



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

## INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

---

SÍNTESIS DE ROTORES MOLECULARES  
CON ESTATORES DERIVADOS DE 2-  
ARILBENZOXAZOLES Y SU POTENCIAL  
APLICACIÓN COMO SEMICONDUCTORES  
ORGÁNICOS.

**TESIS**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**LICENCIADO EN QUÍMICA**  
PRESENTA:  
**ALEXIS RODRÍGUEZ RESÉNDIZ**

DIRECTORES DE TESIS:

DR. HERACLIO LÓPEZ RUIZ  
DRA. SUSANA ROJAS LIMA

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO. 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences



Mineral de la Reforma, Hgo., a 18 de octubre de 2019

Número de control: ICBI-D/1440/2019

Asunto: Autorización de impresión.

**M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO**  
**DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Alexis Rodríguez Reséndiz**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis de rotores moleculares con estatores derivados de 2-arylbenzoxazoles y su potencial aplicación como semiconductores orgánicos**" 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:	Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia
PRIMER VOCAL:	Dr. Heraclio López Ruiz
SEGUNDO VOCAL:	Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
TERCER VOCAL:	Dra. Rosa Ángeles Vázquez García
SECRETARIO:	Dra. Susana Rojas Lima
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Daniel Mendoza Espinosa
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Salvador Pérez Estrada

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.



ORSC/MMR



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Teléfono: 452 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109  
dirección\_icbi@uah.edu.mx

[www.uah.edu.mx](http://www.uah.edu.mx)

---

---

**“El éxito no está en vencer siempre sino en no desanimarse nunca”**

**Napoleón Bonaparte**

**“Olvídate de todas las razones por las que no deberías hacerlo y piensa en la única razón por la que sí deberías hacerlo”**

**John Wooden**

---

## AGRADECIMIENTOS

Les gradezco infinitamente a mis padres, por todo el apoyo que me han brindado, sin el esfuerzo de ellos no habría logrado llegar hasta aquí. A mi madre, por todo el apoyo emocional y por nunca dejarme solo, a mi padre por los consejos y lecciones que me ayudaron a ser mejor persona.

Agradezco a la Dra. Susana Rojas Lima y al Dr. Heraclio López Ruiz, por permitirme trabajar en su laboratorio, por confiar en mí y permitirme aprender cada día un poco más. Gracias por todos los consejos y la paciencia que me brindaron, nunca terminare de agradecerles.

Agradezco a la Dra. Rosa Ángeles, por ayudarme a realizar la caracterización óptica de mis moléculas, por los conocimientos que me compartió mientras estaba en su laboratorio y sobre todo por su paciencia y tiempo que me brindo.

Agradezco al Dr. Salvador, por los comentarios tan acertados, consejos y por el tiempo que me brindo cuando tenía dudas sobre diferentes temas.

Agradezco al Dr. Luis Humberto y a Héctor, por ayudarme a obtener los voltamperogramas cíclicos de mis moléculas y los conocimientos que me transmitieron.

Agradezco a mis sinodales, Dr. J. Jesús Martín, Dr. Daniel, Dr. Salvador, Dr. Luis Humberto, Dra. Rosa Ángeles por el tiempo que me brindaron para mejorar este trabajo.

A mis compañeros del laboratorio 7 del AAQ, A Xochitl y Vero, por ser mis maestras en laboratorio, gracias por sus consejos y paciencia, a Isaí por los buenos momentos que pasamos en laboratorio.

A mis amigos y compañeros de la licenciatura, Héctor, Joaquín, Alejandro y Bere, por los momentos que pase con cada uno de ustedes, por el apoyo y confianza que me brindaron.

---

---

Los resultados obtenidos se presentaron en la **5a Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental**, trabajo titulado “Rotores moleculares derivados de 2-arylbenzoxazoles y su caracterización por RMN”, Alexis Rodríguez Reséndiz, Susana Rojas Lima, Heraclio López Ruiz, Salvador Pérez Estrada, Cuernavaca, Morelos del 5 al 6 de septiembre de 2019.

---

---

## Abreviaturas, símbolos y acrónimos.

A	Absorbancia
BODYPIs	borodipirrometano
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
COSY	Correlation Spectroscopy
d	señal doble
dd	señal doble de dobles
E <sub>g</sub> <sub>electroq</sub>	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ determinado a través de voltamperometría cíclica
E <sub>g</sub> <sub>opt</sub>	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ determinado a través del espectro de absorción
E <sub>ox</sub>	Potencial de oxidación
E <sub>red</sub>	Potencial de reducción
eq	Equivalentes
ESIPT	Excited State Intramolecular Proton Transfer
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina
F	Fluorescencia
g	Gramos
h	Horas
HHBW	Half Height Bandwidth
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	constante de acoplamiento
m	señal múltiple
Me	Metilo
MeOH	Metanol
mg	Miligramos
MHz	Megahertz

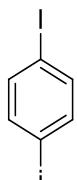
---

---

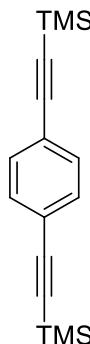
min	Minutos
mL	Mililitros
mmol	Milimol
MW	Microondas
OLEDs	Organic Light Emitting Diode
OFETs	Organic Field Effect Transistor
OPVCs	Organic Photovoltaic Cells
<i>o</i>	<i>ortho</i>
°C	Grados Celsius
<i>p</i>	<i>para</i>
p.f.	Punto de fusión
P.M.	Peso Molecular
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
s	señal simple
t	señal triple
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Ultravioleta-visible
<i>v</i>	Frecuencia
δ	desplazamiento químico
Φ <sub>F</sub>	Rendimiento cuántico
η	Índice de refracción

---

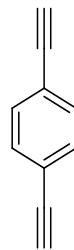
## Índice de compuestos sintetizados



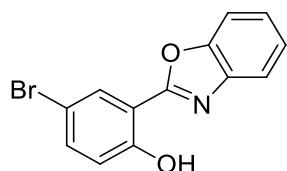
**1a**



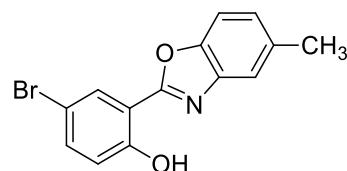
**1b**



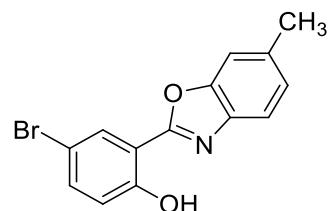
**1c**



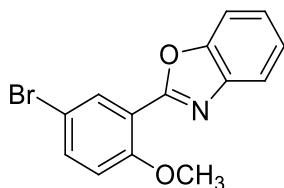
**2a**



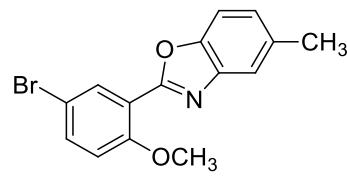
**2b**



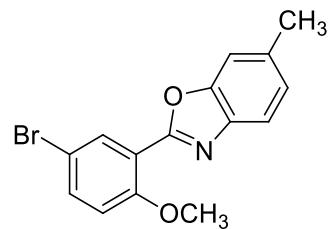
**2c**



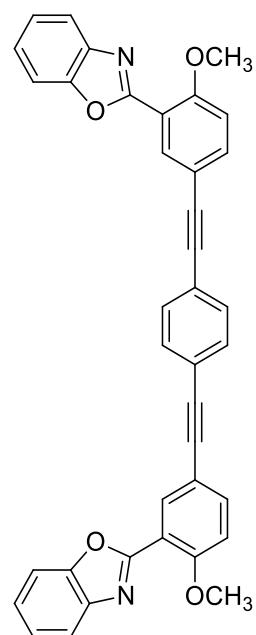
**3a**



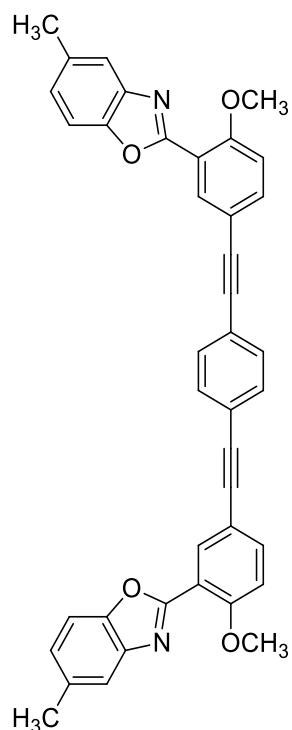
**3b**



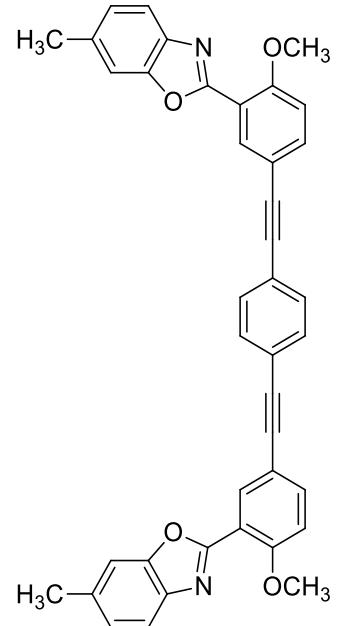
**3c**



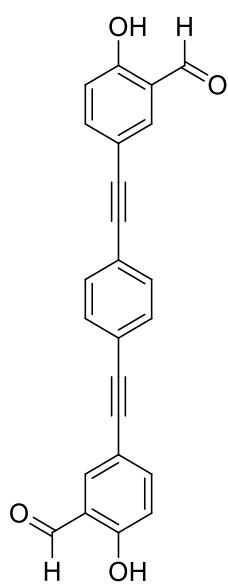
**4a**



**4b**



**4c**



**5**

---

---

## Índice

1. Introducción .....	1
2. Antecedentes.....	5
2.1. Electrónica orgánica .....	5
2.2. Síntesis de benzoxazoles .....	6
2.3. Síntesis de rotores moleculares .....	11
3. Objetivos.....	15
3.1. Objetivo general .....	15
3.2. Objetivos específicos.....	15
4. Justificación .....	17
5. Resultados y Discusión .....	18
5.1. Síntesis de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles ( <b>2a-2c</b> ).....	21
5.2. Síntesis de 2-(2'-metoxifenil)benzoxazoles ( <b>3a-3c</b> ).....	26
5.3. Síntesis de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4- metoxifenil)etinil) bencenos ( <b>4a-4c</b> ) .....	30
5.3.1.Estudio de las propiedades ópticas de 1,4-bis((3- (benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos en solución ( <b>4a-4c</b> ). .....	35
5.3.2.Estudio de las propiedades ópticas de 1,4-bis((3- (benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos en película ( <b>4a-4c</b> ). .....	38
5.3.3.Caracterización electroquímica de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2- il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos ( <b>4a-4c</b> ). .....	41
6. Conclusiones .....	47
7. Perspectivas .....	48
8. Desarrollo experimental.....	49
8.1.Procedimiento para la preparación de 1,4-diydobenceno ( <b>1a</b> ) .....	50
8.2.Procedimiento para la preparación de 1,4- bis((trimetilsilil)etinil)benceno ( <b>1b</b> ) .....	50

---

---

8.3. Procedimiento para la preparación de 1,4-dietinilbenceno ( <b>1c</b> )	51
8.4. Procedimiento para la preparación de disalicilaldehído ( <b>5</b> )	52
8.5. Procedimiento general para la preparación de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazoles ( <b>2a-2d</b> )	53
8.5.1. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol ( <b>2a</b> )	53
8.5.2. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-4-metilbenzoxazol ( <b>2b</b> )	53
8.5.3. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol ( <b>2c</b> )	54
8.6. Procedimiento general para la preparación de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles ( <b>3a-3d</b> )	55
8.6.1. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol ( <b>3a</b> )	55
8.6.2. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)-4-metilbenzoxazol ( <b>3b</b> )	56
8.6.3. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)-5-metilbenzoxazol ( <b>3c</b> )	57
8.7. Procedimiento general para la preparación de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos ( <b>4a-4c</b> )	58
8.7.1. 1,4-bis((3-(5-benzoxazol-2-il)4-metoxifenil)etinil)benceno ( <b>4a</b> )	59
8.7.2. 1,4-bis((3-(5-metilbenzoxazol-2-il)4-metoxifenil)etinil)benceno ( <b>4b</b> )	60
8.7.3. 1,4-bis((3-(6-metilbenzoxazol-2-il)4-metoxifenil)etinil)benceno ( <b>4c</b> )	61
9. Apéndice	62
9.1. Resonancia Magnética Nuclear	62
9.1.1. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol ( <b>2a</b> )	62
9.1.2. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol ( <b>2b</b> )	64
9.1.3. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-6-metilbenzoxazol ( <b>2c</b> )	66
9.1.4. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol ( <b>3a</b> )	68
9.1.5. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)-4-metilbenzoxazol ( <b>3b</b> )	71
9.1.6. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol ( <b>3c</b> )	74
9.1.7. 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)benceno ( <b>4a</b> )	77

---

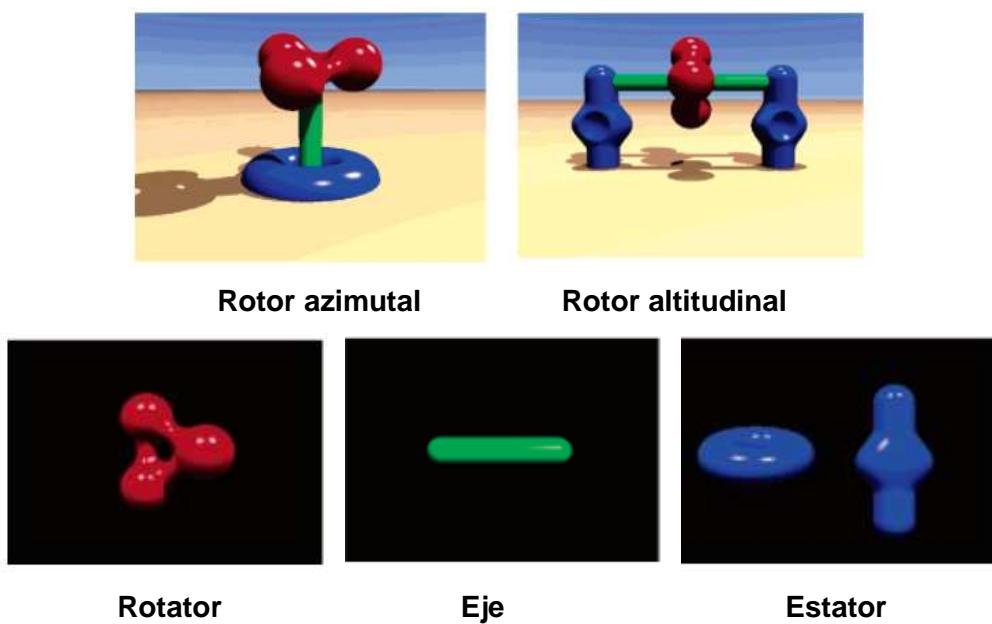
---

9.1.8. 1,4-bis((4-metoxi-3-(5-metilbenzoxazol-2-il)fenil)etinil) benceno ( <b>4b</b> ) .....	82
9.1.9. 1,4-bis((4-metoxi-3-(6-metilbenzoxazol-2-il)fenil)etinil)benceno ( <b>4c</b> ). ....	87
9.2 Infrarrojo.....	92
9.2.1. 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)benceno ( <b>4a</b> )..	92
9.2.2. 1,4-bis((4-metoxi-3-(5-metilbenzoxazol-2-il)fenil)etinil)benceno ( <b>4b</b> ). ....	93
9.2.3. 1,4-bis((4-metoxi-3-(6-metilbenzoxazol-2-il)fenil)etinil)benceno ( <b>4c</b> ). ....	94

## 1. Introducción

El diseño y síntesis de máquinas moleculares es un campo reciente de estudio en la química, en este se diseñan nuevas moléculas que pueden aplicarse en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades fisicoquímicas y mecánicas, dichas moléculas tienen la posibilidad de emular motores, músculos moleculares, interruptores, entre otros.<sup>1</sup> Es por ello que la síntesis de moléculas orgánicas e inorgánicas que tengan la capacidad de emular a nivel molecular dispositivos macroscópicos se ha vuelto un tema de vanguardia en la Nanoquímica, Química Supramolecular<sup>2</sup> y Ciencia de los Materiales.<sup>3</sup>

Existen distintos tipos de máquinas moleculares por ejemplo motores moleculares, interruptores moleculares, sensores moleculares, rotores moleculares entre otros. En el caso de rotores moleculares, se trata de sistemas que son capaces de presentar algún tipo de movimiento rotacional<sup>3</sup>, existen dos tipos y están formados por tres partes (Figura 1):



**Figura 1** Tipos y partes de un rotor molecular propuesto por Kottas.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Barnes, J.C. & Mirkin, C.A. *PNAS*, **2017**, 4, 114, 620.

<sup>2</sup> (a) Lehn, J.M. *Angew J. Chem. Int. Ed.* 1988, 27, 89. (b) Cram, D. *Angew J. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1009. (c) Pedersen, C.J. *Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 848. (d) Boulas, P.L.; Gómez-Kaifer, M.; Echegoyen, L. *Angew Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 216.

<sup>3</sup> Kottas, G.S.; Clarke, L.I.; Horinek, D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1281.

- ✓ Rotor azimutal: Es un rotor montado sobre una superficie, el cual gira alrededor de un eje perpendicular a la superficie a la que está unido.
- ✓ Rotor altitudinal: Es un rotor montado sobre una superficie, el cual gira alrededor de un eje paralelo a la superficie a la que está unido.
- ✓ Rotador: Es la parte de la molécula que gira en una dirección determinada, se encuentra al centro de la molécula.
- ✓ Estator: Es la parte estática de la molécula que se encuentra unida al rotador mediante el eje.
- ✓ Eje: Es la parte de la molécula que permite la rotación de esta, está formado comúnmente por alquinos.

El funcionamiento de los rotores moleculares depende en gran medida de la capacidad de controlar el movimiento rotatorio por lo que es necesario identificar los movimientos entre las distintas partes que componen a los rotores moleculares.<sup>4</sup>

Por otra parte, los semiconductores orgánicos son materiales que mezclan las ventajas electrónicas que presentan los materiales semiconductores con los beneficios químicos y mecánicos de los compuestos orgánicos. Por esto, la capacidad de conducir electricidad, absorber luz y emitirla es de gran importancia, además de que la estructura del material puede modificarse fácilmente mediante síntesis química, para adaptar propiedades ópticas y electrónicas como longitud de onda de emisión deseada, formar películas que sean livianas y flexibles o modificar las propiedades de solubilidad. Estas propiedades implican que las aplicaciones de semiconductores orgánicos se encuentren cada vez más extendidas.<sup>5</sup>

---

<sup>4</sup> Khuong, T.A.; Nuñez, J.E.; Godinez, C.E.; Garcia-Garibay, M.A. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 413.

<sup>5</sup> a) Massue, J.; Frath, D.; Retailleau, P.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 5375. b) Pang, Y.; Chen, W.H. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6680.

Tradicionalmente, los materiales orgánicos se han considerado aislantes; sin embargo, esta idea ha cambiado por lo que en los últimos años hay grandes avances en el desarrollo de semiconductores orgánicos como una posible alternativa al silicio cristalino y amorfo. A mediados del siglo XX, se observaron que cristales orgánicos como el naftaleno o el antraceno presentaban propiedades fotoconductoras y electroluminiscentes, en 1977, Alan G. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa, descubrieron que la conductividad del poliacetileno se podía modular desde un carácter aislante hasta conductor mediante dopados con halógenos ( $I_2$ ,  $Br_2$  o  $Cl_2$ ). Este descubrimiento les otorgó el premio Nobel de Química en el año 2000 “*por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores*”.<sup>6</sup> Lo anterior dio lugar a un nuevo campo de investigación, conocido como electrónica molecular que tiene como objetivo remplazar los semiconductores de silicio por los semiconductores orgánicos, ya que presentan algunas ventajas como:

- ✓ Bajo costo en la producción, ya que no se requiere de laboratorios sofisticados para sintetizarlos.
- ✓ Generación de menor cantidad de contaminantes durante su producción.
- ✓ Uso de síntesis química para diseñar moléculas nuevas con propiedades ópticas y electrónicas que puedan modularse fácilmente, mediante la funcionalización de anillos aromáticos, enlaces dobles o triples, etc.<sup>6</sup>

Cabe mencionar que optimizar el rendimiento de dispositivos electrónicos basados en semiconductores orgánicos, tales como diodos emisores de luz (OLEDs), transistores de efecto campo (OFETs) y celdas solares (OPVCs) es un área activa de investigación que necesita de un profundo conocimiento de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos.<sup>7</sup>

---

<sup>6</sup> Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.

<sup>7</sup> Pérez-Gutiérrez, E.; Maldonado-Rivera, J.L. *Entreciencias*. **2013**, 1(1), 19

Los semiconductores orgánicos tienen un interés cada vez mayor como componentes activos en electrónica y optoelectrónica. Debido a su flexibilidad, bajo costo y facilidad de producción, representan una alternativa válida a la tecnología de semiconductores inorgánicos.<sup>8</sup>

---

<sup>8</sup> García-Moreno, G. Semiconductores Orgánicos  $\pi$ -Conjugados Basados en Tiofeno. Un Estudio Teórico. Tesis de Licenciatura. Universidad de Jaén, **2012**.

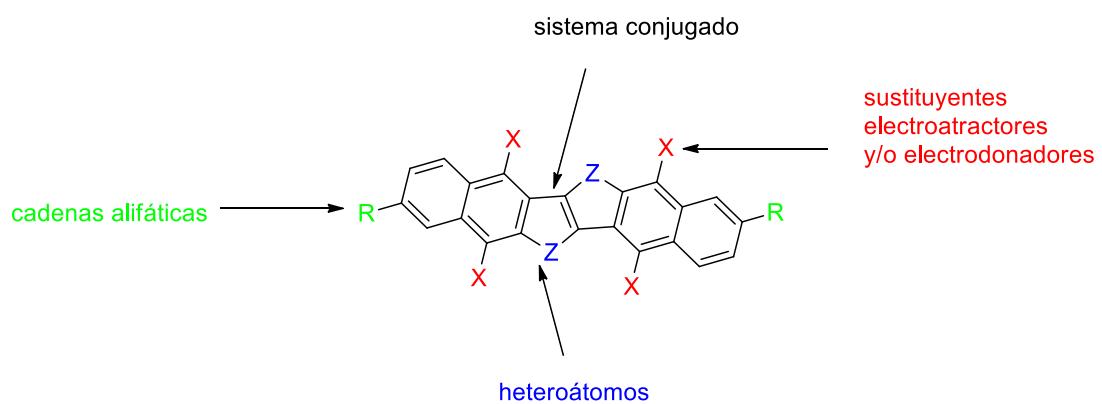
## 2. Antecedentes

### 2.1. Electrónica orgánica

Tradicionalmente, los materiales orgánicos se han considerado aislantes; sin embargo, esta idea ha cambiado por lo que en los últimos años hay grandes avances en el desarrollo de semiconductores orgánicos como una posible alternativa a los semiconductores inorgánicos debido a las ventajas que estos presentan.

Los semiconductores orgánicos son moléculas orgánicas que presentan conjugaciones  $\pi$ ; lo que permite la deslocalización de electrones a través de la estructura molecular.

Bao, estableció algunos requisitos que deben ser considerados en el diseño de un semiconductor de tipo orgánico. En la figura 2 se ilustra un sistema  $\pi$  conjugado representativo de un semiconductor orgánico, que puede ser una molécula discreta o parte de un oligómero conjugado. Dicha estructura debe contener los siguientes componentes: un sistema con electrones  $\pi$  conjugados, heteroátomos, sustituyentes electroattractores o electrodonadores y cadenas laterales (grupos que incrementan la solubilidad).<sup>9</sup>



**Figura 2** Componentes de un semiconductor orgánico.

<sup>9</sup> Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A.L.; Fang, L.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6724.

El sistema conjugado determina la mayoría de las propiedades electrónicas, por ejemplo, los niveles de energía y *band gap*, interacciones inter e intramoleculares, solubilidad e influye en el empaquetamiento molecular.

El intercambio de heteroátomos y de sustituyentes también es una forma efectiva de cambiar las propiedades ópticas y electrónicas, solubilidad y empaquetamiento molecular a través del cambio en el momento dipolar de la molécula. Las cadenas alifáticas generalmente se incorporan para incrementar la solubilidad, así mismo; impactan en las propiedades electrónicas en el estado sólido al modificar el empaquetamiento, así como los arreglos conformatacionales.

## 2.2. Síntesis de benzoxazoles

Los benzoxazoles son compuestos heterocíclicos, en los cuales su aromaticidad los convierte en compuestos sumamente estables, contienen un anillo de oxazol que se encuentra fusionado a un anillo de benceno, lo que le confiere gran estabilidad (Figura 3).<sup>10</sup>

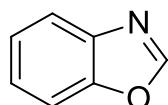
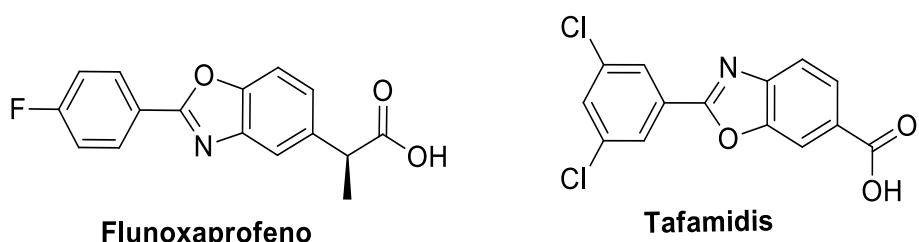


Figura 3 Benzoxazol.

Los benzoxazoles están presentes en algunos fármacos como el flunoxaprofeno y que se usa como antiinflamatorio y el tafamidis el cual se usa para reducir la mortalidad en pacientes con miocardiopatía. Además, funcionan como agentes antifúngicos, presentan propiedades antioxidantes, antialérgicas, antitumorales y antiparasitarias (Figura 4).<sup>8</sup>

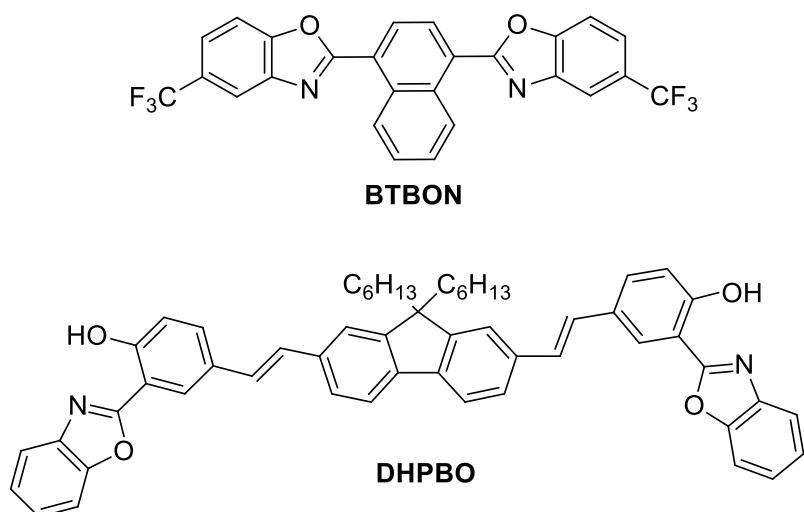
---

<sup>10</sup> Cruz-Cruz, E.M.; Castro-Aguilar, L.M.; Tapia-Benavides, A.R.; *Revista Cubana de Química*. **2003**, 15, 89.



**Figura 4** Estructuras de fármacos con el fragmento de benzoxazol.

Además de las aplicaciones biológicas, los benzoxazoles también se han estudiado en ciencias de los materiales debido a que poseen propiedades de fluorescencia, se han utilizado en dispositivos optoelectrónicos,<sup>11</sup> sensores para metales,<sup>12</sup> agentes fotocromáticos,<sup>13</sup> colorantes fotoluminiscentes,<sup>14</sup> sensores fluorescentes para microscopía de 2 fotones<sup>15</sup> y como agentes blanqueadores fluorescentes (Figura 5).<sup>16</sup>



**Figura 5** Benzoxazoles con aplicaciones en ciencia de los materiales.

Debido a las propiedades luminiscentes de los derivados de benzoxazoles, Zhao y colaboradores reportaron borodipirrometanos (BODYPI's) novedosos

<sup>11</sup> a) Ko, C.W.; Tao, Y.T.; Danel, A.; Krzeminska, L.; Tomaszik, P. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2441. b) Chen, Y.; Zeng, D.X. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5037.

<sup>12</sup> Tian, Y.; Chen, C.Y.; Yang, C.C.; Young, A.C.; Yang, S.H.; Chen, W.C.; Jen, A.K. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1977.

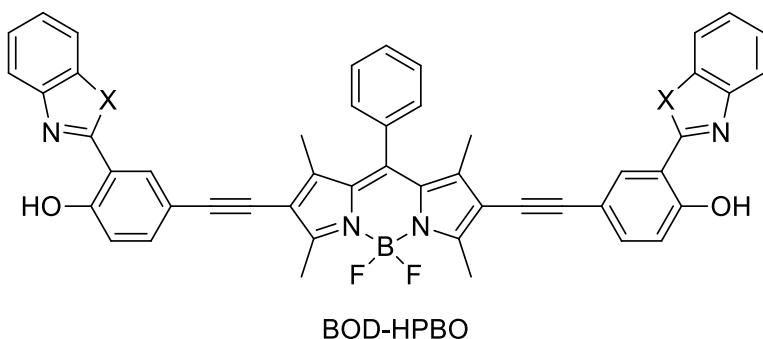
<sup>13</sup> a) Heynderickx, A.; Guglielmetti, R.; Dubest, R.; Aubard, J.; Samat, A. *Synthesis*, **2003**, 1112. b) El'tsov, A.V. *Organic Photochromers*; Plenum Press. **1990**, 178.

<sup>14</sup> Kocher, C.; Smith, P.; Weder, C. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2620.

<sup>15</sup> Taki, M.; Wolford, J.L.; O'Halloran, T.V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 712.

<sup>16</sup> Leaver, I.H.; Milligan, B. *Dyes and Pigments*, **1984**, 5, 109.

que contenían cromóforos que presentaban transferencia de protones intramoleculares en el estado excitado (ESIPT) como benzoxazol/benzotiazol, los cuales mostraron un desplazamiento de sus espectros de emisión hacia el rojo del espectro visible (530 – 580 nm) en comparación con 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazoles y 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles (350 nm). Estos compuestos se utilizaron como fotosensibilizadores orgánicos para la producción de oxígeno singulete ( ${}^1\text{O}_2$ ) en la foto-oxidación de 1,5-dihidroxinaftaleno (Figura 6).<sup>17</sup>



**Figura 6** Benzoxazol usado como fotosensibilizador orgánico.

Muchas moléculas orgánicas luminiscentes han recibido atención por su aplicabilidad como materiales para diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), transistores orgánicos de efectos de campo (OFETs) y pruebas fluorescentes.

<sup>18,19</sup>

### Procedimientos sintéticos para la preparación de benzoxazoles

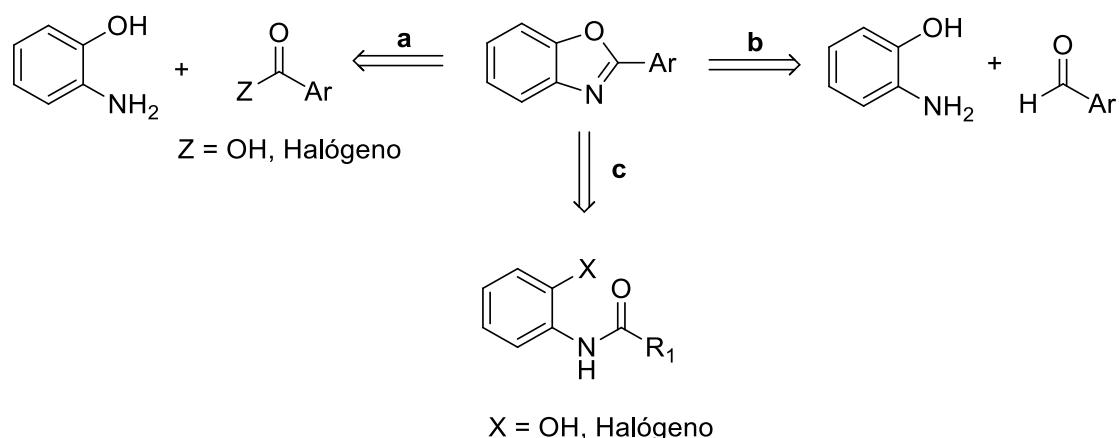
Los métodos clásicos de síntesis usados para la obtención de 2-arylbenzoxazoles se engloban en tres rutas sintéticas principales (Esquema 1) donde involucran la formación de los enlaces O1-C2, N3-C2 a partir de la condensación de aminofenol como sustrato de partida con derivados de ácidos carboxílicos bajo condiciones ácidas, tales como ácido bórico o ácido

<sup>17</sup> Yang, P.; Zhao, J.; Wu, W.; Yu, X.; Liu, Y. *Org. Chem.* **2012**, 77, 6166.

<sup>18</sup> Mukherjee, S.; Thilagar, P. *Dyes and Pigments*, **2014**, 110, 2.

<sup>19</sup> Yuan, L.; Lin, W.; Zheng, K.; He, L.; Huang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 622.

polifosfórico (Ruta a),<sup>20</sup> o un aldehído vía ciclización oxidativa, utilizando diversos agentes oxidantes como  $\text{PhI(OAc)}_2$ ,<sup>21</sup>  $\text{NiO}_2$ ,<sup>22</sup>  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ ,<sup>23</sup> DDQ,<sup>24</sup>  $\text{Mn(OAc)}_2$ ,<sup>25</sup>  $\text{Pb(OAc)}_2$ ,<sup>26</sup> y  $\text{ThClO}_4$ <sup>27</sup> (Ruta b), en ambos casos (a y b) las reacciones se llevan a cabo a altas temperaturas o bajo condiciones de reacción asistidas por microondas<sup>28</sup>, y por último la formación del enlace O1-C7a (Ruta c), mediante una reacción de acoplamiento intramolecular de orto-haloanilidas<sup>29,30</sup> utilizando catalizadores de Cu o Pd.



**Esquema 1** Métodos clásicos de síntesis de benzoxazoles.

<sup>20</sup> a) Heine, D.W.; Alheim, R.J.; Leavitt, J.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 427. b) Terashima, M.; Ishii, M.; Kanaoka, Y.; *Synthesis*, **1982**, 484. c) Phoon, C.W.; Yong, P.; Ting, A. E.; Yeo, S. L.; & Sim, M. M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, 11, 1647.

<sup>21</sup> Warma, R. S.; Saini, R. K.; Prakash, O. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2621.

<sup>22</sup> Nakagawa, K.; Onoue, H.; Sugita, L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2621.

<sup>23</sup> Srivastava, R.G.; Venkataramani, R.S. *Synth. Commun.* **1988**, 18, 1537.

<sup>24</sup> Chang, J.; Zhao, K.; Pan, S. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 43, 951.

<sup>25</sup> Varma, R.S.; Kumar, D.J.; *Heterocycl. Chem.* **1998**, 35, 1539.

<sup>26</sup> Stephens, F.F.; Bower, J.D. *J. Chem. Soc.* **1949**, 2971.

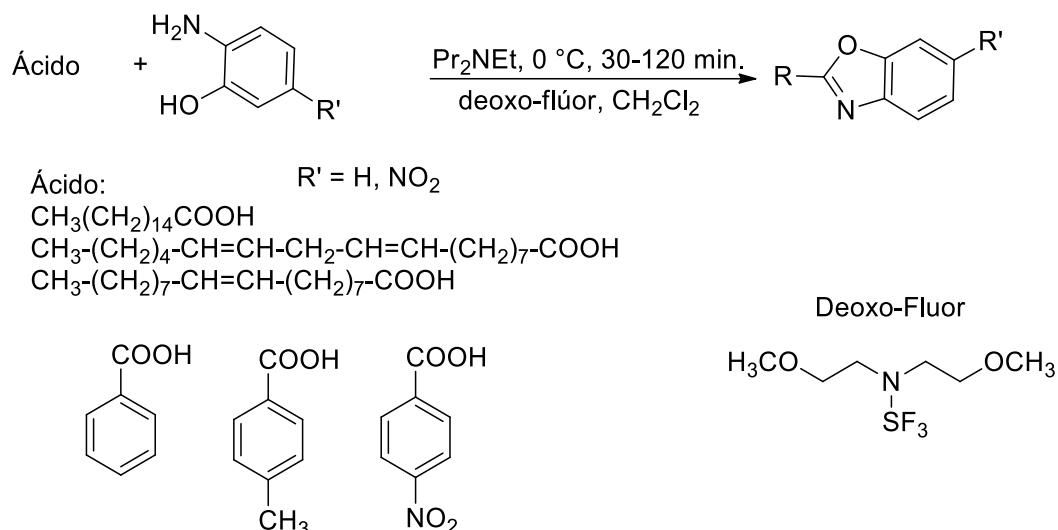
<sup>27</sup> Park, K.H.; Jun, K.; Shin, S.R.; Oh, S.W. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8869.

<sup>28</sup> a) Kumar, D.; Rudrawar, S.; Chakaborti, A.K. *Aust. J. Chem.* **2008**, 61, 881. b) Kumar, R.; Selvam, C.; Kaur, G.; Chakaborti, A.K. *Synlett*, **2005**, 1401. c) Pottorf, R.S.; Chadha, N.K.; Katkevics, M.; Ozola, V.; Suna, E.; Ghane, H.; Regberg, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 175. d) Myllymaki, M. J.; Koskinen, A. M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2295.

<sup>29</sup> a) Envidar, G.; Batey, R.A. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1802. b) Viirre, R. D.; Envidar, G.; Batey, R.A. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3452.

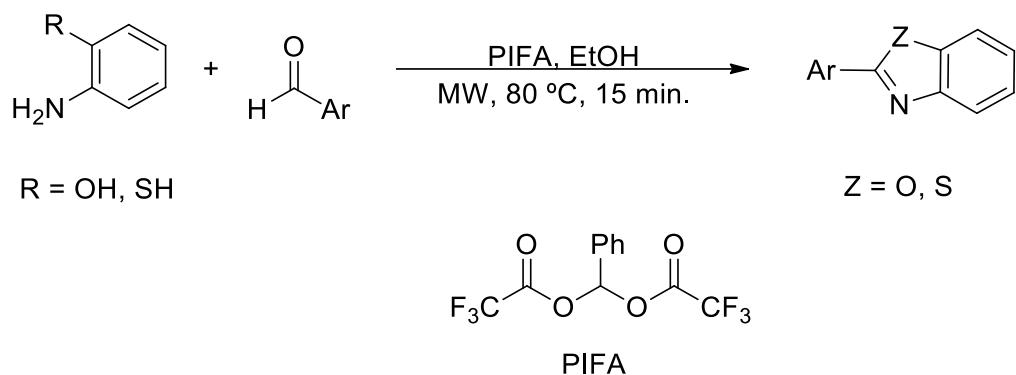
<sup>30</sup> a) Zhuravlev, F.A.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2929. b) Perry, R. J.; Wilson, B. D.; Miller, R. J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2883.

Kangani y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de benzoxazoles por el método *one-pot* a partir de ácidos carboxílicos y aminofenoles en presencia de un catalizador de oxo-fluor a 0 °C obteniendo rendimientos que van del 52 al 76 % (Esquema 2).<sup>31</sup>



**Esquema 2** Síntesis de benzoxazoles por el método *one-pot* propuesto por Kangani.

Por otra parte, Praveen y colaboradores realizaron la síntesis directa de benzoxazoles mediante ciclización oxidativa, mostrando ser un método eficiente, barato y sencillo (Esquema 3).<sup>32</sup>

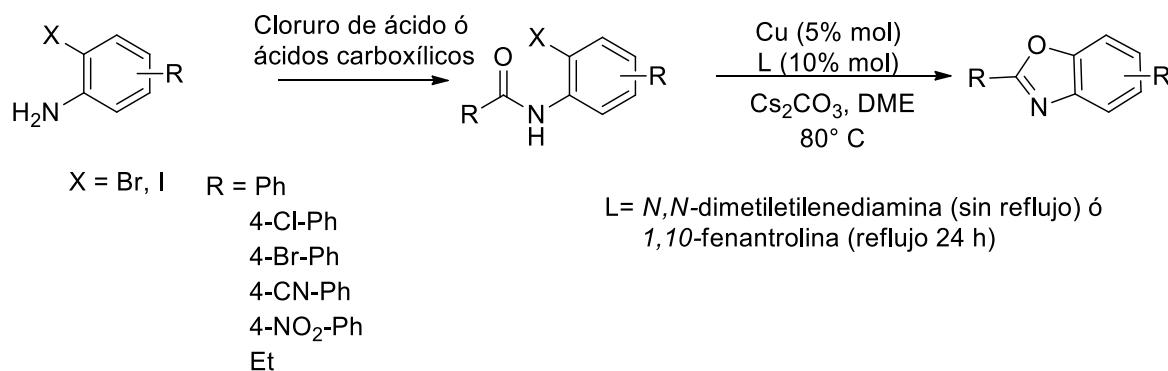


**Esquema 3** Síntesis de benzoxazoles mediante ciclización oxidativa.

<sup>31</sup> Kangani, C.O.; Kelley, D.E.; Day, B.W. *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 6497.

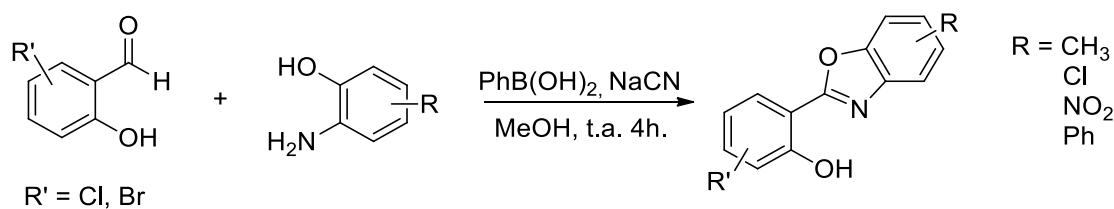
<sup>32</sup> Praveen, C.; Andakumarp, A.; Dheen Kumard, P.; Muralidharan, D.; Peruma, P.T. *J. Chem. Sciences.* **2012**, 124, 609.

Evindar y Batey describieron un método que evita el uso de *o*-aminofenoles como precursores en la síntesis de benzoxazoles por una reacción de acoplamiento cruzado intramolecular con 2-haloanilidas obteniendo rendimientos que van del 78 – 89 % (Esquema 4).<sup>29</sup>



**Esquema 4** Síntesis de benzoxazoles mediante acoplamiento intramolecular.

En nuestro grupo de trabajo se ha desarrollado un método que involucra condiciones suaves de reacción para la síntesis de benzoxazoles, el cual consiste en hacer reaccionar el salicilaldehído con aminofenoles en presencia de NaCN, ácido fenilborónico en metanol a temperatura ambiente durante 4 horas. En este estudio se observó que el método es general ya que es aplicable a una gran variedad de derivados de salicilaldehídos y aminofenoles (Esquema 5).<sup>33</sup>



**Esquema 5** Síntesis de benzoxazoles mediante reacción multicomponente.

### 2.3. Síntesis de rotores moleculares

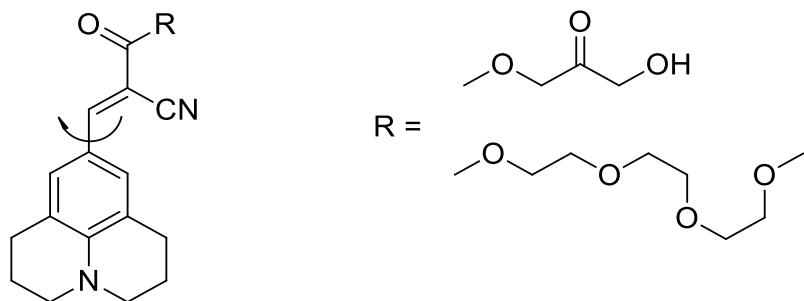
Los rotores moleculares son moléculas que contienen una o más partes que presentan movimientos rotacionales, estos movimientos son unidimensionales

<sup>33</sup> a) López-Ruiz, H.; Rojas-Lima, S.; Briseño-Ortega, H.; Santillan, R.; Farfán, N. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4308. b) López-Ruiz, H.; Rojas-Lima, S.; Briseño-Ortega, H.; Santillan, R.; Farfán, N. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 19, 2633.

e involucran cambios en un solo ángulo. Están formados por tres partes, las cuales son: rotador, estator y eje; se pueden clasificar de acuerdo al orden de fase en que se encuentren:

- ✓ Solución: Se encuentran disueltos y flotan libremente, en esta fase todas las partes presentan libre movimiento.
- ✓ Sólido: Son estructuras rígidas que presentan partes móviles.
- ✓ Soportados en superficies: Para este orden existen dos subclasificaciones; Rotores tipo “R”: cuando la superficie actúa como estator, Rotores tipo “RS”: cuando el estator se encuentra unido a la superficie.<sup>34</sup>

Feringa y colaboradores reportaron la síntesis de un motor molecular con helicidad, que al ser accionado con luz acompañado por pasos de relajación térmica, era capaz de producir un movimiento unidireccional a través de un doble enlace (Figura 7).<sup>35</sup>

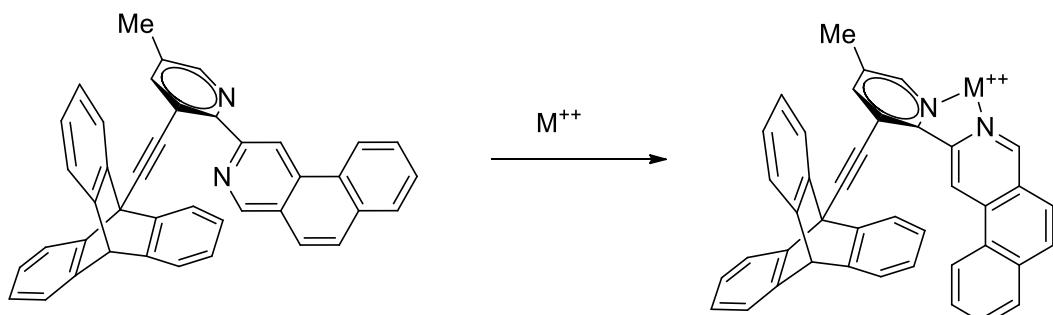


**Figura 7** Estructura de un motor molecular con helicidad.

<sup>34</sup> Koltas, G.S.; Clarke, L.I.; Horinek, D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1281.

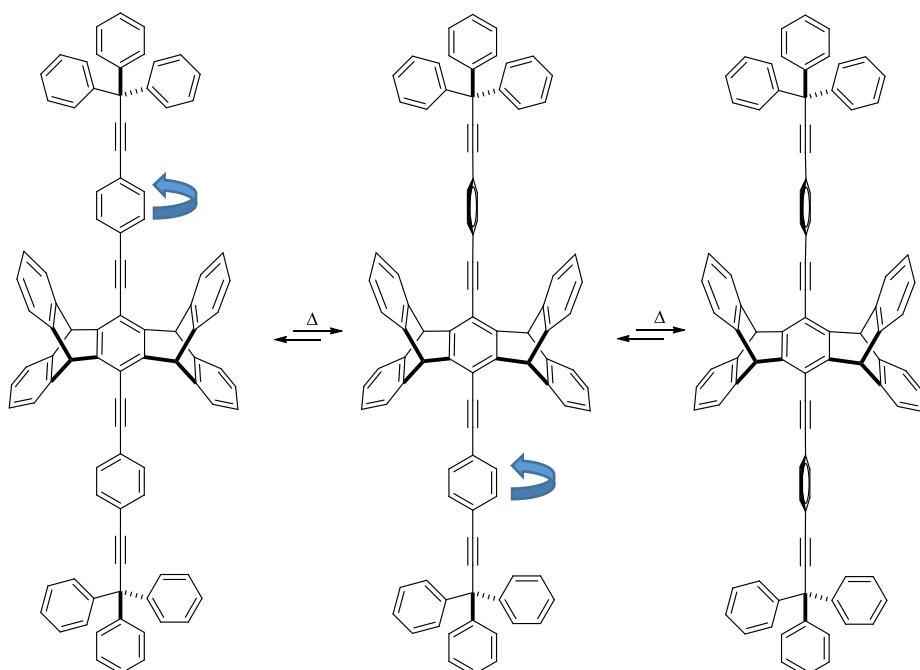
<sup>35</sup> (a) Schoevaars, A.M.; Kruizinga, W.; Zijlstra, R.W.J.; Veldman, N.; Spek, A.L.; Feringa, B.L. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4943. (b) Koumura, N.; Zijlstra, R.W.J.; Van Delden, R.A.; Harada, N.; Feringa, B.L. *Nature*, **1999**, 401, 152. (c) Koumura, N.; Geertsema, E.M.; Meetsma, A.; Feringa, B.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12005. (d) Van Delden, R.A.; Ter Wiel, M.K.J.; Pollard, M.M.; Vicario, J.; Koumura, N. *Nature* **2005**, 437, 1337. (e) Klok, M.; Boyle, N.; Pryce, M. T.; Meetsma, A.; Browne, W.R.; Feringa, B.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10484.

Kelly y colaboradores desarrollaron los frenos moleculares, que se basan en una unidad de bipiridilo conectada a tripticeno, en la cual observaron que el tripticeno presentaba movimientos rotacionales. Posteriormente observó que cuando añadió  $\text{Hg}^{2+}$  a la molécula, la unidad de bipiridilo se compleja y alcanza una conformación plana en la cual ya no presenta rotación (Figura 8).<sup>36</sup>



**Figura 8** Estructura de un freno molecular.

Hughs y García-Garibay reportaron la síntesis de dirrotores moleculares en los cuales exploraron distintos ángulos de torsión, estos compuestos presentaron propiedades ópticas aplicables en el campo eléctrico (Figura 9).<sup>37</sup>

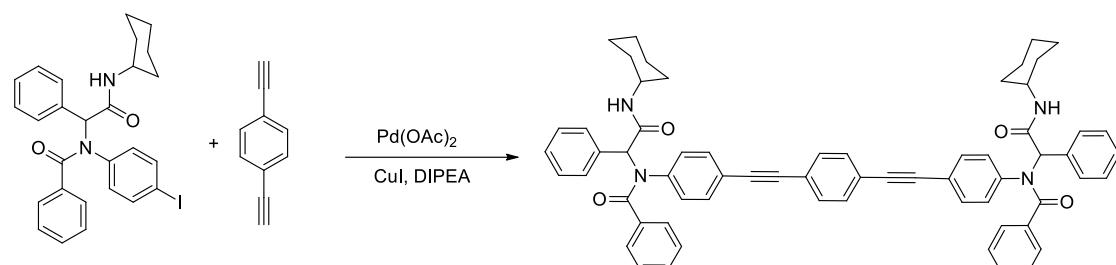


**Figura 9** Estructura de dirrotores moleculares y sus conformaciones.

<sup>36</sup> a) Kelly, T.R.; Bowyer, M.C.; Bhaskar, K.V.; Bebbington, D.; Garcia, A.; Lang, F.; Kim, M.H.; Jette, M.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3657. b) Kelly, T. R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 514.

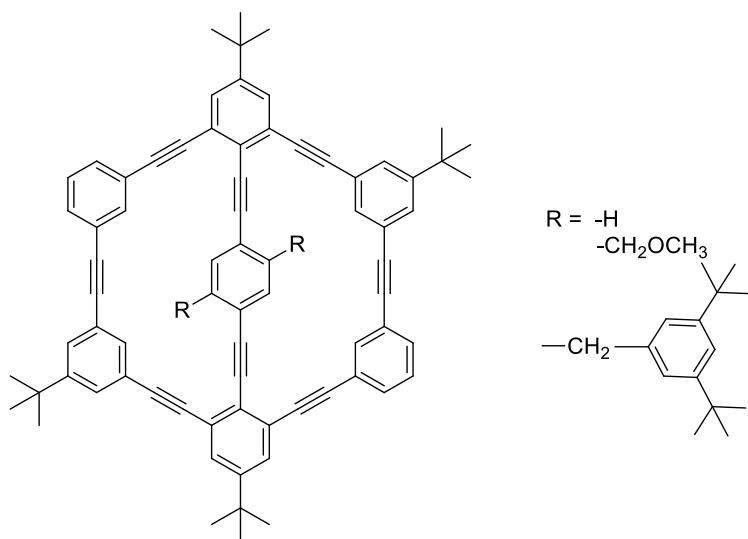
<sup>37</sup> Hughs, M.; Jimenez, M.; Khan, S.; Garcia-Garibay, M.A. *J. Org. Chem.* **2013**, 9, 529.

Rodríguez-Molina y colaboradores sintetizaron rotores moleculares con cuatro componentes mediante reacciones multicomponentes, teniendo un rendimientos que van del 9 al 54% y observando rendimientos cuánticos entre 0.1 a 0.5 (Esquema 6).<sup>38</sup>



**Esquema 6** Síntesis de rotores moleculares mediante reacción de multicomponentes.

Bedard y Moore sintetizaron el primer torniquete molecular en el cual unieron el grupo *p*-dietinilbenceno disustituido al interior de un macrocírculo de feniletinilo y observaron la rotación del grupo fenileno interno en función de sus sustituyentes (Figura 10).<sup>39</sup>



**Figura 10** Estructura de un torniquete molecular.

<sup>38</sup> García-González, C.; Aguilar,-Granda, A.; Zamudio, Medina, A.; Miranda, L.D.; & Rodríguez-Molina, B. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 2570.

<sup>39</sup> Bedard, T.C.; Moore, J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10662.

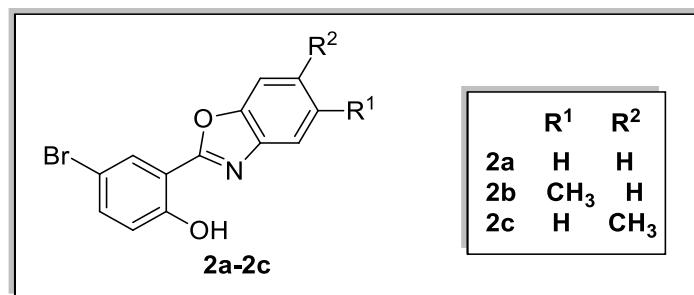
### 3. Objetivos

#### 3.1. *Objetivo general*

Diseñar y sintetizar nuevos rotores moleculares con estatores derivados de benzoxazoles mediante acoplamientos de Sonogashira de 5-bromometoxifenilbenzoxazol y 1,4-dietinilbenceno para evaluar sus posibles aplicaciones como semiconductores orgánicos.

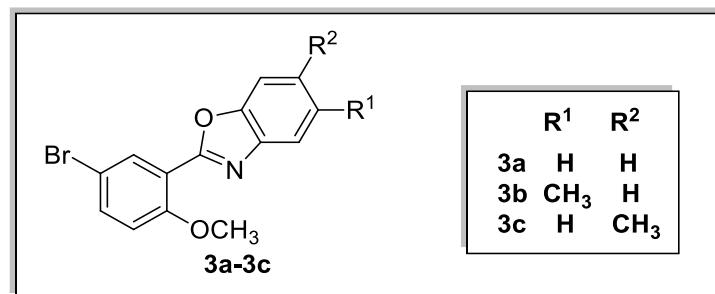
#### 3.2. *Objetivos específicos*

1. Llevar a cabo la síntesis de 2-arylbenzoxazoles a partir de la reacción de condensación-oxidación de *o*-aminofenoles con salicilaldehídos en presencia de NaCN y PhB(OH)<sub>2</sub> en metanol (Figura 11).



**Figura 11** Estructura de 2-arylbenzoxazoles.

2. Llevar a cabo una protección del grupo OH mediante una reacción S<sub>N</sub>2 utilizando CH<sub>3</sub>I y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en acetona con el fin de aumentar la solubilidad del benzoxazol en disolventes orgánicos (Figura 12).



**Figura 12**

3. Llevar a cabo reacciones de acoplamiento de Sonogashira para la extensión de la conjugación de moléculas derivadas de 2-arylbenzoxazoles (Figura 13).

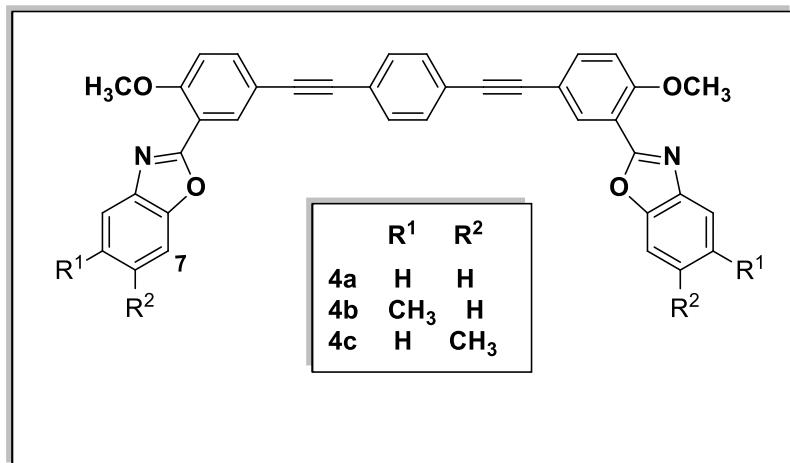


Figura 13

4. Caracterizar estructuralmente los compuestos mediante técnicas espectroscópicas de RMN, IR.
5. Realizar estudios ópticos de absorción y emisión de los compuestos sintetizados para determinar sus propiedades de fluorescencia.
6. Determinar las propiedades electroquímicas de los compuestos sintetizados utilizando la técnica de voltamperometría cíclica para evaluar los potenciales de oxidación-reducción.

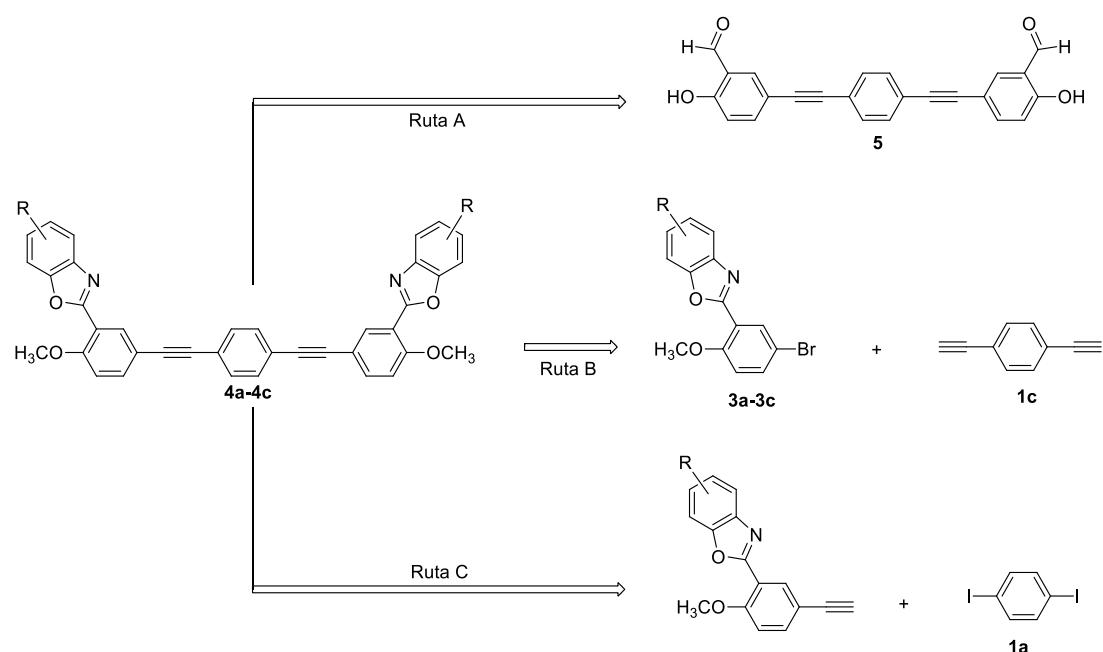
#### **4. Justificación**

Actualmente los semiconductores orgánicos han tenido un gran impacto y se han utilizado en el desarrollo de celdas solares, láseres, transistores, sensores, memorias, dispositivos móviles, pantallas de televisión y en paneles para iluminación, entre otros; sin embargo, estos materiales tienen el problema de las bajas eficiencias y estabilidad, por lo que se hace necesario el desarrollo de nuevos materiales funcionales que no involucren metales, a base de moléculas orgánicas pequeñas, que puedan ser funcionalizadas a fin de obtener las propiedades necesarias para su aplicación.

Por lo anterior, resulta interesante desarrollar métodos de síntesis eficientes para obtener 2-arylbenzoxazoles con diversos arreglos estructurales mediante la extensión de la conjugación a través de enlaces triples y anillos de benceno que modifiquen las propiedades electrónicas de la molécula y que puedan presentar actividad como semiconductores orgánicos.

## 5. Resultados y Discusión

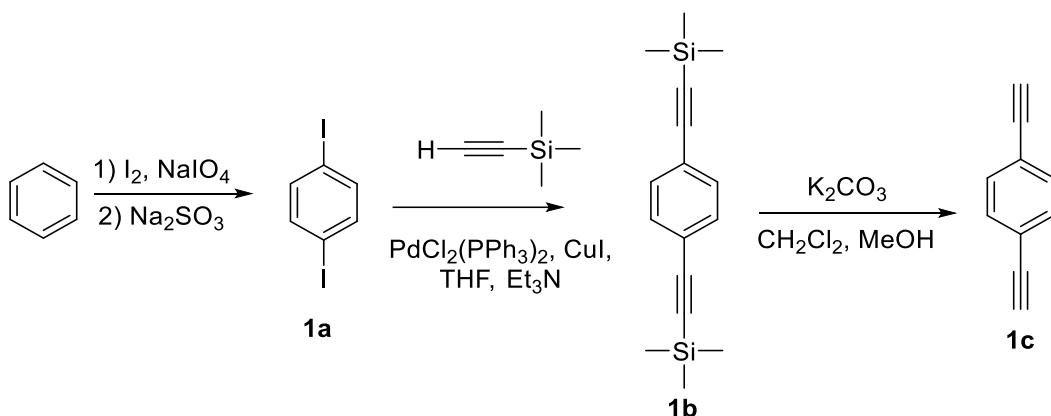
Se planteó la posibilidad de sintetizar rotores moleculares derivados de benzoxazoles siguiendo la estrategia que se muestran en el esquema 7. En la **ruta A**, consideramos preparar el disalicilaldehído (**5**) mediante un acoplamiento de Sonogashira del 5-bromosalicilaldehido con 1,4-dietinilbenceno (**1c**), para posteriormente llevar a cabo la formación del benzoxazol. En las **rutas B** y **C** se propone sintetizar primero los benzoxazoles y posteriormente llevar a cabo los acoplamientos de Sonogashira.



**Esquema 7** Estrategia retrosintética para la síntesis de los compuestos **4a-4c**.

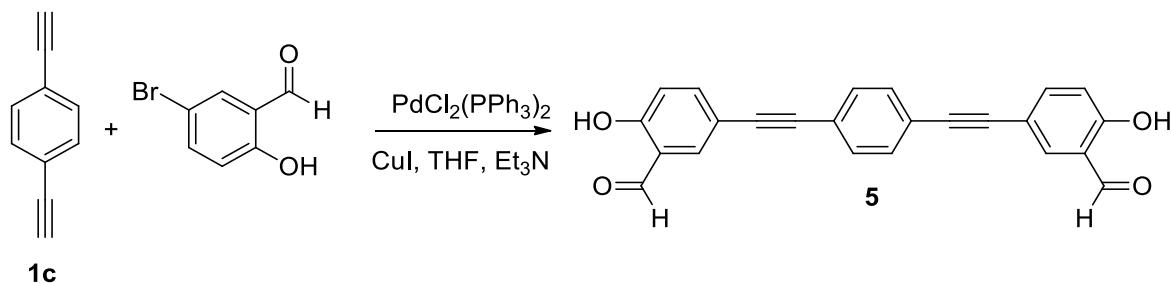
Explorando la **Ruta A**, como primer paso se llevó a cabo la síntesis del 1,4-dietinilbenceno (**1c**) mediante la yodación del benceno a través de una reacción de sustitución electrofílica aromática utilizando  $I_2$  y  $NaIO_4$  como agente oxidante para la generación del electrófilo  $I^+$ , obteniendo el 1,4-diyodobenceno (**1a**) con un rendimiento del 50%. Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis del 1,4-bis(trimetilsililetinil)benceno (**2b**) mediante una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el 1,4-diyodobenceno (**1a**) y el etiniltrimetilsilano en relación estequiométrica 1:2 utilizando como catalizador  $PdCl_2(PPh_3)_2$  en presencia de  $CuI$ , trietilamina y como disolvente

THF. La desprotección de (**1b**) se llevó a cabo mediante el tratamiento del compuesto con  $K_2CO_3$ , en una mezcla de  $CH_2Cl_2$ -MeOH como disolvente. La reacción se agitó durante 6 h a temperatura ambiente, la purificación se logró mediante columna utilizando una fase 95:5 hexano-acetato de etilo obteniendo 64 % de rendimiento de un sólido color café con p.f. de 91 - 95 °C. (Esquema 8)



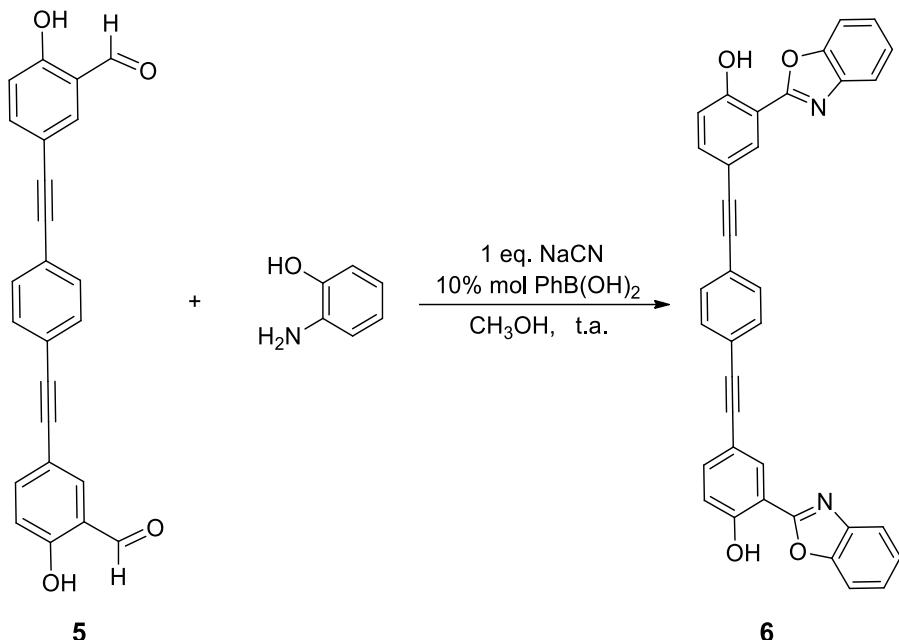
**Esquema 8** Síntesis de 1,4-dietinilbenceno.

Una vez obtenido el compuesto **1c**, se procedió a llevar a cabo la reacción de acoplamiento con el 5-bromosalicilaldehido utilizando como catalizador  $PdCl_2(PPh_3)_2$  en presencia de  $CuI$ , trietilamina y THF como disolvente para la formación del compuesto **5a** con un rendimiento del 84% y p.f. de 251 – 253°C. (Esquema 9)



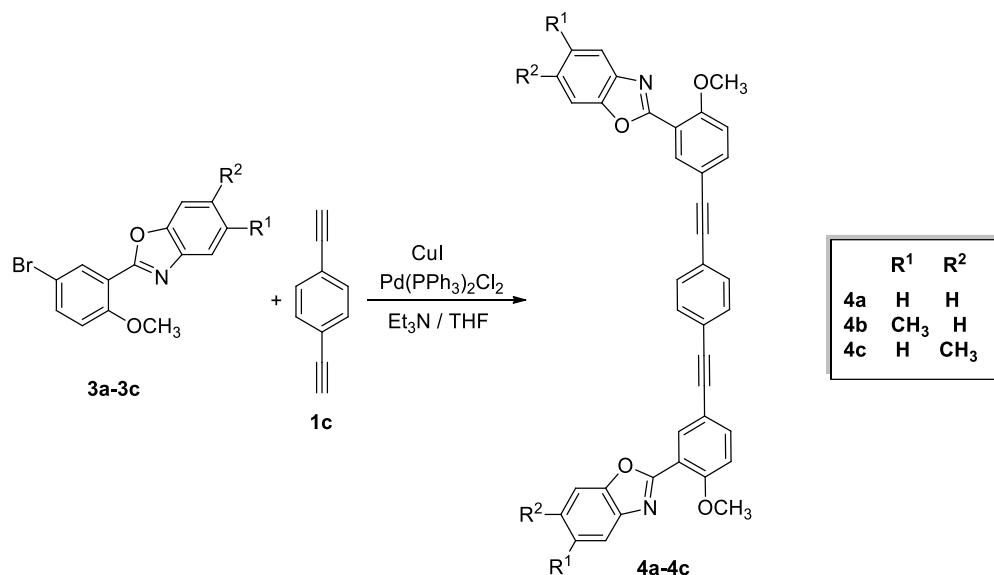
**Esquema 9** Síntesis de disalicilaldehído (**5**).

La formación del anillo de benzoxazol se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita previamente en nuestro grupo de trabajo<sup>33</sup> mediante la reacción del compuesto **5a** con NaCN, 10% mol de PhB(OH)<sub>2</sub> en metanol a temperatura ambiente. Desafortunadamente el compuesto **6** se obtuvo con bajo rendimiento (6%) y como un sólido insoluble por lo que no fue posible su caracterización (Esquema 10).



**Esquema 10** Síntesis del compuesto **6**.

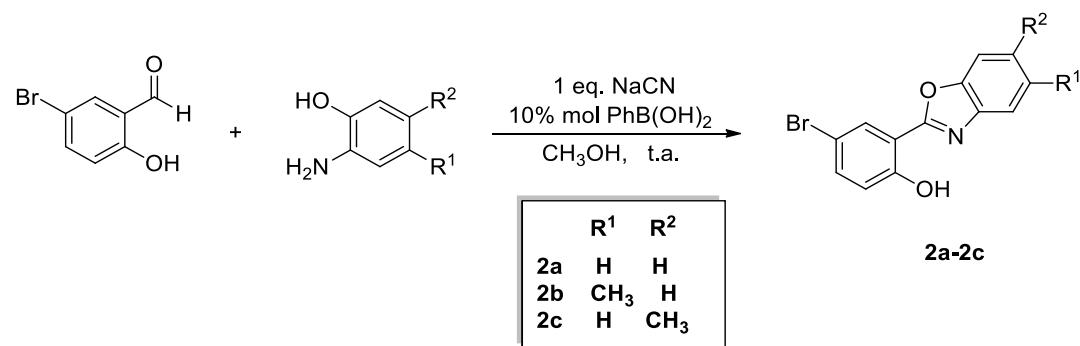
Debido a los resultados obtenidos, decidimos explorar la **ruta B**, que consiste en preparar los benzoxazoles-O-metilados (**3a-3c**) para incrementar la solubilidad y posteriormente llevar a cabo el acoplamiento de Sonogashira con el 1,4-dietinilbenceno (**1c**) sintetizado previamente (Esquema 11).



**Esquema 11** Síntesis de rotores moleculares.

### 5.1. Síntesis de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles (2a-2c).

La síntesis de los 2-arylbezoxazoles se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita por nuestro grupo de investigación<sup>33</sup>, que involucra el uso de diferentes aminofenoles y derivados de salicilaldehídos en presencia de ácido fenilborónico y cianuro de sodio (Esquema 12, Tabla 1).



**Esquema 12** Síntesis de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazoles **2a-2c**.

**Tabla 1** Resultados de síntesis de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazoles **2a-2c**.

	Rendimiento (%)	p.f. e (°C)	p.f. reportado <sup>33</sup> (°C)
<b>2a</b>	65	173 - 174	177 – 178
<b>2b</b>	62	167 - 168	167 – 168
<b>2c</b>	61	148 - 150	148 – 150

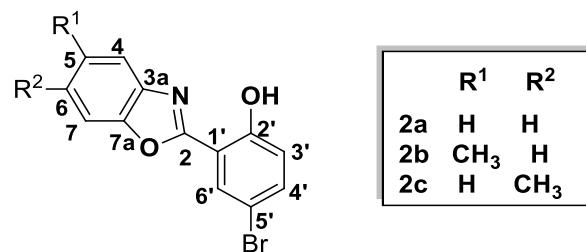
Como se puede observar en la tabla 1 los mejores rendimientos se obtienen al sintetizar el compuesto (**2a**) mientras que el compuesto (**2b**) se encuentra por debajo del reportado, esto probablemente se deba a la precipitación incompleta del producto en el proceso de purificación.

La caracterización de los 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazoles se realizó por métodos espectroscópicos. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C evidenciaron la formación de los compuestos **2a-2c**, en la tabla 2 y 3 se muestran los datos espectroscópicos de los compuestos obtenidos.

En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los compuestos **2a-2c** se observa una señal simple en el rango de 11.44 – 11.60 ppm correspondiente al H del grupo hidroxilo; en 6.99 – 7.04 ppm se observa una señal doble (*J* = 8.0 Hz) correspondiente a H-3'; para los compuestos **2b** y **2c** se observa una señal simple en 2.55 – 2.66 ppm que integra para 3 protones correspondiente al H del grupo –CH<sub>3</sub> en las posiciones 5 y 6 respectivamente (Apéndice, Figuras 24, 26 y 28).

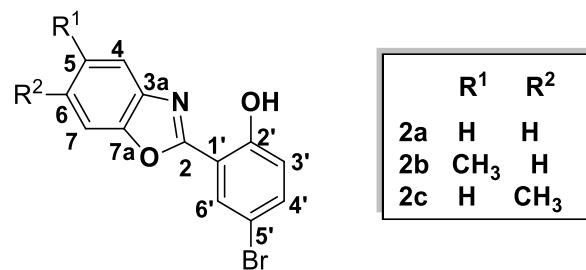
En los espectros de RMN de <sup>13</sup>C de los compuestos **2a-2c** se observa una señal en el rango de 157.2 – 157.7 ppm correspondiente a C-2', una señal en 118.8 – 119.5 ppm correspondiente a C-3', una señal en el rango de 149.2 – 149.5 ppm correspondiente a C-3a, una señal en el rango de 137.5 – 139.8 ppm correspondiente a C-7a, finalmente para los compuestos **2b** y **2c** se

observa una señal en 21.8 - 21.9 ppm correspondiente a los metilos en las posiciones 5 y 6 respectivamente (Apéndice, Figuras 25, 27 y 29).



**Tabla 2** Datos espectroscópicos de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz) de los 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazoles **2a-2c** ( $\delta$  = ppm,  $J$  = Hz) en CDCl<sub>3</sub>.

	OH	H-6'	H-4'	H-3'	H-7	H-6	H-5	H-4	H-CH <sub>3</sub>
<b>2a</b>	11.44, s	8.11, d ( $J$ = 2.0)	7.48, dd ( $J$ = 8.0, 2.0)	6.99, d ( $J$ = 8.0)	7.61-7.57, m	7.61-7.57, m	7.71-7.70, m	7.40-7.37, m	-
<b>2b</b>	11.50, s	8.14, s	7.46, d ( $J$ = 8.0)	6.97, d ( $J$ = 8.0)	7.44, d ( $J$ = 8.0)	7.24, d ( $J$ = 8.0)	-	7.47, s	2.55, s
<b>2c</b>	11.60, s	8.03, d ( $J$ = 2.0)	7.53, dd ( $J$ = 8.0, 2.0)	7.04, d ( $J$ = 8.0)	7.29, d ( $J$ = 2.0)	-	7.12, d ( $J$ = 8.0)	7.46, d ( $J$ = 8.0)	2.66, s



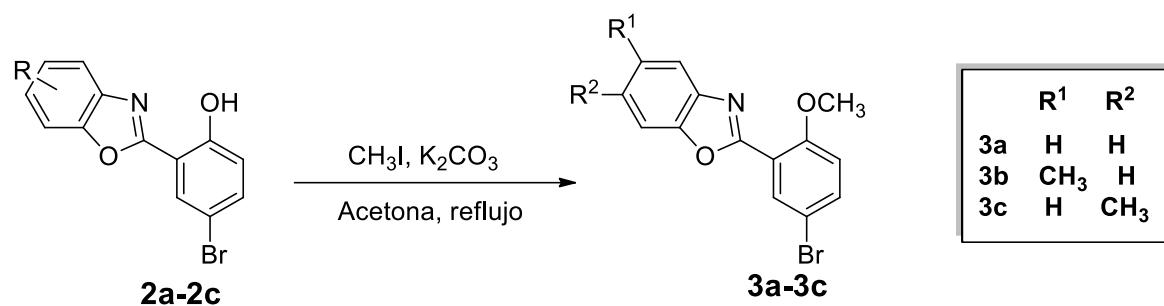
**Tabla 3** Datos espectroscópicos de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz) de los 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazoles **2a-2c** ( $\delta$  = ppm) en CDCl<sub>3</sub>.

	C-2	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	CH <sub>3</sub>
<b>2a</b>	161.6	149.2	119.4	125.3	125.9	110.8	139.8	111.3	157.7	119.5	136.2	112.2	129.37	-
<b>2b</b>	161.1	149.5	119.3	129.2	136.5	110.9	137.6	111.3	157.4	118.8	135.9	112.4	126.5	21.8
<b>2c</b>	160.7	149.5	119.4	126.5	129.4	110.9	137.5	111.6	157.2	118.8	135.6	112.5	136.7	21.9

## 5.2. Síntesis de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles (3a-3c)

Una vez obtenidos los 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazoles se llevó a cabo la reacción de alquilación del grupo hidroxilo para incrementar la solubilidad de estos compuestos.

La síntesis de los 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles se realizó utilizando 1 equivalente del correspondiente 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (**2a-2c**), 10 eq de CH<sub>3</sub>I y un equivalente de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en acetona a refluxo durante 18 horas. Los productos no necesitaron de algún método de purificación y se obtuvieron con buenos rendimientos (Esquema 13, Tabla 4).



**Esquema 13** Síntesis de los 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles **3a-c**.

**Tabla 4** Síntesis de los 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles **3a-c**.

	Rendimiento (%)	p.f. (°C)	Tiempo (h)
<b>3a</b>	99	113 - 115	18
<b>3b</b>	99	124 - 126	18
<b>3c</b>	99	102 - 104	18

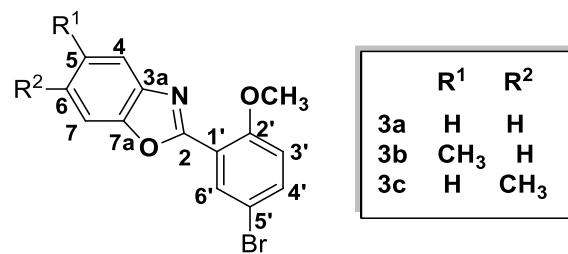
Como se puede observar en la tabla 4 los rendimientos fueron buenos, el punto de fusión disminuyó en comparación con los 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazoles, además de que la solubilidad de los mismos aumentó en disolventes poco polares.

La caracterización de los 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles se realizó por métodos espectroscópicos, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C evidenciaron

la formación de los productos, en las tablas 5 y 6 se muestran los datos espectroscópicos de los compuestos obtenidos.

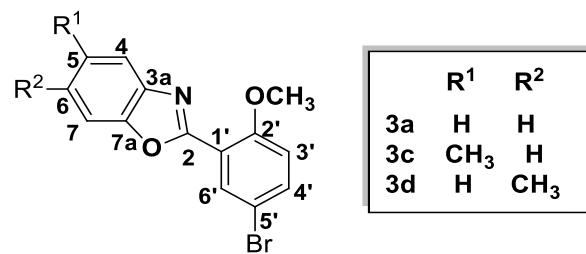
En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **3a-3c** se observa una señal doble ( $J = 2.0$  Hz) en el rango de 8.27 – 8.28 ppm correspondiente H-6'; en 3.99 – 4.02 ppm se observa una señal simple que integra para 3 protones y corresponde al H del grupo  $-\text{OCH}_3$ ; para los compuestos **3b** y **3c** se observa una señal simple en 2.51 – 2.53 ppm que integra para 3 protones correspondiente al H del grupo  $-\text{CH}_3$  en las posiciones 5 y 6 respectivamente (Apéndice, Figuras 30, 33 y 36).

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **3a-3c** se observa una señal en el rango de 157.4 – 157.5 ppm correspondiente a C-2', una señal en 112.8 – 113.9 ppm correspondiente a C-3', una señal en el rango de 148.7 – 150.6 ppm correspondiente a C-3a, una señal en el rango de 139.8 – 141.9 ppm correspondiente a C-7a, finalmente para los compuestos **3b** y **3c** se observa una señal en 21.5 - 21.8 ppm correspondiente a los metilos en las posiciones 5 y 6 respectivamente (Apéndice, Figuras 31, 34 y 37).



**Tabla 5** Datos espectroscópicos de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz) de los 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles **3a-3c** ( $\delta$  = ppm,  $J$  = Hz) en CDCl<sub>3</sub>.

	H-6'	H-4'	H-3'	H-7	H-6	H-5	H-4	H-OCH <sub>3</sub>	H-CH <sub>3</sub>
<b>3a</b>	8.27, d ( $J$ = 2.0)	7.56, dd ( $J$ = 8.0, 2.0)	6.94, d ( $J$ = 8.0)	7.37 – 7.34, m	7.55 - 7.53, m	7.84 - 7.81, m	7.37 - 7.34, m	3.99, s	-
<b>3b</b>	8.28, d ( $J$ = 2.0)	7.59, dd ( $J$ = 8.0, 2.0)	6.98, d ( $J$ = 8.0)	7.48, d ( $J$ = 8.0)	7.19, dd ( $J$ = 8.0, 2.0)	-	7.62, m	4.02, s	2.51, s
<b>3c</b>	8.27, d ( $J$ = 2.0)	7.58, dd ( $J$ = 8.0, 2.0)	6.97, d ( $J$ = 8.0)	7.41, m	-	7.19, dd ( $J$ = 8.0, 2.0)	7.70, d ( $J$ = 8.0)	4.02, s	2.53, s

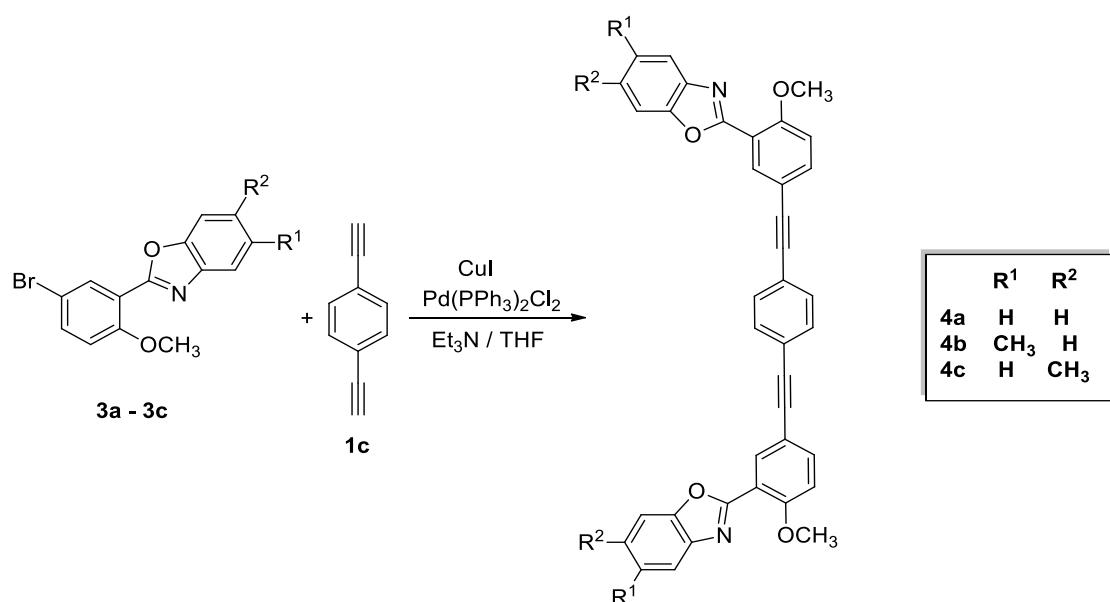


**Tabla 6** Datos espectroscópicos de RMN <sup>13</sup>C de los 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles **3a-3c** ( $\delta$  = ppm) en CDCl<sub>3</sub>.

	C-2	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	C-OCH <sub>3</sub>	C-CH <sub>3</sub>
<b>3a</b>	160.1	150.3	124.5	120.4	125.3	110.6	141.9	112.8	157.5	113.8	135.2	117.9	133.6	56.5	-
<b>3b</b>	160.2	148.7	120.2	134.3	126.5	109.9	142.1	113.9	157.5	112.8	135.1	118.2	133.6	56.5	21.5
<b>3c</b>	159.5	150.6	119.7	125.8	133.8	110.7	139.8	112.9	157.4	113.9	135.8	118.1	135.5	56.5	21.8

### 5.3. Síntesis de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos (4a-4c)

Finalmente, la síntesis de rotores moleculares **4a-4c** se llevó a cabo mediante el acoplamiento cruzado de Sonogashira del 1,4-dietinilbenceno (**1c**) con 2 equivalentes de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (**3a-3c**) en presencia de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$  y THF como disolvente a reflujo durante 48 horas, obteniendo rendimientos del 18 al 26 % (Esquema 14, Tabla 7). La purificación de estos compuestos se realizó por cromatografía en columna.

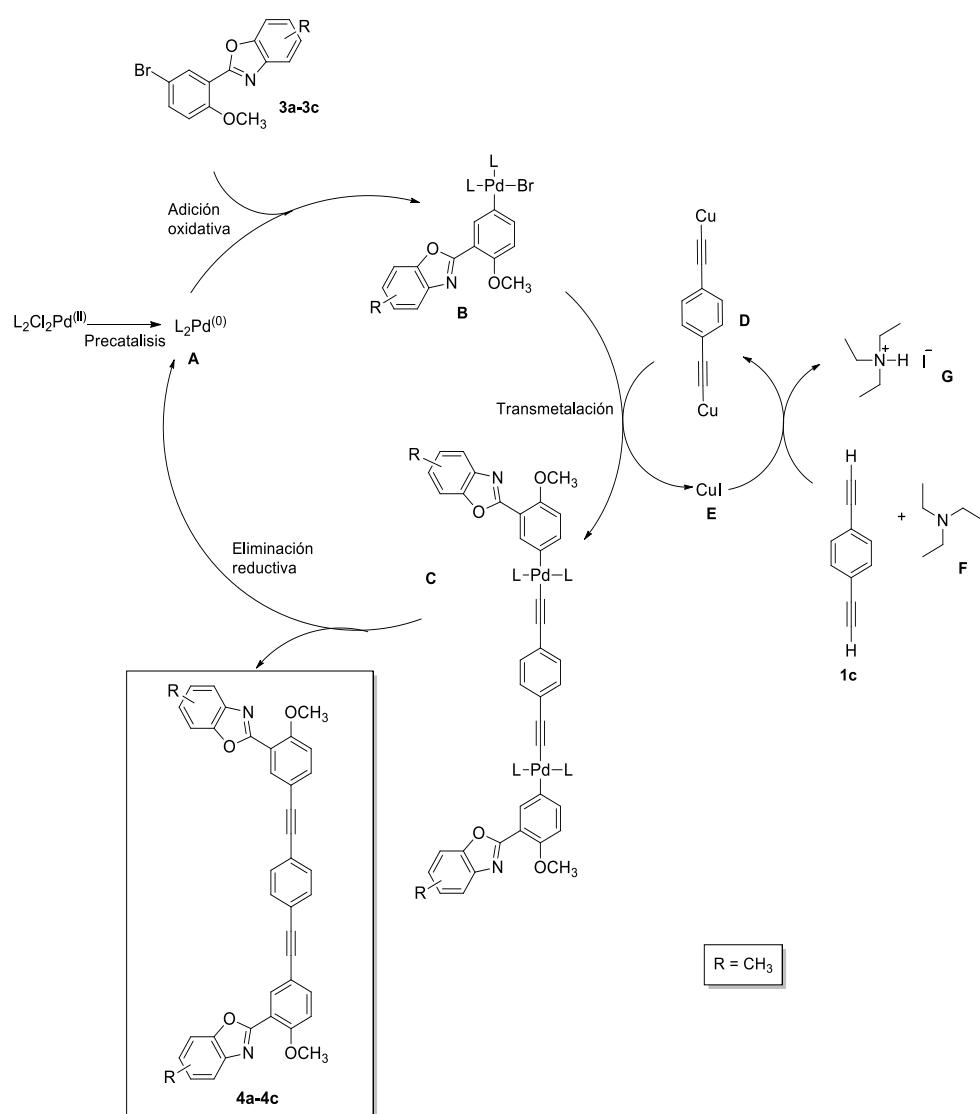


**Esquema 14** Síntesis de los 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos **4a-4c**.

**Tabla 7** Resultados de síntesis de los 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos **4a-4c**.

	Rendimiento (%)	Temperatura de descomposición (°C)	Tiempo (h)
<b>4a</b>	24	261 – 263	48 h
<b>4b</b>	26	245 – 267	48 h
<b>4c</b>	18	243 - 265	48 h

El mecanismo de acoplamiento cruzado de Sonogashira inicia con la generación de una especie coordinada de  $\text{Pd}^{(0)}$  **A** a partir de una reducción del complejo de  $\text{Pd}^{(II)}$ , enseguida el  $\text{Pd}^{(0)}$  **1** sufre una adición oxidativa con el benzoxazol (**3a-3c**) formando un complejo de  $\text{Pd}^{(II)}$  **B** con el fragmento del benzoxazol y el bromo, posteriormente ocurre una transmetalación entre cobre(I)-acetiluro **D** y el complejo de  $\text{Pd}^{(II)}$  **B** formado, intercambiando el Bromo unido al  $\text{Pd}^{(II)}$  por el acetiluro formando el compuesto **C**, finalmente ocurre una eliminación reductiva formando el producto de acoplamiento (**4a-4c**) y regenerando el catalizador **A** (Esquema 15).

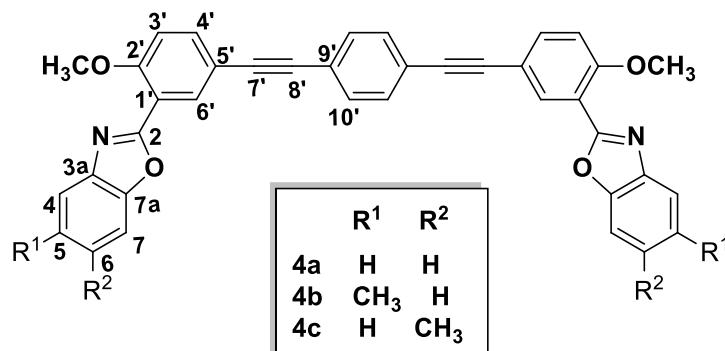


**Esquema 15** Mecanismo de acoplamiento cruzado de Sonogashira para la síntesis de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos (**4a-4c**).

La caracterización de los rotores moleculares **4a-4c** se realizó por métodos espectroscópicos, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  evidenciaron la formación de los productos, en las tablas 8 y 9 se muestran los datos espectroscópicos de los compuestos obtenidos.

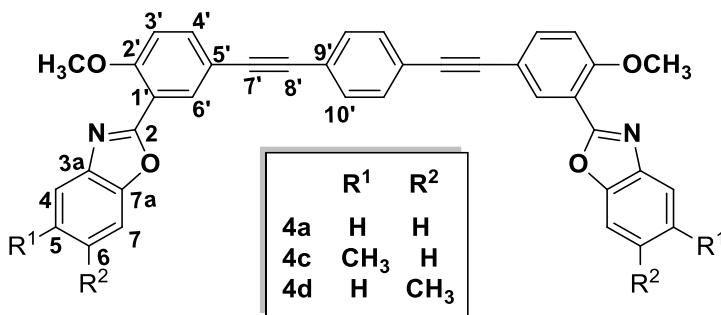
En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **4a-4c** se observa una señal doble ( $J = 2.0$  Hz) en el rango de 8.36 – 8.39 ppm correspondiente H-6', en 7.54 – 7.55 ppm se observa una señal simple que integra para 4 protones correspondiente a H-10', en 4.08 – 4.09 ppm se observa una señal simple que integra para 6 protones y corresponde al H del grupo  $-\text{OCH}_3$ , para los compuestos **4b** y **4c** se observa una señal simple en 2.52 – 2.54 ppm que integra para 6 protones correspondiente al H del grupo  $-\text{CH}_3$  en las posiciones 5 y 6 respectivamente (Apéndice, Figuras 39, 44 y 49).

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **4a-4c** se observa una señal en el rango de 157.3 – 157.4 ppm correspondiente a C-2', una señal en 131.5 – 132.5 ppm correspondiente a C-10', una señal en el rango de 88.7 – 88.8 ppm para a C-8' y otra en 90.2 ppm para a C-7' las cuales corresponden al triple enlace (eje del rotor molecular), una señal en el rango de 139.1 – 142.2 ppm correspondiente a C-7a, finalmente para los compuestos **4b** y **4c** se observa una señal en 21.5 - 21.8 ppm correspondiente a los metilos en las posiciones 5 y 6 respectivamente (Apéndice, Figuras 40, 45 y 50).



**Tabla 8** Datos espectroscópicos de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz) de los 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-yl)-4-metoxifenil)etinil)bencenos **4a-4c** ( $\delta$  = ppm,  $J$  = Hz) en CDCl<sub>3</sub>.

	H-4	H-5	H-6	H-7	H-3'	H-4'	H-6'	H-10'	H-OCH <sub>3</sub>	H-CH <sub>3</sub>
<b>4a</b>	7.41 - 7.38, m	7.87 - 7.85, m	7.65 - 7.62, m	7.41 - 7.38, m	7.12, d ( $J$ = 8.4)	7.70, dd ( $J$ = 8.4, 2.0)	8.39, d ( $J$ = 2.0)	7.55, s	4.09, s	-
<b>4b</b>	7.67, s	-	7.50, d ( $J$ = 8.0,)	7.19, d ( $J$ = 2.0)	7.10, d ( $J$ = 8.0)	7.68, dd ( $J$ = 8.0, 2.0)	8.37, d ( $J$ = 2.0)	7.54, s	4.08, s	2.52, s
<b>4c</b>	7.43, s	7.11, d ( $J$ = 8.0)	-	7.72, d ( $J$ = 2.0)	7.20, d ( $J$ = 8.0)	7.68, dd ( $J$ = 8.0, 2.0)	8.36, d ( $J$ = 2.0)	7.55, s	4.09, s	2.54,



**Tabla 9** Datos espectroscópicos de RMN <sup>13</sup>C (100 MHz) de los 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos **4a-4c** ( $\delta$  = ppm) en CDCl<sub>3</sub>.

	C-2	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	C-7'	C-8'	C-9'	C-10'	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>4a</b>	160.5	150.4	125.2	120.4	110.5	124.4	142.1	115.7	158.4	112.3	135.7	116.5	134.6	90.2	88.7	123.0	131.5	56.4	-
<b>4c</b>	160.7	148.6	135.6	116.7	109.9	126.4	142.2	115.7	158.3	112.3	134.6	120.2	134.2	90.2	88.8	123.0	131.5	56.4	21.5
<b>4d</b>	160.5	150.3	135.7	119.7	110.7	125.7	139.9	115.7	158.3	112.2	135.5	117.7	134.5	90.2	88.7	123.0	132.5	56.4	21.8

### 5.3.1. Estudio de las propiedades ópticas de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos en solución (4a-4c).

Los estudios de absorción y emisión son de gran utilidad en el estudio de rotores moleculares, debido a que dichas propiedades son generalmente dependientes y sensibles a los cambios conformacionales en el estado excitado.

A los compuestos **4a-4c** se les realizó un estudio de sus propiedades ópticas en solución mediante técnicas UV-Vis y Fluorescencia. Para la preparación de la muestra se usaron soluciones de cada compuesto a una  $[C]=3.2 \times 10^{-4} M$  en  $CH_2Cl_2$  HPLC (High Performance Liquid Chromatography), posteriormente se realizaron diluciones hasta llegar a una concentración  $1.6 \times 10^{-4} M$  a la cual se obtuvieron los espectros de UV-Vis; para los espectros de fluorescencia se realizaron diluciones hasta llegar a una absorbancia aproximada de 0.05, los experimentos fueron analizados en una celda de cuarzo de 1cm de ancho utilizando  $CH_2Cl_2$  HPLC como blanco. Los resultados se muestran en la tabla 10.

**Tabla 10** Resultados de estudios ópticos para los compuestos **4a-4c**.

	UV $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Em $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Desplazamiento de Stokes (cm $^{-1}$ )	HHBW $_{\text{abs}}$ (nm)	HHBW $_{\text{emi}}$ (nm)	$\epsilon$ (L/mol*cm)	$\Phi_F$	Eg $_{\text{opt}}$ (eV) <sup>a</sup>
<b>4a</b>	332	366, 390	2798.08	93	51	395833.33	0.97	3.25
<b>4b</b>	334	367, 390	2692.16	80	53	95545.45	0.84	3.20
<b>4c</b>	333	367, 396	2782.07	86	55	147420.15	0.52	2.95

<sup>a</sup>Eg=hc/λ, 1242/λ<sub>onset</sub>

[UV]= $1.6 \times 10^{-4} M$

En las figuras 14 - 16 se muestran los espectros de absorción y emisión para los compuestos (**4a-4c**) respectivamente. En los espectros de absorción se observan los picos máximos entre 332 -334 nm que se atribuyen a la transición electrónica  $\pi-\pi^*$  del sistema conjugado. Los espectros de emisión muestran picos excitonicos entre 366 - 396 nm esto indica que los compuestos emiten

en la región azul del espectro electromagnético, la cual es una región de alta energía en el espectro visible.

El desplazamiento de Stokes es la pérdida de energía por efectos no radiactivos, estos se encuentran en el rango de 2691.16 a 2798.08 cm<sup>-1</sup>, lo cual nos puede indicar que dicha perdida de energía es mínima. El ancho de la señal a la mitad de la altura (HHBW) se encuentra en el rango de 80 – 93 nm lo cual puede indicarnos que existe una gran cantidad de cambios conformacionales en la molécula.

Mediante la determinación de  $\lambda_{onset}$  en los espectros de absorción se calculó el *band gap* óptico, los valores obtenidos se encuentran entre 2.95 y 3.25, lo que indica que estos compuestos se encuentran en el rango de los materiales semiconductores.

A través de los espectros de fluorescencia fue posible determinar los rendimientos cuánticos al compararse con los espectros de emisión del sulfato de quinina. El rendimiento cuántico de fluorescencia es la relación entre los fotones absorbidos y los fotones emitidos por la muestra. Este se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\Phi_{muestra} = \Phi_{std} \frac{A_{std} F_{muestra}}{A_{muestra} F_{std}} \left( \frac{\eta_{CH_2Cl_2}}{\eta_{H_2SO_4}} \right)^2$$

En donde:

$\Phi_{muestra}$ = Rendimiento cuántico de la muestra.

$\Phi_{std}$ = Rendimiento cuántico del entandar.

$A_{muestra}$ = Absorbancia de la muestra.

$A_{std}$ = Absorbancia del estándar.

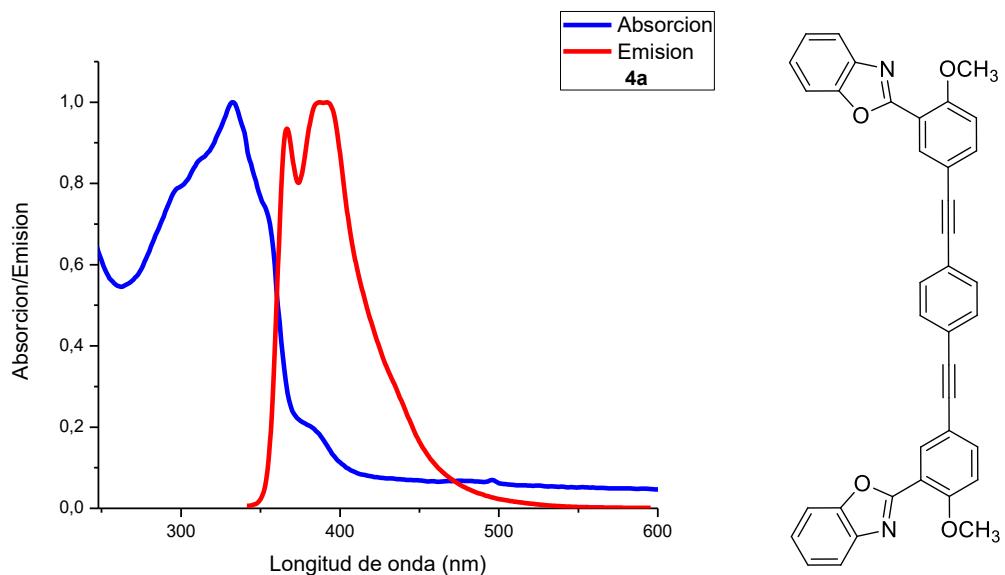
$F_{muestra}$ = Fluorescencia de la muestra.

$F_{std}$ = Fluorescencia del estándar.

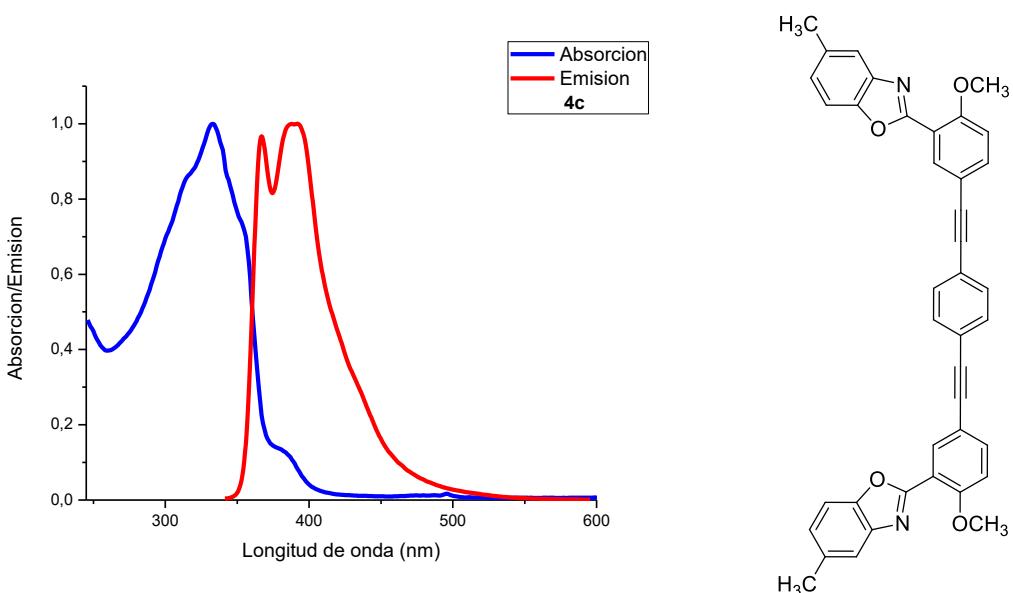
$\eta_{CH_2Cl_2}$ = Indice de refracción del CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

$\eta_{H_2SO_4}$ = Indice de refracción del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

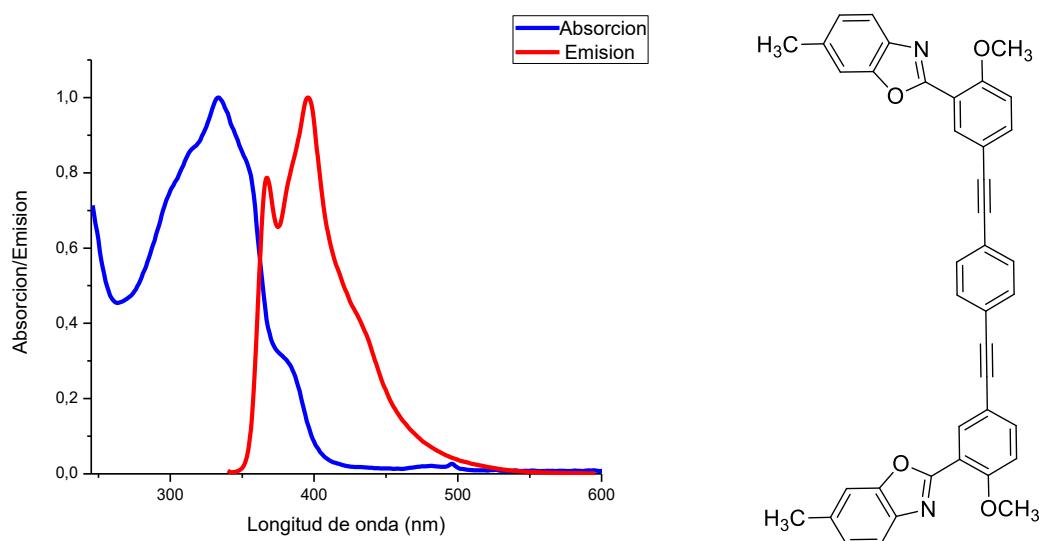
Interesantemente, los compuestos **4a-4c** muestran altas propiedades de emisión, ya que al llevar a cabo la excitación en 320 nm se observaron dos picos de emisión muy intensos en 366 y 390 nm; para **4a**  $\lambda_{exc}= 322$  nm,  $\Phi= 0.97$ , para **4b**  $\lambda_{exc}= 324$  nm,  $\Phi= 0.84$  y para **4c**  $\lambda_{exc}= 323$  nm,  $\Phi= 0.52$ .



**Figura 14** Espectros de absorción y emisión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  normalizados para el compuesto **4a**.



**Figura 15** Espectros de absorción y emisión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  normalizados para el compuesto **4b**.



**Figura 16** Espectros de absorción y emisión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  normalizados para el compuesto **4c**.

### 5.3.2. Estudio de las propiedades ópticas de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos en película (4a-4c).

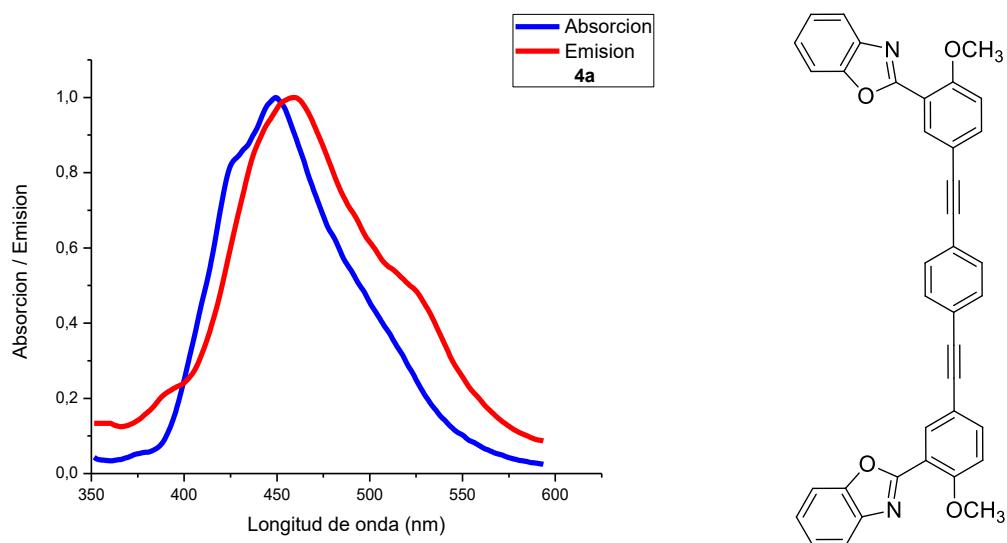
A los compuestos **4a-4c** se les realizó un estudio de sus propiedades ópticas en película mediante técnicas espectroscópicas de ultravioleta-visible y fluorescencia (Figura 18 – Figura 20). Para la preparación de las muestras se utilizaron soluciones de 10 mL de los compuestos **4a-4c** respectivamente a una  $[\text{C}]= 3.2 \times 10^{-4}\text{M}$ , de las cuales se tomaron unas gotas y se colocaron en un vidrio de cuarzo, dejando evaporar el disolvente y formándose la película. Los resultados se muestran en la tabla 11.

**Tabla 11** Resultados obtenidos de estudios ópticos en película para los compuestos **4a-c**.

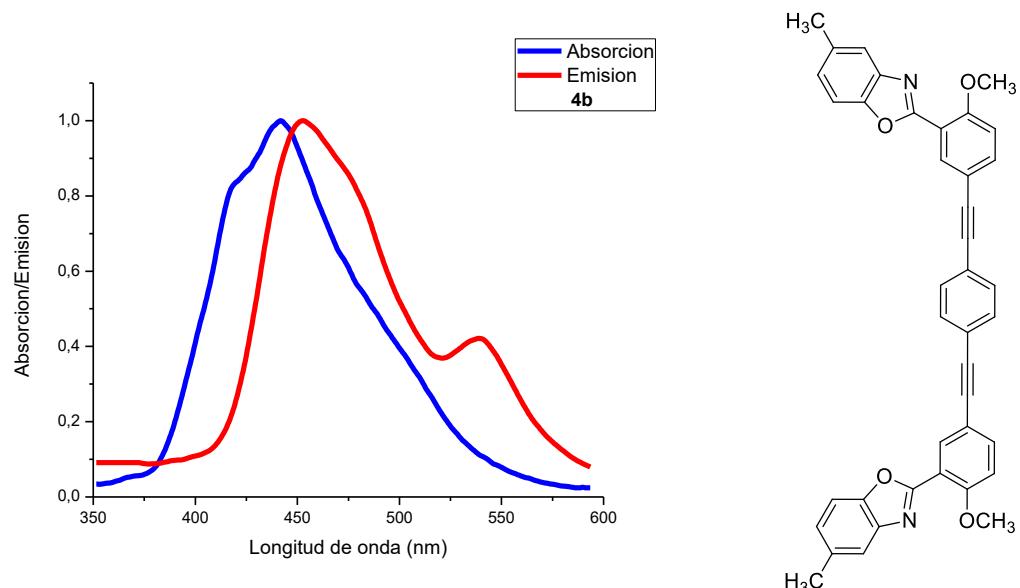
	UV $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Em $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Desplazamiento de Stokes (cm <sup>-1</sup> )	HHBW <sub>abs</sub> (nm)	HHBW <sub>emi</sub> (nm)	E <sub>g,opt</sub> <sup>a</sup> (eV)
<b>4a</b>	446	456, 517	491.7	85	107	2.32
<b>4b</b>	441	452, 539	551.8	86	75	2.45
<b>4c</b>	451	462, 532	551.8	149	130	2.11

<sup>a</sup>E<sub>g</sub>=hc/λ, 1242/λ<sub>onset</sub>

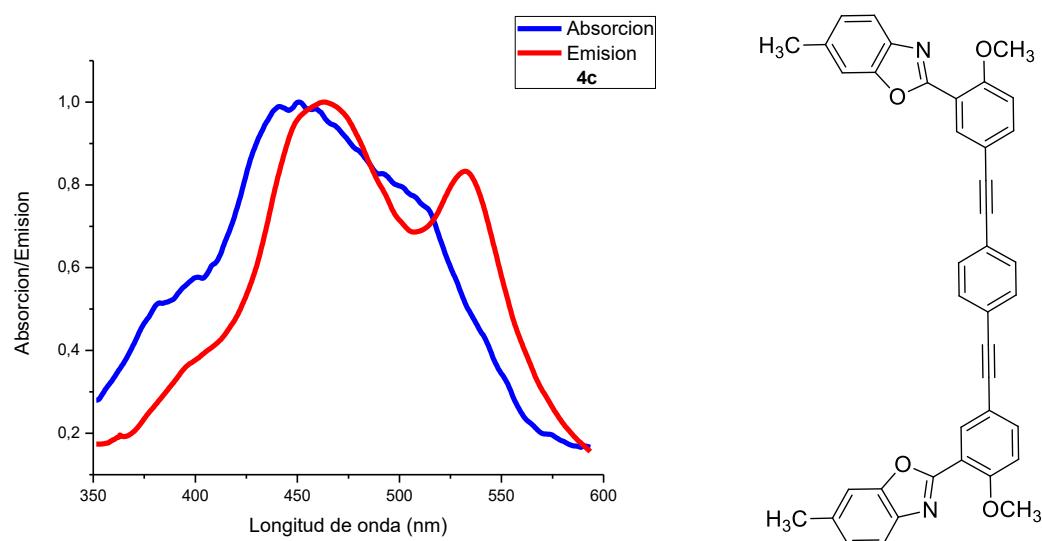
En las figuras 17 - 19 se muestran los espectros de absorción y emisión para los compuestos **4a-4c** respectivamente. En los espectros de absorción se observan los picos máximos entre 441- 451 nm que se atribuyen a la transición electrónica  $\pi-\pi^*$  del sistema conjugado. Los espectros de emisión muestran picos excitonicos entre 452 - 539 nm lo cual indica que los compuestos emiten en la región azul del espectro electromagnético, la cual es una región de alta energía. En los espectros de UV-Vis y fluorescencia se puede observar que los desplazamientos de Stokes se encuentran en el rango de 491 a 551  $\text{cm}^{-1}$ ; para el compuesto **4a** el desplazamiento se encuentra en 491.7  $\text{cm}^{-1}$  esto nos indica que este compuesto tiene menor perdida de energía por procesos no radiactivos y el mayor efecto es la fluorescencia. Por otra parte se pueden observar que los anchos de banda en los espectros de UV-Vis y fluorescencia son grandes, lo cual nos indica que las moléculas presentan una gran cantidad de cambios conformatacionales en el estado sólido al llevar a cabo la excitación electrónica.



**Figura 17** Espectros de absorción y emisión en película normalizados para el compuesto **4a**.



**Figura 18** Espectros de absorción y emisión en película normalizados para el compuesto **4b**.



**Figura 19** Espectros de absorción y emisión en película normalizados para el compuesto **4c**.

### 5.3.3. Caracterización electroquímica de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos (4a-4c).

Se llevó a cabo un estudio mediante voltamperometría cíclica, para determinar el valor del potencial donde ocurre la transferencia de electrones mediante reacciones redox, lo anterior permite evaluar la energía necesaria para ocasionar las transiciones electrónicas que ocurren durante la excitación de una molécula conjugada.<sup>40</sup>

Durante la etapa de reducción un electrón se añade al nivel LUMO (banda de conducción), mientras que al oxidarse un electrón es removido del nivel HOMO (banda de valencia). De esta manera, en base a los niveles de energía absoluta con respecto al nivel de vacío, se pueden relacionar los potenciales de oxidación ( $E_{ox}$ ) y reducción ( $E_{red}$ ) para calcular los niveles de energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO, así como la  $Eg_{Electroq}$ .<sup>40</sup>

Los niveles energéticos HOMO-LUMO, asociados con la magnitud de  $Eg$ , fueron calculados a través de los potenciales redox, obtenidos de los voltamperogramas considerando los máximos y mínimos de potencial, empleando las siguientes fórmulas:<sup>41</sup>

$$\text{HOMO} = -(E_{ox} + 4.4)\text{eV}$$

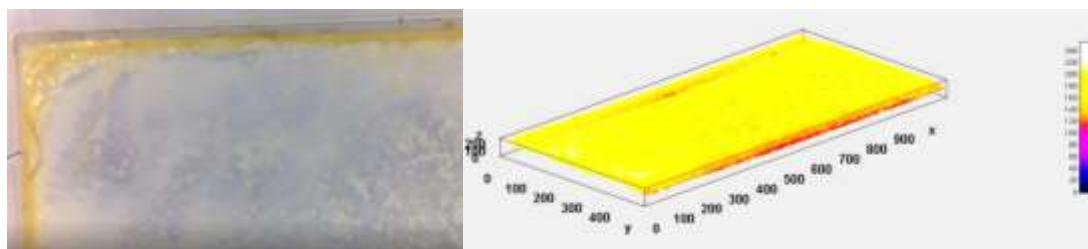
$$\text{LUMO} = -(E_{red} + 4.4)\text{eV}$$

Para llevar a cabo el estudio electroquímico se prepararon 3 soluciones de 10 mL en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de los compuestos **4a-4c** respectivamente a una  $[C]=1\times 10^{-3}\text{M}$  y 50 mL de una solución saturada de KCl (electrolito soporte). Posteriormente en una cuba electrolítica se colocaron 10 mL del electrolito soporte, el electrodo de Ag/AgCl (electrodo de referencia) y el electrodo de Pt (electrodo auxiliar);

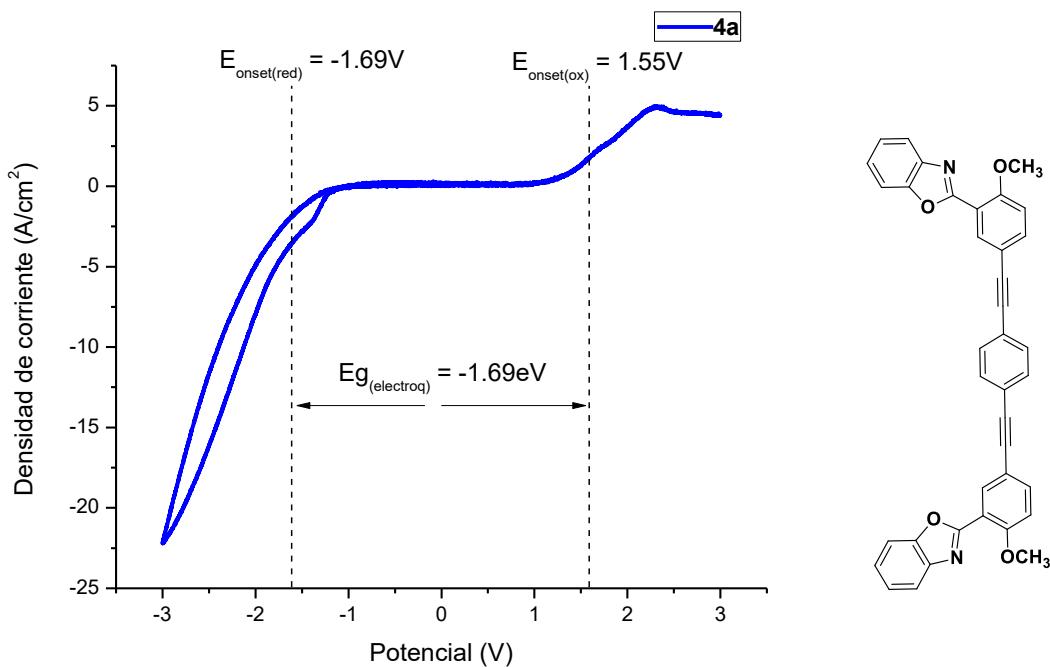
<sup>40</sup> Pluczyk, S.; Vasylieva, M.; Data, P. *J. Vis. Exp.* **2018**, 140, 13.

<sup>41</sup> Solomeshch, O; Medvedev, V.; Mackie, P.R.; Cupertino, D.; Razin, A.; Tessler, N. *Adv. Fun. Mat.* **2006**, 16, 2095.

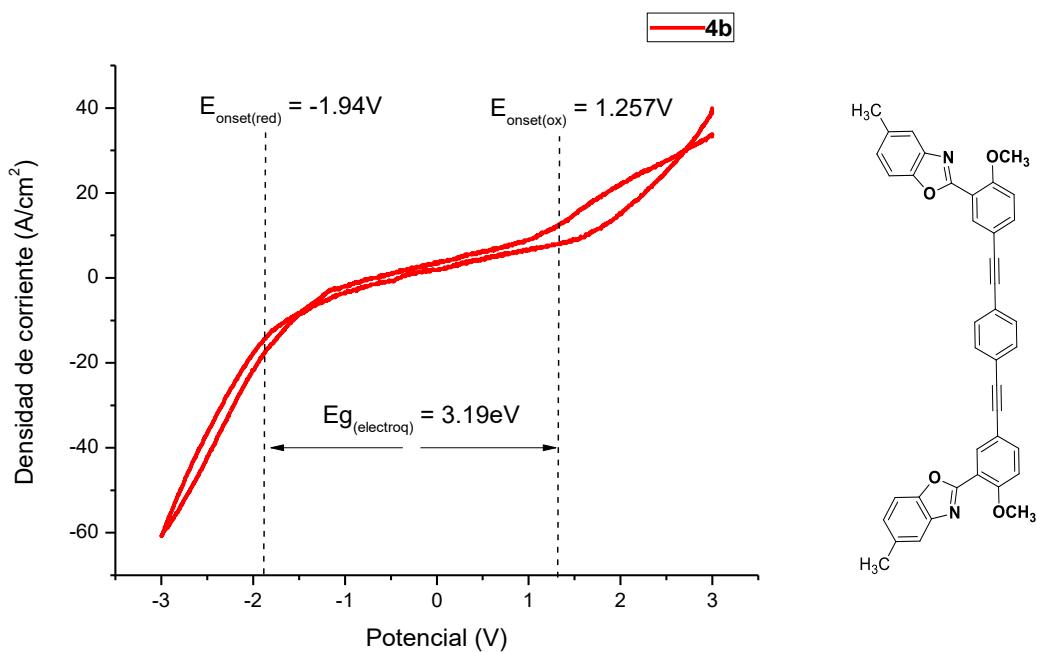
por otra parte en el electrodo de ITO (electrodo de trabajo) se formó una película en la cara conductora añadiendo 5 gotas de la solución y dejando evaporar el disolvente, después de esto se colocó el electrodo de ITO en la cuba electrolítica y se inició el estudio, usando como parámetros  $SP = -3000$  mV,  $FP = 3000$  mV,  $v = 50$  mVs $^{-1}$ . El electrodo de Pt fue pulido en alumina antes de cada experimento y enjuagado con agua desionizada. En la ilustración 1 se observa la película formada en el electrodo de ITO y su simulación en 3D. En las figuras 21 – 23 respectivamente se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos bajo las condiciones descritas para los compuestos **4a-4c**.



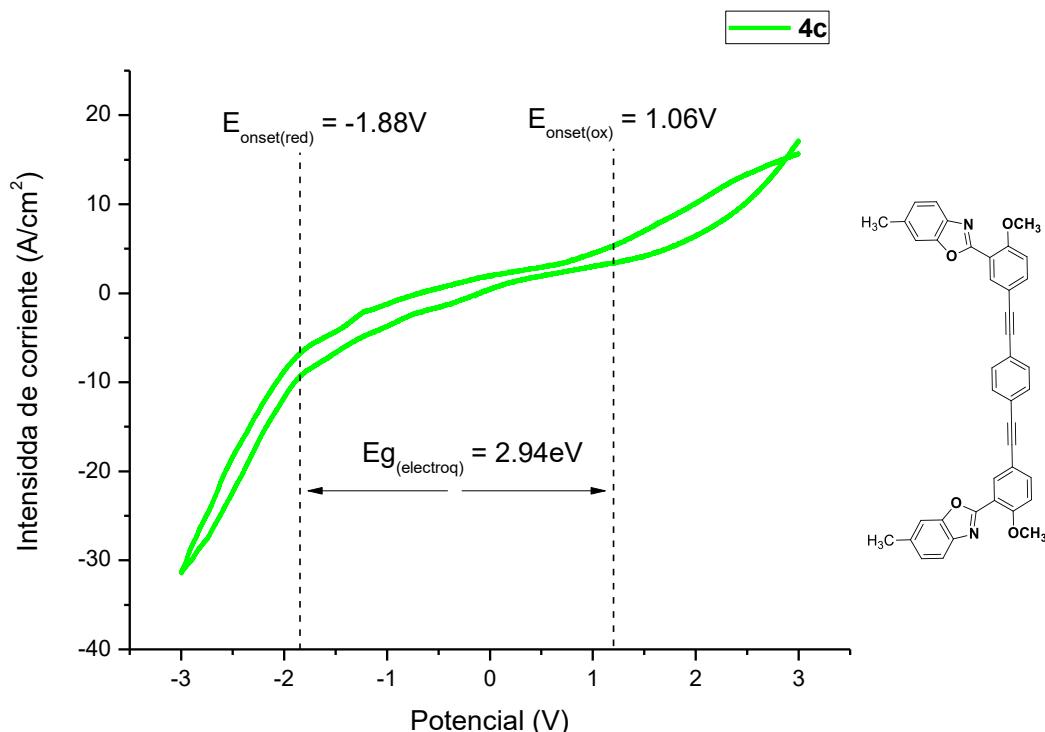
**Ilustración 1** Vista de las partículas depositadas del compuesto **4b**, a la izquierda la imagen tomada con el microscopio, a la derecha la simulación en 3D de la superficie.



**Figura 20** Voltamperograma cíclico del compuesto **4a**, ITO-**4a**/1M KCl a una velocidad de 50mV/s.



**Figura 21** Voltamperograma cíclico del compuesto **4b**, ITO-**4b**/1M KCl a una velocidad de 50mV/s.



**Figura 22** Voltamperograma cíclico del compuesto **4c**, ITO-4c/1M KCl a una velocidad de 50mV/s.

En la tabla 12 se reportan los valores obtenidos de  $E_{\text{red}}$ ,  $E_{\text{ox}}$ , HOMO, LUMO,  $Eg_{\text{electroq}}$  obtenidos mediante voltamperometría cíclica (Tabla 12):

**Tabla 12** Datos electroquímicos de los compuestos **4a-4c**.

	$E_{\text{red}}$ (V)	$E_{\text{ox}}$ (V)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$Eg_{\text{electroq}}$ (eV)
<b>4a</b>	-1.691	1.548	-2.709	-5.948	3.23
<b>4b</b>	-1.940	1.257	-1.940	1.257	3.29
<b>4c</b>	-1.885	1.060	-1.885	1.060	2.94

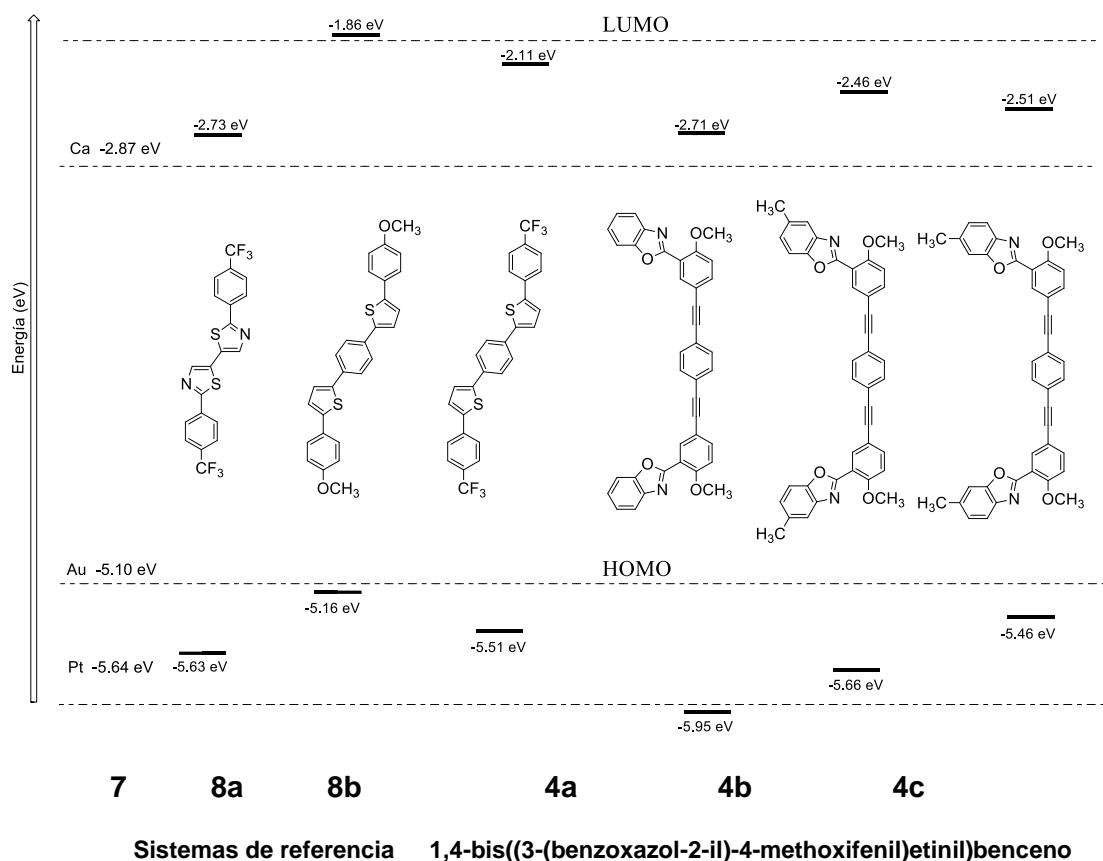
Para realizar una comparación se eligieron los compuestos **7**<sup>42</sup>, **8a**<sup>43</sup> y **8b**<sup>44</sup> como referencia, ya que estos compuestos se han utilizado como

<sup>42</sup> Ando, S.; Murakami, R.; Nishida, J.; Tada, H.; Inoue, J.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14996.

<sup>43</sup> Katagiri, T.; Shimizu, Y.; Terasaki, K.; Yamao, T.; Hotta, S. *Org. Electron.* **2011**, 12, 8.

<sup>44</sup> Hirase, R.; Ishihara, M.; Katagiri, T.; Tanaka, Y.; Yanagi, H.; Hotta, S. *Org. Electron.* **2014**, 15, 1481.

semiconductores orgánicos. El compuesto **8a**<sup>43</sup> teóricamente es un buen donador hacia el oro; mientras que los compuestos **7**<sup>42</sup> y **8b**<sup>44</sup> son buenos donadores para el platino por mantener sus orbitales HOMO cercanos a los niveles de Fermi de cada uno de estos metales. La energía del orbital HOMO para el compuesto **4b** se encuentra en -5.66 eV, cercano al nivel de Fermi de Pt, lo que sugiere que este compuesto puede ser utilizado como semiconductor de tipo “p” (Figura 23).



**Figura 23** Diagrama de niveles de energía de semiconductores orgánicos descritos y metales. Esquema de valores HOMO y LUMO para cada sistema molecular. Para los metales, los valores presentados son correspondientes a los niveles de Fermi.

**Tabla 13** Valores de Eg obtenidos mediante técnicas ópticas y electroquímicas para los compuestos **4a–4c**.

	Eg <sub>electroquímico</sub> (eV)	Eg <sub>óptico</sub> (eV) en solución
<b>4a</b>	3.23	3.25
<b>4b</b>	3.19	3.20
<b>4c</b>	2.94	2.95

Los valores de *band gap* obtenidos mediante métodos electroquímicos corresponden a los obtenidos mediante métodos ópticos en solución, teniendo una diferencia máxima de 0.02 unidades. Estos valores nos indican que se encuentran dentro del rango que corresponde a los compuestos semiconductores orgánicos, el cual va de 2 a 4 eV.<sup>45</sup>

---

<sup>45</sup> D'Andrade, B.; Datta, S.; Forrest, S.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. *Org. Electronics.* **2005**, 6, 11.

## 6. Conclusiones

Se estableció una ruta de síntesis para la obtención de rotores moleculares derivados de 2-arylbenzoxazoles mediante un acoplamiento doble de Sonogashira estableciendo que esta es una ruta de síntesis accesible para este tipo de compuestos.

Se realizó la caracterización estructural de todos los compuestos sintetizados por técnicas espectroscópicas de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , así como experimentos en 2D e IR lo que nos permitió conocer la identidad de las especies.

Los estudios de absorción y emisión en solución de los compuestos **4a-4c** permitieron conocer la eficiencia cuántica de fluorescencia mediante el cálculo del rendimiento cuántico de cada especie, obteniendo rendimientos cuánticos altos (0.52 – 0.97)

Mediante los espectros de absorción se determinó el *band gap* óptico que se encuentra entre 2.95 y 3.25 eV, los cuales se encuentran dentro del rango para semiconductores orgánicos, lo que los convierte en buenos candidatos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Se realizaron estudios de voltamperometría cíclica de los compuestos **4a-4c**, obteniendo los potenciales de óxido-reducción, lo que nos permitió obtener los valores de Eg que van de 2.94 y 3.23 eV con lo cual se confirma que los compuestos sintetizados son candidatos para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

## **7. Perspectivas**

A partir de los estudios y discusiones presentados en esta Tesis de Licenciatura, las perspectivas de trabajos futuros son:

- ✓ Llevar a cabo estudios de modelado molecular y RMN en el estado sólido para identificar las diferentes conformaciones que presenta la molécula, además de identificar las partes de la molécula que presentan movimiento.
- ✓ Desarrollar un dispositivo en el cual se puedan aplicar las moléculas sintetizadas.

## 8. Desarrollo experimental

Los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. El metanol, acetato de etilo y hexano se purificaron mediante destilación. El THF utilizado en reacciones anhidras se secó con sodio metálico y benzofenona como indicador, el disolvente seco se transfirió con jeringas y cánulas secas, bajo atmósfera de nitrógeno.

El material de vidrio, jeringas, cánulas y barras de agitación usados para las reacciones bajo condiciones anhidras fueron secados en una estufa a 100 °C por 12 horas antes de usarse.

El avance de reacción se determinó por medio de cromatografía en capa fina con cromatoplacas comerciales de gel de sílice 60 F<sub>254</sub>, espesor 0.2mm, utilizando como revelador una lámpara de UV.

La purificación de los compuestos se realizó por cromatografía en columna utilizando columnas empacadas con gel de sílice Fluka 200 - 300 Mesh ASTM.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, experimentos de dos dimensiones COSY, HMBC, HSQC fueron obtenidos en un equipo Bruker de 400 MHz utilizando CDCl<sub>3</sub>.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer System en película para todos los compuestos.

Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo Büchi Melting Point B-540 utilizando tubos capilares cerrados.

Los espectros de Ultravioleta Visible se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer XLS. Los espectros de emisión se obtuvieron a una absorbancia de 0.05 en un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS55. Las muestras fueron analizadas en cubetas de cuarzo de 1 cm de ancho, utilizando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> HPLC como disolvente.

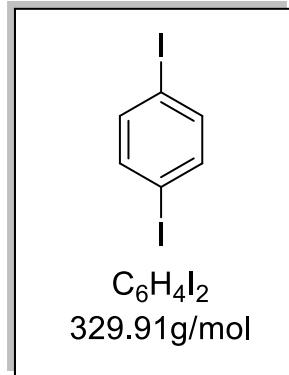
Los voltamperogramas cíclicos se obtuvieron en un Potenciómetro-Galvanostato EPSILON a través del software Épsilon EC-USB, utilizando un

electrodo de referencia de Ag/AgCl, un electrodo de trabajo de ITO y un electrodo auxiliar de Pt, en una solución saturada de KCl.

Las imágenes de las películas formadas en el electrodo de ITO fueron tomadas con un Microscopio Digital AD106.

### 8.1. Procedimiento para la preparación de 1,4-diydobenceno (1a).

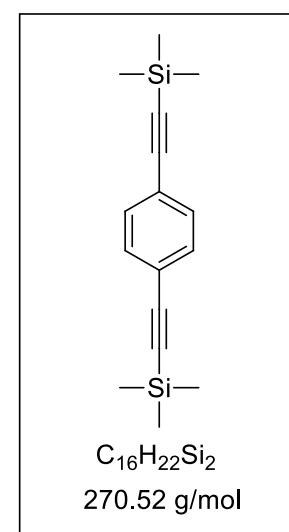
Para la síntesis de 1,4-diydobenceno se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 50 mL seco y en atmósfera de nitrógeno, se colocaron 1.2008 g de NaIO<sub>4</sub> y 3.2019 g de I<sub>2</sub>, posteriormente se añadieron 15 mL de ácido acético y 10 mL de anhídrido acético, se agitó durante 15 minutos a una temperatura de 0°C. Despues de este tiempo se añadieron 2.5 mL



de ácido sulfúrico gota a gota durante 1 hora (cuidando que la temperatura no excediera los 10°C), posteriormente se añadió 1 mL de benceno y se dejó en agitación durante 1 hora, una vez terminado el tiempo de reacción se añadió a una solución saturada de sulfito de sodio y se agitó durante 15 minutos, el producto obtenido fue filtrado a vacío y el sólido fue recristalizado con etanol, obteniendo 1.8543 g de 1,4-diydobenceno (**1a**) (50% de rendimiento) como un sólido color blanco y un p.f. de 130-133°C, literatura<sup>46</sup> p.f. = 129-132°C.

### 8.2. Procedimiento para la preparación de 1,4-bis((trimetilsilil)etinil)benceno (1b).

En un matraz balón de 25 mL seco y en atmósfera de nitrógeno provisto de una barra magnética se colocó 500 mg (1 equivalente) de 1,4-diydobenceno (**1a**), 298 mg (2 equivalentes) etiniltrimetilsilano, 64 mg (0.128 equivalentes) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 17 mg (0.128 equivalentes) de Cul, 15 mL de THF y 2 mL de Et<sub>3</sub>N, la reacción se mantuvo en agitación durante 4 horas. Al

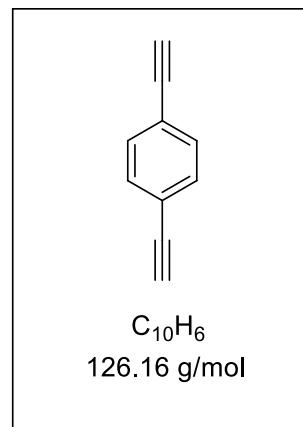


<sup>46</sup> Catalogo Sigma-Aldrich, 2010.

finalizar se evaporó la mitad de disolvente a presión reducida y se lavó con una solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , se realizaron extracciones con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x30 mL) la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhídrico y el disolvente fue evaporado a presión reducida, el producto obtenido fue recristalizado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ , obteniendo 384 mg de 1,4-bis((trimetilsilil)etinil)benceno (**1b**) (93 % de rendimiento) como un sólido color café con p.f.= 120 - 123 °C, literatura<sup>46</sup> p.f.= 121 - 123 °C.

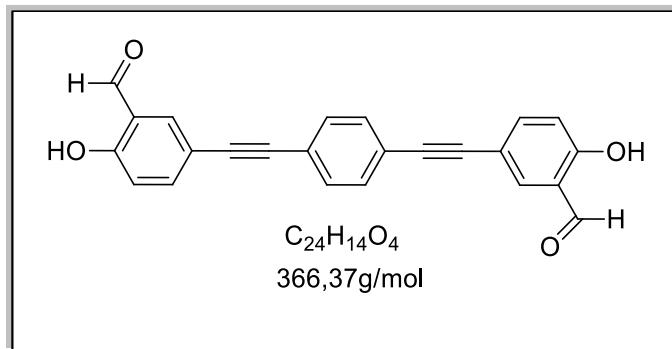
### 8.3. Procedimiento para la preparación de 1,4-dietinilbenceno (**1c**).

En un matraz de 10 mL provisto de una barra magnética se colocaron 100 mg (1 equivalente) de 1,4-bis((trimetilsilil)etinil)benceno (**1b**), 256 mg (5 equivalentes) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y se disolvieron en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se añadió 1 mL de metanol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 6 horas. Al finalizar se realizó un lavado con una solución saturada de  $\text{NaCl}$  (3x20 mL), la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhídrido, el disolvente se evaporo a presión reducida a la mitad y se dejó a cristalizar por evaporación lenta del disolvente obteniendo 47 mg de 1,4-dietinilbenceno (**1c**) (64 % de rendimiento) como un sólido color café con p.f.= 91 - 95 °C, literatura<sup>46</sup> p.f.= 94 - 98 °C.



#### 8.4. Procedimiento para la preparación de disalicilaldehído (5)

En un matraz balón de 25 mL seco y en atmósfera de nitrógeno provisto de una barra magnética se colocaron 157 mg (1 equivalente) de 1,4-dietinilbenceno (**1a**), 500 mg (2 equivalentes) de 5-bromosalicilaldehido, 64 mg (0.1 equivalentes) de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 30 mg (0.08 equivalentes) de  $\text{CuI}$ , 15 mL de THF y 2 mL de  $\text{Et}_3\text{N}$ , la reacción se mantuvo en agitación durante 18 horas. Al finalizar se evaporó el disolvente a presión reducida, el sólido se disolvió con 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se realizaron extracciones con una solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3x30 mL), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhídrico y el disolvente fue evaporado a presión reducida, el producto obtenido fue purificado realizando un filtrado y lavando con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  obteniendo 384 mg de disalicilaldehído (**5**) (84 % de rendimiento) como un sólido color café con p.f.= 251 - 253 °C.

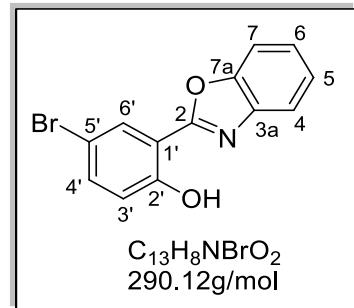


## 8.5. Procedimiento general para la preparación de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazoles (2a-2d).

La obtención de 2-fenilbenzoxazoles se efectuó mediante la siguiente metodología descrita en nuestro grupo de trabajo<sup>33</sup>; en un matraz redondo de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 1 equivalente de 5-bromobenzaldehído, 1 equivalente del correspondiente o-aminofenol, 10%mol de ácido fenilborónico disueltos en 50 mL de metanol, la reacción se dejó en agitación por 5 minutos y posteriormente se adicionó 1 equivalente de cianuro de sodio disuelto en 1 mL de agua destilada. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 horas a matraz abierto. Los sólidos obtenidos fueron purificados por filtración con metanol frío, obteniendo rendimientos moderados.

### 8.5.1. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol (2a).

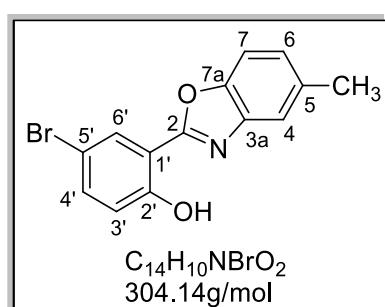
Siguiendo la metodología general para la preparación de 2-arylbenzoxazoles mediante la reacción de multicomponentes, a partir de 0.9224 g de 5-bromosalicilaldehido, 0.5007 g de 2-aminofenol, 0.0676 g de ácido fenilborónico y 0.2235 g de cianuro de sodio, se obtuvieron 0.8638



g de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**2a**) (65% de rendimiento) como un sólido de color morado con p.f. = 173-174°C, literatura<sup>33</sup> p.f. = 177 - 178 °C.

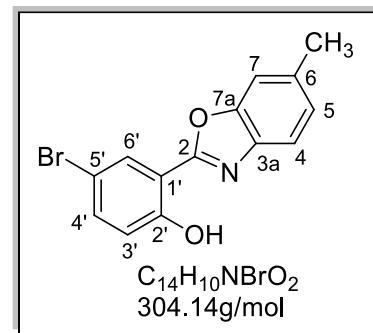
#### 8.5.2. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-4-metilbenzoxazol (2b).

Siguiendo la metodología general para la preparación de 2-arylbenzoxazoles mediante la reacción de multicomponentes, a partir de 0.9226 g de 5-bromosalicilaldehido, 0.5604 g de 2-amino-4-metilfenol, 0.0503 g de ácido fenilborónico y 0.2103 g de cianuro de sodio, se obtuvieron 0.8623 g de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-4-metilbenzoxazol (**2b**) (62% de rendimiento) de un sólido de color rosa con p.f. =167-168°C, literatura<sup>33</sup> p.f. = 167 - 168 °C.



### 8.5.3. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol (2c).

Siguiendo la metodología general para la preparación de 2-arylbenzoxazoles mediante la reacción de multicomponentes, a partir de 0.9226 g de 5-bromosalicilaldehido, 0.5523 g de 2-amino-5-metilfenol, 0.0509 g de ácido fenilborónico y 0.2014 g de cianuro de sodio, se obtuvieron 0.8441 g de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol (**2c**) (61% de rendimiento) como un sólido de color naranja con p.f. = 148-150°C, literatura<sup>33</sup> p.f. = 148-150 °C.

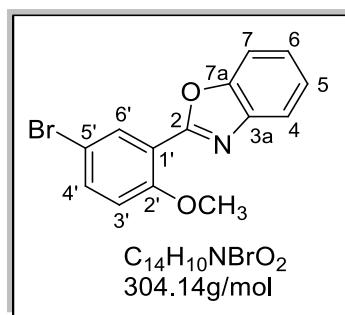


## 8.6. Procedimiento general para la preparación de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles (3a-3d).

En un matraz redondo de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 1 equivalente del correspondiente 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (**2a-2c**) y 35 mL de acetona, la mezcla se calentó a reflujo hasta disolver el compuesto, posteriormente se dejó que alcanzara la temperatura ambiente y se adicionó 1 equivalente de  $K_2CO_3$  y 10 equivalentes de  $CH_3I$ . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 18 horas. Al finalizar la reacción el disolvente se evaporó a presión reducida. El sólido obtenido se disolvió en acetato de etilo (50mL) y se lavó con 30 mL de una solución saturada de  $NaCl$ . La fase orgánica se separó, se secó con  $Na_2SO_4$  anhídrico, se filtró y se evaporó a presión reducida.

### 8.6.1. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (3a).

Siguiendo la metodología para la preparación de 2-(2'-metoxifenil)benzoxazoles a partir de 500 mg del compuesto **2a**, 227 mg de  $K_2CO_3$  y 0.11 mL de  $CH_3I$ , se obtuvieron 521 mg de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (**3a**) (99% de rendimiento) como un sólido color rojo con p.f.=113 - 115 °C.



**RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:** 8.27 (d,  $J = 2.0$ , 1H, H-6'), 7.84 - 7.81 (m, 1H, H-5), 7.56 (dd,  $J = 8.0$ , 2.0 Hz, 1H, H-4'), 7.55 - 7.53 (m, 1H, H-6), 7.37 - 7.34 (m, 1, H-4), 7.37 – 7.34 (m, 1H, H-7), 6.94 (d,  $J = 8.0$  Hz, H-3'), 3.99 (s, 3H,  $OCH_3$ )

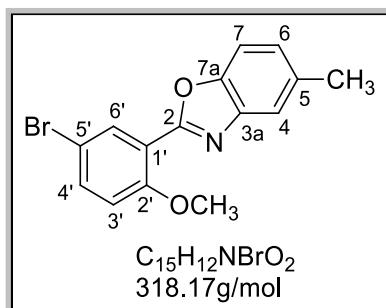
**RMN de  $^{13}C$  (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:** 160.1 (C-2), 157.5 (C-2'), 150.3 (C-3a), 141.9 (C-7a), 135.2 (C-4'), 133.6 (C-6'), 125.3 (C-6), 124.50 (C-4), 120.4 (C-5),

117.9 (C-5'), 113.8 (C-3'), 112.8 (C-1'), 110.6 (C-7), 56.5 (OCH<sub>3</sub>).

**IR  $\nu$  max (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3052 (C-H<sub>aromatico</sub>), 2960 (C-H<sub>alcano</sub>), 1618 (C=N), 1530 (O-C=N), 1497 (C=C), 1270 (C-O-C), 1148 (C-O<sub>aromatico</sub>).

### 8.6.2. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)-4-metilbenzoxazol (3b).

Siguiendo la metodología para la preparación de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazoles a partir de 500 mg del compuesto **2b**, 227 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 0.11 mL de CH<sub>3</sub>I, se obtuvieron 521 mg de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)-4-metilbenzoxazol (**3b**) (99% de rendimiento) como un sólido color rojo con p.f.=124 - 126 °C.



**RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 8.28 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H, H-6'), 7.62 (m, 1H, H-4), 7.59 (dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, 1H, H-4'), 7.48 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-7), 7.19 (dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, 1H, H-6), 6.98 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3'), 4.02 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.51 (, 3H, CH<sub>3</sub>).

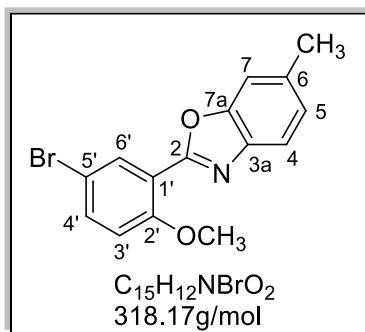
**RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 160.2 (C-2), 157.47 (C-2'), 148.6 (C-3a), 142.1 (C-7a), 135.1 (C-4'), 134.3 (C-5), 133.6 (C-6'), 126.50 (C-6), 120.2 (C-4), 118.17 (C-5'), 113.9 (C-1'), 112.8 (C-3'), 109.9 (C-7), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>)

**IR  $\nu$  max (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3072 (C-H<sub>aromatico</sub>), 2967 (C-H<sub>alcano</sub>), 2930 (C-H<sub>alcano</sub>). 1620 (C=N), 1530 (O-

C=N), 1493 (C=C), 1266 (C-O-C), 1144 (C-O<sub>aromatico</sub>).

### 8.6.3. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)-5-metilbenzoxazol (3c).

Siguiendo la metodología para la preparación de 2-(2'metoxifenil)benzoxazoles a partir de 500 mg del compuesto **2c**, 227 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 0.11 mL de CH<sub>3</sub>I, se obtuvieron 520 mg de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)-5-metilbenzoxazol (**3c**) (100% de rendimiento) como un sólido color rojo con p.f.=102 - 104 °C.



**RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 8.27 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-6'), 7.70 (d, *J* = 8.0, 1H, H-4), 7.58 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1H, H-4'), 7.41 (m, 1H, H-7), 7.19 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1H, H-5), 6.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-3'), 4.02 (s, 1H, OCH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 1H, CH<sub>3</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 159.5 (C-2), 157.4 (C-2'), 150.60 (C-3a), 139.81 (C-7a), 135.8 (C-4'), 134.97 (C-6'), 133.8 (C-6), 125.8 (C-5), 119.7 (C-4), 118.14 (C-5'), 113.9 (C-3'), 112.9 (C-1'), 110.6 (C-7), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 21.8 (CH<sub>3</sub>).

**IR ν max (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3072 (C-H<sub>aromatico</sub>), 2967 (C-H<sub>alcano</sub>), 2930 (C-H<sub>alcano</sub>), 1620 (C=N), 1530 (O-C=N), 1493 (C=C), 1266 (C-O-C), 1144 (C-O<sub>aromatico</sub>).

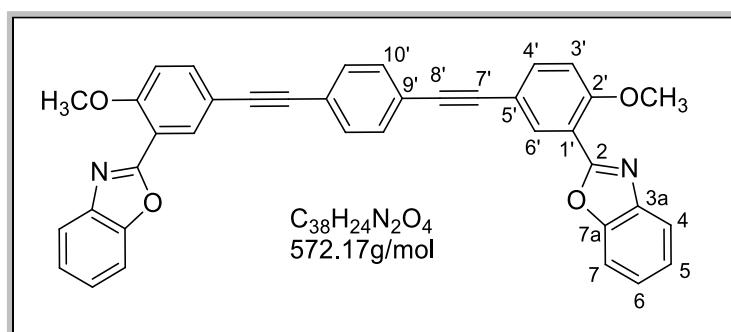
**8.7. Procedimiento general para la preparación de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos (4a-4c).**

En un matraz redondo de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 2 equivalentes del correspondiente 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (**3a-3c**), 1 equivalente de 1,4-dietinilbenceno (**1c**), 0.1 equivalentes de CuI y 0.15 equivalentes de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, se montó un sistema para reflujo y se desgasificó el sistema usando nitrógeno. Posteriormente se añadieron 10 mL de THF seco y 2 mL de Et<sub>3</sub>N. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 48 horas. Al finalizar la reacción se evaporó el disolvente y se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se realizaron extracciones con una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl, la fase orgánica se separó y se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida.

La purificación de los compuestos se logró mediante cromatografía en columna utilizando silice gel como fase estacionaria y una fase móvil hexano: acetato de etilo en relación 1:1, obteniendo los compuestos con bajos rendimientos.

### 8.7.1. 1,4-bis((3-(5-benzoxazol-2-il)4-metoxifenil)etinil)benceno (4a).

Siguiendo el procedimiento para la preparación de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-methoxifenil)etinil)bencenos, a partir de 200 mg (2 equivalentes) del compuesto **3a**, 55 mg (1 equivalente) del compuesto **1c**, 7 mg (0.1 equivalentes) de Cul, 20 mg (0.15 equivalentes) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obteniéndose 93 mg del compuesto **4a** (24 % de rendimiento) como un sólido color amarillo que descompone en 261 - 263°C.



8.39 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H, H-6'), 7.87 - 7.85 (m, 2H, H-5), 7.70 (dd,  $J = 8.4, 2.0$  Hz, 2H, H-4'), 7.65 - 7.62 (m, 2H, H-6),

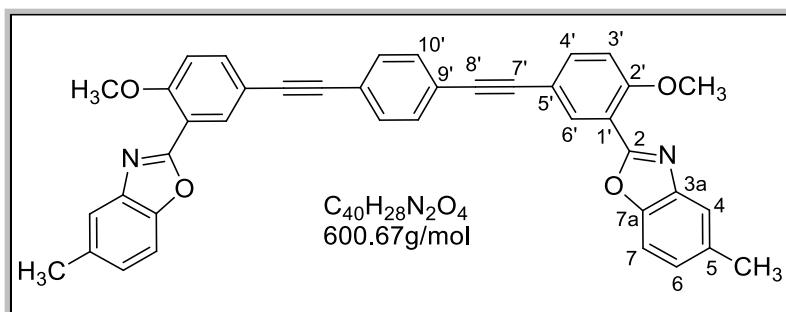
**RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 7.55 (s, 4H, H-10'), 7.41 - 7.38 (m, 2H, H-4), 7.41 - 7.38 (m, 2H, H-7), 7.12 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H, H-3'), 4.09 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).

160.5 (C-2), 158.4 (C-2'), 150.4 (C-3a), 142.1 (C-7a), 135.7 (C-4'), 134.6 (C-6'), 131.5 (C-10'), 125.2 (C-4), 124.4 (C-7), 123.0 (C-9'), 120.4 (C-5), 116.5 (C-5'), 115.73 (C-1'), 112.3 (C-3'), 110.5 (C-6), 90.2 (C-7'), 88.7 (C-8'), 56.4 (OCH<sub>3</sub>).

**IR ν max (cm<sup>-1</sup>):** 3075 (C-H<sub>aromatico</sub>), 2960 (C-H<sub>alcano</sub>), 2932 (C-H<sub>alcano</sub>), 1620 (C=N), 1530 (O-C=N), 1493 (C=C), 1266 (C-O-C), 1144 (C-O<sub>aromatico</sub>).

### 8.7.2. 1,4-bis((3-(5-metilbenzoxazol-2-il)4-metoxifenil)etinil)benceno (4b).

Siguiendo el procedimiento para la preparación de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-methoxifenil)etinil)bencenos, a partir de 200 mg (2 equivalentes) del compuesto **3b**, 55 mg (1 equivalente) del compuesto **1c**, 7 mg (0.1 equivalentes) de Cul, 20 mg (0.15 equivalentes) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obteniéndose 60 mg del compuesto **4b** (26 % de rendimiento) como un sólido color verde que descompone en 245 - 247°C.



8.4 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H, H-6'), 7.6 (s, 2H, H-4), 7.7 (dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, 2H, H-4'), 7.54 (s, 4H, H-10'), 7.50 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-6), 7.19 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H, H-7), 7.10 (d,  $J = 8.0$ , 2H, H-3'), 4.08 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

160.7 (C-2), 158.4 (C-2'), 148.6 (C-3a), 142.2 (C-7a), 135.6 (C-4), 134.6 (C-4'), 134.2 (C-6'), 131.5 (C-10'), 126.4 (C-7),

**RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:**

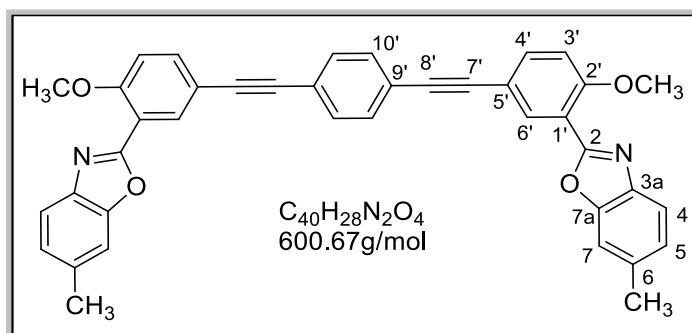
123.0 (C-9'), 120.2 (C-5'), 116.7 (C-5), 115.69 (C-3'), 112.3 (C-1'), 109.9 (C-6) 90.2 (C-7') 88.8 (C-8'), 56.4 (OCH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>)

3072 (C-H<sub>aromatico</sub>), 2967 (C-H<sub>alcano</sub>), 2930 (C-H<sub>alcano</sub>), 1620 (C=N), 1530 (O-C=N), 1493 (C=C), 1266 (C-O-C), 1144 (C-Oaromatico).

**IR ν máx (cm<sup>-1</sup>):**

### 8.7.3.1,4-bis((3-(6-metilbenzoxazol-2-il)4-metoxifenil)etinil)benceno (4c).

Siguiendo el procedimiento para la preparación de 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)bencenos, a partir de 200 mg (2 equivalentes) del compuesto **(3c)**, 55 mg (1 equivalente) del compuesto **1c**, 7 mg (0.1 equivalentes) de Cul, 20 mg (0.15 equivalentes) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obteniéndose 42 mg del compuesto **4c** (18 % de rendimiento) como un sólido color verde que descompone en 243 °C.



**RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 8.36 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H, H-6'), 7.72 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H, H-7), 7.68 (dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, 2H, H-4'), 7.55 (s, 4H, H-10'), 7.43 (s, 2H, H-4), 7.20 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-3'), 7.11 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-5), 4.09 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

160.5 (C-2), 158.3 (C2'), 150.3 (C-3a), 139.9 (C-7a), 135.7 (C-4), 135.5 (C-4'), 134.5 (C-6'), 132.5 (C-10'), 125.7 (C-7),

**RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 123.0 (C-9'), 119.7 (C-5), 116.7 (C-5'), 115.7 (C-1'), 112.2 (C-3'), 110.7 (C-6), 90.2 (C-7'), 88.7 (C-8'), 56.4 (OCH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>).

**IR ν max (cm<sup>-1</sup>):** 3072 (C-H<sub>aromatico</sub>), 2967 (C-H<sub>alcano</sub>), 2930 (C-H<sub>alcano</sub>), 1620 (C=N), 1530 (O-C=N), 1493 (C=C), 1266 (C-O-C), 1144 (C-Oaromatico).

## 9. Apéndice

### 9.1. Resonancia Magnética Nuclear

#### 9.1.1. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol (2a).

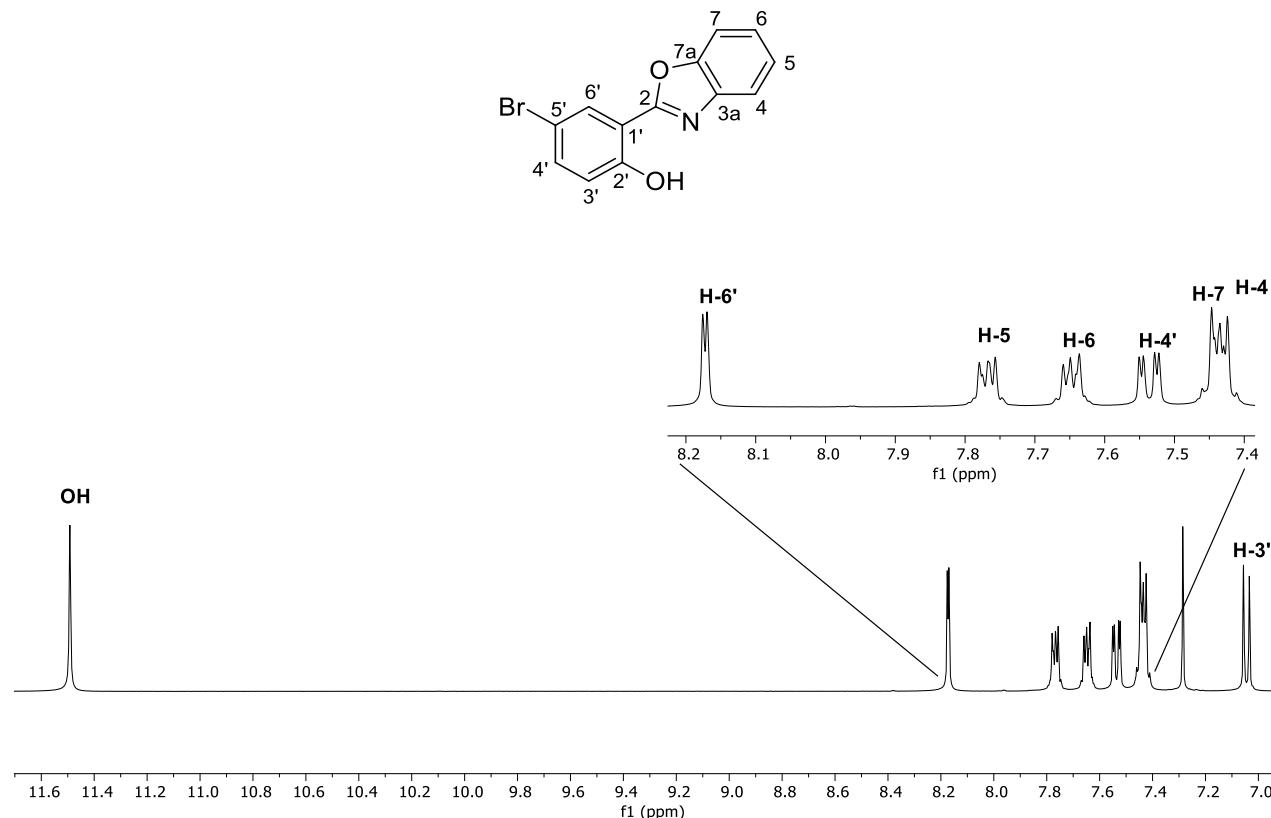


Figura 24 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) del compuesto **2a** en  $\text{CDCl}_3$  a 25°C.

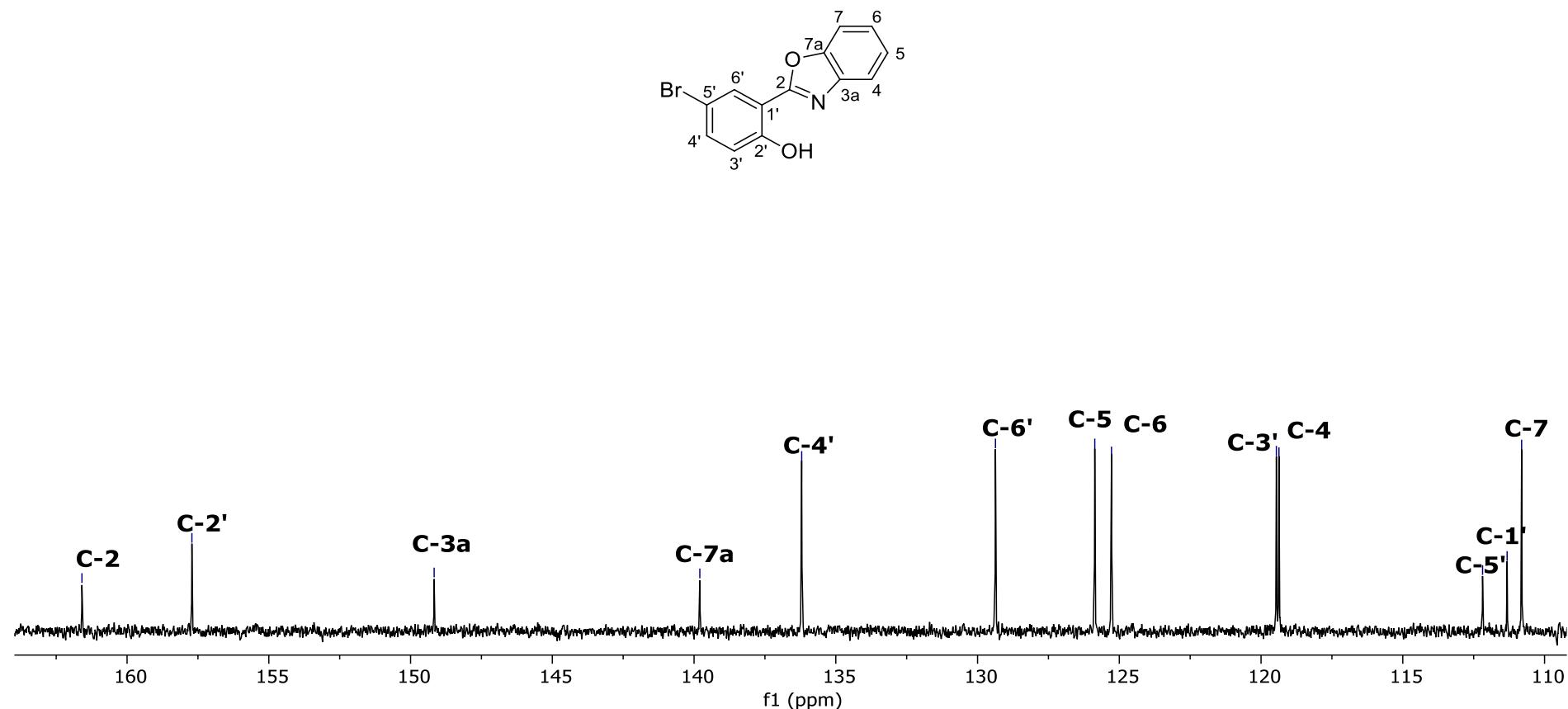
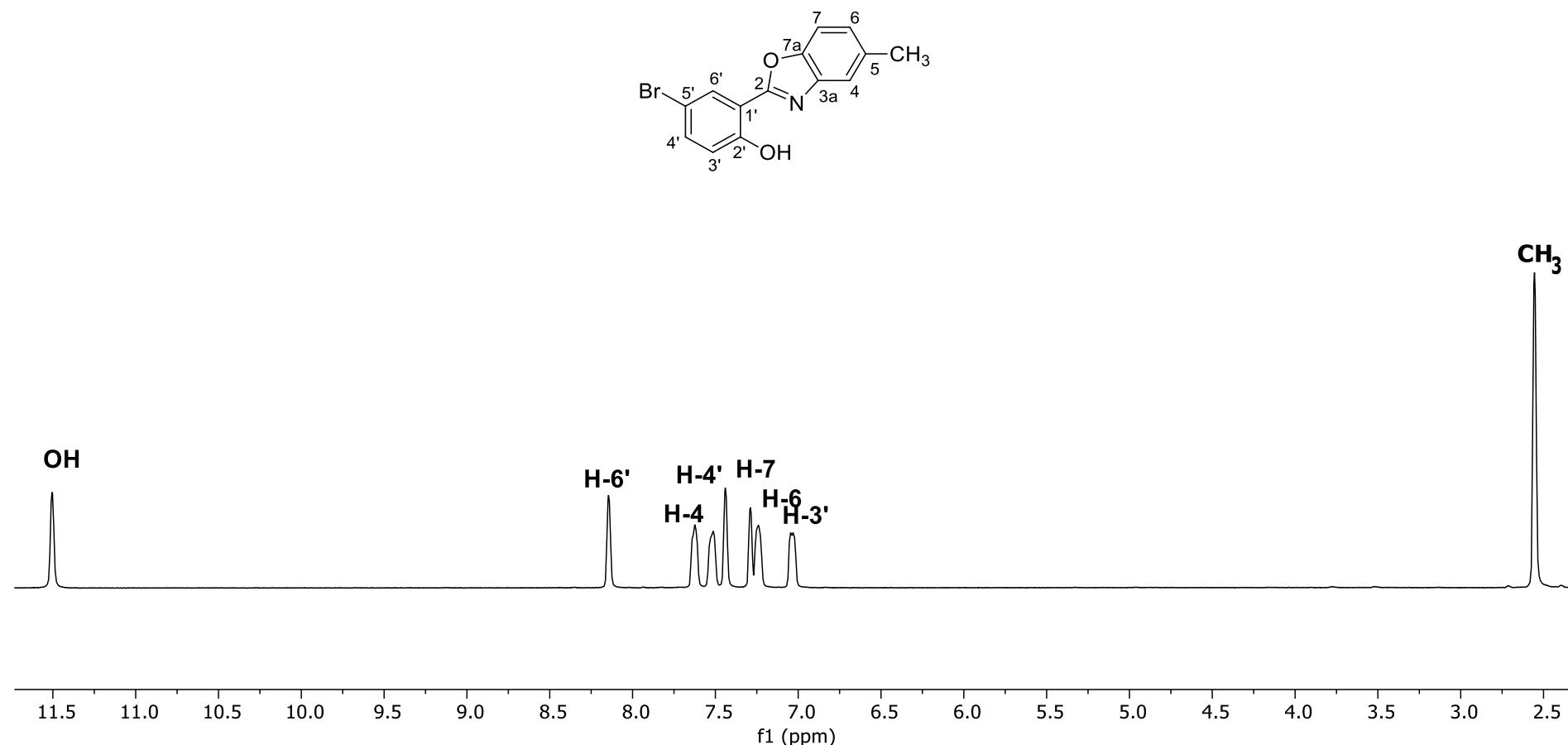


Figura 25 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) del compuesto **2a** en  $\text{CDCl}_3$  a 25°C.

**9.1.2. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol (2b).**

**Figura 26** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) del compuesto **2b** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

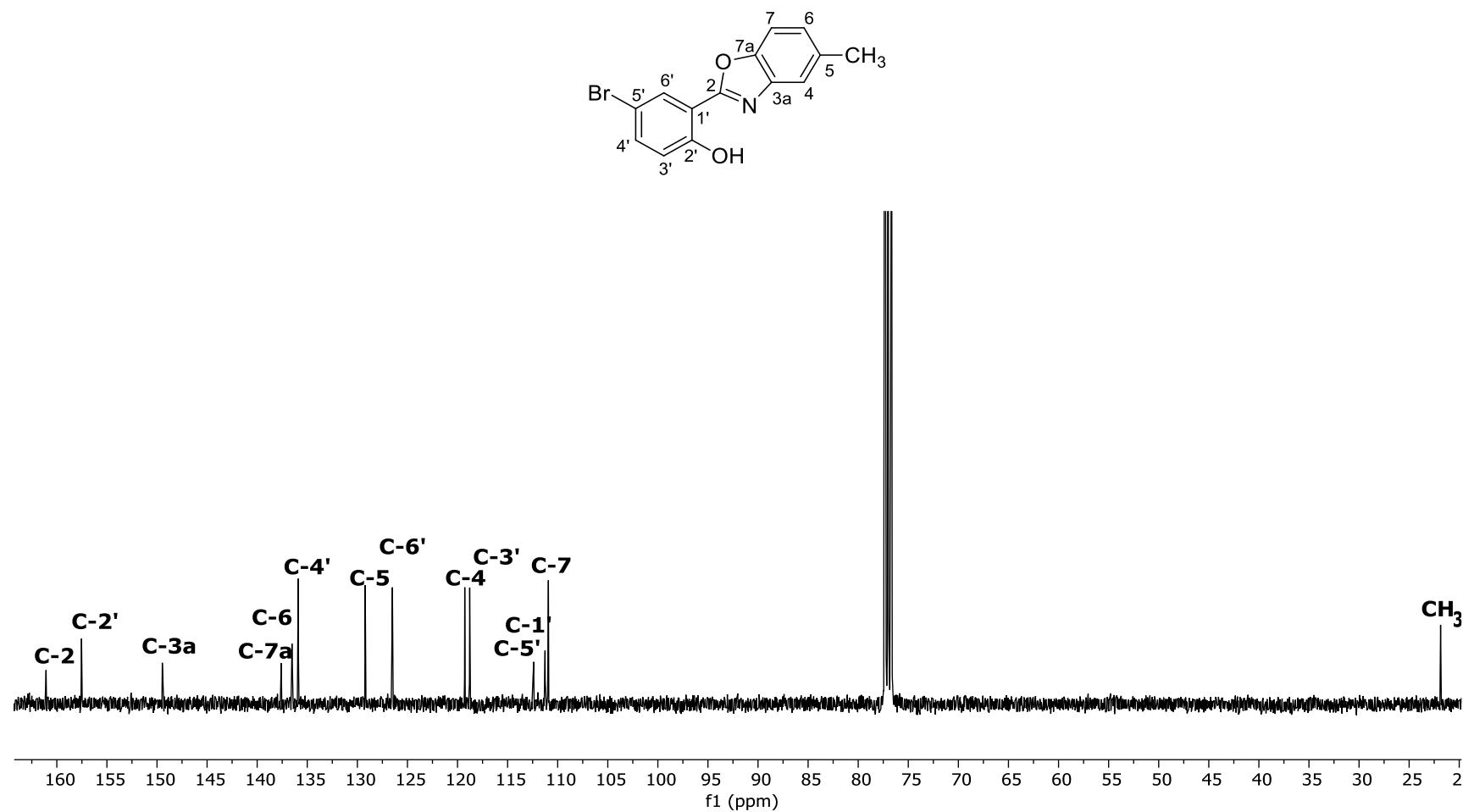
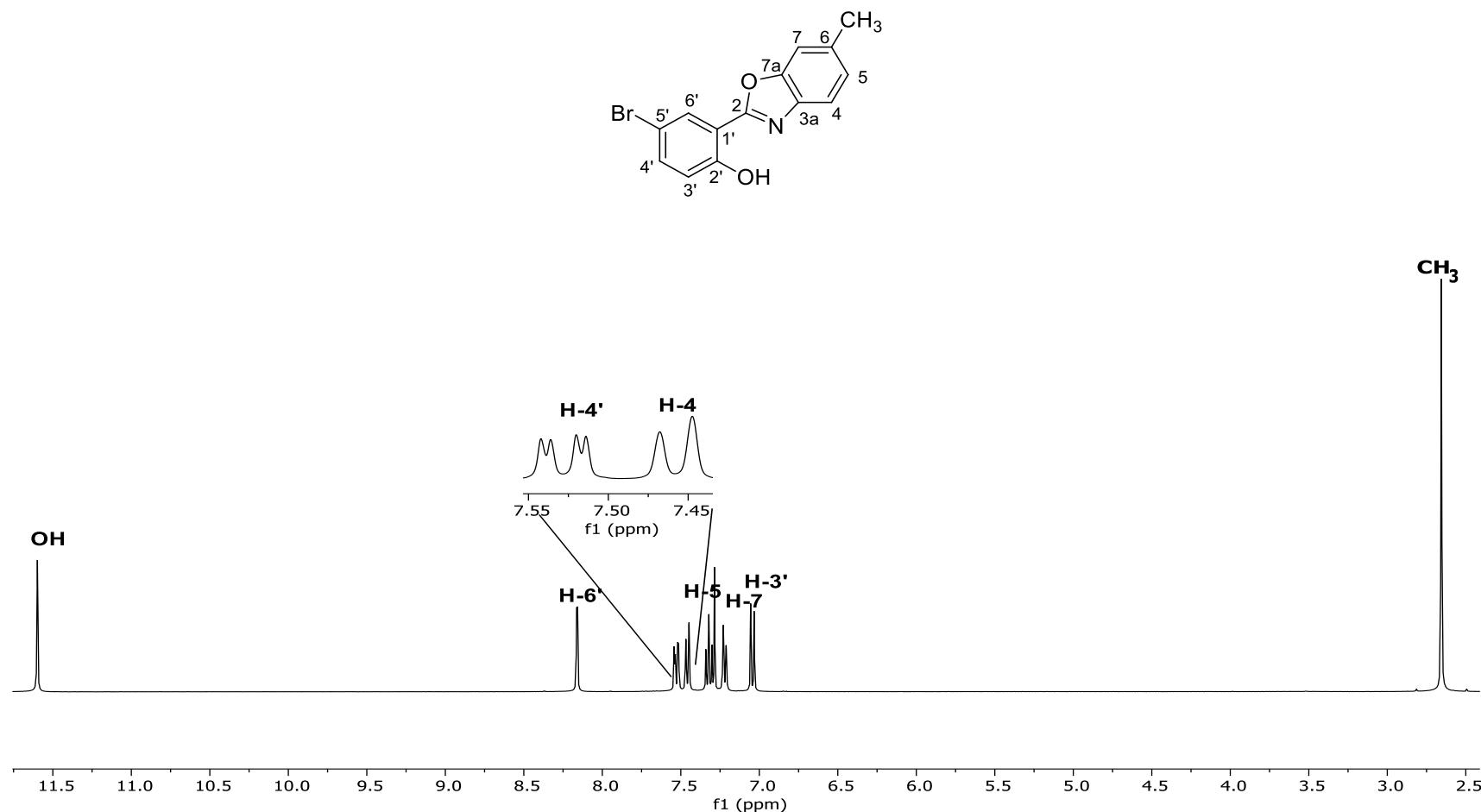


Figura 27 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) del compuesto **2b** en CDCl<sub>3</sub> a 25°C.

## 9.1.3. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-6-metilbenzoxazol (2c).

Figura 28 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) del compuesto **2c** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

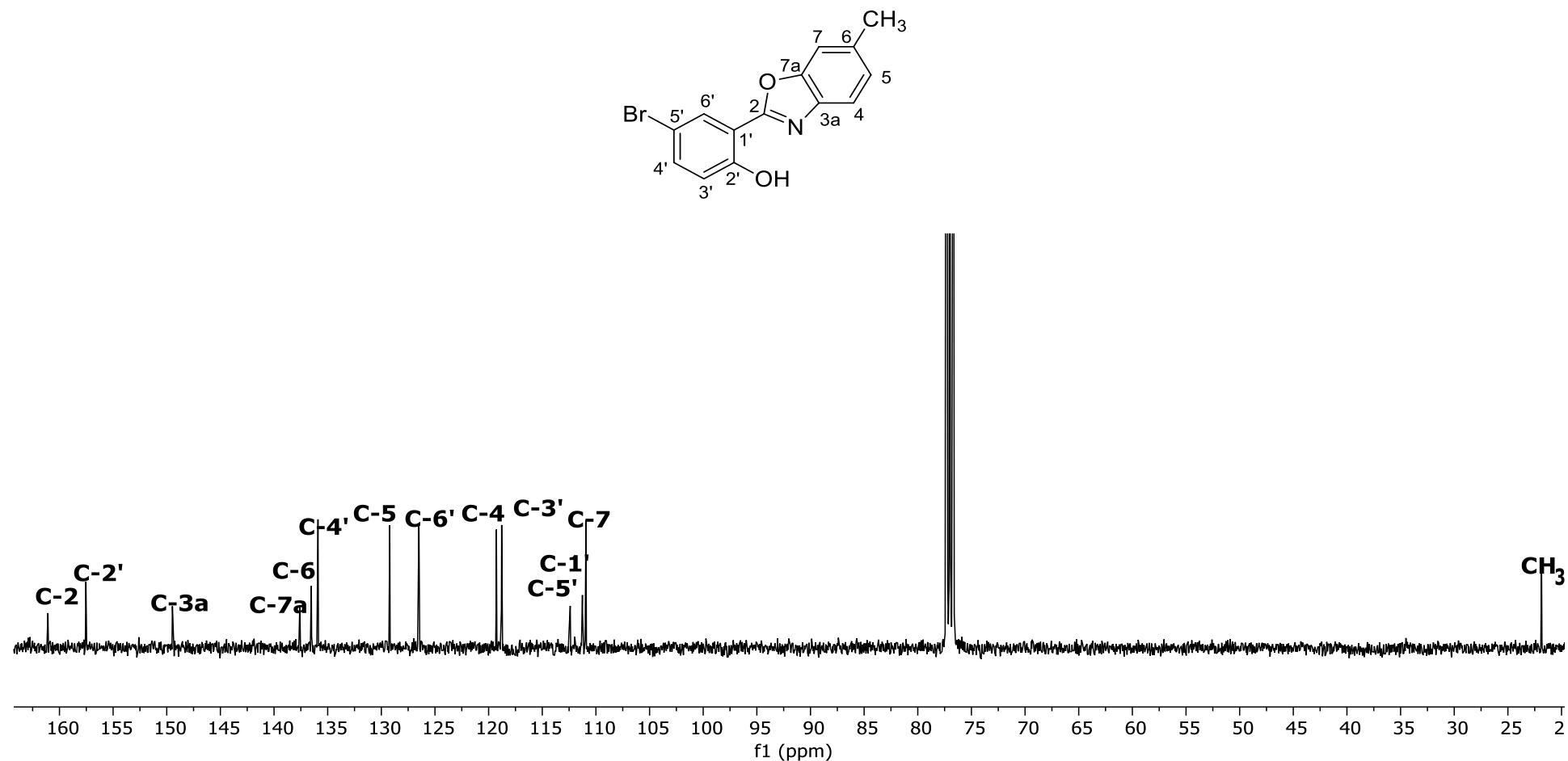
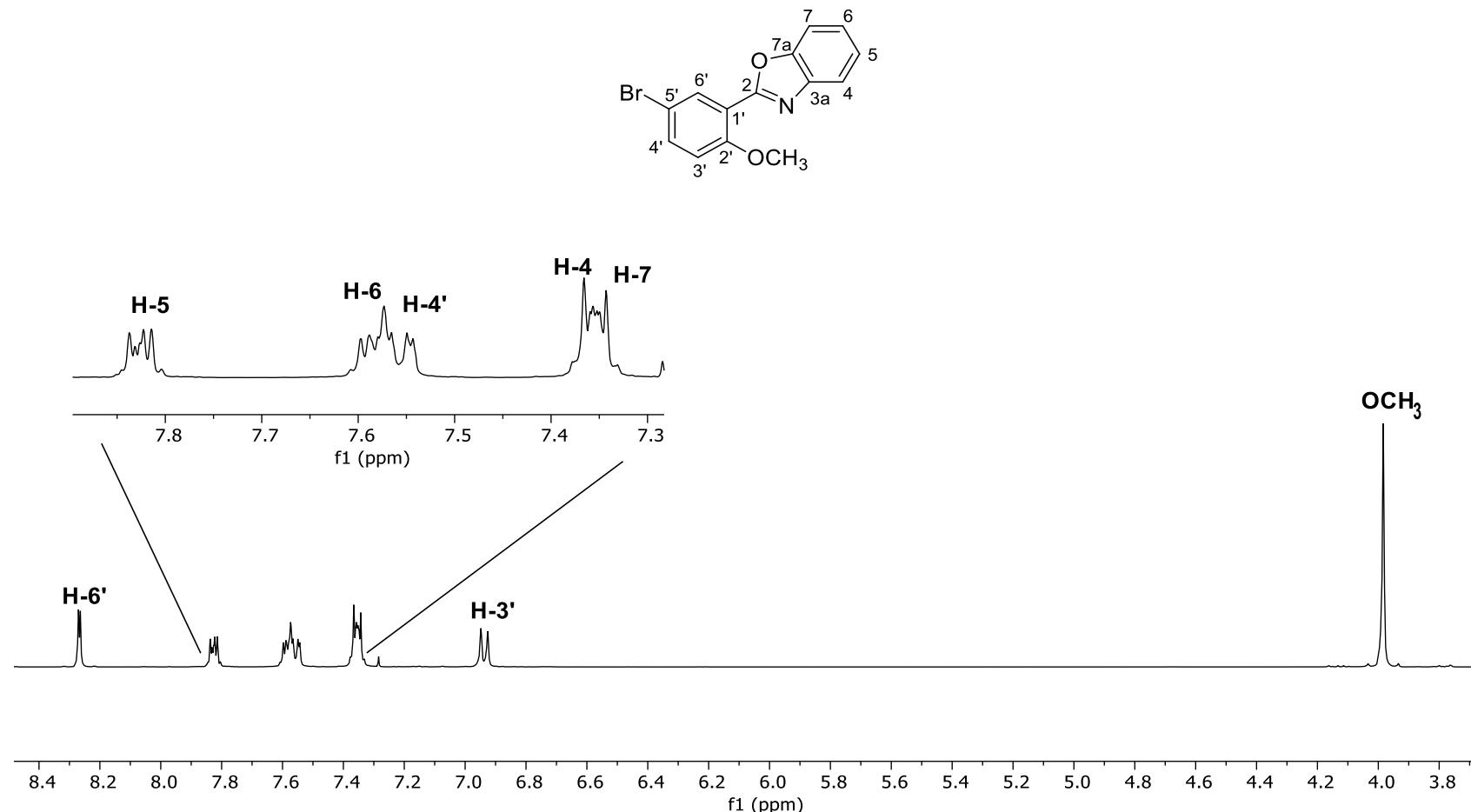
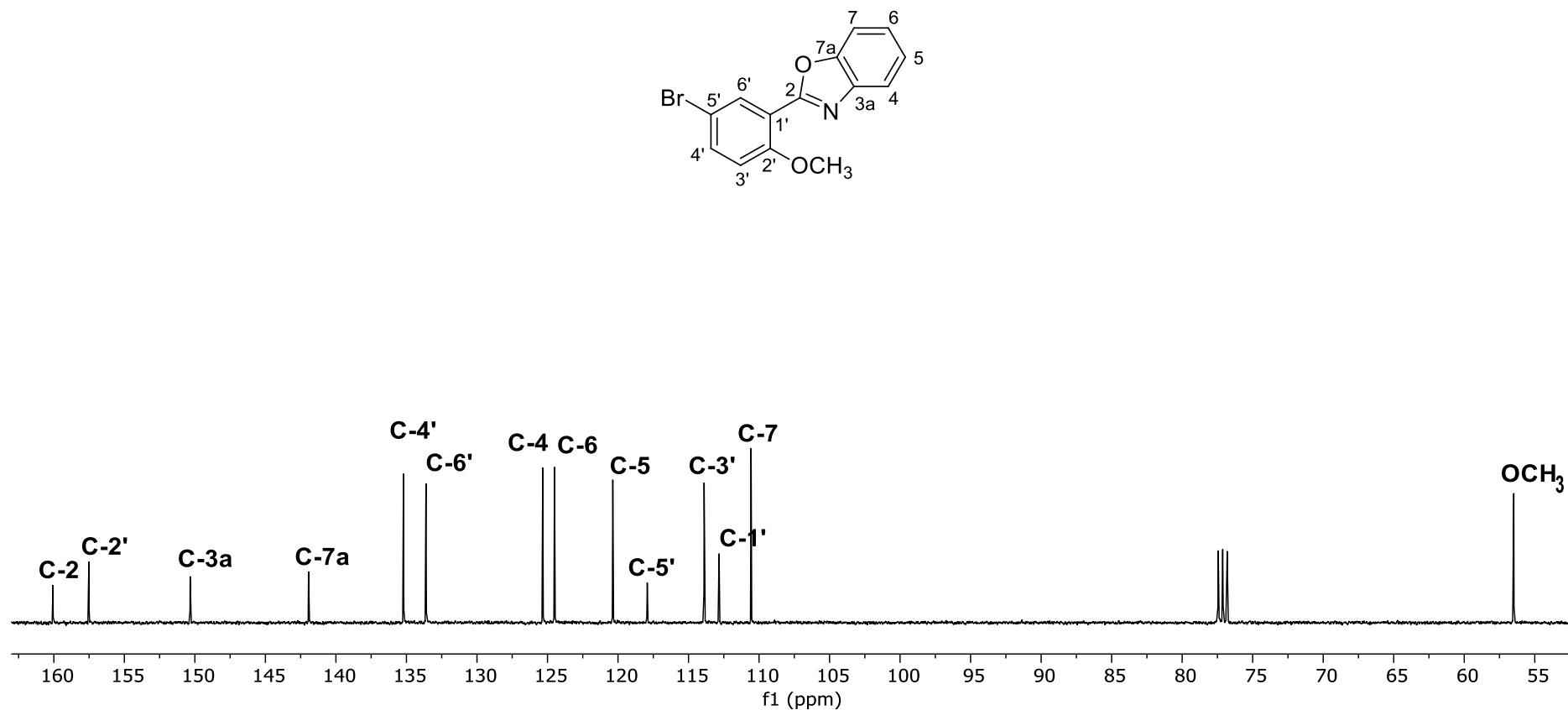


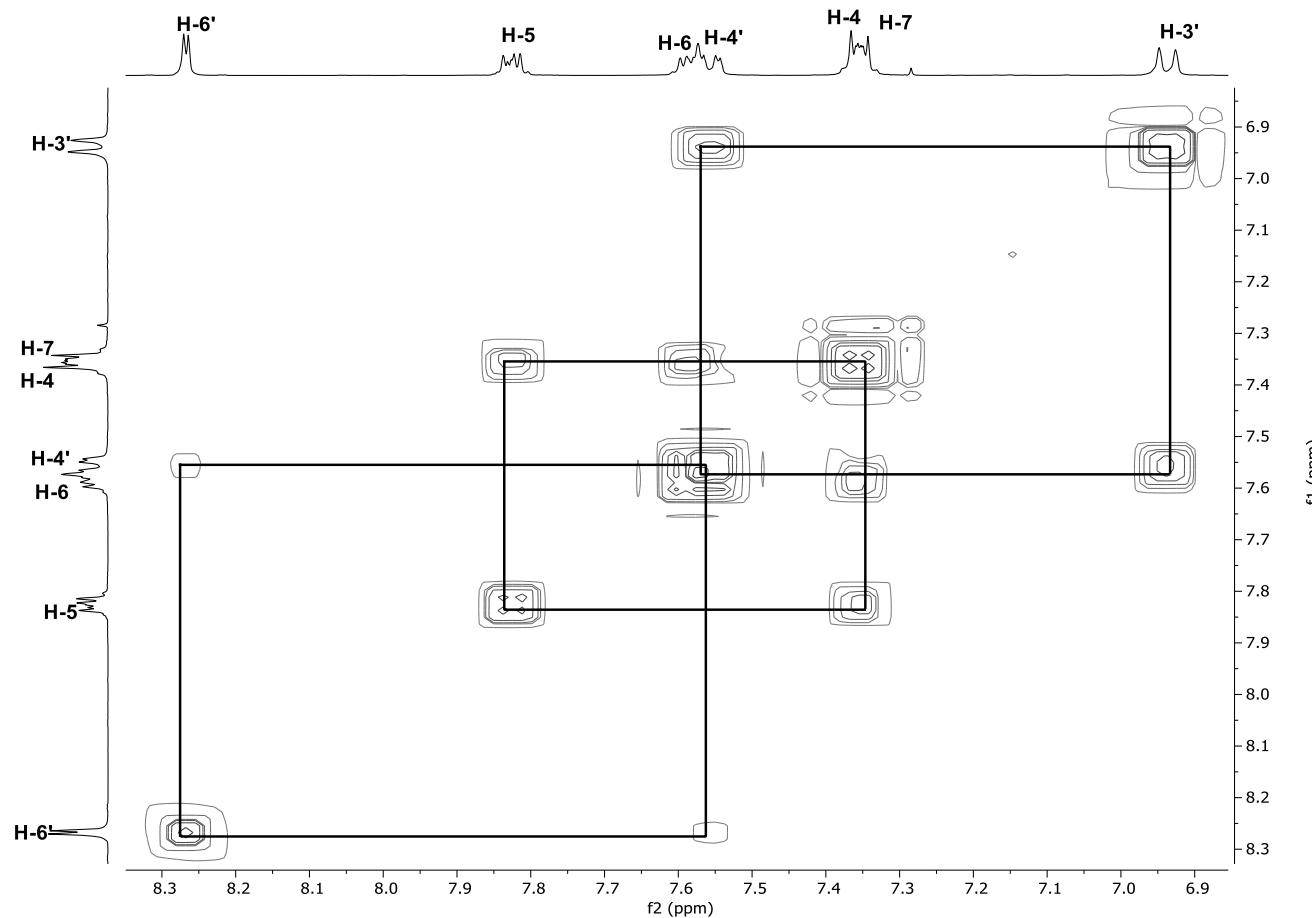
Figura 29 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) del compuesto **2c** en  $\text{CDCl}_3$  a 25°C.

## 9.1.4. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (3a).

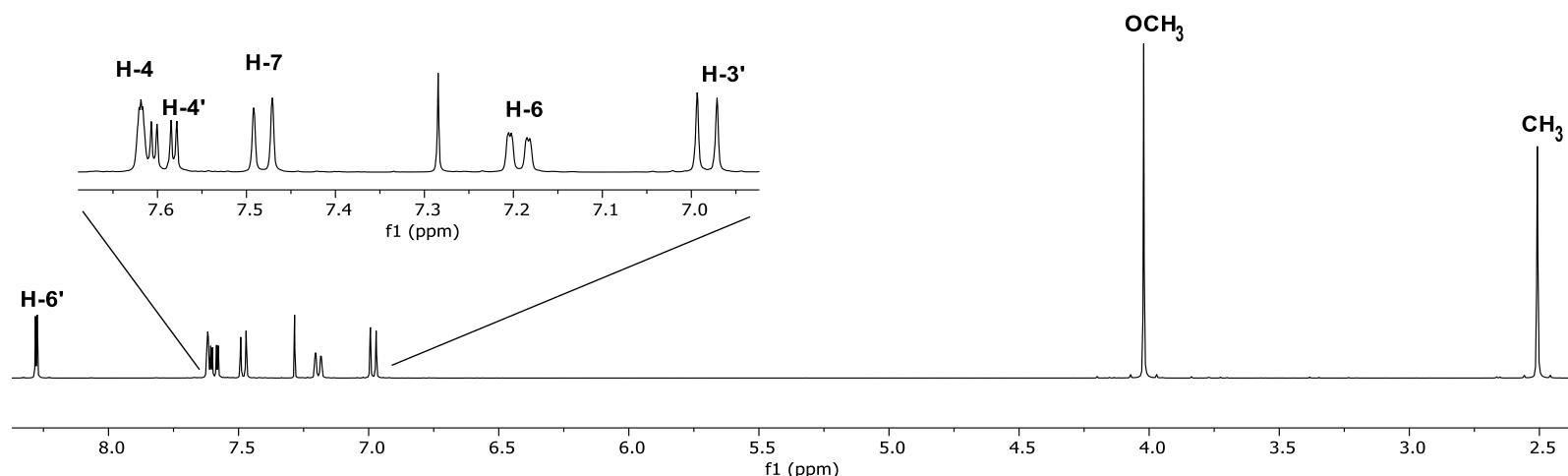
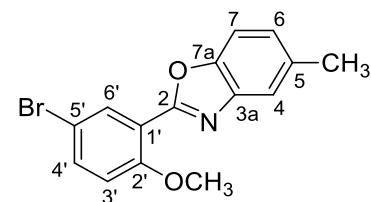
Figura 30 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) del compuesto 3a en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.



**Figura 31** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz) del compuesto **3a** en CDCl<sub>3</sub> a 25°C



**Figura 32** Experimento COSY de **3a** en  $\text{CDCl}_3$ .

**9.1.5. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)-4-metilbenzoxazol (3b).**

**Figura 33** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) del compuesto **3b** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

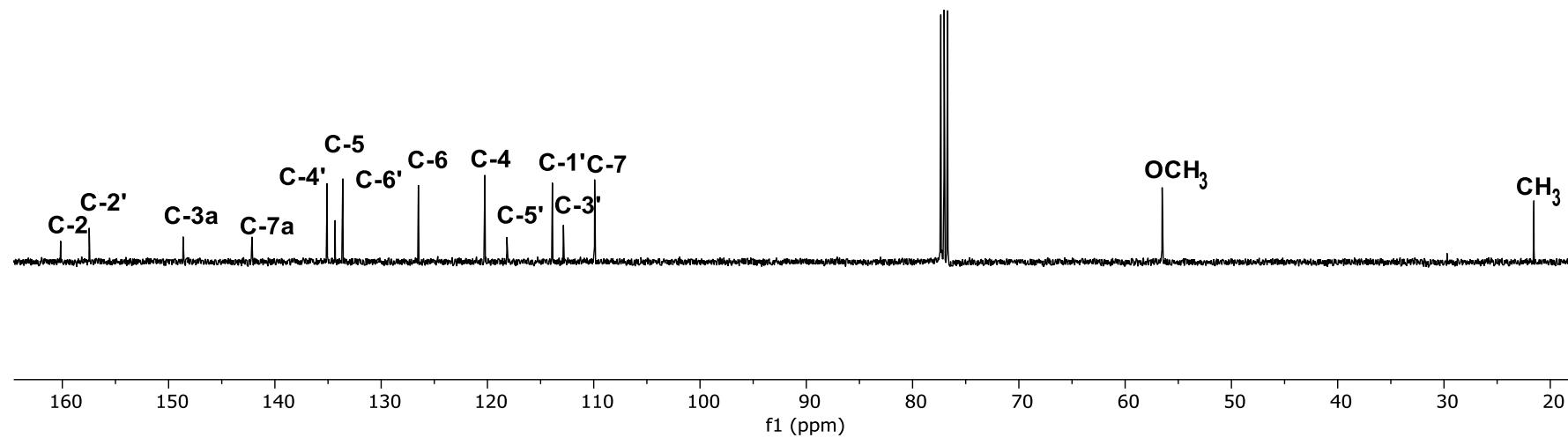
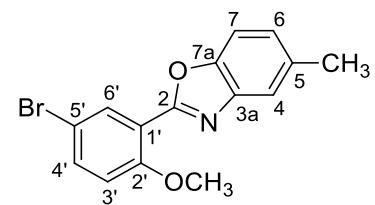


Figura 34 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100M Hz) del compuesto **3b** en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

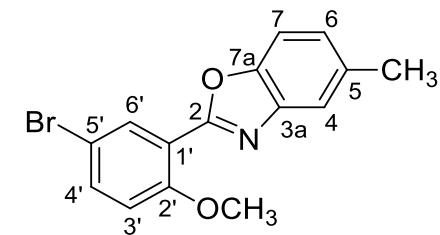
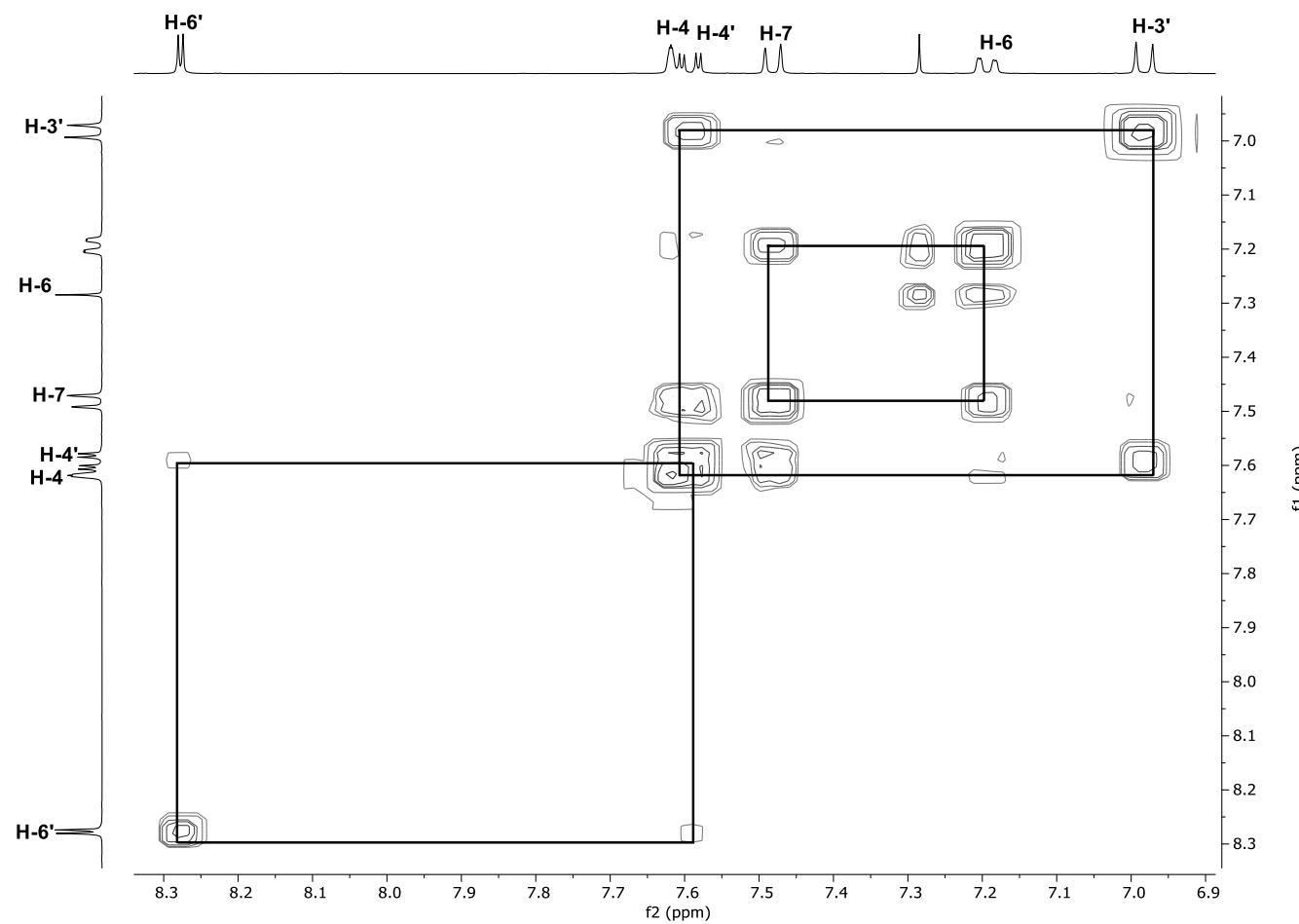
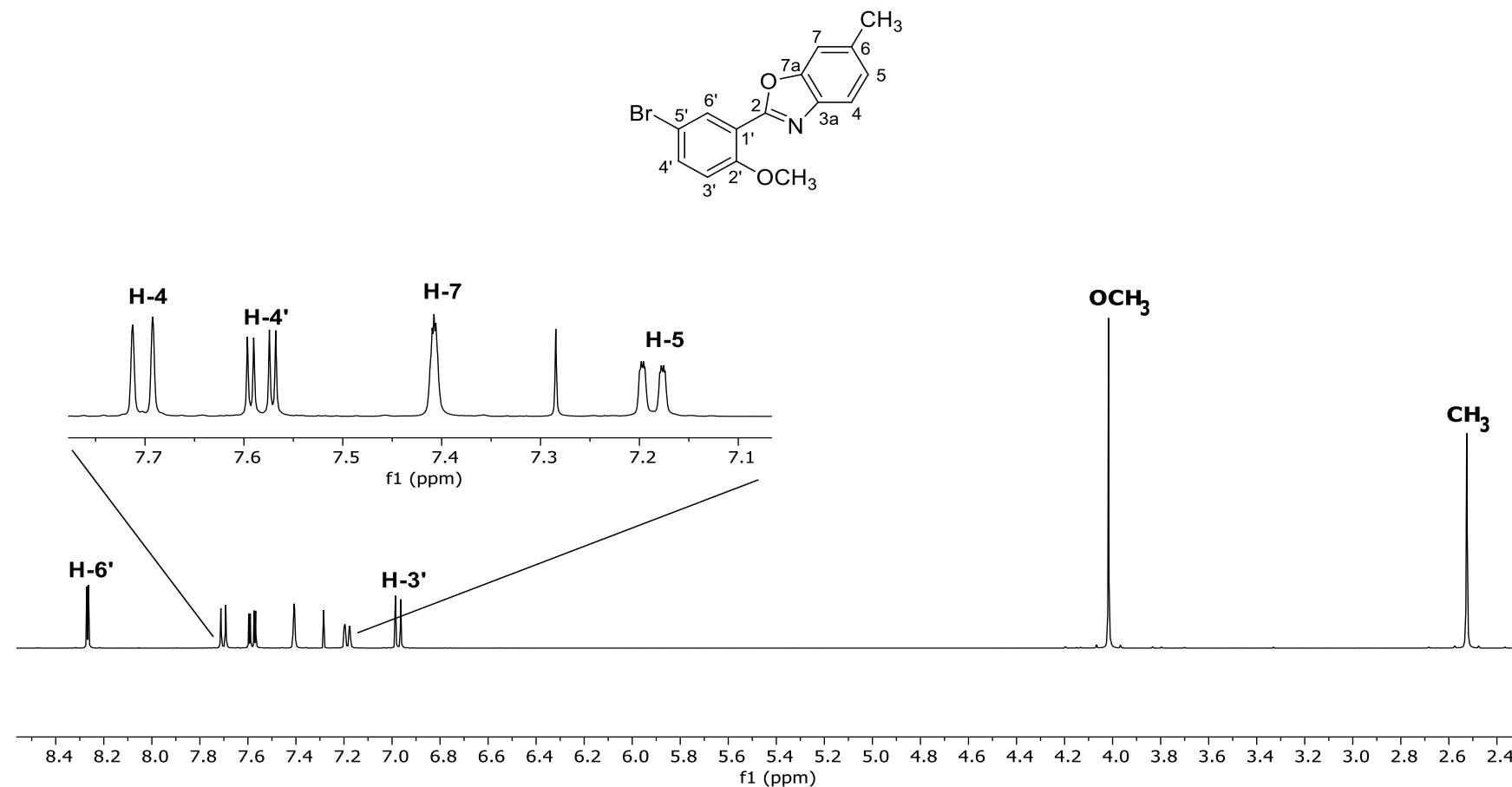
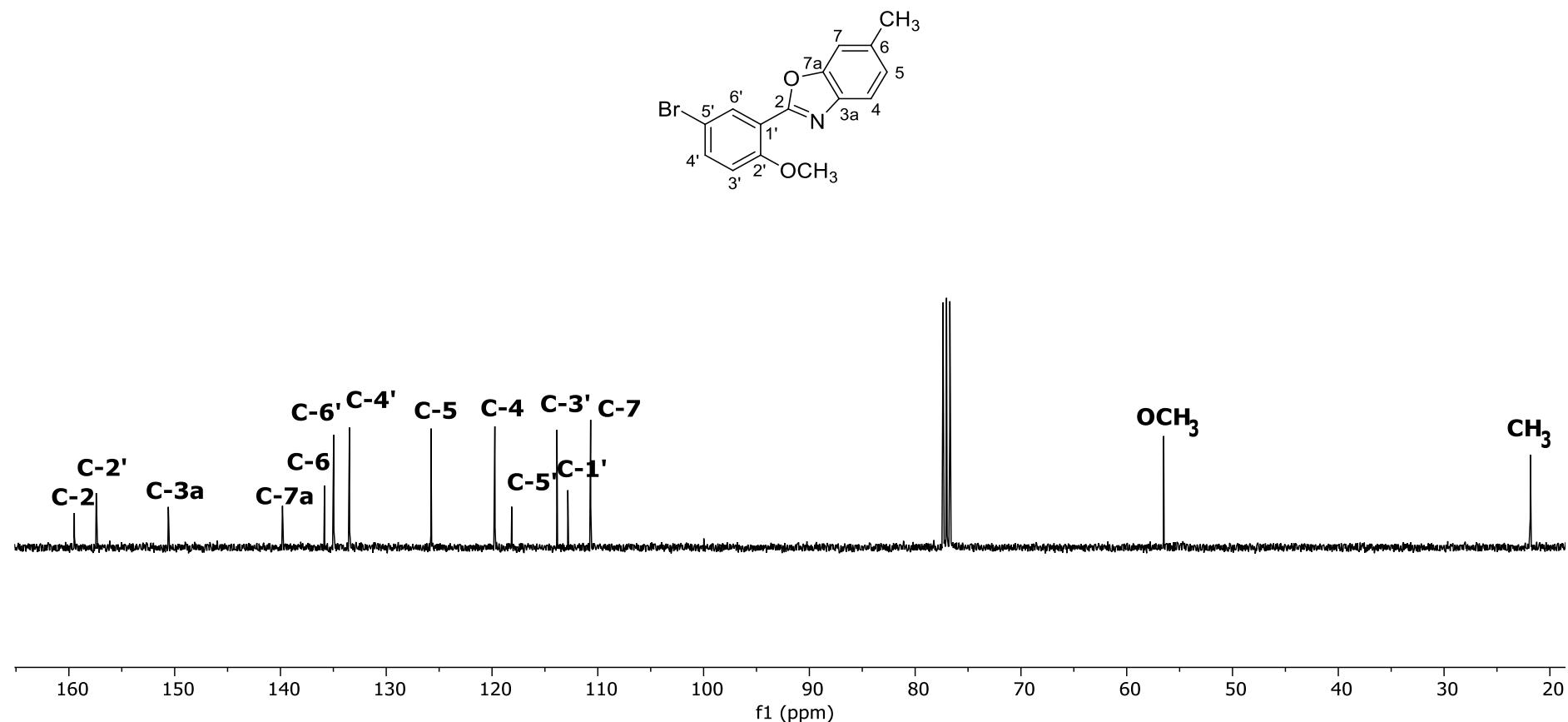


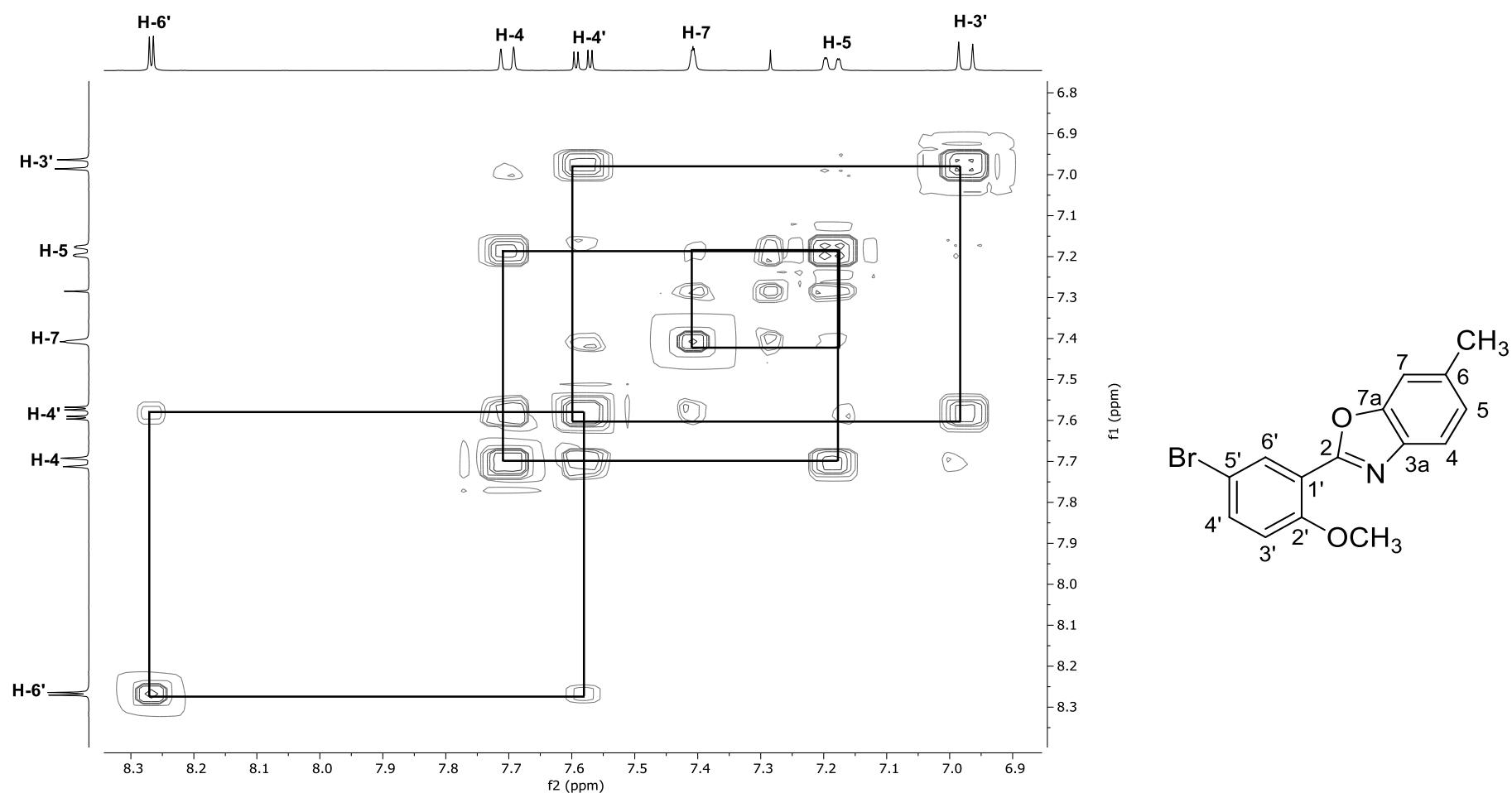
Figura 35 Experimento COSY de **3b** en  $\text{CDCl}_3$ .

**9.1.6. 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)-5-metilbenzoxazol (3c).**

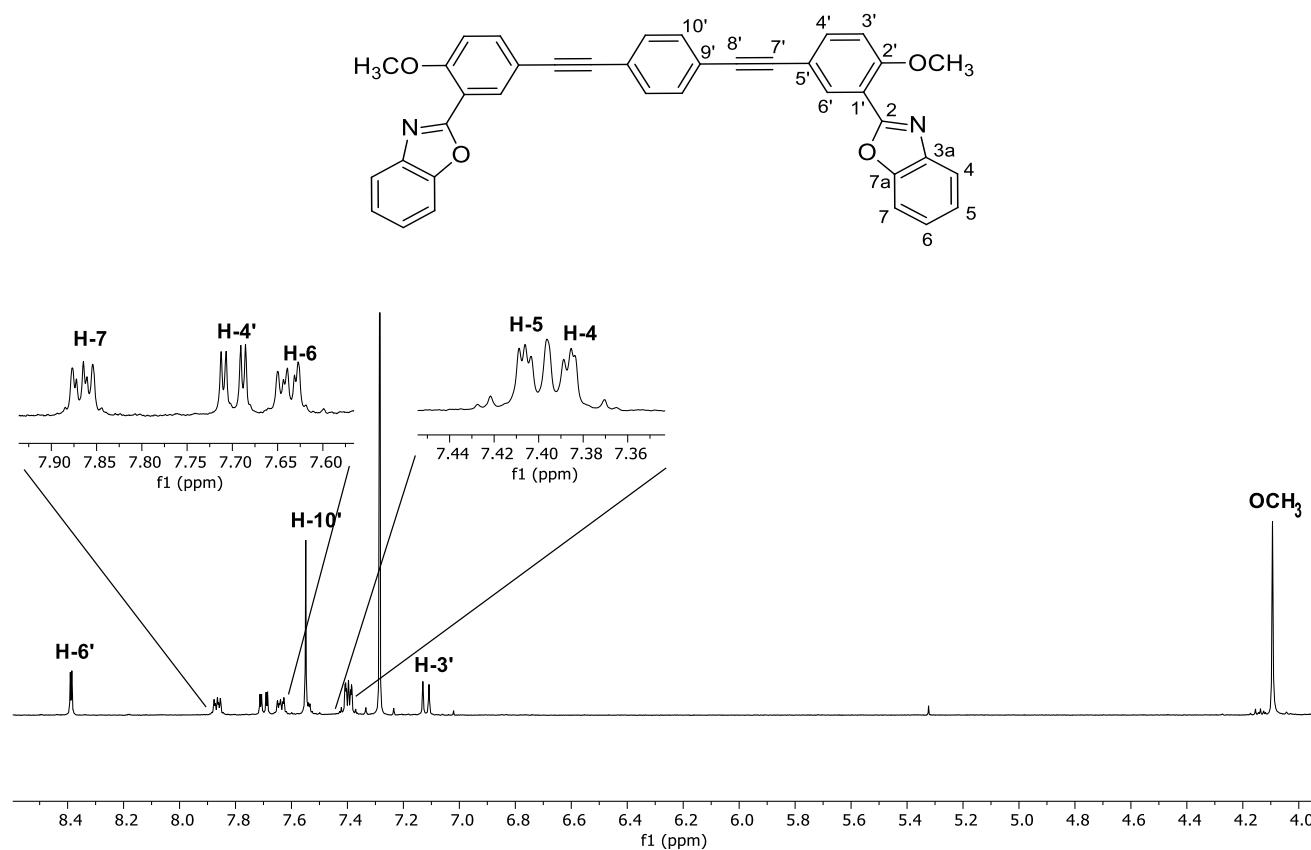
**Figura 36** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) del compuesto **3c** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



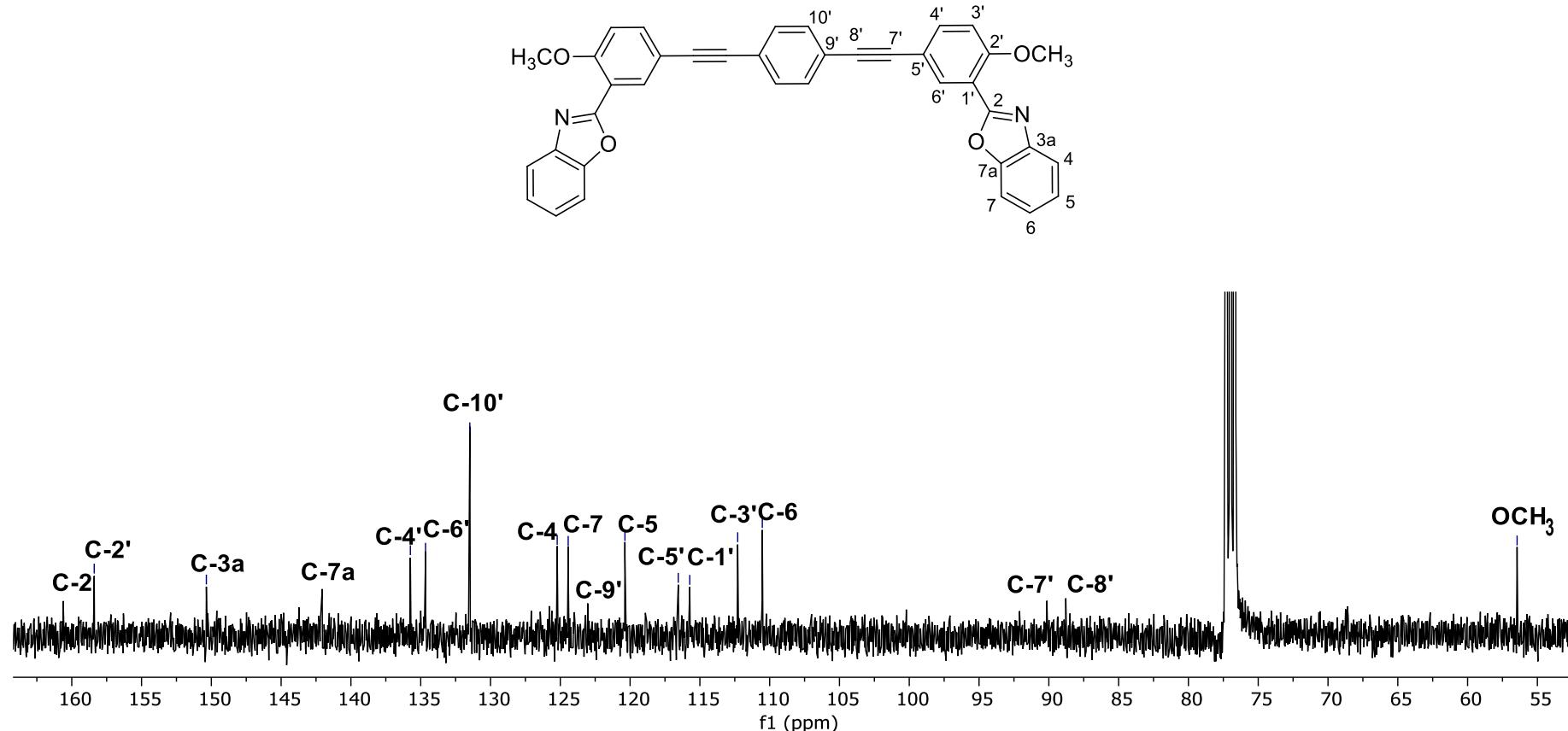
**Figura 37** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz) del compuesto **3c** en CDCl<sub>3</sub> a 25°C.



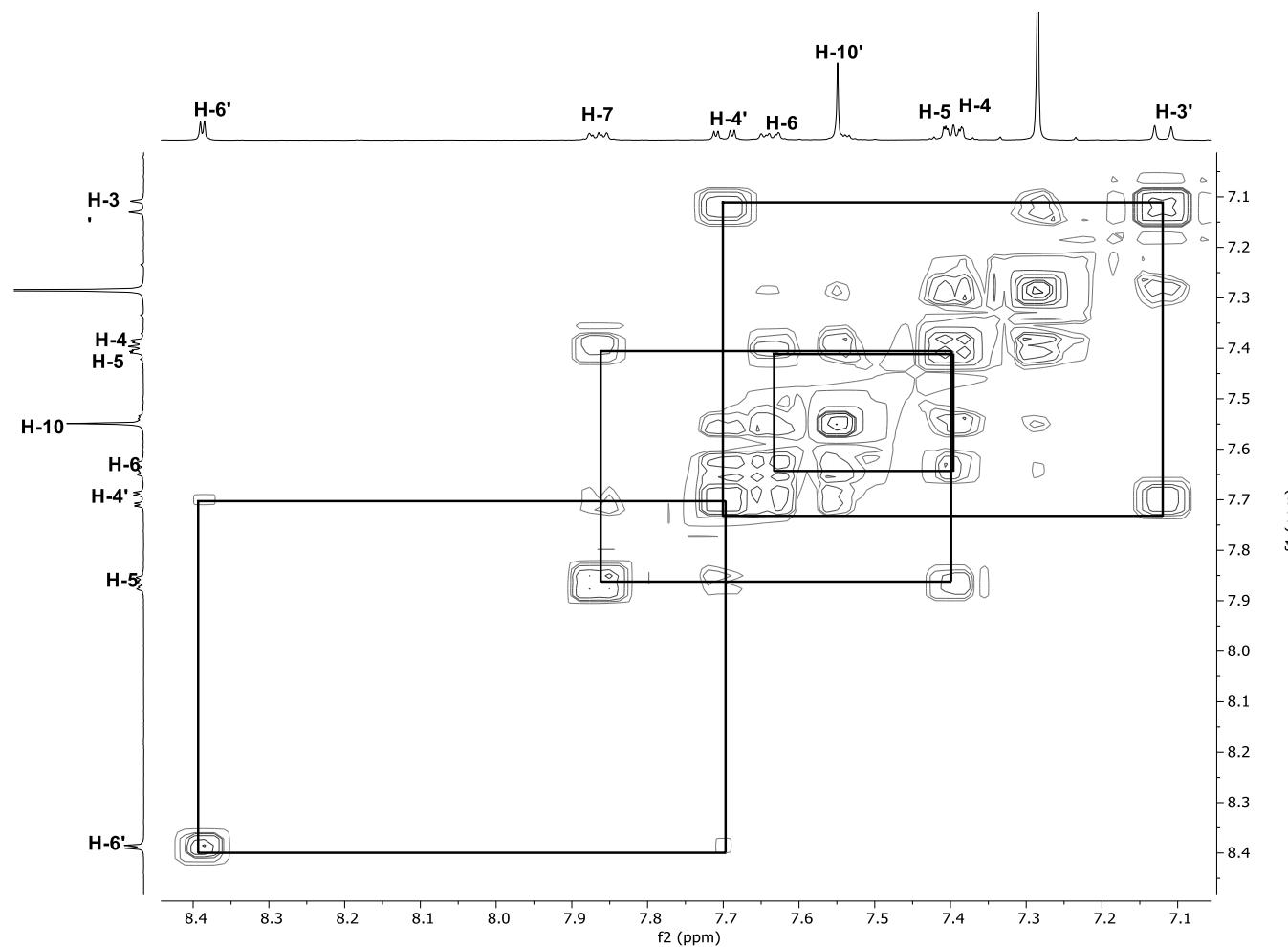
**Figura 38** Experimento COSY de **3c** en  $\text{CDCl}_3$ .

**9.1.7. 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)benceno (4a).**

**Figura 39** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) del compuesto **4a** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 40** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz) del compuesto **4a** en CDCl<sub>3</sub> a 25°C.



**Figura 41** Experimento COSY de **4a** en  $\text{CDCl}_3$ .

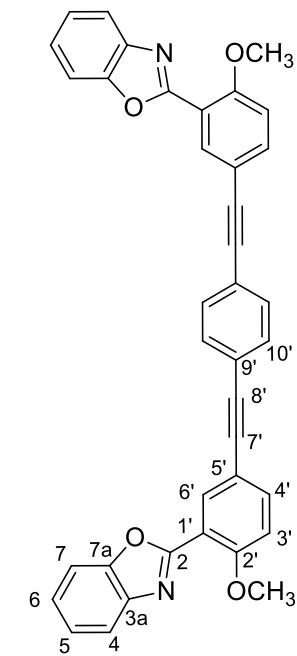
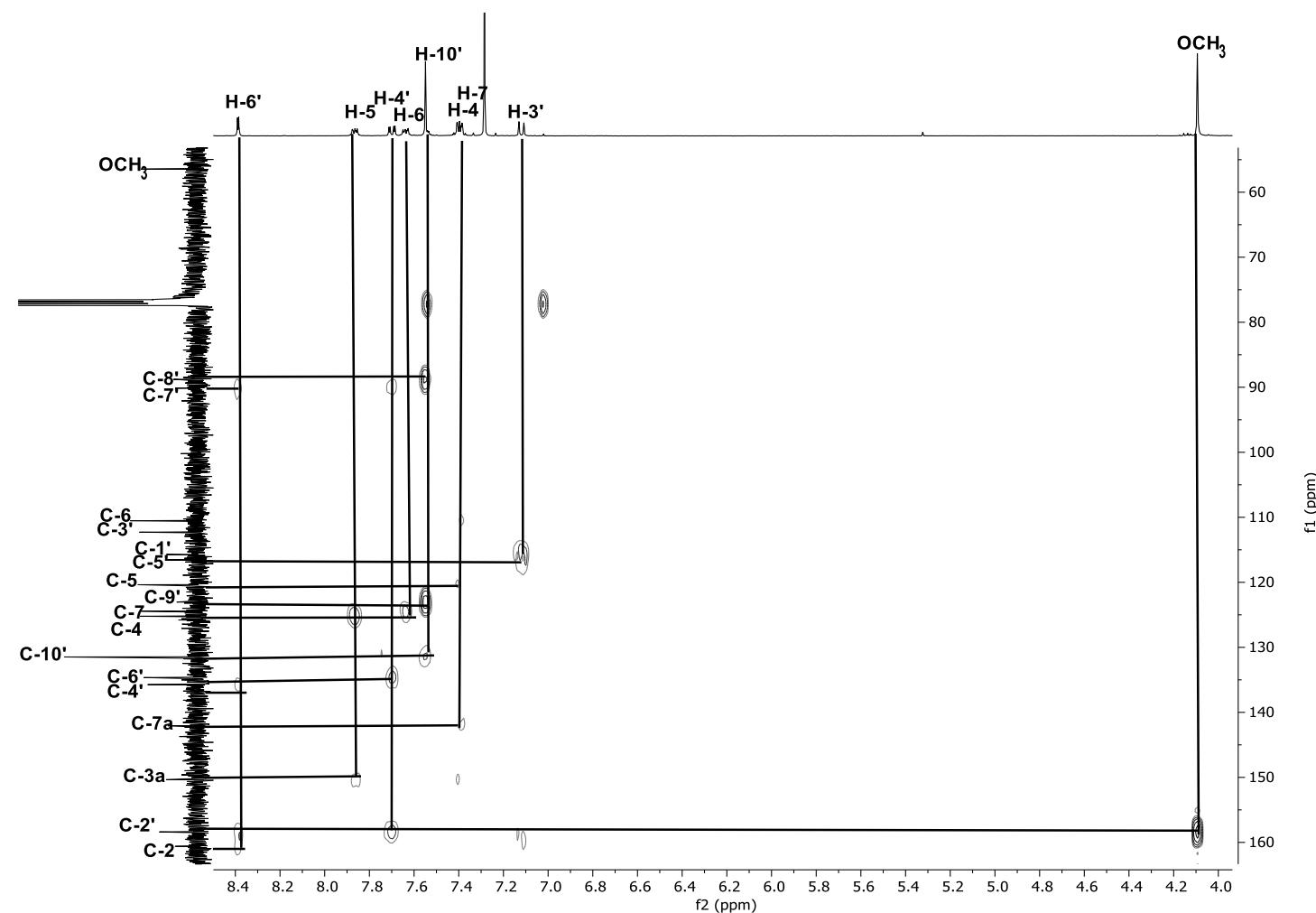


Figura 42 Experimento HMBC de **4a** en  $\text{CDCl}_3$ .

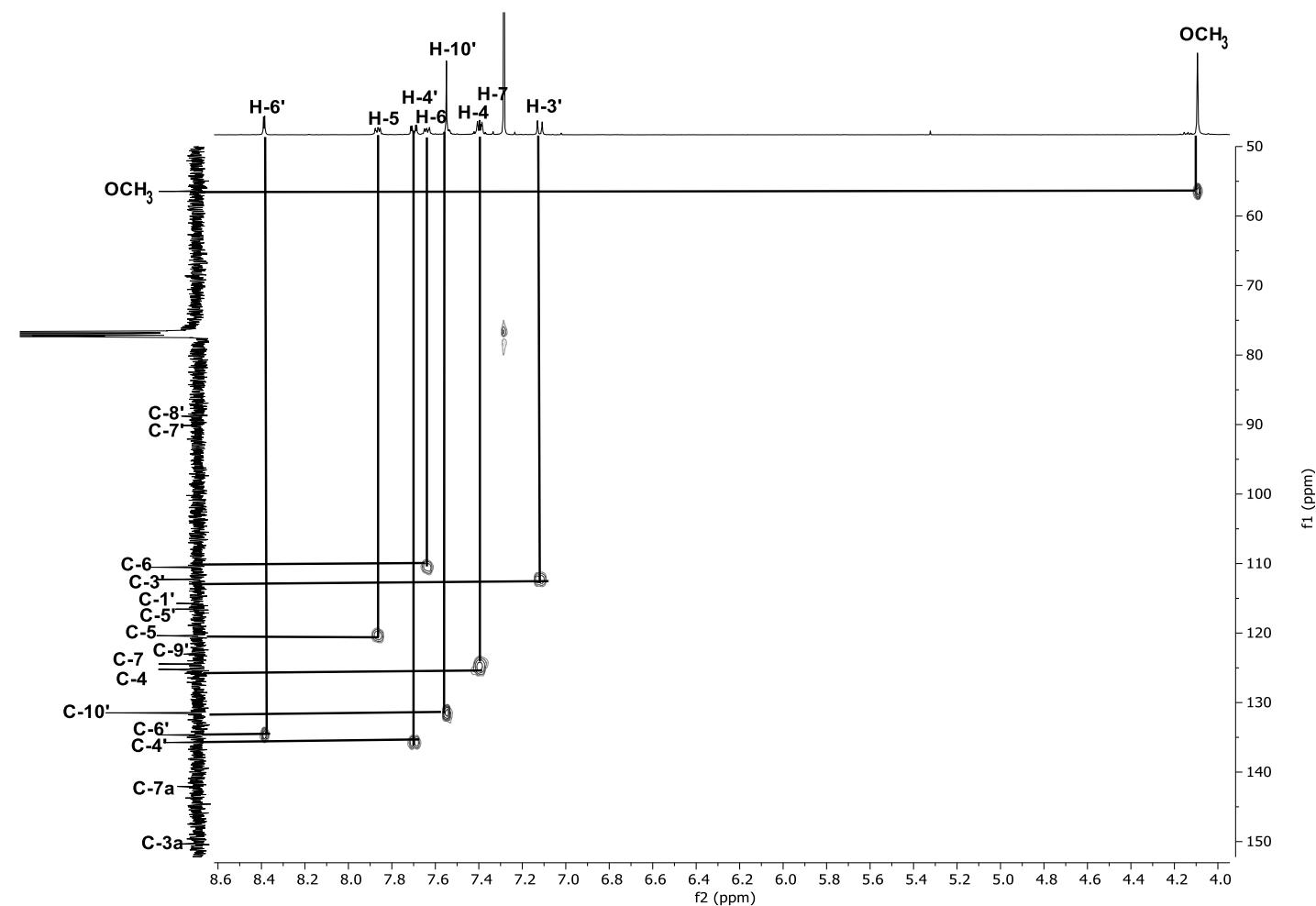
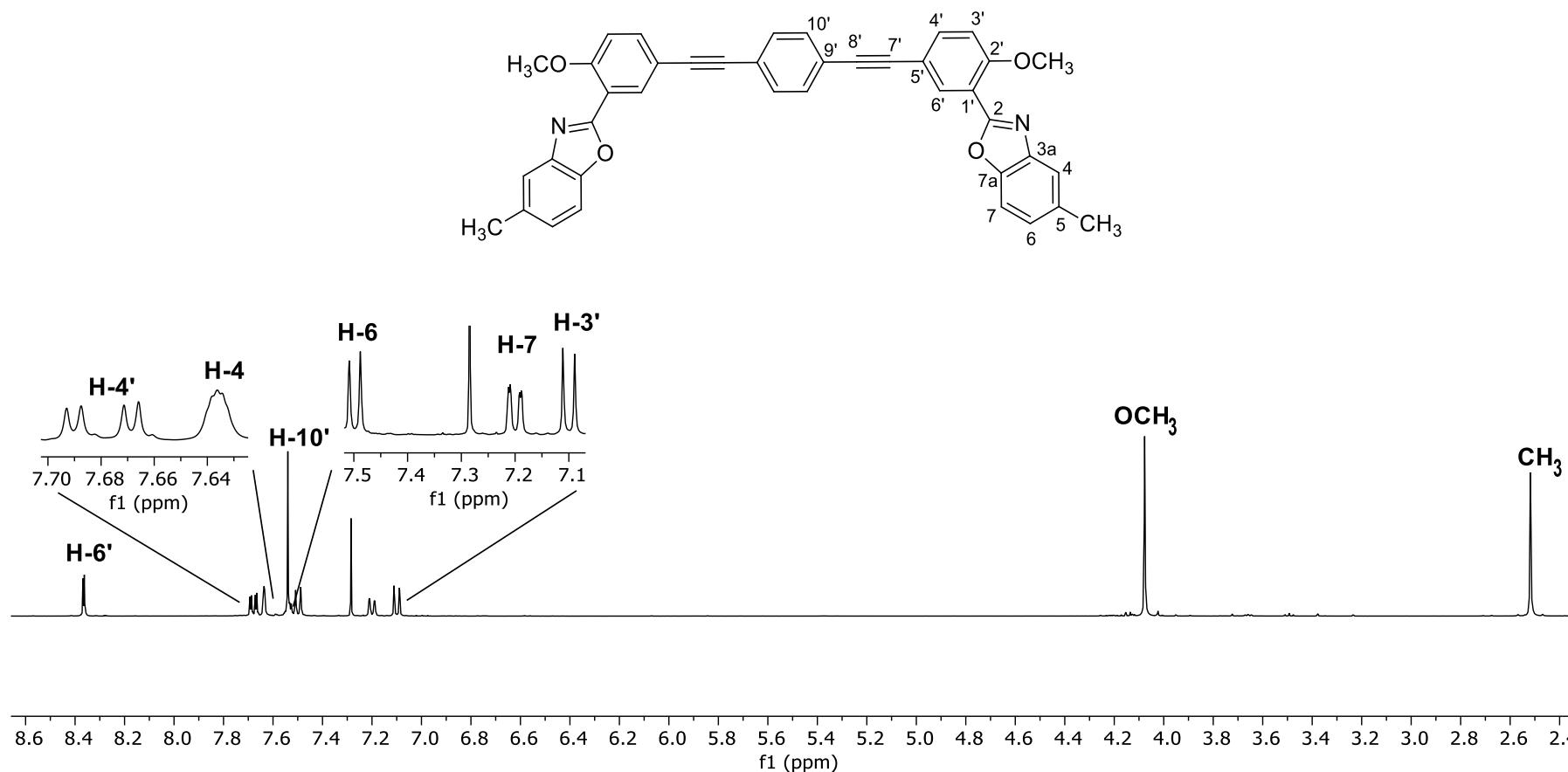


Figura 43 Experimento HSQC de **4a** en  $\text{CDCl}_3$ .

**9.1.8. 1,4-bis((4-metoxi-3-(5-metilbenzoxazol-2-il)fenil)etinil)benceno (4b).**

**Figura 44** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) del compuesto **4b** en CDCl<sub>3</sub> a 25°C.

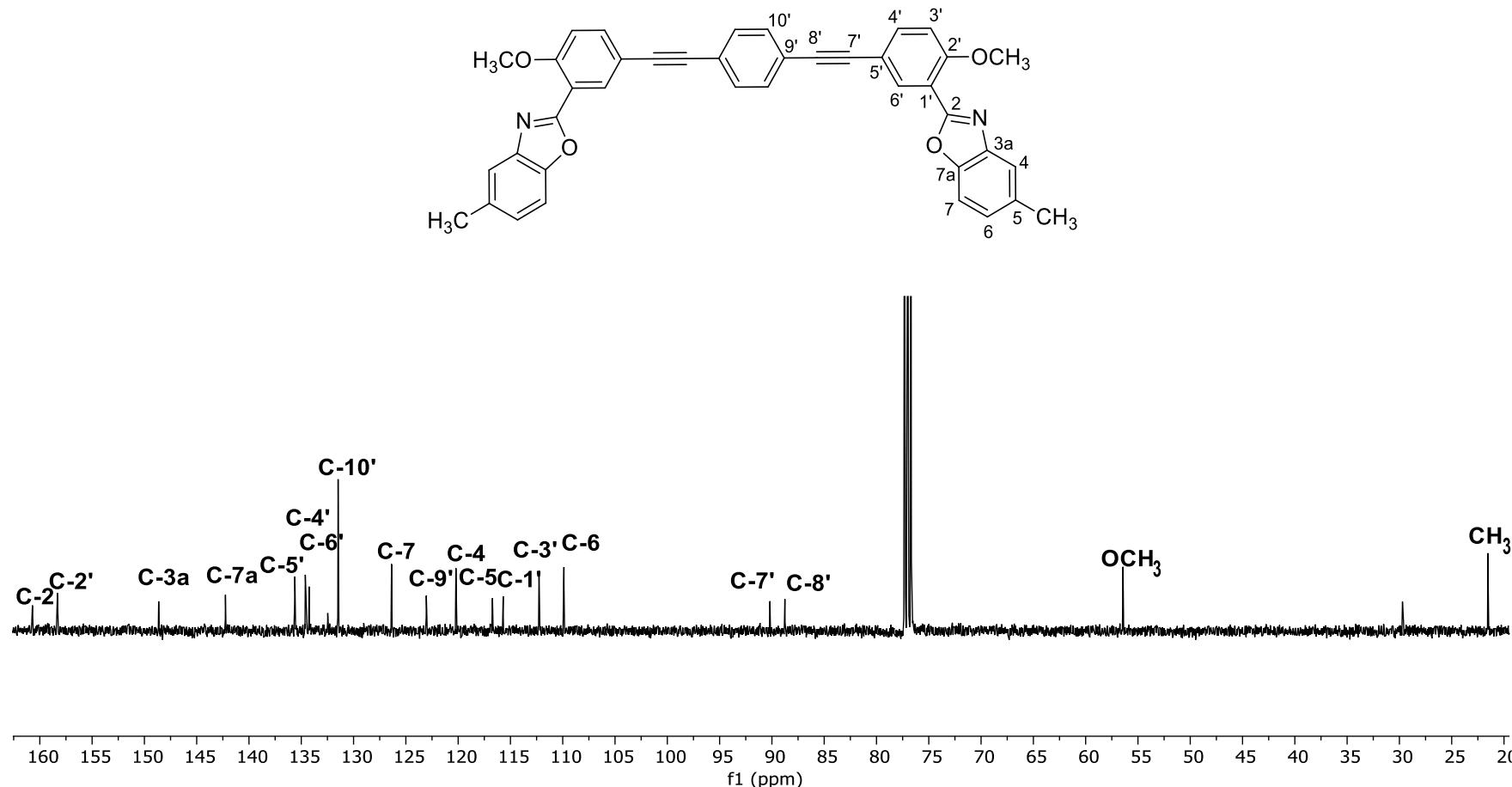
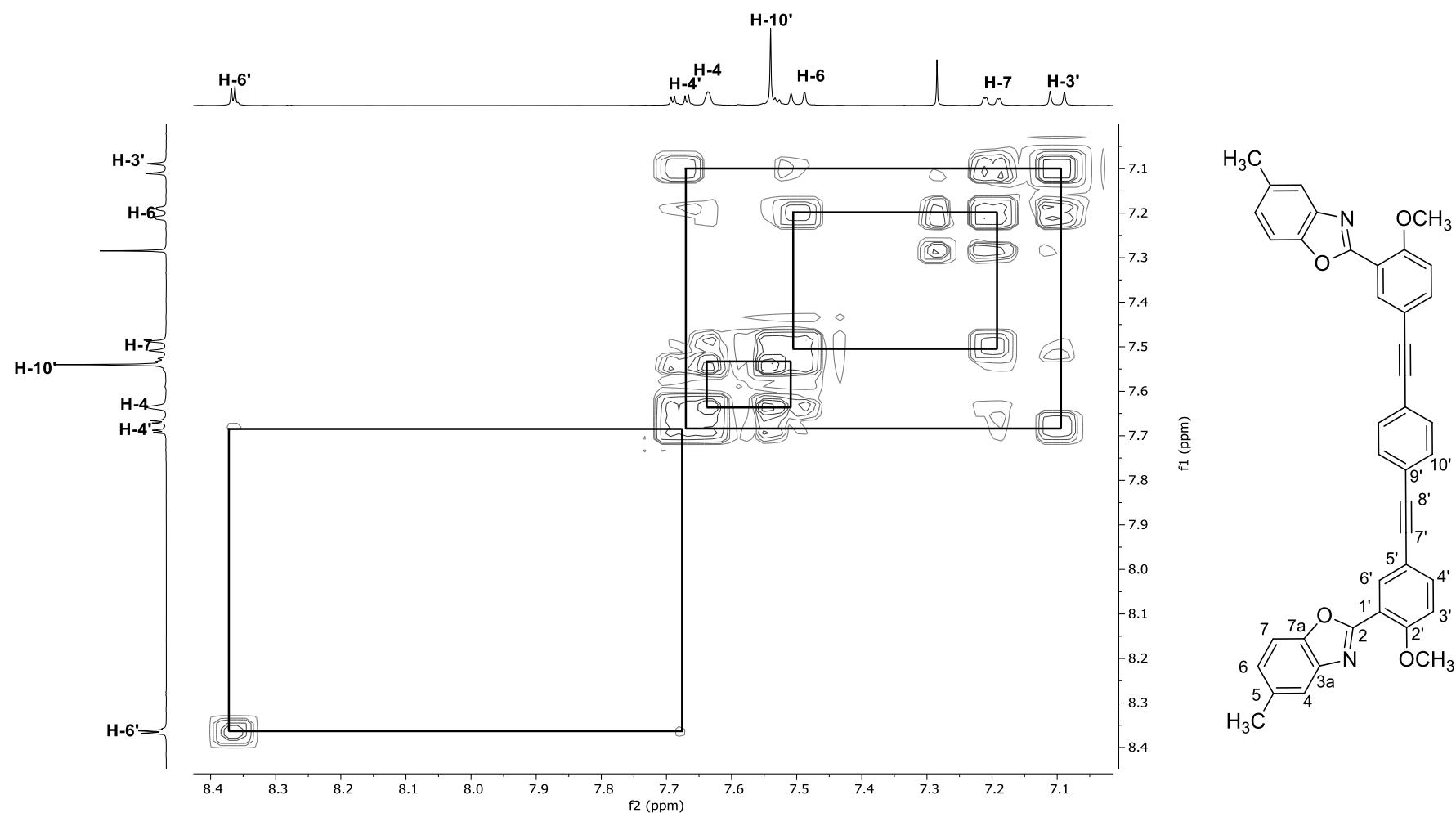


Figura 45 Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz) del compuesto **4b** en CDCl<sub>3</sub> a 25°C.

Figura 46 Experimento COSY de **4b** en  $\text{CDCl}_3$ .

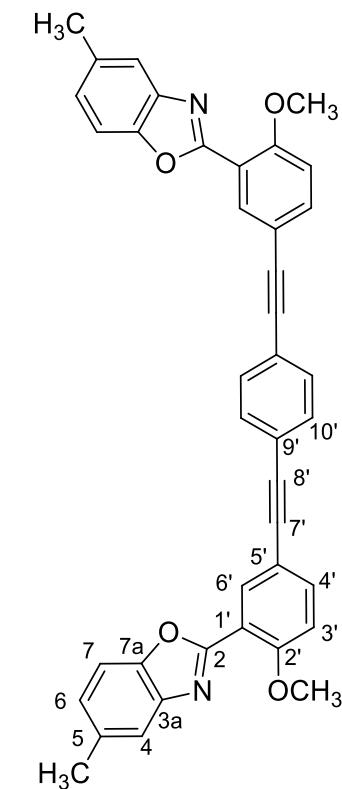
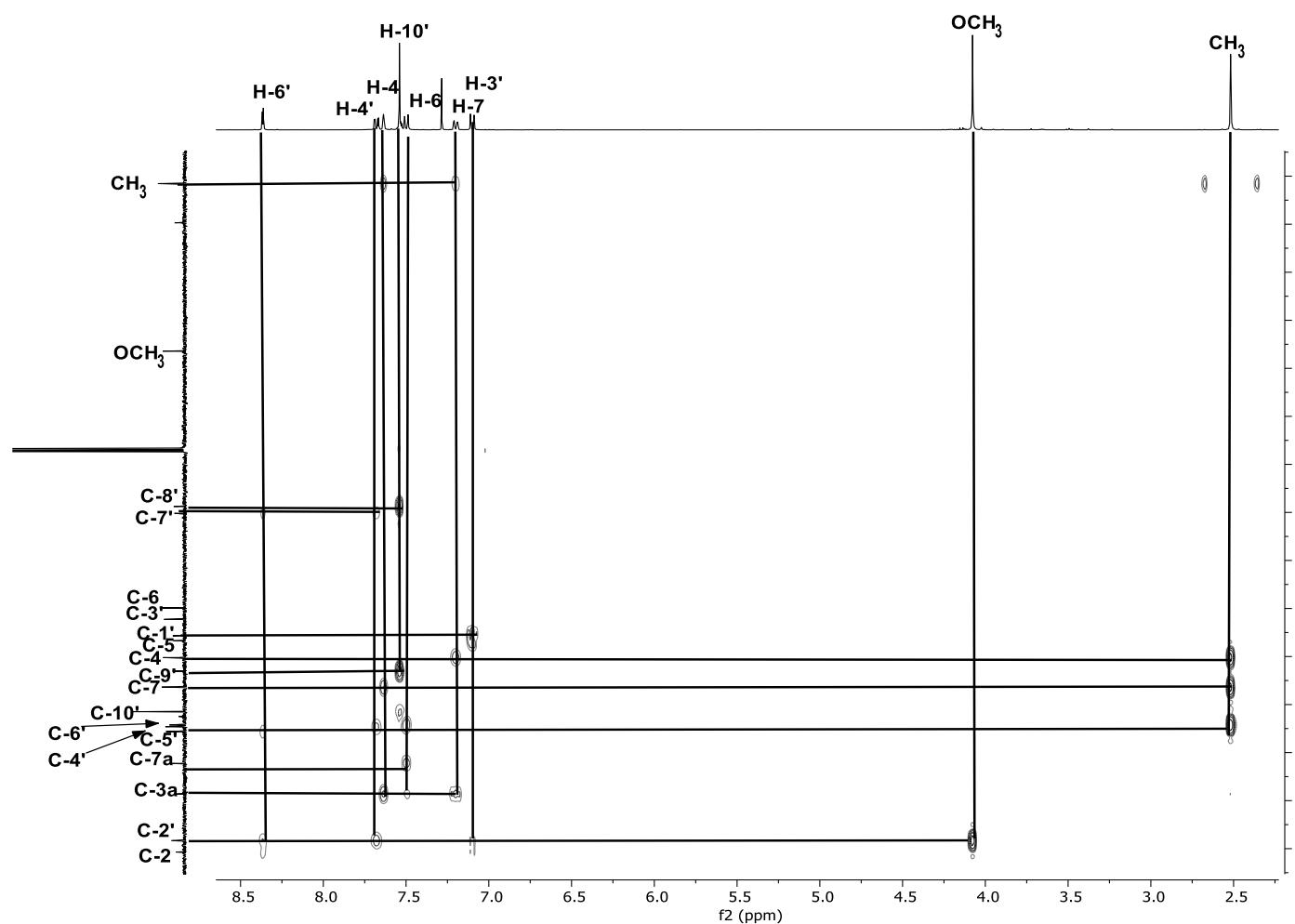


Figura 47 Experimento HMBC de **4b** en  $\text{CDCl}_3$ .

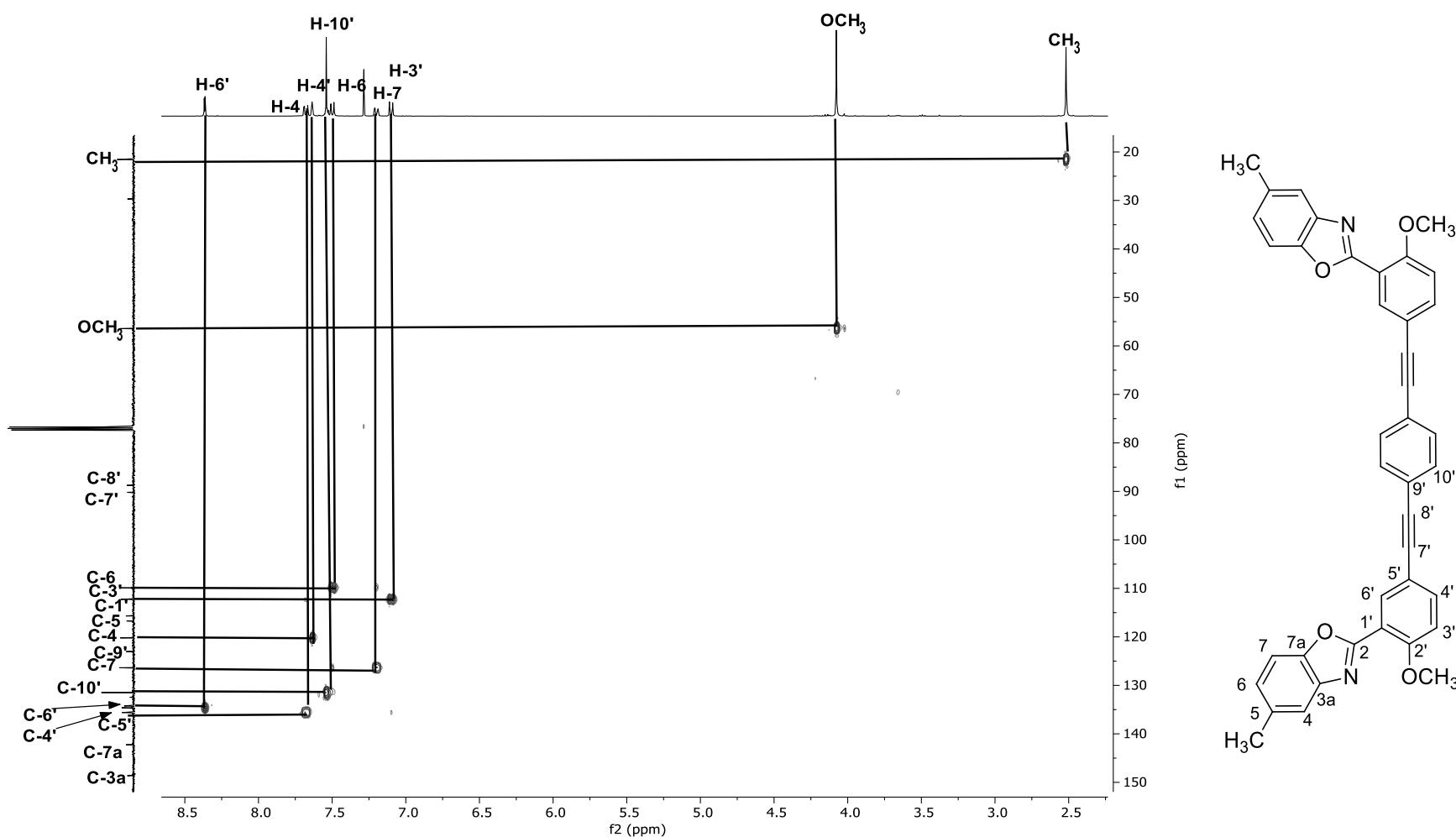
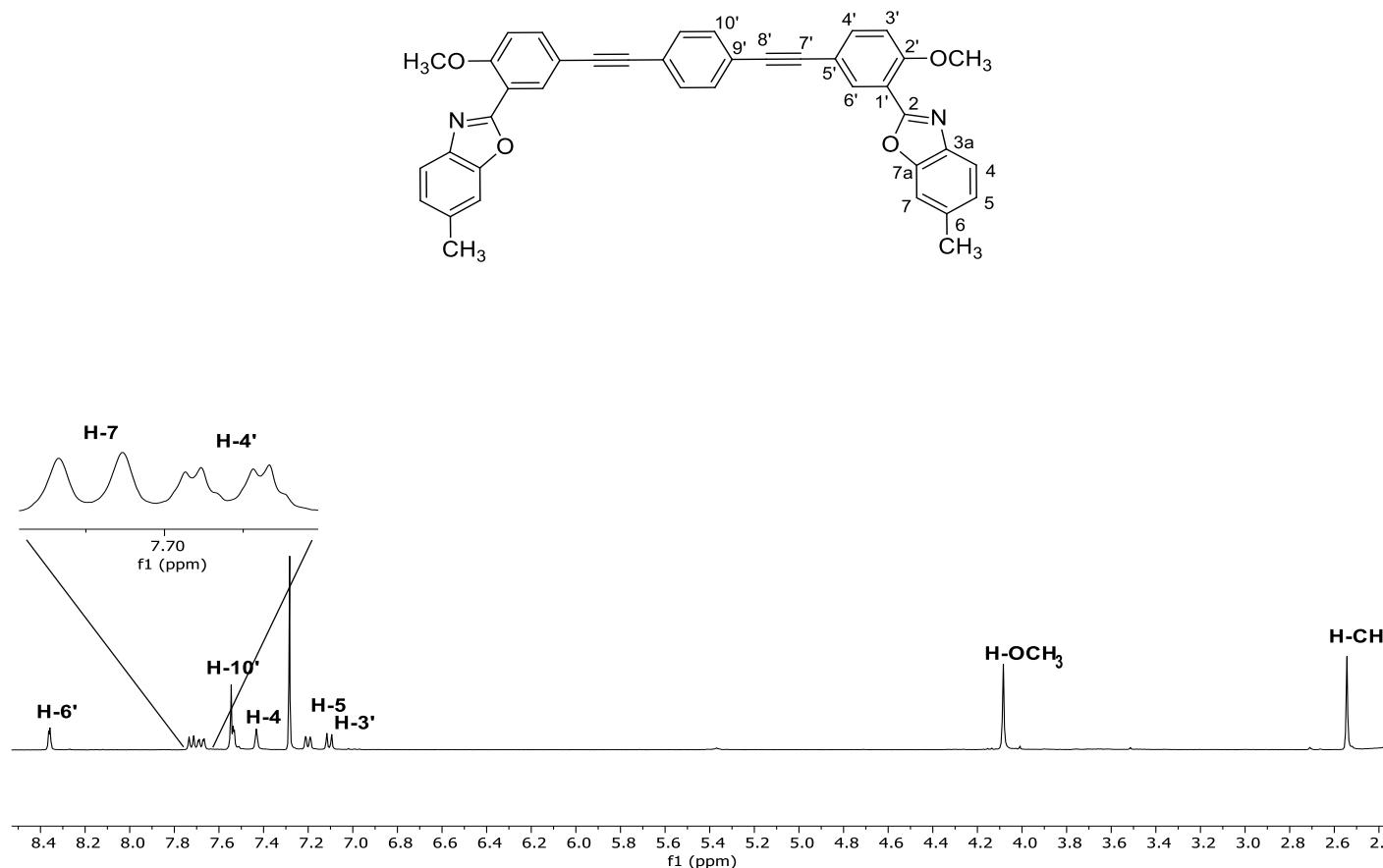


Figura 48 Experimento HSQC de **4b** en  $\text{CDCl}_3$ .

**9.1.9. 1,4-bis((4-metoxi-3-(6-metilbenzoxazol-2-il)fenill)etinil)benceno (4c).**

**Figura 49** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) del compuesto **4c** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

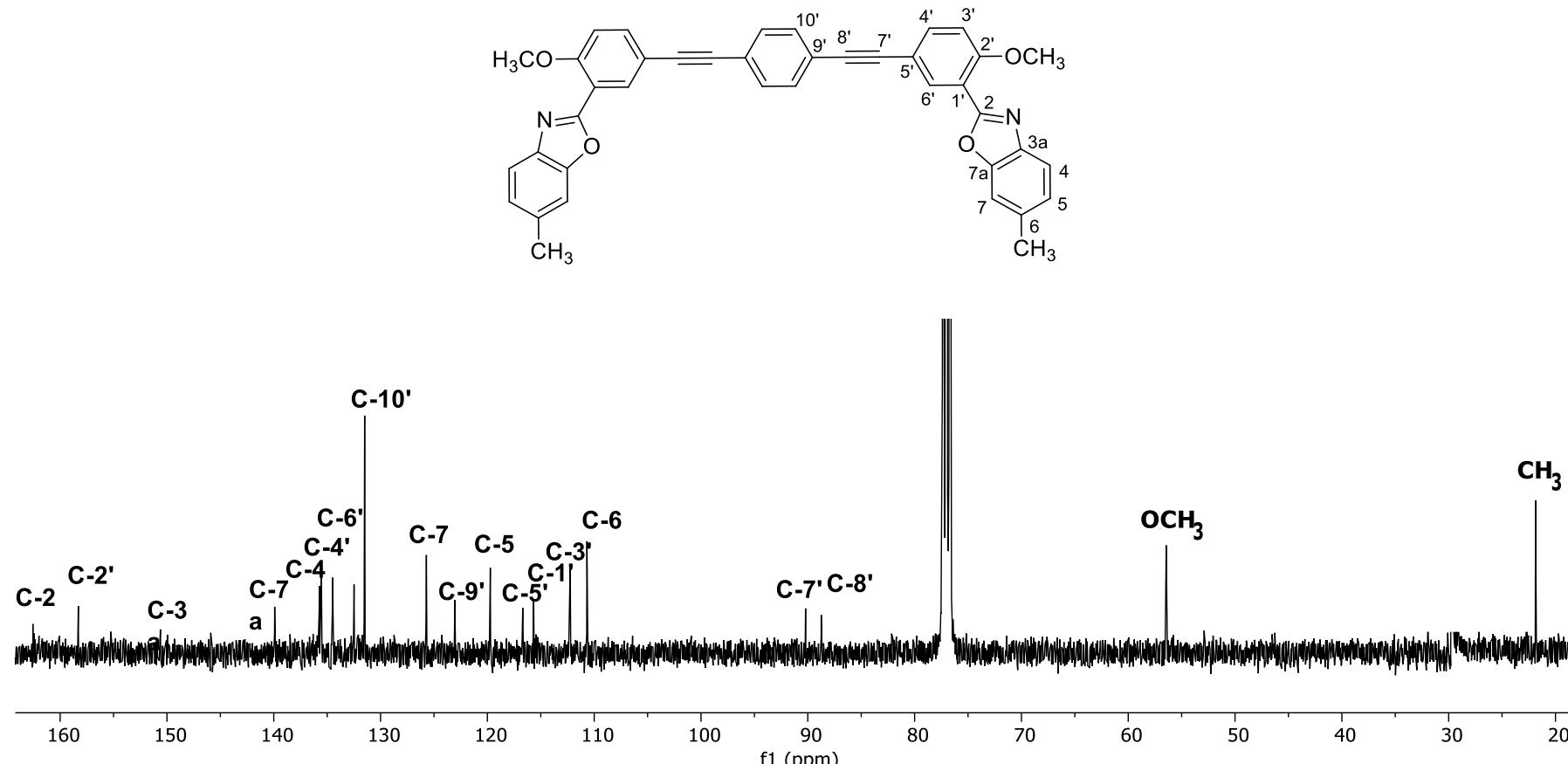


Figura 50 Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz) del compuesto **4c** en  $\text{CDCl}_3$  a 25°C.

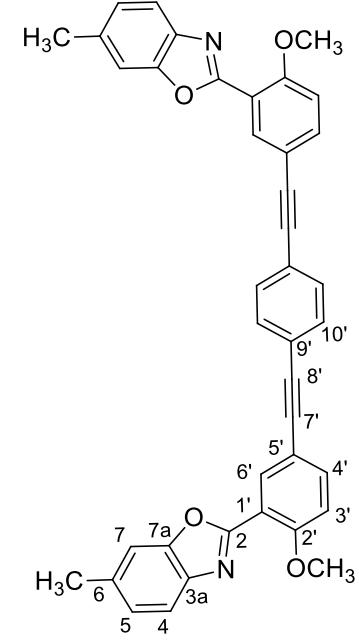
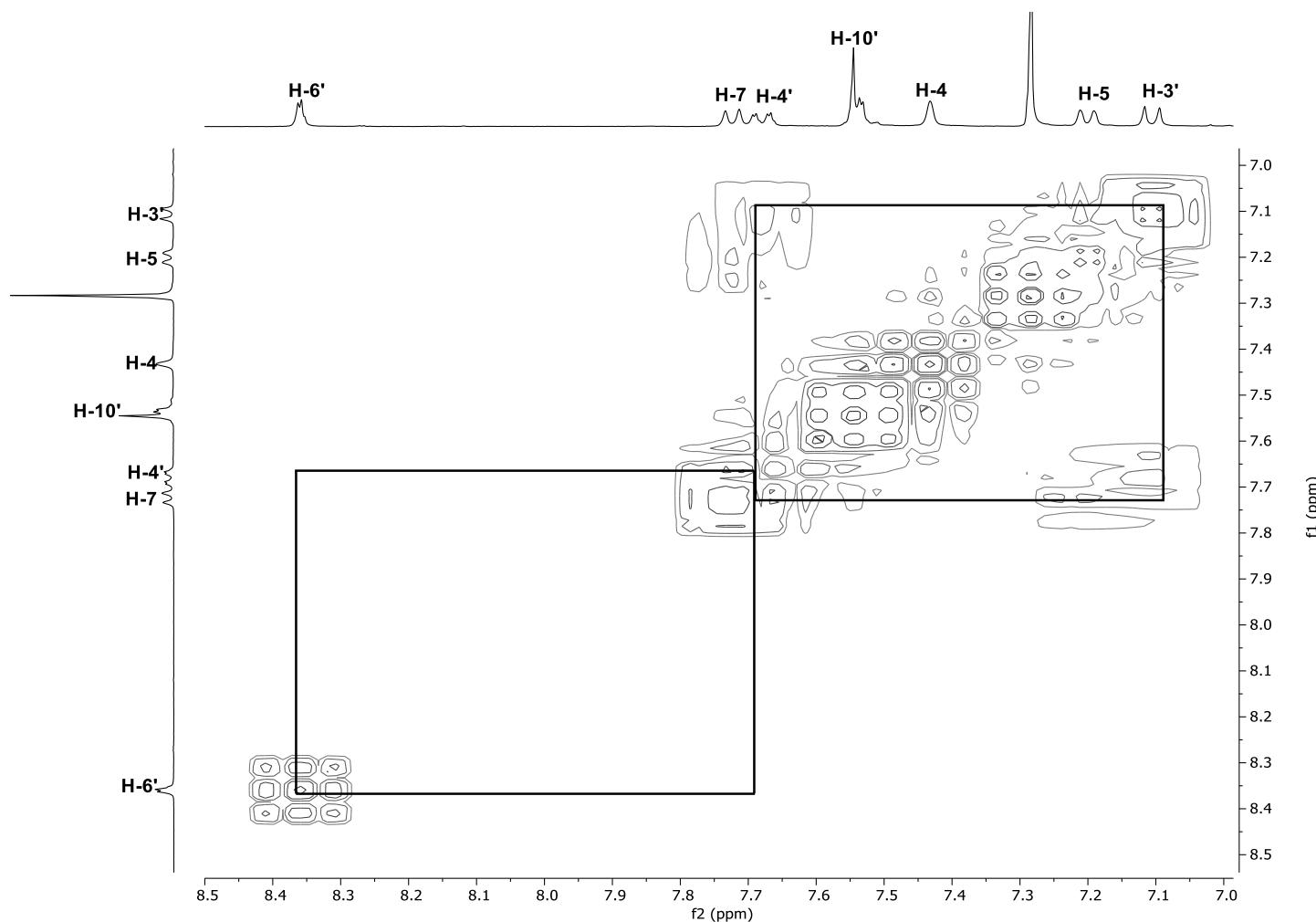


Figura 51 Experimento COSY de **4c** en  $\text{CDCl}_3$ .

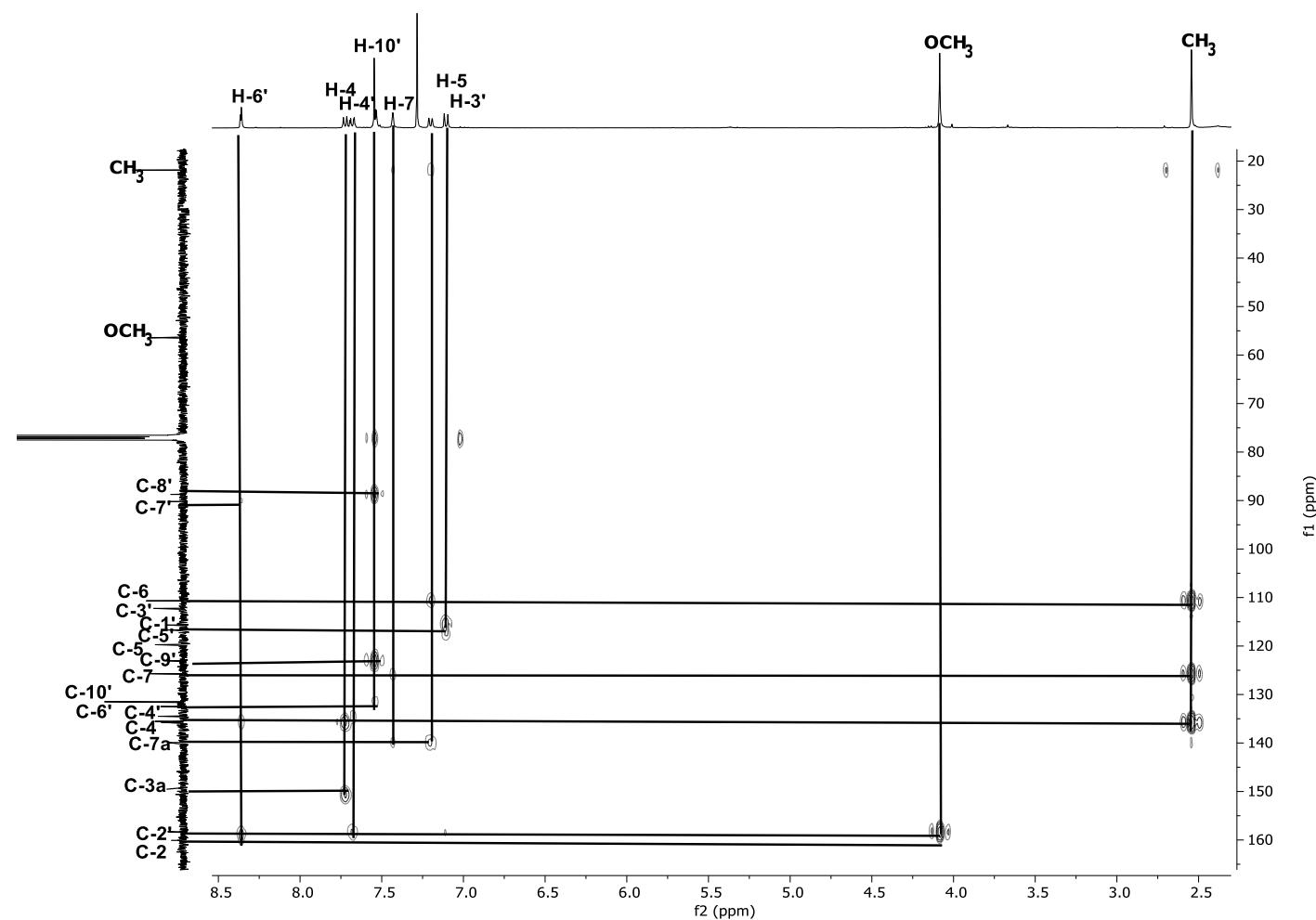
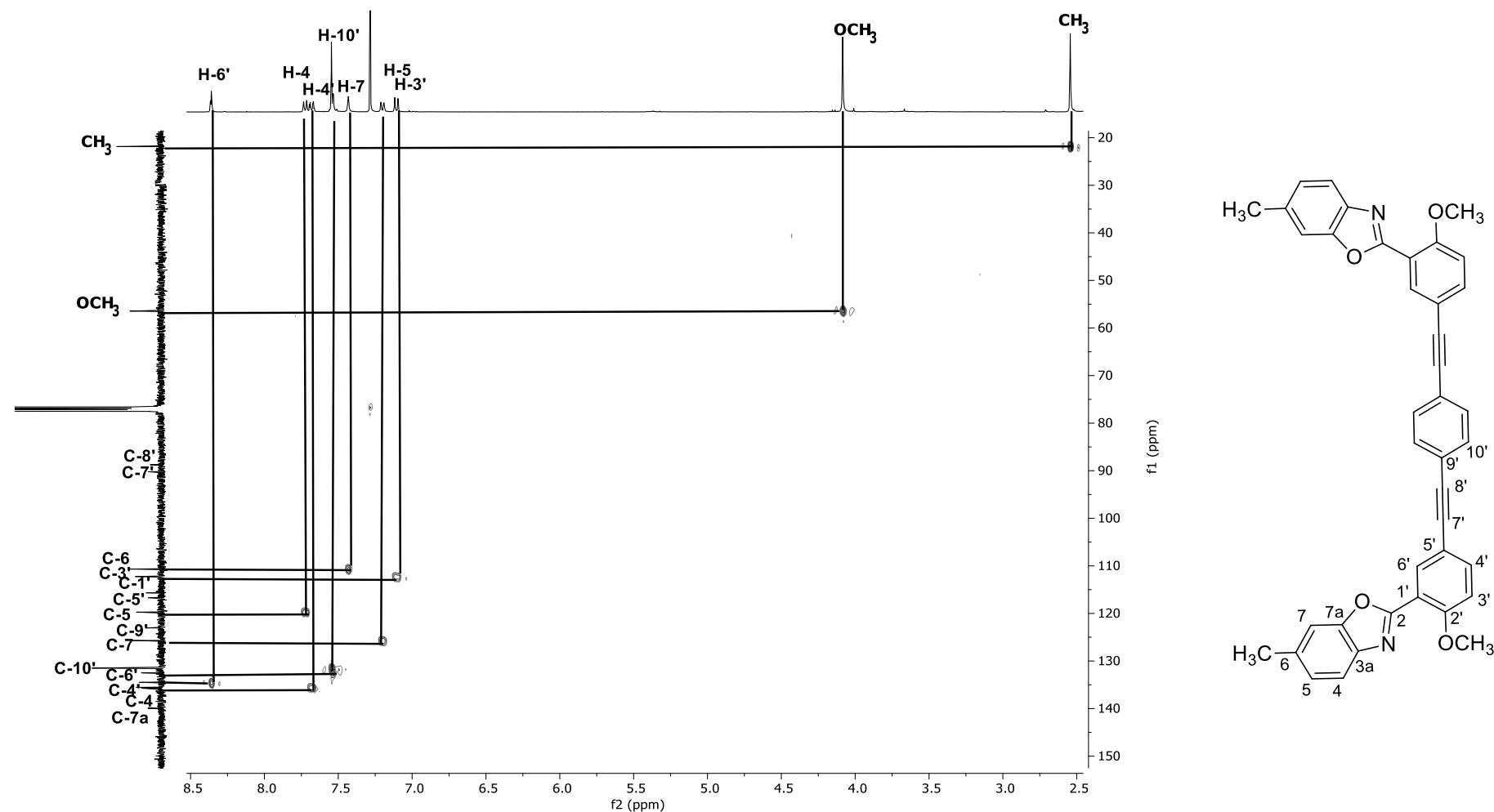


Figura 52 Experimento HMBC de **4c** en  $\text{CDCl}_3$ .

Figura 53 Experimento HSQC de **4c** en  $\text{CDCl}_3$ .

## 9.2. Infrarrojo

### 9.2.1. 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)benceno (4a).

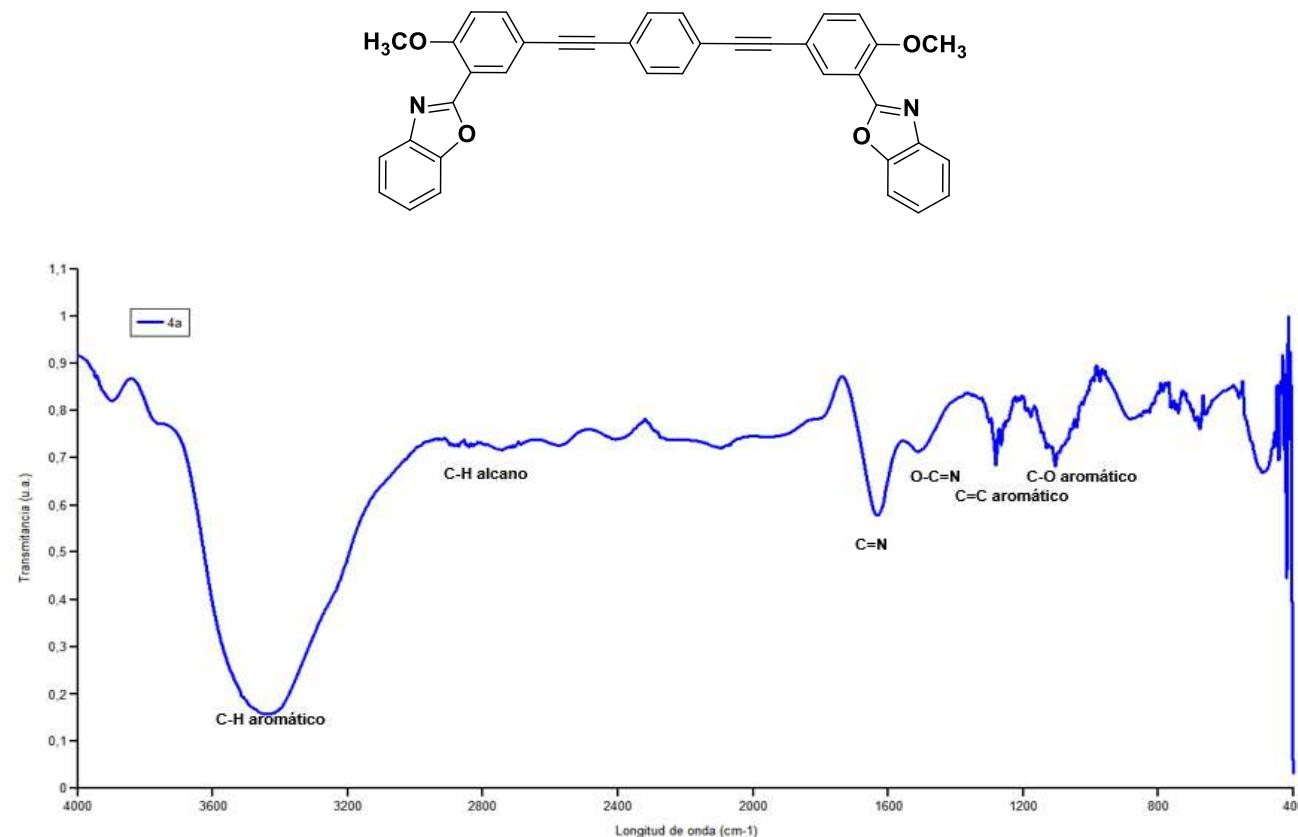
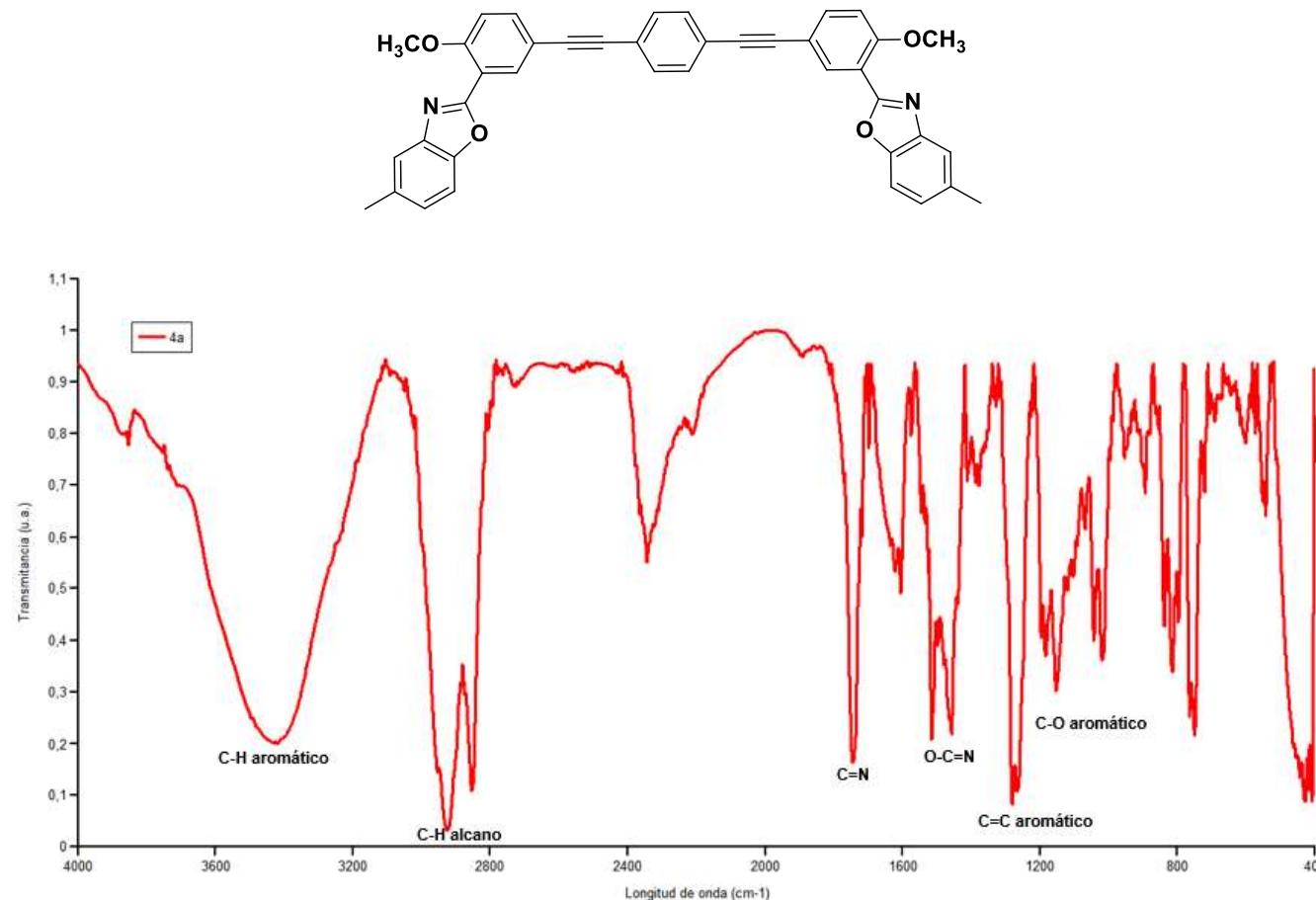
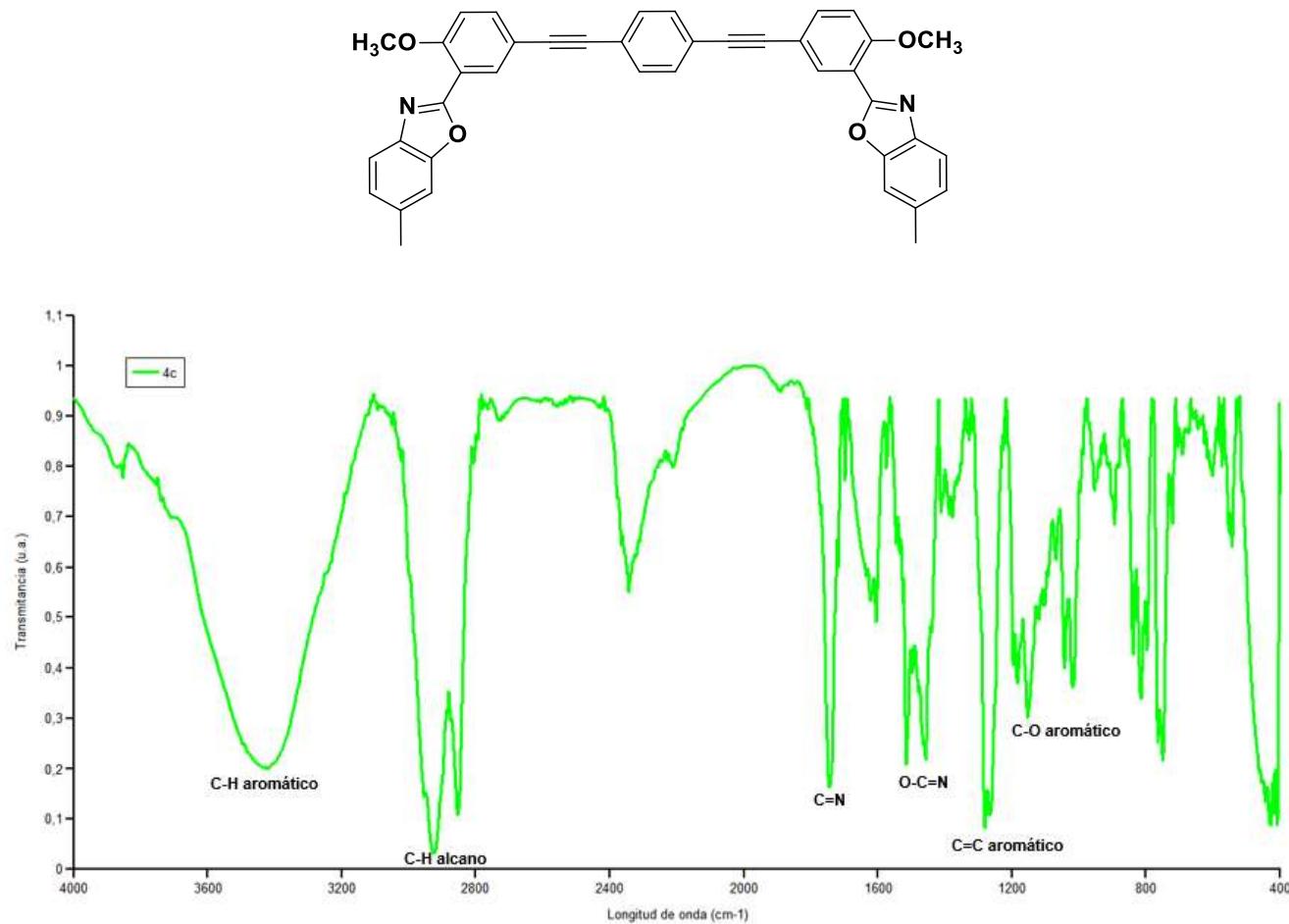


Figura 54 Espectro de IR en película para el compuesto 4a.

**9.2.2. 1,4-bis((4-metoxi-3-(5-metilbenzoxazol-2-il)fenil)etinil)benceno (4b).****Figura 55** Espectro de IR en película para el compuesto **4b**.

**9.2.3. 1,4-bis((4-metoxi-3-(6-metilbenzoxazol-2-il)fenil)etinil)benceno (4c).**

**Figura 56** Espectro de IR en película para el compuesto **4c**.