



Universidad Autónoma del Estado del Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

SÍNTESIS Y FOTOFÍSICA DE ROTORES MOLECULARES PROVISTOS DE ESTADORES DE NAFTALENO Y DOS ROTADORES DE FENILENO

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADA EN QUÍMICA

P R E S E N T A
VERÓNICA CRUZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS
DR. SALVADOR PÉREZ ESTRADA

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO. DICIEMBRE 2023



Mineral de la Reforma, Hgo., a 30 de noviembre de 2023

Número de control: ICBI-D/1853/2023
 Asunto: Autorización de impresión.

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

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Química **Verónica Cruz Hernández**, quien presenta el trabajo de titulación **“Síntesis y fotofísica de rotores moleculares provistos de estatores de naftaleno y dos rotadores de fenileno”**, 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. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Secretario: Dra. Susana Rojas Lima

Vocal: Dr. Salvador Pérez Estrada

Suplente: Dr. Daniel Mendoza Espinosa

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

Atentamente
 “Amor, Orden y Progreso”

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI



OAAS/YCC

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



Agradecimientos

Gracias a Dios por haberme permitido terminar mi carrera. A mi mamá que es uno de los pilares más importante en mi vida, por todo el apoyo, amor y confianza que me han brindado desde pequeña. Por nunca dejarme sola, por siempre animarme a seguirle echando ganas y darme el gran ejemplo de que con ganas y esfuerzo arduo todo es posible. A mi padre por el esfuerzo durante todos estos años y permitirme estudiar la licenciatura.

A mi hermana, mis tíos, mi abuelita y L. E. R. Z. por siempre estar conmigo, por todo el amor que me dan, por siempre motivarme a seguirle echando ganas en todo lo que me proponga y nunca dejarme sola.

A todos mis amigos que me dio la carrera y mi estancia en el laboratorio, a Fernando por siempre apoyarme y estar cuando lo necesitaba, a Wendy y Diane por estar conmigo en todo momento en la universidad y fuera de ella, por todos esos momentos de diversión y consejos que me brindaron, a Alejandro por su amistad, apoyo y consejos, que junto con Wendy me daban ánimos cuando a veces sentía que era mejor dejarlo todo. A Vane, Xochilt, Edu, Jessi y Gustavo por esos momentos divertidos, pláticas profundas y días con excelente música. A Alexis e Isaí por ayudarme, explicarme y orientarme durante todo mi trabajo en el laboratorio. A Vane, Zyanya y Pio por brindarme su amistad y apoyo en todo momento.

Al Dr. Heraclio y la Dra. Susana, por compartir sus conocimientos conmigo y ampliar mi panorama sobre mi trabajo.

Sobre todo, al Dr. Salvador por darme la oportunidad de trabajar y aprender de él, por todo el apoyo y paciencia que me brindó para realizar este trabajo y desarrollar mis habilidades en el laboratorio.

Al Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez y al Dr. Daniel Mendoza Espinosa por retroalimentar este trabajo con sus observaciones y conocimientos, para de esta forma llevar a buen término este proyecto.

A la Dra. Ana María por el apoyo durante las caracterizaciones termogravimétricas.

“La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. ¿Pero qué hay de eso? Debemos tener perseverancia y sobre todo confianza en uno mismo. Debemos creer que estamos dotados para algo y que debemos lograrlo”

- **Marie Curie**

“Sin trabajo ni hay talento excepcional ni genios”

- **Dmitri Mendeléyev**

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

Índice

Lista de símbolos y acrónimos.....	7
Compuestos sintetizados	10
1. Introducción	12
2. Generalidades.....	16
2.1. Máquinas moleculares.....	16
2.2. Cristales anfidinámicos y rotores moleculares	18
2.3. Cristales orgánicos y semiconductores	21
2.4. Transición de fase de monocristal a monocristal (MCMC).....	23
2. Antecedentes.....	25
3. Justificación.....	37
4. Objetivos.....	38
4.1. Objetivo general.....	38
4.2. Objetivos específicos.....	38
5. Resultados y discusión.....	39
5.1. Síntesis del rotor molecular 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1)	39
5.2. Síntesis del rotor molecular 1,2-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (2)	45
5.3. Análisis de la difracción de rayos X de monocristal del 1,4-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1) y su solvato.	49
5.4. Análisis de difracción de rayos X de monocristal del 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (6).	54
5.5. Estudio de las propiedades ópticas de los compuestos 1,4-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1) y 1,4-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (2) en solución.....	56
5.6. Estudio de las propiedades ópticas de los compuestos 1,4-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1) y 1,4-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (2) en película.....	61
5.7. Estudio de las propiedades termogravimétricas del compuesto 1,4-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1).	66
6. Conclusiones.....	69
7. Sección experimental.....	71
7.1. Síntesis del 1-trimetilsililetinilnaftaleno (3).....	73
7.2. Síntesis del 1-etinilnaftaleno (4).....	74
7.3. Síntesis del 1,4-diyodobenceno (5).....	75
7.4. Síntesis del 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (6)	76
7.5. Síntesis del trimetil{[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etinil}silano (7)	77

7.6.	Síntesis del 1-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (8).....	78
7.7.	Síntesis del 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1)	79
7.8.	Síntesis del 2-trimetilsililetinilnaftaleno (9).....	80
7.9.	Síntesis del 2-etinilnaftaleno (10).....	81
7.10.	Síntesis del 2-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (11)	82
7.11.	Síntesis del trimetil{[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etinil}silano (12)	83
7.12.	Síntesis del 2-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (13).....	84
7.13.	Síntesis del 1,2-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (2)	85
8.	Apéndice	86
8.1.	Espectroscopías del 1-trimetilsililetinilnaftaleno (3)	87
8.2.	Espectroscopías del 1-etinilnaftaleno (4)	89
8.3.	Espectroscopías del 1,4-diyodobenceno (5)	91
8.4.	Espectroscopías del 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (6).....	93
8.5.	Espectroscopías del trimetil{[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etinil}silano (7).....	97
8.6.	Espectroscopías del 1-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (8)	100
8.7.	Espectroscopías del 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1).....	102
8.8.	Espectroscopías del 2-trimetilsililetinilnaftaleno (9)	106
8.9.	Espectroscopías del 2-etinilnaftaleno (10)	108
8.10.	Espectroscopías del 2-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (11).....	110
8.11.	Espectroscopías del trimetil{[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etinil}silano (12)..	114
8.12.	Espectroscopías del 2-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (13)	116
8.13.	Espectroscopías del 1,2-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (2).....	118
8.14.	Rayos X del 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (6).....	120
8.15.	Rayos X del 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1).....	122
9.	Referencias	126

Lista de símbolos y acrónimos

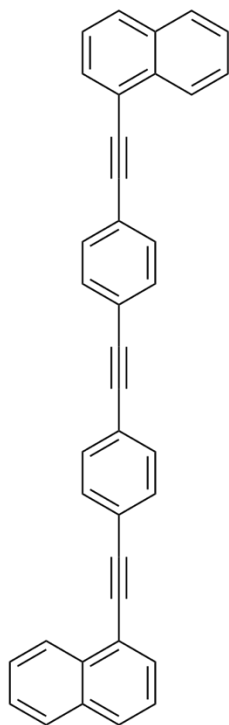
°	Grado
°C	Grado Celsius
δ	Desplazamiento químico
^1H	Protón, Hidrógeno-1
^{13}C	Carbono-13
Å	Ángstrom
ϵ	Coefficiente de extinción molar
Φ_{F}	Rendimiento cuántico de fluorescencia
λ	Longitud de onda
λ_{em}	Longitud de onda de emisión
λ_{exc}	Longitud de onda de excitación
λ_{max}	Longitud de onda máxima
Δ_{SS}	Desplazamientos de Stokes
φ	Ángulo diedro
abs	Absorción
ar	Aromático
ATR	Del inglés Attenuated Total Reflectance
Cp	Capacidad calorífica
CT	Transferencia de carga
CDCl_3	Cloroformo deuterado
COSY	Espectro de correlación homonuclear (del inglés Correlation Spectroscopy)
d	Doblete
DCM	Diclorometano
dd	Señal doble de dobles
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (del inglés Differential Scanning Calorimetry)
Eg	Band gap
eq	Equivalente
em	Emisión

eV	Electronvoltio
Ex	Excitación
g	Gramo
h	Hora
HHWB	Ancho de banda a media altura (del inglés Half Height Band Width)
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
HMBC	Correlación heteronuclear a múltiples enlaces (del inglés Heteronuclear Multiple-Bond Correlation)
HSQC	Coherencia heteronuclear cuántica simple (del inglés Heteronuclear Single Quantum Coherence)
ip	Vibración en el plano (del inglés in plane vibration)
IR	Infrarrojo
J	Joule
K	Kelvin
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
M	Molaridad
m	Señal múltiple
max	Máximo
mg	Miligramo
min	Minutos
mL	Mililitro
mmol	Milimol
MCMC	Transición de monocristal a monocristal
MHz	Mega Hertz
M.O.	Microondas
mW	Miliwatts
nm	Nanómetro
oop	Vibración fuera del plano (del inglés out of plane vibration)
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Siemens

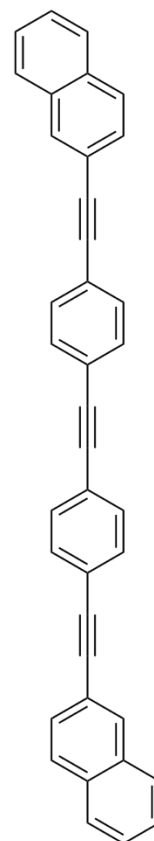
s	Singulete / señal simple
st	Vibración de estiramiento (del inglés stretching vibration)
t.a.	Temperatura ambiente
t	Señal triple
TGA	Análisis termogravimétrico (del inglés Thermal Gravimetric Analysis)
THF	Tetrahidrofurano
TMSA	Trimetilsililacetileno
TMS	Trimetilsilano
UV	Ultravioleta
W	Watt

Compuestos sintetizados

Rotores moleculares

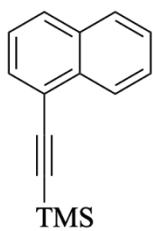


1

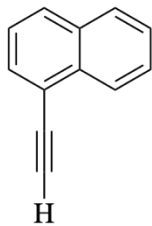


2

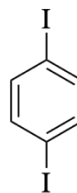
Precursores



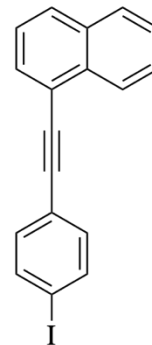
3



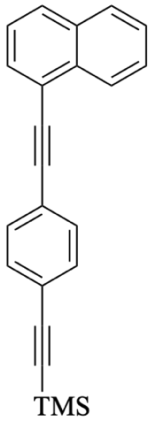
4



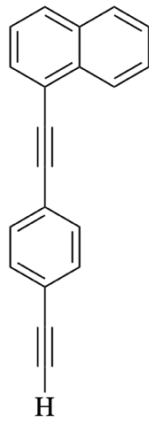
5



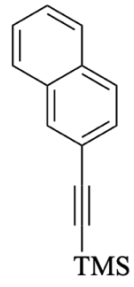
6



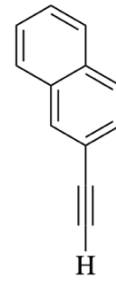
7



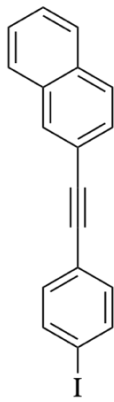
8



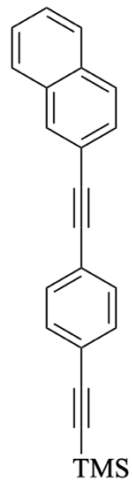
9



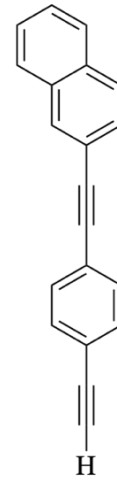
10



11



12



13

1. Introducción

El desarrollo de las máquinas moleculares ha sido un problema desafiante, ya que es sumamente complicado diseñar estructuras con propiedades fisicoquímicas y dinámicas complejas, que respondan a estímulos externos y que sean capaces de exhibir movimiento rápido y controlado. Este problema es especialmente importante en el diseño y desarrollo de máquinas macroscópicas, pero lo es aún más en la construcción de máquinas a escala molecular. Debido a la complejidad en la construcción de máquinas moleculares, la síntesis química y la síntesis supramolecular han ido tomando un papel muy importante en los procesos de formación y ensamblado molecular¹.

En las últimas décadas, se han logrado crear y manipular una gran cantidad de máquinas moleculares¹. Estas máquinas se pueden definir como un sistema de tamaño molecular, las cuales a través de un estímulo externo producen el movimiento controlado de un componente dentro del sistema con respecto a los demás. De esta forma podemos llegar a tener agregados moleculares donde ciertos movimientos pueden ser controlados o dirigidos hacia un fin potencialmente útil². El diseño de las máquinas moleculares es sumamente importante dado que es necesario tener componentes que puedan interactuar entre sí y movimientos que se puedan controlar. La elección de componentes adecuados para su autoensamblado es muy importante ya que se deben tener presentes las interacciones intermoleculares³.

La mayoría de las máquinas moleculares tienen un gran parecido a los cristales anfidinámicos, en cuanto al empaquetamiento, número y orden de los componentes. Los cristales anfidinámicos son materiales que poseen elementos estáticos y móviles. Estos cristales están diseñados para tener una respuesta cuando se les suministra algún estímulo externo, ya sea de tipo mecánico, eléctrico, magnético o fotónico, manteniendo un alto orden en la red cristalina⁴. Existen diferentes maneras de preparar este tipo de cristales, por ejemplo, a partir de los materiales metal-orgánicos (MOF's), polímeros de coordinación y a través de la cristalización de rotores moleculares. Esta última aproximación es la más común para obtener cristales anfidinámicos, debido a que los rotores moleculares se pueden sintetizar con fragmentos que ayuden a sostener las partes móviles mediante ejes (Figura 1)^{4,5}. La dinámica que alcancen a presentar estos materiales puede potencialmente modificar sus propiedades

físicas y químicas, por ejemplo, la conductividad eléctrica, la transferencia de calor y las transiciones de fase⁶.

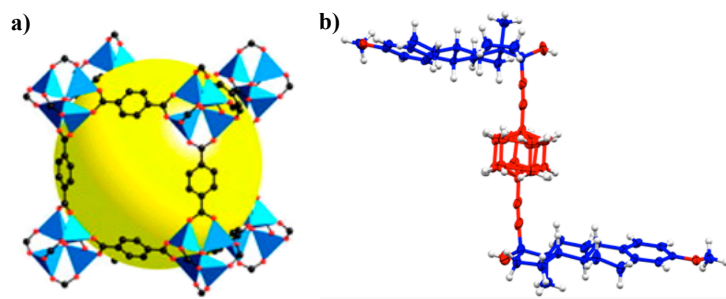


Figura 1. Ejemplos de cristales anfidinámicos: a) Estructura de un material metal-orgánico (MOF-5) y b) Rotor molecular con biciclo[2.2.2]octano como rotador. Figura adaptada de las referencias 13 y 18.

Los cristales anfidinámicos formados por rotores moleculares están constituidos por moléculas individuales, por lo tanto, su estructura está controlada por la forma de éstas y las interacciones débiles de corto alcance que las mantienen unidas. Las interacciones intermoleculares comúnmente presentes en estos cristales son el puente de hidrógeno, puente de halógeno, interacciones $\pi \cdots \pi$ o incluso interacciones de transferencia de carga (Figura 2)^{7,12}.

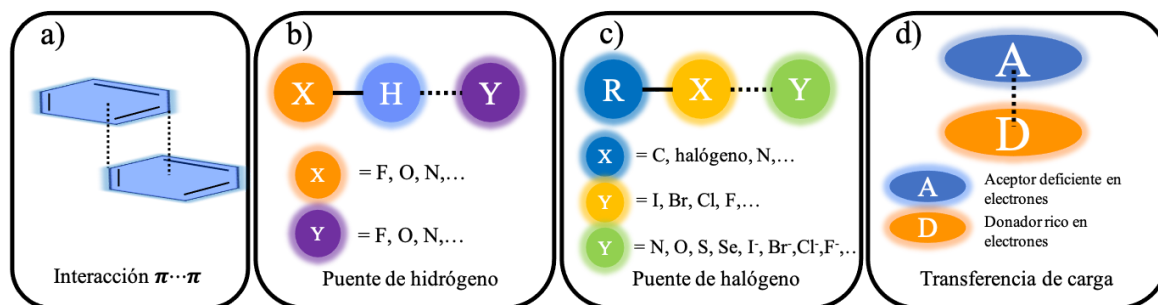


Figura 2. Interacciones intermoleculares no covalentes. Adaptado de la referencia 12.

Las moléculas orgánicas en las que se alterna un anillo aromático y un alquino han despertado interés en los últimos años debido a que presentan un sistema π altamente conjugado. Esto hace que puedan presentar propiedades semiconductoras⁸, tales como el transporte de carga, electroluminiscencia y que se puedan utilizar en dispositivos optoelectrónicos como diodos orgánicos de emisores de luz (OLED, del inglés organic light emitting diodes), celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs del inglés organic photovoltaics) o transistores orgánicos de efecto de campo (OFET, del inglés organic field effect transistor)⁹.

Las propiedades que presentan estos sistemas altamente conjugados pueden modularse a través de interacciones de transferencia de carga, las cuales han despertado mucho interés en los últimos años. Este interés surge ya que se ha demostrado que los complejos de transferencia de carga exhiben una alta conductividad a temperatura ambiente, superconductividad a altas temperaturas, transporte ambipolar, fotoconductividad, ferroelectricidad o propiedades magnéticas¹⁰.

La transferencia de carga es una de las interacciones no covalentes más comunes en la formación de cocristales, es decir, en la formación de cristales compuestos por dos o más moléculas en la misma red cristalina. Esta interacción ocurre entre un donador y un aceptor a través de la transferencia de densidad electrónica del donador desde el orbital molecular de más alta energía (HOMO) al orbital molecular de menor energía (LUMO) del aceptor¹⁰. La cocrystalización representa una alternativa para desarrollar materiales con propiedades modulables¹¹, y son de gran interés por sus propiedades aislantes, semiconductoras, conductoras y magnéticas. Actualmente los cocristales orgánicos se consideran como una forma eficiente para sintetizar materiales optoelectrónicos y multifuncionales¹².

Hasta el momento, se han reportado una variedad de cristales anfidinámicos cuyas estructuras exhiben diferentes interacciones de puente de hidrógeno, puente de halógeno o Coulómbicas; sin embargo, no se han reportado cristales anfidinámicos formados por interacciones de transferencia de carga. Por esta razón, en este trabajo se describe la síntesis de los rotores moleculares **1** y **2**, los cuales están formados con base a estatores de 1-naftilo y 2-naftilo, respectivamente, y dos rotadores de 1,4-fenileno unidos a grupos etinilenos que actúan como ejes. Ambos rotores moleculares poseen estatores que son donadores de electrones, lo que permite la cocrystalización 1:2 a través de la interacción de transferencia de carga con un aceptor de electrones. El resultado de la cocrystalización es una red cristalina en la que los aceptores se intercalan entre los estatores generando el espacio necesario para la rotación de los rotadores (Figura 3).

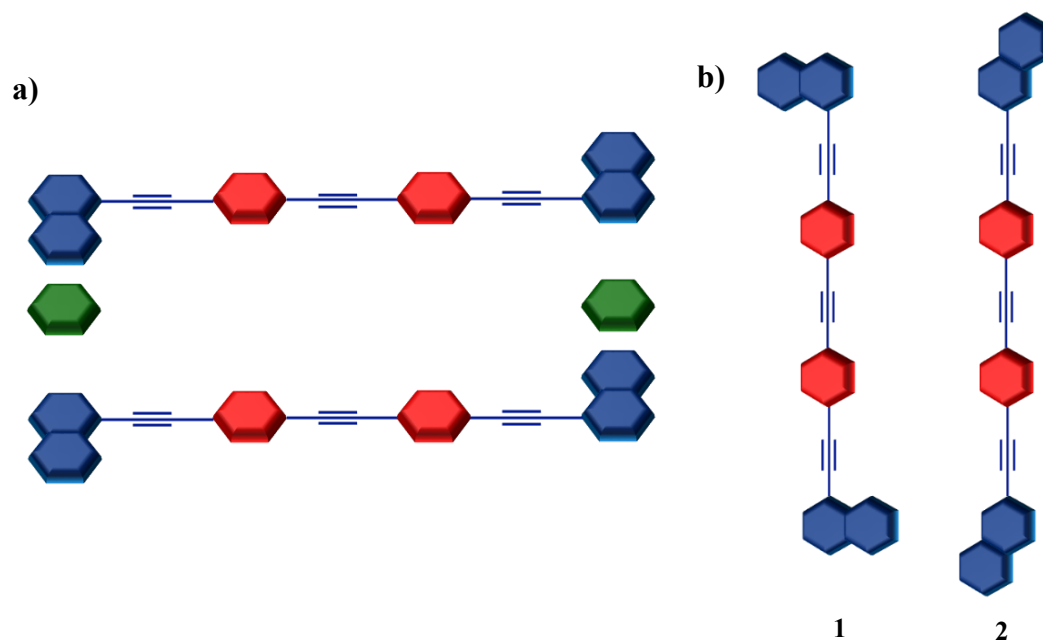


Figura 3. a) Representación de la posible estructura cristalina del rotor molecular **1** si se formara el cocrystal 1:2 mediante la interacción de transferencia de carga. Los hexágonos en verde representan los aceptadores de TC. b) Estructuras de los rotores moleculares sintetizados.

Adicionalmente, debido a que ambos rotores moleculares son planos y presentan un sistema π altamente conjugado con grupos naftaleno y *p*-dietinilbenceno (fluoróforos), se espera que ambos sean fluorescentes y presenten rendimientos cuánticos elevados.

2. Generalidades

2.1. Máquinas moleculares

En nuestro día a día ocupamos máquinas macroscópicas constituidas por aparatos mecánicos que contienen varias partes con ciertas funciones. Su principio operacional es el cambio en las posiciones de los componentes. Desde hace años se fueron desarrollando los primeros conceptos de las máquinas moleculares artificiales, abarcando áreas como la química, física, la ciencia de los materiales e ingeniería, basándose en analogías con las máquinas macroscópicas, por ejemplo, engranajes, hélices, etc^{13,14}.

La fuerza, el movimiento y la energía pueden transferirse entre las moléculas, dependiendo de la estructura y el medio. Por esta razón, una máquina molecular puede definirse como un sistema molecular que desarrolla una función específica gracias a que existe un movimiento (salida) que es controlado por uno de sus componentes con respecto al resto. Adicionalmente, el suministro de energía (entrada) permite controlar ciertos movimientos a voluntad convirtiéndolos en algo útil¹.

En las máquinas moleculares, las moléculas deben ensamblarse de manera controlada para que los movimientos sean sincronizados, similar al funcionamiento de un reloj mecánico donde cada pieza está diseñada para realizar un trabajo colectivo como si fueran uno solo; por ejemplo, en un reloj el resorte transfiere la energía para lograr girar los engranajes y así hacer funcionar las manecillas¹⁵. Las máquinas moleculares requieren de estructuras que no solo cumplan con la función deseada, sino que los movimientos puedan ser controlados bajo la influencia de estímulos externos. Por ejemplo, los interruptores moleculares biestables que responden a estímulos como luz, pH, estímulos químicos, entre otros. Generalmente, las máquinas moleculares están constituidas de compuestos orgánicos de carbono, nitrógeno, hidrógeno y, en ocasiones, compuestas por un ion metálico cuyo funcionamiento se basa en interacciones intermoleculares e intramoleculares dependientes de la geometría^{13,16}.

Las máquinas moleculares pueden dividirse en dos categorías:

- Dispositivos que controlan el movimiento mediante moléculas entrelazadas (Figura 4a y 4b).
- Dispositivos que controlan el movimiento mediante enlaces covalentes (Figura 4c).

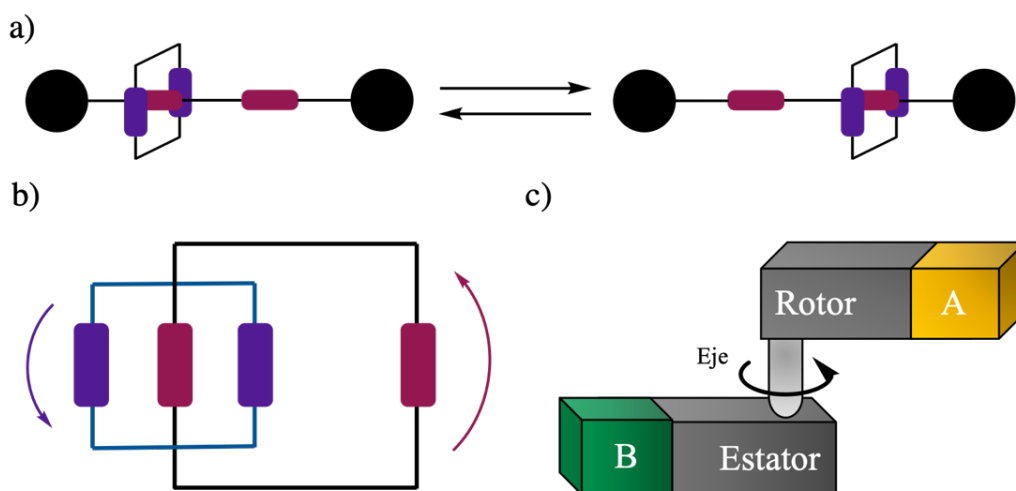


Figura 4. Ejemplos de máquinas moleculares: a) catenano y b) rotaxano. Las flechas indican movimientos de rotación y traslación. c) Hace referencia a los motores moleculares donde el movimiento se lleva a cabo mediante el eje. Adaptado de las referencias 2 y 3.

El desarrollo de las máquinas moleculares artificiales es un gran desafío, los esfuerzos iniciales se han centrado más que nada en moléculas aisladas que giran aleatoriamente en solución.⁴ Por otro lado, las máquinas moleculares cristalinas representan un modelo prometedor donde la unidad fundamental de estos cristales son moléculas que responden a estímulos mecánicos, eléctricos, magnéticos o fotónicos para desarrollar una función específica. Adicionalmente, la mayoría de las veces tienen densidades de empaquetamiento altas, por lo que la dinámica molecular está restringida por la red cristalina. Es por ello que su operación requiere de gran precisión^{4,17}.

En específico, la dinámica en los cristales presenta un gran interés por la combinación de la rigidez y la dinámica molecular que da como resultado propiedades únicas. Esta combinación dio como resultado el término de cristales anfodinámicos, donde el prefijo “amphi” proviene del griego que significa “ambos”⁴, por lo que este tipo de cristales representan una alternativa para el desarrollo de máquinas moleculares cristalinas que estén diseñadas para producir procesos mecánicos en fase sólida¹⁸.

2.2. Cristales anfidinámicos y rotores moleculares

Los cristales anfidinámicos son objeto de estudio de la ingeniería de los cristales y pueden llegar a formar una nueva clase de máquinas moleculares. Esto se debe a que su función dependería de la dinámica colectiva de las moléculas que están en el cristal. Los cristales anfidinámicos están formados por una combinación de elementos estáticos, que generan orden y se conectan a los elementos que tienen movimientos bien definidos. A diferencia de los cristales moleculares tradicionales formados por moléculas individuales que se mantienen unidos por interacciones no covalentes relativamente débiles y son estructuras que presentan un alto nivel de ordenamiento^{13,18,19}, ocasionando que sean favorecidos termodinámicamente por empaquetamientos donde se disminuye al mínimo la cantidad de espacio entre las moléculas (Figura 5)²⁰. Además de que los cristales moleculares llegan a presentar oscilaciones con pequeños desplazamientos angulares o vibraciones de los grupos unidos por enlaces simples, así como desplazamientos colectivos de pequeña amplitud de las moléculas en la red^{5,19}.

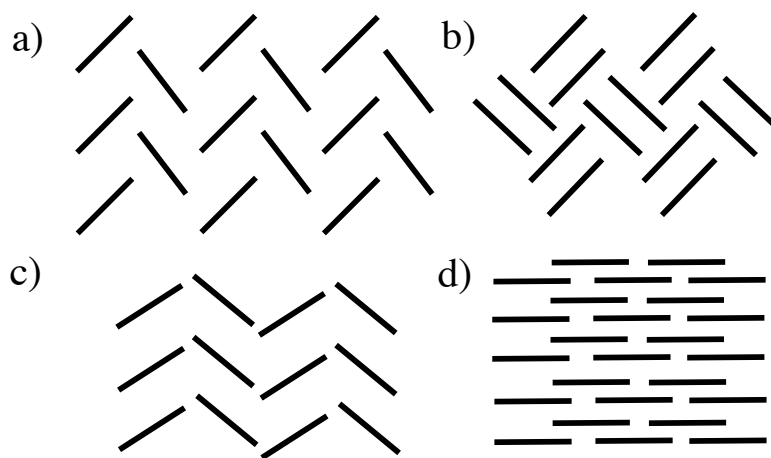


Figura 5. Ejemplos de representaciones de empaquetamientos de cristales: a) espina de pescado, b) sándwich-espina, c) gamma y d) beta como lo describen Loveland y Dezzoti. Adaptado de la referencia 20.

La dinámica de los cristales depende de su estructura y se puede analizar la dinámica molecular con respecto al orden en los tres estados de agregación de la materia. En la figura 6 se observa que el orden y el movimiento molecular se relacionan con las características de las estructuras moleculares⁵, llegando a diseñar moléculas que presentan características de ambos extremos.

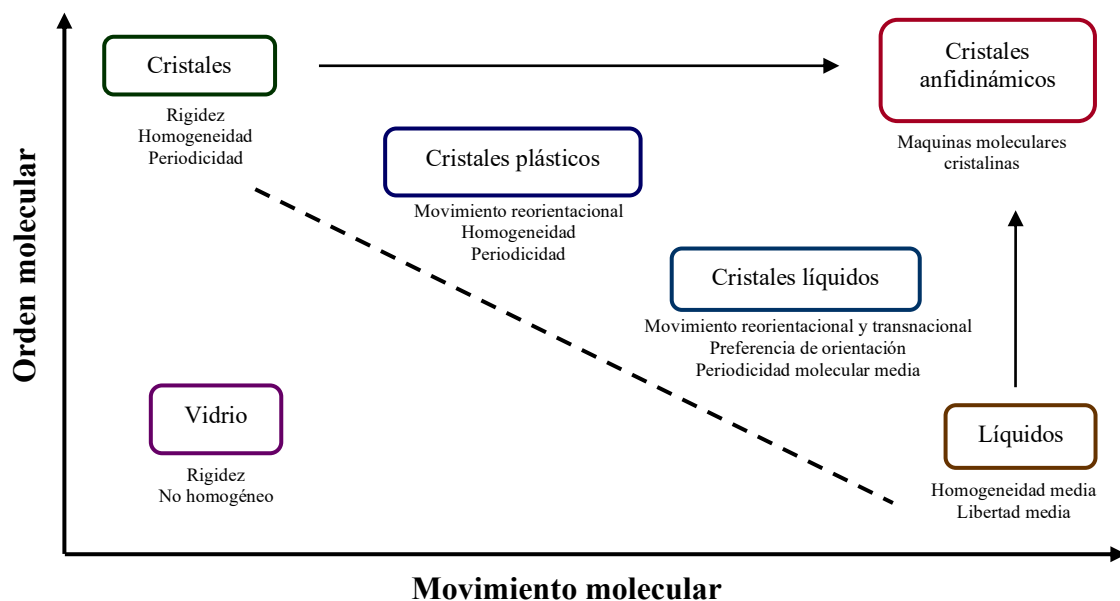


Figura 6. Diagrama de movimientos moleculares contra la rigidez. Adaptado de la referencia 14.

Los cristales anfidinámicos son agregados supramoleculares que proporcionan oportunidades para cambiar la dinámica y orientación en una parte de su estructura, además de poseer un alto orden en su empaquetamiento. Dependiendo de las características de sus sustituyentes, pueden llegar a modular algunas de sus propiedades, como el color, emisión de luz, conductividad, etc. Las estructuras más prometedoras para el desarrollo de los cristales anfidinámicos son los *rotadores moleculares*. La cristalización de estos compuestos se ha posicionado como la forma más rápida de preparar cristales anfidinámicos, donde las propiedades pueden ser controladas de una forma sencilla mediante la rotación de su parte móvil^{13,21}.

El término de rotadores moleculares se ha implementado para moléculas que constan de tres partes fundamentales (Figura 7)^{13,14,22,23,24}:

- Rotador

Es la parte que normalmente presenta un pequeño momento de inercia, en ocasiones llegan a presentar interferencias estéricas; sin embargo, exhibe una rotación continua bajo la acción de un estímulo externo y dependiendo de la aplicación es el tipo de control que se maneja en el movimiento del rotador. Generalmente son grupos aromáticos, hetero-aromáticos, compuestos cíclicos y sus derivados.

- Estatores

Su principal función es actuar como el soporte del rotador, así como generar un entorno que permita el movimiento rápido del mismo. Generalmente suele ser voluminoso para generar un blindaje estérico y volumen adecuado para el rotador. En la medida en que se genere mayor volumen libre alrededor del rotador es más probable que rote rápidamente. Los estatores inducen la cristalización debido a que permanecen relativamente estáticos y funcionan como un marco de referencia para la rotación.

- Ejes

Unen al estator y al rotador coaxialmente, generalmente son grupos etinileno, ya que permiten una rotación sin ningún tipo de fricción e impedimento.

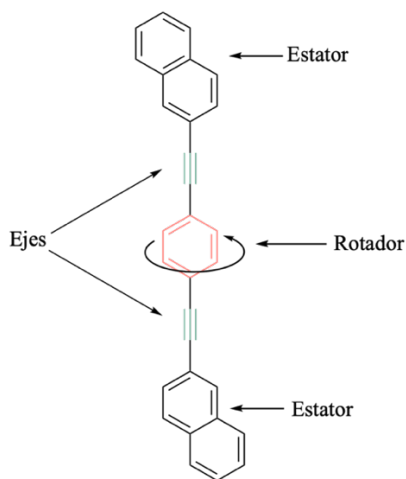


Figura 7. Partes que forman un rotor molecular.

Dado que cada parte del rotor molecular tiene una función y ciertas limitaciones, se pueden destacar tres consideraciones estructurales para el diseño de rotores moleculares que puedan presentar una rotación molecular rápida en el cristal^{13,23}:

1. Aumento de la simetría del rotador
2. Movimientos correlacionados
3. Espacio vacío alrededor del rotador

Estudios han demostrado que la dinámica interna de los cristales depende de la ausencia de impedimento estérico para que el movimiento que se esté desarrollando no tenga ninguna interferencia. Esto se logra a través de una buena protección del estator y la simetría del rotador¹⁸.

2.3. Cristales orgánicos y semiconductores

Los cristales poseen un alto grado de regularidad estructural. En este sentido, los cristales moleculares están constituidos por moléculas individuales que se mantienen unidas por interacciones no covalentes relativamente débiles (puentes de hidrógeno, fuerzas de dispersión o interacciones dipolo – dipolo) (Figura 8)^{6,19}. Anteriormente el interés en este tipo de cristales se enfocaba en la necesidad de purificar los compuestos orgánicos que eran producto de reacciones²¹; sin embargo, se han ido estudiando sus propiedades como semiconductores, en los cuales la conjugación en la molécula juega un papel muy importante para el transporte de carga y/o propiedades electroluminiscentes⁹.

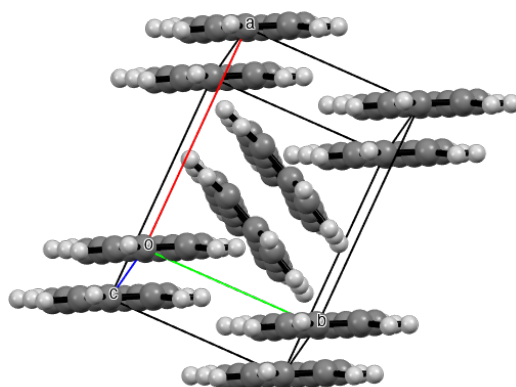


Figura 8. Empaquetamiento en la celda unitaria del antraceno.

Un semiconductor es un material que presenta una conductividad eléctrica entre la de los conductores y aislantes. Generalmente se considera semiconductor a aquel material que posee una conductividad alrededor de $10^{-8} - 10^3 \text{ S cm}^{-1}$. Esta diferencia de conductividad proviene de la estructura y sus bandas de energía²⁵. Dado que se ha demostrado que los compuestos orgánicos pueden ser capaces de transportar corriente eléctrica, se les denomina semiconductores orgánicos²⁶.

Los semiconductores orgánicos poseen niveles de “energía discretos” que son los orbitales moleculares donde el transporte de carga va a depender de la capacidad de transferir la carga de una molécula a otra. Para llevar a cabo una buena transferencia de carga, los compuestos suelen contener sistemas conjugados como los sistemas π ; estos se superponen formando un puente entre los enlaces simples que están adyacentes, permitiendo la deslocalización de los electrones π en todos los orbitales que estén alineados en la molécula^{25,26}.

Dentro de los orbitales π -conjugados se encuentran los enlaces C=C, que constan de dos átomos de carbono con una hibridación sp^2 . La superposición de estos orbitales forma un enlace σ con una brecha grande entre el orbital enlazante ocupado (HOMO) y el orbital antienlazante desocupado (LUMO), generando propiedades aislantes. Por otro lado, el orbital p_z puede formar enlaces π con distancias más pequeñas entre el HOMO y LUMO (Figura 9). Es por ello que los semiconductores orgánicos usualmente contienen sistemas π -conjugados y en el caso de contener moléculas planas de mayor tamaño los enlaces π se deslocalizan más fácilmente generando un sistema π , en el que la brecha de energía entre el estado ocupado y vacío se vuelve aún más pequeño^{25,26}.

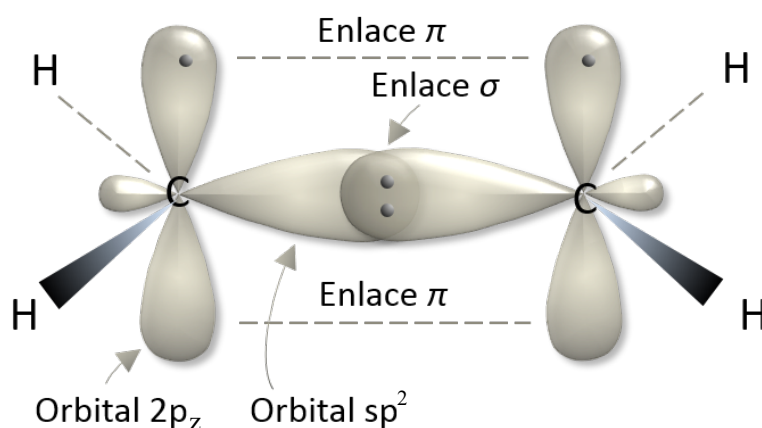


Figura 9. Orbitales moleculares de un alqueno. Adaptado de la referencia 27.

Los monocristales de hidrocarburos aromáticos policíclicos fueron de los primeros materiales orgánicos que se lograron reportar que exhiben conductividad y fotoconductividad. Estas fueron las bases para que los compuestos con anillos funcionalizados, ya sean lineales o planos, entren dentro de las moléculas estudiadas por sus propiedades semiconductoras. Teniendo como aplicaciones principales los transistores orgánicos de efecto de campo (OFET), diodos emisores de luz (OLED) y celdas fotovoltaicas (OPV), que pueden ser fabricados mediante procesos de bajo costo y bajo consumo de energía²⁶.

Las propiedades de estos cristales están relacionadas con el empaquetamiento molecular, así como con las propiedades de las moléculas originales. Es por ello, que la diferencia entre los semiconductores orgánicos y sus homólogos inorgánicos radica en la naturaleza de su enlace. En los cristales orgánicos las moléculas se van agregando mediante interacciones no covalentes, estas interacciones intermoleculares son más débiles que los enlaces covalentes de los semiconductores inorgánicos, además de que poseen bandas de energía continuas^{25,28}.

2.4. Transición de fase de monocristal a monocristal (MCMC)

Como ya se ha mencionado anteriormente, cuando las moléculas se encuentran en solución pueden moverse libremente; sin embargo, cuando se tienen moléculas en estado sólido, en forma de cristal, el movimiento molecular es restringido, ya que estas se encuentran unidas entre sí mediante interacciones no covalentes²⁹. Pero en los últimos años los científicos se han interesado cada vez más en las transiciones de fase en estado sólido. Esto significa que hay un cambio en la estructura de la red cristalina sin romperla³⁰ y son características en los cristales orgánicos debido a la variedad de moléculas orgánicas y las interacciones que presentan²⁵. Cualquier transformación en estado sólido es complicada por el movimiento limitado de las moléculas, además de que estas transiciones pueden ser resultado de la aplicación de estímulos externos (Figura 10). Las transiciones de fase pueden generar cambios en las propiedades físicas como el cambio de color, opacidad, porosidad, óptica y magnetismo²⁹.

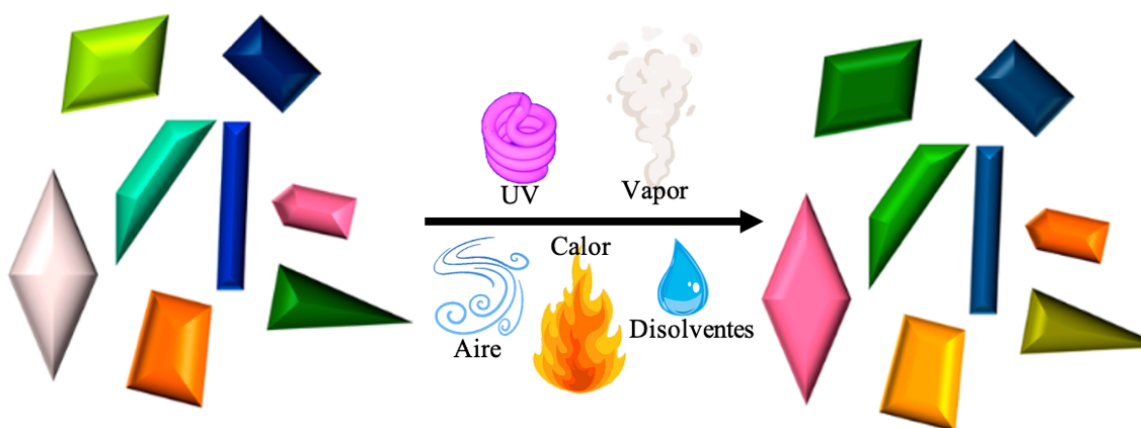


Figura 10. Transiciones de fase de monocristal a monocristal que ocurren al aplicar estímulos externos.

Adaptado de la referencia 29.

Una transición de fase de monocristal a monocristal (MCMC) es una transformación en materiales cristalinos sin llegar a destruir la red cristalina. Una de las áreas de interés para este tipo de transiciones es en el desarrollo de materiales porosos³⁰, donde las transiciones pueden ser inducidas por el disolvente y son favorecidas por los espacios vacíos que hay entre las moléculas, ya que pueden albergar moléculas externas (huésped). Las transiciones son generalmente pequeñas dado que los enlaces son rígidos y hay un limitado espacio en la red³¹. Por otro lado, con los materiales que no son porosos no es tan frecuente el tener una reorganización en la red interna por la incorporación de una molécula externa²⁹.

Hay transiciones de este tipo ya documentadas para materiales metal-orgánicos (MOF's) y polímeros de coordinación (CP), pero en algunos casos no son tan comunes. Este tipo de transiciones se pueden llevar a cabo al aplicar diferentes estímulos externos como²⁹:

- Calor
- Absorción o intercambio de disolventes
- Intercambio iónico
- Luz
- Gas
- Fuerzas mecanoquímicas

Cuando ocurren transiciones de MCMC inducidas térmicamente, el calentamiento puede llegar a formar nuevos enlaces, un reordenamiento de los átomos de la estructura o cambios en las dimensiones de la celda (Figura 11)²⁹. Las estructuras moleculares a base de carbono e hidrógeno pueden llegar a servir como nuevos materiales, en los cuales se pueden presentar estas transiciones ya que cuentan con la capacidad de modificar su tamaño y geometría³². La síntesis orgánica ha sido una gran herramienta para el diseño de estas estructuras que puedan ser capaces de soportar este tipo de transiciones, incluso cuando algunas moléculas son capaces de formar solvatos.

La difracción de rayos X de monocristal es una herramienta que ayuda a determinar el empaquetamiento y monitorear las transiciones de los cristales; sin embargo, el IR y RMN también pueden dar cierta información sobre la estructura y composición de la muestra^{32,33}.

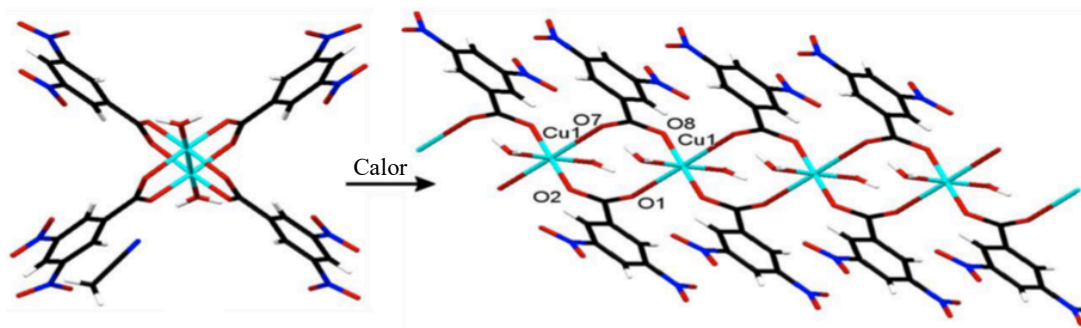


Figura 11. Transición de MCMC irreversible de un complejo dimérico de cobre al inducir calor. Adaptado de la referencia 29.

2. Antecedentes

Los rotores moleculares se basan en analogías con diferentes estructuras como giroscopios macroscópicos y brújulas (Figura 12), esta analogía se hace porque cada uno de estos cuenta con una parte giratoria dentro de un armazón que los protege y que están unidos mediante un eje. Este tipo de estructuras no se diseñaron para que tengan la misma función que sus análogos macroscópicos, sino para generar un movimiento bien definido dentro de cristales¹⁴.

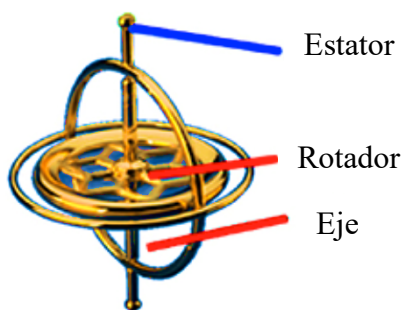


Figura 12. Estructura y partes de un giroscopio. Adaptado de la referencia 13.

Con el transcurso de los años se han llevado a cabo diferentes estudios sobre posibles rotadores, en los cuales se han considerado diferentes moléculas con formas y tamaños variables, entre ellos el 1,4-fenileno, biciclo[2.2.2]octan-1,4-diilo (BCO) y 9,10-tripticeno. Es importante mencionar que los rotadores cilíndricos altamente simétricos requieren menores energías de activación, esto implica que si aumentamos la simetría del rotador de forma que se asemeje a una forma circular, la barrera energética del rotador va a ser más pequeña de modo que la rotación será más fácil. Como se observa en la figura 13, si hablamos de los rotadores con simetría rotacional C_n que presentan “n” mínimos, al momento de graficar la energía contra el ángulo de rotación, los desplazamientos angulares están dados por $360^\circ/n$ y se observa que, con el aumento de mínimos de energía, también disminuye la barrera energética rotacional^{18,34}. Un ejemplo de rotador es el fenileno, que es una molécula plana vistas desde arriba que presentan una simetría axial C_2 y una sección transversal de forma rectangular, es una buena opción para usarlo como rotador dado que la síntesis no es compleja y es rápida; sin embargo, hay moléculas más complejas de mayor simetría que son mejores candidatos.

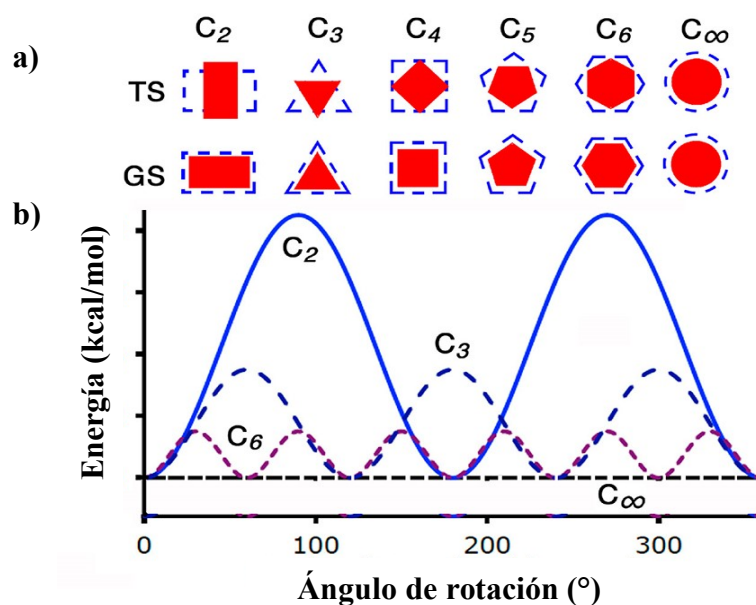


Figura 13. a) Secciones transversales de posibles rotadores con una simetría axial C_n , en la primera fila se observan los estados de transición (TS), la línea azul punteada representa los mínimos y la segunda fila representa el estado de transición fundamental (GS); b) Gráfica de superficies de energía potencial idealizadas para posibles rotadores con una simetría axial C_2 , C_3 , C_6 y C_∞ . Esquema adaptado de la referencia 34.

En los últimos años investigadores han logrado sintetizar estructuras de rotores moleculares que constan de dos extremos voluminosos (estatores) unidos por un eje a uno o más rotadores (Figura 14a), lo que conlleva a el diseño y síntesis de rotores moleculares con múltiples rotadores^{14,35}.

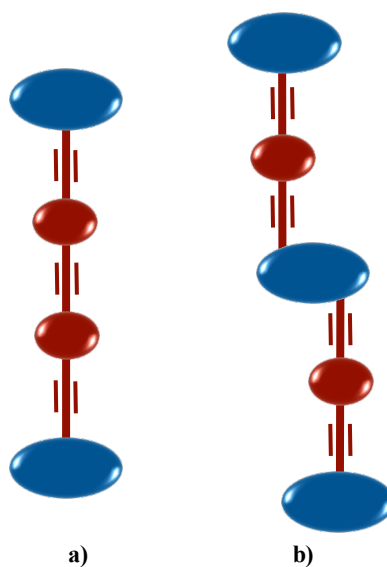
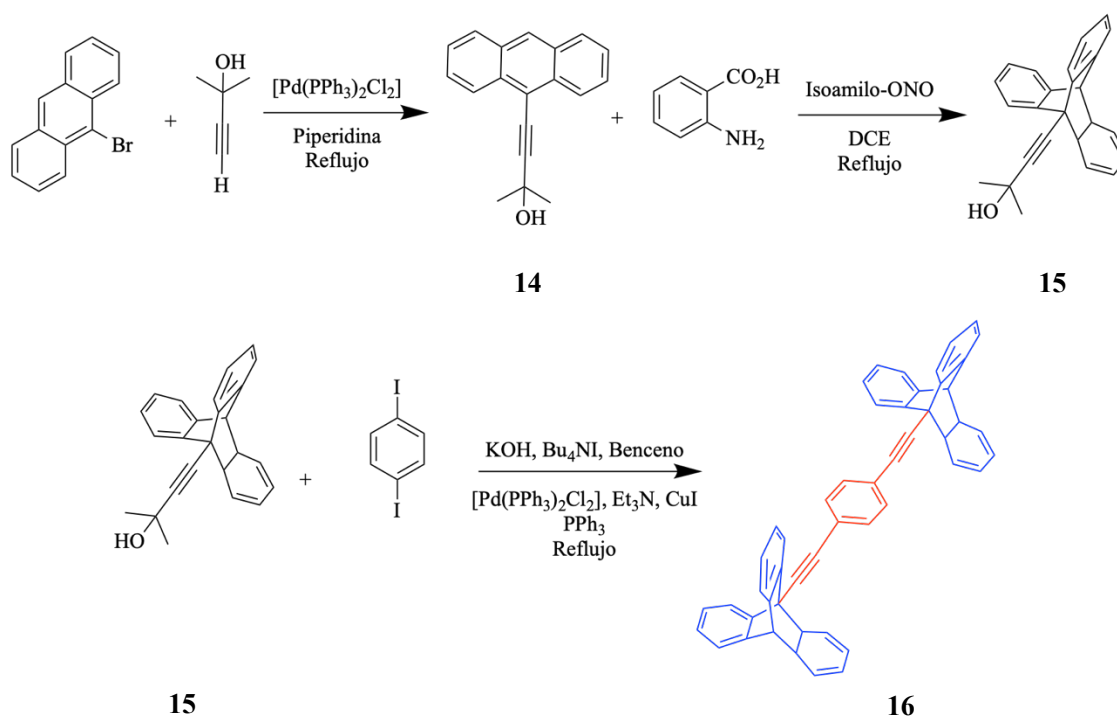


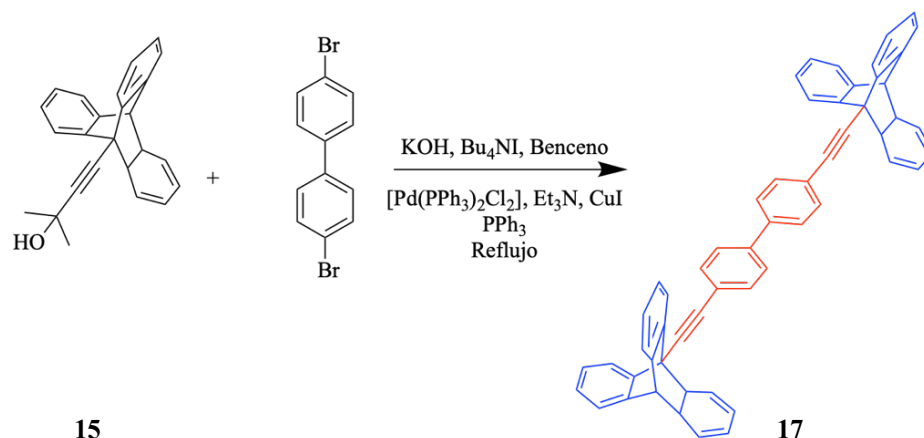
Figura 14. Esquema de estructuras con múltiples rotadores, los estatores están representados en azul y los rotadores en rojo.

En 2002 Godínez y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de rotores moleculares con el mismo estator y diferente rotador, con la finalidad de aumentar la complejidad de los rotores moleculares y así hacer un análisis de la barrera rotacional, además de investigar las estructuras de sus cristales y sus propiedades térmicas. Para su preparación, el procedimiento consta de tres pasos, primero llevaron a cabo la síntesis del estator a través del acoplamiento cruzado entre el 9-bromoantraceno y 2-metilbut-3-in-2-ol catalizado con $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ en piperidina a reflujo para obtener el 4-(9-antril)-2-metilbut-3-in-2-ol (**14**). Posteriormente, el compuesto **14** lo hicieron reaccionar con ácido antranílico y nitrato de isoamilo para obtener el 4-(9-triptil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**15**). Para la síntesis del rotor molecular 1,4-bis[2-(9-tripticil)etnil]benceno (**16**), partieron del producto **15** al cual desprotegeron para obtener alquinos terminales y posteriormente lo sometieron a una reacción de Sonogashira en reflujo con 1,4-diyodobenceno (Esquema 1)³⁶.



Esquema 1. Ruta sintética para la obtención del 1,4-bis[2-(9-tripticil)etnil]benceno (**16**).

Para obtener el segundo rotor molecular siguieron la misma ruta sintética solamente cambiando el 1,4-diyodobenceno por 4,4'-dibromo-1,1'-bifenil, para obtener el rotor molecular **17** (Esquema 2)³⁶.



Esquema 2. Síntesis del rotor molecular 1,4'-Bis[2-(9-triptycil)etnil]-1,1'-bifenilo (**17**).

Este grupo de investigación hizo análisis semiempíricos para investigar el potencial rotacional de los rotores moleculares en fase gaseosa. El método semiempírico que utilizaron es AM1 y obtuvieron que los rotores anteriormente mencionados presentan una rotación interna sin fricción incluso a temperaturas de 25 K. Por otro lado, la rotación rápida en solución se hizo por medio de espectros de ^1H y ^{13}C , mediante la ampliación de las señales en los espectros. El grupo de investigación únicamente logró obtener muestras adecuadas para el análisis de difracción de rayos X de monocristal del rotor **16**. La estructura del cristal mostró la incorporación de moléculas de *m*-xileno en una estequiometría 1:1; sin embargo, mediante análisis termogravimétrico lograron observar la pérdida del disolvente entre 120 – 160 °C. Además, ambos tripticonos del rotor molecular **16** están en una conformación casi eclipsada debido a que el plano del fenileno se encuentra casi alineado con uno de los anillos aromáticos de los tripticonos. De esta forma, en el empaquetamiento se puede observar que todas las moléculas están alineadas hacia una misma dirección, ocasionando que las moléculas adyacentes encajen entre sus huecos y las moléculas de disolvente actúen como espaciadores. Es por ello, que la rotación del rotor solo se puede llevar a cabo sin fricción en solución o en fase gaseosa (Figura 15)³⁶.

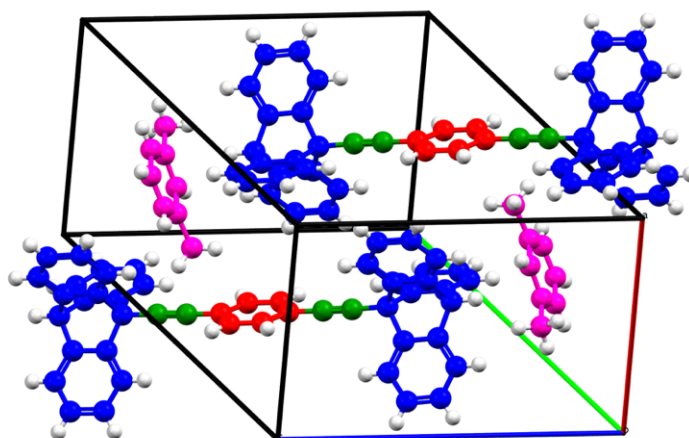


Figura 15. Empaquetamiento en la celda unitaria del rotor molecular 1,4-bis[2-(9-tripticil)etnil]benceno (**16**), donde se observan moléculas de solvente (1,3-dimetilbenceno).

Como ya se mencionó anteriormente, los fenilenos tienen ciertas limitaciones como rotadores, por lo que en 2005 Karlen y colaboradores sintetizaron un rotor molecular con difenildiamantano (Diad), el cual posee múltiples rotadores. De esta forma sintetizaron el rotor molecular **18** para estudiar su dinámica en estado sólido. Para la síntesis tuvieron que sintetizar dos precursores; el primer precursor lo obtuvieron mediante una difenilación del diamantano en presencia de yodo como catalizador. Posteriormente el 2,8-difenildiamantano se trató con F_3CCOOI en $CHCl_3$ para obtener el 4,9-di(4-yodofenil)diamantano. Por otra parte, para el segundo precursor se hizo reaccionar el cloruro de trifenilmetano con $AgCl$ y bromuro de etinilmagnesio para obtener el prop-2-ino-1,1,1-triiltribenceno. Una vez que obtuvieron los precursores, estos hicieron reaccionar mediante un acoplamiento Sonogashira para obtener el rotor molecular con múltiples rotadores (Figura 16)³⁷.

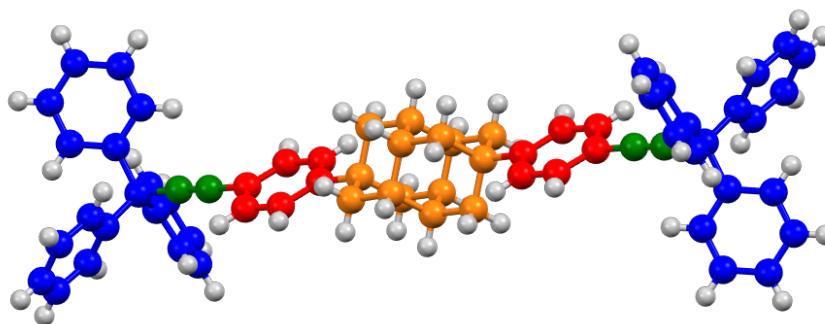


Figura 16. Estructura del rotor molecular 1,9-bis(4-[3,3,3-trifenilpropinil]-fenil)diamantano (**18**).

Para el análisis cristalográfico observaron que en el empaquetamiento hay interacciones entre los tritilos, dejando los rotadores en capas (Figura 17). La dinámica rotacional en el estado sólido la investigaron mediante la coalescencia en RMN ^{13}C CPMAS a temperatura variable. Este método es útil para procesos dinámicos cuya frecuencia rotacional se encuentra en el intervalo de $10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$.

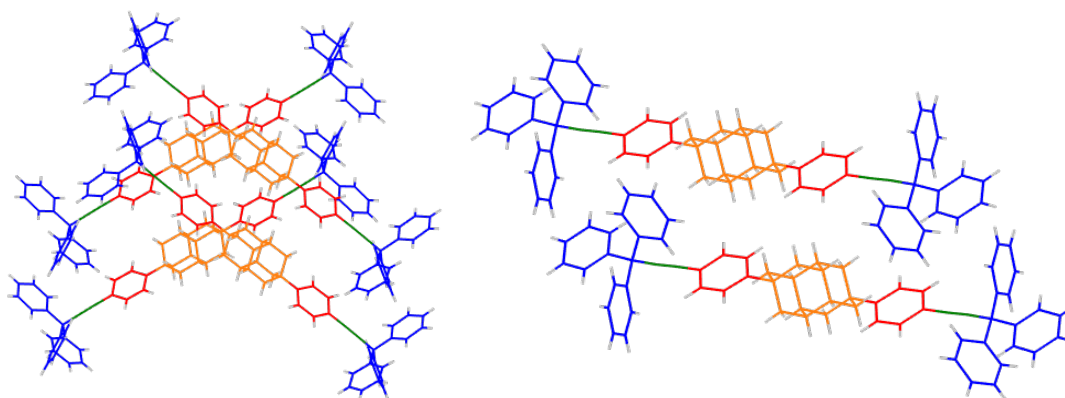


Figura 17. Empaquetamiento parcial que ilustra las capas del rotor molecular **18**.

Por medio de RMN ^{13}C CPMAS normal y con desfaseamiento dipolar a 25°C observaron que la dinámica de los dos tipos de rotadores es diferente. En el espectro con desfaseamiento dipolar se notó la eliminación de las señales Ar-H de los fenilenos en aproximadamente 130 ppm y señales intensas entre 35 y 45 ppm que corresponden a Diad-H, lo que indica una rotación más rápida (Figura 18).

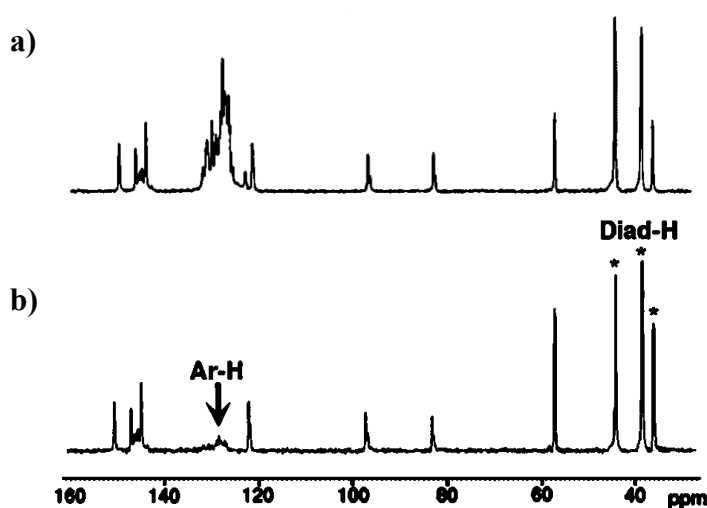
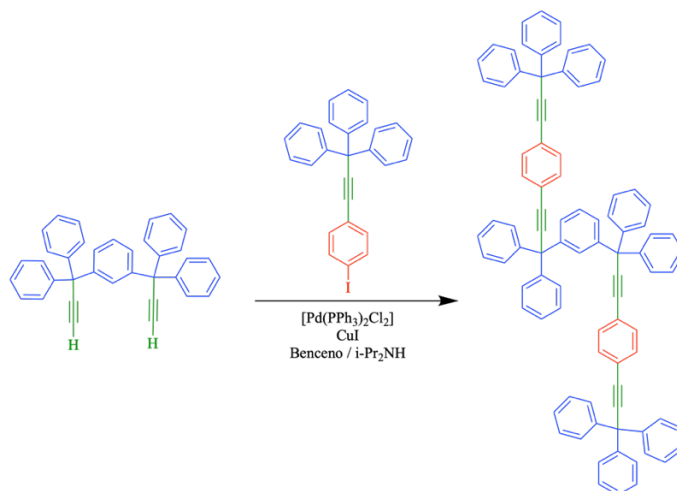


Figura 18. a) Espectros de RMN ^{13}C CPMAS normal del rotor molecular y b) Espectro con desfaseamiento dipolar.

Adaptado de la referencia 37.

Gould y colaboradores en 2008 investigaron la síntesis de rotores moleculares con múltiples rotadores unidos covalentemente. Ellos comenzaron con estructuras que ya habían trabajado anteriormente, estatores de tritilo y triptilo, con rotadores de dietinil fenileno, utilizando como base tres estatores y dos rotadores como se muestra en la figura 14b³⁵.

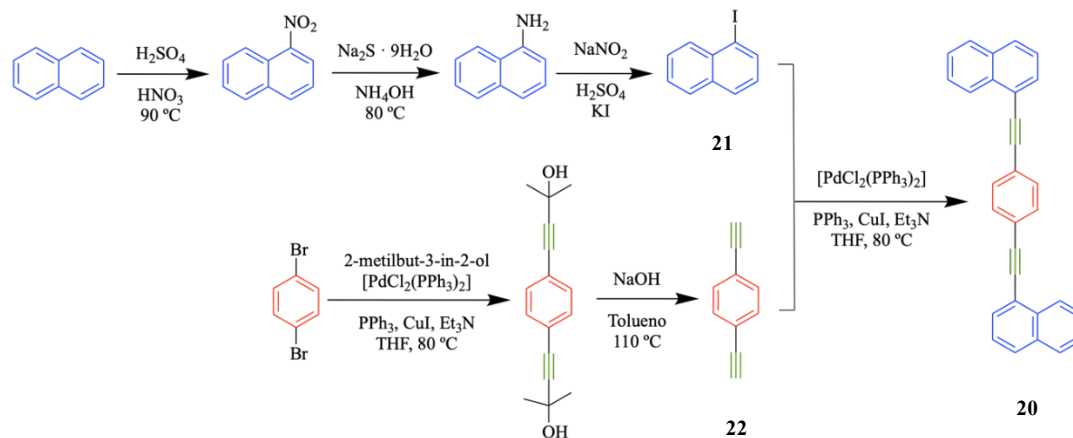
El rotor molecular **19** lo obtuvieron mediante una síntesis convergente enfocada en una reacción de acoplamiento doble. Primero llevaron a cabo la síntesis de los compuestos dialquinilo y el 4-(3',3',3'-trifenilpropinil)-1-yodobenceno. Posteriormente los hicieron reaccionar mediante el acoplamiento de Sonogashira para obtener el rotor **21** (Esquema 3). La solubilidad del compuesto la llevaron a cabo en disolventes aromáticos fríos y la caracterización de la dinámica rotacional de los rotadores la realizaron por medio de RMN ²H en el estado sólido con los fenilenos deuterados. Tanto el rotor molecular como sus precursores se caracterizaron mediante FT-IR, difracción de rayos X, RMN ¹H y RMN ¹³C. En los espectros de RMN observaron varias señales ya que no hay equivalencia química en la estructura. Los grupos tritilo terminales, el bis(bis(tritilo)) y los fenilenos 1,4 sustituidos, dieron lugar a sus señales correspondientes³⁵.



Esquema 3. Síntesis del rotor molecular 1,3-bis{1,1-difenil-3-[4-(3,3,3-trifenilprop-1-in-1-il)fenil]-prop-2-in-1-il}-benceno (**19**).

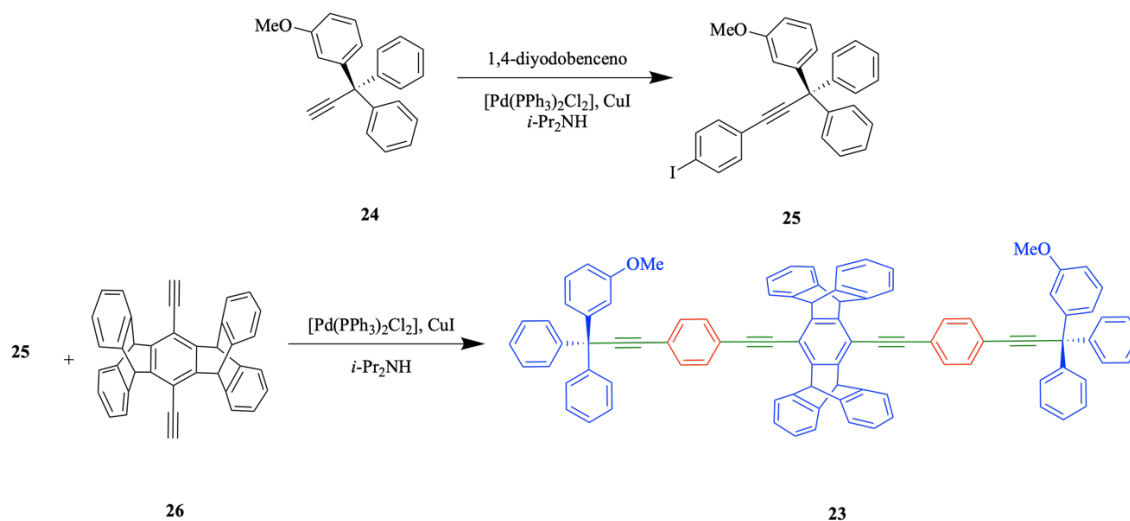
Yi y colaboradores en 2012 sintetizaron el 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**20**) a partir del 1-yodonaftaleno (**21**). El compuesto **21** lo obtuvieron mediante la nitración del naftaleno, seguida de una reducción, para después realizar una diazotización y finalmente una yodación. Por otro lado, la síntesis del otro precursor (**22**) la realizaron por medio de dos reacciones. Empezando por el acoplamiento cruzado entre el 2-metilbut-3-in-2-ol y 1,4-dibromobenceno, para posteriormente desproteger el producto anterior y obtener el 1,4-

dietinilbenceno (**22**). De esta forma, una vez que tenían los compuestos **21** y **22**, los hicieron reaccionar mediante una reacción de Sonogashira para obtener el rotor molecular **20** (Esquema 4)³⁸.



Esquema 4. Ruta sintética para obtener el rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**20**).

Hughs y colaboradores en 2013 prepararon el rotor molecular **23** cuya estructura está constituida por dos rotadores de fenileno linealmente conjugados mediante el anillo de fenilo del estator central de pentipticeno. Como primer paso, hicieron reaccionar el compuesto **24** con 1,4-diyodobenceno a través de un acoplamiento de Sonogashira para obtener el compuesto **25**. Finalmente, llevaron a cabo otro acoplamiento de Sonogashira entre el producto **25** y **26** para obtener el rotor molecular **23** (Esquema 5). El objetivo de emplear el pentipticeno es proporcionar un estator voluminoso central para proteger a los dos rotadores³⁹.



Esquema 5. Ruta de síntesis del rotor molecular **23**.

Fueron capaces de obtener monocristales mediante la evaporación de una solución 1:4 de tolueno/ CH_2Cl_2 . La difracción de rayos X de monocristal mostró que los cristales atrapan solvente dentro de la red cristalina (Figura 19). Los alquinos de la estructura no son lineales, sino que presentan una forma que asemeja una S y cada rotador se encuentra en el espacio del estator de pentipectico de la molécula vecina³⁹.

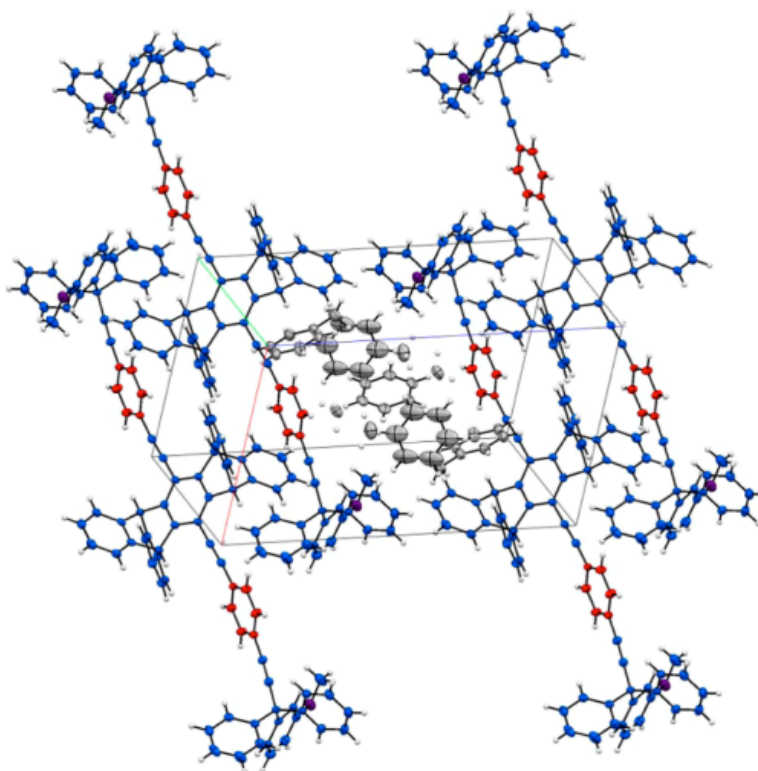


Figura 19. Empaquetamiento de la celda unitaria del rotor molecular **23**. Adaptado de la referencia 39.

También llevaron a cabo análisis térmicos a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés). El DSC muestra una transición endotérmica en 458 °C e inmediatamente después se observa la descomposición de la muestra. El TGA mostró la pérdida gradual del 8% de la masa total entre 70 – 180 °C y una disminución del 15% entre 400 – 455 °C, esta pérdida de masa total la atribuyeron a la pérdida del disolvente (tolueno) en el solvato (Figura 20)³⁹.

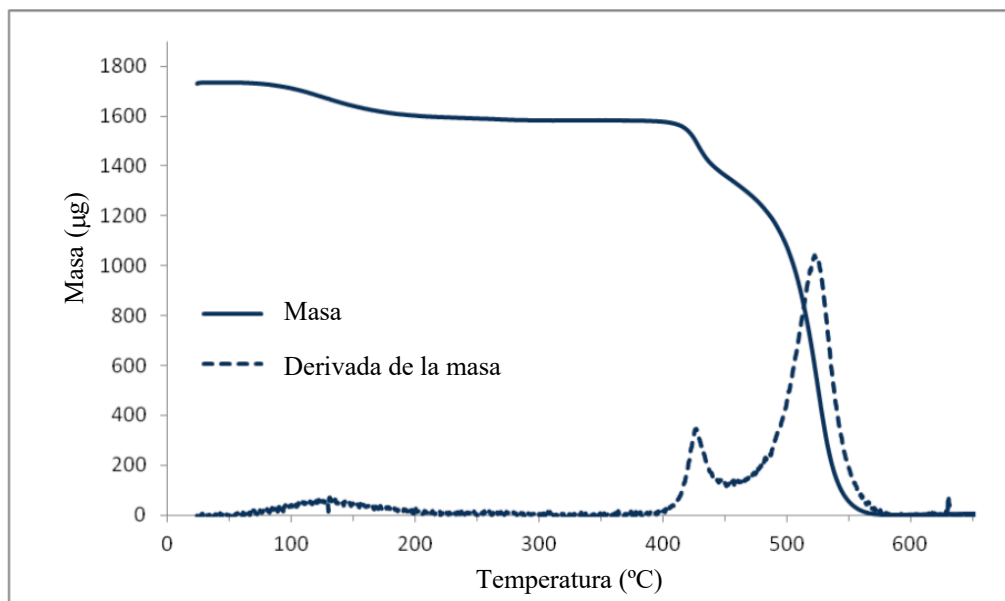


Figura 20. TGA del rotor molecular **23** adaptado de la referencia 39.

En 2011 Dobrańska sintetizó un complejo de plata mediante una reacción de sales de plata (I) con el ligando 1,3-bis(imidazol-1-ilmetil)-2,4,6-trimetilbenceno (bitmb) en una proporción 1:1, utilizando como anión el $[\text{PF}_6]^-$. Dobrańska fue capaz de crecer cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal a través de la evaporación lenta de soluciones de acetonitrilo. El análisis de difracción de rayos X de monocristal mostró la presencia del solvente en la red cristalina. Para observar la transición en la red cristalina, realizó un análisis térmico para confirmar la temperatura en la cual perdía el disolvente. De esta forma verificó que el solvente se comenzaba a perder a temperatura ambiente⁴⁰.

Unos cuantos cristales del solvato los calentó a 100 °C durante cierto tiempo y los analizó mediante difracción de rayos X de monocristal. Comparó el empaquetamiento en la celda unitaria de los cristales antes y después de ser sometidos al estrés térmico, y observó cambios reversibles que son el resultado de la pérdida o absorción del solvente. Uno de los cambios más importantes fue el tamaño de la celda unitaria, donde hubo un acortamiento de 1.5 Å, resultado de la liberación de las moléculas de solvente que generaron un reacomodo del complejo⁴⁰.

En la figura 21 se puede observar la estructura con la transición MCMC reversible. Dobrańska demostró que esta transición de fase es reversible al exponer el cristal de $[\text{Ag}_2(\text{bitmb})_2] \cdot (\text{PF}_6)_2$ a vapores de acetonitrilo para volver a obtener el $[\text{Ag}_2(\text{bitmb})_2] \cdot (\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Los cambios que se pueden observar en la estructura con la pérdida del acetonitrilo es que las columnas de los metalociclos tuvieron una ligera inclinación, llegando a ocupar las posiciones donde antes estaban las moléculas del solvente (acetonitrilo), además de que las distancia entre Ag/Ag en los ciclos aumenta ligeramente⁴⁰.

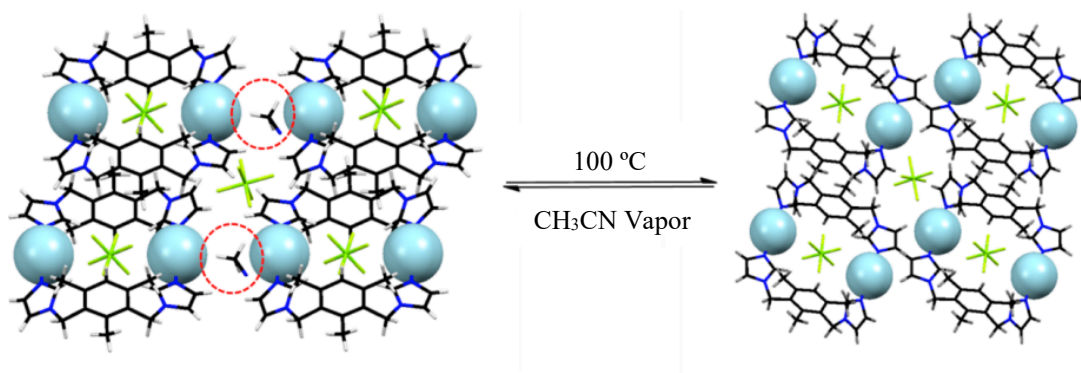


Figura 21. Transición de MCMC del $[\text{Ag}_2(\text{bitmb})_2] \cdot (\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ a $[\text{Ag}_2(\text{bitmb})_2] \cdot (\text{PF}_6)_2$, donde las moléculas de acetonitrilo se resaltan en un círculo rojo. Adaptado de la referencia 40.

Xiao y colaboradores en 2014 llevaron a cabo la síntesis de una estructura molecular de redes bidimensionales, constituida por grupos guanidinio (G) y sulfonato (S) de organomonosulfonatos y disulfonatos. En esta ocasión, el marco que sintetizaron es el guanidinio 1,2,4,5-tetra(4-sulfonatofenil)benceno (G_4TSPB). Este compuesto provee de un marco rígido que permite la liberación y absorción reversible de varias moléculas huésped a través de la expansión y contracción de los canales del cristal. Este proceso ocurre con retención de la cristalinidad del G_4TSPB , a través de una transición de monocristal a monocristal. Adicionalmente, presenta un intercambio discreto de moléculas huésped, a través de difusión de vapor o sumergiendo el monocristal en THF³².

La red de la estructura molecular sintetizada está construida a base de 1,2,4,5-tetra(4-sulfonatofenil)benceno (TSPB) y guanidinio, en la que los espacios vacíos que presenta la estructura del cristal pueden introducirse moléculas “huésped”. Por ejemplo, la absorción o liberación de forma reversible de dioxano, tolueno o THF, dando como resultado una de las pocas transiciones MCMC³². Las transiciones reversibles de la red se pueden observar en la figura 22.

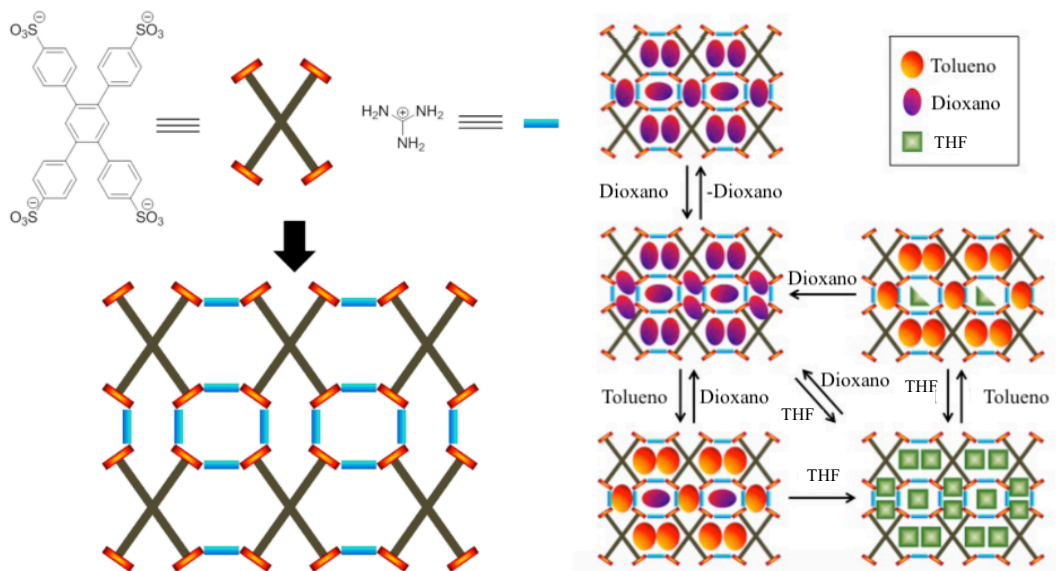


Figura 22. Representación de la red de G4TSPB y sus diferentes solvatos. Adaptado de la referencia 32.

3. Justificación

Los rotores moleculares con grupos donadores de transferencia de carga como estatores pueden cocrystalizar con aceptores a través de interacciones de transferencia de carga. En la estructura cristalina resultante se espera que los aceptores se intercalen entre los estatores de los rotores moleculares generando el espacio necesario para la rotación del rotador y mediante esta rotación se puedan controlar o modificar las propiedades del mismo.

Por lo tanto, en este trabajo de tesis se propone la síntesis de los rotores moleculares 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1) y 1,2-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (2), los cuales poseen en su estructura dos grupos fenileno como rotadores, grupos etinilenos como ejes y grupos 1-naftilo y 2-naftilo como estatores, respectivamente. En estos rotores moleculares los estatores son fluoróforos conocidos y a su vez son grupos donadores en complejos de transferencia carga. Por lo tanto, se espera que los rotores moleculares ya mencionados sean fluorescentes, puedan formar cocristales de transferencia de carga y puedan presentar rotación interna.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Sintetizar los rotores moleculares 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**1**) y 1,2- bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (**2**) a través de una serie de reacciones de Sonogashira para investigar su cristalización, y propiedades ópticas en solución y películas sólidas.

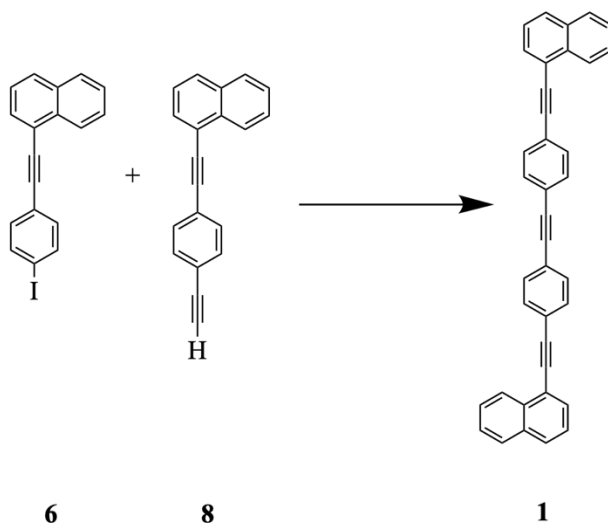
4.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar el 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**1**) mediante el acoplamiento de Sonogashira del 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (**6**) y el 1-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (**8**).
2. Sintetizar el 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**2**) mediante el acoplamiento de Sonogashira del 2-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (**11**) y el 2-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (**13**).
3. Realizar la caracterización estructural de los rotores moleculares **1** y **2** mediante RMN de ^1H y ^{13}C , así como IR y Raman.
4. Caracterizar estructuralmente los correspondientes intermediarios de reacción mediante RMN de ^1H y ^{13}C e IR.
5. Investigar las propiedades ópticas de los rotores moleculares **1** y **2** en solución y en películas sólidas.
6. Llevar a cabo la caracterización del rotor molecular **1** a través de difracción de rayos X de monocristal.
7. Llevar a cabo la caracterización térmica del solvato de tolueno del rotor molecular **1** mediante DSC y TGA.

5. Resultados y discusión

5.1. Síntesis del rotor molecular 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**1**)

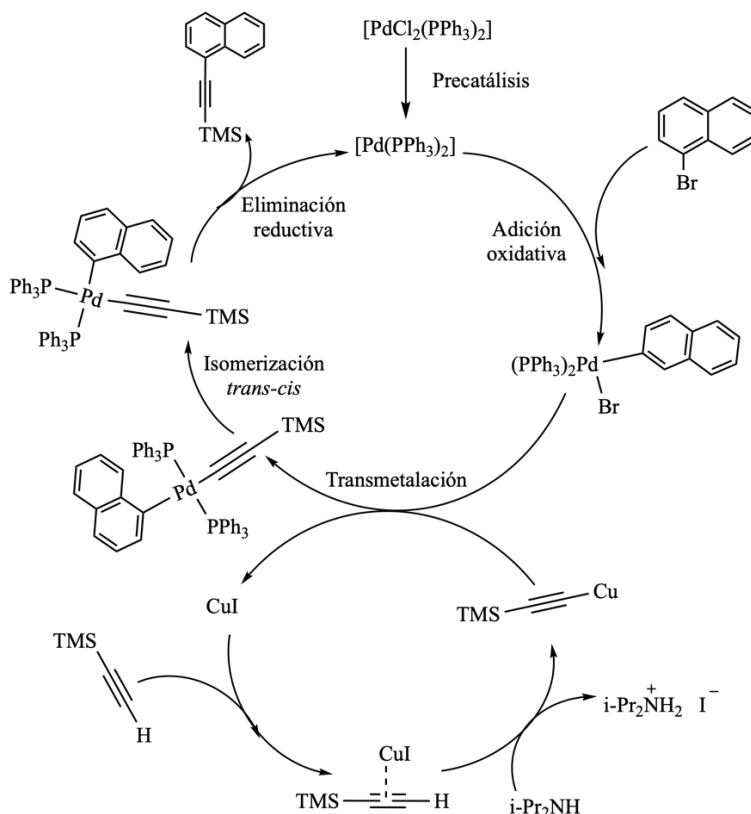
Para sintetizar el compuesto **1** se consideró una serie de reacciones que permitieron obtener los precursores: 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (**6**) y 1-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (**8**). Posteriormente, se obtuvo el producto principal por medio de una reacción de Sonogashira (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis propuesta del rotor molecular **1**.

Se planteó obtener el compuesto **8** a través de una serie de cinco etapas, partiendo del 1-bromonaftaleno. Para tal propósito, se empezó transformando este compuesto en el 1-trimetilsililetinilnaftaleno (**3**) a través de la reacción de Sonogashira. Esta reacción es un tipo de acoplamiento cruzado que ayuda a formar enlaces C–C. La reacción se lleva a cabo entre un alquino terminal y un halogenuro de arilo o vinilo. Se usa un catalizador de Pd⁰ y un cocatalizador de Cu(I) en presencia de una amina. El mecanismo de reacción aceptado para esta reacción consta de dos ciclos catalíticos (Esquema 7), donde las etapas más importantes son la adición oxidativa, la transmetalación, la isomerización *trans-cis* y la eliminación reductiva. Antes de comenzar el ciclo hay una precatalisis, en la cual el [Pd(PPh₃)₂Cl₂] se reduce a Pd(0) formando el precatalizador [Pd(PPh₃)₂]. Por lo tanto, una vez que se reduce el paladio, el ciclo principal inicia cuando el halogenuro de arilo (1-bromonaftaleno) entra en contacto con el catalizador de paladio [Pd(PPh₃)₂] y forman un complejo de Pd(II). Por otro lado, el alquino terminal cuando está en contacto con el CuI se metala dando como resultado un acetiluro de cobre y una sal de amonio. Enseguida se lleva a cabo una

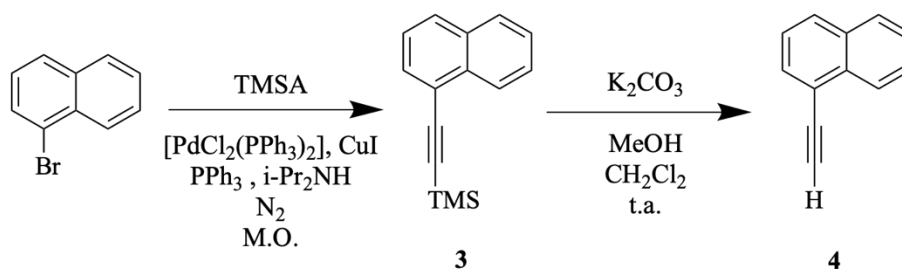
transmetalación entre el complejo de Pd(II) y el acetiluro de cobre. El acetiluro reemplaza al halógeno en el complejo, generando otro complejo de Pd(II) en el que el arilo y el acetiluro se encuentran en posición *trans*. Posteriormente ocurre la isomerización *trans-cis*, de forma que se favorece el acercamiento de los grupos principales, facilitando la eliminación reductiva y dando como producto el compuesto **3** (Esquema 7)⁴¹.



Esquema 7. Ciclo catalítico propuesto del acoplamiento cruzado de Sonogashira para la obtención del compuesto **3**.

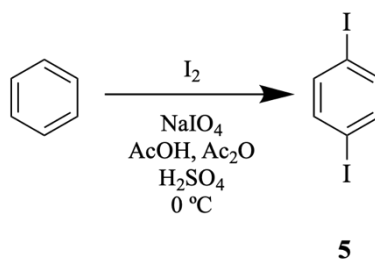
El acoplamiento de Sonogashira para preparar el compuesto **3** se llevó a cabo bajo las condiciones que se muestran en el Esquema 8. Esta reacción se realizó bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar la inactivación del catalizador y se irradió con microondas para reducir los tiempos de reacción y aumentar los rendimientos. El producto de reacción se purificó mediante cromatografía en columna, obteniendo el compuesto como un líquido amarillo viscoso. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C confirmaron la presencia del compuesto por las señales características del TMS en 0.41 ppm y 0.0 ppm, respectivamente. Además de las señales aromáticas del naftaleno entre 8.42 – 7.45 ppm y 133.5 – 121.0 ppm para ^1H y ^{13}C . Adicionalmente, en RMN ^{13}C las señales de los carbonos del alquino se observaron en 106.0 y 99.0 ppm.

Posteriormente se desprotegió el producto anterior para formar el 1-etinilnaftaleno (**4**). Esta reacción se llevó a cabo colocando el compuesto **3** en una solución de MeOH/CH₂Cl₂, para después adicionar K₂CO₃. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y la purificación se realizó mediante lavados de agua a la fase orgánica, dando como resultado un líquido viscoso con coloración amarilla (Esquema 8). La estructura y la pureza del compuesto se corroboraron mediante RMN de ¹³C y ¹H, en los que se observó la pérdida de las señales del TMS. En RMN ¹H se notó la señal característica del alquino terminal en 3.55 ppm y en RMN ¹³C las señales pertenecientes al alquino se observan en 82.0 y 81.5 ppm, presentando un desplazamiento hacia frecuencias bajas o campo alto, que demuestra la pérdida del grupo TMS.



Esquema 8. Sucesión de reacciones para la obtención del compuesto **4**.

Posteriormente se llevó a cabo la síntesis del 1,4-diyodobenceno (**5**), a partir de la diyodación del benceno con yodo molecular y peryodato de sodio en una mezcla de ácido acético, anhídrido acético y ácido sulfúrico en baño de hielo. El producto se recrystalizó en etanol para lograr obtener el compuesto como cristales blancos (Esquema 9). La estructura del compuesto se confirmó mediante los espectros de RMN de ¹H y ¹³C por las señales características que presenta el compuesto **5** debido a su alta simetría. Las señales de carbonos aromáticos se observaron en 139.3 y 93.4 ppm para ¹³C. Estas señales presentaron un desplazamiento a frecuencias bajas por el efecto del átomo pesado del yodo. Adicionalmente, en RMN ¹H la única señal que presenta el compuesto está en 7.42 ppm.



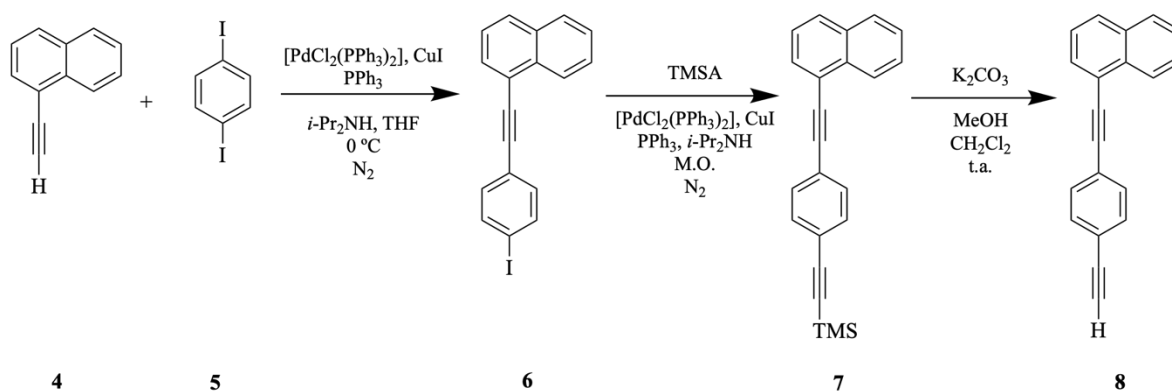
Esquema 9. Síntesis del compuesto **5**.

Una vez que se obtuvieron los compuestos **4** y **5**, se hicieron reaccionar mediante una reacción de Sonogashira, con el catalizador $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y cocatalizador CuI , en presencia de PPh_3 y utilizando THF con *i*- Pr_2NH como disolventes, a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y bajo atmósfera de N_2 . Después de la purificación en columna cromatográfica se obtuvo el compuesto **6** como un sólido amarillo (Esquema 10); al obtener los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se observaron grasas de solvente, por lo que se optó por una recristalización en etanol para obtener cristales transparentes. En RMN ^1H se lograron observar los once protones aromáticos entre 8.43 – 7.40 ppm. Por otro lado, en RMN de ^{13}C se observaron dieciséis señales, en donde dos señales corresponden al alquino, en 93.4 y 89.0 ppm, además de la señal característica del carbono unido directamente al yodo en 94.2 ppm. Esta señal es característica del compuesto por su desplazamiento a campo alto, ya que presenta el efecto del átomo pesado ocasionado por el yodo.

Una vez obtenido el compuesto **6**, se procedió con una reacción de Sonogashira para formar un nuevo enlace C–C (Esquema 10). Se hizo reaccionar con TMSA, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, CuI y PPh_3 en *i*- Pr_2NH , bajo atmósfera de nitrógeno y se irradió en microondas. Se logró obtener el producto como un líquido amarillo con una consistencia viscosa. La obtención del producto **7** se corroboró mediante RMN de ^1H , donde se observaron señales de protones aromáticos parecidas al precursor; sin embargo, lo que aseguró la presencia de este, es la señal del TMS en 0.32 ppm para protón. Por otro lado, en RMN de ^{13}C de igual manera se observó la presencia del TMS en 0.0 ppm; Además, se pudo observar que el átomo de carbono que está enlazado al yodo en el compuesto anterior se desplazó a frecuencias más altas, debido a que al reemplazar el yodo por un nuevo enlace C–C desaparece el efecto del átomo pesado, el cual obliga al carbono unido al yodo a desplazarse a frecuencias bajas.

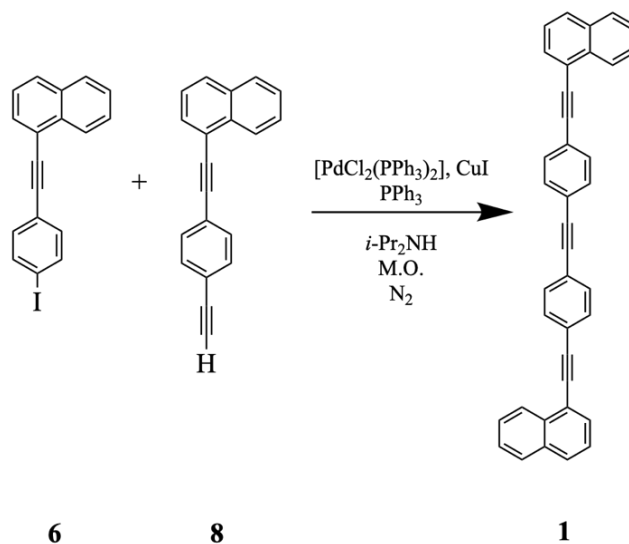
Por último, antes de completar la síntesis del rotor molecular **1** se sintetizó el compuesto **8** (Esquema 10). Mediante la desprotección del compuesto **7**, que se llevó a cabo tratando una solución del compuesto con K_2CO_3 en $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. La reacción se realizó a temperatura ambiente. Después de hacerle lavados con agua a la fase orgánica se obtuvo un líquido muy viscoso con coloración amarilla, que con el tiempo solidificó. La pureza y estructura del compuesto se corroboró mediante RMN de ^1H y ^{13}C , en los cuales se notaron cambios significativos con respecto al producto de partida. En el espectro RMN de ^1H se siguieron observando las señales de los protones aromáticos. Sin embargo, la señal característica de este compuesto es la del protón del alquino terminal que se encuentra en 3.26 ppm. Por otro

lado, en RMN ^{13}C se observaron trece señales de carbonos aromáticos, así como las cuatro señales de los dos alquinos en 93.8, 89.7, 83.4 y 79.1 ppm.



Esquema 10. Secuencia de reacciones para obtener el compuesto **8**.

Una vez que se obtuvieron los precursores para completar la síntesis de **1**, se llevó a cabo el acoplamiento de Sonogashira utilizando los compuestos **6** y **8** como reactivos, los catalizadores $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ y CuI , además de PPh_3 y $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ como disolvente (Esquema 11). La reacción se realizó con calentamiento en microondas. Debido a que el producto es poco soluble en disolventes orgánicos comunes, la purificación se realizó lavando con H_2O el residuo sólido del crudo de reacción para eliminar las sales formadas y residuos inorgánicos. Posteriormente el sólido se lavó con hexano y se recrystalizó en tolueno obteniendo cristales con una coloración beige en un rendimiento del 75%.

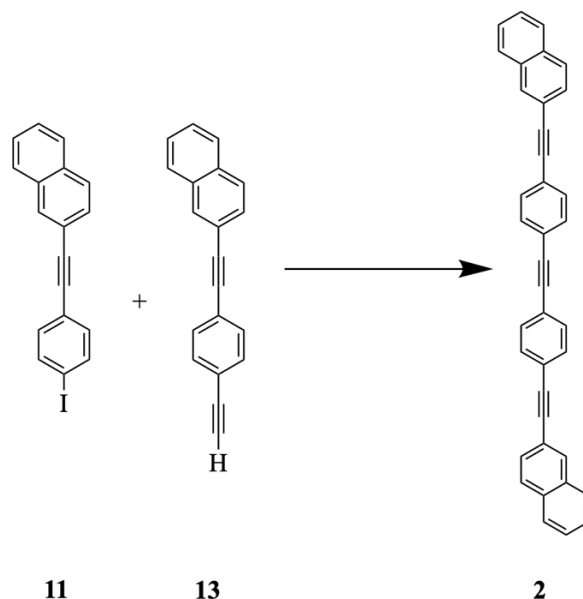


Esquema 11. Acoplamiento de Sonogashira para la obtención del compuesto **1**.

La caracterización estructural del compuesto **1** se llevó a cabo mediante RMN de ^1H y ^{13}C . Debido a que el compuesto presenta simetría, sólo se observaron señales de la mitad de la molécula. En el espectro de RMN de ^1H se observó que las señales del naftaleno y del fenileno se sobreponen; sin embargo, la integración de todas ellas corresponde al número de protones en la estructura. Por otro lado, en el espectro de RMN de ^{13}C se observaron tres señales características de los alquinos que presenta la estructura en 94.0, 91.1 y 89.6 ppm. En cuanto a las señales adicionales, estas corresponden a los carbonos aromáticos pertenecientes al estator y rotador.

5.2. Síntesis del rotor molecular 1,2-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (**2**)

Para obtener el compuesto **2** se consideró una ruta de síntesis similar a la del rotor molecular **1**. La reacción final consta del acoplamiento de Sonogashira entre 2-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (**11**) y el 2-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (**13**) (Esquema 12).

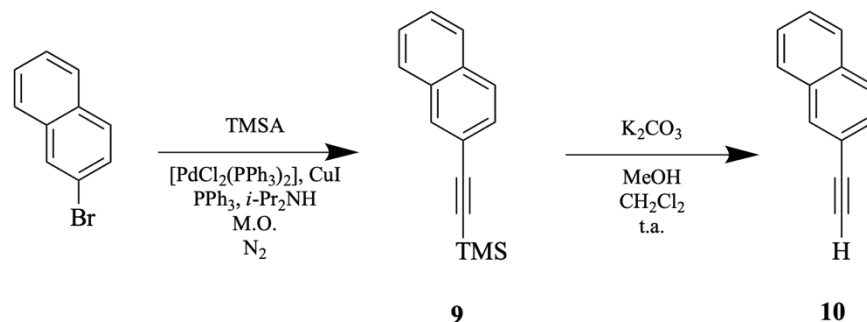


Esquema 12. Síntesis del rotor **2**.

El 2-trimetilsililetinilnaftaleno (**9**) se obtuvo mediante una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el 2-bromonaftaleno y el TMSA, usando el catalizador de paladio [Pd(PPh₃)₂Cl₂], el cocatalizador CuI, en presencia de PPh₃ y utilizando *i*-Pr₂NH como disolvente. La reacción se llevó a cabo con calentamiento en microondas y bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (Esquema 13). Este producto se purificó mediante cromatografía en columna, obteniendo un sólido blanco. Mediante los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se logró confirmar la estructura del compuesto, ya que se observaron todas las señales correspondientes a protones y carbonos en la región de los aromáticos. Las señales características del TMS en 0.32 y 0.0 ppm, para ¹H y ¹³C respectivamente. Además de las señales de los dos carbonos del alquino en 105.4 y 94.5 ppm en ¹³C.

Posteriormente se desprotegió el alquino para formar el 2-etinilnaftaleno (**10**) (Esquema 13). Para este propósito se preparó una solución del compuesto **9** en MeOH/CH₂Cl₂ 1:1 y se agregó K₂CO₃. Al término de la reacción se realizaron lavados con agua a la fase orgánica

para lograr obtener el producto como un sólido blanco. La estructura del compuesto se corroboró mediante RMN de ^{13}C y ^1H . En el espectro de RMN de ^1H se observó una señal en 3.18 ppm que se asignó al protón del alquino terminal. Por otro lado, en ^{13}C se observó que en las dos señales que pertenecen al alquino aparecen en 84.0 y 77.4 ppm, estas señales presentan un desplazamiento hacia frecuencias bajas o campo alto, que demuestra la pérdida del grupo protector.



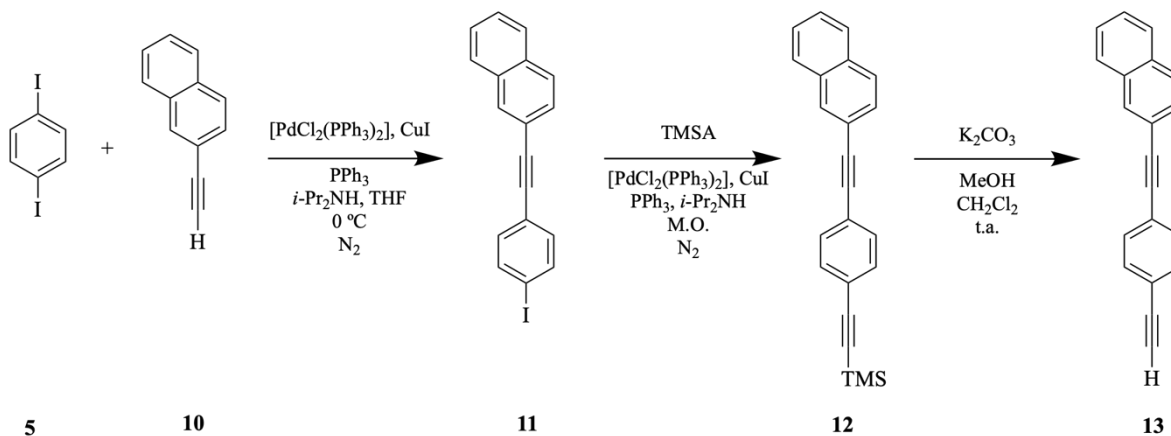
Esquema 13. Ruta de síntesis para la obtención del compuesto **10**.

Posteriormente, se hizo reaccionar el 1,4-diyodobenceno (**5**) con **10** a través de una reacción de Sonogashira (Esquema 14). A diferencia de las reacciones en las que ocurre un doble acoplamiento, en este caso se usaron 2.0 equivalentes del compuesto **5** y baja temperatura para favorecer el monoacoplamiento. Una vez concluida la reacción se purificó mediante columna cromatográfica para obtener el compuesto **11** como un sólido blanco nacarado; el cual se caracterizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C para corroborar la estructura del compuesto. En este caso es importante resaltar la señal característica del carbono unido al átomo de yodo, que se encuentra en 94.2 ppm. Dado que el yodo presenta el efecto del átomo pesado, hay un cambio significativo en el desplazamiento del carbono enlazado directamente a él. Es decir, la señal se encuentra más desplazada hacia frecuencias bajas.

Una vez obtenido el compuesto **11** se realizó una reacción de Sonogashira para poder unir un alquino. Este compuesto se hizo reaccionar con TMSA, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, CuI y PPh_3 en *i*- Pr_2NH , bajo una atmósfera de nitrógeno y se irradió en microondas (Esquema 14). La purificación se llevó a cabo mediante una columna cromatográfica dando como resultado un sólido blanco. La obtención del producto **12** se verificó mediante RMN de ^1H y ^{13}C , en el que se observaron señales de protones aromáticos parecidas a las del precursor; sin embargo, lo que confirmó la obtención del producto es la señal del TMS en 0.3 ppm y 0.0 ppm en RMN

de ^1H y ^{13}C , respectivamente. Adicionalmente, se observaron cuatro señales de carbonos de alquinos en 104.8, 96.4, 91.8 y 89.3 ppm y la señal del carbono donde antes estaba unido el yodo se encontró en 123.4 ppm, es decir, se desplazó a frecuencias más altas.

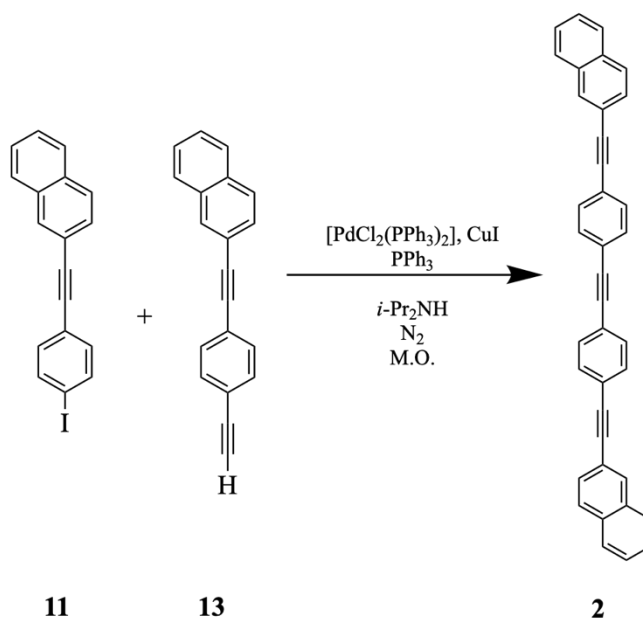
Por último, previo a la síntesis del rotor molecular **1**, se hizo la desprotección del compuesto **12** (Esquema 14) por medio del tratamiento con K_2CO_3 en una solución del compuesto en $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. La purificación se realizó mediante múltiples extracciones con agua a la fase orgánica, dando como producto el compuesto **13** como un sólido amarillo. La pureza y estructura del compuesto se corroboró mediante RMN de ^1H y ^{13}C , en los cuales hubo cambios significativos con respecto al producto de partida. En el espectro de RMN de ^1H , se observó la señal característica del protón del alquino terminal en 3.21 ppm. En cuanto a RMN de ^{13}C se observaron todas las señales características de los carbonos aromáticos, además de las cuatro señales de los alquinos en 91.8, 89.2, 83.3 y 78.9 ppm.



Esquema 14. Secuencia de reacciones para obtener el compuesto **13**.

Una vez que se obtuvieron los precursores para completar la síntesis del rotor molecular **2** (Esquema 15), se hizo el acoplamiento de Sonogashira utilizando los compuestos **11** y **13**, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y CuI como catalizador y cocatalizador respectivamente, además de PPh_3 y $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ como disolvente. La reacción se irradió en microondas para reducir los tiempos y mejorar los rendimientos de la reacción. Debido a que el producto es muy insoluble, la purificación se llevó a cabo mediante una serie de lavados con agua de los residuos sólidos para lograr la eliminación de las sales formadas y todos los residuos inorgánicos; posteriormente, se hicieron varios lavados con una mezcla THF-Hexano en una proporción 1:1 y por último con diclorometano. El residuo sólido se intentó recristalizar con tolueno,

pero, como el compuesto es muy insoluble, la cristalización era demasiado rápida y no permitía el crecimiento apropiado de los cristales, por lo que solo se obtuvieron cristales muy pequeños. Se hicieron varias pruebas de solubilidad para encontrar el mejor disolvente. Se intentó con clorobenceno, benceno, DMSO, acetona, acetonitrilo, entre otros. Sin embargo, no se logró una buena disolución. Por otro lado, el clorobenceno y el nitrobeneno resultaron ser buenos disolventes, pero la cristalización ocurre rápidamente y los cristales eran muy parecidos a los obtenidos con tolueno. El rotor molecular **2** se obtuvo como un polvo beige nacarado con un rendimiento del 75%.



Esquema 15. Reacción para obtener el compuesto **2**.

La caracterización estructural del compuesto **2** se realizó únicamente mediante RMN de ^1H , debido a la baja solubilidad que presenta. Dado que la molécula posee simetría, en el espectro sólo se observaron la mitad de señales. Estas señales se encuentran en un intervalo, desde 8.09 – 7.56 ppm, que pertenecen al naftaleno y al fenileno.

5.3. Análisis de la difracción de rayos X de monocristal del 1,4-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**1**) y su solvato.

Por otro lado, para el compuesto **1** se logró crecer cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal, estos se obtuvieron mediante la evaporación lenta de tolueno. Los datos se colectaron a 150 K usando la radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La celda unitaria se resolvió como un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$, con media molécula del rotor en la unidad asimétrica, $Z'=0.5$, y dos moléculas en la celda unitaria ($Z=2$). En la estructura del rotor molecular los naftilos se encuentran coplanares y presentan una orientación *anti* uno con respecto al otro, con un ángulo diedro (φ) de 180° (Figura 23a). Además, los rotadores de fenileno se encuentran coplanares con un ángulo diedro (φ) de 180° y ligeramente desviados con respecto a los estatores, con ángulos diedros de 169.90° y 171.51° (Figura 23b).

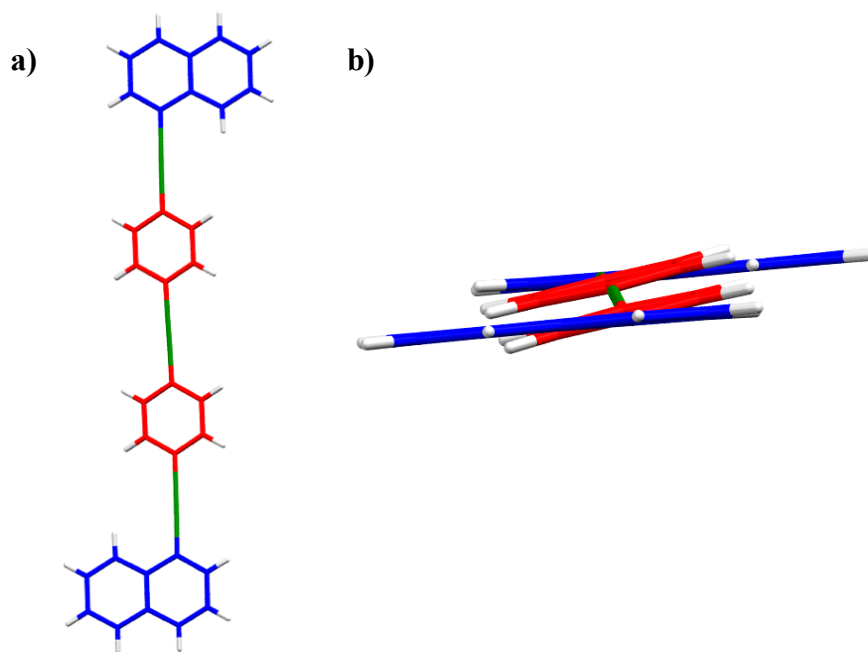


Figura 23. a) Estructura del rotor molecular **1** y b) Orientación de los planos entre el naftilo y los fenilenos.

En la figura 24 se representan las interacciones intramoleculares encontradas en el rotor **1**, al analizarlas se observó que en el empaquetamiento del cristal hay interacciones “cabeza – cola” (Figura 24a) donde el apilamiento se lleva a cabo mediante interacciones $\pi \cdots \pi$ con distancias de 3.316 y 3.347 Å . Además, para cada estator existe una interacción $\pi \cdots \pi$ con el rotador con una distancia de 3.309 Å y cuatro interacciones $\text{C-H} \cdots \text{H-C}$ con estatores

adyacentes a 2.391 y 2.390 Å. Así mismo, por cada estator hay tres interacciones C–H··· π (naftilo) con el rotador a distancias de 2.876, 2.794 y 2.882 Å, por último, en el rotador de la molécula se observaron dos interacciones C–H··· π (fenileno) con el naftilo a 2.866 y 2.857 Å.

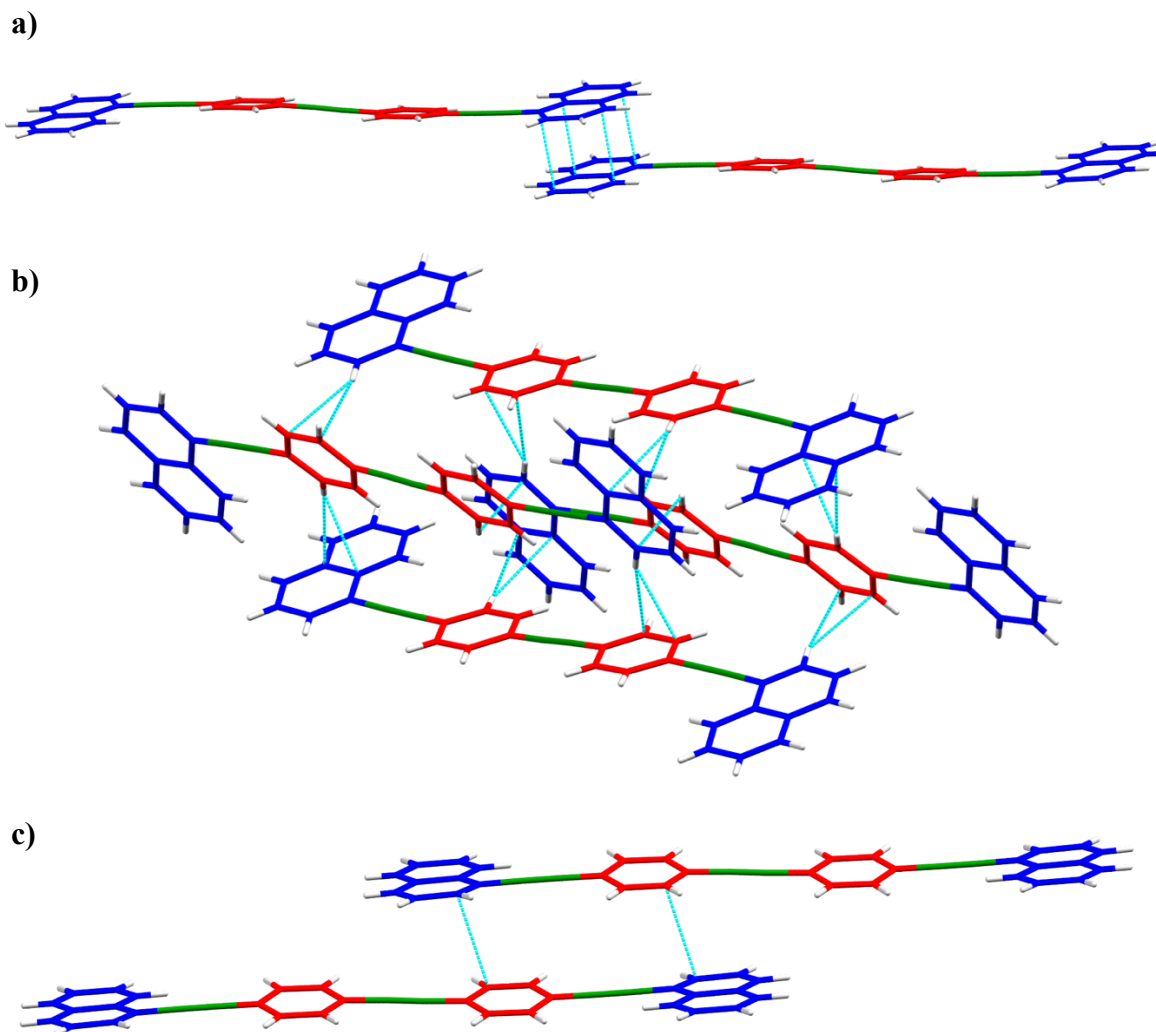


Figura 24. a) Esquemas del empaquetamiento “cabeza – cola” mediante interacciones π ··· π ; b) Interacciones C–H··· π en un conjunto de moléculas y c) Interacciones π ··· π entre moléculas adyacentes.

Por otro lado, también fue posible cristalizar el rotor molecular **1** en forma de un solvato, es decir, dentro de la celda unitaria se observó la presencia de un “huésped”, en este caso moléculas del disolvente en el que se cristalizó (tolueno). La celda unitaria se resolvió con un grupo espacial $P\bar{1}$, con media molécula del rotor en la unidad asimétrica $Z'=0.5$, y una molécula en la celda unitaria ($Z=1$). La estequiometría que presenta el cristal es de 2:1, es

decir, por cada dos moléculas del rotor molecular se encuentra una molécula de tolueno (Figura 25). En este caso, las dos moléculas presentan ángulos diedros diferentes una de la otra y con respecto al del cristal sin disolvente. Los ángulos diedros (φ) en estas moléculas entre los naftilos y los fenilenos son de 172.68° y 171.70° para una y 176.55° y 170.2° para la otra. Los estatores siguen coplanares y presentando una orientación anti respecto uno del otro, con un ángulo diedro (φ) de 180° y ambos rotadores (anillos de fenileno) siguen conservando el ángulo diedro (φ) de 180° .

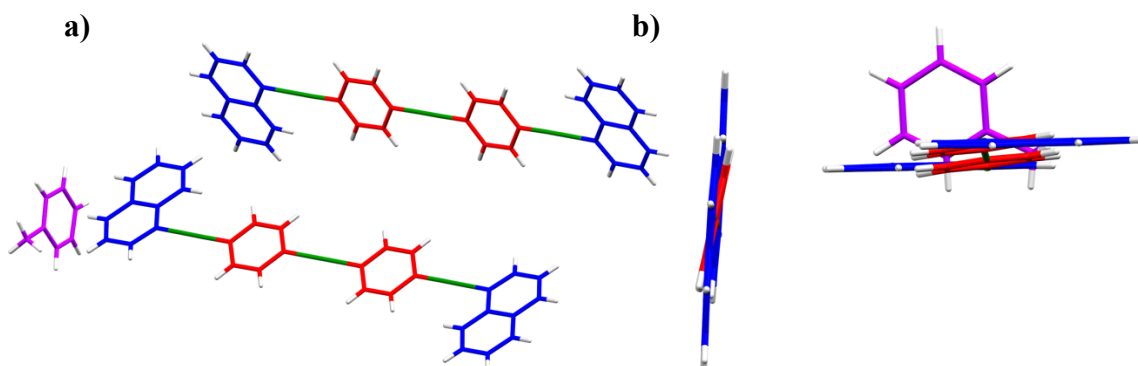


Figura 25. a) Estequiometría que presenta la formación del cristal y b) Orientación de los planos entre el naftilo y los fenilenos.

La celda unitaria presentó valores diferentes para las longitudes y los ángulos, por lo que se concluye que el sistema cristalino que presenta el solvato es triclinico (Figura 25).

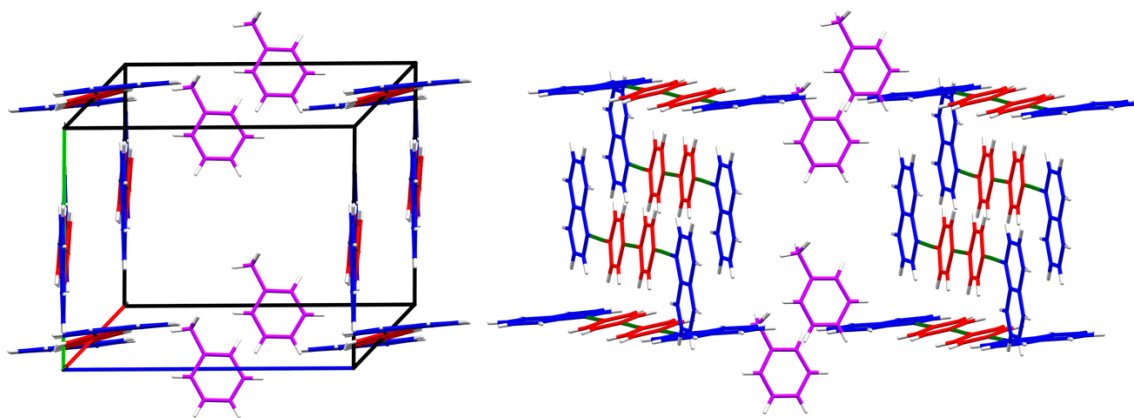


Figura 26. Empaquetamiento del cristal en el sistema cristalino.

En la figura 27 se muestran las interacciones intramoleculares, al hacer el análisis en la celda unitaria se observó que para cada estator existen dos interacciones $C-H \cdots \pi$ con un estator adyacente a 2.972 y 2.899 \AA .

Cada molécula de tolueno presenta cinco interacciones C–H··· π (tolueno) con estatores adyacentes a 2.855, 2.935, 2.898, 2.942 y 2.920 Å. En cada rotor molecular, el rotador presentado dos interacciones C–H··· π (naftilo) con un estator a 2.833 y 2.851 Å, además de una interacción C–H··· π (fenileno) a 2.952 Å. Mientras que el otro rotor en uno de sus estatores presenta una interacción C–H··· π (naftilo) a 2.776 Å y dos interacciones C–H··· π (fenileno) a 2.999 y 2.925 Å, todas con moléculas adyacentes. Por otro lado, el rotador muestra tres interacciones C–H··· π con un rotador adyacente a 2.895, 2.834 y 2.871 Å, al igual que una interacción C–H··· π (alquino) a 2.918 Å. En la red cristalina también se observa una interacción C–H···H–C (Tolueno) entre el estator y el tolueno a 2.238 Å.

Con respecto a las interacciones π ··· π , se observó que, cada molécula de tolueno presenta cinco interacciones π ··· π con estatores de rotores moleculares adyacentes a 3.559, 3.632, 3.674, 3.366 y 3.506 Å.

Para cada molécula en un estator se observó una interacción π ··· π a 3.602 Å con un rotador de la molécula adyacente. Entre los rotadores adyacentes se encontraron cinco interacciones π ··· π a 3.682, 3.603, 3.40, 3.687 y 3.637 Å. Mientras que el otro rotador que conforma la molécula presenta dos interacciones π ··· π con un estator de la molécula adyacente a 3.544, 3.698 Å. Por otro lado, cada estator presenta dos interacciones π ··· π a 3.651 y 3.655 Å con estatores adyacentes.

Molécula	Parte de la molécula involucrada		Distancias (Å)
1	Naftilo	Naftilo	3.557
	Naftilo	Alquino	3.553, 3.433, 3.617, 3.425, 3.570.
	Naftilo	Fenileno	3.560, 3.440, 3.419.
	Fenileno	Fenileno	3.551.
2	Naftilo	Naftilo	3.538, 3.360, 3.476.
	Naftilo	Fenileno	3.666
	Fenileno	Fenileno	3.640, 3.566

Tabla 1. Distancia de las interacciones π ··· π entre las moléculas del 1,4-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino apiladas en el solvato.

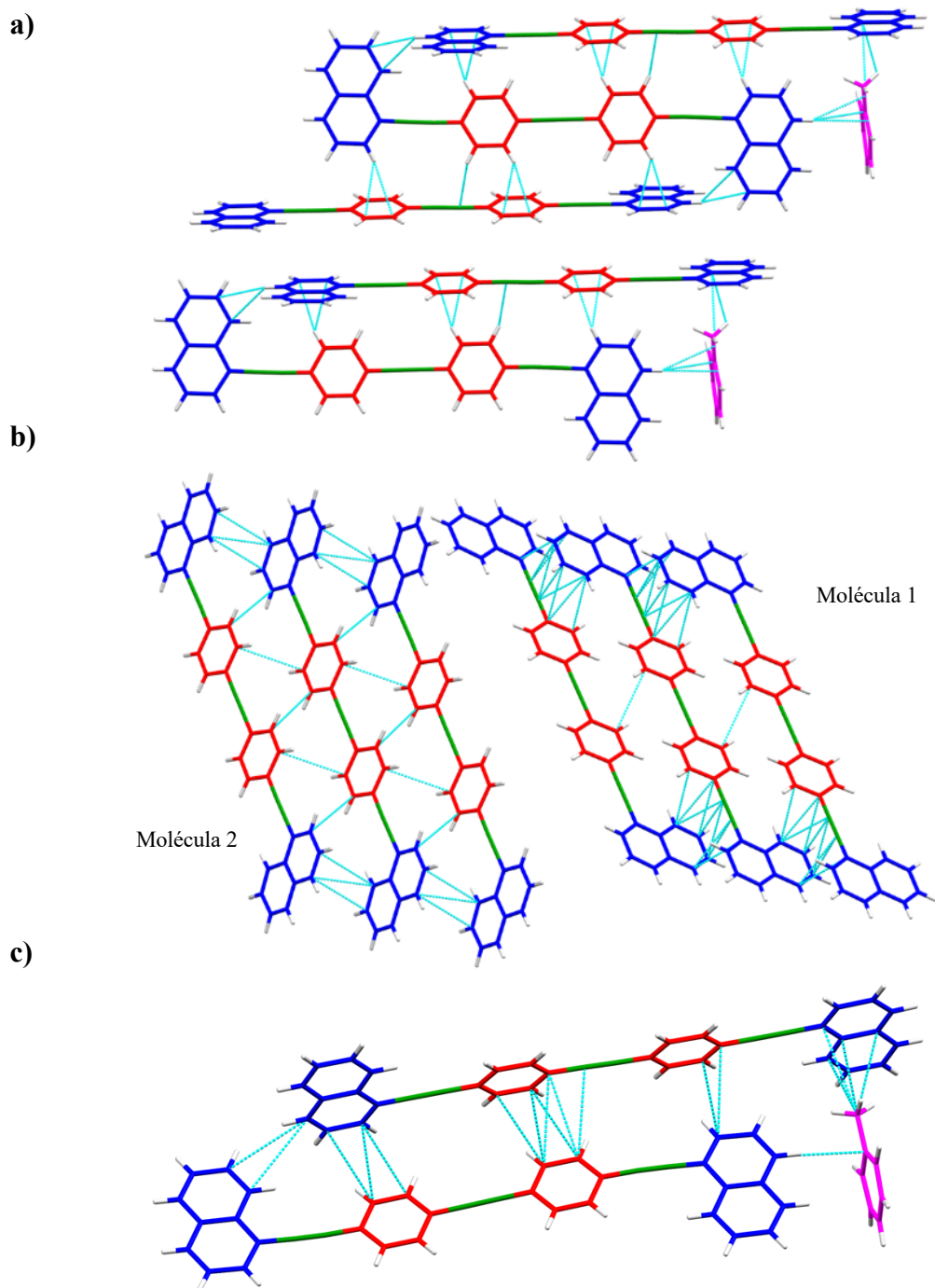


Figura 27. a) Esquemas del empaquetamiento con interacciones C–H... π ; b) Interacciones π ... π entre moléculas apiladas y c) Interacciones π ... π entre moléculas adyacentes.

5.4. Análisis de difracción de rayos X de monocristal del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**6**).

Para el compuesto **7**, también fue posible obtener cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal, mediante la evaporación lenta de etanol. Los datos recolectados fueron a temperatura ambiente usando la radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). La celda unitaria se resolvió como un sistema cristalino ortorrómbico con un grupo espacial $P 2_1 2_1 2_1$, con una molécula del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno en la unidad asimétrica $Z'=1$, y cuatro moléculas en la celda unitaria ($Z=4$). Además, el plano entre el naftilo y el fenileno se observa ligeramente desviados entre sí, con ángulos diedros (φ) de 168.42° y 170.08° (Figura 28b).

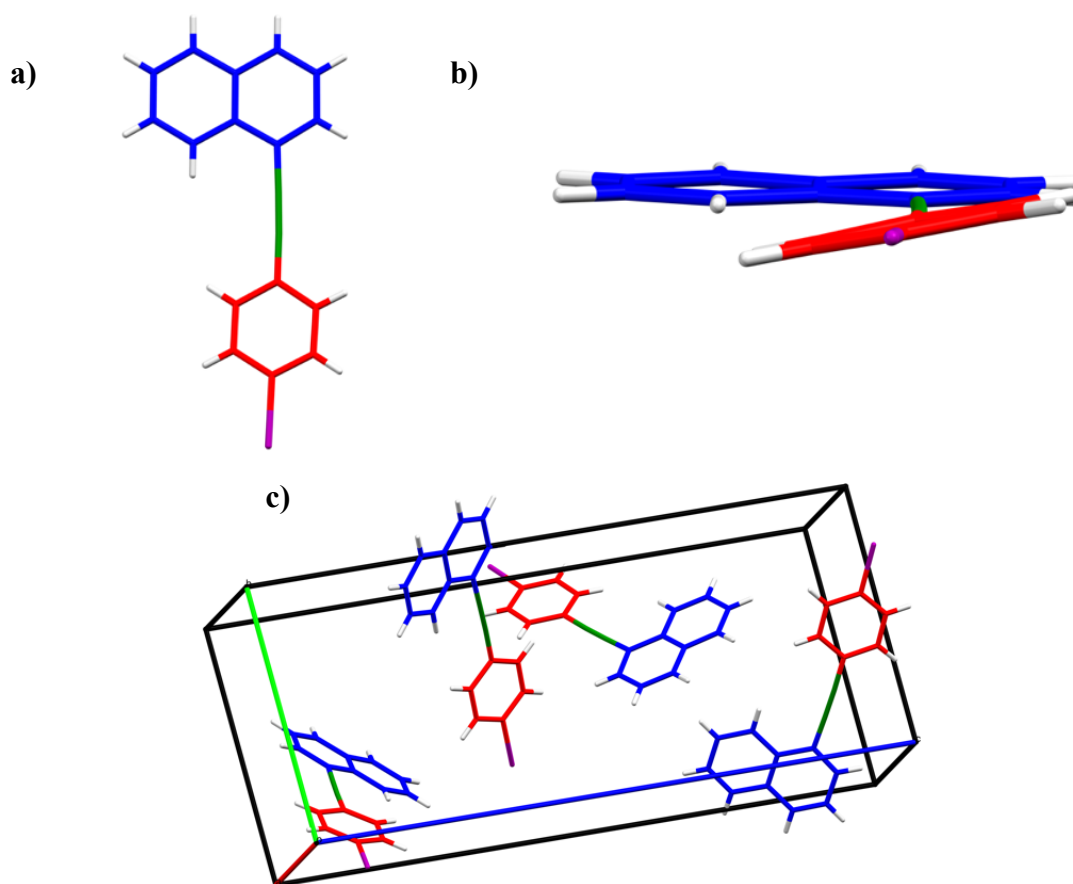


Figura 28. a) Estructura del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**6**); b) Orientación de los planos entre el naftilo y el fenileno y c) Esquema del empaquetamiento en la celda unitaria.

Las interacciones intermoleculares se muestran en la figura 29, y al analizarlas se notó que en el empaquetamiento del cristal existen interacciones a través de un puente de halógeno entre los yodos de las moléculas. Esto mediante una forma de zigzag con una distancia de 3.989 \AA . Para cada molécula, el naftilo muestra cuatro interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$ con dos naftilos

adyacentes a una distancia de 3.057 y 3.142 Å. Adicionalmente, hay cuatro interacciones C–H··· π (naftilo) entre un estator y tres rotadores de moléculas adyacentes a 3.154, 3.087, 2.964 y 3.133 Å; además de una interacción C–H··· π (fenileno) a 3.026 Å. Finalmente se observaron dos interacciones C–H··· π entre rotadores adyacentes a 3.080 y 3.046 Å.

Por otro lado, en las interacciones π ··· π cada molécula presenta dos interacciones a 3.799 Å con dos moléculas adyacentes, una en su rotador y la segunda en su estator.

Tipo de interacción	Parte de la molécula involucrada		Distancias (Å)
π ··· π	Naftilo	Naftilo	3.624, 3.632.
π ··· π	Naftilo	Alquino	3.543, 3.528, 3.676. 3.589, 3.728.
π ··· π	Naftilo	Fenileno	3.722, 3.604, 3.756, 3.507.
π ··· π	Alquino	Fenileno	3.752, 3.791, 3.787, 3.708.
π ··· π	Fenileno	Fenileno	3.774.

Tabla 2. Distancia de las interacciones π ··· π entre moléculas apiladas en el 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno.

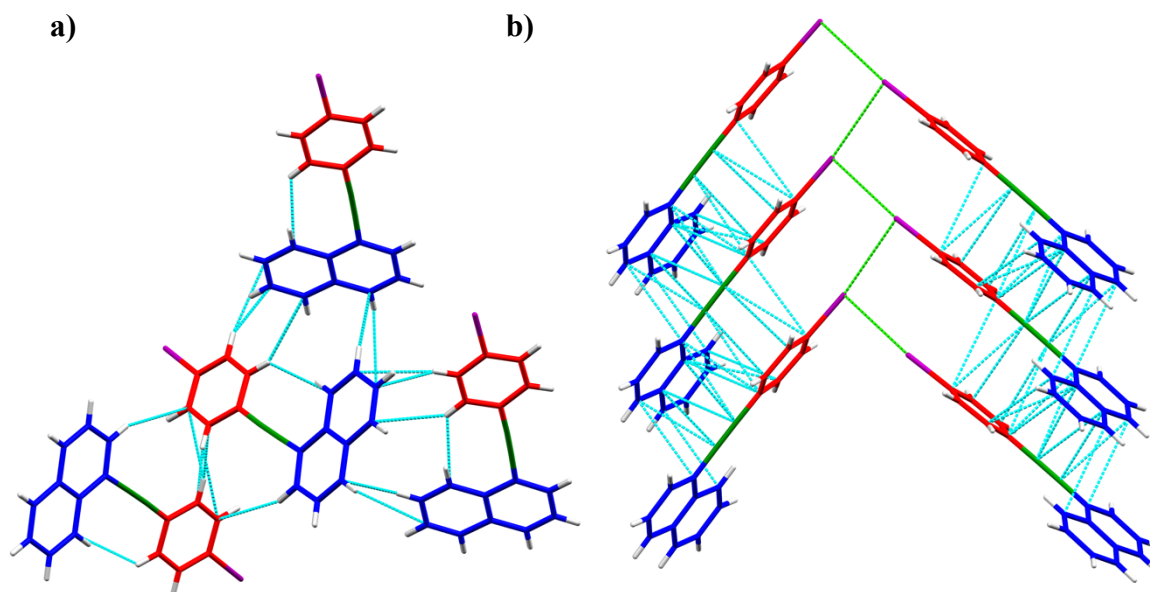


Figura 29. a) Esquemas de las interacciones C–H··· π y b) Interacciones π ··· π (azul) y I···I (verde) en el apilamiento en forma de columna.

5.5. Estudio de las propiedades ópticas de los compuestos 1,4-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**1**) y 1,4-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (**2**) en solución.

Los rotores moleculares **1** y **2** poseen en sus estructuras los grupos 1- y 2-naftilo como estatores, así como grupos 1,4-dietinilbenceno, los cuales son fluoróforos conocidos. Por lo que, se espera que ambos rotores moleculares sean fluorescentes. Además, debido a la alta conjugación se espera que ambos rotores presenten band gaps (E_g) dentro de los semiconductores orgánicos.

Por consiguiente, se llevó a cabo el estudio de propiedades ópticas a los compuestos **1** y **2** en solución mediante espectrofotometría de UV-Vis y fluorescencia. Para las soluciones stock se comenzó con concentraciones de 2.3×10^{-4} M y 8.37×10^{-5} M en THF de los compuestos **1** y **2**, respectivamente. Posteriormente se hicieron diluciones hasta llegar a concentraciones de 1.7×10^{-5} M (**1**) y 1.84×10^{-6} M (**2**), las cuales se emplearon para obtenerlos espectros de UV-Vis. Para los espectros de fluorescencia se hicieron diluciones hasta llegar a una absorbancia aproximada de 0.019 (**1**) y 0.031 (**2**). Los experimentos se llevaron a cabo con una celda de cuarzo de 1 cm de ancho usando THF como blanco.

La figura 30 muestra los espectros de absorción, emisión y excitación de los compuestos **1** y **2**. El máximo de absorción (λ_{\max}) para el compuesto **1** se observó en 356 nm. Mediante una serie de diluciones ajustando la absorbancia en un intervalo de 1.397 a 0.148 u.a., fue posible obtener en coeficiente de extinción molar (ϵ) de $84800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Por otro lado, para el compuesto **2** el máximo en el espectro de absorción se encontró en $\lambda_{\max} = 346 \text{ nm}$ y se obtuvo un $\epsilon = 834840 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ mediante diluciones con absorbancias de 0.155 – 0.057 a.u.. Como se puede observar, el coeficiente de extinción molar en ambos casos es superior a $10,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, lo que indica que esta banda de absorción pertenece a la transición permitida $\pi \cdots \pi^*$ que presentan las moléculas.

En los espectros de excitación se puede observar que son muy similares con respecto a los de absorción, lo que nos indica que tenemos compuestos puros. Adicionalmente, los espectros de excitación son un indicativo de las bandas que contribuyen al espectro de fluorescencia. Los máximos en los espectros de excitación (λ_{\max}) se encontraron en 353.5 y 353 nm para los compuestos **1** y **2**, respectivamente. Además, la información que proporcionan estos espectros son las longitudes de onda en los que se puede excitar a la molécula, en este caso ambos están en el intervalo de 275 – 425 nm.

Por otro lado, en los espectros de emisión se puede notar que cada compuesto presenta dos picos de emisión, en el caso del **1** en 390.5 y 410.5 nm, y para el **2** en 384.5 y 403 nm. Esto indica que ambos compuestos emiten en la región del ultravioleta y azul del espectro electromagnético. Dado que el proceso de relajación vibracional ocurre después de la absorción del fotón, el fotón emitido es de menor energía que el absorbido y tiene una longitud de onda más larga. La diferencia entre los máximos en los espectros de absorción y emisión se le conoce como desplazamiento de Stokes⁴². Este valor es de 2481.7 cm^{-1} para el compuesto **1** y 2893.9 cm^{-1} para el compuesto **2**, lo que indica que la pérdida de energía es mínima, especialmente para el **1**.

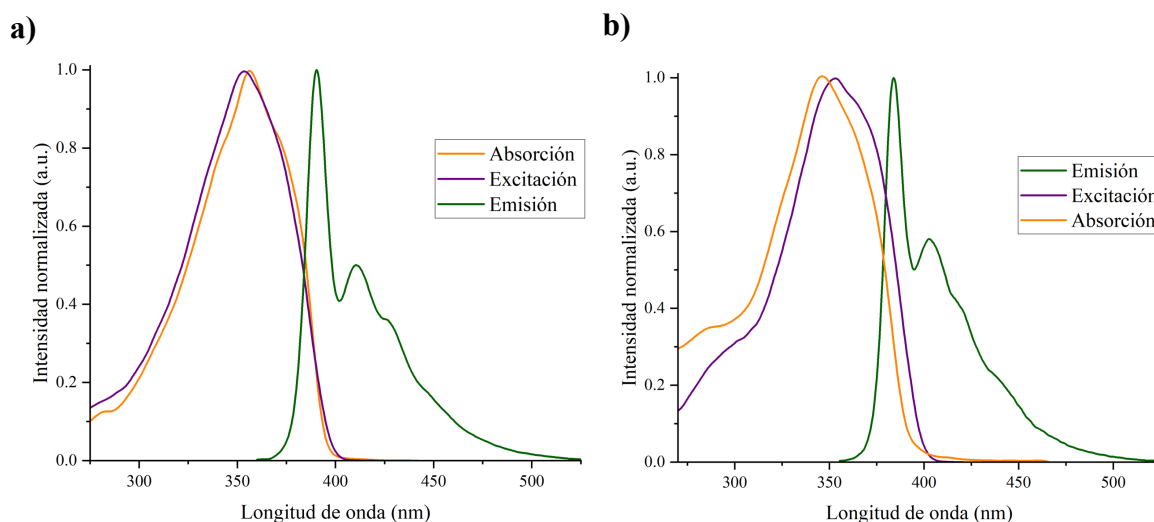


Figura 30. a) Espectro de absorción ($\lambda_{\text{exc}}=356$), emisión y excitación ($\lambda_{\text{em}}=390$) normalizados del compuesto **1** en THF y b) Espectro de absorción ($\lambda_{\text{exc}}=346$), emisión y excitación ($\lambda_{\text{em}}=384$) normalizados del compuesto **2** en THF.

El band gap óptico (E_g) se obtuvo mediante el método λ_{onset} del espectro de absorción. Los valores obtenidos fueron de 3.15 y 3.17 eV para los compuestos **1** y **2** respectivamente, lo que indica que pueden ser utilizados como semiconductores⁹.

A través de los espectros de fluorescencia en THF, se logró determinar el rendimiento cuántico usando como referencia antraceno (Tabla 3). Este parámetro relaciona el número de fotones absorbidos y los fotones emitidos. En el método relativo tenemos dos formas para obtener el valor, mediante un solo punto con la Ecuación 1 y múltiples puntos con la Ecuación 2⁴³.

$$\Phi_{\text{muestra}} = \Phi_{\text{std}} \frac{A_{\text{std}} I_{\text{muestra}}}{A_{\text{muestra}} I_{\text{std}}} \left(\frac{\eta_{\text{THF}}}{\eta_{\text{EtOH}}} \right)^2 \quad \text{Ecuación (1)}$$

Φ_{muestra} =Rendimiento cuántico de la muestra

Φ_{std} =Rendimiento cuántico del estándar

I_{std} =Integral del espectro de fluorescencia

A_{muestra} =Absorbancia de la muestra

A_{std} =Absorbancia del estándar

I_{muestra} =Integral del espectro de fluorescencia

η_{THF} =Índice de refracción del THF

η_{EtOH} =Índice de refracción del EtOH

$$\Phi_{\text{muestra}} = \Phi_{\text{std}} \frac{P_{\text{muestra}}}{P_{\text{std}}} \left(\frac{\eta_{\text{THF}}}{\eta_{\text{EtOH}}} \right)^2 \quad \text{Ecuación (2)}$$

P_{std} = Pendiente del estándar

P_{muestra} =Pendiente de la muestra

Para lograr obtener la pendiente se graficó la absorbancia y la integral del espectro de fluorescencia (Figuras 31 y 32), en este caso se tomaron en cuenta cuatro puntos.

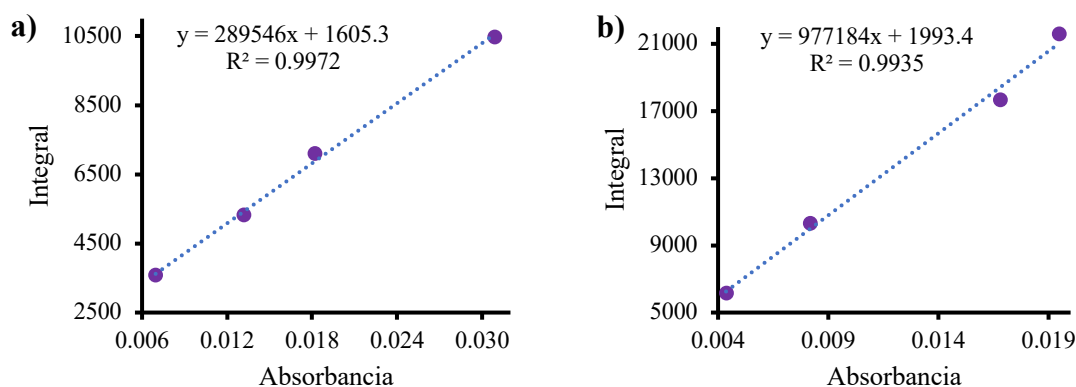


Figura 31. Gráfica de absorbancia contra integral del espectro de fluorescencia para obtener la pendiente a) del antraceno y b) del rotor 1 a $\lambda_{\text{exc}} = 339 \text{ nm}$.

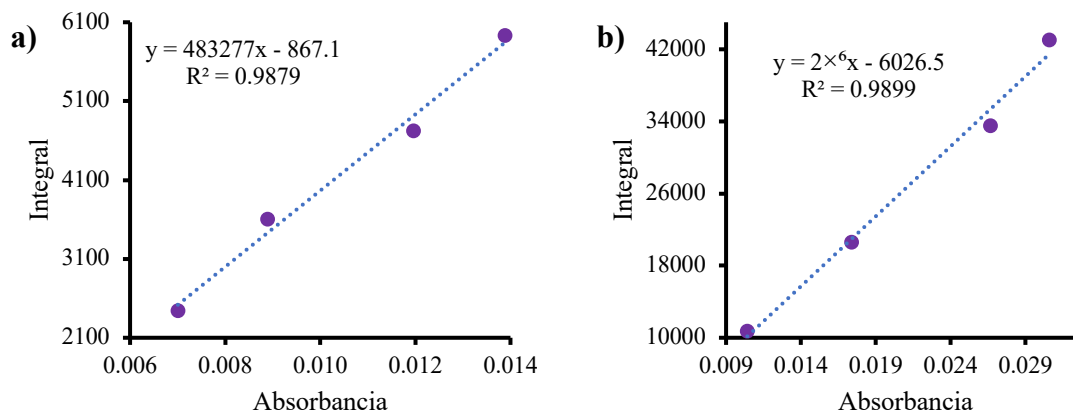


Figura 32. Gráfica de absorbancia contra integral del espectro de fluorescencia para obtener la pendiente a) del antraceno y b) del rotor **2** a $\lambda_{exc} = 346$ nm.

Ambos compuestos presentan altos rendimientos cuánticos. Para el compuesto **1** que se excitó a $\lambda_{exc} = 339$ y 256 nm, en ambos casos presenta un rendimiento cuántico de $\Phi = 0.98$. Por el contrario, para el compuesto **2** solo se excitó a $\lambda_{exc} = 346$ nm y se obtuvo un rendimiento cuántico de $\Phi = 0.93$ (Tabla 3).

Compuesto	UV λ_{max} (nm)	Em λ_{max} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	HHBW _{abs} (nm)	HHBW _{em} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	$E_{g_{opt}}$ (eV) ^a	λ_{exc}	Φ_F
1	356	390.5	2481.7	60.5	14.1	84800	3.15	339	0.98
		410.5						356	
2	346	384.5 403	2893.9	64.5	32.2	83484	3.17	346	0.93

Tabla 3. Propiedades ópticas en solución de los compuestos **1** y **2**.

$${}^a E_g = \frac{hc}{\lambda}, \frac{1240}{\lambda_{onset}}$$

$$[UV] = 1.7 \times 10^{-5}M \text{ y } 1.84 \times 10^{-6}M$$

Al comparar los espectros de emisión y absorción de ambos compuestos, se pudo observar un pequeño desplazamiento batocrómico por parte del compuesto **1** con respecto a **2**. Además, **1** es el compuesto con mayor rendimiento cuántico y el de menor desplazamiento de Stokes (Figura 33).

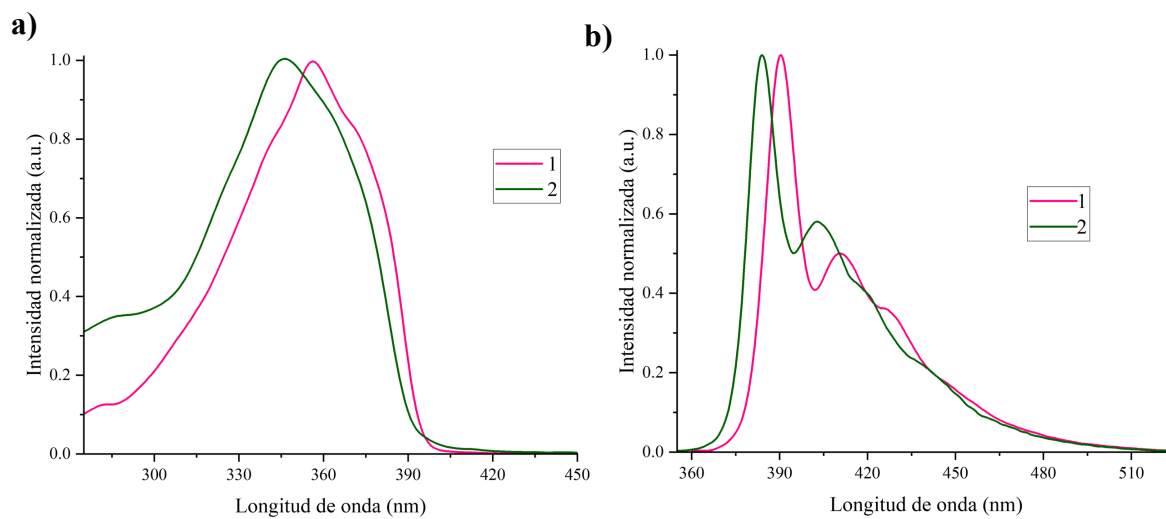


Figura 33. Comparación de los espectros de a) absorción y b) emisión de los compuestos **1** y **2**.

5.6. Estudio de las propiedades ópticas de los compuestos 1,4-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**1**) y 1,4-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (**2**) en película.

Existe una amplia gama de dispositivos semiconductores hechos a base de materiales orgánicos. Por esta razón la excitación electrónica en películas delgadas y cristales de moléculas orgánicas conjugadas desempeñan un papel muy importante para investigar sus propiedades semiconductoras, y por lo tanto su posible aplicación en celdas solares, transistores o diodos emisores de luz⁴⁴. Sin embargo, el desempeño de estos materiales depende de las propiedades de las moléculas individuales y del empaquetamiento en estado sólido. Comparado con soluciones diluidas, la agregación de cromóforos para formar sólidos amorfos o cristalinos cambia significativamente en los espectros de absorción y emisión. Lo que ocurre con mayor frecuencia como resultado de la agregación, es el abatimiento de la emisión. Por otro lado, en raras ocasiones la agregación induce un incremento de la fotoluminiscencia. La orientación relativa de los cromóforos en un cristal determina los cambios de los espectros de absorción y emisión⁴⁵. Cuando los cromóforos de las moléculas se ensamblan en el estado sólido con frecuencia forman dos tipos de agregados, los de tipo J o H dependiendo de la alineación de los momentos dipolares de transición de las moléculas adyacentes. En los agregados H se observa un apilamiento cara – cara, tipo sándwich, de forma alternativa en los agregados J, se observa una disposición cabeza – cola (Figura 34). Los diferentes modos de apilamiento entre las moléculas producen cambios importantes en las energías del estado excitado y las transiciones del estado excitado al fundamental, dando como consecuencia una modificación en las propiedades ópticas, que se puede observar en los espectros de absorción y emisión⁴⁶. Sin embargo, es importante considerar que en algunas ocasiones los espectros de ambos agregados pueden solaparse, haciendo que su identificación sea más difícil⁴⁴.

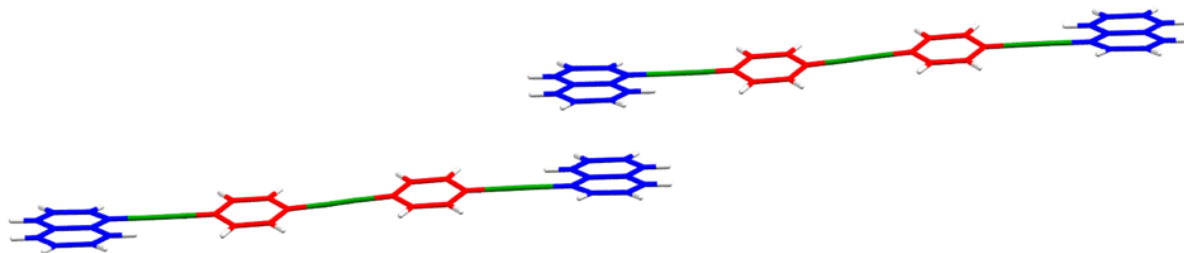


Figura 34. Agregado J del compuesto **1**.

Teniendo esto en consideración, se investigaron los espectros de absorción y emisión en películas sólidas de los compuestos **1** y **2** para obtener el band gap óptico y determinar si la fluorescencia se abate. Para la preparación de las películas de **1** y **2** se hicieron soluciones en THF a concentraciones de 2.3×10^{-4} M y 8.37×10^{-5} M, respectivamente. De estas soluciones se tomó una pequeña cantidad, después se colocaron unas cuantas gotas en un vidrio de cuarzo y se dejó evaporar el disolvente de tal manera que se formará una película. La tabla 4 muestra las longitudes de onda máxima (λ_{\max}) de los espectros de absorción y emisión.

Compuesto	UV λ_{\max} (nm)	Em λ_{\max} (nm)	Δ_{SS} (cm^{-1})	HHBW _{em} (nm)	HHBW _{abs} (nm)	E _{gopt} (eV) ^a
1	366	449.5	5075.46	58.1	88.01	2.93
2	333	468	8662.51	116.4	116.8	3.07

Tabla 4. Propiedades ópticas de los compuestos **1** y **2** en película.

$${}^a E_g = \frac{hc}{\lambda}, \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}}$$

$$[\text{UV}] = 2.3 \times 10^{-4} \text{ M y } 8.37 \times 10^{-5} \text{ M}$$

En la figura 35 se muestran los espectros de absorción, emisión y excitación de los rotores moleculares. Con respecto a la película del compuesto **1** su espectro de absorción muestra que absorbe en el intervalo de 290 a 700 nm con dos máximos en 366 y 401 nm. En cambio, la película de **2** absorbe en el intervalo de 270.5 a 441 nm y solo exhibe un máximo a 333 nm. Es importante mencionar que los espectros de absorción y excitación son muy similares, lo que indica la alta pureza de las muestras, así como la contribución de cada banda del espectro de absorción al espectro de emisión. Los espectros de emisión de cada muestra indican que ambos compuestos emiten entre la región del violeta al verde del espectro electromagnético. Además de que el espectro de emisión del compuesto **1** y **2** presentan su máximo en 449.5 y 458 nm. Los desplazamientos de Stokes (Δ_{SS}) calculados para los compuestos **1** y **2** fueron 5075 y 8663 cm^{-1} respectivamente.

Se obtuvieron valores de band gap óptico de 2.93 y 3.07 eV para los compuestos **1** y **2** respectivamente, lo que nos indica que pueden ser una buena opción para ser empleados como semiconductores, específicamente como diodos emisores de luz orgánicos.

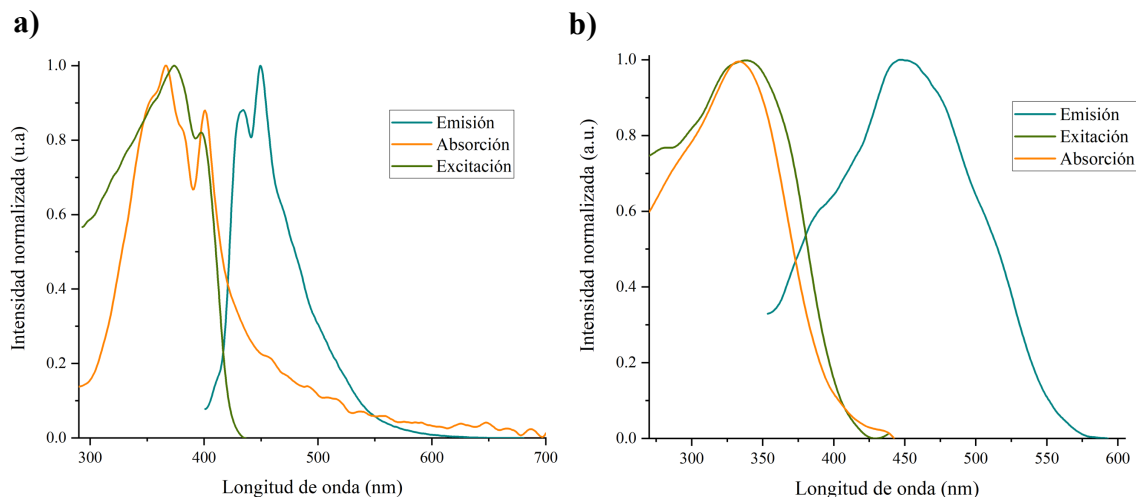


Figura 35. a) Espectro de absorción, emisión y excitación normalizados para el compuesto **1** en película y b) Espectro de absorción, emisión y excitación normalizados para el compuesto **2** en película.

Al comparar los espectros de absorción de ambos compuestos, se observó un desplazamiento batocrómico del compuesto **1** ($\lambda_{\text{max}} = 366$) con respecto al **2** ($\lambda_{\text{max}} = 333$), es decir, se encuentra a longitudes de onda mayores, además de ser el compuesto con el menor desplazamiento de Stokes (Figura 36).

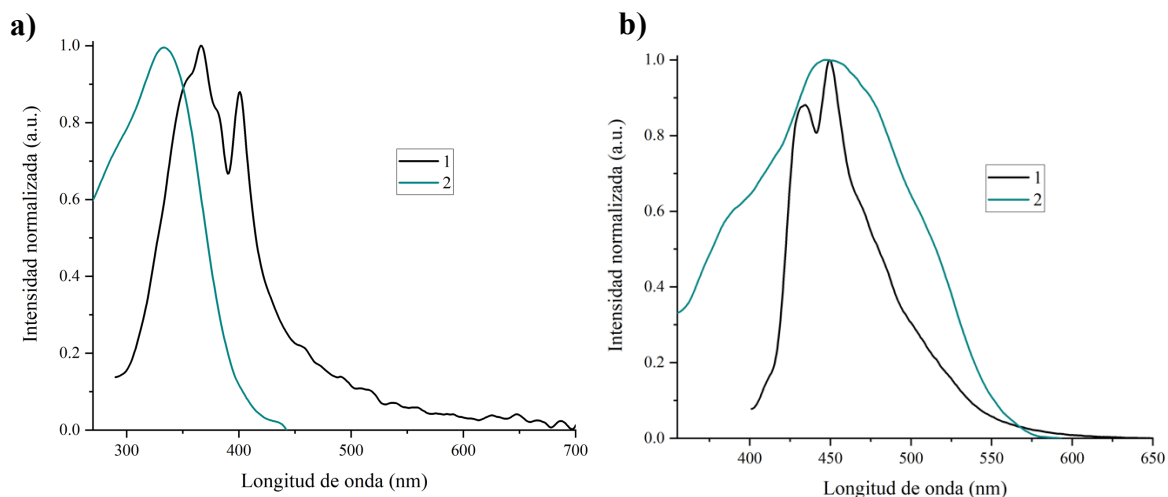


Figura 36. Espectros de a) absorción y b) emisión de los compuestos **1** y **2**.

Por otra parte, en los espectros de emisión se observó un ligero desplazamiento batocrómico por parte del compuesto **2** ($\lambda_{\text{max}} = 468$) con respecto a **1** ($\lambda_{\text{max}} = 449.5$). Es decir, se encuentra a longitudes de onda mayores, de menor energía, además de que el espectro del compuesto **1**

es mucho más estrecho que el del compuesto **2** (Figura 37). Para el compuesto **1** se hizo una comparación con respecto al desplazamiento de los espectros de absorción y emisión en solución y en película (Figura 37a). En los cuales se observó que en todos los espectros hay un desplazamiento batocrómico cuando se pasa de solución a película. En la figura 37b se observa que los espectros de absorción de rotor molecular **2** en película, este presenta un desplazamiento hipsocrómico con respecto a la solución. Es decir, se encuentran hacia longitudes de onda menores con respecto a los espectros en solución (monómero), hacia el ultravioleta en el espectro electromagnético. Por otro lado, el espectro de emisión de la película se encuentra a longitudes de onda mayores, es decir, presenta un desplazamiento batocrómico.

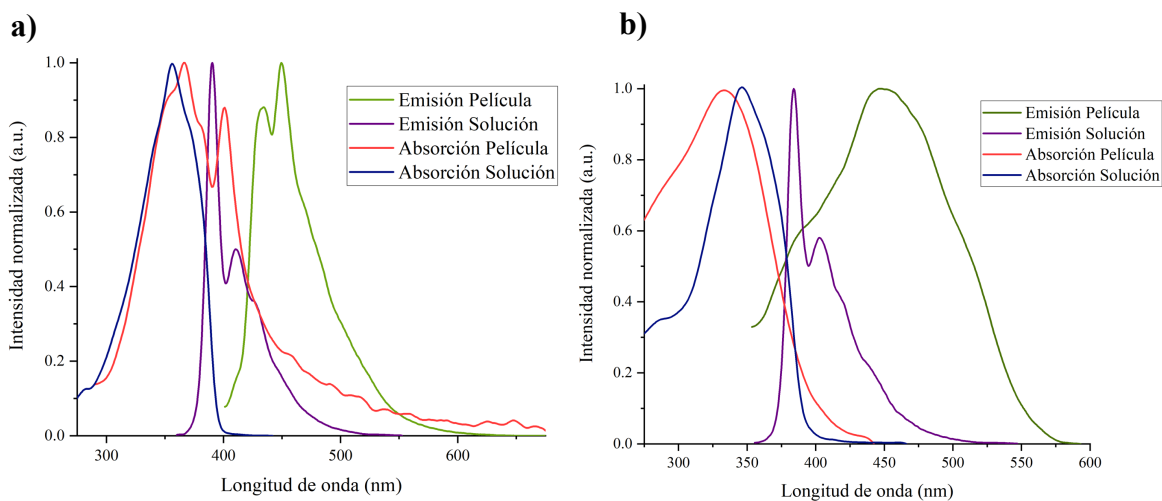


Figura 37. Comparación de los espectros en solución y en película para el a) compuesto **1** y b) compuesto **2**.

En la estructura del cristal libre de disolvente de **1** se observa una interacción cara – cara entre los naftalenos de extremos opuestos de dos rotores moleculares vecinos (Figura 34). Este empaquetamiento es característico de agregados J cuyos espectros de absorción y emisión se desplazan a longitudes de onda más largas y la intensidad del pico 0-0 es mayor al 0-1. En estos agregados el espectro de emisión es muy estrecho similar al de solución. Por otro lado, si se asume que la estructura de la película sólida es la misma a la del cristal libre de disolvente, entonces los espectros de absorción y emisión en película de **1** presentarían las características mencionadas. Como ya se mencionó anteriormente, el espectro de absorción de la película es más ancho y se desplaza ligeramente hacia el rojo comparado al espectro en solución. Por otro lado, el espectro de emisión se desplaza considerablemente hacia longitudes de onda más largas y el ancho es similar al de solución. Adicionalmente, es

importante notar que en ambos espectros el pico 0-0 es menos intenso que el 0-1. Se desplaza a longitudes de onda más largas del espectro de emisión concuerda con agregado J, pero la intensidad relativa de los picos 0-0 y 0-1 está invertida. Es posible que en la película haya regiones con una estructura diferente a la del cristal, por lo que se decidió calentar a 80 °C por 4 h para inducir la reestructuración de la película. La figura 38 muestra que el espectro de absorción de la película después de calentar permanece básicamente sin cambios, pero el espectro de emisión la proporción de las bandas 0-0 y 0-1 se invirtió, tal y como se esperaba. Por lo tanto, es muy alta la probabilidad de que la película sólida sea un agregado J.

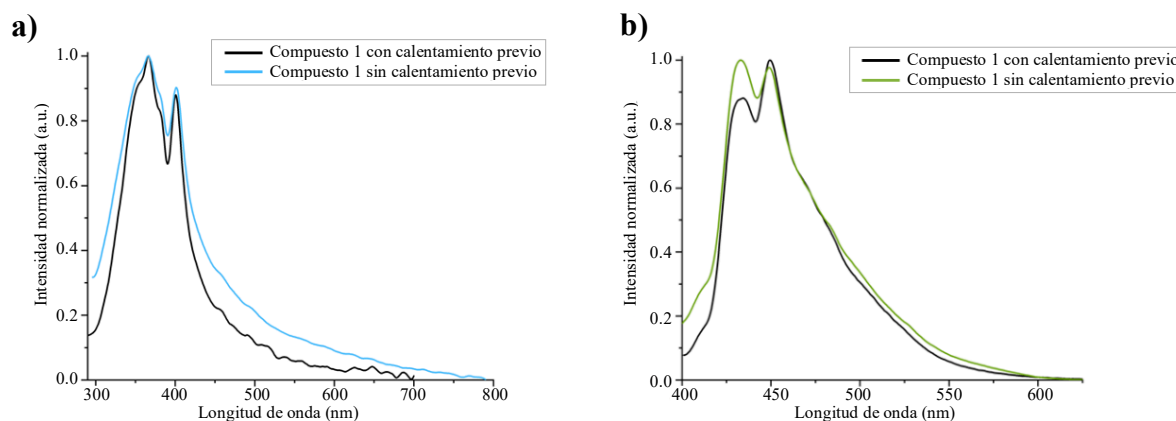


Figura 38. Espectros de a) absorción y b) emisión del compuesto 1 bajo diferentes condiciones.

Compuesto	UV λ_{\max} (nm)	Ex λ_{\max} (nm)	Em λ_{\max} (nm)	Δ_{ss} (cm^{-1})	HHBW _{em} (nm)	HHBW _{abs} (nm)	E _{gopt} (eV) ^a
Compuesto 1 sin calentamiento previo	366	374	449.5	5075.46	58.1	88.01	2.93
Compuesto 1 con calentamiento previo	365.2	365.2	432.8	4275.29	59.72	107	3.03

Tabla 5. Comparación de las propiedades ópticas de los compuestos 1 bajo diferentes condiciones.

5.7. Estudio de las propiedades termogravimétricas del compuesto 1,4-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**1**).

Una vez establecida la estructura del rotor molecular **1**, se llevó a cabo análisis térmicos para investigar la estabilidad térmica del solvato mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry) y análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés Thermogravimetric Analysis). El DSC mide la cantidad de calor absorbido o liberado por una muestra sujeta a una temperatura controlada. Para lograr una interpretación adecuada se debe analizar el cambio en el flujo de calor que presenta la muestra conforme se va calentando o enfriando. Por otro lado, TGA mide la variación en la masa de la muestra con respecto a la temperatura^{47,48}.

En los estudios del solvato, para el DSC se utilizó un crisol de aluminio donde se colocó la muestra con un peso de 0.78 mg y se le hizo un orificio en la tapa antes de comenzar el experimento. La temperatura se fue incrementando 10 °C por minuto de forma constante, en un intervalo de temperatura de -10 °C a 260 °C. En el termograma obtenido se observaron dos transiciones con picos hacia abajo en 97.3 °C y 241.2 °C (Figura 39), lo que indica que la muestra absorbe calor. Por lo tanto, son dos procesos endotérmicos correspondientes a la pérdida de tolueno y la fusión del cristal libre de disolvente. El primer pico se puede atribuir a la transición de fase de monocristal a monocristal, que se produce cuando se pierde el disolvente, ya que la temperatura es cercana al punto de ebullición del tolueno⁴⁷.

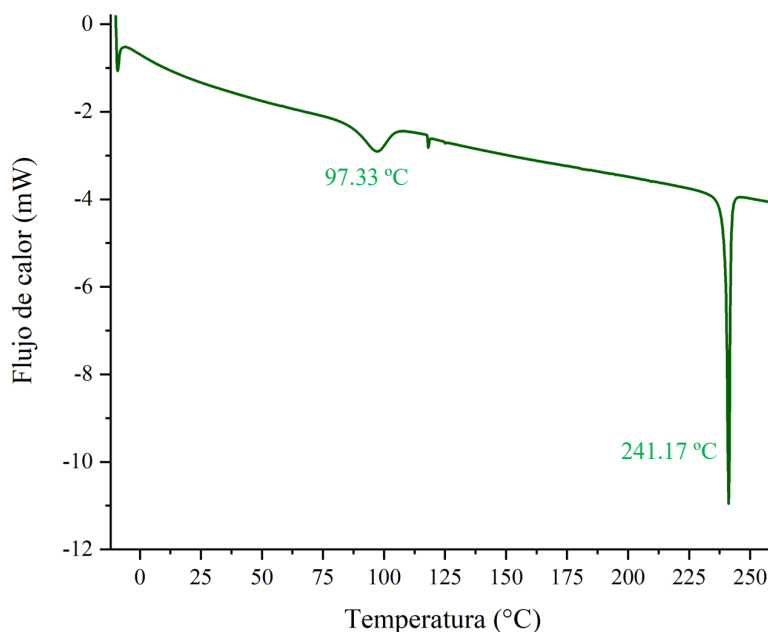


Figura 39. Termograma del solvato de **1**.

Flujo de calor	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Máximo del pico (mW)	Cp a la Temperatura inicial (J/g °C)	Entalpía (J/mol)
Endotérmico	88.1	104	-2.91	-156860	146.25×10^3
Endotérmico	239.3	242.5	-10.95	-1793209.92	261.84×10^3

Tabla 6. Datos obtenidos en el análisis térmico del DSC.

Por otro lado, en el análisis termogravimétrico se utilizaron 5.48 mg de la muestra en un crisol de silicio bajo un flujo de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, en un intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C. En la gráfica del TGA se observaron dos eventos térmicos (Figura 40), es decir, la pérdida de masa se llevó a cabo en dos etapas. Comenzando en un intervalo de 71.4 – 141.2 °C correspondiente a la pérdida de tolueno. Es importante notar que en este intervalo se observan ligeras irregularidades en la pérdida de masa, lo cual posiblemente se debe al arrastre de tolueno por parte de la corriente de nitrógeno. Por otro lado, en la segunda fase corresponde a la descomposición de la muestra después de la fusión. En esta segunda fase, el porcentaje de pérdida de masa es de mayor, debido a la carbonización de la muestra.

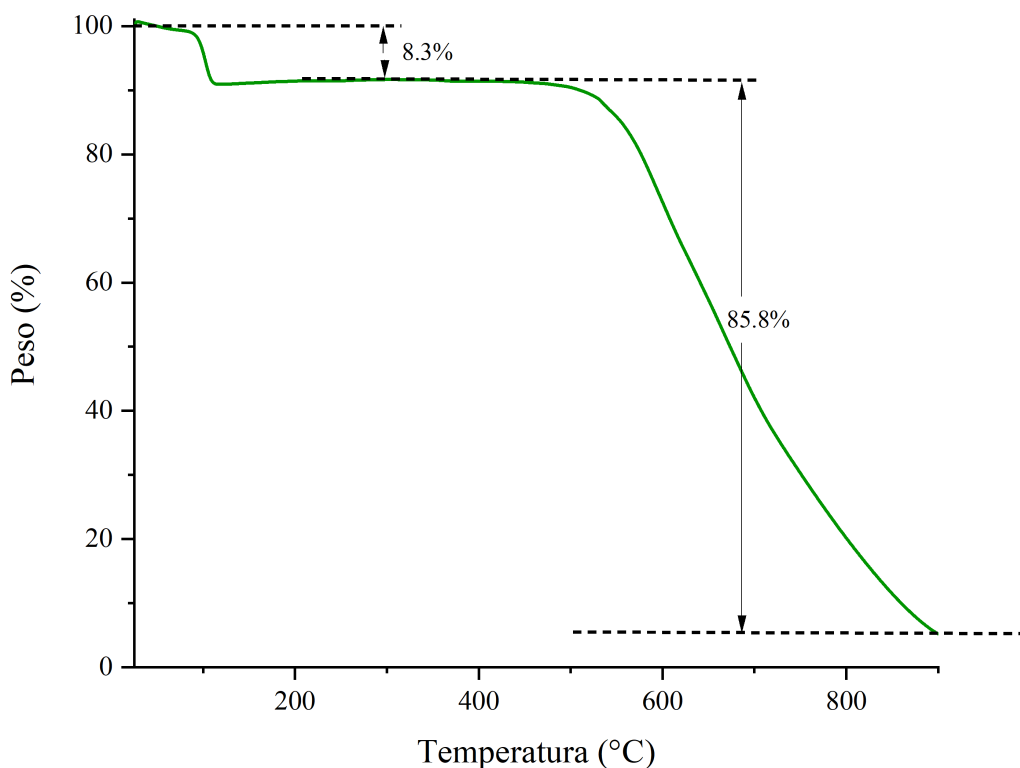


Figura 40. TGA del solvato de 1.

Una herramienta que ayuda a la interpretación del TGA es su primera derivada, también conocido como DTG por su nombre en inglés “Differential Thermogravimetry” donde los picos indican la temperatura a la que se produce la velocidad máxima de pérdida de peso (punto de inflexión), además de que el área bajo la curva es proporcional a la pérdida total de peso de la muestra. Por otro lado, el número de picos representa el número de eventos en el experimento y las temperaturas de inicio y fin de un pico representan las temperaturas de inicio y fin del evento térmico⁴⁹. En este caso en el DTG que se obtuvo mediante la primera derivada del TGA (Figura 50), se logró observar dos puntos de inflexión, el primero se encuentra en 0.53 mg/s para la pérdida de tolueno y el otro en 0.33 mg/s para la fusión del cristal.

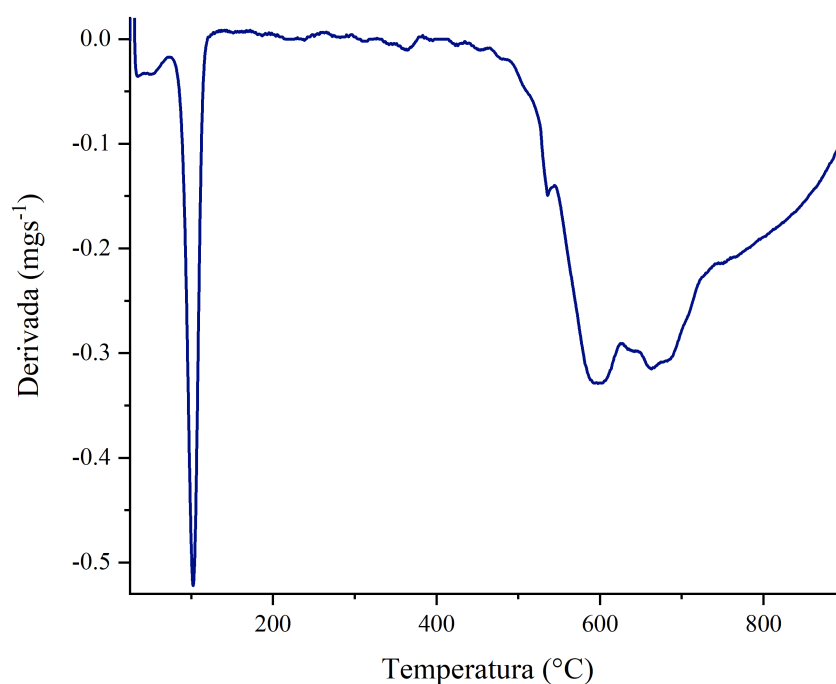


Figura 50. DTG del solvato de 1.

Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	TGA	DTG		
		Pérdida de masa (%)	Mínimos (mg*s ⁻¹)	Temperatura en mínimo del pico (°C)	Área bajo la curva
71.4	141.2	8.3	-0.53	102.17	-8.3
141.2	899.8	85.8	-0.33	598.33	-85.8

Tabla 7. Datos obtenidos en el DSC y DTG.

6. Conclusiones

1. Mediante la ruta de síntesis planteada se lograron obtener los rotores moleculares **1** y **2** con buenos rendimientos superiores al 74%, lo que comprueba la viabilidad de las reacciones; además, se lograron las caracterizaciones que confirman sus estructuras.
2. La difracción de rayos X probó la presencia de interacciones como puentes de halógeno para el compuesto **6**, asimismo como interacciones tipo $\pi \cdots \pi$ y $C-H \cdots \pi$ para los compuestos **1** y **6**, que son las que dirigen el empaquetamiento en la celda unitaria; además de que el compuesto **1** mostró la formación de un solvato con tolueno con interacciones $\pi \cdots \pi$ y $C-H \cdots \pi$ en la celda unitaria.
3. A través de las propiedades fotoquímicas de los rotores moleculares **1** y **2**, se observó que absorben en la región del ultravioleta. Adicionalmente, se observó que la emisión ocurre en la región del ultravioleta.
4. como lo son sus altos rendimientos cuánticos en fluorescencia, de $\Phi_F = 0.98$ y $\Phi_F = 0.93$, respectivamente, lo que indica que se pueden usar como sensores.
5. En solución y en película se observaron valores de band gap óptico entre 2.93 y 3.17 eV, lo que indica que pueden ser usados como semiconductores orgánicos que pueden ser empleados en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz.
6. El espectro de emisión en estado sólido del compuesto **2** se desplaza a longitudes de onda mayores en comparación con el espectro en solución, posiblemente debido a interacciones $\pi \cdots \pi$ de tipo sándwich que pudiese presentar entre los estatores del rotor molecular en el cristal.
7. Los espectros de emisión en estado sólido del compuesto **1** en diferentes condiciones se encuentran desplazados a longitudes de onda mayores comparado con el espectro en solución, se puede observar que presentan dos máximos diferentes, donde el máximo del espectro cambia con respecto a la condición a la que se haya sometido la muestra, esto posiblemente a las interacciones $\pi \cdots \pi$ del tipo cabeza – cola, generando un pequeño desplazamiento en el máximo del espectro, además de que ambos están traslapados.

8. Mediante el TGA y DTG fue posible identificar dos eventos térmicos, que corresponden a la pérdida del tolueno en el solvato en el rango de 71.4 – 141.2 °C y la descomposición de la muestra desde 141.2 hasta 899.8 °C.
9. Se confirmó la presencia del solvato y una posible transición de fase de monocristal a monocristal mediante el DSC, debido a que se observaron dos transiciones térmicas, una que involucra la pérdida de disolvente entre 88.1 – 104 °C y el punto de fusión de la muestra en el rango de 239.3 – 242.5 °C.

7. Sección experimental

Los disolventes utilizados fueron previamente destilados, los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales y fueron usados sin ninguna purificación previa. Las reacciones se llevaron a cabo en matraces limpios y previamente secos, en donde se llegue a indicar las reacciones se hicieron o llevaron a cabo bajo atmósfera de N₂ gas. La temperatura que se maneja es entre 19 – 25 °C, es decir, temperatura ambiente; sin embargo, donde se señale las reacciones fueron irradiadas en microondas utilizando temperaturas entre 80 y 100 °C. El seguimiento de cada reacción se llevó a cabo mediante placas cromatográficas y su respectiva fase móvil, las placas están recubiertas con sílica gel, que además poseen un indicador fluorescente F254 que facilita su análisis para ser observadas con una lámpara UV a onda corta y onda larga de aproximadamente 254 y 365 nm, respectivamente, con esta luz es posible observar diferencias del R_f, puesto que cada compuesto tiene un valor constante bajo las mismas condiciones, es posible determinar si la reacción se llevó a cabo, además de verificar la pureza del producto de reacción.

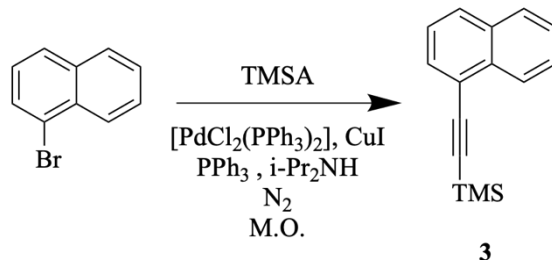
La purificación en columna se llevó a cabo con sílica gel grado técnico, con tamaño de poro de 60 Å (malla 230 – 400) con ayuda del disolvente apropiado en cada procedimiento. El intervalo de fusión se determinó en un equipo Büchi Melting Point B-540 y se reporta en °C. Para los espectros de resonancia magnética nuclear, se utilizó un equipo de la marca Bruker, los espectros de ¹H y ¹³C se obtuvieron a 400 y 101 MHz, respectivamente. En algunos compuestos fue necesario obtener espectros en dos dimensiones como el COSY, HMBC y HSQC para llevar a cabo la asignación completa de señales. Los desplazamientos se reportan en ppm respecto al TMS (δ 0.0 ppm), se usaron las señales residuales del disolvente deuterado como referencia (CDCl₃ δ 7.26, 77.16). Las multiplicidades se reportan como singuletes (s), dobletes (d), doble de dobles (dd), doble de dobles de dobles (ddd), tripletes (t), doble de triples (dt), triple de dobles (td), doble de dobles de triples (ddt) y multipletes (m).

Los espectros de infrarrojo se adquirieron mediante un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer acoplado a un accesorio ATR (Attenuated Total Reflectance) o mediante pastillas de KBr, el rango de trabajo fue de $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ para todos los espectros. La espectroscopia Raman se hizo con el mismo equipo Perkin Elmer, con un rango de análisis de $90 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ indicando la potencia del láser para cada muestra.

Para el compuesto **6** y el rotor molecular **1** la difracción de rayos X de monocristal se llevó a cabo en un difractómetro Gemini (Agilent) con detector de área (Atlas) y radiación de molibdeno, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La colección e integración de datos se llevó a cabo con el software CrysAlisPro. La solución y refinamiento de la estructura se efectuaron en el programa Olex 2 v1.2. Por otro lado, la difracción de rayos X de monocristal del solvato del rotor molecular **1** se llevó a cabo en un difractómetro D8 Venture (Bruker) con detector de área (Atlas) y radiación de molibdeno, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La colección e integración de datos se llevó a cabo con el software CrysAlisPro. La solución y refinamiento de la estructura se efectuaron en el programa Shelxl-2018/3.

El THF utilizado para obtener los estudios ópticos se secó mediante destilación utilizando sodio metálico y benzofenona como indicador, se recolectó con jeringa y cánulas secas, bajo atmósfera de nitrógeno hacia un envase seco. Los espectros UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer XLS, los de emisión en fluorímetro Perkin Elmer LS55 con absorbancia menor a 0.05 y las muestras se analizaron en celdas de cuarzo de 1 cm de ancho.

El DSC y TGA se llevaron a cabo en un calorímetro Mettler-Toledo DSC 822^e y en un analizador termogravimétrico Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^e.

7.1. Síntesis del 1-trimetilsililetinilnaftaleno (**3**)

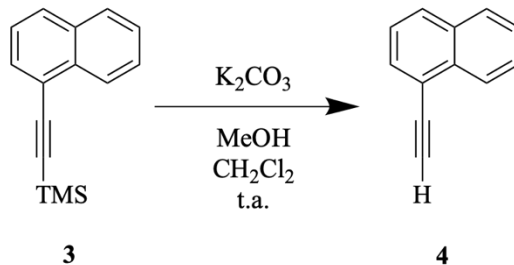
En un tubo para microondas se colocaron 310 mg de 1-bromonaftaleno (1.5 mmol, 1.0 eq), 84 mg de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ (0.12 mmol, 0.08 eq), 45 mg de CuI (0.24 mmol, 0.16 eq), 78 mg de trifenilfosfina (0.3 mmol, 0.2 eq) y 3.0 mL de diisopropilamina, se desgasificó la mezcla de reacción con nitrógeno (N_2) durante cuatro minutos, posteriormente se añadieron 192 mg de trimetilsililacetileno (1.95 mmol, 1.3 eq), la mezcla resultante se irradió en microondas por una hora a 80 W y 100 °C. El producto de reacción se diluyó con DCM y los componentes volátiles se removieron en el rotavapor. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria sílica (sílica, 5% DCM – Hexano) para lograr obtener el producto de reacción como un líquido viscoso con una coloración amarilla (330.51 mg, 99%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.42 (dd, $J = 8.3, 0.5$ Hz, 1H), 7.88 (t, $J = 8, 1$ Hz, 2H), 7.77 (dd, $J = 7.1, 1.1$ Hz, 1H), 7.64 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.4$ Hz, 1H), 7.56 (ddd, $J = 8.1, 6.7, 1.4$ Hz, 1H), 7.45 (dd, $J = 8.1, 7.1$ Hz, 1H), 0.41 (s, 9H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 133.5, 133.1, 131.5, 129.0, 128.0, 127.0, 126.7, 126.3, 125.5, 121.0, 106.0, 99.0, 0.0.

IR ν_{max} (ATR en DCM, cm^{-1}) 3059 (arC-H_{st}), 2959 (C-H_{st}), 2148 ($\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$), 1249 (arC-H_{ip}), 835 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

7.2. Síntesis del 1-etinilnaftaleno (4)

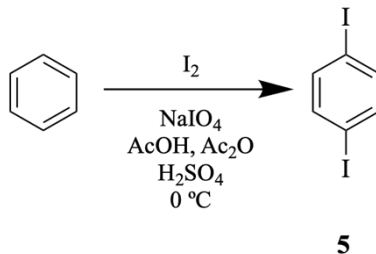


En un matraz balón se colocaron 219.7 mg de 1-trimetilsililetinilnaftaleno, se agregaron 5 mL de diclorometano y 5 mL de metanol, a esta mezcla se le adicionó 193.82 mg de carbonato de potasio (1.4 mmol, 1.5 eq), se colocó en agitación constante a temperatura ambiente durante una hora. El crudo de reacción se diluyó con 40 mL de agua, se transfirió a un embudo de separación y se lavó con diclorometano (4 × 30 mL), se juntaron las fases orgánicas, se secaron con Na₂SO₄, se filtró por gravedad y se concentró a sequedad en el rotavapor para obtener el producto de reacción como un líquido amarillento (144.34 mg, 97%).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8.42 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.80 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.63 (ddt, J = 8.3, 6.8, 1.5 Hz, 1H), 7.57 (td, J = 7.4, 6.8, 1.2 Hz, 1H), 7.47 (dd, J = 8.3, 7.4 Hz, 1H), 3.55 (s, 1H).

RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 133.5, 133.1, 131.5, 129.5, 128.3, 127.0, 126.5, 126.0, 125.0, 119.5, 82.0, 81.5.

IR ν_{max} (ATR en DCM, cm⁻¹) 3292 (≡C-H_{st}), 3057(arC-H_{st}), 2329 (C≡C_{st}), 770 (arC-H_{oop}).

7.3. Síntesis del 1,4-diyodobenceno (**5**)

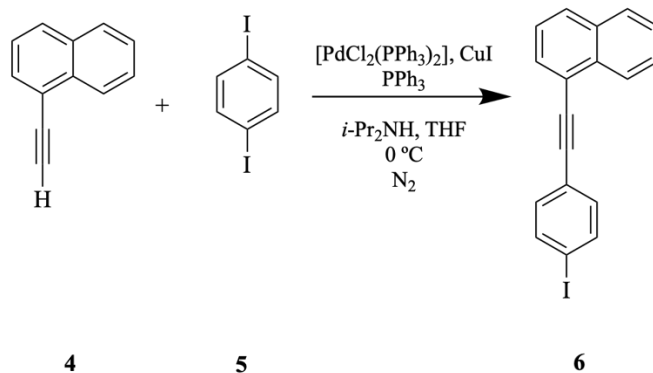
En un matraz de fondo redondo se colocaron 15 mL de ácido acético, 10 mL de anhídrido acético, posteriormente se agregaron 1.2 g de NaIO₄ (5.61 mmol, 0.5 eq) y 3.2 g de yodo (12.6 mmol, 1.1 eq), se colocó inmediatamente en un baño de hielo con agitación constante y se desgasificó con N₂, se adicionó lentamente 2.5 mL de ácido sulfúrico (46.58 mmol, 4.2 eq), consecutivamente se agregó gota a gota 1 mL de benceno (11.14 mmol, 1 eq). La mezcla de reacción se retiró del baño de hielo y se dejó en agitación toda la noche a temperatura ambiente, el crudo de reacción se vertió en 100 mL de una solución saturada de Na₂SO₄, el precipitado formado se filtró y se recristalizó en etanol, para obtener un sólido blanco nacarado con intervalo de fusión de 126.8 – 128.9 °C (2.53 g, 68%).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.42 (s, 4H).

RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 139.3, 93.4.

IR v_{max} (ATR en DCM, cm⁻¹) 1463 (arC-C), 1068 (arC-H_{ip}), 994 y 799 (arC-H_{oop}).

7.4. Síntesis del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (6)



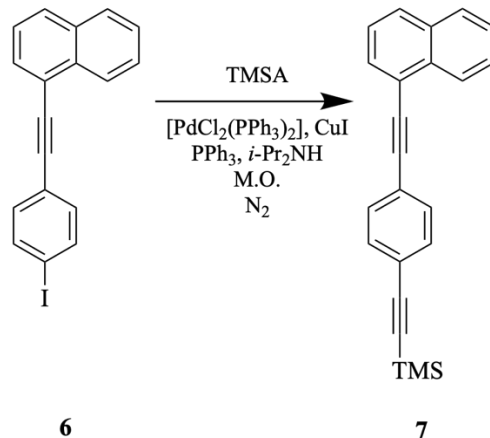
En un matraz balón de fondo redondo se colocó 78 mg del 1-etinilnaftaleno (0.51 mmol, 1.0 eq), 338 mg (1.02 mmol, 2.0 eq) de 1,4-diyodobenceno, 26 mg (102 μmol , 0.2 eq) de trifenilfosfina, 12 mL de tetrahidrofurano (THF) y 6 mL de diisopropilamina, la mezcla de reacción se colocó en un baño de hielo y se desgasificó durante cuatro minutos con nitrógeno, posteriormente, se agregaron 29 mg (41 μmol , 0.08 eq) de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$, se volvió a desgasificar durante unos minutos, se agregaron 16 mg (82 μmol , 0.16 eq) de CuI se continuó desgasificando por cuatro minutos y se dejó con atmósfera de nitrógeno con agitación constante en el baño de hielo por una hora. Los componentes volátiles se removieron en el rotavapor. El residuo se purificó mediante columna cromatográfica utilizando como fase estacionaria sílica (sílica, 5% CH_2Cl_2 – Hexano) para obtener un sólido amarillo. Se cristalizó en etanol para obtener un cristal translúcido con intervalo de fusión de 99.8 – 101.0 $^\circ\text{C}$ (99.9 mg, 55%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.43 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.81 – 7.74 (m, 3H), 7.63 (ddd, $J = 8.3, 6.9, 1.4$ Hz, 1H), 7.57 (dd, $J = 8.1, 6.9, 1.2$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J = 8.1, 6.9$ Hz, 1H), 7.40 (dt, $J = 8.4, 1.7$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 137.6, 133.2, 133.2, 133.2, 130.6, 129.1, 128.4, 126.9, 126.5, 126.1, 125.3, 123.0, 120.5, 94.2, 93.4, 89.0.

IR ν_{max} (ATR en DCM, cm^{-1}) 3057 ($_{\text{ar}}\text{C-H}_{\text{st}}$), 2214 ($\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$), 1484 ($_{\text{ar}}\text{C-C}$), 1004 ($_{\text{ar}}\text{C-H}_{\text{ip}}$), 772 ($_{\text{ar}}\text{C-H}_{\text{oop}}$).

7.5. Síntesis del trimetil {[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etinil} silano (7)

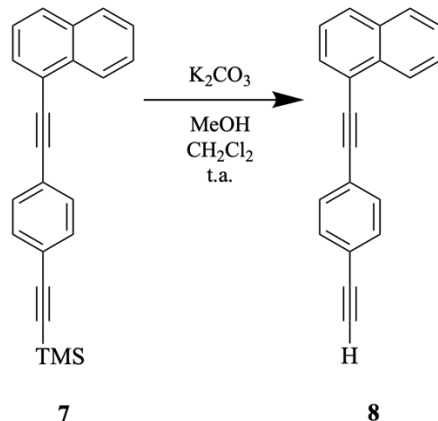


En un tubo para microondas se colocó 119 mg (336 μmol , 1.0 eq) de 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno, 10 mg (27 μmol , 0.08 eq) de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$, 10 mg (54 μmol , 0.16 eq) de CuI , 18 mg (67 μmol , 0.2eq) de Ph_3P y 3.0 mL de diisopropilamina, la mezcla de reacción se desgasificó durante cinco minutos, se agregaron 49 mg (0.504 mmol, 1.5 eq) de TMSA y la mezcla de reacción se irradió en microondas a 80 W, 90 °C durante 30 min. El producto de reacción se diluyó con diclorometano y los componentes volátiles se removieron en el rotavapor. El residuo se purificó mediante columna cromatográfica utilizando como fase estacionaria sílica (sílica, 6% CH_2Cl_2 – Hexano) para obtener el producto de reacción como un líquido viscoso de una coloración amarillenta que posteriormente se solidificó y se obtuvo un intervalo de fusión de 66.3 – 69.8 °C (88.2 mg, 74%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.89 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.69 – 7.46 (m, 7H), 0.32 (s, 9H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 133.3, 132.0, 131.5, 130.5, 129.0, 128.4, 126.9, 126.5, 126.2, 125.3, 123.5, 123.0, 120.7, 104.8, 96.3, 94.0, 89.6, 0.0.

IR ν_{max} (ATR, cm^{-1}) 3059 (arC-H_{st}), 2959 (C-H_{st}), 2156 ($\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$), 1249 (arC-H_{ip}), 836 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

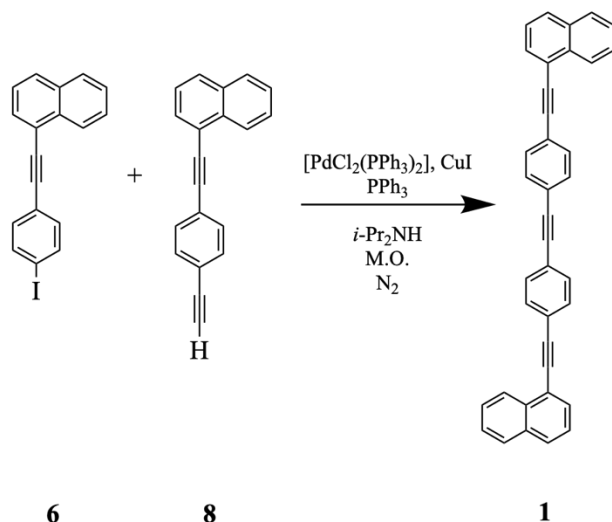
7.6. Síntesis del 1-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (**8**)

En un matraz balón se colocaron 84.8 mg (0.26 mmol, 1.0 eq) de trimetil{[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etinil}silano, 53.8 mg (0.39 mmol, 1.5 eq) de carbonato de potasio, 8 mL de metanol y 8 mL de diclorometano, la mezcla de reacción se colocó en agitación constante durante una hora a temperatura ambiente. El crudo de reacción se diluyó con 60 mL de diclorometano y se hicieron tres extracciones con 30 mL de salmuera. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se removieron los componentes volátiles en el rotavapor para obtener el producto de reacción como un sólido amarillo, con intervalo de fusión de 93.2 – 95.3 °C (46.1 mg, 70%)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.47 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.68 – 7.62 (m, 3H), 7.61 – 7.54 (m, 3H), 7.51 (dd, $J = 8.2, 7.3$ Hz, 1H), 3.26 (s, 1H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 133.2, 132.2, 131.6, 130.6, 129.1, 128.4, 130.0, 126.5, 126.1, 125.3, 123.9, 122.0, 120.6, 93.8, 89.7, 83.4, 79.1.

IR ν_{max} (ATR, cm^{-1}) 3292 ($\equiv\text{C-H}_{\text{st}}$), 3058 y 2922 (arC-H_{st}), 1505 (arC-C), 773 ($\text{arC-H}_{\text{oop}}$).

7.7. Síntesis del 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**1**)

En un tubo para microondas se colocaron 48 mg (190 μmol , 1.0 eq) de 1-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno, 11 mg (15 μmol , 0.08 eq) de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$, 6 mg (30 μmol , 0.16 eq) de CuI, 10 mg (38 μmol , 0.2 eq) de trifenilfosfina y 3.0 mL de diisopropilamina, la mezcla de reacción se desgasificó por cinco minutos, se agregaron 67 mg (190 μmol , 1.0 eq) de 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno se volvió a desgasificar y la mezcla de reacción se irradió en microondas a 80 W, 90 °C durante una hora. El crudo de reacción se diluyó con diclorometano y los componentes volátiles se removieron con el rotavapor, se llevaron a cabo tres lavados con 30 mL de agua y tres lavados con 30 mL de hexano. El residuo se recrystalizó con tolueno para obtener el rotor molecular como un sólido con una coloración beige, con un intervalo de fusión de 244.0 – 244.8 °C, además, se observó que formaba un solvato con el tolueno, donde se observó que en el intervalo de temperatura en el que se va perdiendo el disolvente es de 46.7 – 89.0 °C (74.68 mg, 82%).

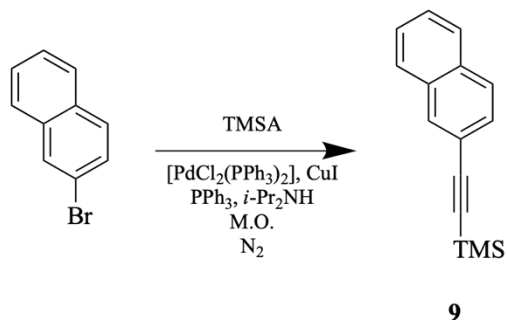
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.46 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.90 (t, $J = 7.3, 7.1$ Hz, 2H), 7.80 (dd, $J = 7.3, 0.7$ Hz, 1H), 7.69 – 7.63 (m, 3H), 7.63 – 7.55 (m, 3H), 7.50 (dd, $J = 8.1, 7.3$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 133.2, 131.7, 130.6, 129.0, 128.4, 126.9, 126.5, 126.1, 125.3, 123.5, 122.9, 120.7, 94.0, 91.1, 89.6.

IR ν_{max} (ATR, cm^{-1}) 2918 (arC-H_{st}), 1513 (arC-C), 772 ($\text{arC-H}_{\text{oop}}$).

Raman ν_{max} (180 mW, cm^{-1}) 2204 ($\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$), 1592 (arC-C), 1132 (arC-H_{ip}).

7.8. Síntesis del 2-trimetilsililetinilnaftaleno (9)

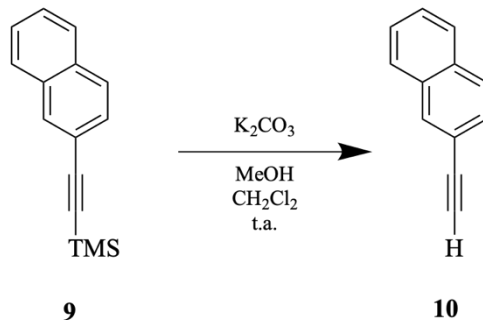


En un tubo para microondas se colocaron 310 mg de 2-bromonaftaleno (1.5 mmol, 1.0 eq), 84 mg de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ (0.12 mmol, 0.08eq), 45 mg de CuI (0.24 mmol, 0.16 eq), 78 mg de trifenilfosfina (0.3 mmol, 0.2 eq) y 3.0 mL de diisopropilamina, se desgasificó la mezcla de reacción con nitrógeno (N_2) durante cuatro minutos, posteriormente se añadieron 192 mg de trimetilsililacetileno (1.95 mmol, 1.3 eq), la mezcla resultante se irradió en microondas por una hora a 80 W y 100 °C. El producto de reacción se diluyó con diclorometano y los componentes volátiles se removieron en el rotavapor. El residuo se purificó mediante columna cromatográfica utilizando como fase estacionaria sílica (sílica, 5% DCM – Hexano) para lograr obtener el producto de reacción como un sólido blanquecino con intervalo de fusión 40.9 – 43.8 °C (665 mg, 97%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.04 (s, 1H), 7.85 – 7.79 (m, 3H), 7.67 – 7.62 (m, 3H), 0.32 (s, 9H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 132.9, 132.9, 132.0, 128.6, 127.9, 127.8, 127.8, 126.8, 126.5, 120.2, 105.4, 94.5, 0.0.

IR ν_{max} (ATR, cm^{-1}) 3060 (arC-H_{st}), 2959 (C-H_{st}), 2152 ($\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$), 1250 (arC-H_{ip}), 842 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

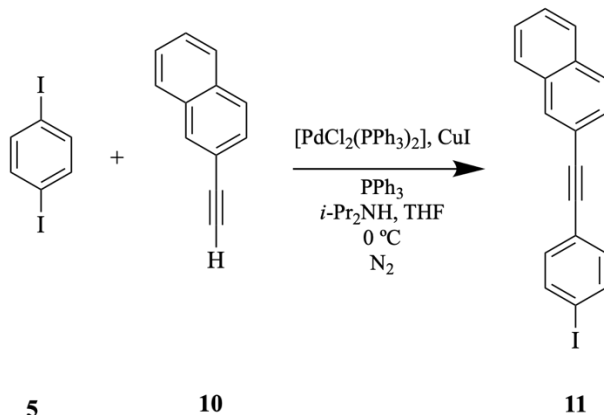
7.9. Síntesis del 2-etinilnaftaleno (**10**)

En un matraz balón se colocaron 665 mg de 2-trimetilsilietinilnaftaleno (2.97 mmol, 1.0 eq), se agregaron 10 mL de diclorometano y 10 mL de metanol, a esta mezcla se le adicionó 616.7 mg de carbonato de potasio (4.46 mmol, 1.5 eq), la mezcla de reacción se colocó en agitación constante a temperatura ambiente durante dos horas. El crudo de reacción se diluyó con 70 mL de diclorometano, se transfirió a un embudo de separación y se lavó con agua (4×30 mL), la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 , se filtró a gravedad y el líquido se concentró a sequedad en el rotavapor para obtener el producto de reacción como un sólido blanco con un intervalo de fusión de 39.9 – 41.2 °C (427.1 mg, 95%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.06 (s, 1H), 7.88 – 7.75 (m, 3H), 7.63 – 7.59 (m, 3H), 3.18 (s, 1H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 133.1, 132.9, 132.3, 128.6, 128.1, 127.8, 127.8, 126.9, 126.6, 119.4, 84.0, 77.4.

IR ν_{max} (ATR, cm^{-1}) 3293 ($\equiv\text{C-H}_{\text{st}}$), 3059 y 2927 ($_{\text{ar}}\text{C-H}_{\text{st}}$), 2104 ($\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$).

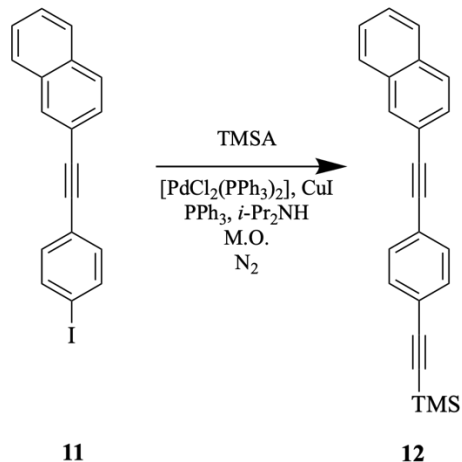
7.10. Síntesis del 2-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**11**)

En un matraz balón de fondo redondo se colocó 207 mg del 2-etinilnaftaleno (1.36 mmol, 1.0 eq), 897.3 mg (2.72 mmol, 2.0 eq) de 1,4-diyodobenceno, 71.34 mg (0.272 mmol, 0.2 eq) de trifenilfosfina, 40 mL de tetrahidrofurano (THF), 16 mL de diisopropilamina, la mezcla de reacción se colocó en un baño de hielo y se desgasificó durante cuatro minutos con nitrógeno, posteriormente se agregaron 76.37 mg (0.1088 mmol, 0.08 eq) de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$, se volvió a desgasificar, se adicionaron 41.45 mg (0.2176 mmol, 0.16 eq) de CuI se desgasificó y se dejó bajo atmósfera de nitrógeno con agitación constante en baño de hielo por 30 minutos. Los componentes volátiles se removieron en el rotavapor y el residuo se purificó mediante columna cromatográfica utilizando como fase estacionaria sílica (sílica, 3% CH_2Cl_2 – Hexano) para obtener un sólido blanco nacarado con intervalo de fusión de 167.5 – 171 °C (166.2 mg, 69%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.08 (s, 1H), 7.89 – 7.81 (m, 3H), 7.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.60 (dd, $J = 8.5, 1.0$ Hz, 1H), 7.56 – 7.50 (m, 2H), 7.33 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 137.6, 133.2, 133.0, 132.9, 131.6, 128.3, 128.1, 127.8, 127.8, 126.8, 126.6, 122.9, 120.2, 94.2, 91.2, 88.8.

IR ν_{max} (ATR, cm^{-1}) 3048 y 2918 (arC-H_{st}), 2157 ($\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$), 822 ($\text{arC-H}_{\text{oop}}$).

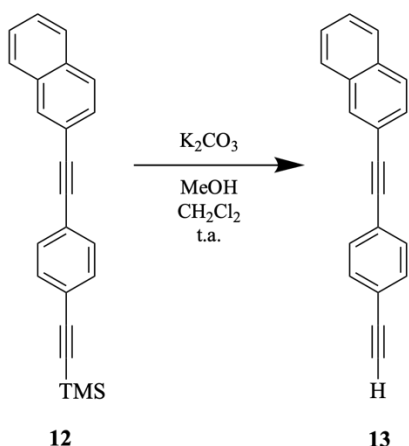
7.11. Síntesis del trimetil {[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etinil} silano (**12**)

En un tubo para microondas se colocó 119 mg (336 μmol , 1.0 eq) de 2-[4-yodofenil]etinil]naftaleno, 19 mg (27 μmol , 0.08 eq) de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$, 10 mg (54 μmol , 0.16 eq) de CuI , 18 mg (67 μmol , 0.2 eq) de Ph_3P , 3.0 mL de diisopropilamina, la mezcla de reacción se desgasificó durante cinco minutos, después se agregaron 49 mg (0.504 mmol, 1.5 eq) de TMSA y la mezcla de reacción se irradió en microondas a 80 W, 90 °C durante 30 min. El producto de reacción se diluyó con DCM y los componentes volátiles se removieron en el rotavapor. El residuo se purificó mediante columna cromatográfica utilizando como fase estacionaria sílica (sílica, 6% CH_2Cl_2 – Hexano) para obtener el producto de reacción como un sólido blanco, con intervalo de fusión de 119 – 119.7 °C (96.7 mg, 88%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.08 (s, 1H), 7.89 – 7.82 (m, 3H), 7.60 (dd, $J = 8.5, 1.6$ Hz, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 6H), 0.3 (s, 9H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 133.0, 132.9, 131.9, 131.6, 131.5, 128.4, 128.1, 127.9, 127.8, 126.8, 126.6, 123.37, 123.0, 120.3, 104.8, 96.4, 91.8, 89.3, 0.0.

IR ν_{max} (ATR, cm^{-1}) 3058 (arC-H_{st}), 2924 (C-H_{st}), 2157 ($\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$), 1251 (arC-H_{ip}), 840 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

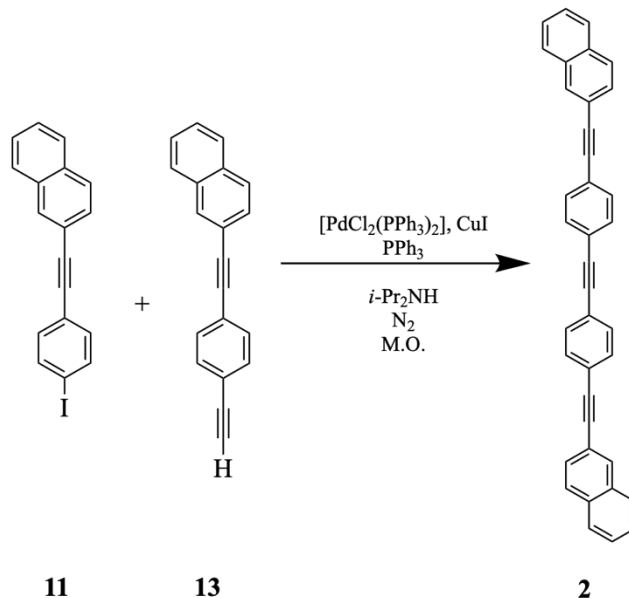
7.12. Síntesis del 2-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (**13**)

En un matraz balón se colocaron 93 mg (0.26 mmol, 1.0 eq) de trimetil{[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etinil}silano, 60.81 mg (0.44 mmol, 1.5 eq) de carbonato de potasio, 9 mL de metanol y 9 mL de diclorometano, la mezcla de reacción se colocó en agitación constante durante una hora a temperatura ambiente. El crudo de reacción se diluyó con 50 mL de diclorometano y se hicieron tres extracciones con 30 mL de agua, la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se removieron los componentes volátiles en el rotavapor para obtener el producto de reacción como un sólido amarillo nacarado, con un intervalo de fusión de 144.7 – 146.4 °C (72.1 mg, 100%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.09 (s, 1H), 7.88 – 7.82 (m, 3H), 7.62 – 7.50 (m, 6H), 3.21 (s, 1H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 133.0, 133.0, 132.1, 131.6, 131.6, 128.3, 128.1, 127.8, 127.8, 126.8, 126.7, 123.9, 121.9, 120.2, 91.8, 89.2, 83.3, 78.9.

IR ν_{max} (ATR, cm^{-1}) 3275 ($\equiv\text{C-H}_{\text{st}}$), 3056 y 2924 (arC-H_{st}), 1509 (arC-C), 836 ($\text{arC-H}_{\text{oop}}$).

7.13. Síntesis del 1,2-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (**2**)

En un tubo para microondas se colocaron 48 mg (190 μmol , 1.0 eq) de 2-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno, 11 mg (15 μmol , 0.08 eq) de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, 6 mg (30 μmol , 0.16 eq) de CuI , 10 mg (38 μmol , 0.2 eq) de trifenilfosfina, 3.0 mL de diisopropilamina, la mezcla de reacción se desgasificó por cinco minutos y posteriormente se agregaron 67 mg (190 μmol , 1.0 eq) de 2[(4-yodofenil)etinil]naftaleno se volvió a desgasificar y la mezcla de reacción se irradió con un microondas a 80 W, 90 °C durante una hora. El crudo de reacción se diluyó con diclorometano y los componentes volátiles se removieron con el rotavapor, se llevaron a cabo tres lavados con 30 mL de agua y tres lavados con 30 mL de hexano. El residuo se recristalizó con tolueno y clorobenceno, pero en ambos casos dio como resultado cristales demasiado pequeños con una coloración beige nacarado con intervalo de fusión de 303.7 – 306.6 °C (67.86 mg, 75%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.09 (s, 1H), 7.89 – 7.83 (m, 3H), 7.63 – 7.51 (m, 7H).

IR ν_{max} (KBr, cm^{-1}) 3041 (arC-H_{st}), 1418 (arC-C), 830 ($\text{arC-H}_{\text{oop}}$).

Raman ν_{max} (250 mW, cm^{-1}) 2208 ($\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$), 1590 (arC-C), 1130 (arC-H_{ip}).

8. Apéndice

8.1. Espectroscopías del 1-trimetilsililetinilnaftaleno (3)

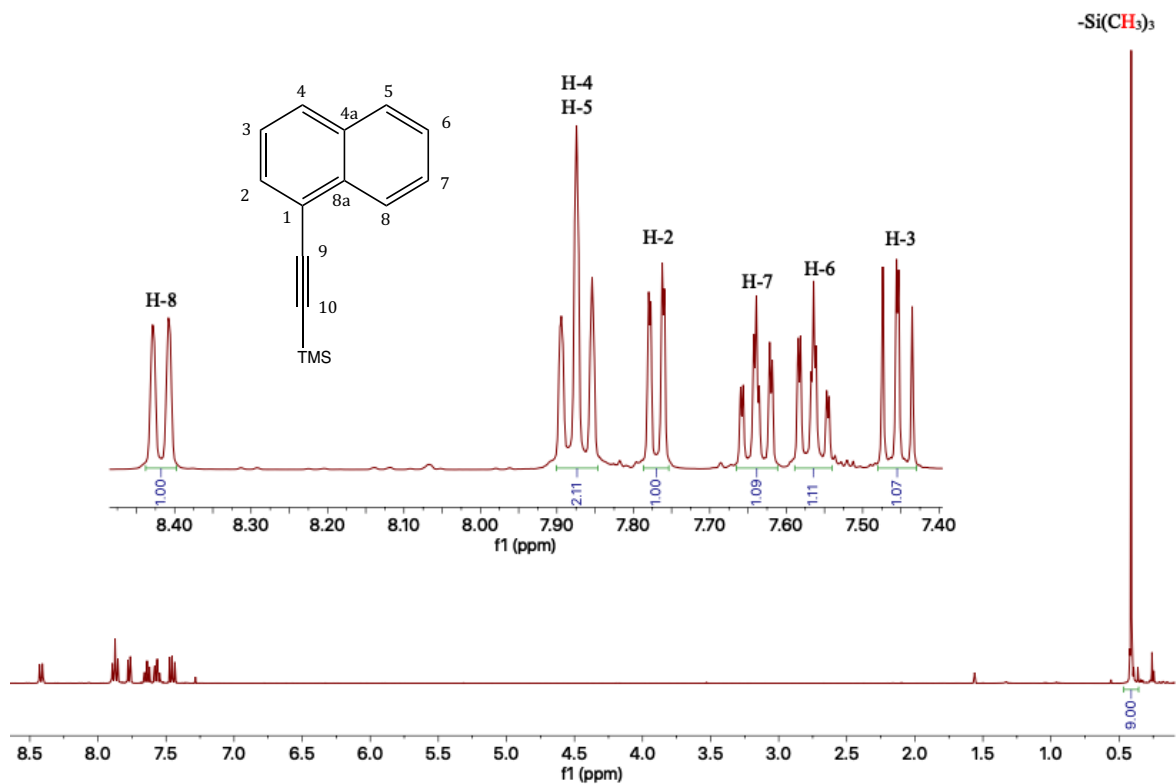


Figura S1. Espectro de RMN ^1H del compuesto **3** en CDCl_3 a 400 MHz.

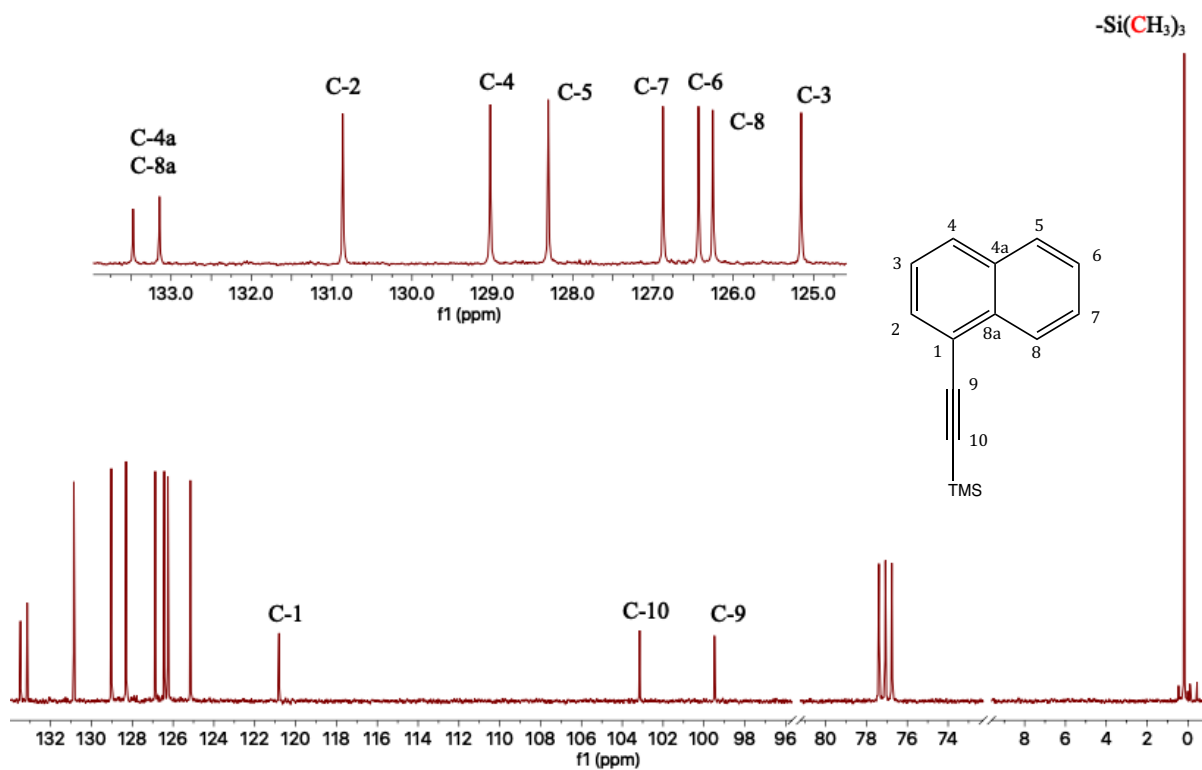


Figura S2. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **3** en CDCl_3 a 100 MHz.

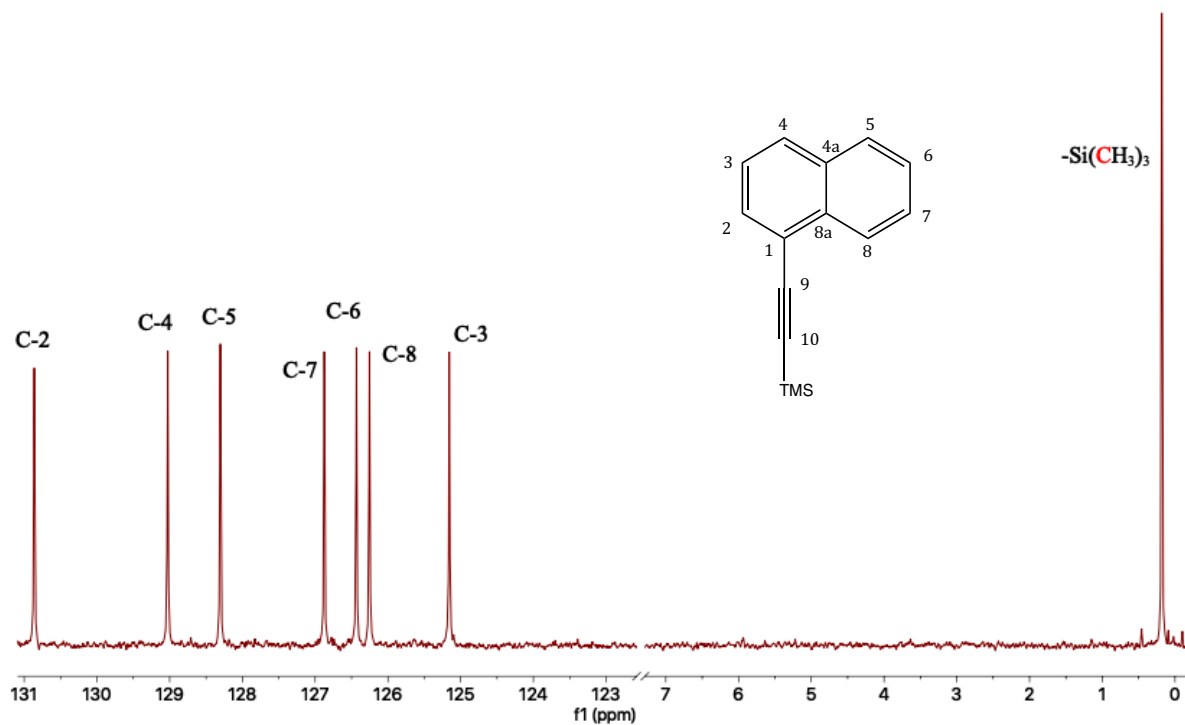


Figura S3. Espectro de DEPT 135 del compuesto **3** en CDCl_3 .

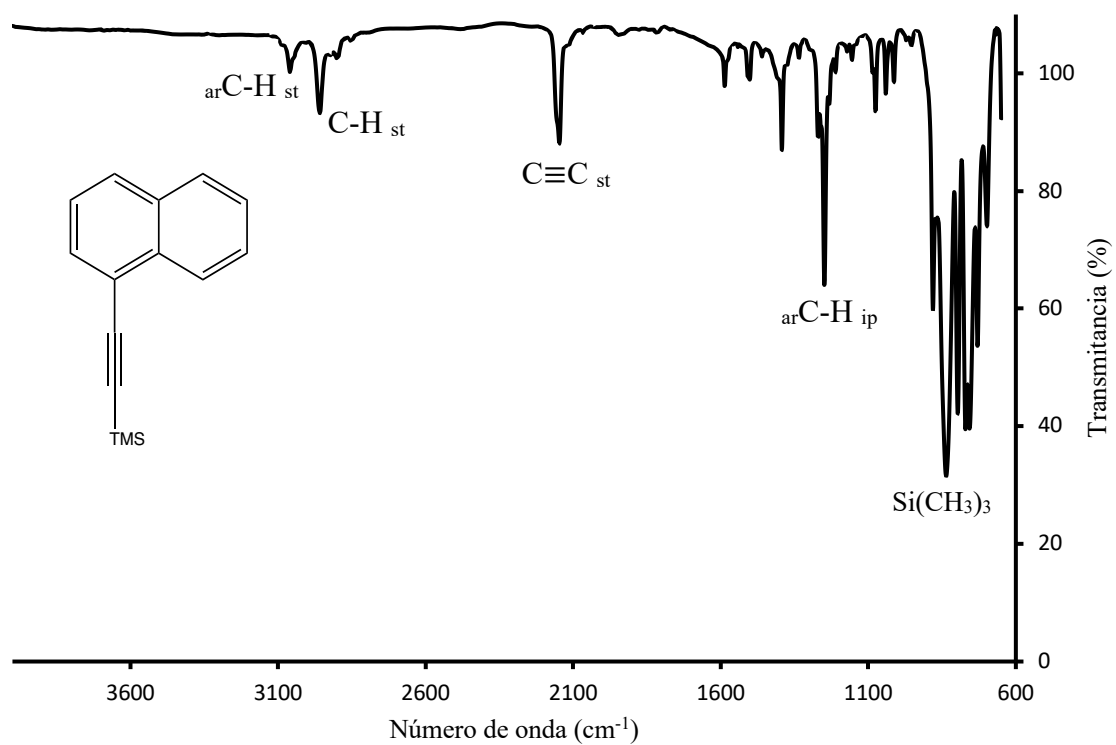


Figura P1. Espectro de IR del compuesto **3** en ATR diluido con DCM.

8.2. Espectroscopías del 1-etilnaftaleno (4)

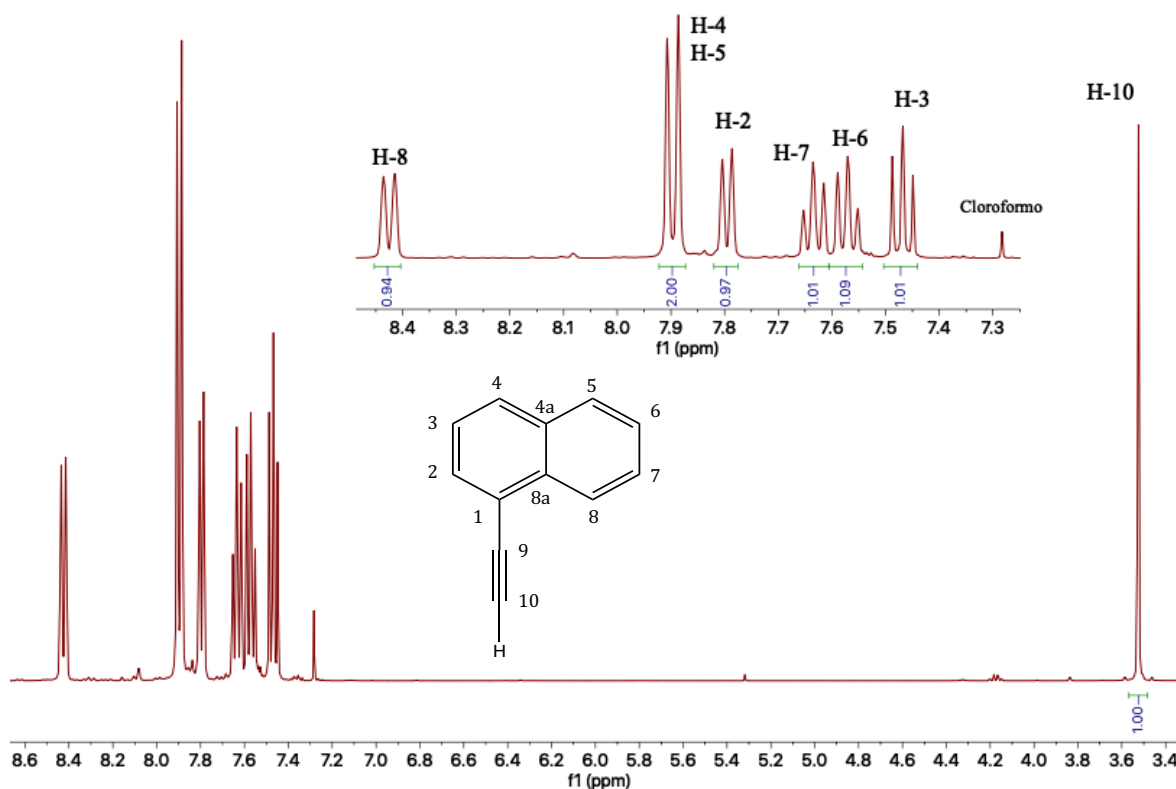


Figura S4. Espectro de RMN ^1H del compuesto 4 en CDCl_3 a 400 MHz.

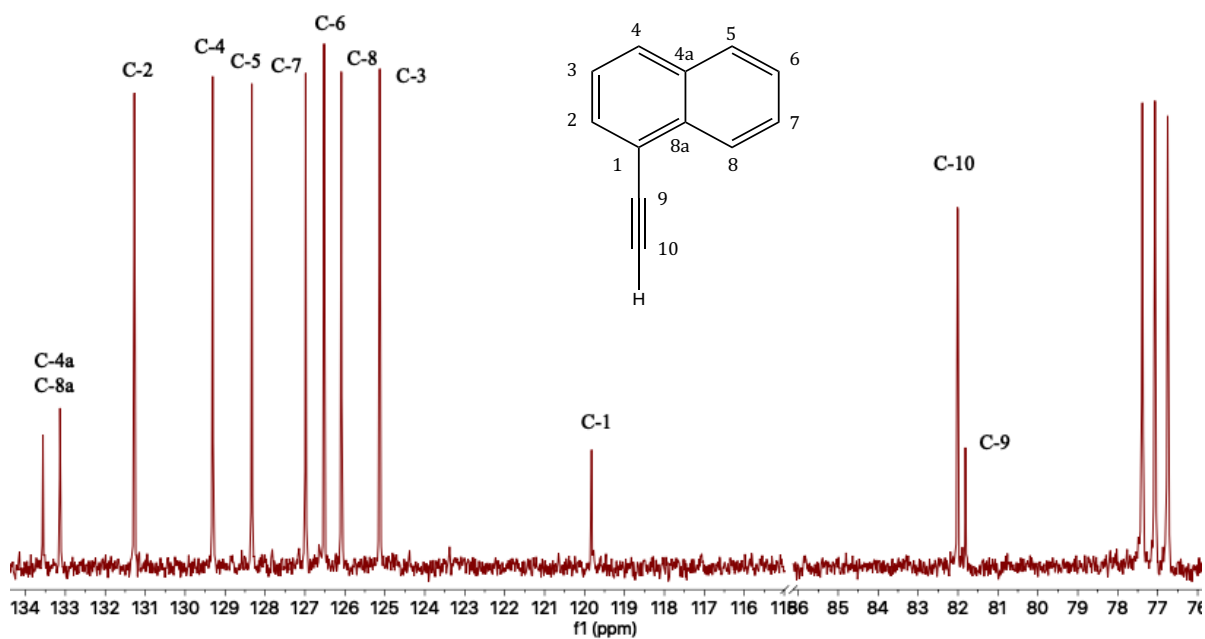


Figura S5. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 4 en CDCl_3 a 100 MHz.

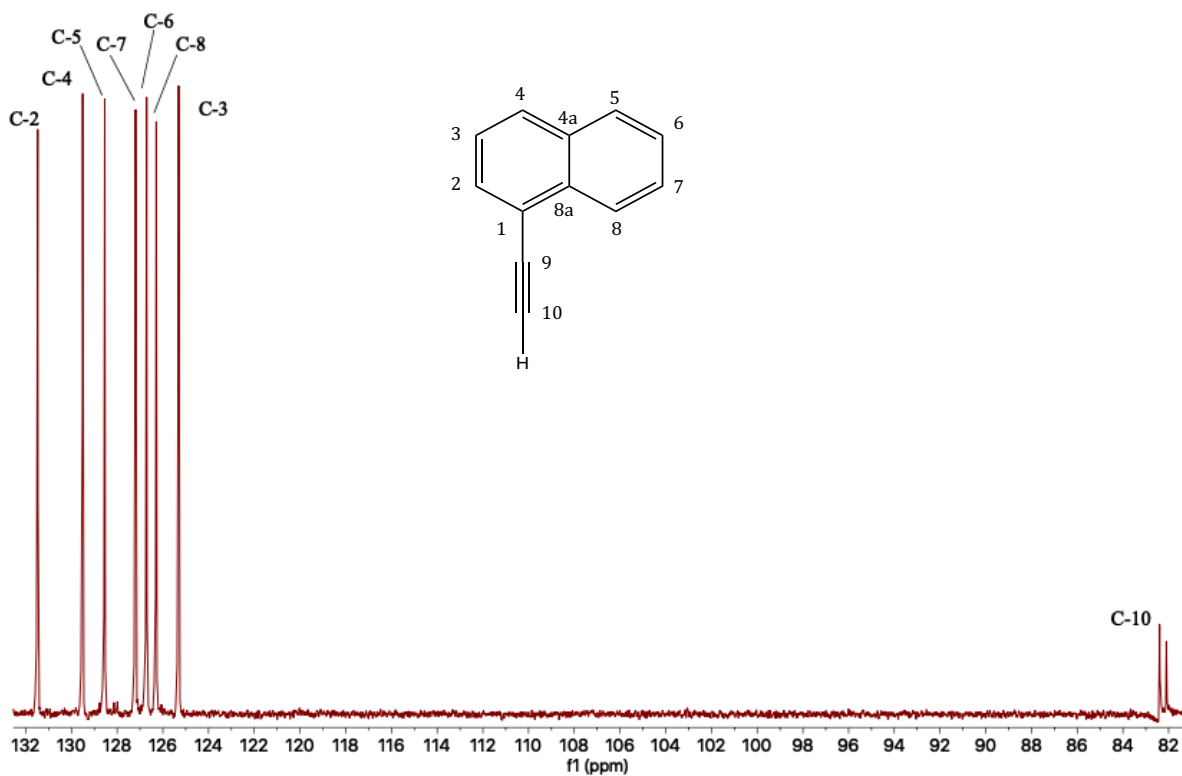


Figura S6. Espectro de DEPT 135 del compuesto 4 en CDCl_3 .

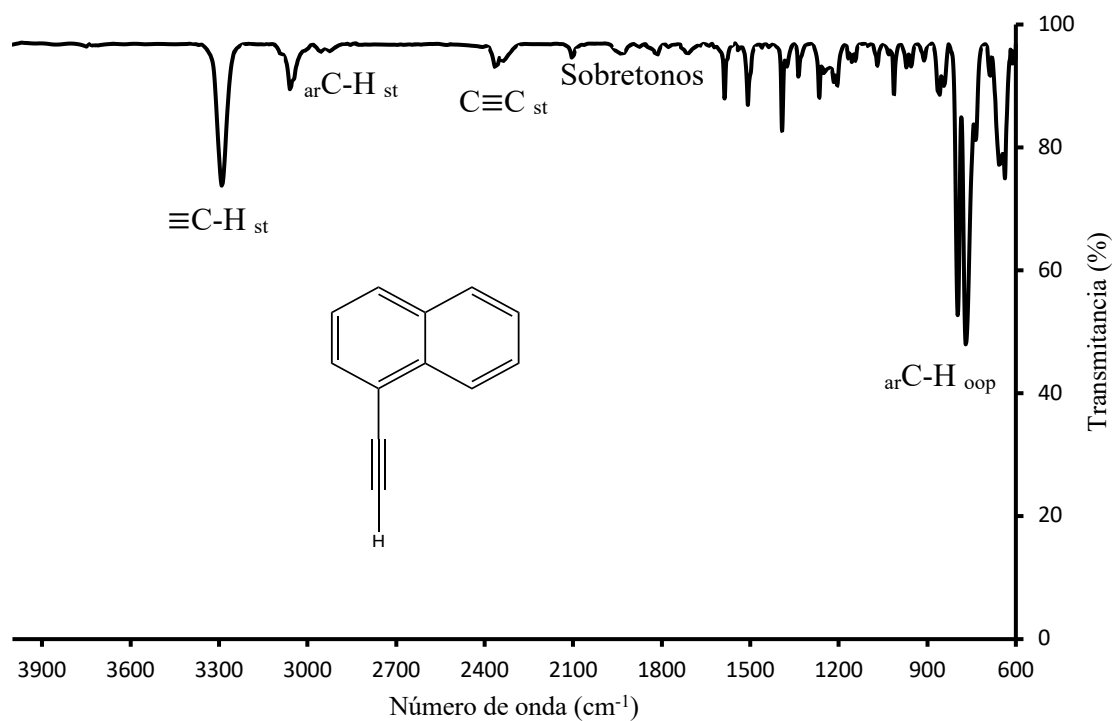


Figura P2. Espectro de IR del compuesto 4 en ATR diluido con DCM

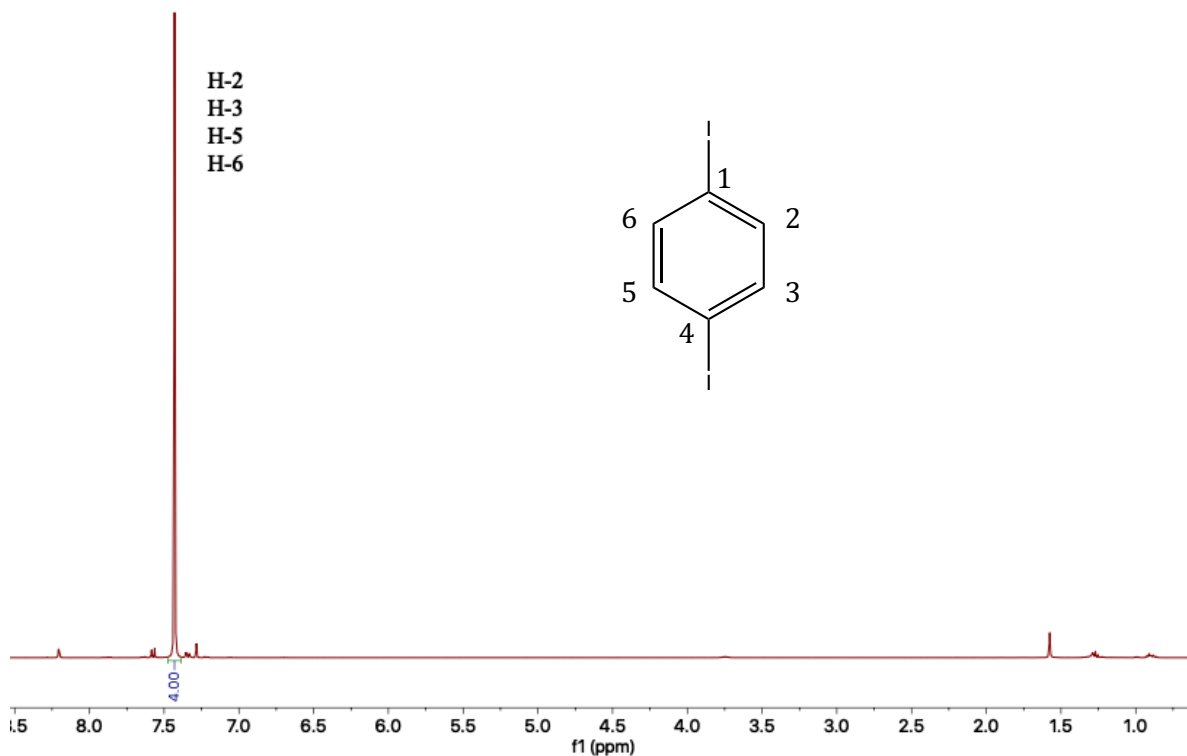
8.3. Espectroscopías del 1,4-diyodobenceno (**5**)

Figura S7. Espectro de RMN ^1H del compuesto **5** en CDCl_3 a 400 MHz.

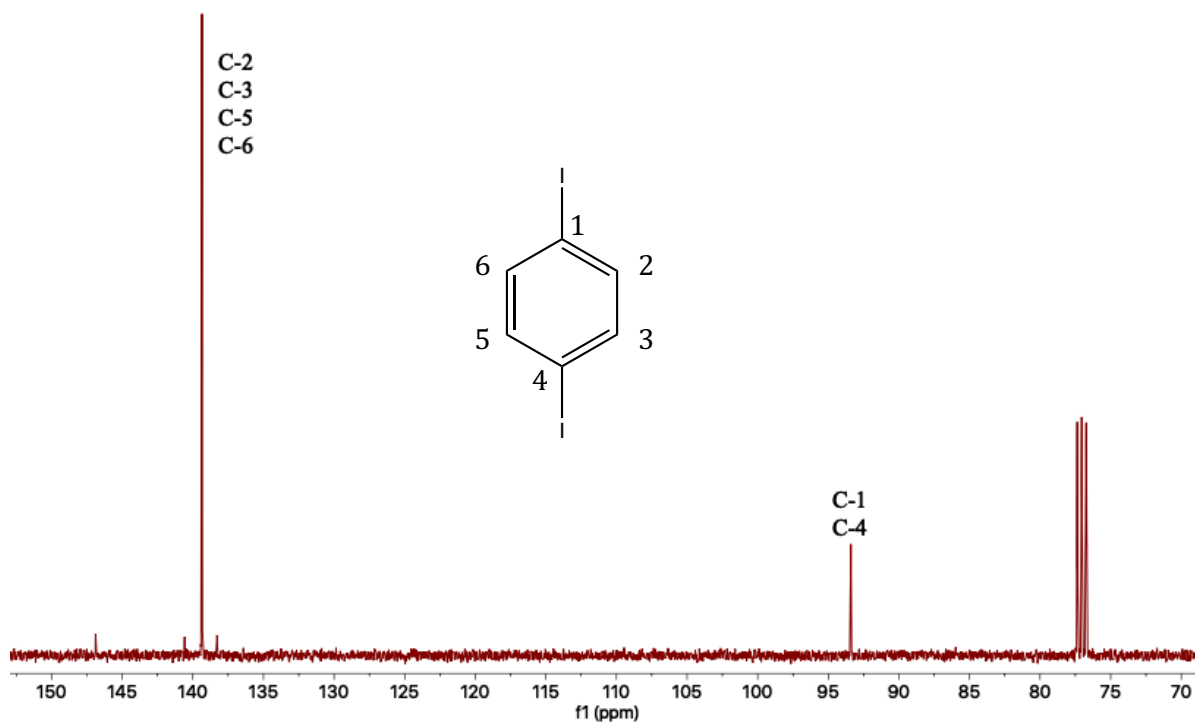


Figura S8. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **5** en CDCl_3 a 100 MHz.

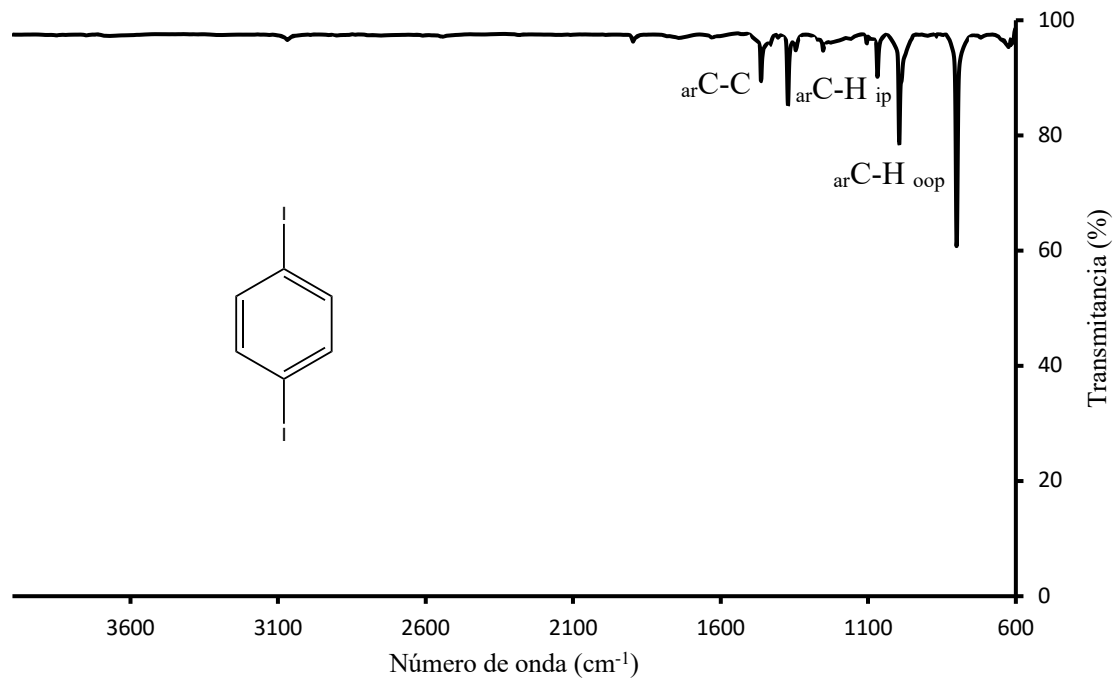


Figura P3. Espectro de IR del compuesto **5** en ATR diluido con DCM.

8.4. Espectroscopías del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (6)

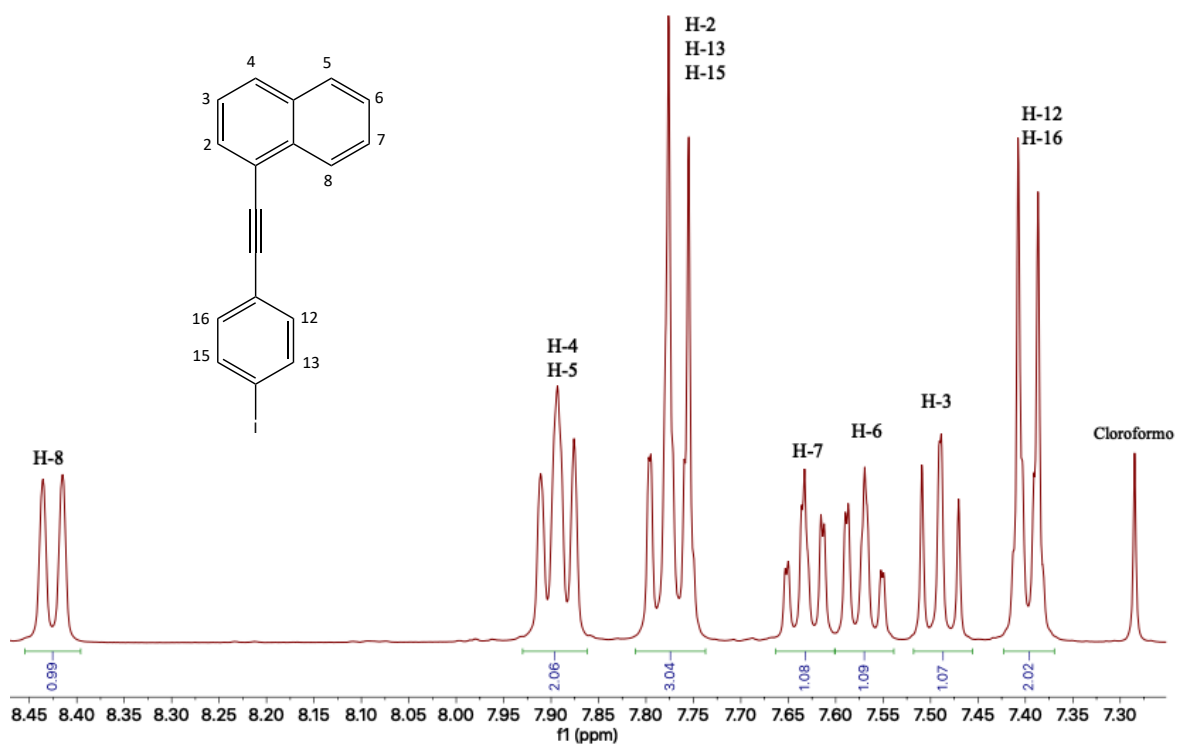


Figura S9. Espectro de RMN ^1H del compuesto **6** en CDCl_3 a 400 MHz.

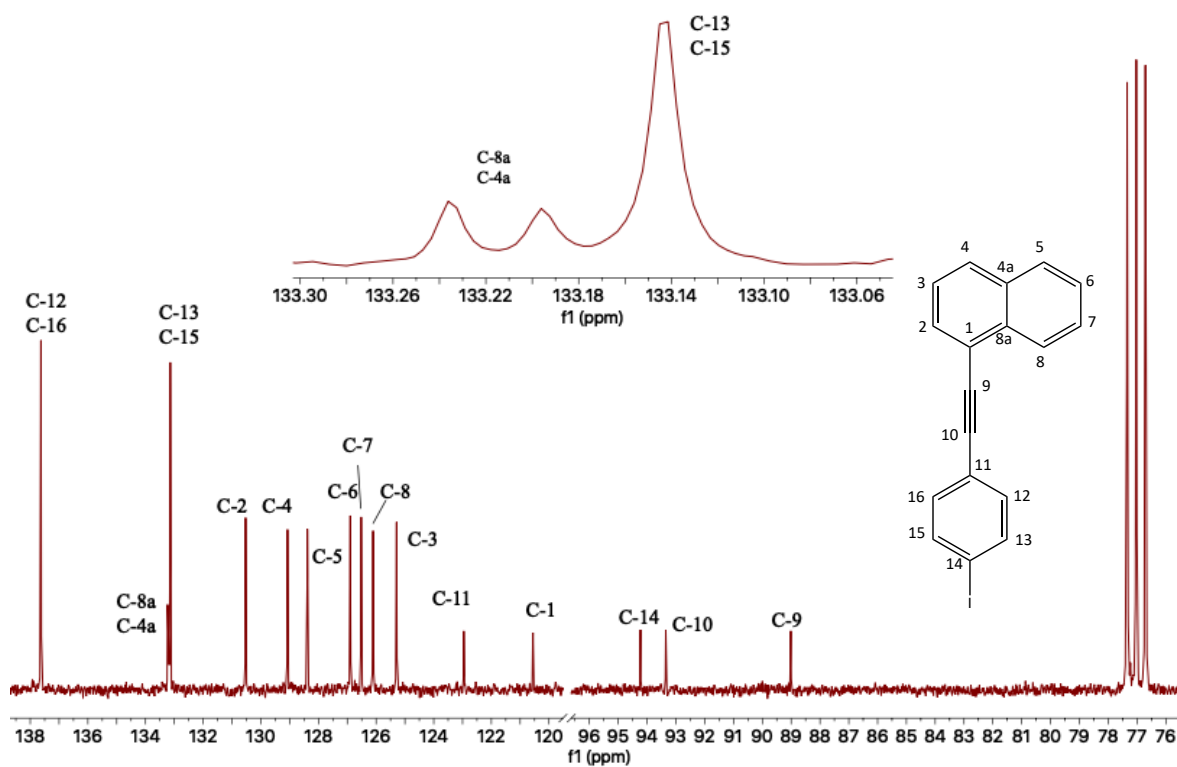
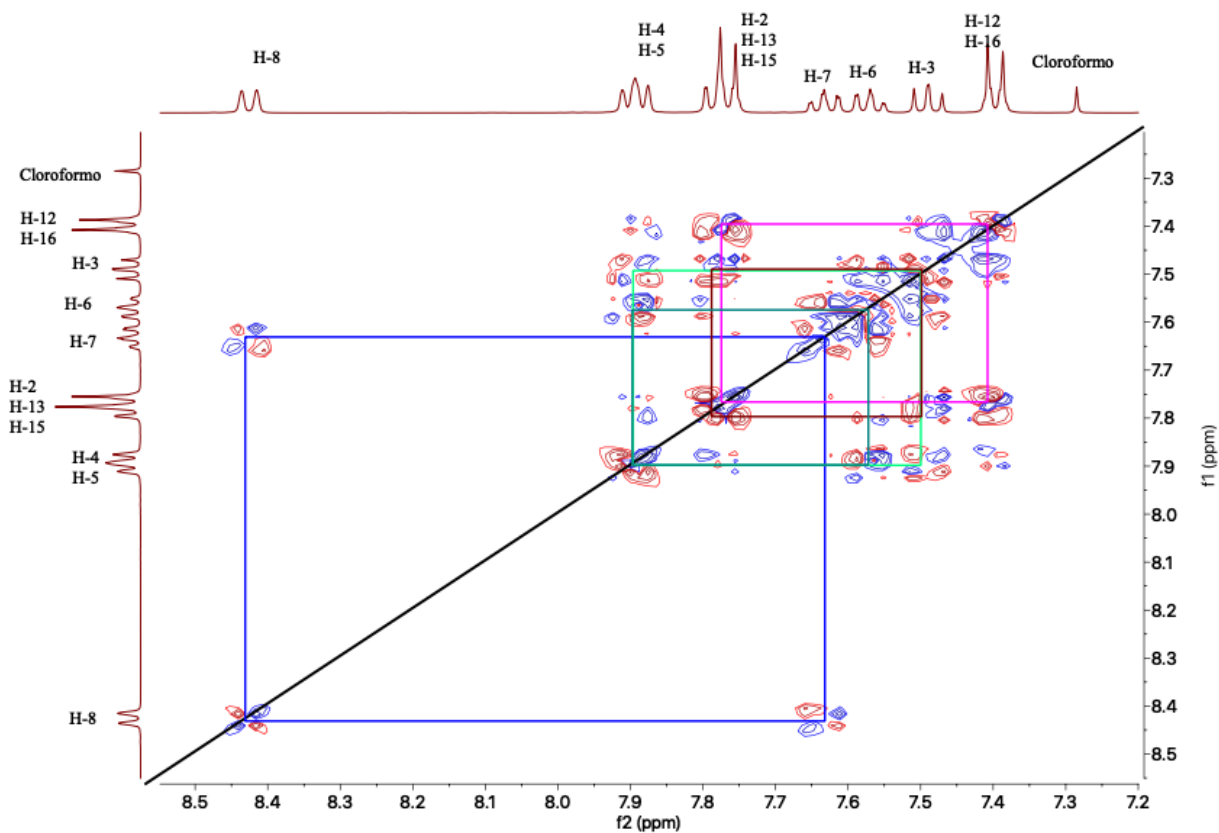
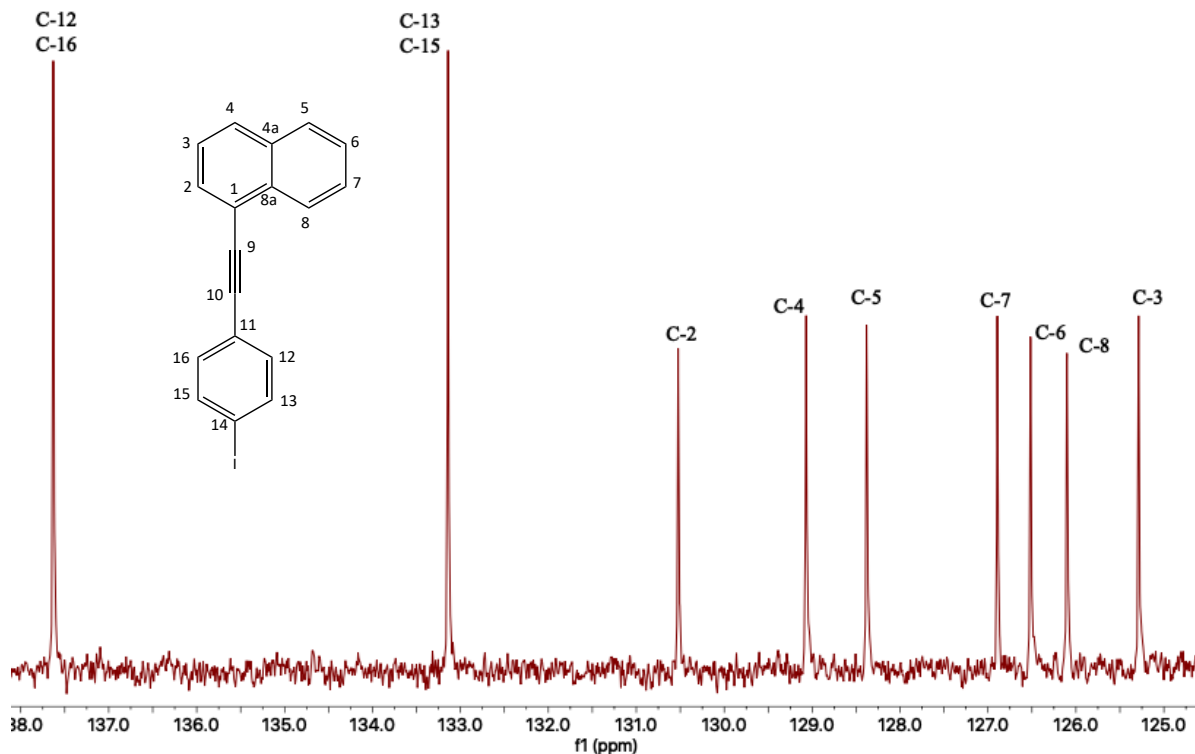


Figura S10. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **6** en CDCl_3 a 100 MHz.



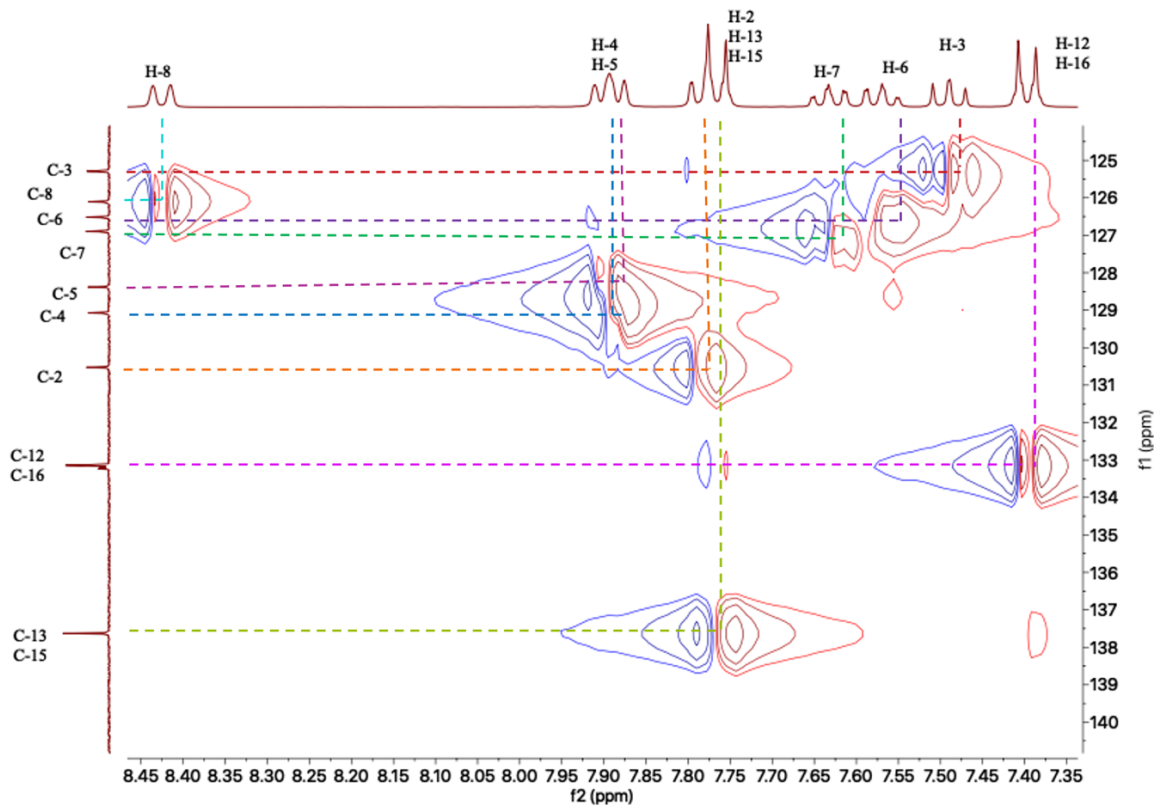


Figura S13. Espectro de HSQC del compuesto 6 en CDCl₃.

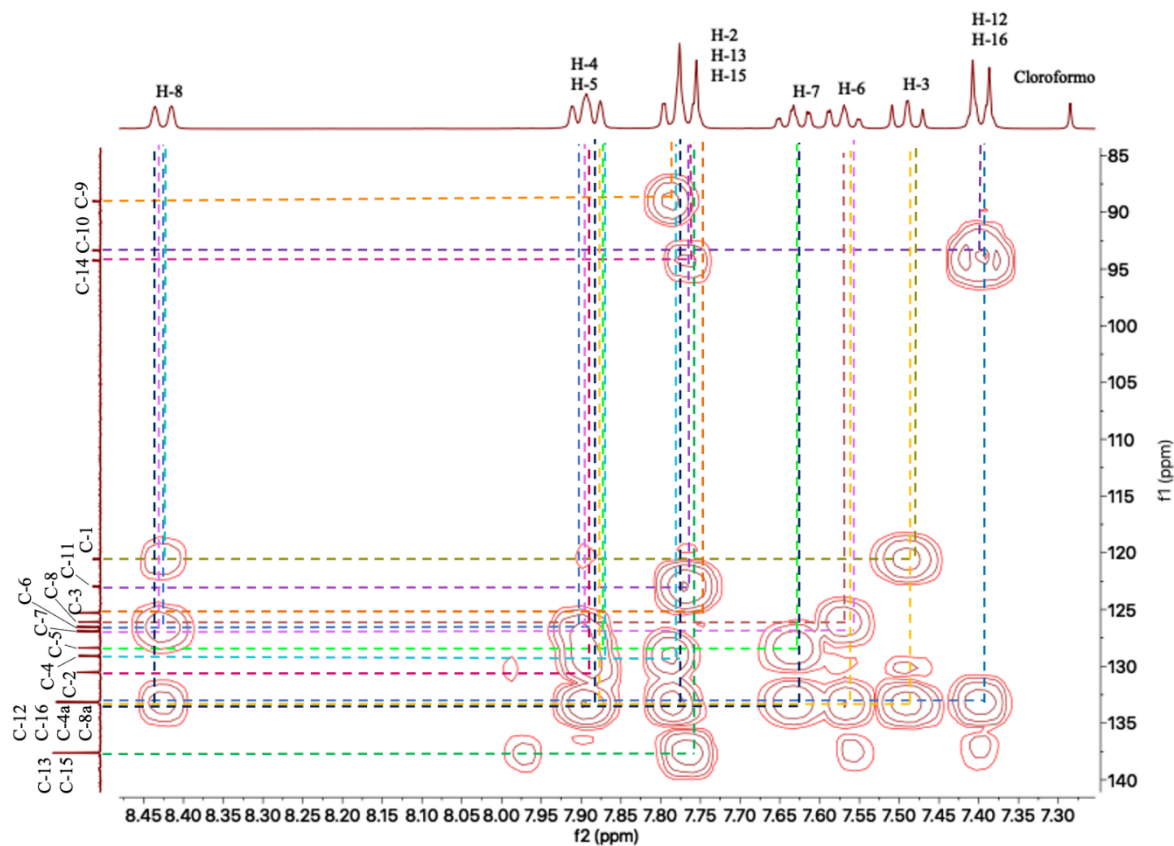


Figura S14. Espectro de HMBC del compuesto 6 en CDCl₃.

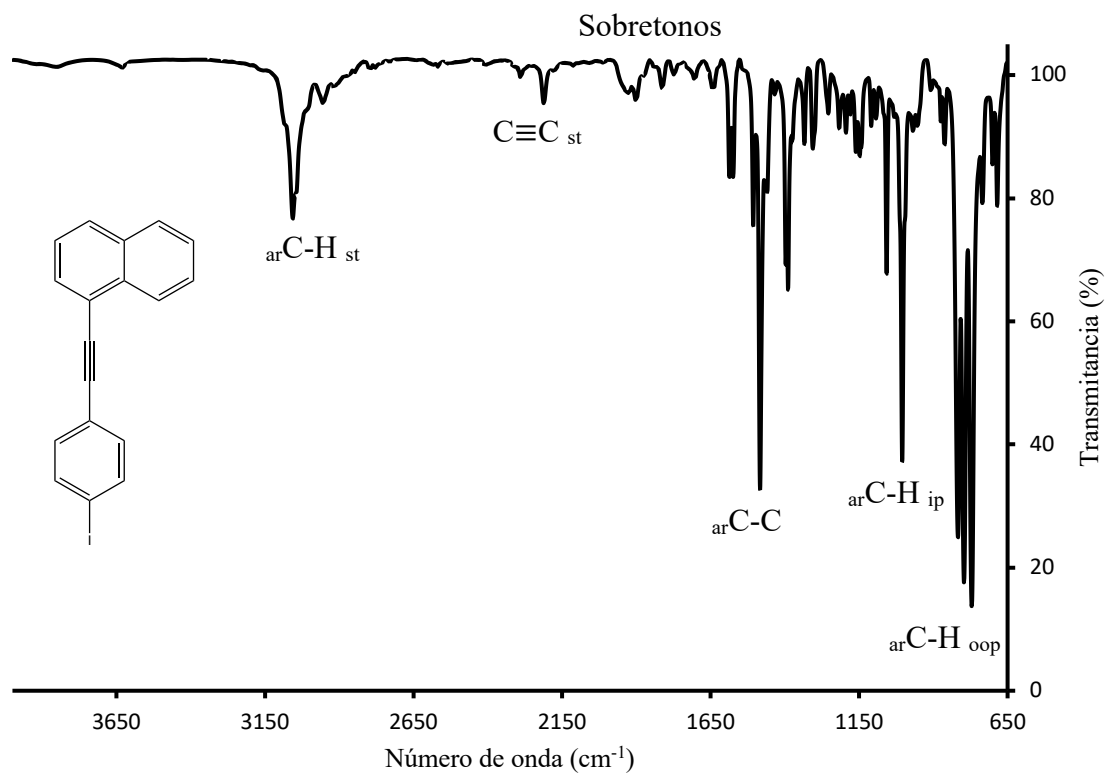


Figura P4. Espectro de IR del compuesto **6** en ATR diluido con DCM.

8.5. Espectroscopías del trimetil {[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etinil} silano (7)

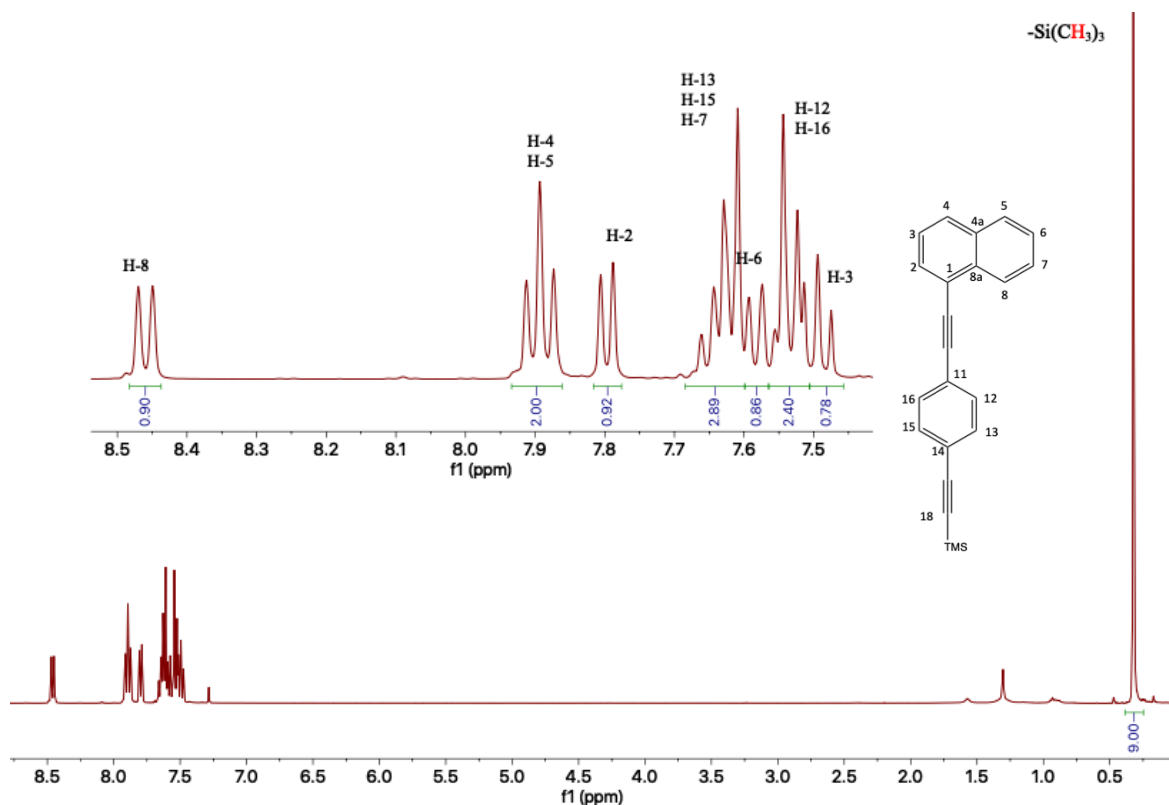


Figura S15. Espectro de RMN ^1H del compuesto 7 en CDCl_3 a 400 MHz.

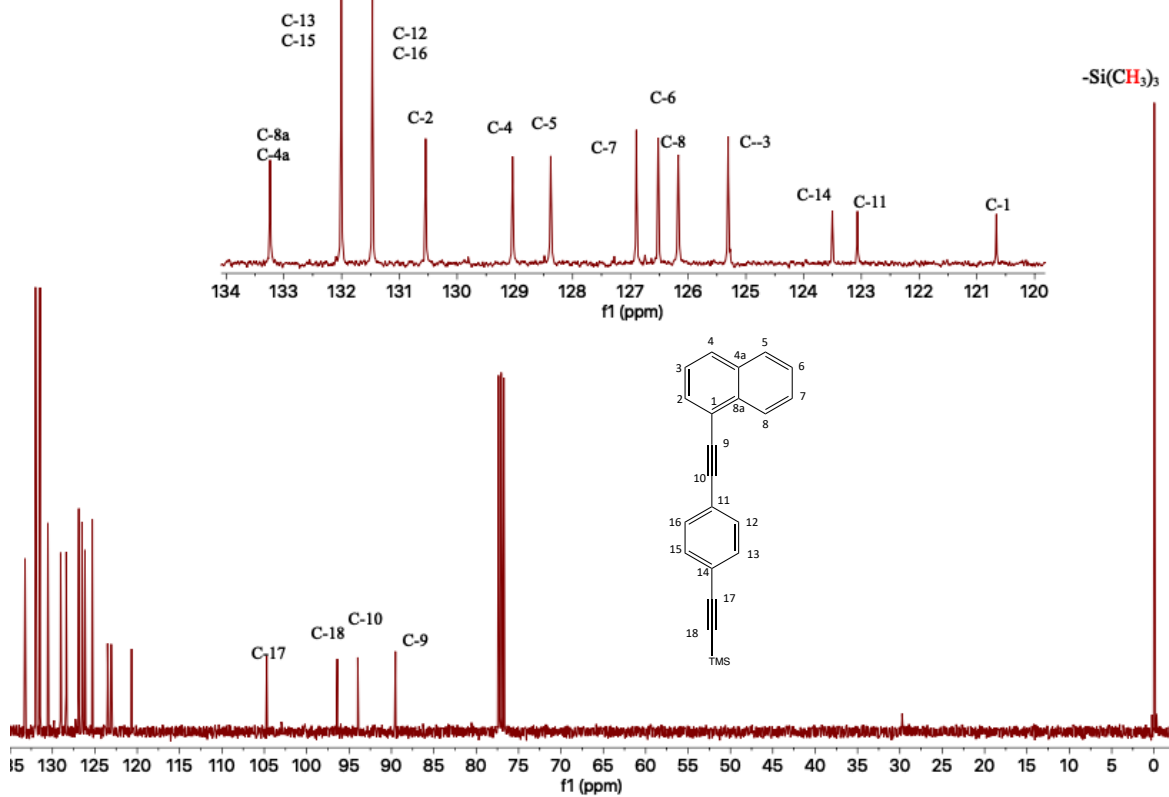


Figura S16. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 7 en CDCl_3 a 100 MHz.

trimetil {[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etinil} silano

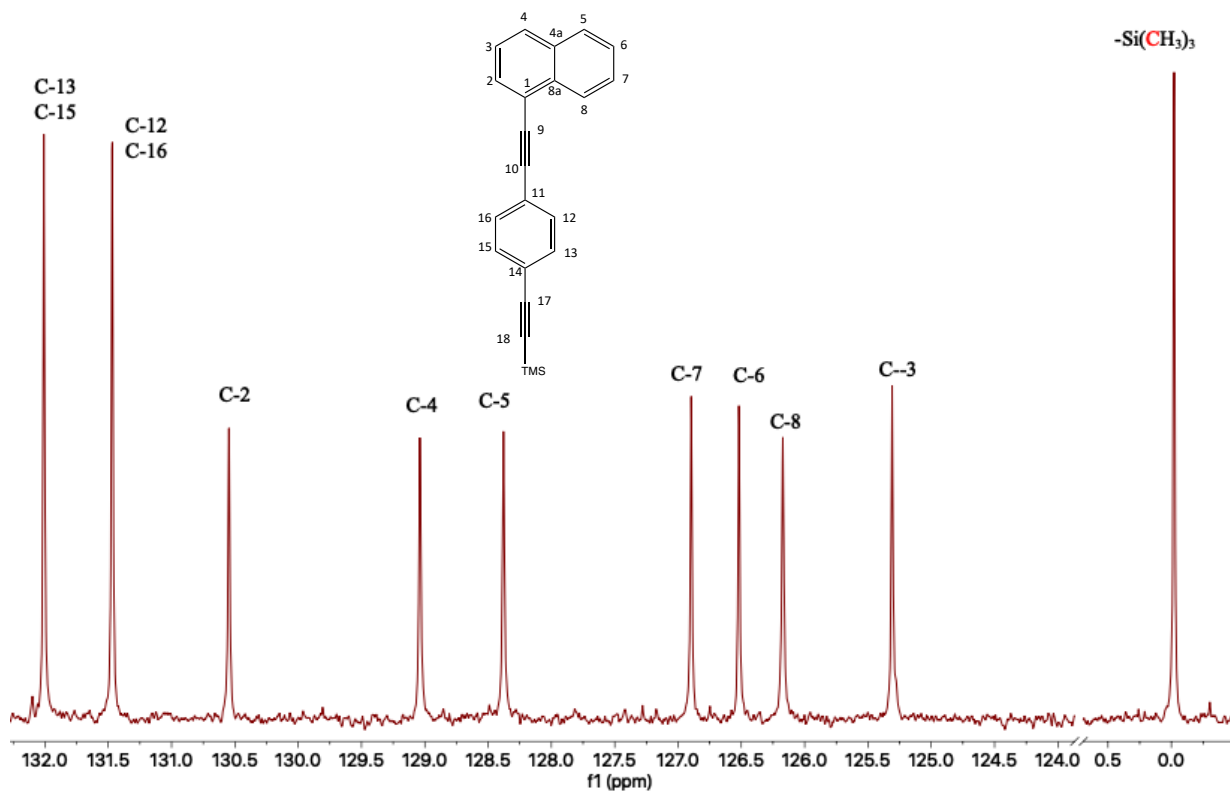


Figura S17. Espectro de DEPT 135 del compuesto 7 en CDCl₃.

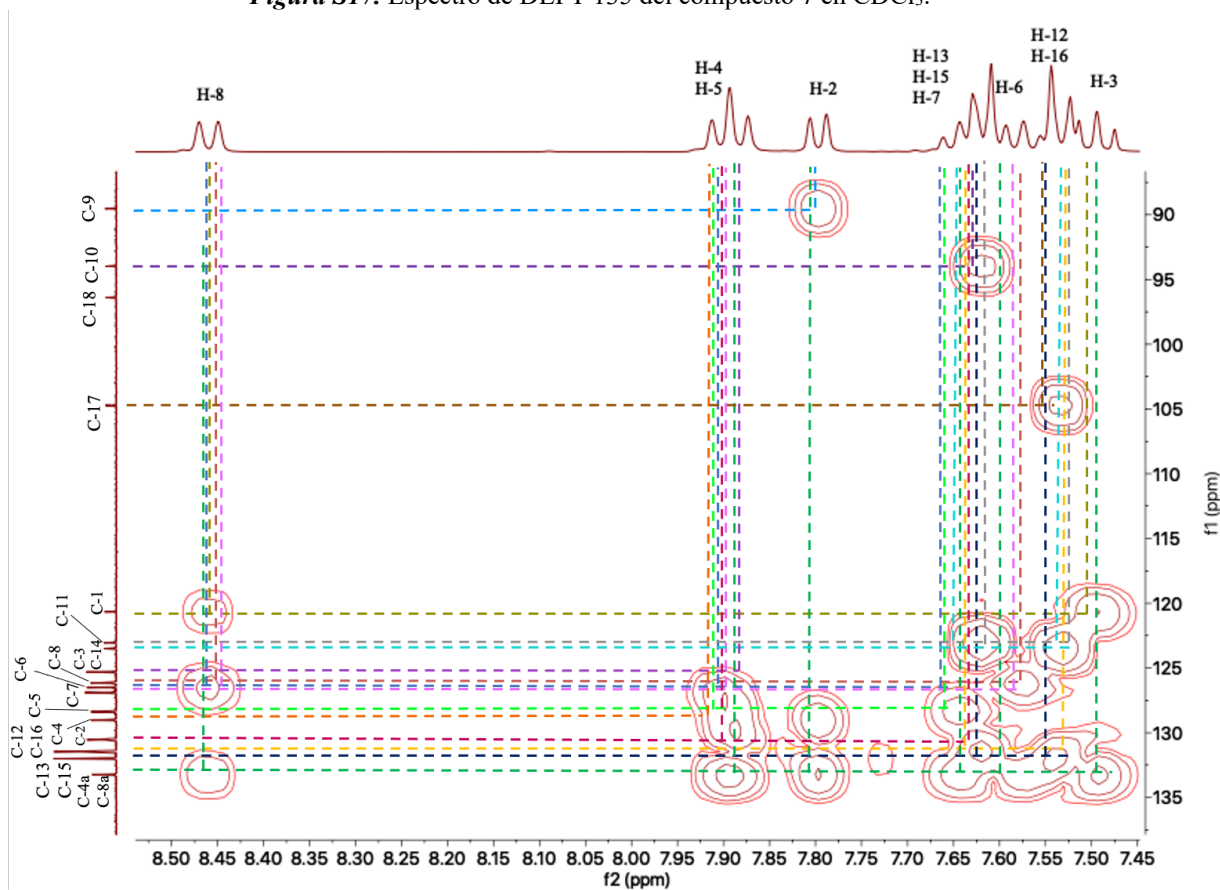


Figura S18. Espectro de HMBC del compuesto 7 en CDCl₃.

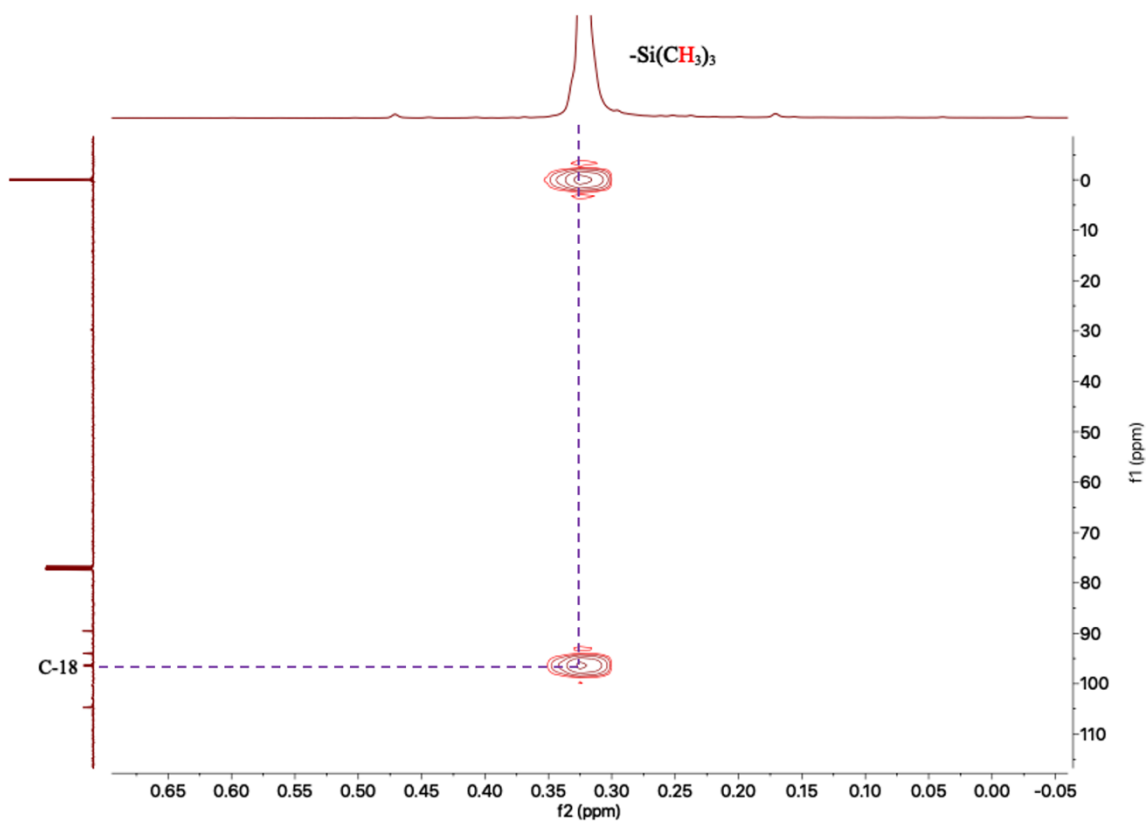


Figura S19. Espectro de HMBC del compuesto 7 en CDCl_3 .

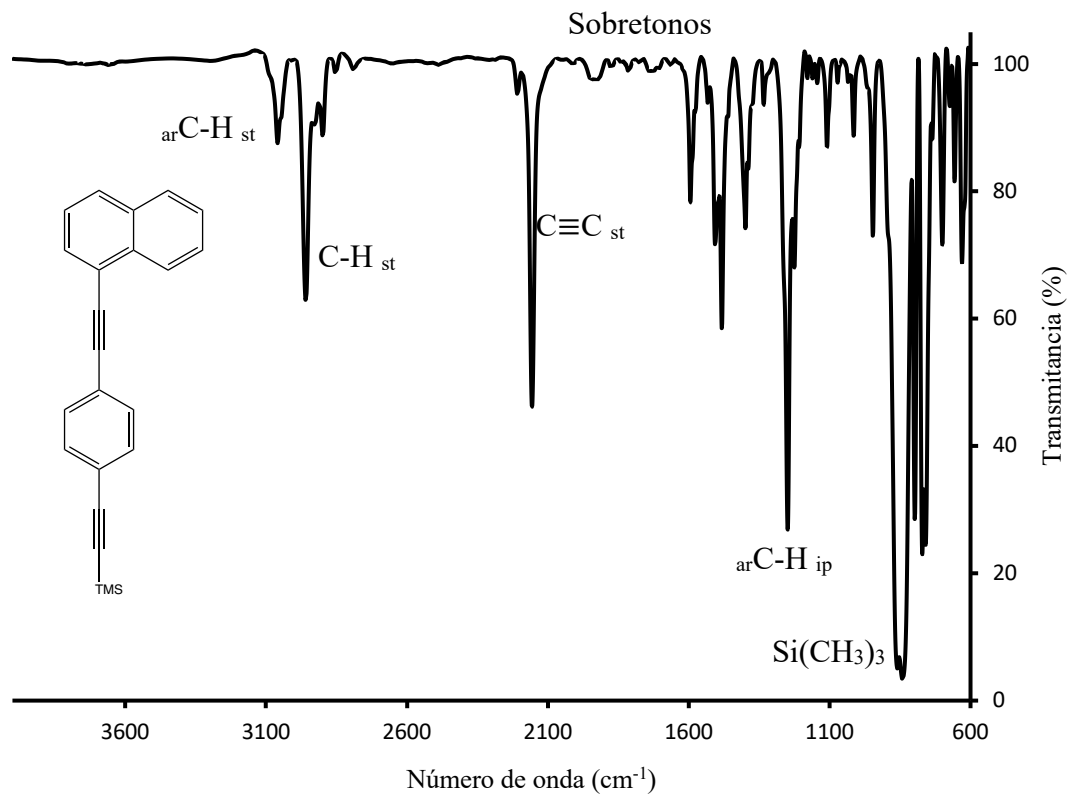


Figura P5. Espectro de IR del compuesto 7 en ATR diluido con DCM.

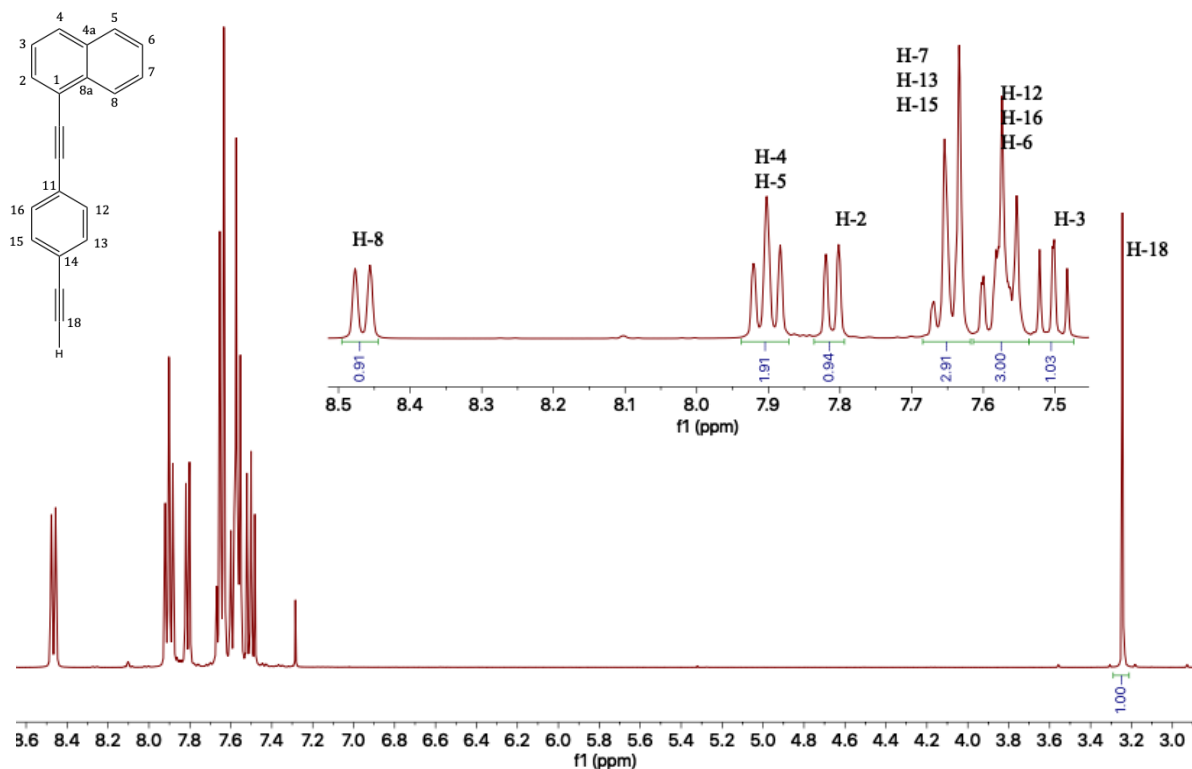
8.6. Espectroscopías del 1-[(4-etinilfenil)etinin]naftaleno (**8**)

Figura S20. Espectro de RMN ^1H del compuesto **8** en CDCl_3 a 400 MHz.

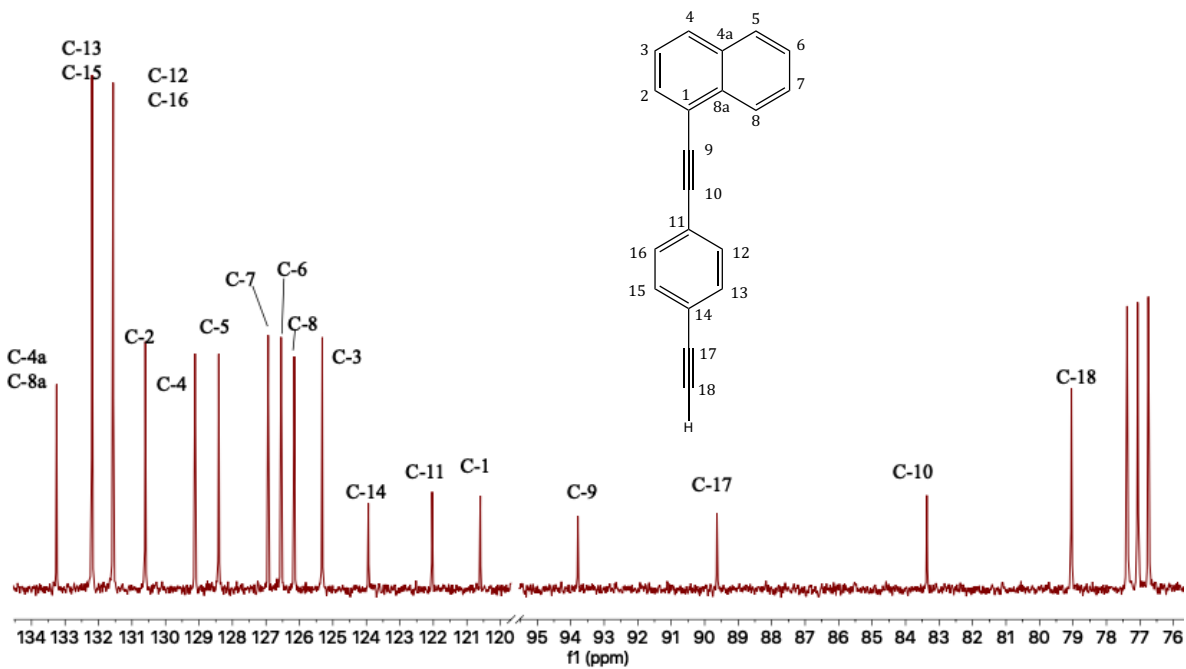


Figura S21. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **8** en CDCl_3 a 100 MHz.

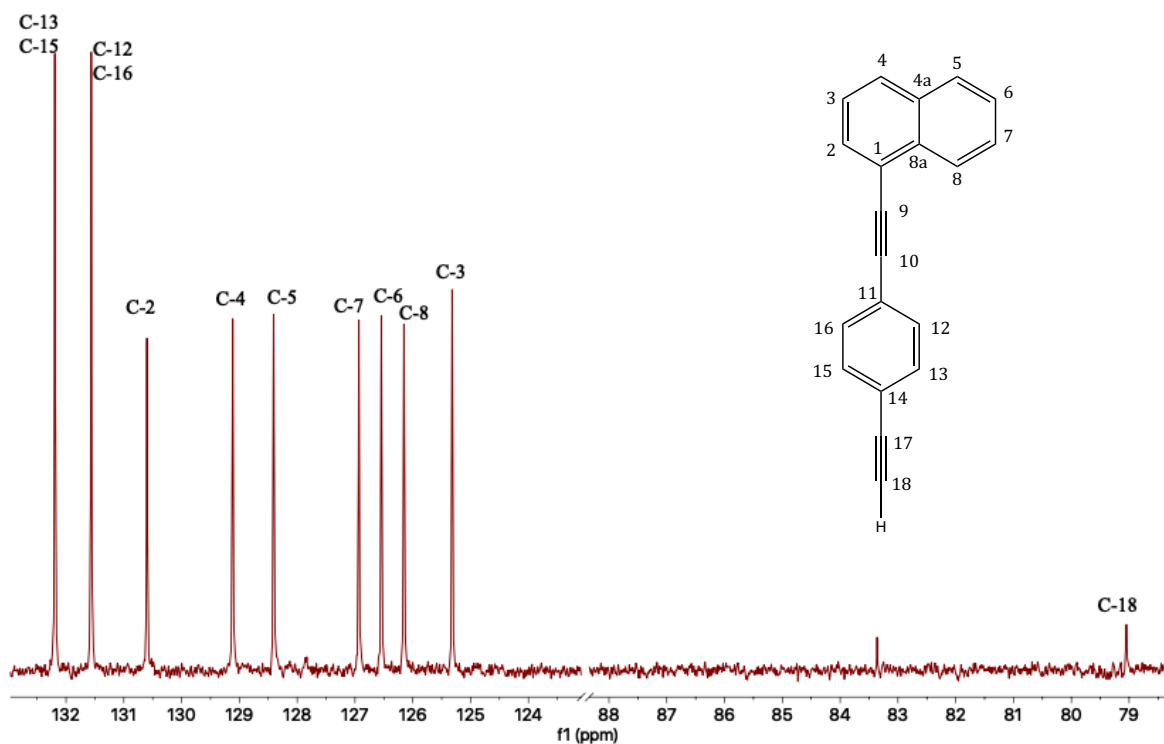


Figura S22. Espectro de DEPT 135 del compuesto **8** en CDCl_3 .

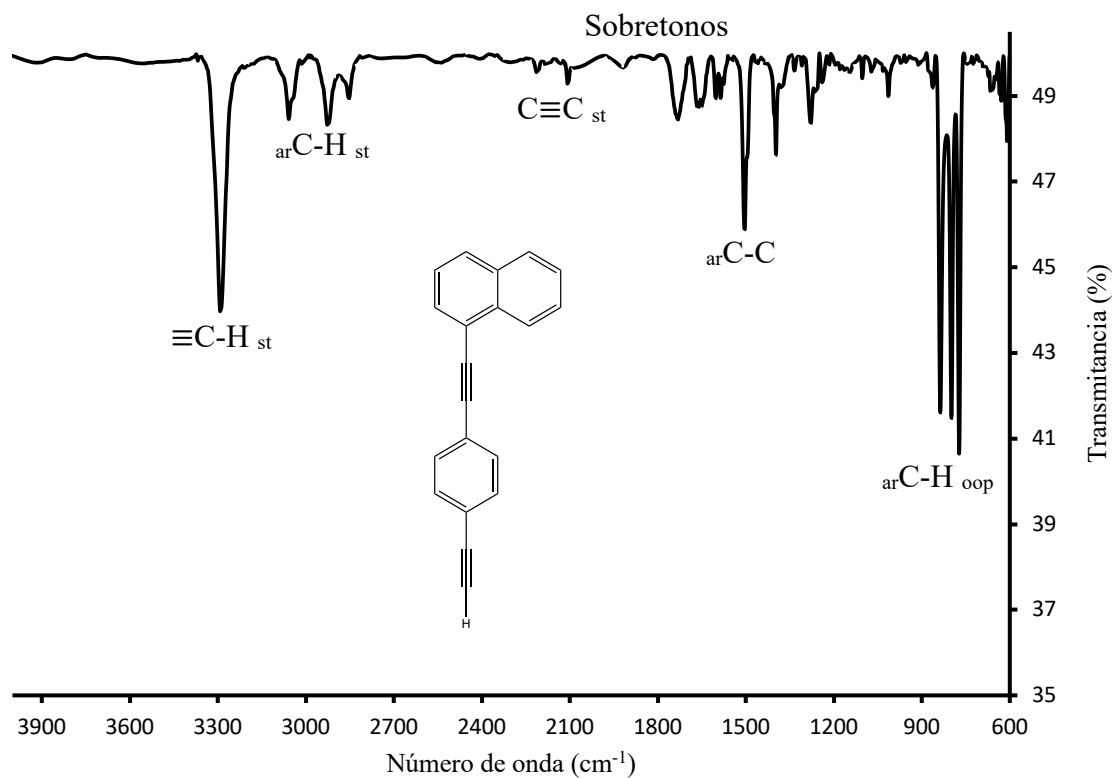
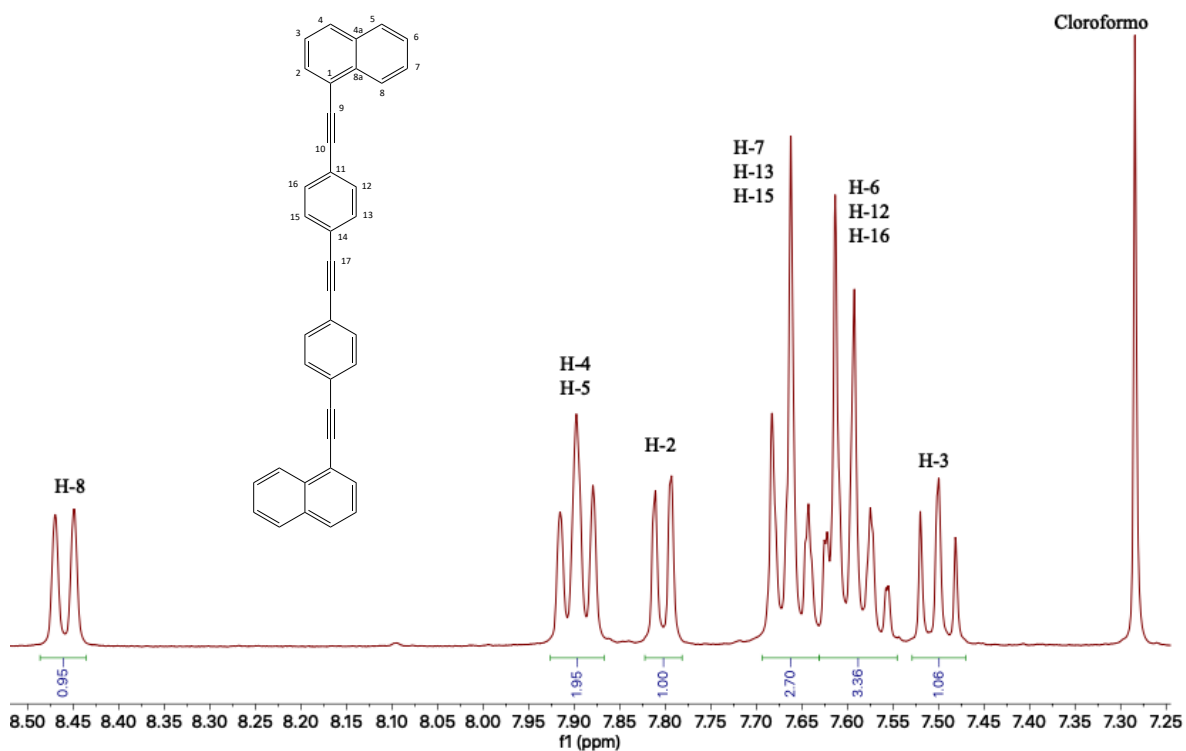
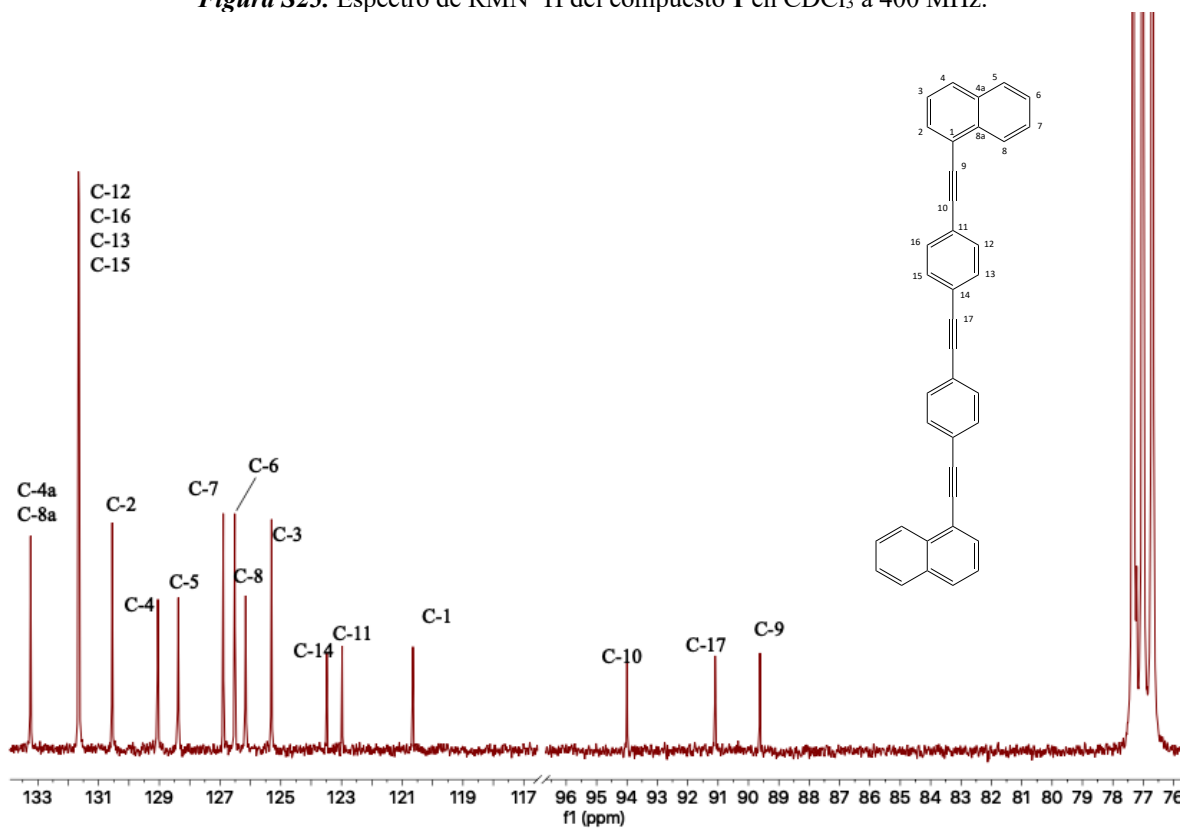


Figura P6. Espectro de IR del compuesto **8** en ATR diluido con DCM.

8.7. Espectroscopías del 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (1)

Figura S23. Espectro de RMN ^1H del compuesto **1** en CDCl_3 a 400 MHz.Figura S24. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **1** en CDCl_3 a 100 MHz.

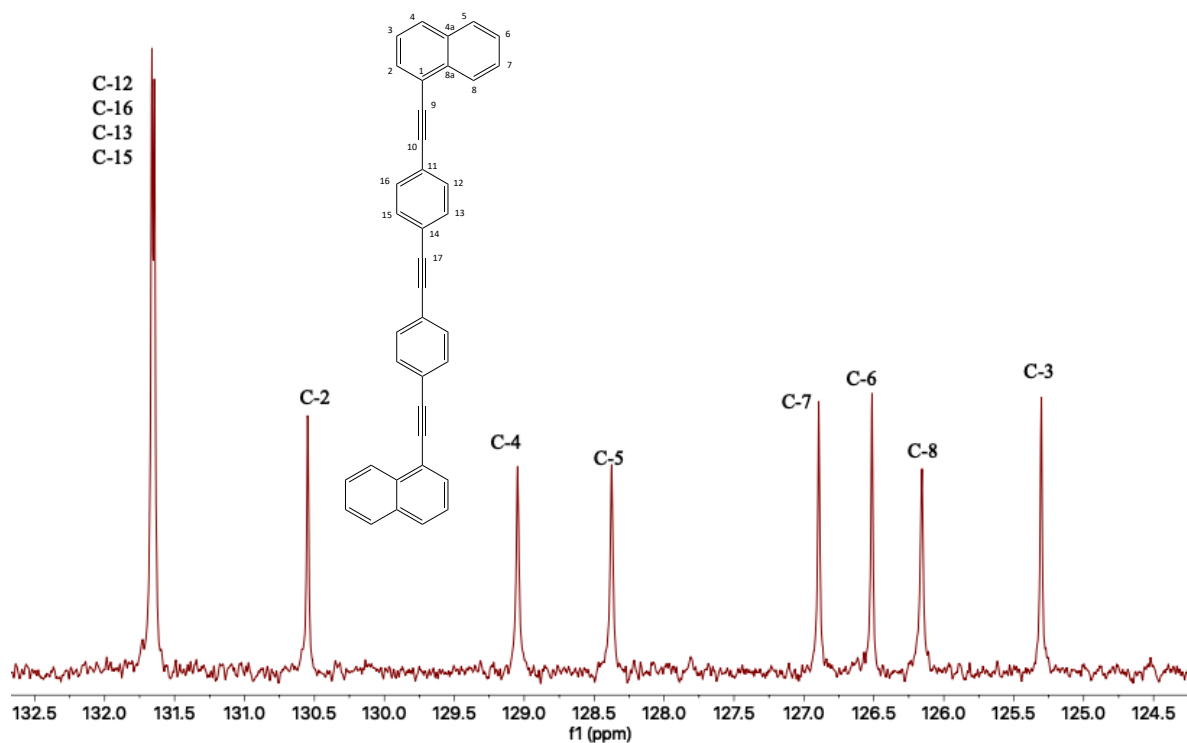


Figura S25. Espectro de DEPT 135 del compuesto 1 en CDCl_3 .

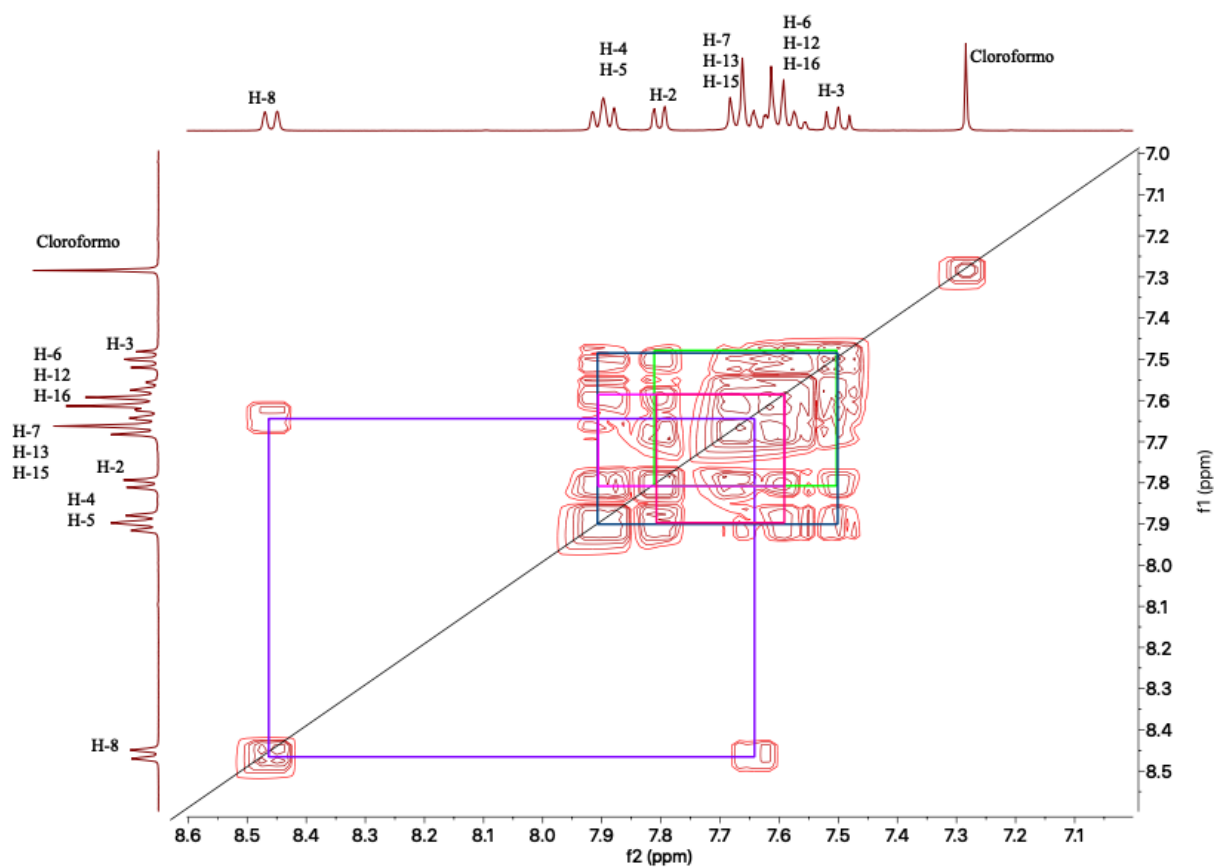


Figura S26. Espectro de COSY del compuesto 1 en CDCl_3 .

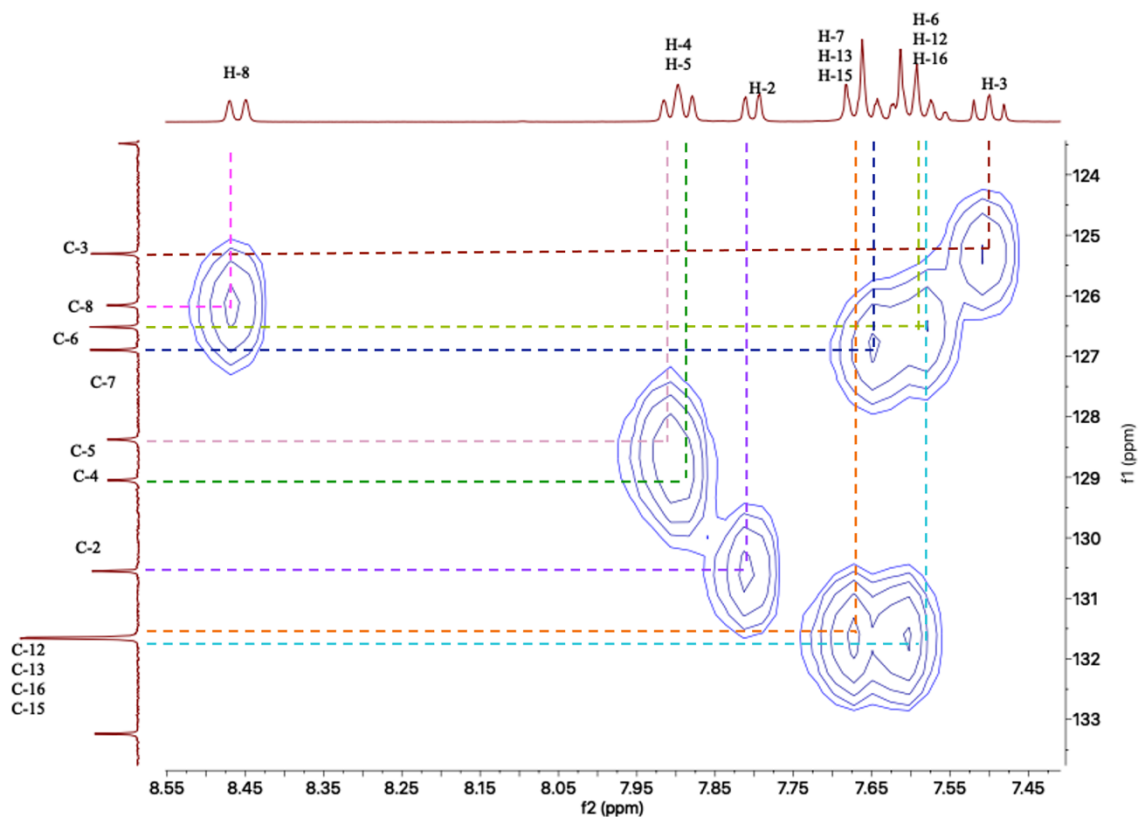


Figura S27. Espectro de HSQC del compuesto 1 en CDCl_3 .

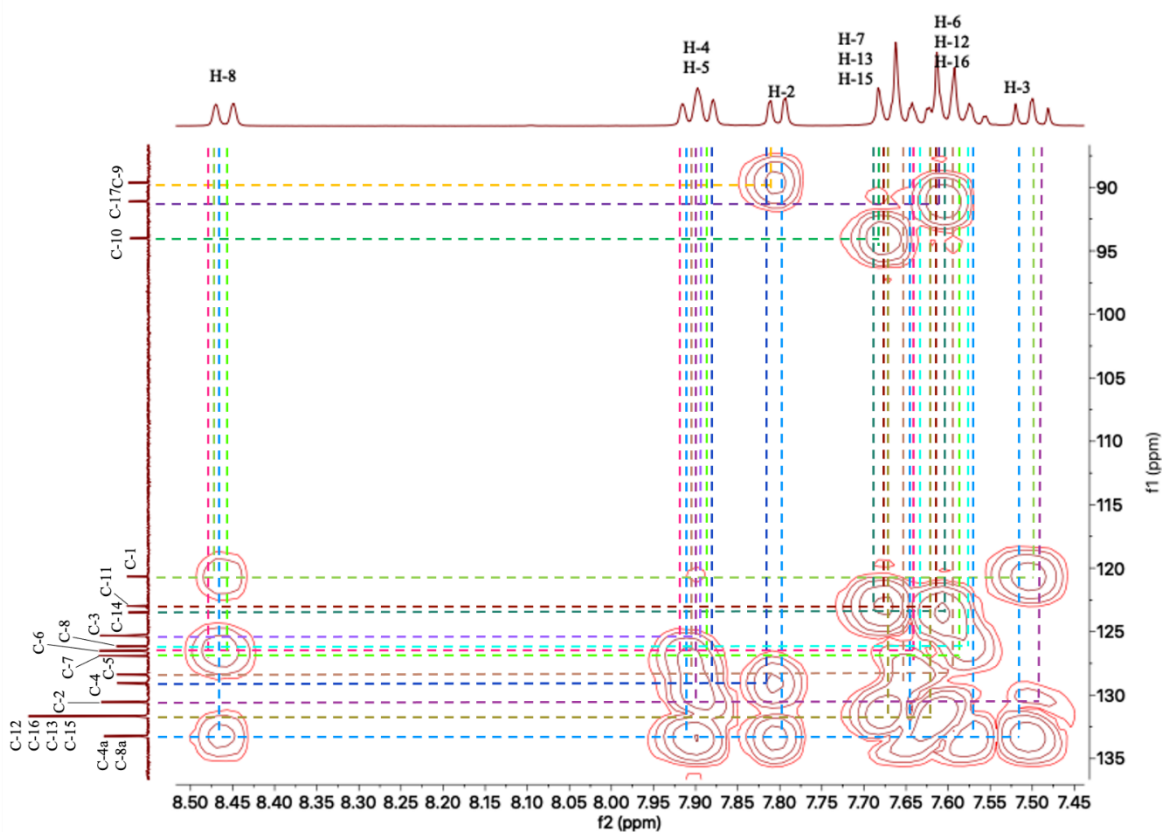


Figura S28. Espectro de HMBC del compuesto 1 en CDCl_3 .

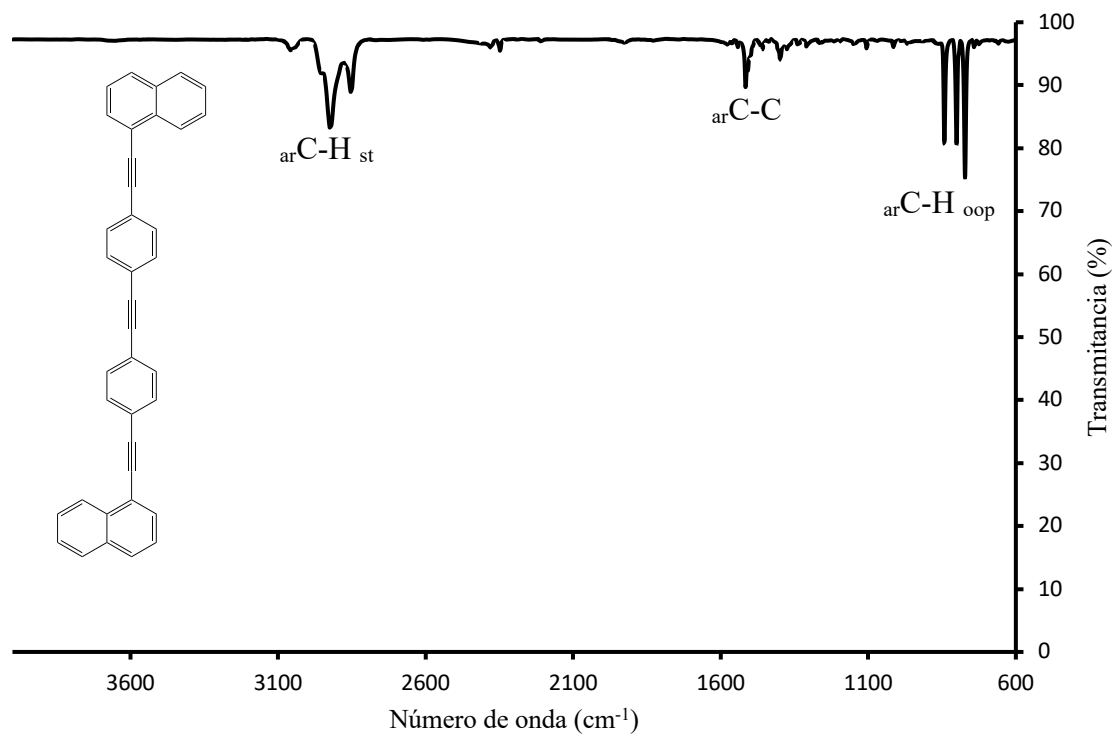


Figura P7. Espectro de IR del compuesto 1 en ATR diluido con DCM.

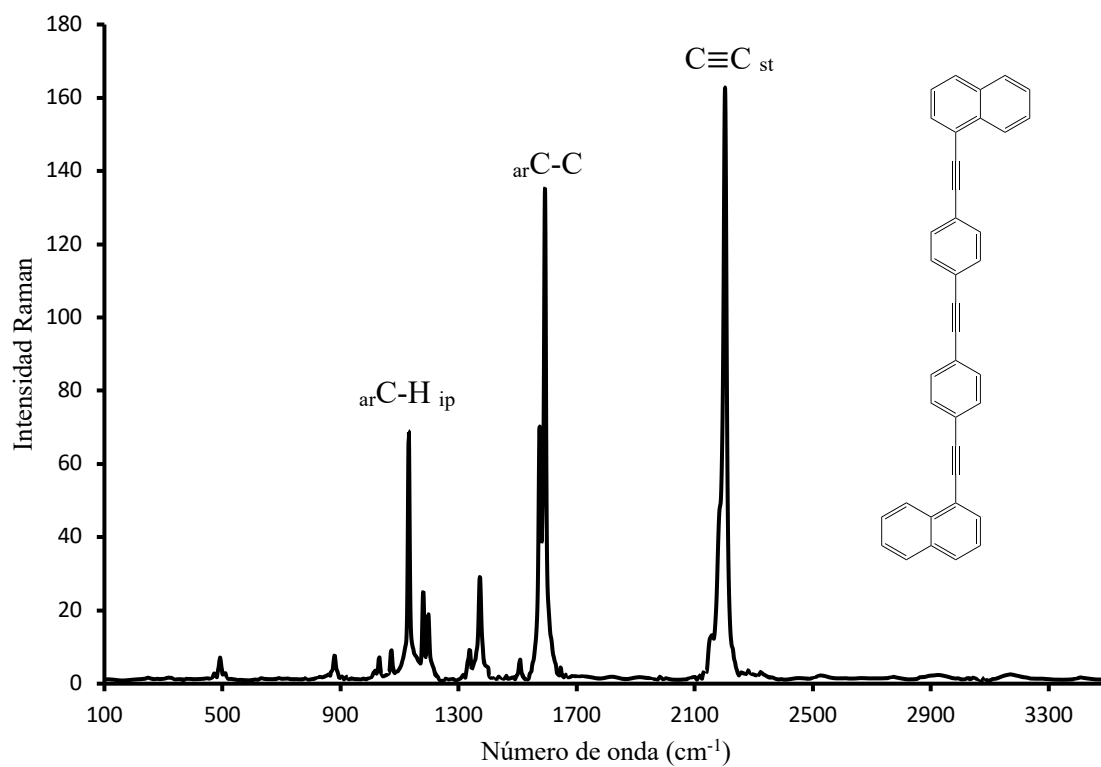


Figura O1. Espectro de Raman del compuesto 1 a 180 mW.

8.8. Espectroscopías del 2-trimetilsililetinilnaftaleno (9)

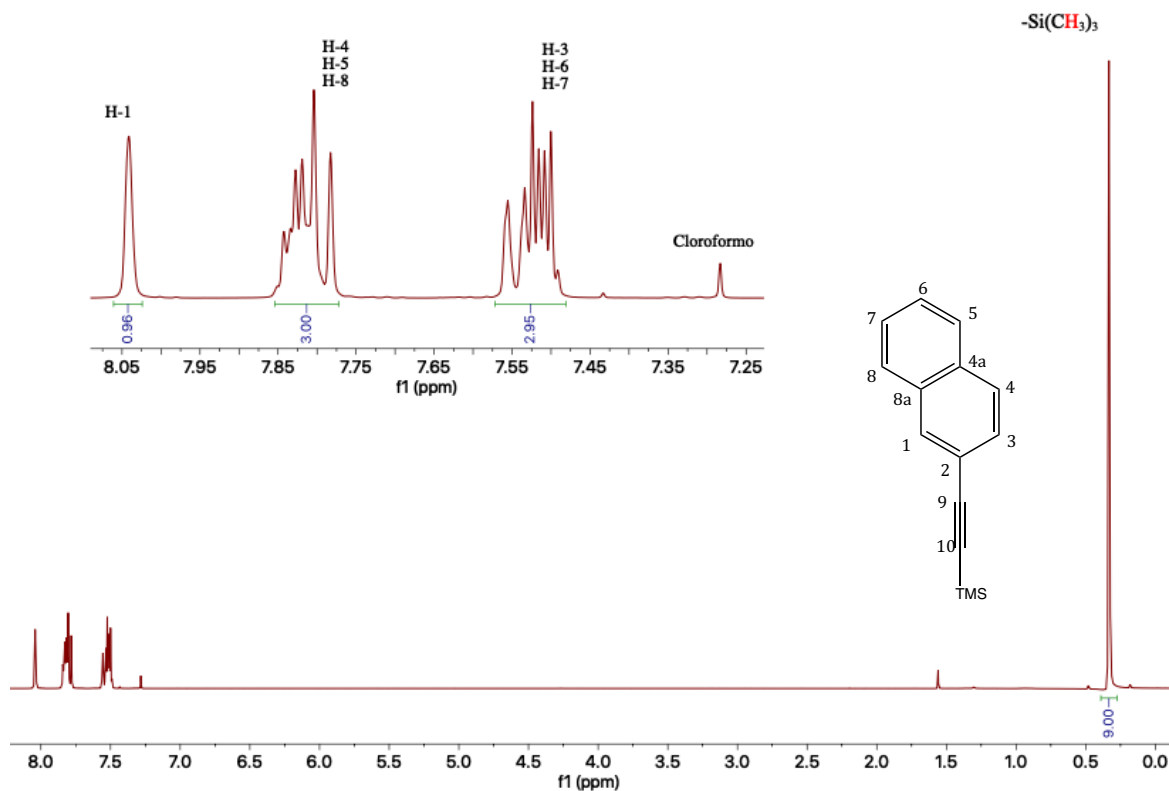


Figura S29. Espectro de RMN ^1H del compuesto **9** en CDCl_3 a 400 MHz.

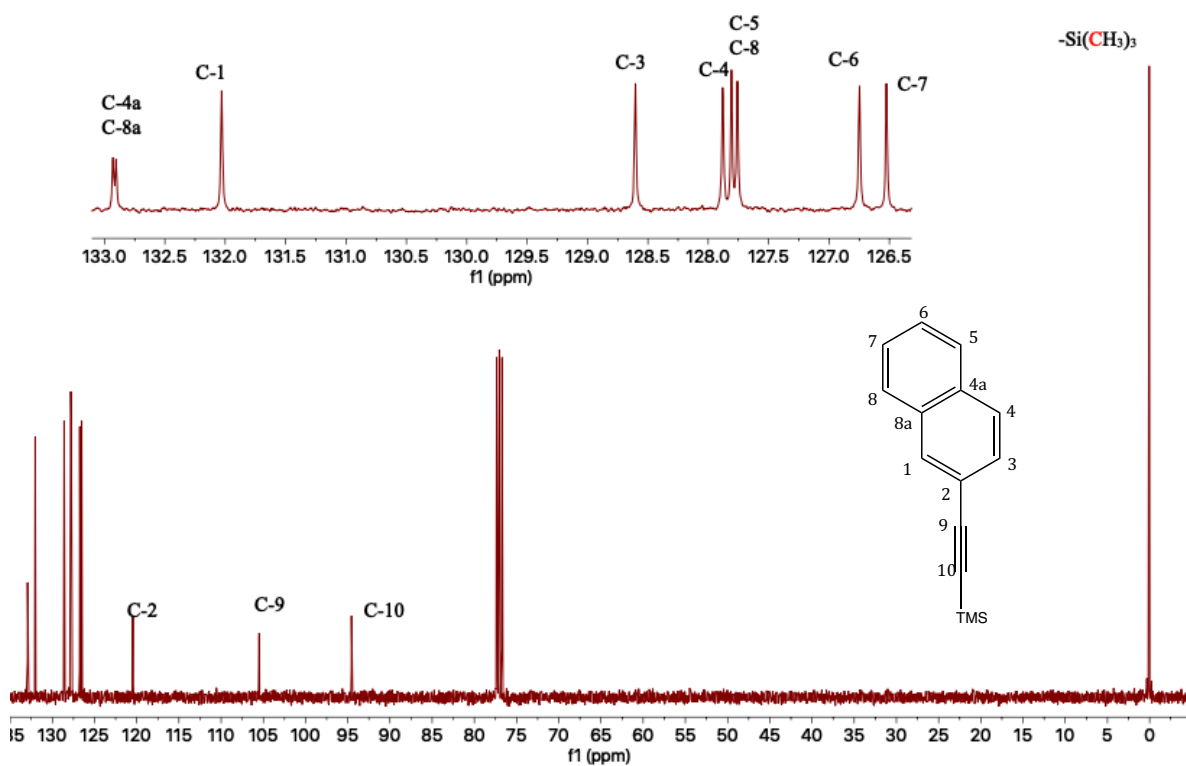


Figura S30. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **9** en CDCl_3 a 100 MHz.

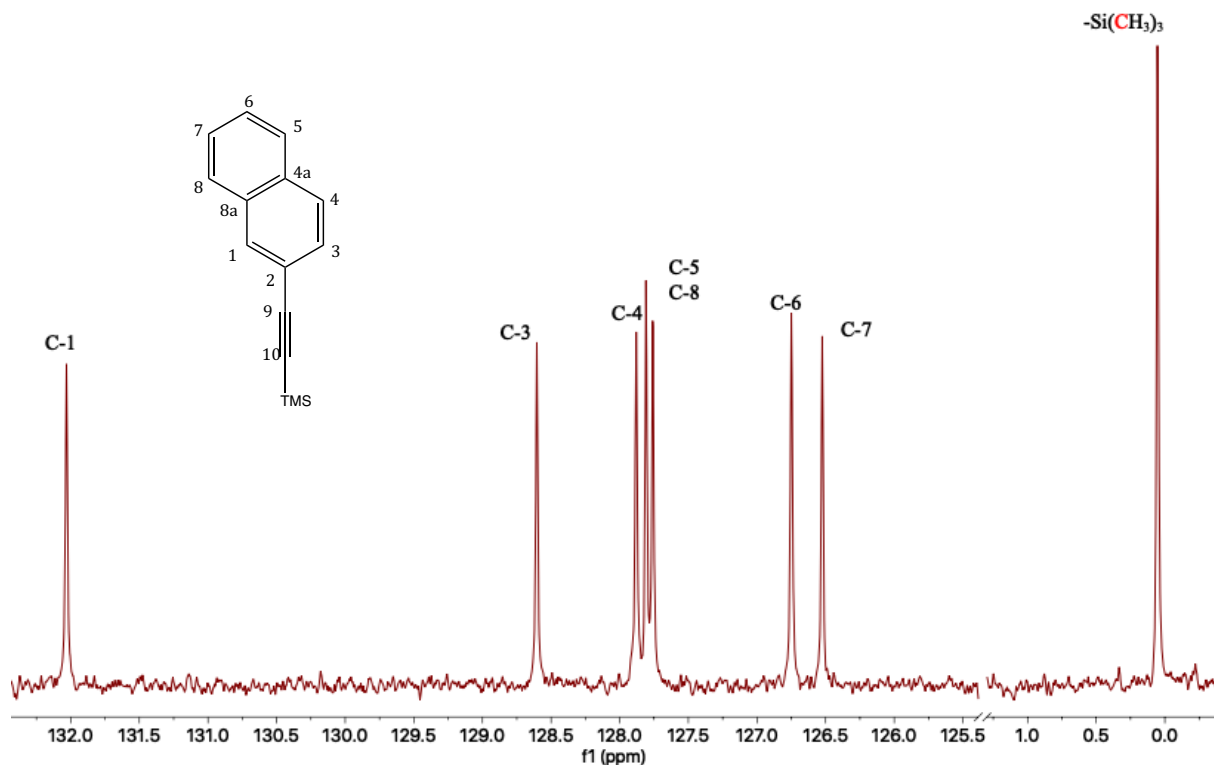


Figura S31. Espectro de DEPT 132 del compuesto **9** en CDCl_3 .

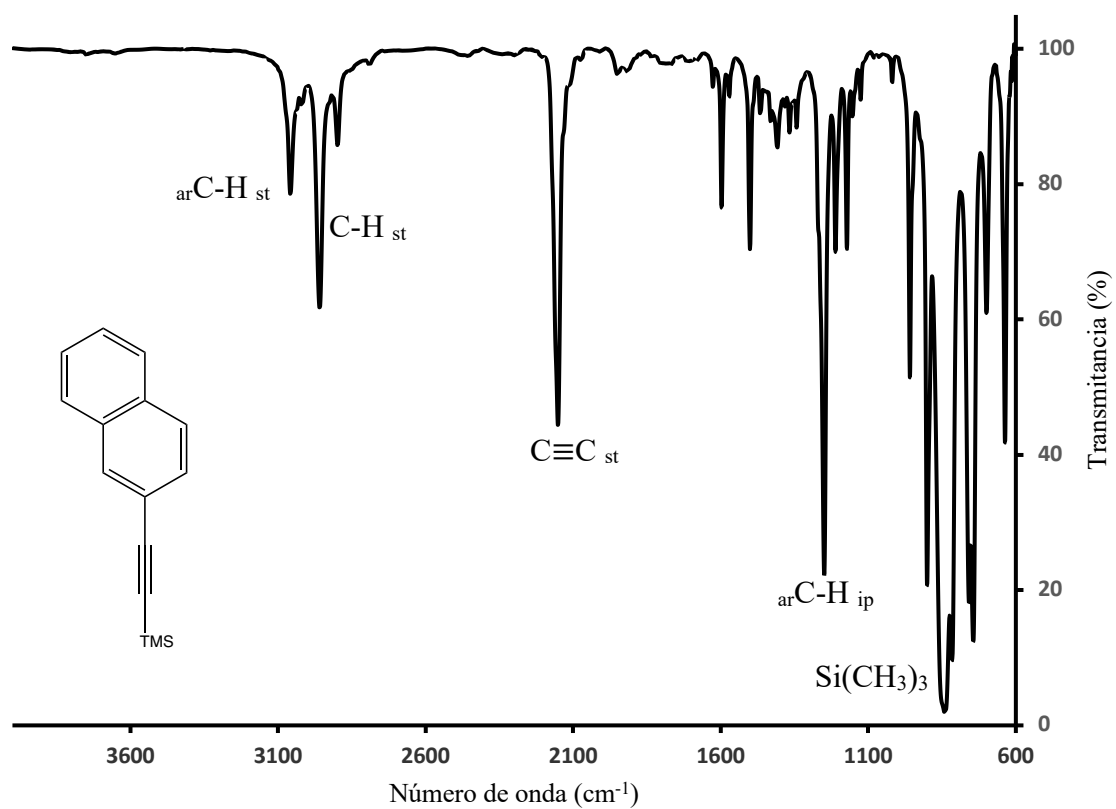


Figura P8. Espectro de IR del compuesto **9** en ATR diluido con DCM.

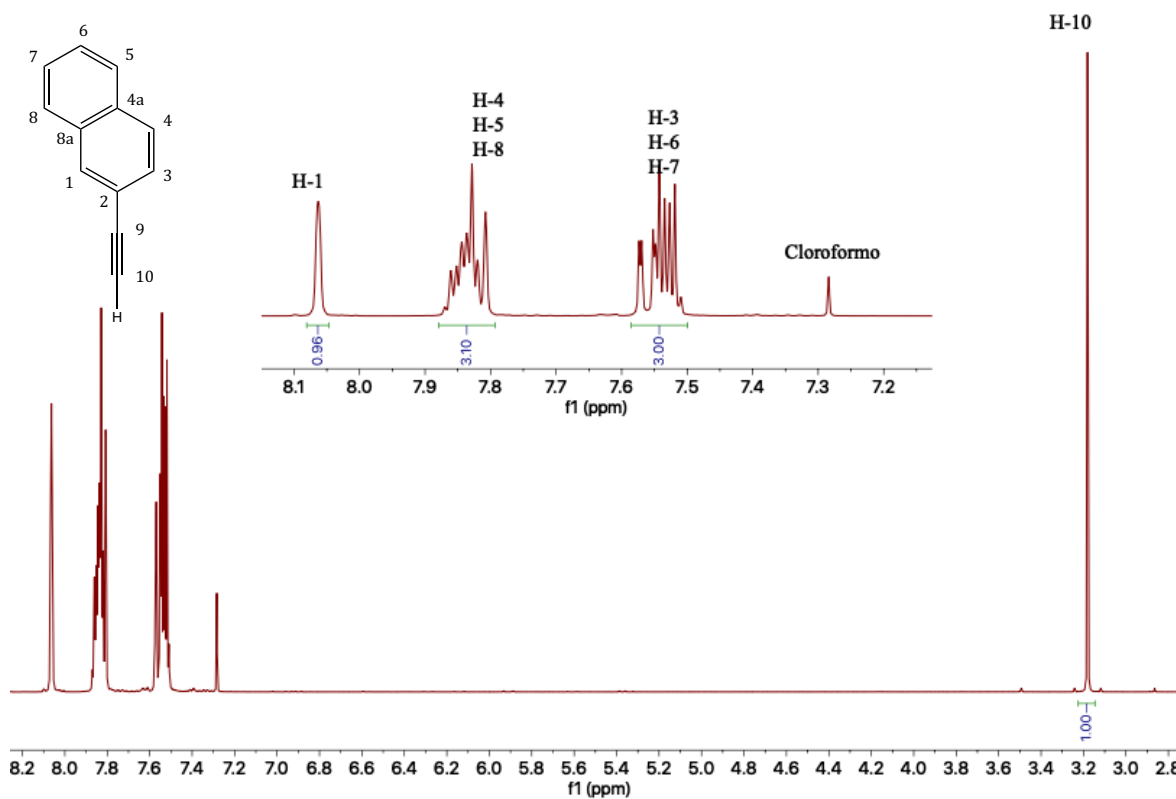
8.9. Espectroscopías del 2-etilnaftaleno (**10**)

Figura S32. Espectro de RMN ^1H del compuesto **10** en CDCl_3 a 400 MHz.

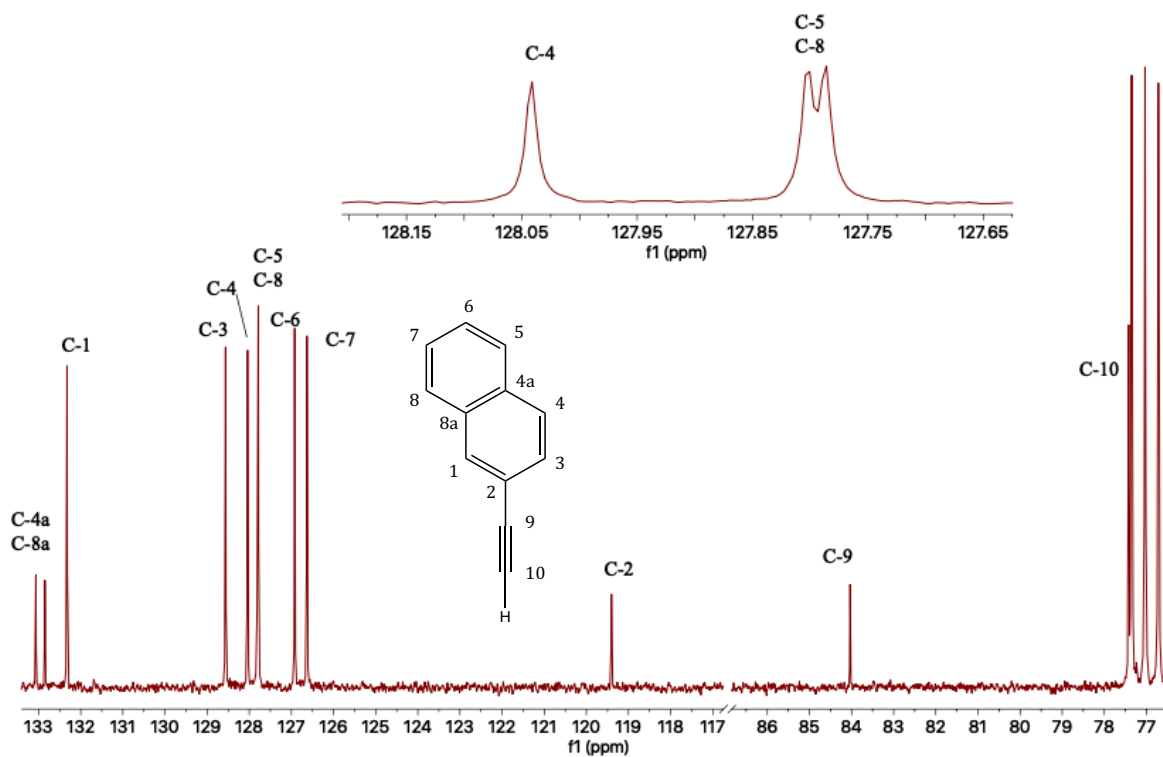


Figura S33. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **10** en CDCl_3 a 100 MHz.

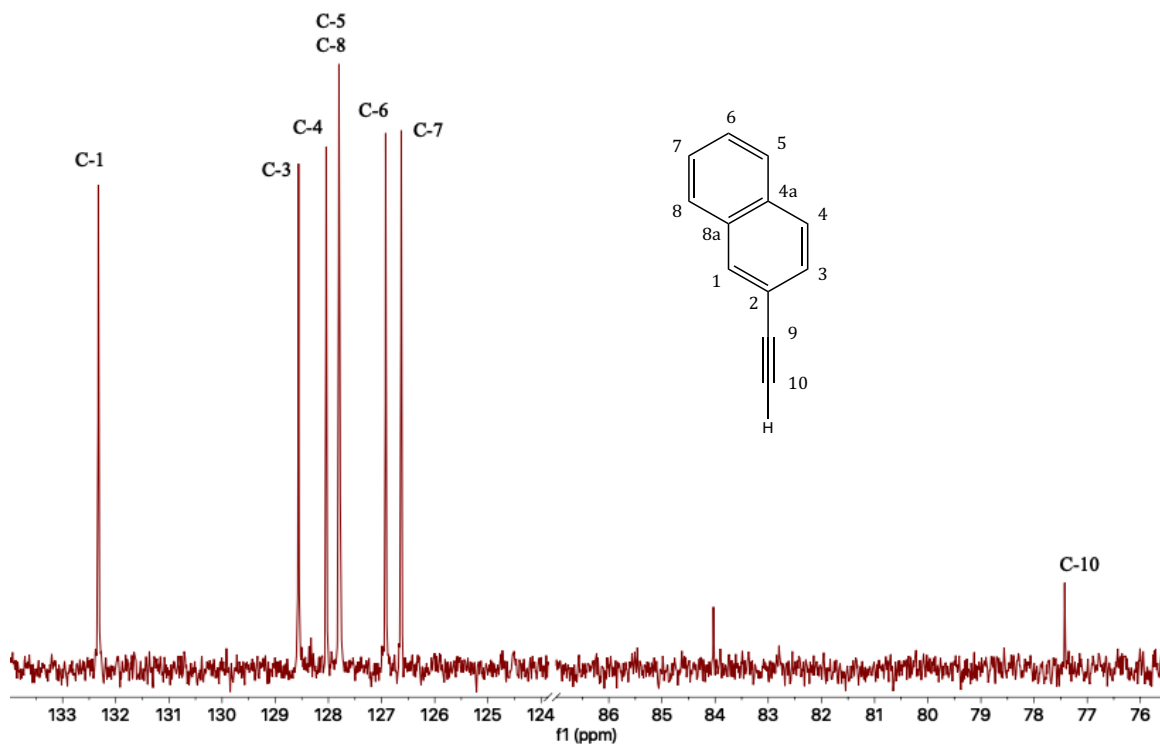


Figura S34. Espectro de DEPT 135 del compuesto **10** en CDCl_3 .

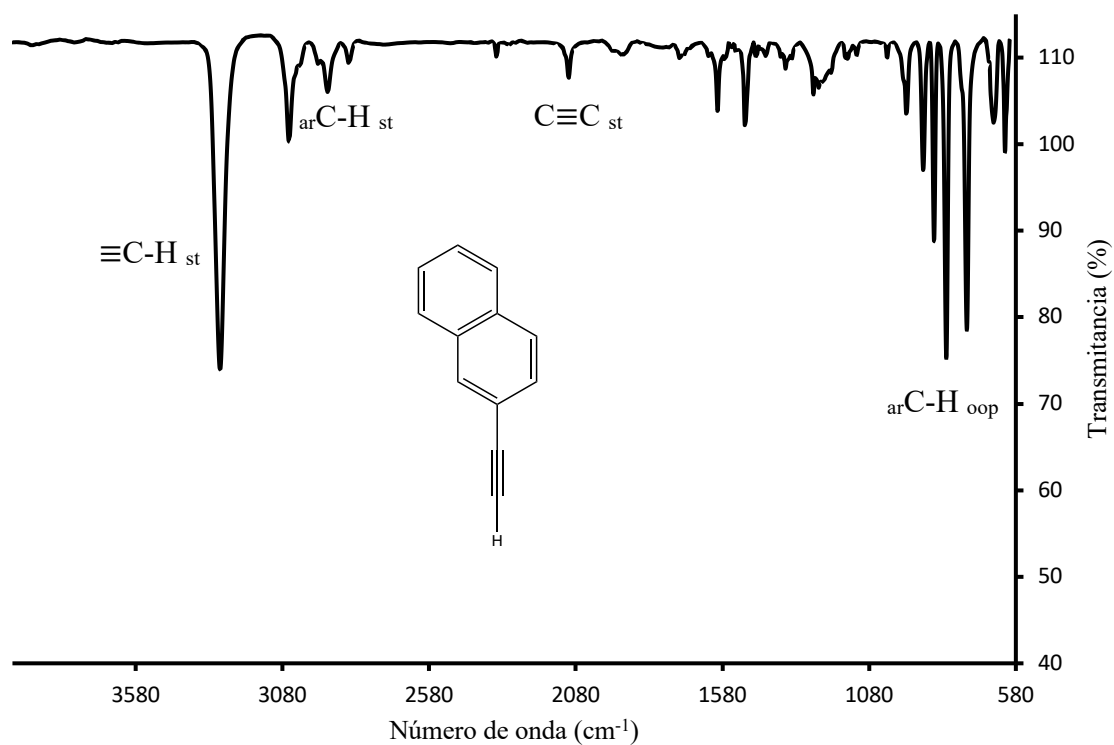


Figura P9. Espectro de IR del compuesto **10** en ATR diluido con DCM.

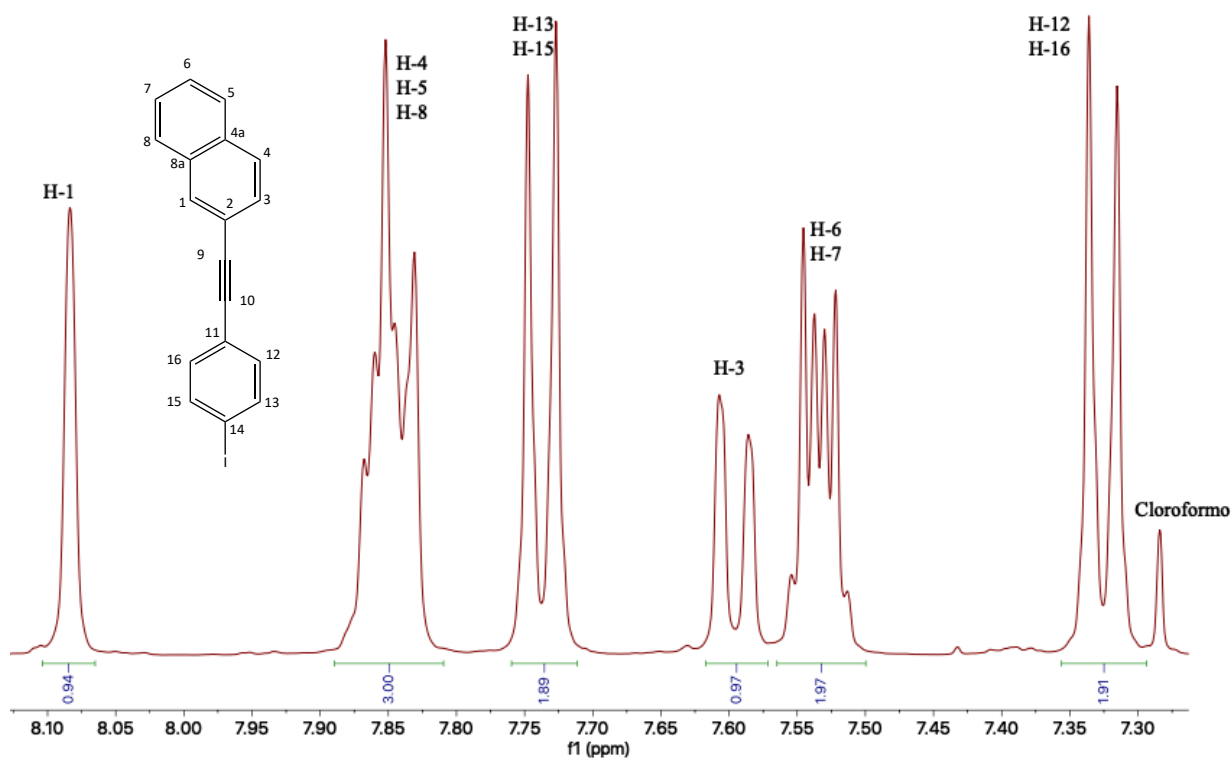
8.10. Espectroscopías del 2-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**11**)

Figura S35. Espectro de RMN ^1H del compuesto **11** en CDCl_3 a 400 MHz.

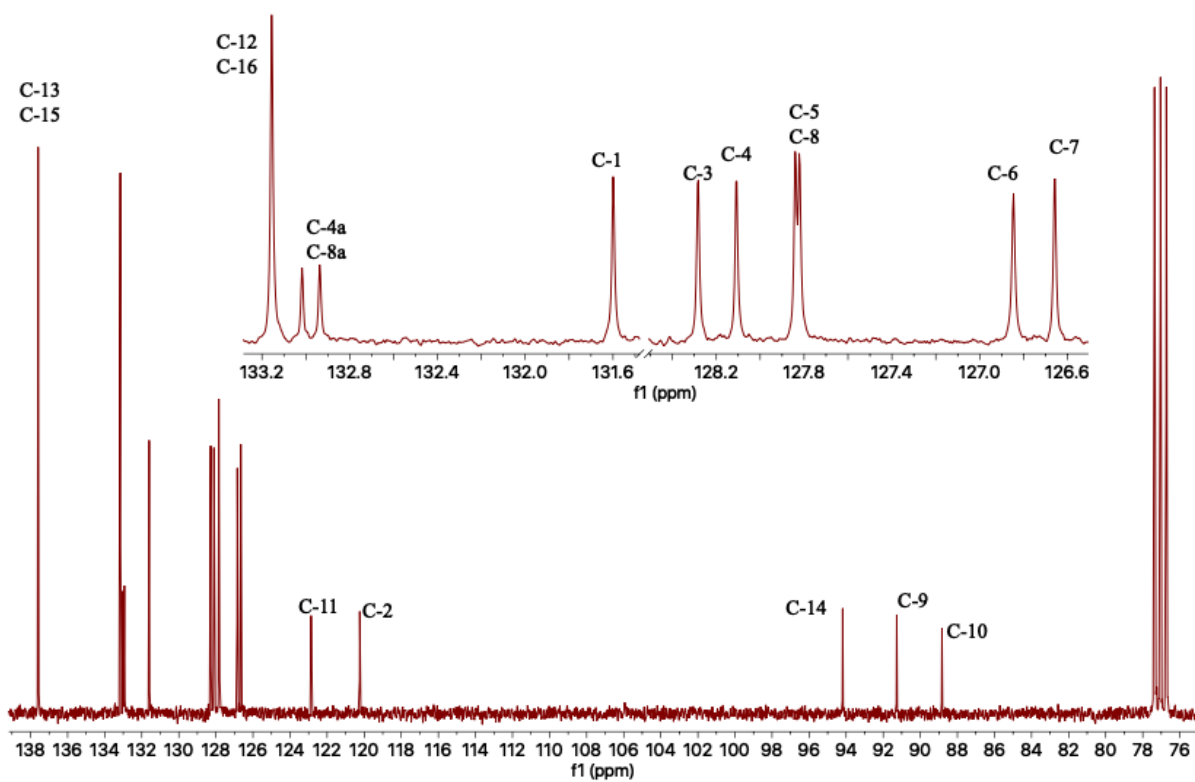


Figura S36. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **11** en CDCl_3 a 100 MHz.

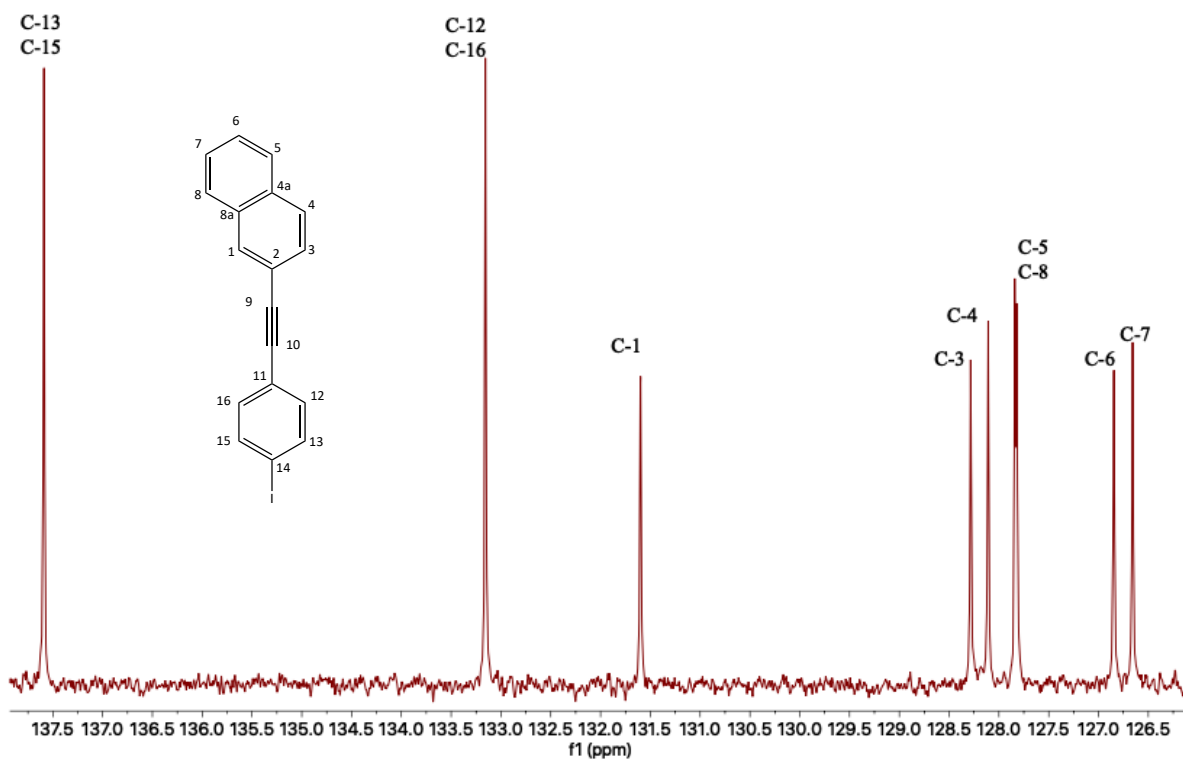


Figura S37. Espectro de DEPT 135 del compuesto **11** en CDCl_3 .

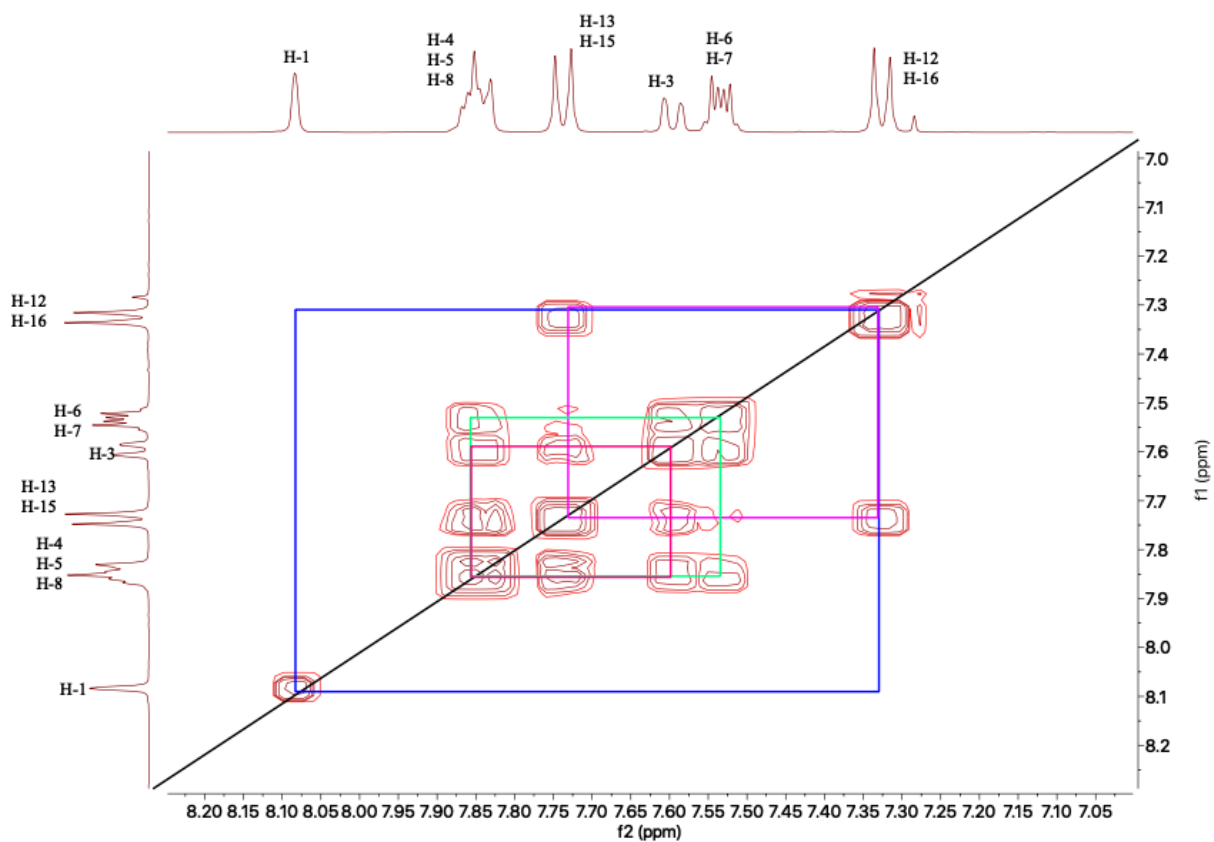


Figura S38. Espectro de COSY del compuesto **11** en CDCl_3 .

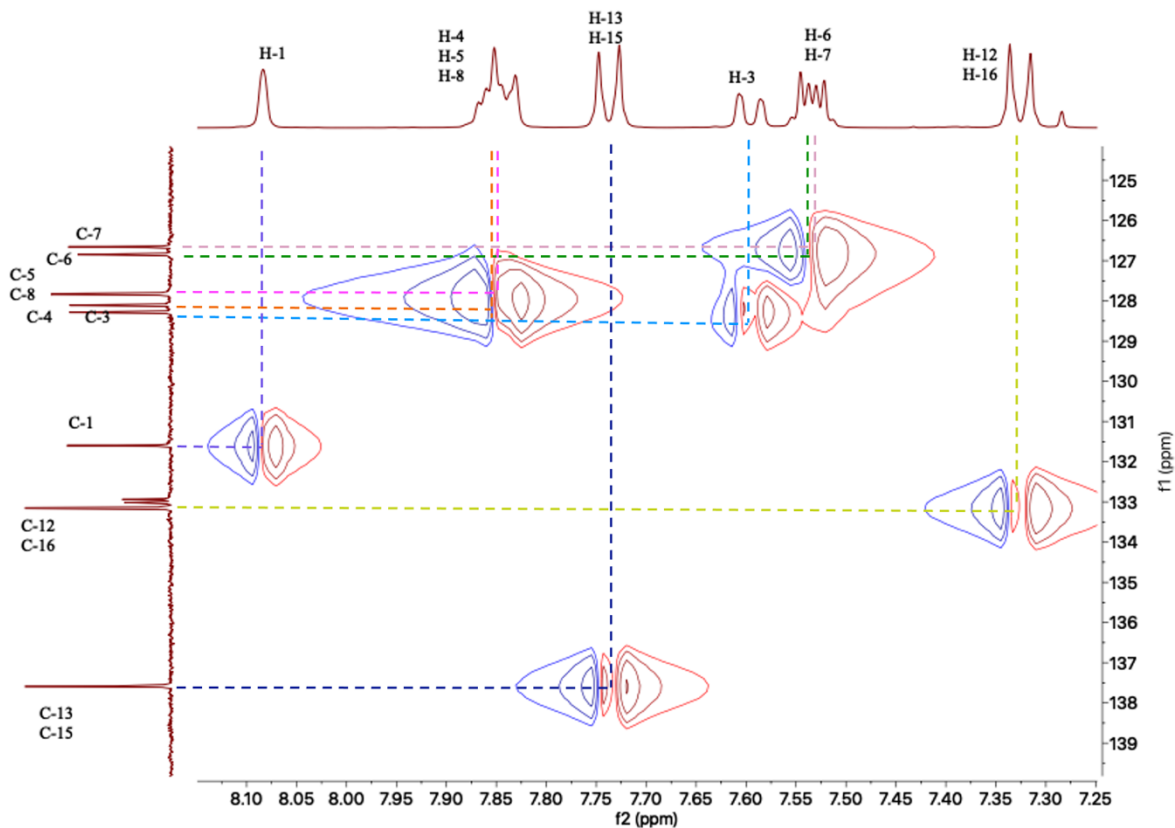


Figura S39. Espectro de HSQC del compuesto **11** en CDCl_3 .

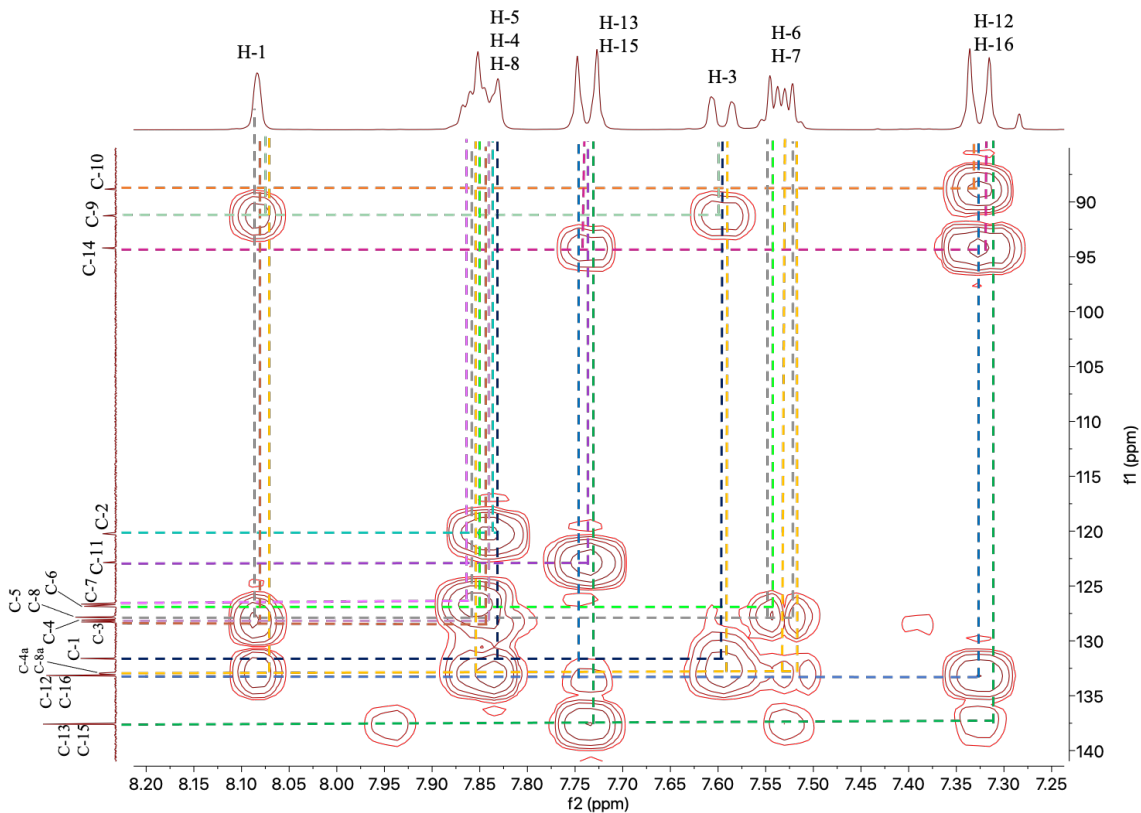


Figura S40. Espectro de HMBC del compuesto **11** en CDCl_3 .

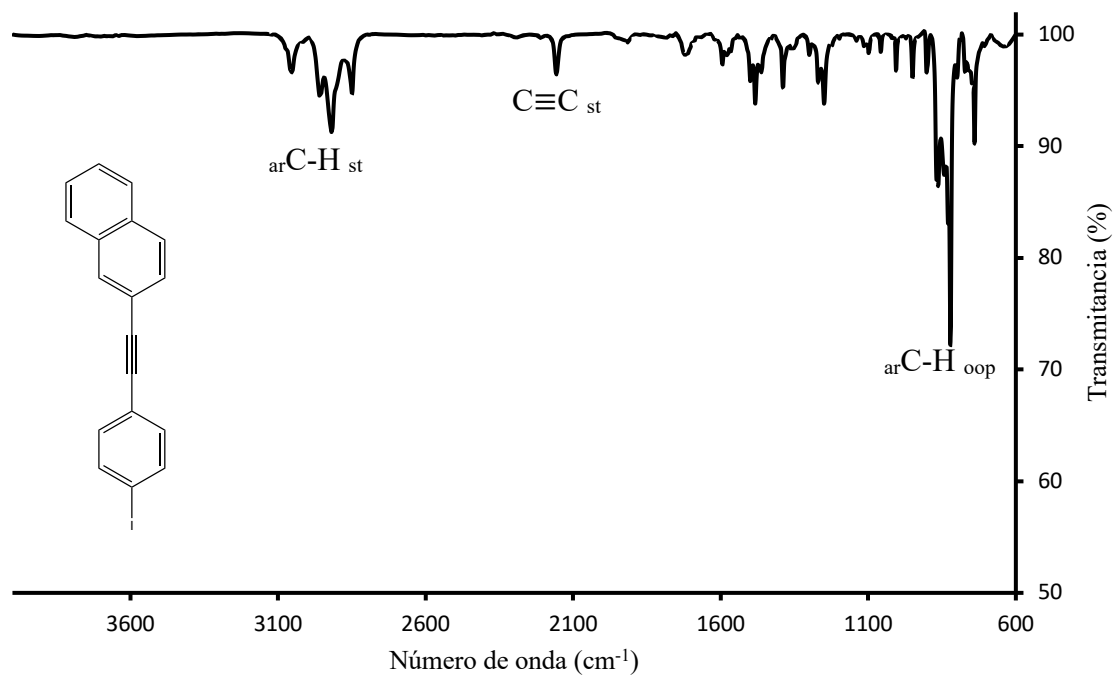


Figura P10. Espectro de IR del compuesto **11** en ATR diluido con DCM.

8.11. Espectroscopías del trimetil {[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etinil} silano (**12**)

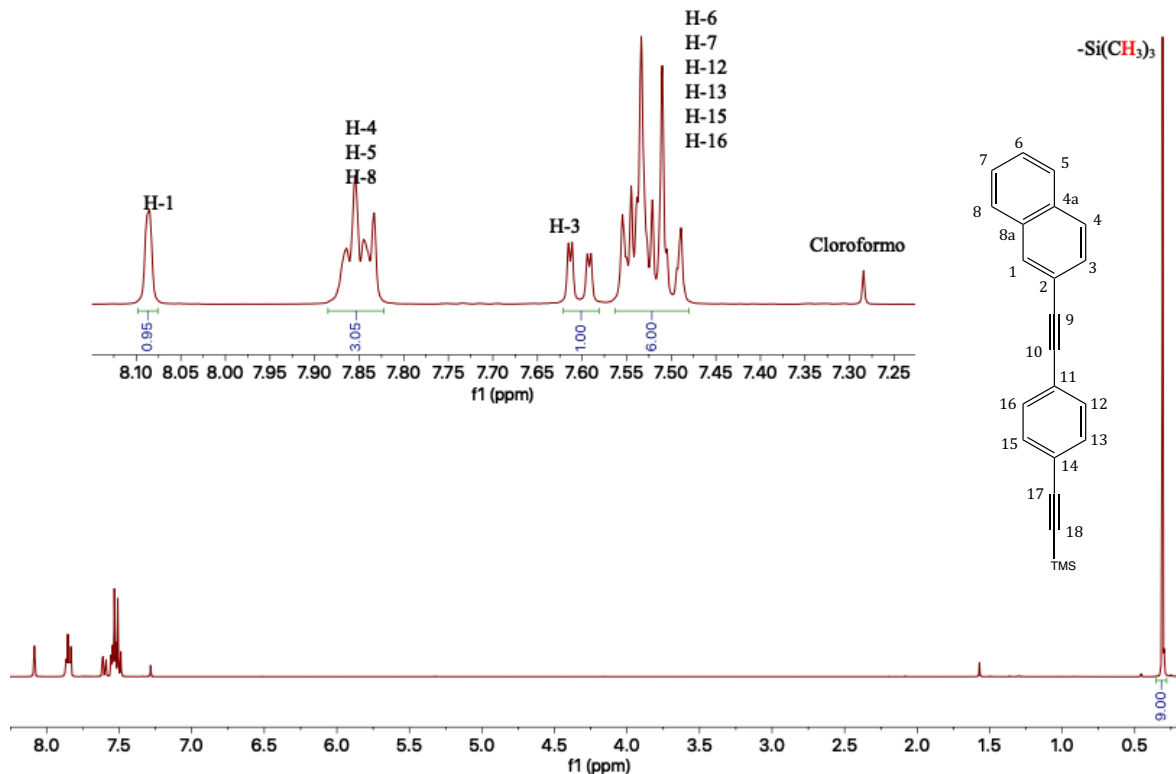


Figura S41. Espectro de RMN ^1H del compuesto **12** en CDCl_3 a 400 MHz.

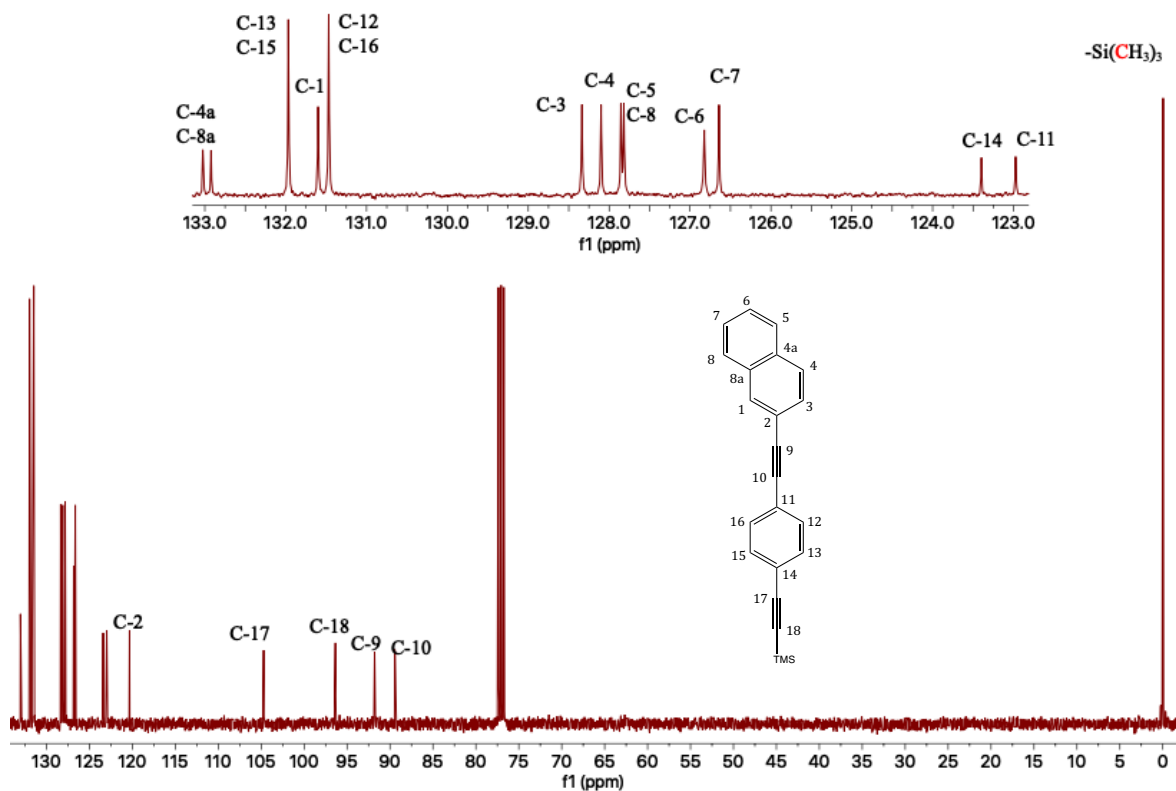


Figura S42. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **12** en CDCl_3 a 100 MHz.

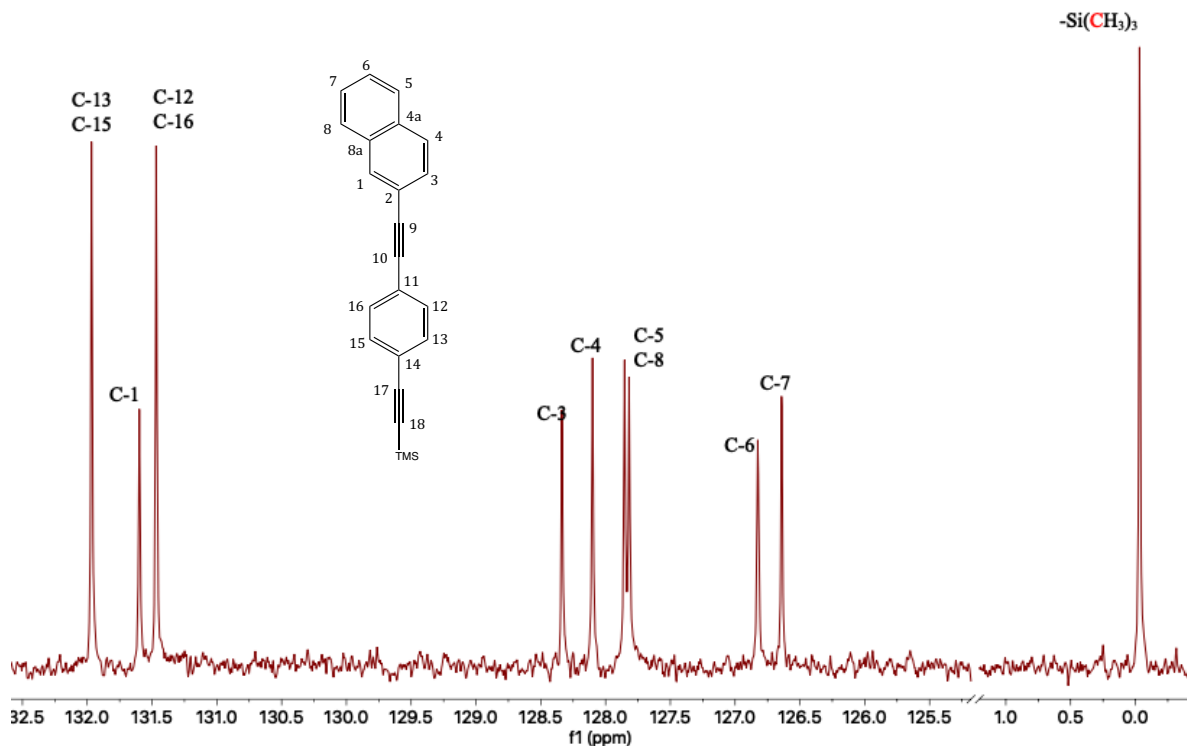


Figura S43. Espectro de DEPT 135 del compuesto **12** en CDCl_3 .

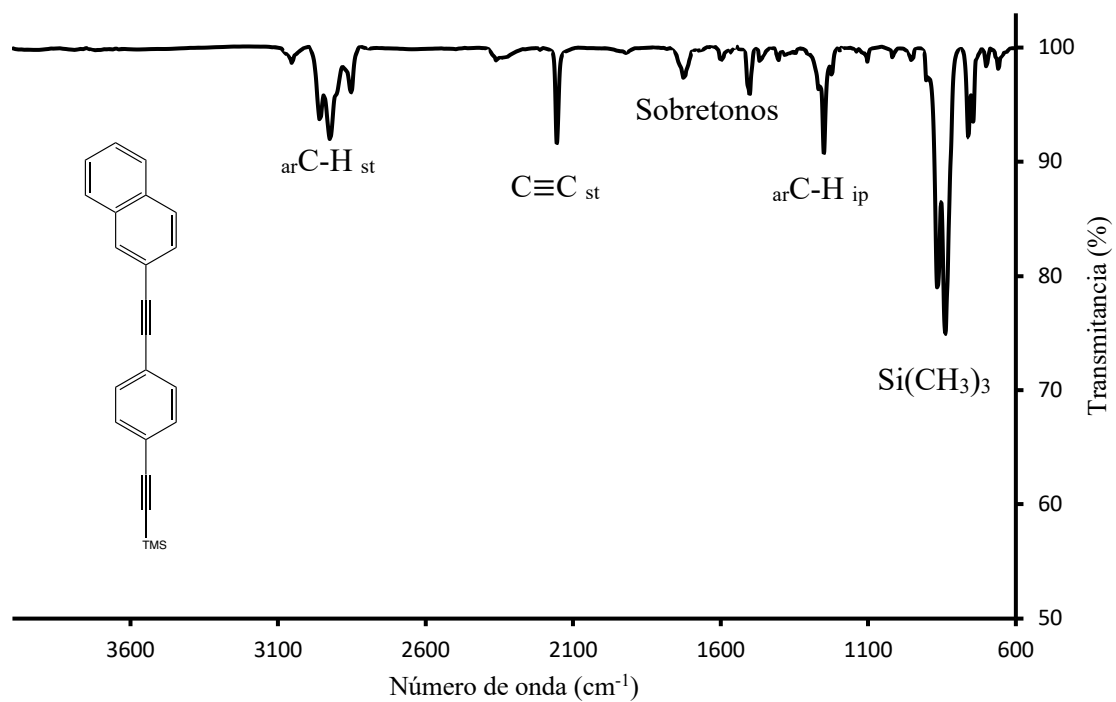


Figura P11. Espectro de IR del compuesto **12** en ATR diluido con DCM .

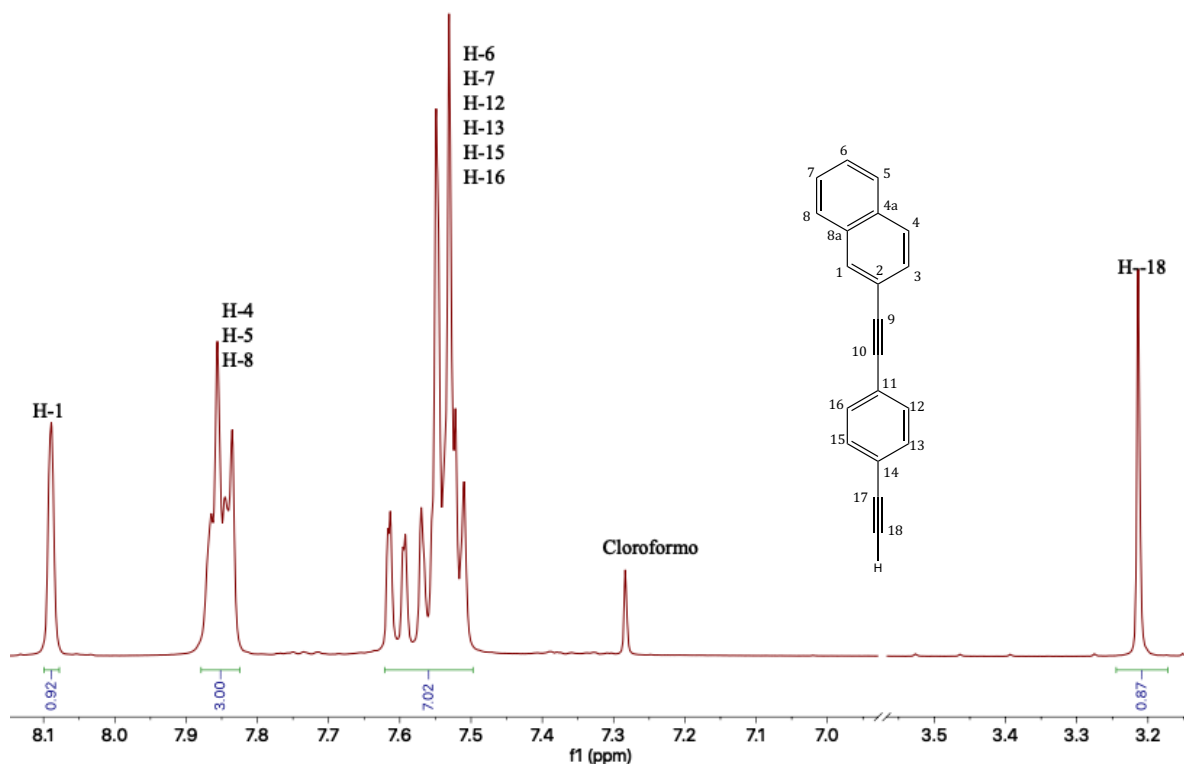
8.12. Espectroscopías del 2-[(4-etinilfenil)etinil]naftaleno (**13**)

Figura S44. Espectro de RMN ^1H del compuesto **13** en CDCl_3 a 400 MHz.

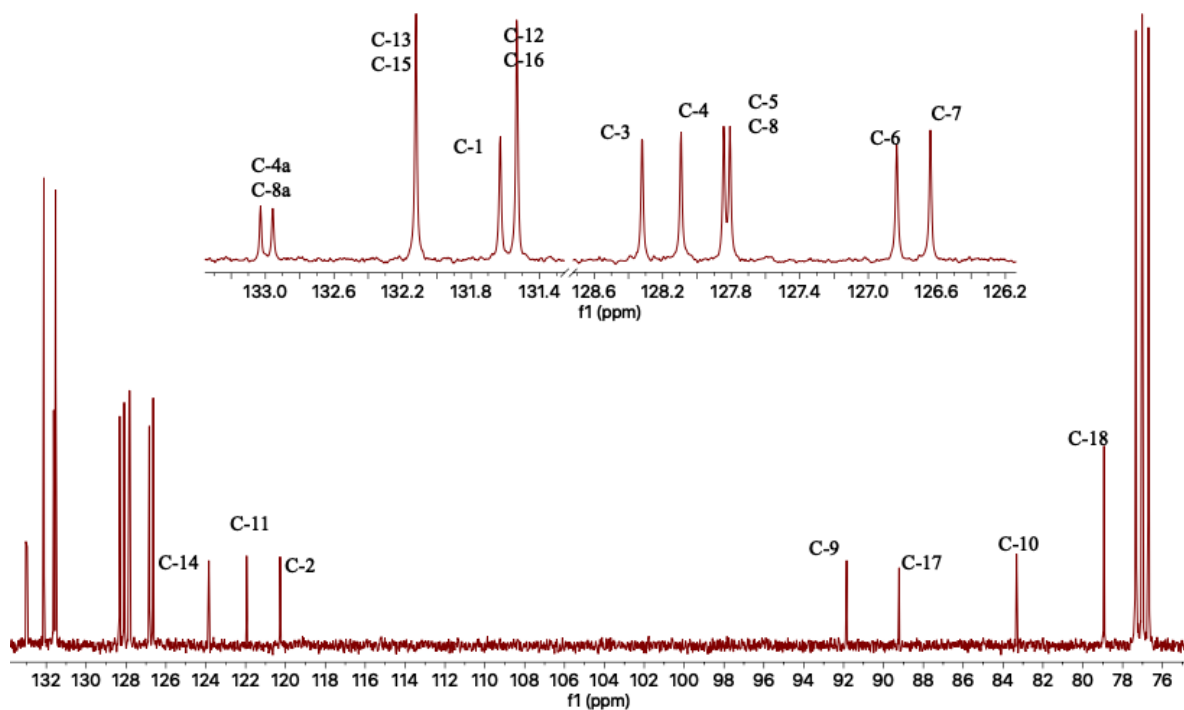


Figura S45. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **13** en CDCl_3 a 100 MHz.

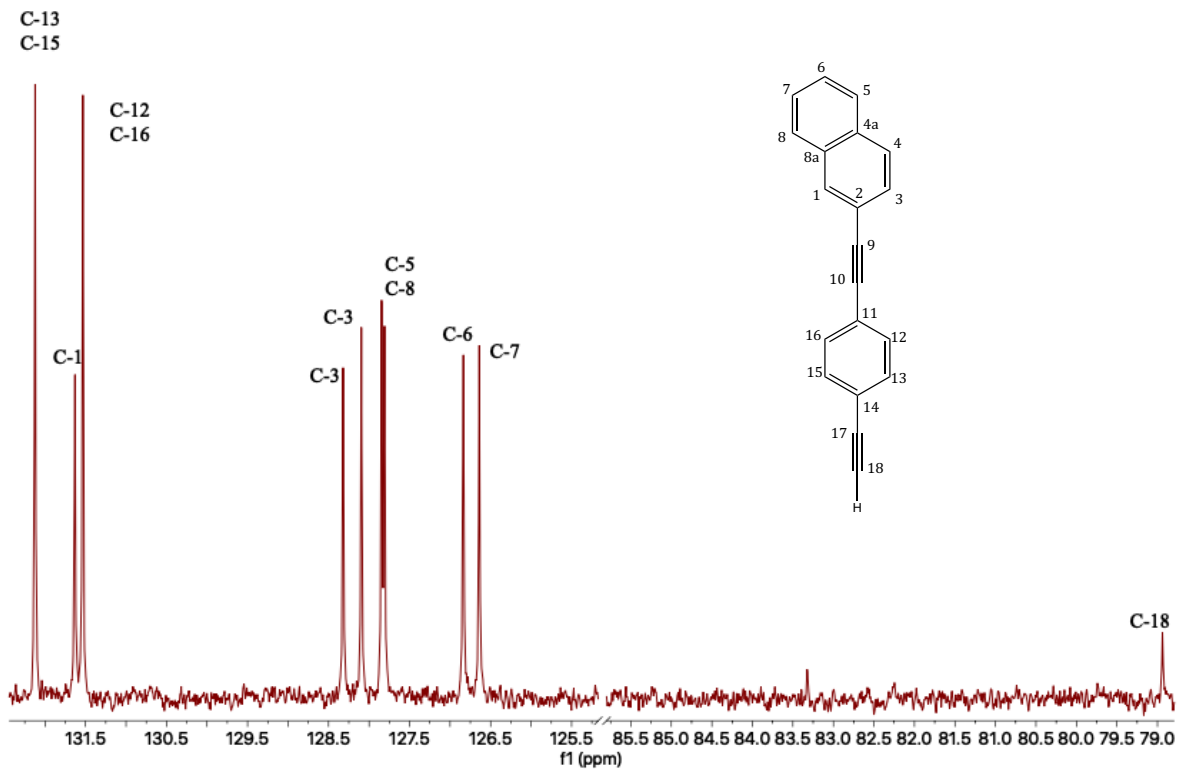


Figura S46. Espectro de DEPT 135 del compuesto **13** en CDCl_3 .

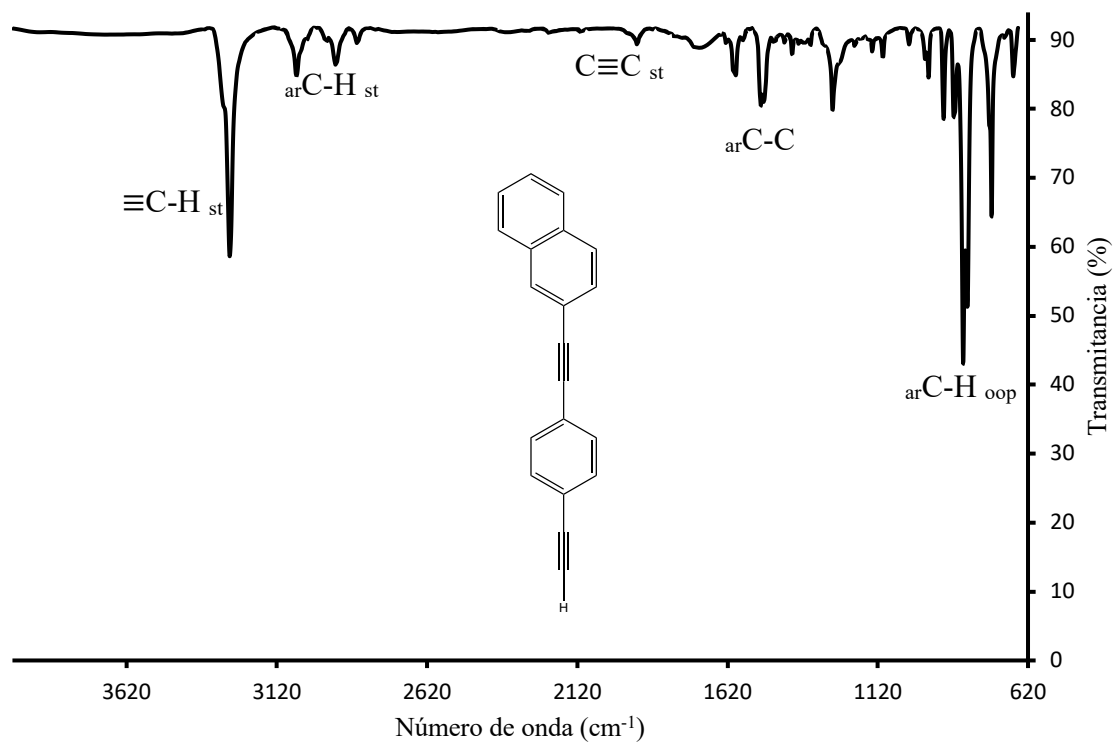


Figura P12. Espectro de IR del compuesto **13** en ATR diluido con DCM.

8.13. Espectroscopías del 1,2-bis[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etino (2)

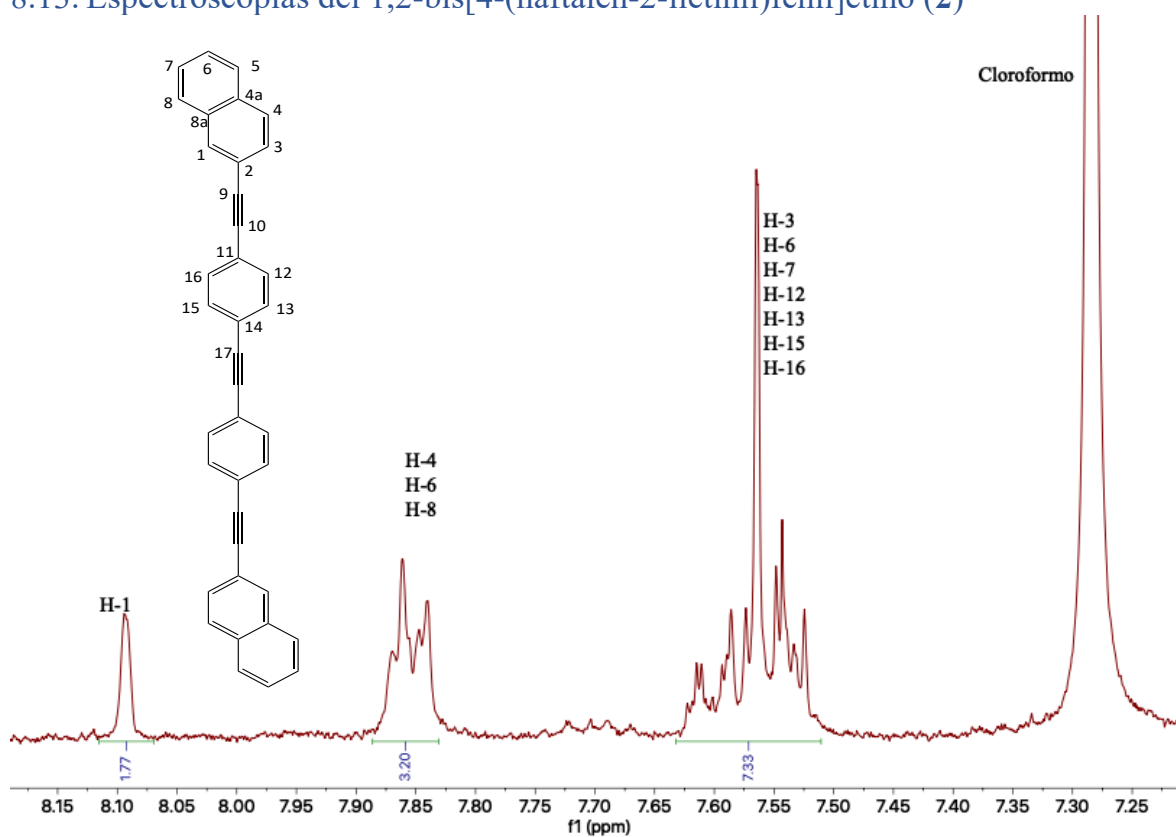


Figura S47. Espectro de RMN ^1H del compuesto **2** en CDCl_3 a 400 MHz.

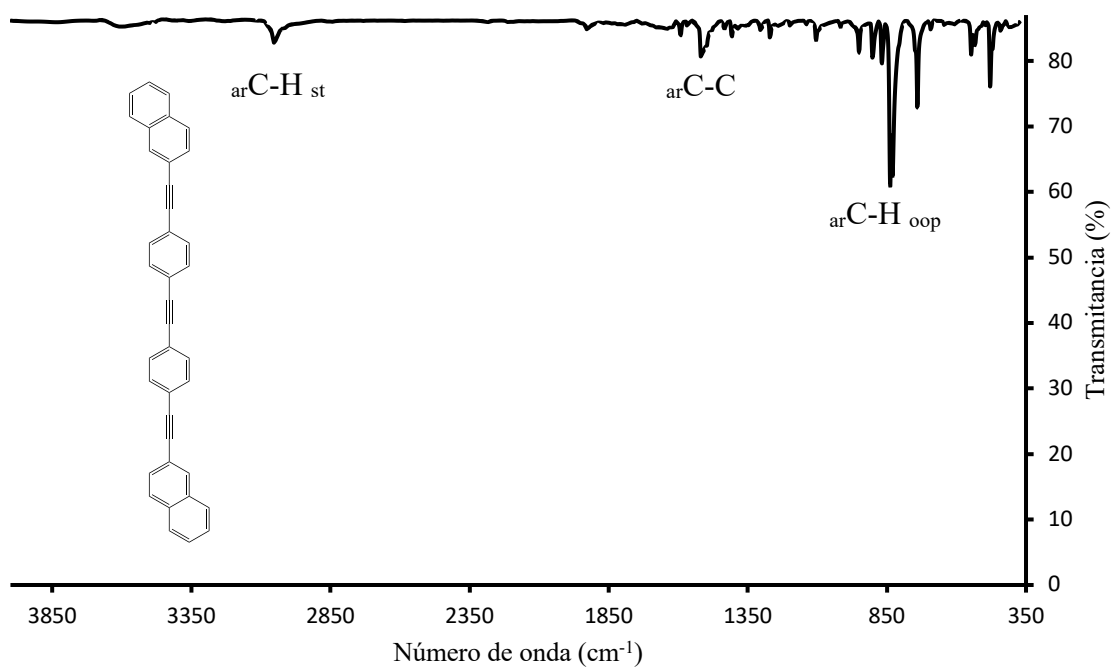


Figura P13. Espectro de IR del compuesto **2** en pastilla de KBr.

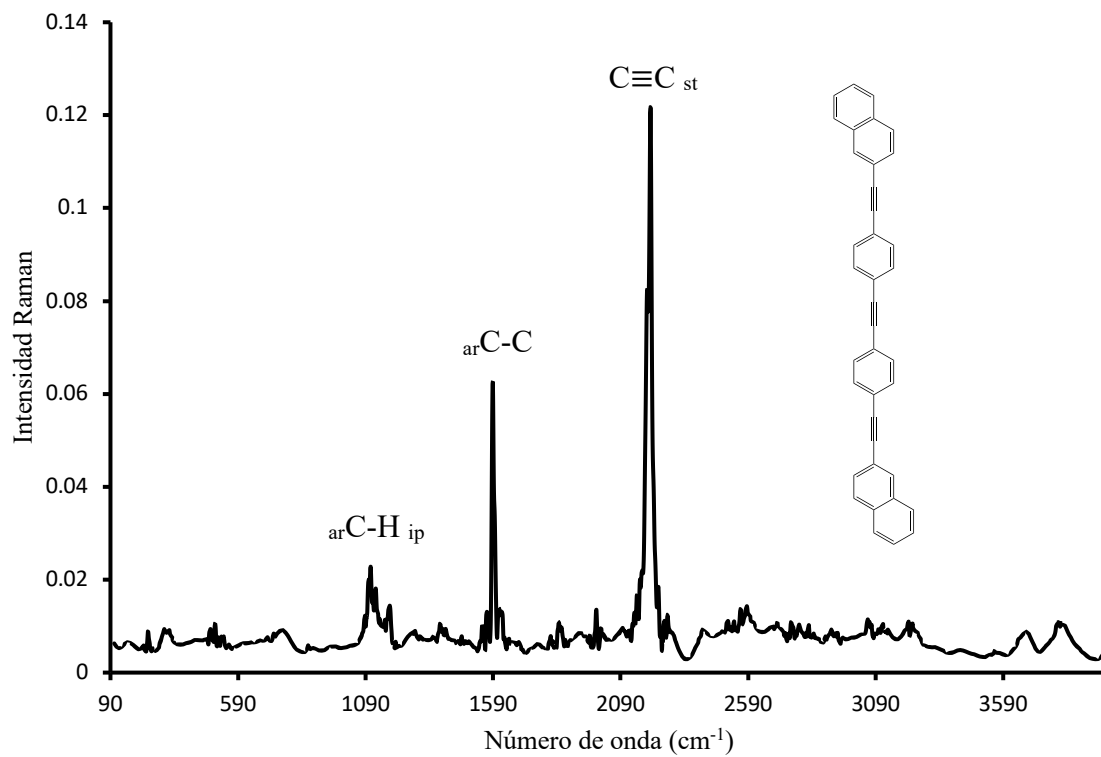
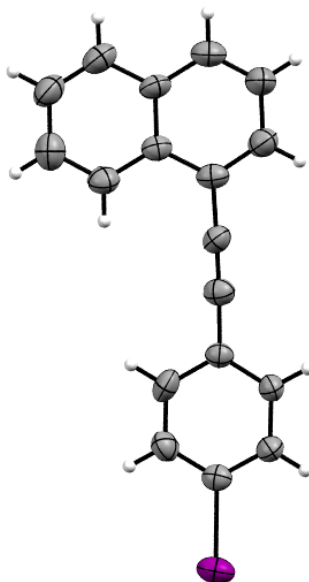


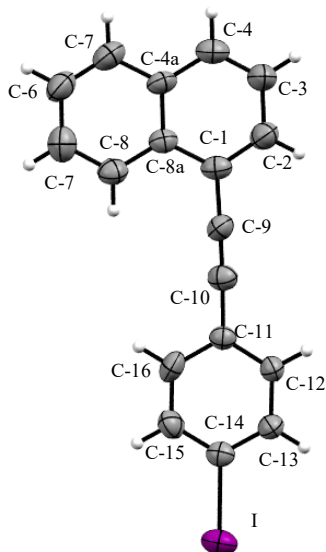
Figura O2. Espectro de Raman del compuesto 2 a 250 mW.

8.14. Rayos X del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (6)



Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₁ I
Peso molecular (g/mol)	354.17
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	5.1463(2)
b/Å	10.6456(5)
c/Å	25.4445(19)
Volumen (Å³)	1393.99(13)
Z	4
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)
Factor R (%)	3.51

Tabla 8. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural para 6.

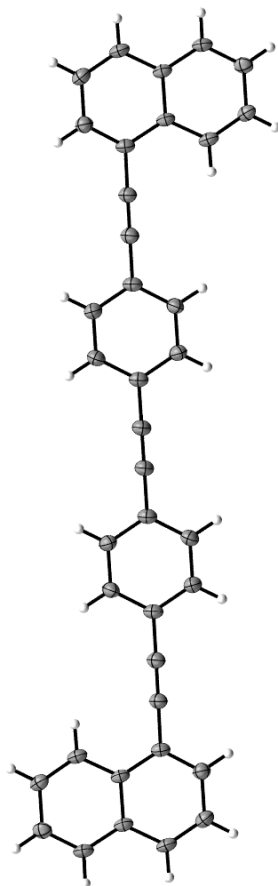


Átomos		Distancia (Å)	Átomos		Distancia (Å)
I	C-14	2.099(6)	C-9	C-1	1.433(9)
C-14	C-15	1.37(1)	C-9	C-10	1.196(9)
C-14	C-13	1.37(1)	C-16	H-16	0.931
C-12	H-12	0.931	C-7	H-7	0.929
C-12	C-13	1.382(8)	C-7	C-8	1.38(1)
C-12	C-11	1.388(7)	C-7	C-6	1.38(1)
C-13	H-13	0.93	C-1	C-2	1.37(1)
C-11	C-16	1.398(9)	C-3	H-3	0.929
C-11	C-10	1.433(9)	C-3	C-4	1.35(1)
C-15	H-15	0.93	C-3	C-2	1.39(1)
C-15	C-16	1.37(1)	C-4	H-4	0.93
C-4a	C-8a	1.395(9)	C-8	H-8	0.93
C-4a	C-4	1.420(9)	C-6	H-6	0.929
C-4a	C-5	1.427(9)	C-6	C-5	1.35(1)
C-8a	C-1	1.43(1)	C-2	H-2	0.93
C-8a	C-8	1.41(1)	C-5	H-5	0.93

Tabla 9. Distancias de enlace del compuesto 6.

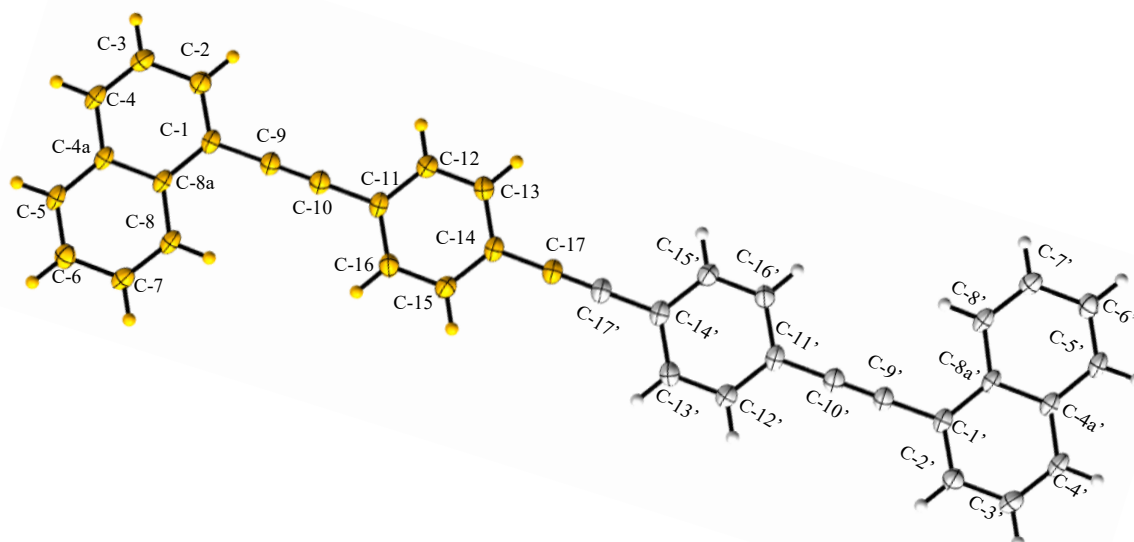
Átomos				Ángulo diedro (°)
C-8a	C-1	C-11	C-12	-168.42
C-2	C-1	C-11	C-16	-170.08

Tabla 10. Ángulos de torsión del compuesto 6.

8.15. Rayos X del 1,2-bis[4-(naftalen-1-iletinil)fenil]etino (**1**)

Fórmula empírica	C ₃₈ H ₂₂
Peso molecular (g/mol)	239.28
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
a/Å	13.1046(10)
b/Å	8.1932(6)
c/Å	12.3799(10)
β/°	109.604(3)
Volumen (Å³)	1252.16
Z	2
Tamaño del cristal (mm³)	0.28×0.25×0.05
Factor R (%)	5.55
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)

Tabla 11. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural para **1**.

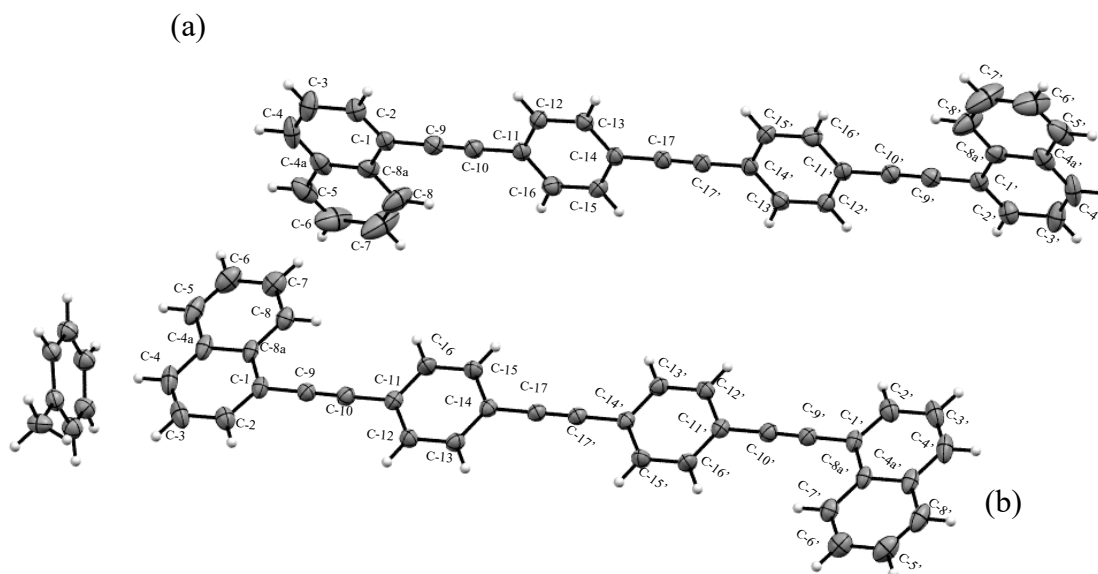


Átomo		Distancia (Å)
C-1	C-2	1.378(2)
C-1	C-8a	1.429(2)
C-1	C-9	1.434(3)
C-2	C-3	1.408(3)
C-3	C-4	1.364(2)
C-4	C-4a	1.413(2)
C-5	C-6	1.364(2)
C-5	C-4a	1.413(2)
C-6	C-7	1.405(3)
C-7	C-8	1.363(2)
C-8	C-8a	1.409(2)
C-8a	C-4a	1.425(2)
C-9	C-10	1.198(3)
C-10	C-11	1.433(3)
C-11	C-16	1.399(2)
C-11	C-12	1.398(2)
C-16	C-15	1.381(3)
C-15	C-14	1.397(2)
C-14	C-13	1.400(2)
C-14	C-17	1.430(3)
C-13	C-12	1.382(3)
C-17	C-17'	1.201(3)

Tabla 12. Distancias de enlace en el compuesto 1.

Átomos				Ángulo diedro (°)
C-2	C-1	C-11	C-16	171.51
C-13	C-14	C-14'	C-13'	180
C-16'	C-11'	C-1'	C-2'	-171.51
C-8a'	C-1'	C-11'	C-12'	-169.90
C-15'	C-14'	C-14	C-15	180
C-12	C-11	C-1	C-8a	169.90

Tabla 13. Ángulos de torsión del compuesto 1.



Fórmula empírica	2(C ₃₈ H ₂₂), C ₇ H ₈
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
a/Å	5.8660(5)
b/Å	14.6339(14)
c/Å	17.6290(17)
α/°	74.799(4)
β/°	80.6778(4)
γ/°	79.463(4)
Volumen (Å³)	1422.66
Z	1
Radiación	Mo K α (λ = 0.71073)
Factor R (%)	5.88

Tabla 14. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural para el solvato de 1.

Átomo		Distancia (Å) molécula a	Distancia (Å) molécula b
C-1	C-2	1.379(3)	1.374(3)
C-1	C-8a	1.434(3)	1.428(3)
C-1	C-9	1.436(3)	1.436(3)
C-2	C-3	1.405(3)	1.406(3)
C-3	C-4	1.363(3)	1.361(4)
C-4	C-4a	1.417(4)	1.402(3)
C-5	C-6	1.356(4)	1.349(4)
C-5	C-4a	1.421(3)	1.420(4)
C-6	C-7	1.402(3)	1.392(5)
C-7	C-8	1.366(3)	1.360(4)
C-8	C-8a	1.414(3)	1.402(3)
C-8a	C-4a	1.421(3)	1.420(3)
C-9	C-10	1.201(3)	1.201(3)
C-10	C-11	1.435(3)	1.432(3)
C-11	C-16	1.393(3)	1.400(3)
C-11	C-12	1.397(3)	1.394(3)
C-15	C-16	1.384(3)	1.380(3)
C-15	C-14	1.397(3)	1.397(3)
C-14	C-13	1.395(3)	1.399(3)
C-14	C-17	1.436(2)	1.434(3)
C-12	C-13	1.381(3)	1.378(3)
C-17	C-17'	1.200(3)	1.200(3)

Tabla 15. Distancias de enlace del solvato de **1** en la molécula **a** y **b**.

Molécula	Átomos				Ángulo diedro (°)
a	C-2	C-1	C-11	C-16	172.68
	C-13	C-14	C-14'	C-13'	-180
	C-16'	C-11'	C-1'	C-2'	-172.68
	C-8a'	C-1'	C-11'	C-12'	-171.70
	C-15'	C-14'	C-14	C-15	180
	C-12	C-11	C-1	C-8a	171.70
b	C-2'	C-1'	C-11'	C-16'	176.55
	C-13'	C-14'	C-14	C-13	-180
	C-16	C-11	C-1	C-2	-176.55
	C-8a'	C-1'	C-11'	C-16'	170.21
	C-15'	C-14'	C-14	C-15	-180
	C-12	C-11	C-1	C-8a	-170.21

Tabla 16. Ángulos de torsión del solvato de **1** en la molécula **a** y **b**.

9. Referencias

1. Coronado Salas, R.; Santos Sánchez, N. F. *Máquinas Moleculares. El control de las cosas a escala molecular*. Temas de ciencia y tecnología, **2004**, 8, 34-39.
2. Álvarez, C. M.; Barbero, H. Nanotecnología: máquinas moleculares o cómo hacer que algo se mueva cuando tú quieres. *Rev. de Cienc.*, **2013**, 2, 5-12.
3. Mondal, A.; Toyoda, R.; Costil, R.; Feringa, B. L. Chemically Driven Rotatory Molecular Machines. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, 2 – 22.
4. Garcia-Garibay, M. A. Crystalline molecular machines: Encoding supramolecular dynamics into molecular structure. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2005**, 102, 10771-10776.
5. Arcos-Ramos, R. O. Diseño, síntesis y caracterización de rotores moleculares como sistemas anfodinámicos. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. Enero de 2015.
6. Su, Y. S.; Lamb, E. S.; Liepuoniute, I.; Chronister, A.; Stanton, A. L.; Guzman, P.; Pérez-Estrada, S.; Chang, T. Y.; Houk, K. N.; Garcia-Garibay, M. A.; Brown, S. E. Dipolar order in an amphidynamic crystalline metal–organic framework through reorienting linkers. *Nat. Chem.*, **2021**, 13, 278 – 282.
7. Corpinot, M. K.; Bučar, D. K. A Practical Guide to the Design of Molecular Crystals. *Cryst. Growth Des.*, **2019**, 19, 1426 – 1453.
8. Chinchilla, R.; Nájera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 874–922.
9. Costa, J. C. S.; Taveira, R. J. S.; Lima, C. F. R. A. C.; Mendes, A. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt. Mater.* **2016**, 58, 51 – 60.
10. Wang, Y.; Zhu, W.; Dong, H.; Zhang, X.; Li, R.; Hu, W. Organic Cocrystals: New Strategy for Molecular Collaborative Innovation. *Top. Curr. Chem.*, **2016**, 374, 1-34.
11. Jiang, M.; Zhen, C.; Li, S.; Zhang, X.; Hu, W. Organic Cocrystals: Recent Advances and Perspectives for Electronic and Magnetic Applications. *Front. Chem.*, **2021**, 9, 1 -13.
12. Huang, Y.; Wang, Z.; Chen, Z.; Zhang, Q. Towards Emerging Properties and Applications of Organic Cocrystals Beyond Electrical Conductivities and Field-Effect Transistors (FETs). *Angew. Chem.*, **2019**, 58, 9696-9711.
13. Howe, M. E.; Garcia-Garibay, M. A. The Roles of Intrinsic Barriers and Crystal Fluidity in Determining the Dynamics of Crystalline Molecular Rotors and Molecular Machines. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 9835-9849.

14. Vogelsberg, C. S.; García-Garibay, M. A. Crystalline molecular machines: function, phase order, dimensionality, and composition. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1892-1910.
15. Ke, C. A light-powered clockwork. *Nature Nanotech.* **2017**, 12, 504-506.
16. Mavroidis, C., Dubey, A.; Yarmush, M. L. Molecular Machines. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2004**, 6, 363–383.
17. Kitaigorodskii, A. I.; *Molecular Crystals and Molecules*; Academic Press: New York, **1973**.
18. Rodríguez-Molina, B.; Pérez-Estrada, S.; Garcia-Garibay, M. A. Amphidynamic Crystals of a Steroidal Bicyclo[2.2.2]octane Rotor: A High Symmetry Group That Rotates Faster than Smaller Methyl and Methoxy Groups. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10388 – 10395.
19. Karlen, S. D.; García-Garibay, M. A. Amphidynamic Crystals: Strictiral Blueprints for Molecular Machines. *Top Curr Chem.* **2005**, 262, 179-227.
20. Loveland, D.; Kailkhura B.; Karande, P.; Hiszpanski, A. M.; Han, T. Y.-J. Automated Identification of Molecular Crystals' Packing Motifs. *J. Chem. Inf. Model.*, **2020**, 60, 6147–6154.
21. Ward, M. D. Organic crystal surface: structure, properties and reactivity. *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* **2010**, 2, 51 – 64
22. Kottas, G. S.; I. Clarke, L.; Horinek, D.; Michl, J. Artificial Molecular Rotors. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1281–1376.
23. Duarte León, N. G. Síntesis de los rotores moleculares 1,4- bis(naftalen-2-iletinil)benceno y 1,4-bis((4- bromonaftalen-2-il)etinil)benceno. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **2021**.
24. Pozos-Hernández, A. Síntesis y caracterización de rotores moleculares. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007.
25. Wang, C.; Dong, H.; Jiang, L.; Hu, W. Organic semiconductor crystals. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 422 – 485.
26. Kloc, C.; Siegrist, T.; Pflaum, J. Growth of Single-Crystal Organic Semiconductors. Springer Handbook of Crystal Growth. *Springer Handbook of Crystal Growth*. Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V., Dudley, M., Eds.; Springer Berlin Heidelberg. **2010**, 846 – 867.
27. Prolipa Vanguardia en Educación.
<https://www.prolipa.com.ec/blog/2019/04/29/unidad-2-tic-123/> (Acceso 5 de junio, 2023).
28. Brütting, W. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley: Republica federal de alemania, **2005**.

-
29. Chaudhary, A.; Mohammad, A.; Mobin, S. M. Recent Advances in Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation at the Discrete Molecular Level. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 2893–2910.
30. Barbour, L. J. Single Crystal to Single Crystal Transformations. *Aust. J. Chem.*, **2006**, *59*, 595–596.
31. Li, Y.; Zhao, B.; Xue, J. P.; Xie, J.; Yao, Z. S.; Tao, J. Giant single-crystal-to-single-crystal transformations associated with chiral interconversion induced by elimination of chelating ligands. *Nat Commun.*, **2021**, *12*, 1 – 7.
32. Xiao, W.; Hu, C.; Ward, M. D. Guest Exchange through Single Crystal–Single Crystal Transformations in a Flexible Hydrogen-Bonded Framework. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 14200–14206.
33. Huang, S. L.; Andy Hor, T. S.; Jin, G. X. Photodriven single-crystal-to-single-crystal transformation. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *346*, 112 – 122.
34. Karlen, S. D.; Reyes, H.; Taylor, R. E.; Khan, S. I.; Hawthorne, M. F.; Garcia-Garibay, M. A. Symmetry and dynamics of molecular rotors in amphidynamic molecular crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2010**, *107*, 4973–4977.
35. Gould, S. L.; Rodriguez, R. B.; Garcia-Garibay, M. A. Synthesis and solid-state dynamics of molecular dirotors. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8336–8345.
36. Godinez, C. E.; Zepeda, G.; Garcia-Garibay. Molecular Compasses and Gyroscopes. II. Synthesis and Characterization of Molecular Rotors with Axially Substituted Bis[2-(9-triptycyl)ethynyl]arenes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4701-4707.
37. Karlen, S. D.; Ortiz, R.; Chapman, O. L.; Garcia-Garibay, M. A. Effects of Rotational Symmetry Order on the Solid State Dynamics of Phenylene and Diamantane Rotators. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6554-6555.
38. Yi, S.; Men, J.; Wu, D.; Yang, M.; Sun, H.; Chen, H.; Gao, G. Synthesis, Characterization and Properties of 1,4-Bis(Naphthalen-1-Ylethynyl)Benzene and Its Derivatives: Monomers of Oligomers or Polymers Based on Linear 1,4-Phenylethynyl or 1,5-Naphthylethynyl Subunits. *Des Monomers Polym.*, **2011**, *14*, 367 – 381.
39. Hughs, M.; Jimenez, M.; Khan, S.; Garcia-Garibay, M. A. Synthesis, Rotational Dynamics, and Photophysical Characterization of a Crystalline Linearly Conjugated Phenyleneethynylene Molecular Dirotor. *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 5293–5302.

-
40. Dobrzańska, L. Anion directed supramolecular architectures of silver(I) complexes with 1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene and a reversible, solvent-induced structural change during a single-crystal-to-single-crystal transformation. *Cryst. Eng. Comm.*, **2011**, 13, 2303–2309.
41. Chinchilla, R.; Nájera, C. Recent advances in Sonogashira reactions. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5084 – 5121.
42. Figuerola-Femenias, A. Escuaramidas como agentes de “Quenching” de fluorescencia. Tesis de licenciatura, Universitat de les Illes Balears, **2016**.
43. Lawson-Wood, K.; Upstone, S.; Evans, K. Determination of Relative Fluorescence Quantum Yields using the FL6500 Fluorescence Spectrometer, **2018**.
44. Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 429 – 439.
45. Ma, S.; Du, S.; Pan, G.; Dai, S.; Xu, B.; Tian, W. Organic molecular aggregates: From aggregation structure to emission property. *Aggregate*. **2021**, 2, 1 – 15.
46. Más-Montoya, M.; Janssen, R. A. J. The Effect of H- and J-Aggregation on the Photophysical and Photovoltaic Properties of Small Thiophene–Pyridine– DPP Molecules for Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1-12.
47. Neville, G. A.; Beckstead, H. D.; Cooney, J. D. Thermal analyses(TGA and DSC) of some spironolactone solvates. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, 349, 746 – 750.
48. Colin-Molina, J. A. Diseño y síntesis de cristales amfidinámicos de carbazol: efecto de los enlaces de halógeno y caracterización de su dinámica intramolecular. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Diciembre, 2016.
49. Reza, M. S.; Islam, S. N.; Afroze, S.; Abu-Bakar, M. S.; Sukri, R. S.; Rahman, S.; Azad, A. K. Evaluation of the bioenergy potential of invasive *Pennisetum purpureum* through pyrolysis and thermogravimetric analysis. *Energ. Ecol. Environ.*, **2019**, 5, 118 – 133.