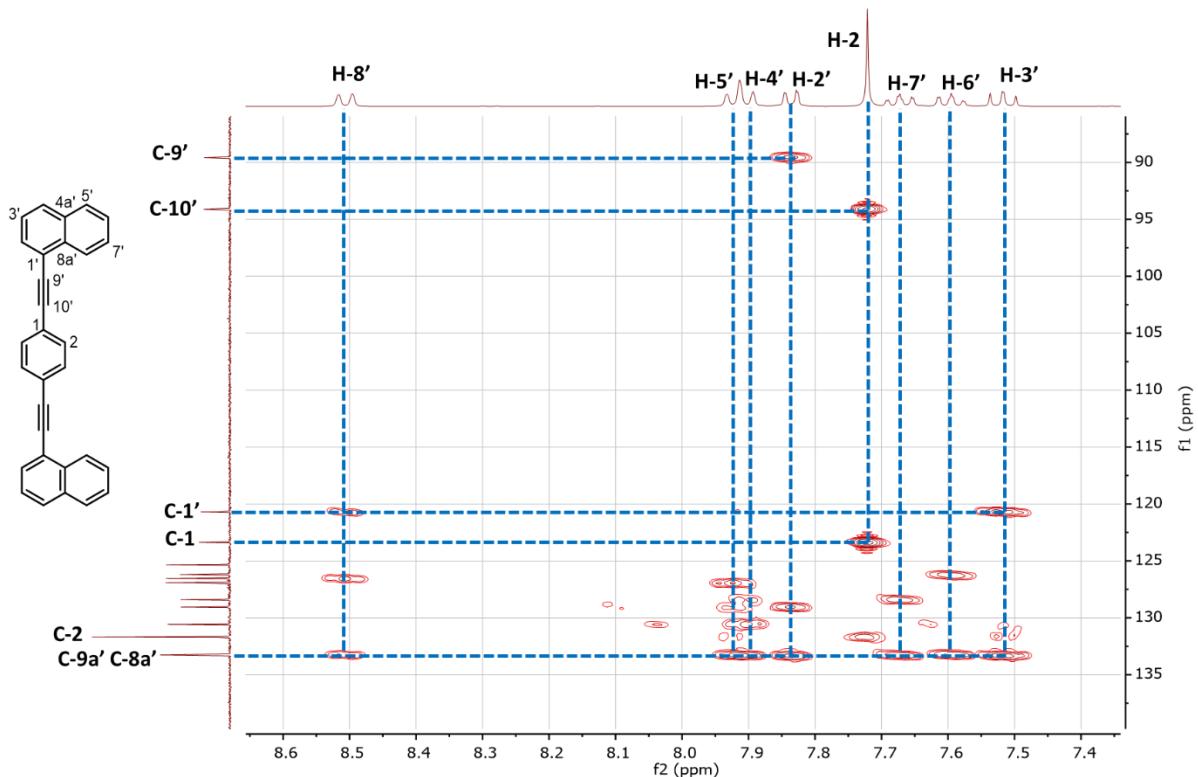


Figura 22. Experimento HMBC del rotor molecular 1.

5.2 Difracción de rayos X de monocrystal del rotor molecular 1

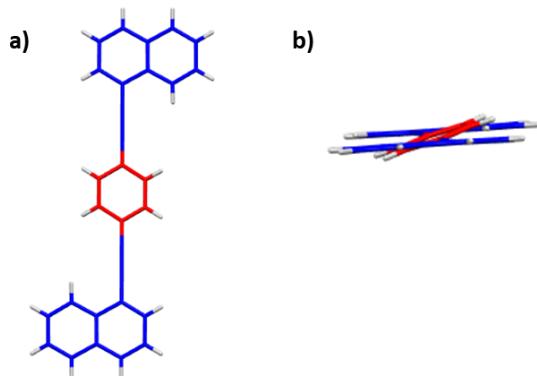


Figura 23. a) Estructura molecular del rotor molecular 1. b) Orientación relativa del plano del anillo de fenileno con respecto a los de naftilo en el rotor molecular 1.

Adicionalmente, fue posible crecer cristales adecuados para difracción de rayos X de monocrystal a partir de la evaporación lenta de una solución de hexanos-acetato de etilo. Los datos se colectaron a temperatura ambiente usando la radicación MoKa ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La estructura se resolvió en el grupo espacial monoclínico $P2_1/c$, con media molécula del rotor en la unidad asimétrica, $Z=0.5$ y dos moléculas en la celda unitaria, $Z=2$. La estructura del rotor molecular muestra que los dos estatores de naftilo están orientación *anti* uno con respecto a otro y coplanares (Figura 23a). Adicionalmente, el plano del anillo central de fenileno se encuentra ligeramente desviado de la planaridad con respecto a los dos estatores con un ángulo diedro (ϕ) de 16.4° (Figura 23b). La estructura del cristal muestra estructuras 1D “cabeza-cola” donde los estatores de dos rotores moleculares se apilan a través de interacciones $\pi\text{-}\pi$. Estas estructuras 1D se apilan a través de interacciones C-H $\cdots\pi$ entre el rotador de fenileno y el estator de naftilo de otra molécula adyacente (Figura 24a). Por cada par de estatores de naftilo están presentes dos interacciones $\pi\text{-}\pi$ con distancias de 3.38 \AA , es importante notar que los planos de los grupos naftilo de rotores moleculares vecinos no son completamente paralelos, sino que están ligeramente desplazados. Por otro lado, en la interacción intermolecular C-H $\cdots\pi$ la distancia es de 2.89 \AA (Figura 24b).

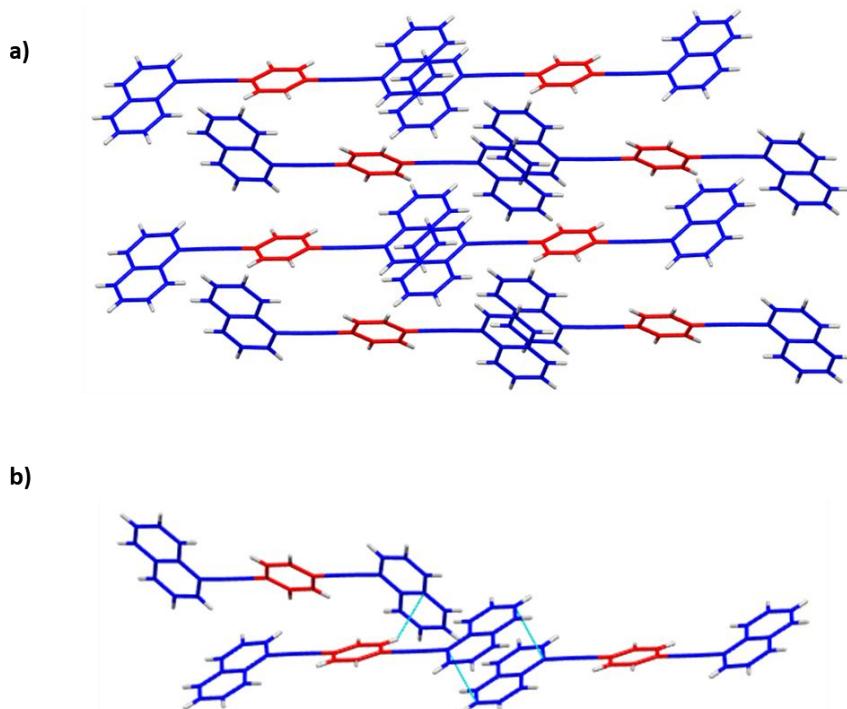


Figura 24. a) Empaquetamiento de estructuras 1D “cabeza-cola” de rotores moleculares en el cristal. b) Interacciones C-H $\cdots\pi$ y $\pi\text{-}\pi$ presentes en la estructura del cristal del rotor molecular **1**.

5.3 Propiedades ópticas del rotor molecular 1

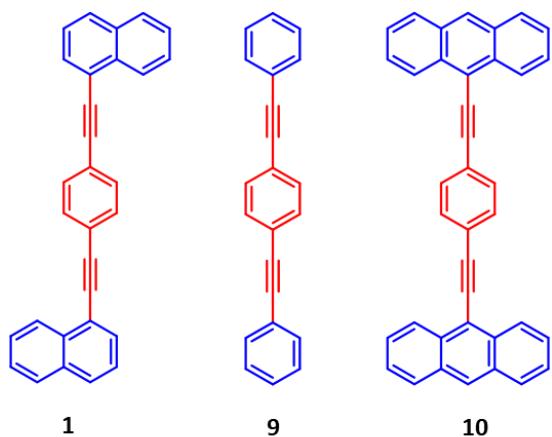


Figura 25. Estructuras del rotor molecular **1**, 1,4-bis(feniletinil)benceno (**9**) y 1,4-bis(antracen-9-iletinil)benceno (**10**).

Actualmente los compuestos orgánicos con conjugación pi-extendida son objeto de gran interés debido a que pueden presentar aplicaciones como semiconductores. A diferencia de los semiconductores inorgánicos, los semiconductores orgánicos pueden modificarse fácilmente a través de síntesis química, por lo tanto, se pueden obtener materiales con una gran variedad estructural y por lo tanto un amplio espectro de propiedades. Los semiconductores orgánicos son empleados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, tales como diodos fotoemisores orgánicos (OLEDs), fotovoltaicos orgánicos y transistores de efecto de campo orgánicos²⁷. Materiales poliméricos y moleculares orgánicos formados por cromóforos aromáticos linealmente conjugados con grupos etinileno poseen propiedades importantes tales como transporte de carga, transferencia de energía y son altamente luminiscentes²⁸. Estas propiedades resultan de la comunicación electrónica eficiente entre los cromóforos aromáticos adyacentes en cualquier orientación relativa de sus planos debido a los triples enlaces. Por esta razón, poliarilenetinilenos y arilalquinos son usados en la preparación de polímeros conductores, ensamblajes para la captura de energía y sensores ultrasensibles²⁹. Como ejemplo de este tipo de compuestos, el 1,4-bis(feniletinil)benceno (**9**)³⁰ y el 1,4-bis(antracen-9-iletinil)benceno (**10**)³¹ han sido reportados que presentan rendimientos cuánticos muy altos, $\phi_F > 0.9$ (Figura 25). Por otro lado, dado que el rotor molecular **1** posee conjugación pi-extendida debido a que el rotador de fenileno se conjuga con los estatores de 1-naftilo por medio de los grupos etinileno, se espera que presente rendimientos cuánticos de la emisión similares a los compuestos **9** y **10**, así como un *band gap* óptico similar a semiconductores

orgánicos. Por esta razón se decidió investigar la absorción en solución y emisión en solución y estado sólido del rotor molecular **1**.

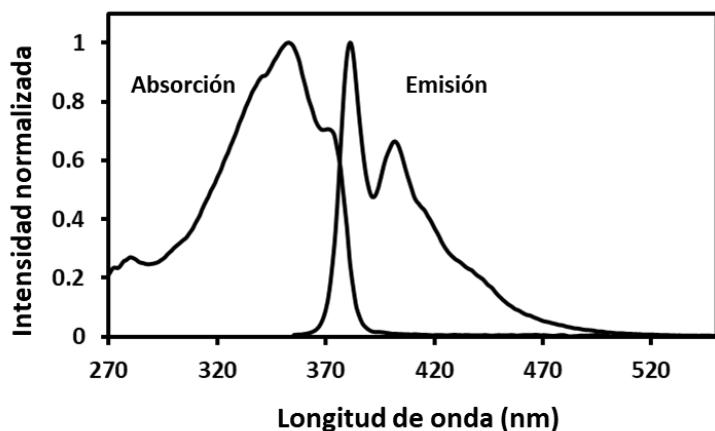


Figura 26. Espectros de absorción y emisión del rotor molecular **1** obtenido en THF a temperatura ambiente. El espectro de emisión se obtuvo a una concentración de 2.2×10^{-5} M y el de fluorescencia a una concentración de 4.3×10^{-8} M.

La absorción del rotor molecular **1** se investigó adquiriendo el espectro UV-vis en THF a una concentración de 2.2×10^{-5} M. El espectro UV-vis del rotor molecular **1** es ancho con baja resolución vibracional, muestra el máximo de absorción (λ_{max}) en 353 nm y dos absorciones intensas en 342 y 372 nm (Figura 26). En el máximo de absorción, el coeficiente de extinción molar fue alto, $\epsilon=5.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, el cual es indicativo de una alta eficiencia en la absorción de fotones en esta longitud de onda. Es importante notar que el espectro de absorción del rotor molecular **1** es muy similar a los de los compuestos **9** y **10**, pero su máximo de absorción está desplazado hacia el rojo comparado con el primero ($\lambda_{\text{max}}=320 \text{ nm}$) y desplazado hacia el azul con respecto al segundo ($\lambda_{\text{max}}=429 \text{ nm}$), lo cual está en concordancia con el hecho de que a mayor grado de conjugación el λ_{max} se desplaza a longitudes de onda más largas (Tabla 1).

Tabla 1. Tabla comparativa de los valores de absorción, emisión, desplazamiento de Stokes y rendimiento cuántico en solución de los compuestos **1**, **9** y **10**.

Compuesto	Absorción λ_{\max} (nm)	Emisión λ_{\max} (nm)	Desplazamiento de Stokes cm^{-1}	ϕ_F
1	353	381	2082	0.92
9	320	341	1924	0.91
10	429	455	1332	0.97

Posteriormente, se adquirió el espectro de fluorescencia del rotor molecular **1**, para tal propósito una solución del mismo en THF, a una concentración de 4.3×10^{-8} M se excitó a 353 nm. El espectro de emisión se extiende desde 360 a 510 nm con un λ_{\max} en 381 nm y otra banda intensa en 402 nm. Al igual que con el espectro de absorción, el espectro de emisión es muy similar al de los compuestos **9** y **10**, pero difiere en la posición del λ_{\max} de emisión, el cual se ubica en 341 nm para el compuesto **9** y 455 nm para el compuesto **10** (Tabla 1). Como se puede observar, el λ_{\max} del rotor molecular **1** es intermedio entre **9** y **10**. Se calculó un desplazamiento de Stokes de 2082 cm^{-1} para el rotor molecular **1**, el cual es similar al del compuesto **9** (1924 cm^{-1}) y mayor que el del compuesto **10** (1332 cm^{-1}). A partir de estos valores se puede inferir que el grado de reorganización estructural en el estado excitado en el rotor molecular **1** y compuesto **9** es mayor que en **10**. El rendimiento cuántico de la fluorescencia del rotor molecular **1** se calculó usando como referencia antraceno en etanol ($\phi_F=0.27$)³², encontrándose un valor de 0.92. Como se esperaba, este valor es alto, similar al de **9** ($\phi_F=0.91$) y ligeramente menor al de **10** ($\phi_F=0.97$). Estos valores altos de fluorescencia, indican que la relajación radiativa es el proceso que predomina en estos compuestos y que el rotor molecular **1** podría emplearse como sensor cuando se apaga la fluorescencia.

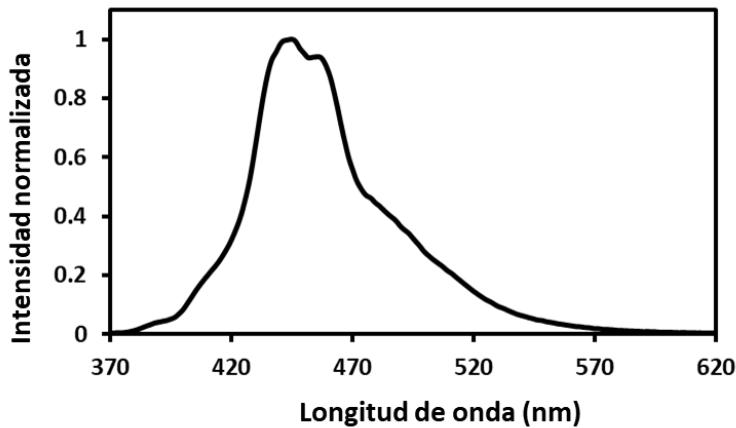


Figura 27. Espectro de emisión en el estado sólido del rotor molecular 1.

Por otro lado, el espectro de emisión en el estado sólido se obtuvo con cristales pulverizados y excitando a 353 nm. El espectro presenta pobre resolución vibracional, cubre la región de 375 a 600 nm y el máximo está desplazado hacia el rojo ($\lambda_{\text{max}}=445$ nm) comparado con el espectro de emisión en solución. Este desplazamiento a longitudes de onda más largas en este tipo de compuestos se ha atribuido a agregación cofacial de las moléculas^{30,31}. El análisis de la estructura del cristal del rotor molecular 1 confirma la presencia de interacciones π - π entre los estatores de 1-naftilo, por lo tanto se confirma que las interacciones cofaciales son responsables del desplazamiento hacia el rojo en el espectro de emisión rotor molecular 1. Adicionalmente, a partir del espectro UV-vis en solución se extrajo el *band gap* óptico, cuyo valor fue de $E_g=3.24$ eV y fue calculada usando la siguiente ecuación: $E_g=hc/\lambda$, donde h es la constante de plank, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda donde la absorbancia es cero en el extremo de longitudes onda más largas. Este valor es similar al de semiconductores conocidos, por ejemplo, los trímeros de ter(9,9-diaril)fluorenos reportados por Wu et al.³³ presentan *band gaps* ópticos de 3.06 eV y han sido empleados en la fabricación de OLEDs que emiten luz azul.

6. CONCLUSIONES

- El acoplamiento de Sonogashira del 1-etinilnaftaleno (**2**) y el 1,4-diyodobenceno (**3**) produjo el rotor molecular **1** en un rendimiento del 44%.
- El acoplamiento de Sonogashira del 1,4-dietinilbenceno (**8**) y el 1-bromonaftaleno (**4**) asistida por microondas produjo el rotor molecular en un rendimiento superior del 70%.
- La caracterización estructural del rotor molecular **1** se llevó a cabo por RMN de ^1H y ^{13}C y la asignación de estos espectros se hizo con ayuda de los experimentos bidimensionales COSY, HSQC y HMBC.
- La difracción de rayos X de monocristal del rotor molecular **1** mostró que los estatores 1-naftilo están coplanares y con una orientación relativa *anti*.
- La estructura del cristal del rotor molecular **1** muestra que las interacciones intermoleculares más importantes son la interacción π - π entre los estatores 1-naftilo y la interacción C-H- π entre el rotador de fenileno y el estator 1-naftilo de otro rotor molecular.
- El rotor molecular **1** posee un rendimiento cuántico de la fluorescencia muy alto de $\varphi_F=0.91$ el cual indica que puede usarse como sensor.
- El rotor molecular presenta un valor de band gap óptico de $E_g=3.24$ eV el cual indica que se un semiconductor orgánico.
- El espectro de emisión en el estado sólido del rotor molecular **1** se encuentra desplazado hacia longitudes de onda más largas comparado con el mismo espectro en solución, muy probablemente debido a las interacciones π - π entre los estatores 1-naftilo presentes en el cristal.

7. SECCIÓN EXPERIMENTAL

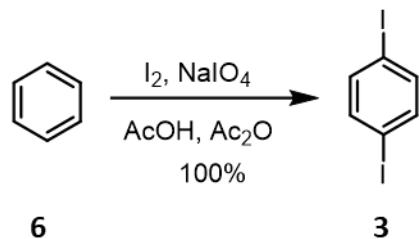
Procedimientos generales

Las reacciones se llevaron a cabo en matraces previamente secados en estufa a 100 °C, y cuando se indique, las reacciones bajo atmósfera inerte se realizaron bajo N₂ gas. Los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales y se usaron sin purificación posterior. El tetrahidrofurano seco se obtuvo por destilación de sodio/benzofenona bajo atmósfera de nitrógeno. Las reacciones a 0 °C se llevaron a cabo usando un baño de hielo y las reacciones a temperatura ambiente se llevaron a cabo entre 20 y 25 °C. El progreso de las reacciones se llevó a cabo por medio de cromatografía en capa fina usando placas de aluminio cubiertas con sílica gel impregnada con el indicador fluorescente F₂₅₄ y se visualizaron con la lámpara UV a 254 o 365 nm. La purificación por cromatografía en columna se llevó a cabo usando sílica gel (malla 230-400) y la mezcla de disolventes que se especifica en cada procedimiento. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Büchi Melting Point B-540 y se reportan en °C. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C se obtuvieron a 400 MHz y 101 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm con respecto al TMS (δ 0.0 ppm) usando las señales residuales del disolvente deuterado como referencia (CDCl₃ δ 7.26 y 77.16 ppm para ¹H y ¹³C). Las constantes de acoplamiento (J) se reportan en Hz. Las multiplicidades se reportan como singuletes (s), dobletes (d), tripletes (t), cuartetos (q), quintupletes (qnt), sextupletes (sxt), septuplete (spt) y multipletes (m). Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un equipo ATR (Attenuated Total Reflectance) y las unidades se reportan en cm⁻¹.

La difracción de rayos X de monocrystal se llevó a cabo en un difractómetro Gemini (Agilent) con detector de área (Atlas) y radiación de molibdeno, MoKα (λ = 0.71073 Å). La correlación e integración de datos se llevó a cabo con el software CrysAlisPro. La solución y refinamiento de la estructura se efectuaron en el programa Olex 2 v1.2.

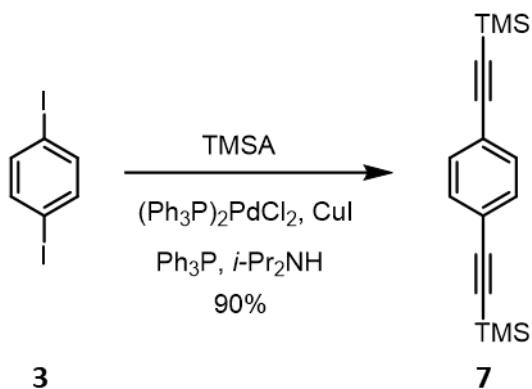
Los espectros UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer XLS. Los espectros de emisión se obtuvieron en fluorímetro Perkin Elmer LS55 con absorbancia menor a 0.05. Las muestras se analizaron en celdas de cuarzo de 1 cm de ancho.

Obtención del 1,4-diiodobenceno (3)



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 agregó ácido sulfúrico (2.5 mL) gota a gota sin exceder los 10 °C, enseguida se agregó benceno (1 mL, 11 mmol) y se dejó en agitación durante 4h. La mezcla de reacción se colocó sobre una mezcla de hielo/agua para precipitar el producto. El producto se recuperó por filtración para obtenerse un sólido blanco cristalino (3.0 g, 100%). P.f. 130-131 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.41 (s, 4H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 139.5, 93.5. IR $\nu_{\text{max}} = 3059, 2959, 2899, 2148, 1587, 1502, 1393, 1252, 1250, 1076, 845, 760, 646, 570, 447 \text{ cm}^{-1}$.

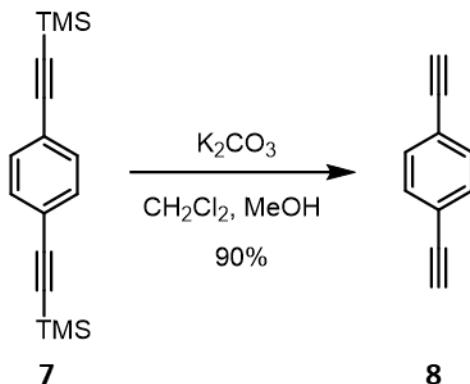
Obtención del 1,4-bis(trimetilsilil)etinilbenceno (7)



Una mezcla de 1,4-diiodobenceno (3) (890 mg, 2.7 mmol), diclorobis(trifenilfosfino)paladio(II) (94 mg, 135 μmol), Cul (51 mg, 270 μmol), trifenilfosfina (354 mg, 1.35 mmol) y diisopropilamina (27 mL) se degasificó con nitrógeno gas durante 5 min y después se añadieron (795 mg, 8.1 mmol) de trimetilsililacetileno. La mezcla resultante se refluyó durante 8 h y los componentes volátiles se eliminaron en el rotavapor. El residuo se purificó por cromatografía en columna soportando la muestra en sílica (sílica, 4% diclorometano-hexanos) para obtenerse el producto como un sólido blanco (697 mg,

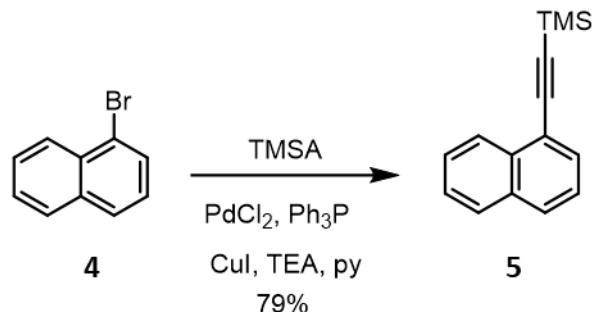
90%). P.f. 123-125 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 (s, 4H), 0.24 (s, 18H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 131.9, 123.3, 104.7, 96.4, 0.05.

Obtención del 1,4-dietinilbenceno (8)



A una solución de 1,4-bis(trimetilsilil)etinilbenceno (**7**) (860 mg, 3.2 mmol) en metanol (10 mL) y diclorometano (10 mL) se adicionó carbonato de potasio (659 mg, 4.8 mmol). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente por 3 h, a continuación se diluyó con diclorometano, se lavó con solución satura de NaCl y la fase orgánica se concentró a sequedad en el rotavapor. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna (sílica, 5% diclorometano-hexanos) para obtenerse el 1,4-dietinilbenceno (**8**) como cristales incoloros (363 mg, 90%). P.f. 90-93 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.44 (s, 4H), 3.17 (s, 2H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 132.2, 122.7, 83.2, 79.2.

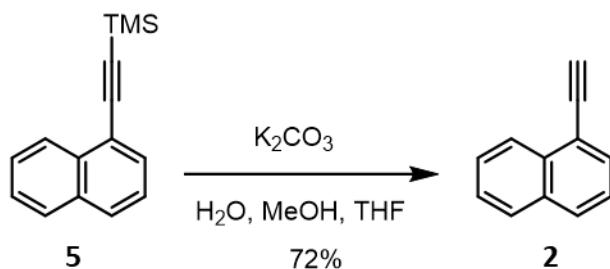
Obtención del 1-trimetilsililetinilnaftaleno (5)



Una solución de 4 mL de piridina y 6 mL de trietilamina se añadió a una mezcla de 1-bromonaftaleno (0.28 mL, 2.0 mmol), cloruro de paladio(II) (35 mg, 0.2 mmol), trifenilfosfina (105 mg, 0.8 mmol) y yoduro de cobre(I) (38 mg, 0.2 mmol). Se degasificó burbujeando con nitrógeno durante 4 min y enseguida se

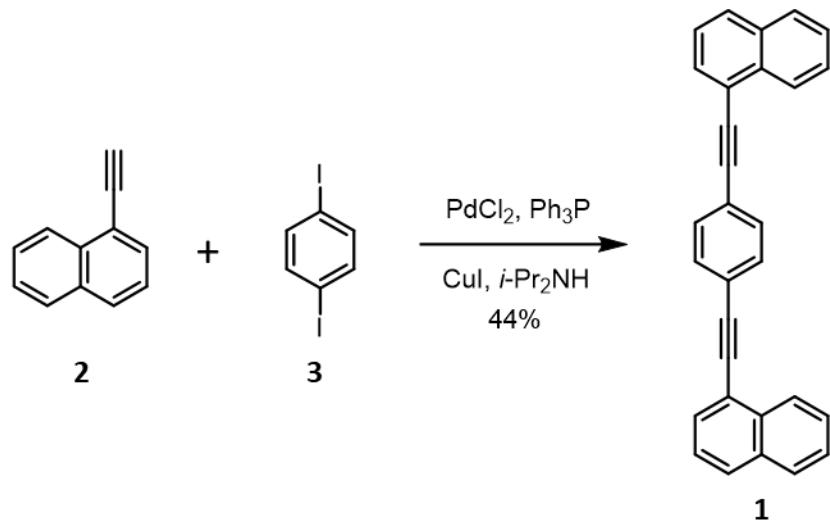
agregó trimetilsililacetileno (235 mg, 2.4 mmol). Se colocó a reflujo durante 8 h. Terminada la reacción se extrajo el producto filtrando en una columna corta de sílica usando diclorometano, posteriormente se realizó la purificación del compuesto también en una columna de sílica, utilizando hexano como fase móvil. El disolvente se evaporó en el rotavapor hasta obtener un líquido aceitoso color café (353.6 mg, 79%). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.35 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.85 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.71 (dd, J = 7.1, 0.9 Hz, 1H), 7.59 (ddd, J = 8.3, 6.9, 1.3 Hz, 1H), 7.52 (ddd, J = 8.1, 6.9, 1.2 Hz, 1H), 7.41 (dd, J = 8.2, 7.2 Hz, 1H), 0.35 (s, 9H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 133.6, 133.2, 131.0, 129.1, 128.4, 127.0, 126.5, 126.34, 125.2, 120.9, 103.2, 99.6, 0.3. IR ν_{max} = 3059, 2959, 2899, 2148, 1587, 1502, 1393, 1250, 1076, 845, 774, 731, 646, 570, 447 cm^{-1} .

Obtención del 1-etinilnaftaleno (2)

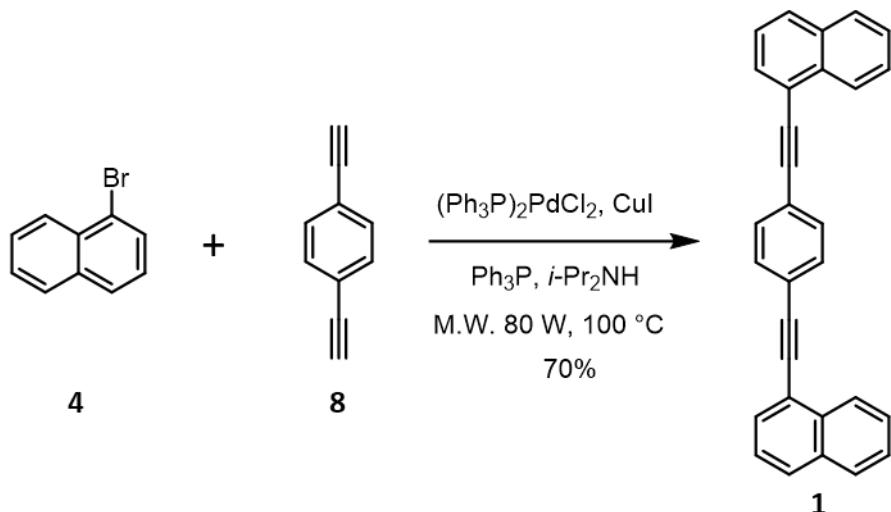


El 1-trimetilsililetinilnaftaleno (**5**) (354 mg, 1.5 mmol) se disolvió con 5 mL de THF, se añadieron 2.5 mL de metanol y 0.2 mL de agua y se dejó en agitación. Posteriormente se agregó carbonato de potasio (331.68 mg, 2.4 mmol) y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 4 h. Para la extracción del producto la mezcla de reacción se diluyó en 40 mL de diclorometano, se lavó con 30 mL de una solución saturada de cloruro de sodio y se añadió más diclorometano para la separación. Se secó con sulfato de sodio anhídrico y finalmente se evaporó el diclorometano en el rotavapor, para obtener el 1-etinilnaftaleno (173.8 mg, 72 %) como un líquido incoloro. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.46 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.82 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.65 (td, J = 7.0, 0.9 Hz, 1H), 7.57 (td, J = 8.1, 1.1 Hz, 1H), 7.47 (dd, J = 8.1, 7.3 Hz, 1H), 3.55 (s, 1H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 133.6, 133.2, 131.3, 129.4, 128.4, 127.0, 126.6, 126.2, 125.2, 119.9, 82.1, 81.9. IR ν_{max} = 3291, 3059, 1587, 1508, 1393, 1267, 1013, 774, 639, 567, 437 cm^{-1} .

Preparación del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (1)



Método A. A una mezcla de cloruro de paladio(II) (20 mg, 0.114 mmol), trifenilfosfina (59.8 mg, 0.228 mmol), CuI (21.7 mg, 0.114 mmol, 0.1 eq) y 1-etenilnaftaleno (2) (173.8 mg, 1.14 mmol) se agregaron 10 mL de diisopropilamina y se dejó en agitación unos minutos para disolver. Se degasificó con nitrógeno durante 4 min y a continuación se agregó 1,4-diyodobenceno (3) (376.71 mg, 1.14 mmol). La mezcla de reacción se dejó en reflujo durante 3 h. Pasado el tiempo de reacción la mezcla se filtró en una columna corta de sílica eluyendo con diclorometano. La purificación se llevó a cabo por cromatografía en columna de sílica utilizando una mezcla 9:1 de hexanos-diclorometano obteniéndose el rotor molecular como un sólido blanco (190 mg, 44%). P.f. 161-163 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8.48 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.81 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.70 (s, 4H), 7.65 (t, *J* = 7.5, Hz, 2H), 7.57 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.49 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 133.4, 131.8, 130.7, 129.2, 128.5, 127.0, 126.6, 126.3, 125.4, 123.5, 120.8, 94.2, 89.7.



Método B. En un tubo de microondas una mezcla de 1-bromonáftaleno (**4**) (242 mg, 1.16 mmol), dicloro(bistrifenilfosfino)paladio(II) (28 mg, 40 μ mol), CuI (16 mg, 80 μ mol), trifenilfosfina (66 mg, 250 μ mol) y diisopropilamina (3 mL) se degasificó con nitrógeno gas por 4 min, posteriormente se añadió 1,4-dietinilbenceno (**8**) (64 mg, 0.5 mmol) y desgasificó una vez más durante 4 min. La mezcla de reacción se irradió en el reactor de microondas durante 1 h a 80 W y 100 $^\circ$ C. Los componentes volátiles de la mezcla de reacción se eliminaron en el rotavapor y el residuo se purificó por cromatografía en columna soportando la muestra en sílica (sílica, 3% acetona-hexanos) para obtenerse el rotor molecular **1** como un sólido blanco (132 mg, 70%).

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Vogelsberg, C. S.; Garcia-Garibay, M. A. Crystalline molecular machines: Function, phase, order, dimensionality, and composition. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1892-1910.
2. Howe, M. E.; Garcia-Garibay, M. A. The roles of intrinsic barriers and crystal fluidity in determining the dynamics of crystalline molecular rotors and molecular machines. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9835-9849.
3. Liepouniute, I.; Jellen, M. J.; Garcia-Garibay, M. A. Correlated motion and mechanical gearing in amphidynamic crystalline molecular machines. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12994-13007.
4. Karlen, S. D.; Garcia-Garibay, M. A. Amphidynamic crystals: Structural blueprints for molecular machines. In Kelly, T. R. Ed. *Molecular Machines. Topics in Current Chemistry.* Vol 262; Springer, 2005; pp. 179-227.
5. Karlen, S. D.; Garcia-Garibay, M. A. Highlighting gyroscopic motion in crystals in ^{13}C CPMAS spectra by specific isotopic substitution and restricted cross polarization. *Chem. Commun.* **2005**, 189-191.
6. Karimi-Jafari, M.; Padrela, L.; Walker, G. M.; Croker, D. M. Creating cocrystals: A review of pharmaceutical cocrystal preparation routes and applications. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6370-6387.
7. Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern physical organic chemistry.* University Science Books, USA, 2006.
8. Wang, Y.; Zhu, W.; Don, H.; Zhang, X.; Li, R.; Hu, W. Organic cocrystals: New strategy for molecular collaborative innovation. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 34.
9. Sun, L.; Zhu, W.; Yang, F.; Li, B.; Ren, X.; Zhang, X.; Hu, W. Molecular cocrystals: design, charge-transfer and optoelectronic functionality. *Phys. Chem. Chem Phys.* **2018**, *20*, 6009-6023.
10. Sun, L.; Wang, Y.; Yang, F.; Zhang, X.; Hu, W. Cocrystal engineering: A collaborative strategy toward functional materials. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902328.
11. Liu, J.-J.; Liu, T.; Xia, S.-B.; He, C.-X.; Cheng, F.-X.; Lin, M.-J.; Huang, C.-C. Cocrystals of naphthalene diimide with naphthalene derivatives: A facile approach to tune luminescent properties. *Dyes and Pigments*, **2018**, *149*, 59-64.
12. Jiang, X.; Duan, H.-B.; Jellen, M. J.; Chen, Y.; Chung, T. S.; Liang, Y.; Garcia-Garibay, M. A. Thermally activated transient dipoles and rotational dynamics of hydrogen-bonded and charge-transferred diazabicyclo[2.2.2]octane molecular rotors. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16802-16809.
13. Catalano, L.; Pérez-Estrada, S.; Terraneo, G.; Pilati, T.; Resnati, G.; Metrangolo, P.; Garcia-Garibay, M. A. Dynamic characterization of crystalline supramolecular rotors assembled through halogen bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15386-15389.
14. Catalano, L.; Pérez-Estrada, S.; Wang, H.-H.; Ayitou, A. J.-L.; Khan, S. I.; Terraneo, G.; Metrangolo, P.; Brown, S.; Garcia-Garibay, M. A. Rotational dynamics of diazabicyclo[2.2.2.]octane in isomorphous halogen-bonded co-crystals: entropic and enthalpic effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 843-848.
15. Karlen, S. D.; Reyes, H.; Taylor, R. E.; Khan, S. I.; Hawthorne, M. F.; Garcia-Garibay, M. A. Symmetry and dynamics of molecular rotors in amphidynamic molecular crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 14973-14977.
16. Comotti, A.; Bracco, S.; Yamamoto, A.; Beretta, M.; Hirukawa, T.; Tohnai, N.; Miyata, M.; Sozzani, P. Engineering switchable rotors in molecular crystals with open porosity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 618-621.
17. Sipachev, V. A.; Khaikin, L. S.; Grikina, O. E.; Nikitin, V. S.; Traetteberg, M. Structure, spectra and internal rotation of bis(trimethylsilyl)acetylene: Spectral analysis by scaling quantum-chemical force fields and two methods for calculating vibrational effects. *J. Mol. Struct.* **2000**, *523*, 1-22.
18. Jin, M.; Chung, T. S.; Seki, T.; Ito, H.; Garcia-Garibay, M. A. Phosphorescence control mediated by molecular rotation and aurophilic interactions in amphidynamic crystals of 1,4-bis[tri-(*p*-fluorophenyl)phosphane-gold(I)-ethynyl]benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18115-18121.

19. Bracco, S.; Miyano, T.; Negroni, M.; Bassanetti, I.; Marchio', L.; Sozzani, P.; Tohnai, N.; Comotti, A. CO₂ regulates molecular dynamics in porous materials. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7776-7779.

20. Desiraju, G. R.; Vittal, J. J.; Ramanan, A. *Crystal Engineering: A Textbook*, 1st Ed., World Scientific Publishing Company, 2011.

21. Aguilar-Granda, A.; Pérez-Estrada, S.; Roa, A. E.; Rodríguez-Hernández, J.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez, M.; Rodriguez-Molina, B. Synthesis of a carbazole-[pi]-carbazole molecular rotor with fast solid state intramolecular dynamics and crystallization-induced emisión. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3435-3442.

22. Aguilar-Granda, A.; Pérez-Estrada, S.; Sánchez-González, E.; Alvarez, J. R.; Rodríguez-Hernández, J.; Rodríguez, M.; Roa, A. E.; Hernández-Ortega, S.; Ibarra, I. A.; Rodríguez-Molina, B. Transient porosity in densely packed crystalline carbazole-(*p*-diethynylphenylene)-carbazole rotors: CO₂ and acetone sorption properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7549-7557.

23. Yu, W.; Wang, X.-Y.; Li, J.; Li, Z.-T.; Yan, Y.-K.; Wang, W.; Pei, J. A photoconductive charge-transfer crystals with mixed-stacking donor-acceptor heterojunctions within the lattice. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 54-56.

24. Harada, J.; Ohtani, M.; Takahashi, Y.; Inabe, T. Molecular motion, dielectric response, and phase transition of charge-transfer crystals: acquired dynamic and dielectric properties of polar molecules in crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4477-4486.

25. Kürti, L., Kzakó, B. Strategic application of named reactions in organic synthesis: Background and detailed mechanisms, Elsevier Academic Press: Burlington, MA, 2005.

26. Hayes, B. L. Microwave synthesis chemistry at the speed of light, CEM Publishing, USA, 2002.

27. Chen, F.-C. Organic semiconductors, in: B. D. Guenther and D. G. Steel (Eds) Encyclopedia of modern optics, 2nd ed., Elsevier, 2018, pp. 220-231.

28. Garzon, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Moral, M.; García, G.; Fernandez-Liencres, M. P.; Navarro, A.; Peña-Ruiz, T.; Fernández-Gómez, M. "Density functional theory study of the optical and electronic properties of oligomers based on phenyl-ethynyl units linked to triazole, thiadiazole and oxadiazole rings to be used in molecular electronics" *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 064901.

29. Swager, T. M.; Zheng, J. Poly(arylene ethynylene)s in Chemosensing and Biosensing. In: Weder C. (eds) Poly(arylene ethynylene)s. Advances in Polymer Science, vol 177. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 151-179.

30. Levitus, M.; Schmieder, K.; Ricks, H.; Shimizu, K. D.; Bunz, U. H. F.; Garcia-Garibay, M. A. "Steps to demarcate the effects of chromophore aggregation and planarization in poly(phenyleneethynylene)s. 1. Rotationally interrupted conjugation in the excited state of 1,4-(phenylethynyl)benzene" *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4259-4265.

31. Schmieder, K.; Levitus, M.; Dang, H.; Garcia-Gairbay, M. A. "Photophysical properties of coplanar and twisted 1,4-bis(9-ethynylanthracenyl)benzene. Rotational equilibration in the excited states of diarylalkynes" *J. Phys. Chem. A.* **2002**, *106*, 1551-1556.

32. Eaton, D. F. Reference materials for fluorescence measurement. *Pure & Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107-1114.

33. Wu, C.-C.; Lin, Y.-T.; Wong, K.-T.; Chen, R.-T.; Chien, Y.-Y. "Efficient organic blue-light-emitting devices with double confinement on terfluorenes with ambipolar carrier transport properties" *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 61-65.

9. APÉNDICE

Datos cristalográficos del rotor molecular 1

Datos cristalográficos y refinamiento estructural de 1	
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₁₈
Peso molecular	378.44
Temperatura (K)	293
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a/Å	9.8336(4)
b/Å	8.3845(3)
c/Å	12.5389(4)
α/°	90.00
β/°	101.756(4)
γ/°	90.00
Volumen/Å ³	1012.14(6)
Z	2
Densidad calculada (ρ _{calc} g/cm ³)	1.242
Coeficiente de absorción (μ/mm ⁻¹)	0.070
F(000)	396.0
Tamaño del cristal /mm ³	0.55 × 0.5 × 0.4
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo 2Θ/°	6.44 to 50
Intervalo de índice	-11 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexiones colectadas	60793
Reflexiones independientes	1807 [R _{int} = 0.0292, R _{sigma} = 0.0064]
Datos/restricciones/parámetros	1807/0/137
Ajuste en F ²	1.227
Índices finales de R [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0663, wR ₂ = 0.2251
Índices finales de R [todos los datos]	R ₁ = 0.0720, wR ₂ = 0.2295
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica/eÅ ³	0.20/-0.21

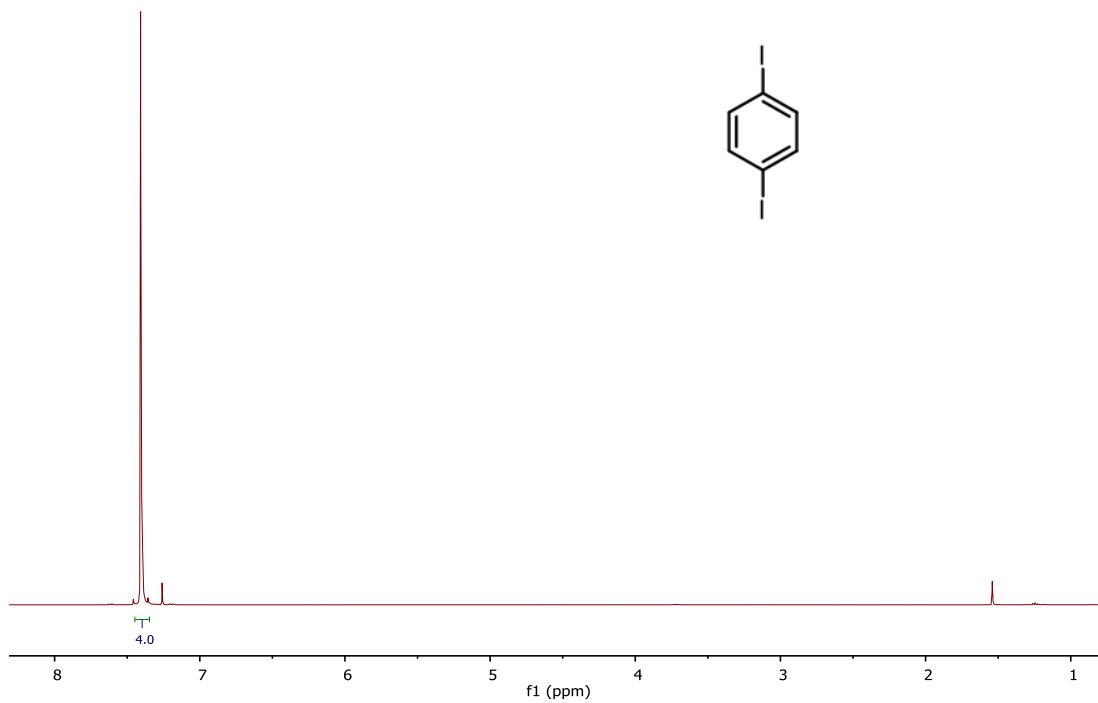


Figura S1. Espectro de RMN de ^1H del 1,4-diydobenceno (**3**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 .

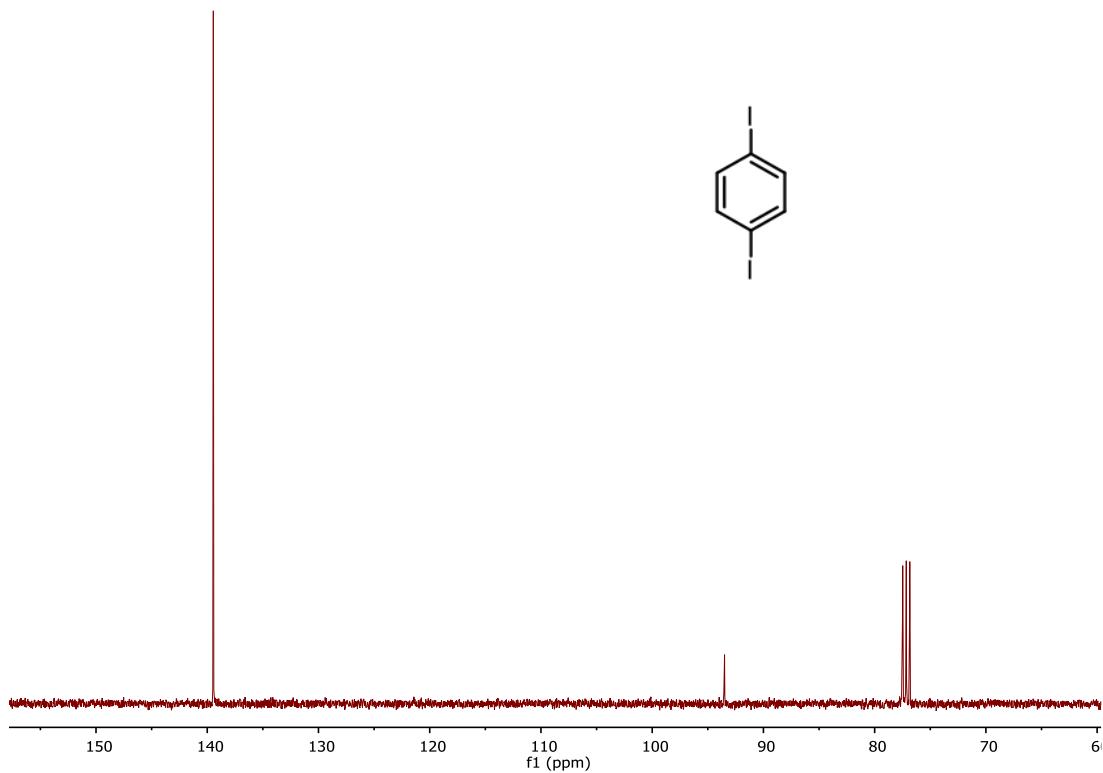


Figura S2. Espectro de RMN de ^{13}C del 1,4-diydobenceno (**3**) obtenido a 101 MHz en CDCl_3 .

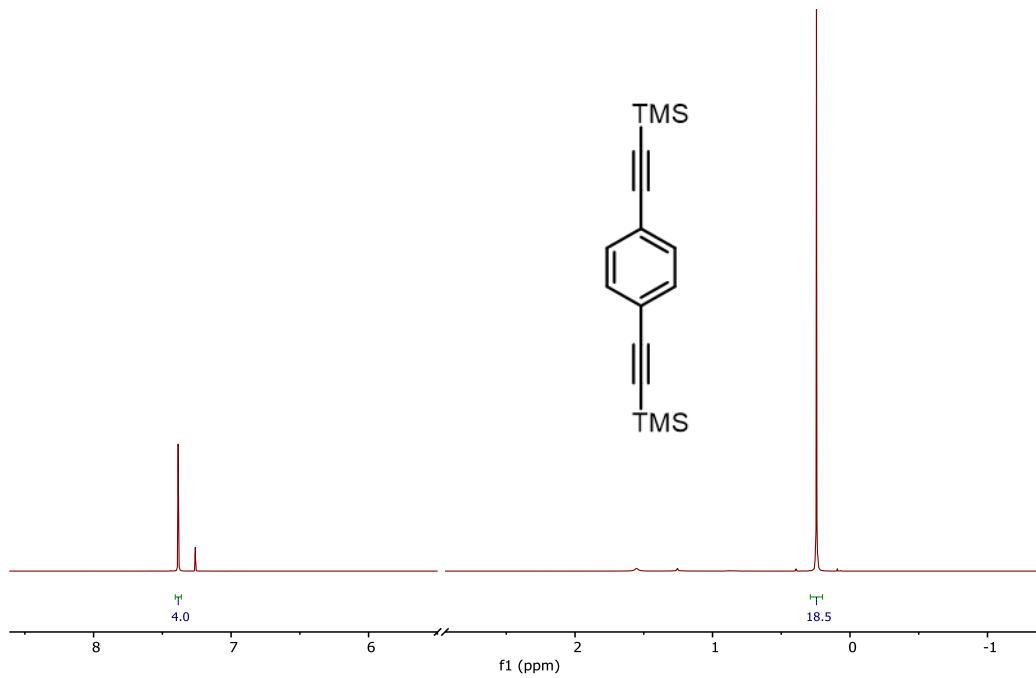


Figura S3. Espectro de RMN de ^1H del 1,4-bis((trimetilsilil)etinil)benceno (**7**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 .

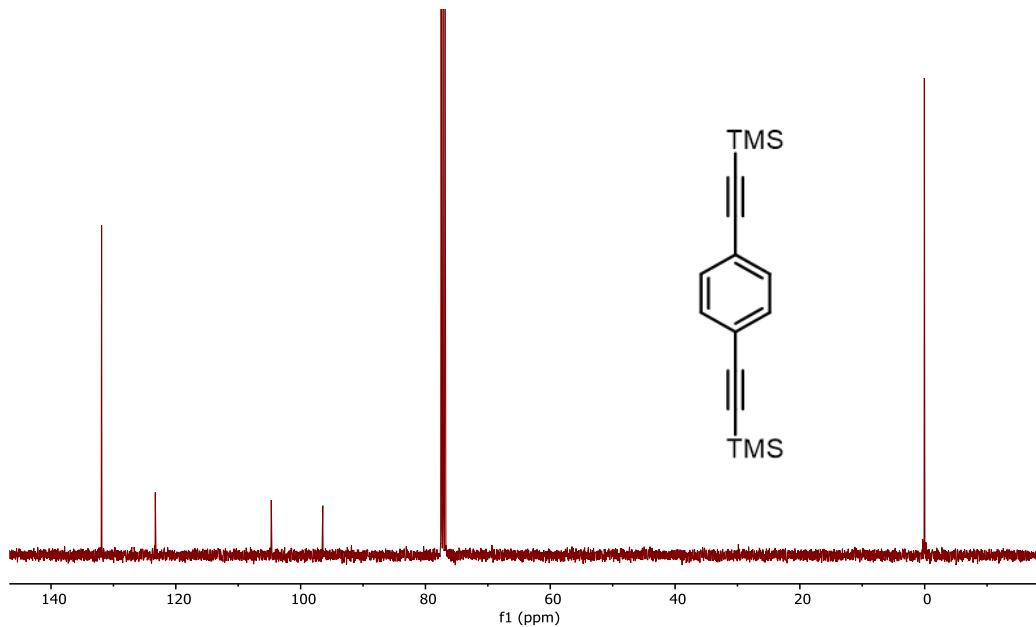


Figura S4. Espectro de RMN de ^{13}C del 1,4-bis((trimetilsilil)etinil)benceno (**7**) obtenido a 101 MHz en CDCl_3 .

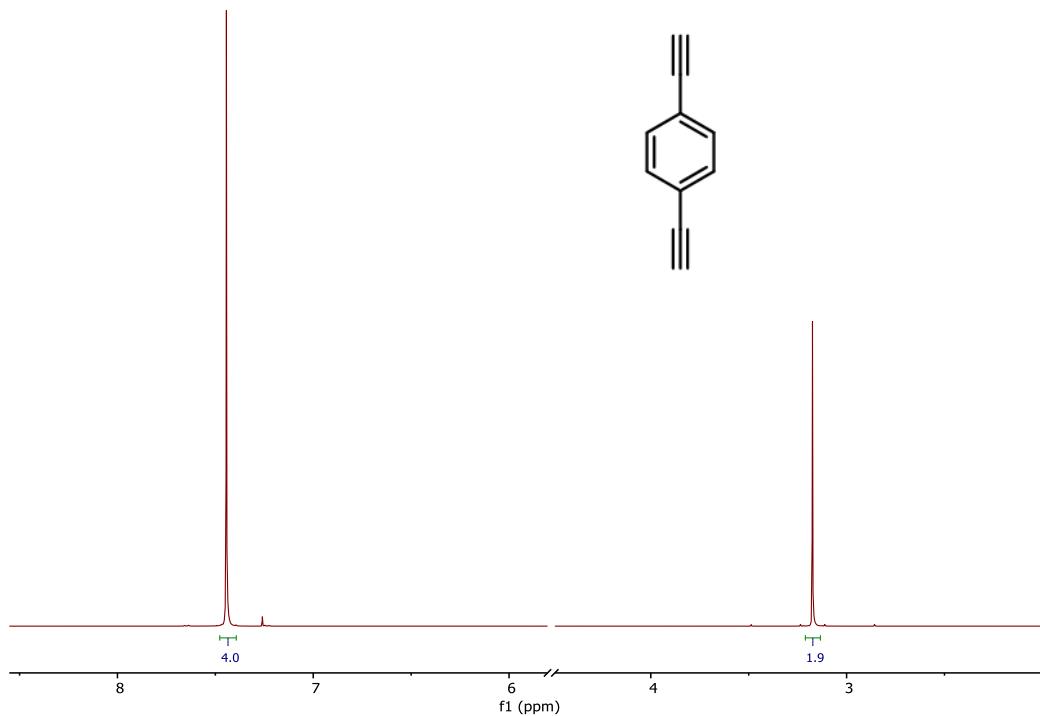


Figura S5. Espectro de RMN de ¹H del 1,4-dietinilbenceno (**8**) obtenido a 400 MHz en CDCl₃.

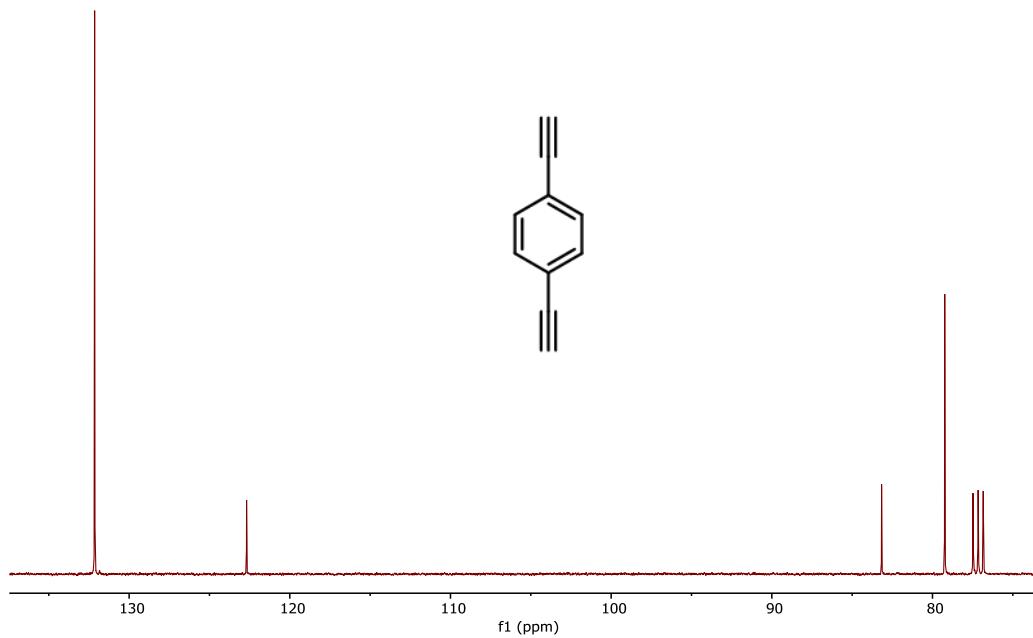


Figura S6. Espectro de RMN de ¹³C del 1,4-dietinilbenceno (**8**) obtenido a 101 MHz en CDCl₃.

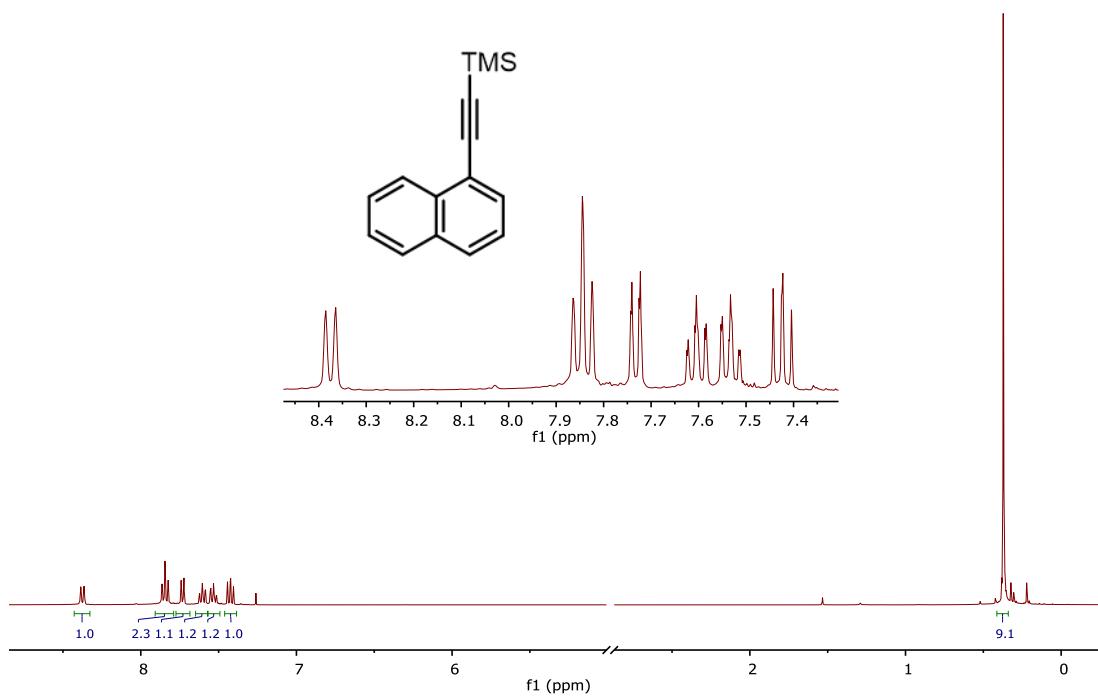


Figura S7. Espectro de RMN de ^1H del 1-trimetilsililetilnáftaleno (**5**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 .

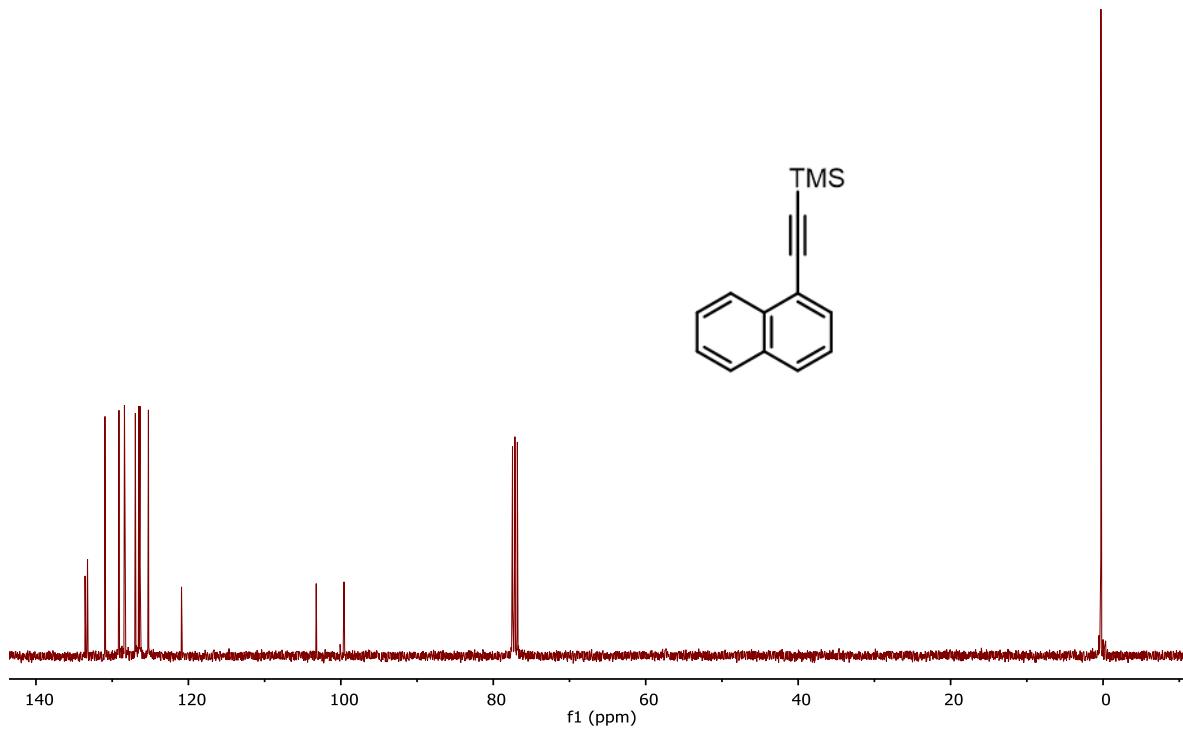


Figura S8. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-trimetilsililetilnáftaleno (**5**) obtenido a 101 MHz en CDCl_3 .

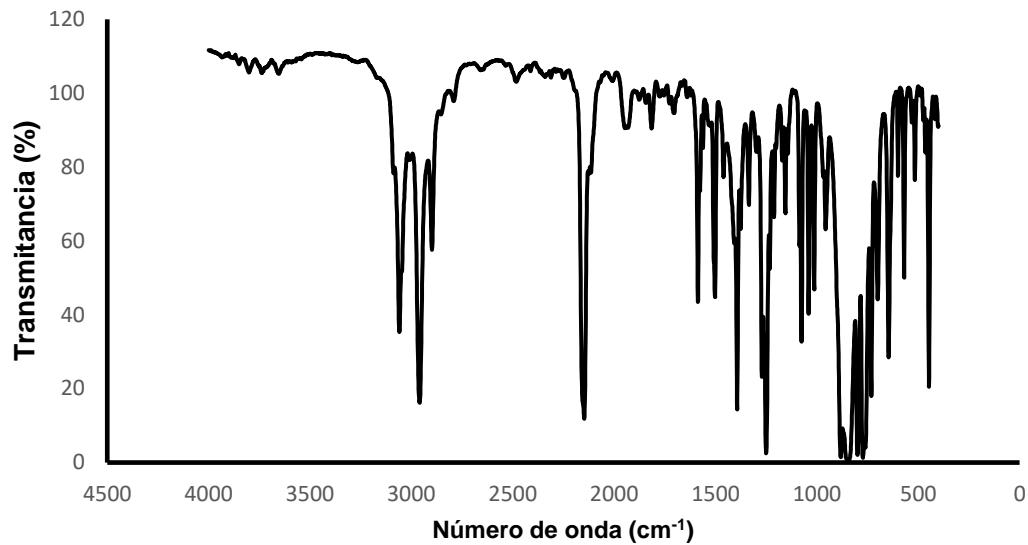


Figura S9. Espectro de infrarrojo del 1-trimetilsililetinilnaftaleno (**5**).

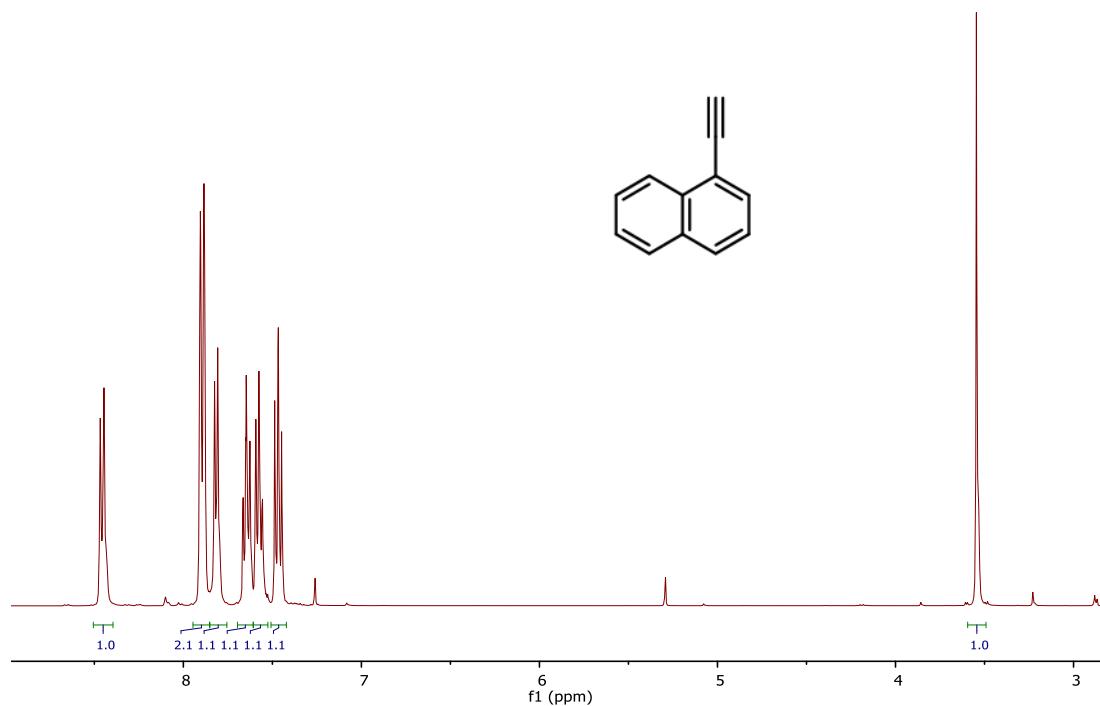


Figura S10. Espectro de RMN de ^1H del 1-ethynylnáftaleno (**2**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 .

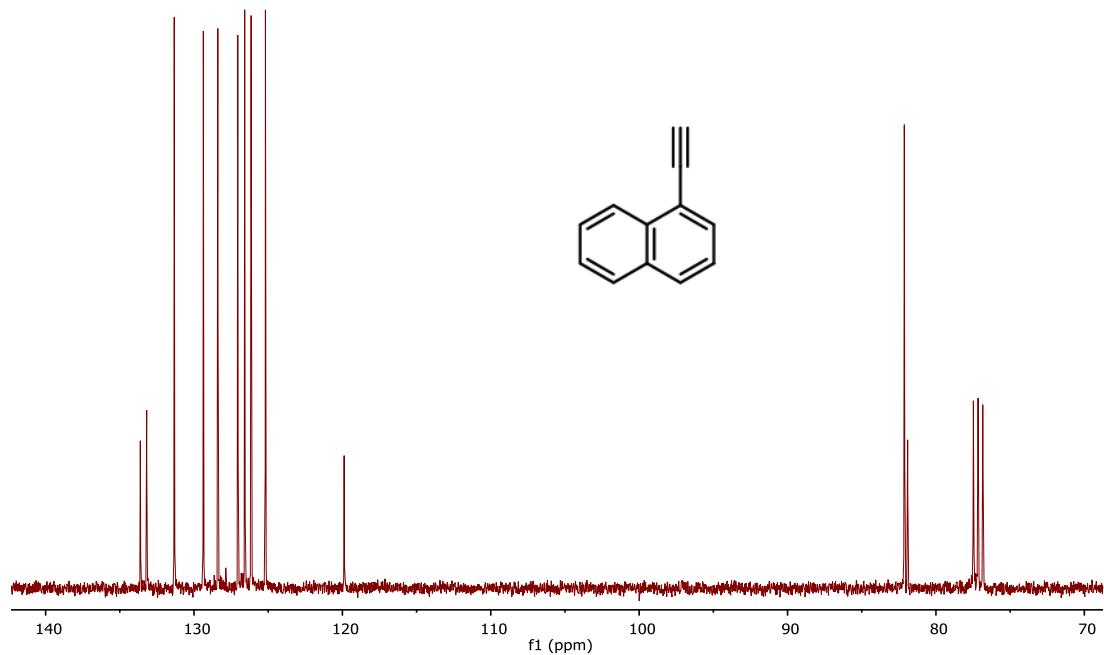


Figura S11. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-etinilnaftaleno (**2**) obtenido a 101 MHz en CDCl_3 .

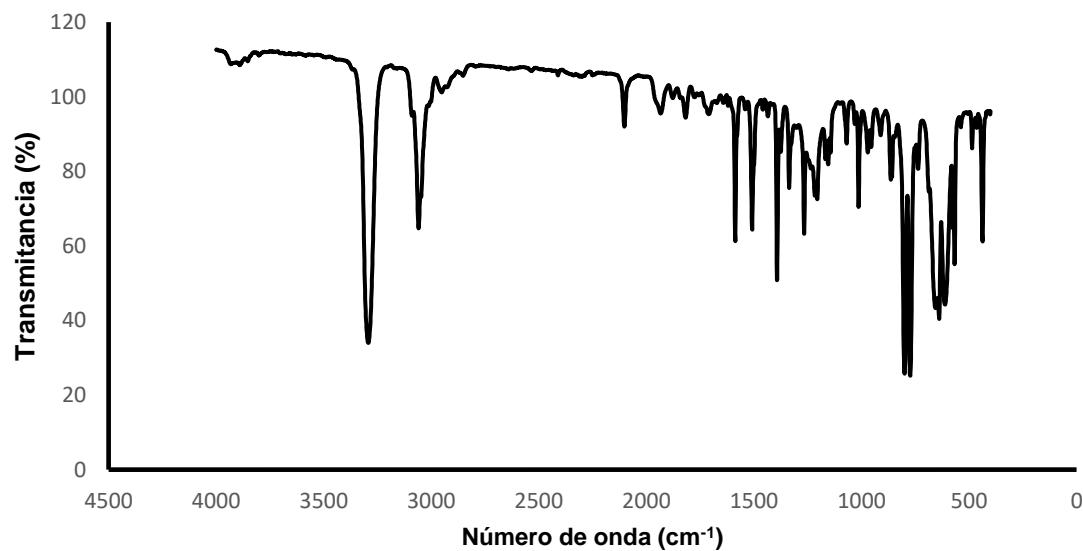


Figura S12. Espectro de infrarrojo del 1-etinilnaftaleno (**2**).

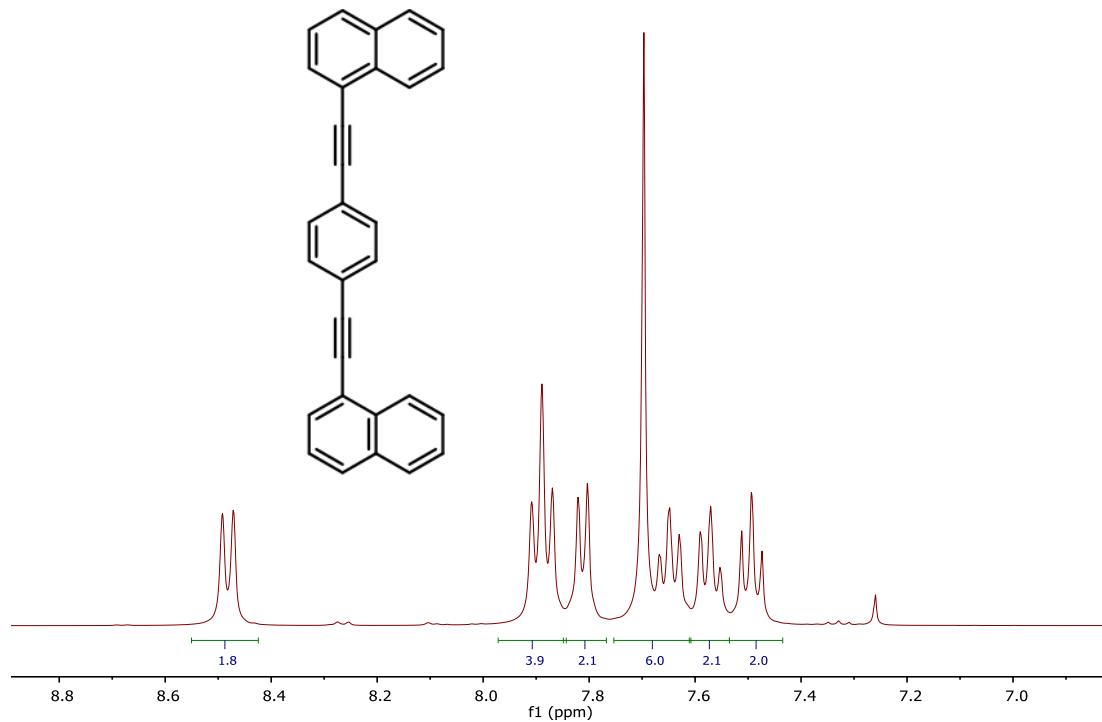


Figura S13. Espectro de RMN de ^1H del 1,4-bis(náftalen-1-ilétilinil)benceno (**1**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 .

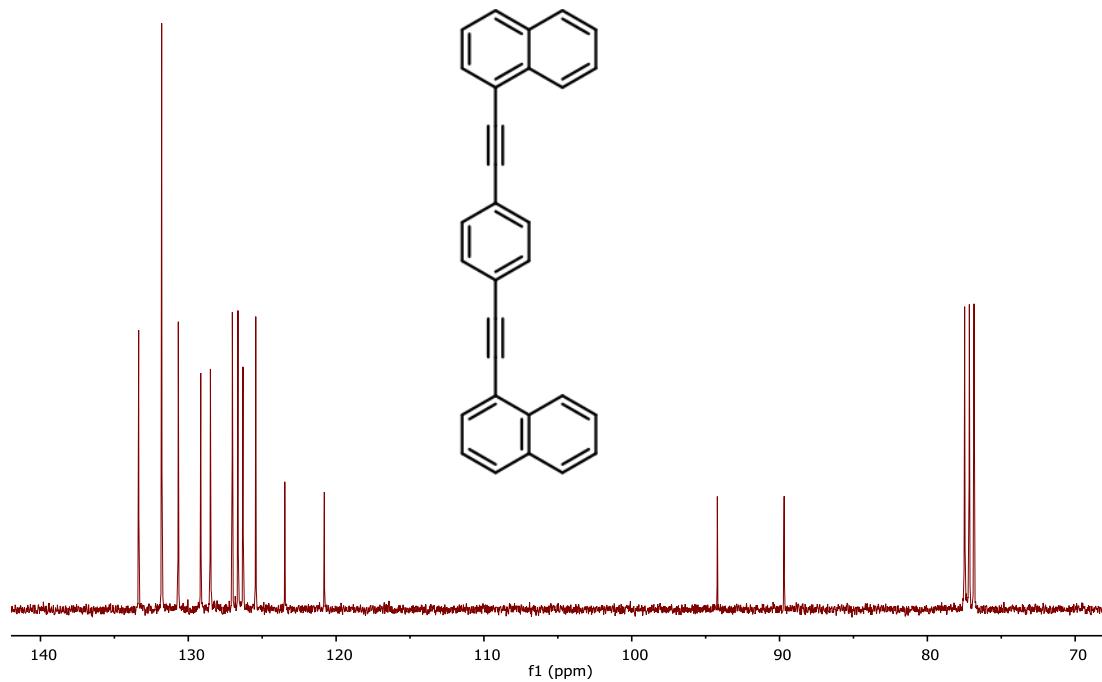


Figura S14. Espectro de RMN de ^{13}C del 1,4-bis(náftalen-1-ilétilinil)benceno (**1**) obtenido a 101 MHz en CDCl_3 .