



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y  
ELECTROQUÍMICAS DE ROTORES MOLECULARES  
CON ESTADORES DE NAFTALENO

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIADA EN QUÍMICA

PRESENTA:  
HENRÍQUEZ HERNÁNDEZ WENDY ALICIA

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. SALVADOR PÉREZ ESTRADA

Mineral de la Reforma, Hidalgo. Diciembre 2023



Mineral de la Reforma, Hgo., a 17 de noviembre de 2023

Número de control: ICBI-D/1717/2023  
 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 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 **Wendy Alicia Henríquez Hernández**, quien presenta el trabajo de titulación **Propiedades fotofísicas y electroquímicas de rotores moleculares con estatores de naftaleno**", 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:** Dr. Heraclio López Ruiz

**Vocal:** Dr. Salvador Pérez Estrada

**Suplente:** Dra. Rosa Ángeles Vázquez García

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

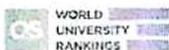
Atentamente  
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
 Director del ICBI



OAASYCC

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



Este trabajo se realizó en el laboratorio 7 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Salvador Pérez Estrada con el apoyo financiero del proyecto CONAHCYT Ciencia de Frontera 1715644 y la beca DIDI-DI-BECA-009 otorgada a través de este mismo proyecto.

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en el **XI Congreso Nacional de Cristalografía y VII Reunión Nacional de Difractometría** con el póster titulado “Síntesis y caracterización del cocrystal de transferencia de carga del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-il-etinil)benceno-TCNQ”, Wendy A. Henríquez Hernández, Verónica Cruz Hernández, Alejandro Martínez Ángeles, Adolfo Villegas Sánchez, Susana Rojas Lima, Heraclio López Ruiz, Salvador Pérez Estrada, Pachuca, Hidalgo del 30 de noviembre al 2 de diciembre de 2022.

## Agradecimientos

Le agradezco a Dios por permitirme tener una vida llena de bendiciones. A mis padres por ser las personas más bondadosas e increíbles que conozco y con sus enseñanzas ayudarme a ser una mejor persona cada día, por su apoyo incondicional y su cuidado. A mi familia por siempre estar conmigo.

A mis amigos Angel, Diane, Magda, Paola, Alan y Fernando por compartir increíbles momentos conmigo a lo largo de la carrera, por esos consejos, juegos, bailes y aventuras que vivimos.

A Verónica, Alejandro y Vanesa por hacer de mis últimos semestres una experiencia inolvidable. A todas las increíbles personas que conocí en el laboratorio, a Isaí por enseñarme a siempre ser cuidadosa con mis reacciones, a Alexis por compartirme de su conocimiento y darme confianza con todas sus acciones, por ayudarme a perderle el miedo a la síntesis orgánica y demostrarme que todo es posible si te esfuerzas. A Xochilt, Eduardo y Adolfo por alegrar mis días en el laboratorio con sus interesantes y divertidas conversaciones.

A mis sinodales; Dr. José Guadalupe, Dr. Heraclio y Dra. Rosa por tomarse el tiempo para revisar esta tesis y ayudarme a enriquecerla con su conocimiento. En especial, a la Dra. Rosa por ayudarme a realizar la caracterización óptica de mis rotores y por el tiempo que me brindo en su laboratorio.

Agradezco especialmente a mi asesor Dr. Salvador Pérez Estrada por ser una maravillosa persona que no solo me ha dado grandes lecciones académicas, sino que, también me ha ayudado a ser una profesionista honorable y una persona honesta.

---

*> Aunque nadie ha podido regresar atrás y hacer un nuevo comienzo, cualquiera puede recomenzar ahora y hacer un nuevo final <*

- Jonathan García-Allen

*> Maravillarse es el primer paso para un descubrimiento <*

- Louis Pasteur

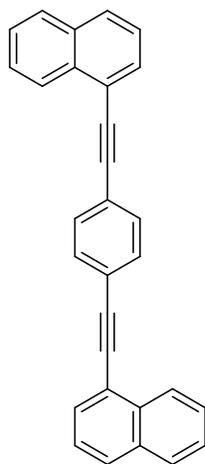
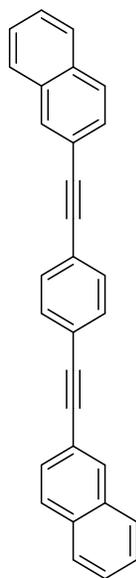
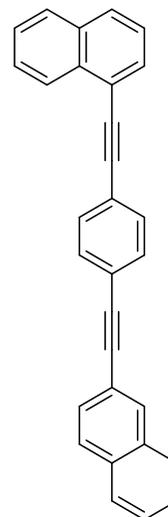
## Lista de abreviaciones, símbolos y acrónimos

°C	Grado Celsius
Å	Angstrom
δ	Desplazamiento químico
ε	Coefficiente de extinción molar
Θ	Ángulo interplanar
Φ	Rendimiento cuántico de fluorescencia
λ	Longitud de onda
λ <sub>max</sub>	Longitud de onda máxima
Ac <sub>2</sub> O	Anhídrido acético
AcOH	Ácido acético
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
cm <sup>-1</sup>	Centímetros recíprocos
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
DCM	Diclorometano
E <sub>a</sub>	Energía de activación
E <sub>g</sub>	<i>Band gap</i>
Em	Emisión
EtOH	Etanol
eq	Equivalente(s)
eV	Electronvoltio
HOMO	Orbital molecular de más alta energía ocupado
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	Grupo isopropilo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LUMO	Orbital molecular de más baja energía desocupado

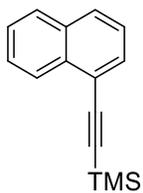
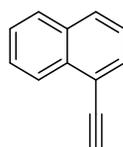
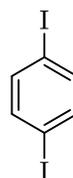
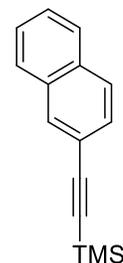
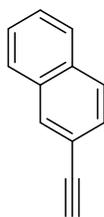
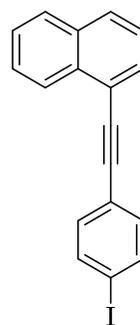
m	Señal múltiple
Me	Grupo metilo
MeOH	Metanol
M.O.	Microondas
p.f.	Punto de fusión
Ph	Grupo fenilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN DEPT-135	Resonancia magnética nuclear de carbono trece experimento dept-135
t	Señal triple
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Grupo trimetilsilil
TMSA	Trimetilsililacetileno
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visible
V	Voltio
W	Watt

## Compuestos sintetizados

## a. Rotores moleculares

**1****2****3**

## b. Precursores

**4****5****6****7****8****9**

# ÍNDICE

1. Introducción .....	1
2. Generalidades .....	3
Máquinas moleculares .....	3
Cristales anfidinámicos .....	7
Rotores moleculares .....	9
Relación estructura-propiedad-aplicación en interacciones $\pi \cdots \pi$ y $\text{CH} \cdots \pi$ .....	14
3. Antecedentes .....	18
4. Justificación .....	23
5. Objetivos .....	25
Objetivo general .....	25
Objetivos específicos .....	25
6. Resultados y discusión .....	26
Obtención del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno <b>(1)</b> .....	27
Obtención del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno <b>(2)</b> .....	31
Obtención del rotor molecular 1-[[4-naftalen-2-iletinil]fenil]etinil}naftaleno <b>(3)</b> .....	35
Experimentos ópticos de los rotores moleculares sintetizados .....	39
Experimentos electroquímicos de los rotores moleculares sintetizados .....	55
7. Conclusiones .....	60
8. Sección experimental .....	61
Síntesis del 1-(trimetilsilil)etinilnaftaleno <b>(4)</b> .....	62
Síntesis del 1-etinilnaftaleno <b>(5)</b> .....	63
Síntesis del 1,4-diyodobenceno <b>(6)</b> .....	63
Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno <b>(1)</b> .....	64
Síntesis del 2-(trimetilsilil)etinilnaftaleno <b>(7)</b> .....	65
Síntesis del 2-etinilnaftaleno <b>(8)</b> .....	65

Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno ( <b>2</b> ).....	66
Síntesis del 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno ( <b>9</b> ).....	67
Síntesis del rotor molecular 1-{[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil}naftaleno ( <b>3</b> ).....	68
9. Bibliografía.....	69
10. Apéndice.....	74
Apéndice 1. Espectros de RMN, IR y Raman .....	74
Apéndice 2. Difracción de rayos X de monocristal .....	97
Apéndice 3. Experimentos de Uv-Vis y fluorescencia .....	100
Apéndice 4. Voltamperometría cíclica .....	106

## 1. Introducción

Conforme han pasado los años y las sociedades han evolucionado, se han construido diferentes tipos de máquinas a nivel industrial que facilitan muchas tareas cotidianas del ser humano actual. A nivel molecular también existen “máquinas” que permiten direccionar cierto tipo de energía para llevar a cabo sus funciones, por ejemplo, las máquinas biológicas, las cuales cumplen funciones fundamentales en los seres vivos. Debido a la importancia que este tipo de máquinas tienen en nuestra vida diaria, los científicos se han propuesto emular este tipo de estructuras a nivel molecular, originando las *máquinas moleculares artificiales* que son capaces de cumplir funciones o realizar un trabajo específico<sup>1</sup>.

Un cristal anfidinámico puede equipararse a una máquina molecular debido a que ambos sistemas están constituidos por muchos elementos, presentan orden de largo alcance y su función puede controlarse mediante estímulos externos. Un cristal con propiedades anfidinámicas está diseñado para poseer movimiento de alguno de sus elementos constituyentes en estado sólido<sup>2</sup>. Esto ha atraído la atención de muchos investigadores que buscan sintetizar este tipo de cristales para explorar sus aplicaciones en ciencias de los materiales. Un método para la obtención de estos materiales es por medio del autoensamblado de rotores moleculares, en donde se toma ventaja de interacciones intermoleculares tales como las de tipo Coulómbicas, puente de hidrógeno, interacciones  $\pi \cdots \pi$ , enlace de halógeno, entre otras<sup>3</sup>. Esta forma de prepararlos es ventajosa puesto que las propiedades resultantes del cristal anfidinámico dependen de la naturaleza, estructura y propiedades de los grupos presentes en el rotor molecular.

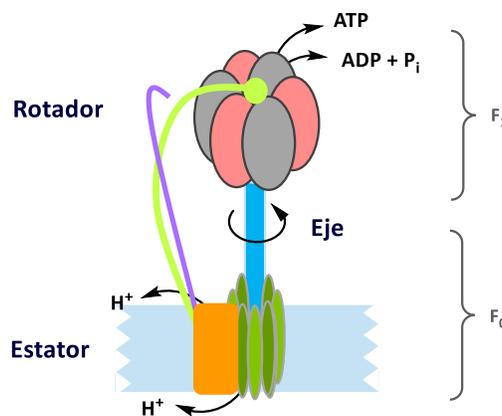
La síntesis de rotores moleculares resulta muy interesante para los científicos debido a que, como ya se había mencionado, las propiedades de los cristales anfidinámicos dependerán directamente de su estructura y propiedades de los grupos presentes, lo que convierte a la síntesis química de estos compuestos en una etapa clave de su diseño. En el caso específico de rotores moleculares que cuenten con grupos aromáticos en su estructura, los cuales son cromóforos y también fluoróforos, es posible observar que éstos presenten propiedades fluorescentes en solución. También es bien sabido que los rotores moleculares pueden cristalizar a través de interacciones no covalentes, principalmente de tipo C-H $\cdots\pi$  y pocos a través de interacciones  $\pi \cdots \pi$ , para formar cristales anfidinámicos con propiedades fotoluminiscentes que dependerán de la estructura del cristal; adicionalmente pueden presentar propiedades dieléctricas y magnéticas potencialmente modificables a través de la rotación en el cristal<sup>1,3</sup>.

En este trabajo de tesis se plantea la síntesis de tres rotores moleculares con estatores de naftaleno y un rotador de fenileno unidos a través de grupos etinileno, usados como eje, para investigar el papel que desempeña la posición en la que se unen los estatores a los alquinos en las propiedades electroquímicas y fotoluminiscentes en solución y en el estado sólido, así como en la estructura de los cristales. Rotores moleculares altamente conjugados como los presentados en esta tesis resultan atractivos debido a las posibles aplicaciones que pueden tener en materiales optoelectrónicos y sensores.

## 2. Generalidades

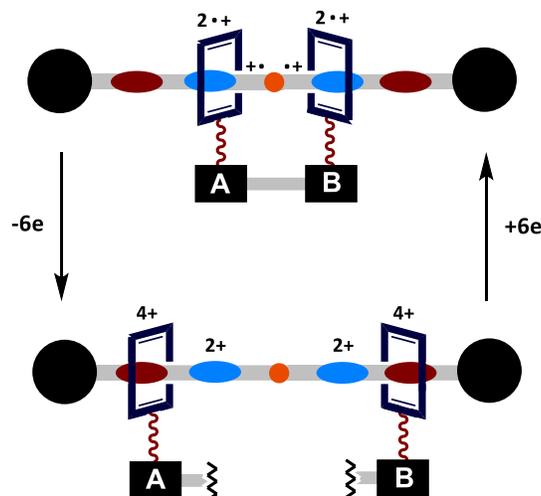
### Máquinas moleculares

El progreso de la humanidad en los últimos años se ha apoyado en gran medida en el desarrollo de máquinas que permitan realizar tareas que se encuentran fuera de las capacidades físicas de los seres humanos. Además de hacer que el cumplimiento de diversas tareas se vuelva más eficiente y fácil. Sin embargo, este progreso no solo se ha reflejado en un mayor control de las tareas a nivel macroscópico, sino también en un mejor entendimiento del mundo microscópico que nos rodea. El desarrollo de herramientas y máquinas que posibilitaron a los científicos conocer fenómenos que suceden a nivel microscópico, antes desconocidos, permitió descubrir que existen ciertas “máquinas a nivel microscópico”, las cuales se denominaron *máquinas moleculares* o *máquinas biológicas*. Estas máquinas son capaces de completar tareas complejas con un alto grado de eficiencia y precisión<sup>4</sup>. Debido a esto, la investigación de métodos que puedan replicar máquinas macroscópicas a nivel molecular con la precisión y eficiencia de las máquinas biológicas se ha vuelto el objeto de estudio de una gran cantidad de miembros de la comunidad científica.



**Figura 1.** Motor rotatorio de ATP sintasa (*Archetypal F<sub>1</sub>F<sub>0</sub>*) como ejemplo de una máquina molecular biológica de transmembrana. Figura adaptada de la referencia 5.

Una máquina es definida como un dispositivo constituido por diversas partes con funciones específicas que, al realizar algún tipo de movimiento mecánico, éste resulta en la realización de una tarea útil<sup>6,7</sup>. Mientras que, el término máquina molecular se utiliza para referirse a sistemas moleculares cuyos movimientos (ej. movimientos conformacionales, traslacionales o circunrotacionales) pueden controlarse mediante estímulos externos<sup>8</sup>.



**Figura 2.** Adición cíclica entre A y B asistida por una máquina molecular compuesta por dos interruptores de rotaxano. Figura adaptada de la referencia 9.

La nanotecnología es una rama de la tecnología que se encarga de la manipulación de la materia a escala nanométrica con fines industriales. Esta disciplina ha propuesto dos sistemas de fabricación de máquinas moleculares. El primer sistema es la fabricación *descendente* “top-down” donde se inicia con un material que a través de diversas operaciones y modificaciones resulta en una estructura de tamaño menor a la inicial. Por otro lado, en la fabricación *ascendente* “bottom-up” se utilizan pequeños bloques de materia para construir una estructura final de mayor complejidad y tamaño<sup>10</sup>. Sin embargo, estos dos tipos de fabricación aún cuentan con ciertas limitaciones que no los convierten en la primera opción de fabricación de máquinas moleculares a nivel industrial. Estas limitaciones se relacionan principalmente con las restricciones que tienen los científicos al manipular materia a una escala tan pequeña, ya que las leyes que rigen el movimiento de la materia en el mundo microscópico difieren de las que lo hacen para objetos macroscópicos. A medida que se disminuye el tamaño de la materia a manipular, las fuerzas viscosas y el movimiento Browniano adquieren mayor relevancia en el movimiento de los objetos que la fuerza de gravedad, la masa y el momento<sup>6,11,12</sup>.

Una vez descrito lo anterior es bastante comprensible por qué físicos, químicos e ingenieros en nanotecnología se han esforzado en desarrollar rutas alternas y modificaciones a los sistemas de fabricación ya conocidos. Entre estos destacan los protocolos basados en los sistemas bottom-up<sup>9</sup>; uno de ellos es la fabricación “small-upward”<sup>7</sup>, un sistema alternativo que es impulsado por la química supramolecular.

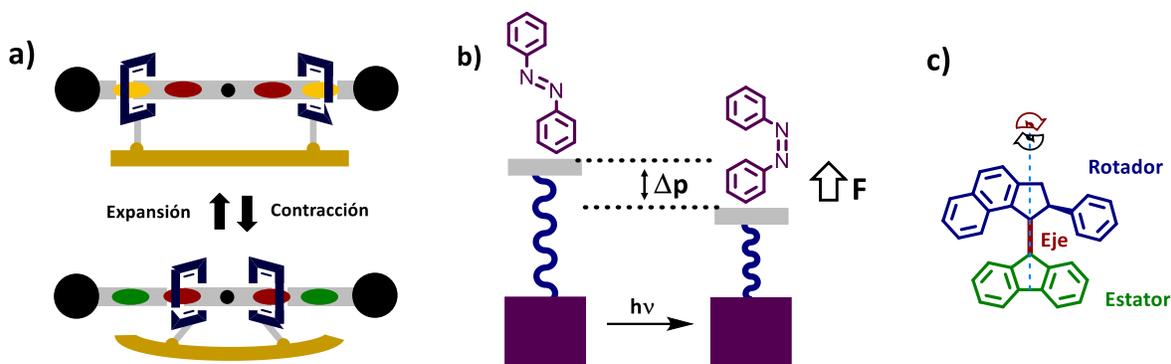
En la estrategia o ruta de fabricación small-upward se utilizan composiciones de materia muy pequeñas, denominados bloques de construcción<sup>13</sup>, que cuenten con formas y propiedades distintivas. A través del ensamblaje de estos, se organizan en una matriz final estructuralmente ordenada que le permita responder con movimientos mecánicos específicos a ciertos estímulos externos<sup>7</sup>. Las moléculas cumplen con los requerimientos necesarios para ser usadas como bloques de construcción, ya que pueden transferir fuerza, movimiento y energía de una molécula a otra<sup>14</sup>. También se puede aprovechar la tendencia que exhiben para organizarse según patrones regulares a nanoescala (*autoensamblaje*)<sup>10</sup>. Debido a lo anterior, la síntesis y diseño de máquinas moleculares a través de procesos químicos ha ganado mayor relevancia<sup>15</sup> entre las opciones de fabricación actuales.

El autoensamblaje molecular, como ya se describió, es una estrategia de tipo small-upward donde se obtienen estructuras supramoleculares debido a la autoorganización de una o más moléculas (unidades básicas), que al reconocerse entre sí generan de manera espontánea arquitecturas nanométricas complejas<sup>10</sup>. Este mecanismo es comúnmente usado para obtener máquinas moleculares a través de la síntesis química. Al fabricar materiales funcionales, es conveniente el uso del autoensamblaje debido a su fácil implementación y a que permite la obtención de precisión a escala molecular<sup>16</sup>.

En máquinas moleculares, el autoensamblaje puede deberse a la formación de enlaces covalentes, enlaces de coordinación metal-ligante y de interacciones supramoleculares como lo son enlaces de hidrogeno, interacciones  $\pi \cdots \pi$ , carácter hidrofóbico-hidrofílico y otras fuerzas electrostáticas<sup>17</sup>; mientras que, para provocar una respuesta mecánica en estos dispositivos, es posible utilizar como fuente de estímulo externo energía de tipo química, eléctrica, óptica, magnética y térmica<sup>18</sup>.

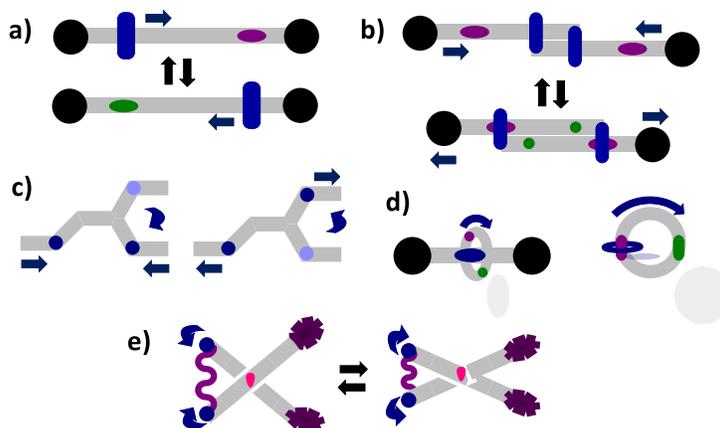
### *Motores e interruptores*

De acuerdo con su funcionabilidad, las máquinas moleculares pueden dividirse en dos grandes categorías: los motores y los interruptores<sup>7</sup>. Un motor molecular puede mover sus componentes a través de un perfil de energía no reversible e influir en su entorno como una función de trayectoria<sup>16</sup>; es decir que, al producir movimiento como respuesta a un estímulo, el motor generará trabajo sobre algún componente del sistema (figura 3). Una característica distintiva de los motores es que el trabajo realizado por éste puede ser acumulable.



**Figura 3.** Colección de máquinas moleculares que pueden generar trabajo: a) Interruptores electroquímicos basados en rotaxanos biestables unidos a una superficie de oro que pueden inducir su expansión o contracción; b) Bajo irradiación de luz los azobencenos isomerizan  $E \rightarrow Z$ , resultando en una fuerza  $F$  y un desplazamiento  $\Delta p$  del objeto A; c) Estructura de un motor molecular que al ser iluminado con luz UV puede provocar la rotación de pequeños objetos macroscópicos sobre una superficie de cristales líquidos. Figura adaptada de la referencia 9.

Lo contrario sucede en los llamados interruptores, los cuales son sistemas biestables o multiestables que influyen en su entorno como una función de estado<sup>16</sup>, donde el movimiento mecánico que se realiza es la translación de un componente interno de un estado A a un estado B, resultando esto en que el trabajo realizado se cancela cuando el interruptor vuelve a su posición original<sup>9</sup>. Ejemplos de los principales interruptores utilizados se pueden observar en la figura 4.



**Figura 4.** Principales interruptores moleculares clasificados según su tipo de movimiento y modo de operación: a) Lanzaderas (ej. rotaxanos); b) Expansión/contracción (ej. músculos moleculares); c) Agitadores (ej. azobencenos); d) Rotadores (ej. rotores moleculares); e) “Movimiento tipo tijera” (ej. enzimas de restricción o tijeras moleculares). Figura adaptada de la referencia 9.

A través del ensamblado supramolecular es posible la integración de la dinámica molecular de interruptores y rotores en arquitecturas de tres dimensiones, lo que conduce a la obtención de materiales dinámicos con propiedades controlables en todas sus direcciones<sup>15</sup>.

Algunas de las aplicaciones más destacables de las máquinas moleculares fueron descritas por los pioneros de su desarrollo Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart y Ben Feringa, a quienes les fue otorgado el premio Nobel de química en el año 2016 debido a la importancia de su trabajo “Design and synthesis of molecular machines”<sup>16</sup>. Entre las propiedades descritas se encuentran que estas máquinas pueden sintetizar o transportar moléculas pequeñas, y que algunas de ellas han demostrado que en conjunto (grandes volúmenes) pueden realizar distintos trabajos macroscópicos<sup>19</sup> como hacer que los objetos se doblen, giren o se contraigan.

### Cristales anfidinámicos

En los últimos años, la ingeniería de cristales se ha convertido en un área de investigación de constante crecimiento<sup>20</sup>. Esta disciplina que reúne conocimientos de física, ciencias de los materiales, cristalografía, química orgánica, inorgánica y supramolecular, entre otras, ha evolucionado del diseño de estructuras al diseño de propiedades<sup>21,22</sup>.

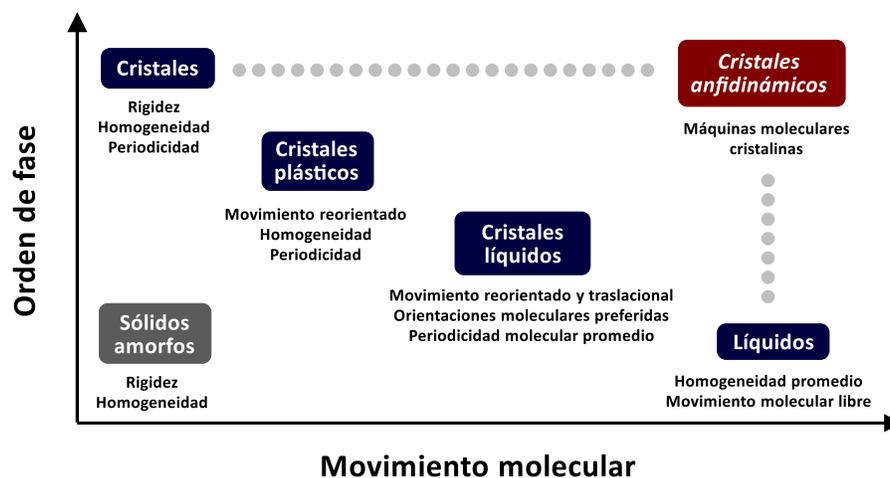
Al mismo tiempo, la definición de cristal también evolucionó y se comenzó a ver a los cristales desde otro punto de vista; ahora los cristales no solo son entendidos como un conjunto de moléculas altamente organizadas y estrechamente empaquetadas de forma que permanecen “inmóviles” y únicamente pueden vibrar dentro de la red cristalina, sino que se comprende que pueden existir cristales que no cumplen estrictamente con esta definición. Por ejemplo, se ha demostrado que las moléculas dentro de una red cristalina pueden experimentar diferentes movimientos, como lo son la rotación anisotrópica de moléculas o fragmentos, translaciones, movimientos de tipo pedal y reorientación isotrópica de una entidad molecular completa<sup>23</sup>.

Entre los temas de mayor interés e investigación en la ingeniería de cristales orgánicos se encuentra la cristalización de biomateriales, de cocristales, el polimorfismo, el diseño de COFs (del inglés *covalent organic frameworks*), *oxo clusters*, la síntesis de polímeros de coordinación y geles supramoleculares y el estudio de la dinámica en estado sólido<sup>21</sup>.

En específico, la dinámica molecular en cristales representa una gran oportunidad para explorar la fabricación de materiales con funciones específicas<sup>23</sup> que presenten propiedades novedosas e interesantes. La rotación en sólidos ha sido investigada en compuestos de

inclusión, materiales metal-orgánicos (MOFs del inglés *metal-organic frameworks*), silicatos porosos, sólidos amorfos y cristales moleculares<sup>3</sup>. Estos últimos son un tema de interés emergente para los científicos, los cuales han dedicado parte de sus esfuerzos en investigar la síntesis, dinámica y caracterización de las propiedades resultantes de este tipo de compuestos. El interés en estos materiales puede deberse a que los cristales son vehículos perfectos para la transmisión de movimiento molecular controlado en diferentes escalas, debido a su estructura periódica, bien definida y ordenada<sup>8</sup>.

En este sentido, los cristales se convirtieron en el objeto de estudio ideal para investigar y comprender la relación que tiene la transmisión de movimiento en la estructura cristalina con las propiedades que pueden presentar. Estas investigaciones dieron lugar al diagrama mostrado en la figura 5, que correlaciona la dinámica de diferentes tipos de materiales, entre los que se encuentran líquidos, cristales, cristales plásticos, cristales líquidos y cristales anfidinámicos<sup>24</sup>.



**Figura 5.** Diagrama que correlaciona la dinámica de la materia condensada y el orden de fase con el movimiento molecular. Figura adaptada de la referencia 25.

En el origen del diagrama de la figura 5, donde el orden de fase y el movimiento molecular es mínimo aparecen los sólidos amorfos, los cuales no presentan periodicidad en su estructura y cuentan con una dinámica reducida; al aumentar el orden se encuentran los cristales moleculares que cumplen con la definición tradicional de un cristal, presentando una estructura bien definida, organizada y rígida. Al disminuir el orden de fase y aumentar la dinámica aparecen los cristales plásticos (cuyas moléculas son capaces de mantener su posición en la red cristalina, pero experimentan rotaciones rápidas de toda la unidad molecular). Disminuyendo aún más el orden de fase se presentan los cristales líquidos (donde

las moléculas tienen orientaciones preferidas y sus unidades moleculares experimentan movimientos rotacionales y traslacionales rápidos). Finalmente, situados en la parte superior derecha del diagrama se encuentran los cristales anfidinámicos, los cuales surgen de la conjugación de una alta dinámica molecular y un elevado orden de fase<sup>26</sup>.

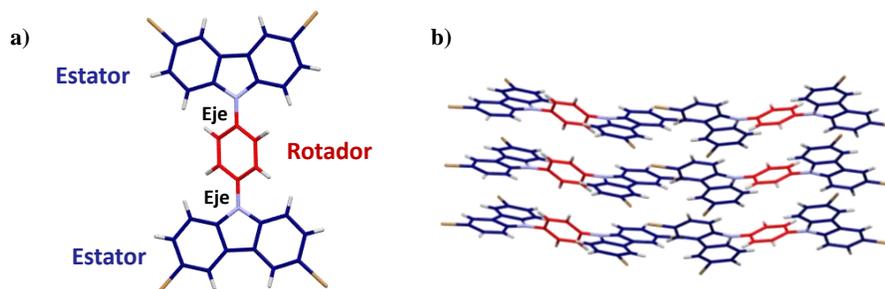
Los cristales anfidinámicos en fase sólida combinan el orden de los materiales cristalinos con la dinámica que presentan los líquidos<sup>1</sup>. Así, un cristal con propiedades anfidinámicas está diseñado para poseer movimiento en estado sólido. La combinación de dos propiedades que se pensaban contradictorias (alta organización y movimiento molecular) es la característica distintiva de los cristales anfidinámicos y lo que les permite presentar propiedades y/o aplicaciones de interés<sup>27</sup>. En este sentido, es posible afirmar que los cristales anfidinámicos son comparables a las máquinas moleculares<sup>1</sup> debido a su periodicidad, orden de largo alcance y composición (más de un elemento).

El diseño de los componentes y el control integral de su conectividad es el punto central del desarrollo de máquinas moleculares<sup>25</sup>, así como de los cristales anfidinámicos. Existen diversas aproximaciones para el desarrollo de cristales anfidinámicos, una es a través del uso de materiales metal-orgánicos (MOFs) y polímeros de coordinación, y la más común es a través del autoensamblaje de rotores moleculares.

### Rotores moleculares

Los rotores moleculares (figura 6a) son moléculas o agregados supramoleculares que se componen de un estator, un rotador y un eje, los cuales cumplen funciones específicas que permiten al cristal anfidinámico presentar movimiento en el estado sólido. El estator es el segmento de la molécula que permanecerá inmóvil, mientras que, el rotador será el encargado de producir el movimiento. Finalmente, el eje es el responsable de enlazar y permitir la movilidad entre el estator y el rotador. El empaquetamiento de rotores moleculares a través de la red cristalina da lugar a la estructura de un cristal anfidinámico<sup>28</sup> (Figura 6b).

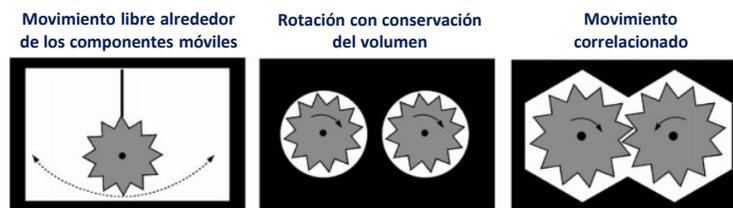
En la fabricación de cristales anfidinámicos, y en general de diferentes máquinas moleculares artificiales, es necesario interpretar la dinámica y la flexibilidad molecular que presentan las moléculas como factores importantes a considerar en el diseño de los mismos<sup>12</sup>. En este sentido, la obtención de cristales anfidinámicos a través del ensamblaje de rotores moleculares ofrece una gran ventaja debido a su flexibilidad y la posibilidad de modular fácilmente su diseño<sup>3</sup> (debido a la gran variedad de sintones moleculares que pueden utilizarse para su síntesis).



**Figura 6.** a) Partes señaladas de un rotor molecular sintetizado y reportado por Colín-Molina y col. b) en el que aprecia el empaquetamiento de mismos para formar un cristal anfidinámico. La parte móvil de cada rotor se encuentra resaltada en rojo y la parte estática en azul. Figura adaptada de la referencia 28.

Un requisito para el desarrollo de cristales anfidinámicos eficientes es el control de la materia a nivel molecular. Esto es que, las propiedades del cristal pueden ser ajustadas controlando los movimientos del rotor<sup>29</sup>. Khuong y col. sugirieron los siguientes principios para la construcción de rotores moleculares cristalinos eficientes<sup>26</sup>:

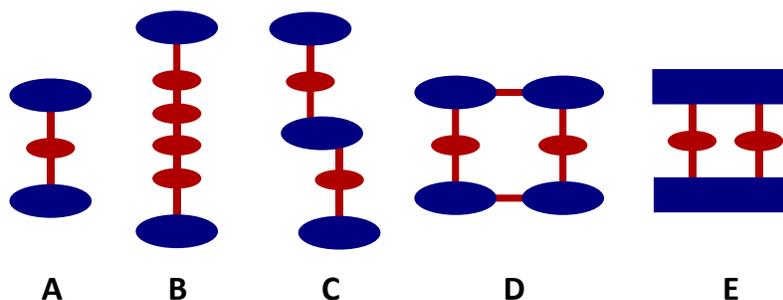
1. Volumen libre alrededor de los componentes móviles
2. Rotación con conservación del volumen
3. Movimiento correlacionado



**Figura 7.** Representación de los requerimientos generales para la obtención de dinámica dentro de ambientes rígidos o en medios con alta densidad. Figura adaptada de la referencia 26.

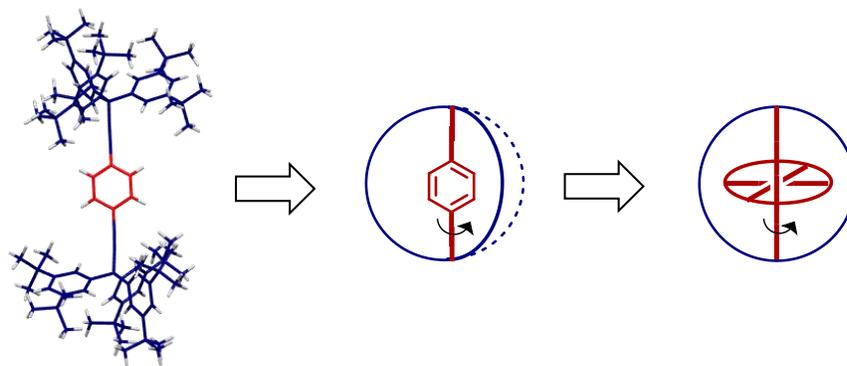
La figura 7 ilustra los principios anteriores con ejemplos sencillos<sup>26</sup>; considerando el caso de un objeto que tiene una trayectoria de movimiento pendular, el volumen libre del componente que se está moviendo es indispensable para que el péndulo continúe su movimiento, o en otras palabras, es necesario que no existan objetos que se interpongan en su trayectoria y detengan el movimiento o lo alteren. El segundo principio se refiere al hecho de que la dinámica de la parte móvil no debe causar disturbio o afectar los componentes a su alrededor, tal como se observa en la segunda parte de la figura donde el movimiento del engrane se mantiene en el centro y no interacciona con su medio. Finalmente, el movimiento correlacionado implica que la velocidad, simetría y fases de todos los componentes deben ser compatibles para obtener una dinámica eficiente.

Analizando con mayor profundidad las consideraciones necesarias para diseñar rotores moleculares cristalinos eficientes, estudios han revelado que la dinámica interna de un cristal depende del espacio generado por el impedimento estérico del estator<sup>2</sup>. Esto es debido a que el empaquetamiento de las moléculas en el cristal puede obstruir el movimiento de los componentes móviles en los rotores moleculares, por lo tanto, el volumen libre alrededor del rotador es indispensable para asegurar su movimiento rápido. Este volumen libre alrededor de los componentes móviles se puede conseguir haciendo uso de dos estrategias: (1) diseñar cristales anfidinámicos con porosidad permanente<sup>23</sup> o (2) en el caso de cristales no porosos, diseñar estatores que sean voluminosos y permitan generar el volumen libre alrededor del rotador<sup>26</sup> (figura 8).



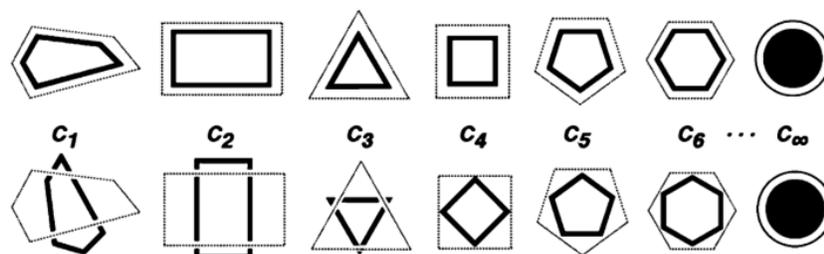
**Figura 8.** Representación esquemática de rotores moleculares donde un estator voluminoso (azul) genera un espacio libre para el rotador (rojo) y permite la rotación. Figura adaptada de la referencia 24.

Si se elige la segunda estrategia para generar volumen libre de los componentes móviles en el rotor, es necesario conocer que el estator ideal es aquel que logre encapsular correctamente al rotador y guiar la formación de estructuras cristalinas adecuadas<sup>30</sup>. Uno de los ejemplos más evidentes del uso de esta estrategia es el caso de los giroscopios moleculares (figura 9), donde el estator puede llegar a cubrir completamente el componente móvil del rotor molecular y así garantizar que su rotación no se verá impedida a causa de algunas moléculas que puedan “bloquearlo” al momento de generar el empaquetamiento de la red cristalina. Sin embargo, se han observado otros casos donde se pueden utilizar estatores con grandes volúmenes que generen el espacio necesario para que el rotador gire sin la necesidad de encapsularlo completamente.



**Figura 9.** Comparación analógica entre un giroscopio molecular reportado por Khuong y col. y un giroscopio macroscópico. Figura adaptada de la referencia 31.

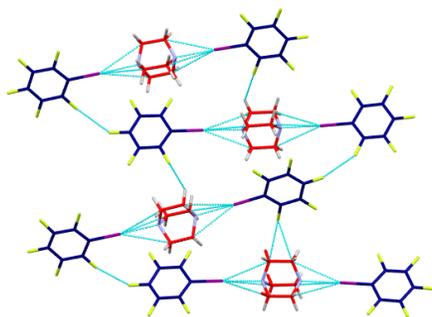
En términos del componente móvil en el rotor, los rotadores cilíndricos con alta simetría requieren de una menor energía de activación para rotar dentro del cristal<sup>2</sup>. A medida que el orden de la simetría axial aumenta, se produce un mejor ajuste entre la forma de los estados de transición y el ambiente en el que se encuentre, de esta forma la energía de activación ( $E_a$ ) o barrera rotacional disminuye y se genera una rotación más rápida<sup>30</sup>.



**Figura 10.** Representación de diferentes rotadores con un orden de simetría rotacional creciente de izquierda a derecha donde se ilustra la topología de su medio con la línea punteada y como se incrementa el desajuste estérico entre el rotador y su medio conforme el orden de simetría decrece. Figura adaptada de la referencia 30

Por otro lado, el eje de rotación ideal debe cumplir con el requisito de no contar con una barrera rotacional intrínseca, de forma que la velocidad pueda ser controlada a través de interacciones estéricas ocasionadas por el estator o mediante cambios químicos que puedan modificar alguno de los componentes del rotor molecular<sup>30</sup>. Sin embargo, de forma experimental lo anterior no siempre se cumple pues es posible observar cierto impedimento rotacional en el estado sólido debido a contactos estéricos con el estator o con componentes vecinos en la red cristalina<sup>25</sup>, de forma que la elección de un rotador con una energía de activación o barrera rotacional muy baja se convierte en el rotador ideal.

Una ventaja adicional del autoensamblaje de rotores moleculares para la obtención de cristales anfidinámicos es la posibilidad de controlar gran parte de las propiedades físicas del cristal resultante mediante la modificación de la dinámica, la orientación y polaridad del rotador. Si alguna de las propiedades anteriormente mencionadas se modifica, se verá afectada la forma en la que las moléculas interactúan entre ellas mismas y con campos externos<sup>32</sup> lo que se traduce directamente en un cambio de las propiedades finales del cristal<sup>29</sup>.



**Figura 11.** Cristal anfidinámico reportado por Catalano y col. donde el rotador (rojo) y los estatores (azul) en la estructura del rotor molecular se encuentran unidos a través de interacciones por enlace de halógeno. Figura adaptada de la referencia 3.

### *Caracterización de la dinámica rotacional en el estado sólido*

Existen diferentes procedimientos que pueden utilizarse para caracterizar la dinámica rotacional en el estado sólido<sup>1</sup>, entre ellos se encuentran los métodos computacionales, simulaciones y métodos experimentales. De forma experimental, la caracterización de esta propiedad involucra observar los cambios existentes entre los diferentes estados rotacionales que puede presentar la molécula, además puede modificarse la temperatura para determinar la energía de activación o barrera rotacional y el factor pre-exponencial.

Es necesario elegir el experimento indicado que permita determinar de forma exitosa la dinámica rotacional<sup>1</sup>. Por ejemplo, para rotores moleculares en solución y que presenten un movimiento lento, con constantes de tiempo rotacional mayores a microsegundos y valores de energía de activación relativamente altos ( $10\text{-}20\text{ kcal mol}^{-1}$ ), se puede usar *high-resolution dynamic* RMN. En caso de que la muestra deba caracterizarse en estado sólido es posible utilizar *high-resolution cross polarization and magic angle spinning (CPMAS)* RMN. Si la velocidad de intercambio entre los estados es intermedia (en el orden de  $10^4\text{-}10^7\text{ s}^{-1}$ ) es de ayuda utilizar experimentos echo-cuadrupolar de RMN  $^2\text{H}$ , y si la dinámica presente en el rotor es alta y cuenta con una barrera energética baja, el experimento puede realizarse a temperaturas criogénicas.

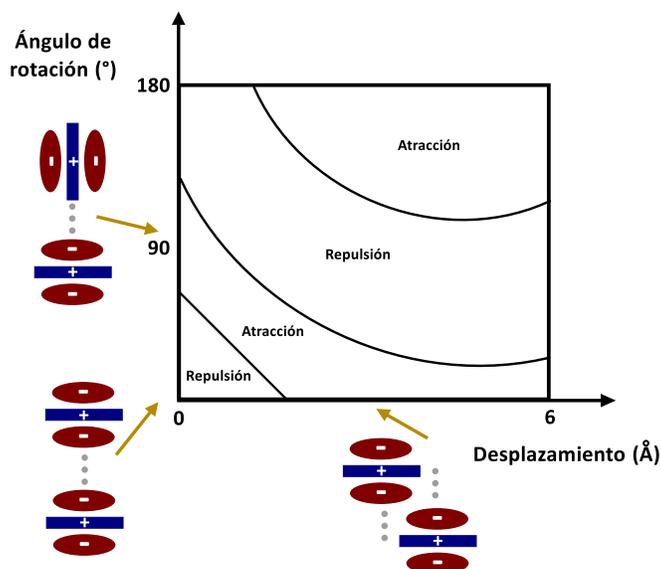
### Relación estructura-propiedad-aplicación en interacciones $\pi\cdots\pi$ y $\text{CH}\cdots\pi$

Es bien sabido que las propiedades físicas de un sólido dependen directamente del tipo de moléculas de las que está formado, además de las interacciones intermoleculares y simetría que presenta en su arreglo estructural<sup>33</sup>. Es por esto que expertos en materiales e ingeniería de cristales han enfocado sus esfuerzos en comprender la relación estructura-función de estos materiales para aplicarla en el desarrollo de cristales con arreglos y propiedades específicas.

En secciones anteriores se explicó la importancia que la dinámica rotacional tiene en los cristales anfidinámicos y las ventajas que conlleva agregar movimiento al estado sólido. Sin embargo, también es importante mencionar que, tal como en los sólidos, la naturaleza química de la unidad molecular que forma al cristal, el tipo de empaquetamiento y las interacciones entre las moléculas dentro de la red cristalina influyen directamente en la exhibición de sus propiedades físicas<sup>2</sup>.

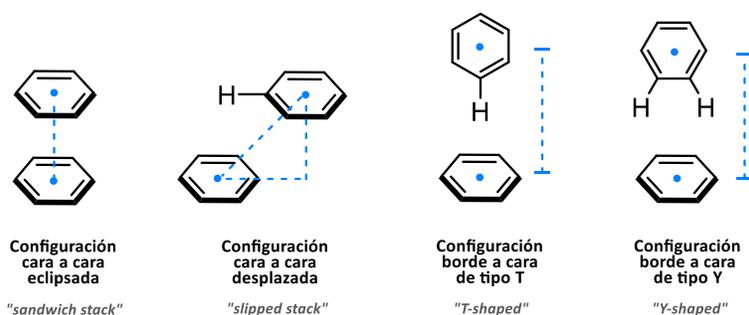
A lo largo de los años, se han reportado distintos tipos de rotores moleculares ensamblados a través de interacciones no covalentes débiles; tales como, enlaces de halógeno (interacciones formadas entre un halógeno y un átomo electronegativo debido a la distribución desigual de la carga en el átomo de halógeno que genera un hueco sigma capaz de interactuar con un átomo electronegativo cercano o base de Lewis), interacciones Coulómbicas, puentes de hidrógeno e interacciones  $\text{C-H}\cdots\pi$ <sup>3</sup>. Específicamente, los rotores moleculares ensamblados a través de interacciones tipo  $\pi\cdots\pi$  y  $\text{C-H}\cdots\pi$  muestran propiedades dieléctricas, magnéticas y ópticas interesantes<sup>1</sup>.

Las interacciones de tipo  $\pi\cdots\pi$  ( $2\sim 10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) son asociadas con las interacciones entre los orbitales  $\pi$  de un sistema molecular<sup>34</sup>. Hunter y Sanders propusieron un modelo electrostático intuitivo<sup>35</sup> para explicar las interacciones  $\pi\cdots\pi$  de compuestos aromáticos cíclicos (arenos), en el que se describe a los anillos aromáticos como una estructura  $\sigma$  cargada que se encuentra ubicada entre dos regiones de densidad electrónica  $\pi$  negativamente cargadas que crean un momento cuadrupolar<sup>34</sup>. El modelo físico de Hunter y Sanders es una herramienta útil para predecir el grado de estabilización que las diferentes configuraciones de arenos pueden adquirir debido a la atracción o repulsión presente en sus interacciones  $\sigma\cdots\pi$  o  $\pi\cdots\pi$  como función de su orientación y distancia (figura 12).



**Figura 12.** Interacciones electrostáticas entre la distribución de carga  $\pi$  como función de su orientación en sistemas aromáticos. Figura adaptada de las referencias 34 y 35.

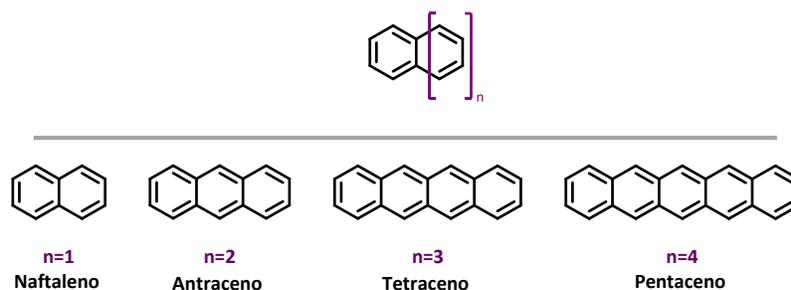
De esta forma se puede observar que las interacciones  $\sigma \cdots \pi$  o  $C-H \cdots \pi$  con configuraciones borde-cara; e interacciones  $\pi \cdots \pi$  del tipo cara a cara desplazadas son más favorecidas que las interacciones  $\pi \cdots \pi$  cara a cara eclipsadas<sup>34,36</sup> (figura 13). La forma en que estas configuraciones interactúan dirige el empaquetamiento de sistemas aromáticos y tiene influencia en sus propiedades.



**Figura 13.** Configuraciones o geometrías que pueden adoptar los anillos aromáticos. Figura adaptada de la referencia 35.

Los compuestos aromáticos constituidos por la fusión lineal de anillos bencénicos ( $C_{4n+2}H_{2n+4}$ ) son conocidos como acenos<sup>36</sup> (figura 14). Dentro de los sistemas con interacciones  $\pi \cdots \pi$ , el desarrollo y diseño de moléculas que posean en su estructura acenos ha recibido considerable atención debido a sus distintivas propiedades ópticas, eléctricas y

magnéticas, asociadas con la conjugación  $\pi$  de sus sistemas aromáticos<sup>34</sup>. Estos materiales han sido aplicados en el campo de los semiconductores y la optoelectrónica que abarcan a los transistores de efecto de campo (OFETs por sus siglas en inglés), celdas fotovoltaicas y diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)<sup>35</sup>.



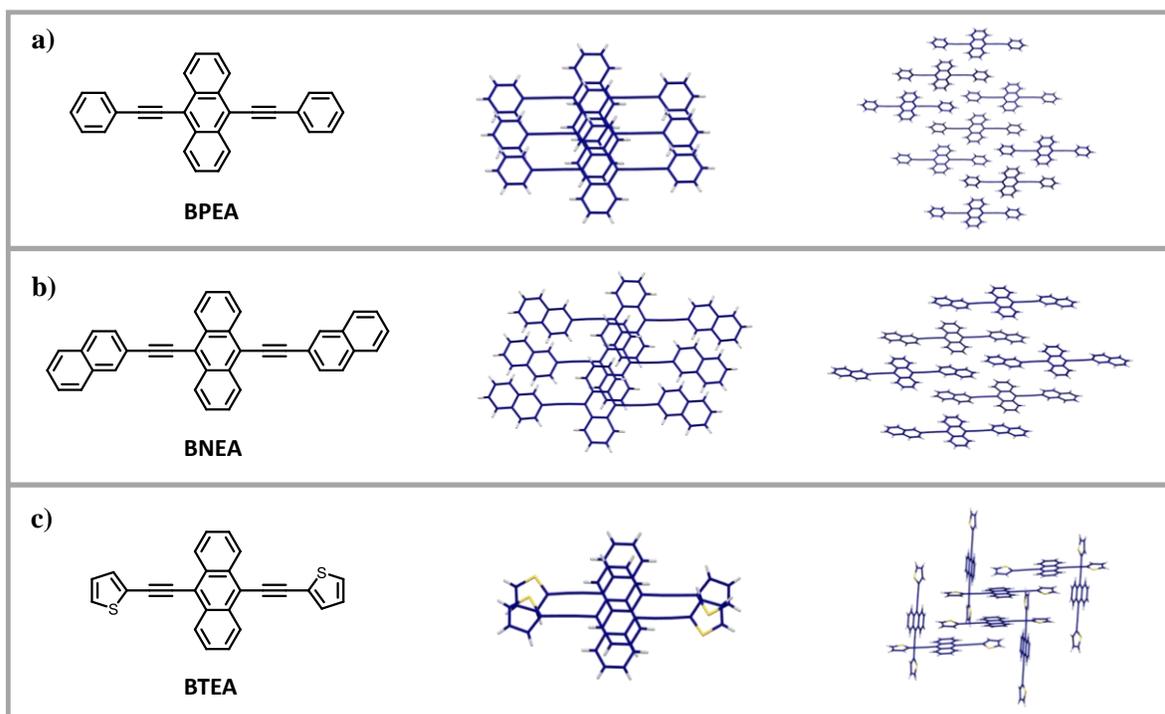
**Figura 14.** Acenos formados por la unión de anillos bencénicos. Considerando la condición de  $n \geq 1$  se pueden formar los acenos de naftaleno ( $n=1$ ), antraceno ( $n=2$ ), tetraceno ( $n=3$ ), entre otros. Acenos con  $n$  superiores a 7 necesitan de condiciones especiales para su formación y/o estabilidad en el estado sólido. Figura adaptada de la referencia 36.

Los acenos son ampliamente usados como semiconductores<sup>34,37-41</sup> ya que cuentan con los valores de *band gap* (energía mínima necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción<sup>42</sup>) más pequeños entre los hidrocarburos policíclicos aromáticos de similar tamaño, además que presentan la ventaja de disminuir el valor de su *band gap* ( $E_g$ ) al incrementar la longitud molecular de la cadena aromática<sup>36</sup>.

Por otra parte, la fabricación de dispositivos optoelectrónicos requiere de una eficiente movilidad de carga dentro de la capa activa, un parámetro fuertemente gobernado por la geometría de las interacciones  $\pi$ <sup>35</sup>. Una alta movilidad se puede esperar cuando las moléculas conjugadas tienen interacciones fuertes con moléculas adyacentes que les permite maximizar la superposición de sus orbitales  $\pi$ . Esto ocurre en sistemas aromáticos con apilamiento cara a cara (interacciones  $\pi \cdots \pi$ ). Materiales moleculares con alta movilidad son excelentes candidatos para ser usados en el diseño de semiconductores orgánicos. Adicionalmente, es importante mencionar que se han reportado una cantidad considerable de semiconductores con alta movilidad con empaquetamientos de tipo borde-cara ( $C-H \cdots \pi$ ) en lugar de cara-cara ( $\pi \cdots \pi$ ).<sup>-</sup>

Otro ejemplo de la importancia de las interacciones de tipo  $\pi \cdots \pi$  y  $C-H \cdots \pi$  de acenos en la exhibición de sus propiedades fue el trabajo presentado por Wang y su grupo de investigación donde fabricaron transistores a base de tres cristales moleculares orgánicos con sistemas aromáticos<sup>39</sup> (figura 15) y con movilidades calculadas de 0.73, 0.52 y  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V s})^{-1}$  para

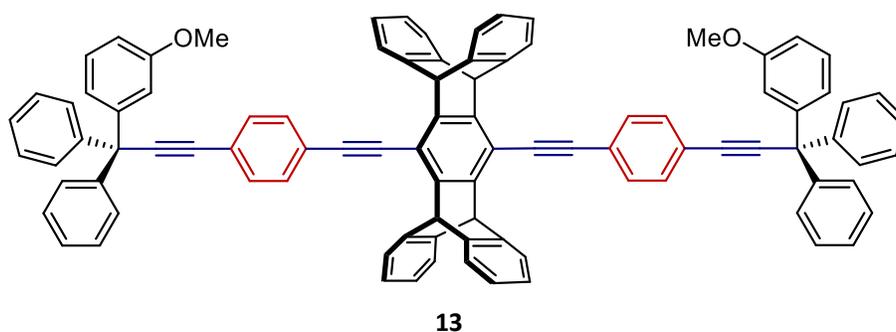
**BPEA**, **BNEA**, y **BTEA**, respectivamente. El grupo de Wang decidió usar acenos que presentaran interacciones  $\pi \cdots \pi$  con apilamientos cara-cara para el diseño de los cristales con el objetivo de que estas interacciones facilitaran el transporte de carga entre las moléculas<sup>43</sup>. En este sentido, Wang explicó la disparidad de la movilidad presentada por el transistor fabricado a base del cristal **BTEA** con los fabricados por los cristales **BPEA** y **BNEA** argumentando que la disminución se debe a la perturbación del apilamiento  $\pi \cdots \pi$  que impide el eficiente transporte de carga<sup>43</sup>.



**Figura 15.** Estructura química y apilamiento de los cristales a) **BPEA**, b) **BNEA** y c) **BTEA** sintetizados por el grupo de Wang para fabricar transistores. Figura adaptada de la referencia 43.

### 3. Antecedentes

Las propiedades fotofísicas y la dinámica rotacional del dirrotor molecular **13**, que posee en su estructura dos fenilenos como rotadores y grupos etinileno como ejes, fue reportado por Huhgs y col.<sup>44</sup>. En su trabajo, publicado en 2013, propusieron la síntesis de un dirrotor molecular (figura 16) a través de diversas reacciones químicas, entre ellas acoplamiento de tipo Sonogashira. Tal diseño y elementos usados en la síntesis del dirrotor permitieron la incorporación de movimiento en el cristal resultante, y las propiedades ópticas presentes en la molécula demostraron tener interesantes aplicaciones dada su respuesta a campos eléctricos externos.



**Figura 16.** Estructura del dirrotor molecular 6,13-bis({4-[3-(3-metoxifenil)-3,3-difenilprop-1-en-1-il]fenil}etinil)-5,7,12,14-tetrahidro-5,14:7,12-bis([1,2]benceno)pentaceno (**13**) sintetizado por Huhgs y col., cuya estructura cuenta con dos fenilenos (rojo) como rotadores y cuatro grupos etinileno (azul) actuando como ejes y conectores de las partes móviles con los estatores (negro). Figura adaptada de la referencia 44.

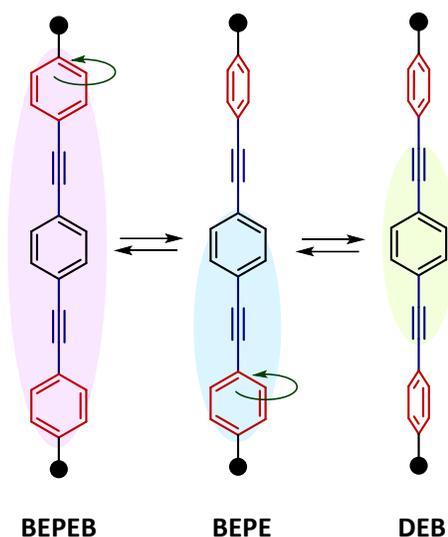
La dinámica rotacional del grupo fenileno (rotador) en el estado sólido fue caracterizada a través de experimentos echo-cuadrupolar de RMN <sup>2</sup>H con muestras en las que los hidrógenos de los dos fenilenos se encontraban reemplazados por deuterio. El uso de este tipo de espectroscopía para analizar la dinámica en el estado sólido es muy común a causa de su alta sensibilidad.

El deuterio tiene una abundancia isotópica del 0.0156% y una sensibilidad de 0.00965 en comparación con la RMN de <sup>1</sup>H. Aunque la abundancia isotópica del deuterio provoca que el uso de este experimento para muestras con abundancia natural, es decir, que se encuentre naturalmente el isótopo en la muestra de la que se va a adquirir el espectro, sea poco práctico; es posible reemplazar intencionalmente hidrógenos con deuterios en ciertos puntos de interés durante la síntesis del material con el fin de volver viable el experimento y de esta forma,

lograr que el uso de experimentos echo-cuadrupolar de RMN  $^2\text{H}$  se vuelva una herramienta útil y altamente sensible para caracterizar la dinámica en estado sólido<sup>30</sup>.

La rotación del fenileno típicamente se modela en términos de un intercambio Browniano entre dos estados por una rotación de  $180^\circ$ . El experimento de Huhgs y col. se llevó a cabo a diferentes temperaturas y encontraron que la rotación del fenileno posee una energía de activación de  $9.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y un factor pre-exponencial de  $2.4\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Adicionalmente, observaron que por debajo de  $210 \text{ K}$  ( $-63.15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) la velocidad de intercambio entre las dos posiciones de equilibrio entra en el régimen lento ( $K_{rot} \leq 1\times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ). Estos resultados demuestran que el fenileno es un buen candidato para su uso como rotador en la síntesis de cristales anfidinámicos.

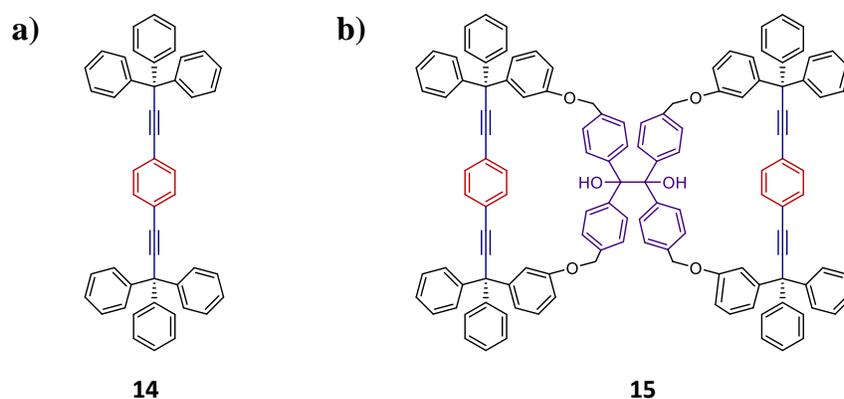
Por otro lado, el artículo hace énfasis en la influencia que tiene la planarización de los grupos aromáticos en la estructura y la torsión del enlace triple en las propiedades fotofísicas que puede presentar la molécula. De esta manera, para medir estas propiedades se realizaron experimentos de fluorescencia de tres moléculas del rotor molecular en las que variaron el grado de conjugación  $\pi$ . Como se puede observar en la figura 17, la coplanaridad del cromóforo 1,4-bis[(4-etinilfenil)etnil]benceno (**BEPEB**) le confiere una conjugación  $\pi$  mayor a la de los cromóforos 1,2-bis(4-etinilfenil)-etino (**BEPE**) y 1,4-dietinil benceno (**DEB**), donde una disminución en la coplanaridad resulta en una menor conjugación.



**Figura 17.** Grado de extensión de la conjugación  $\pi$  de los cromóforos 1,4-bis[(4-etinilfenil)etnil]benceno (**BEPEB**) (sombreado en morado), 1,2-bis(4-etinilfenil)-etino (**BEPE**) (sombreado en azul) y 1,4-dietinil benceno (**DEB**) (sombreado en verde) dependiente de la torsión de los grupos fenileno. Ciertos elementos o grupos de cada molécula de los rotadores fueron omitidos para un mejor entendimiento de la conjugación del sistema. Figura adaptada de la referencia 44.

Los resultados de los experimentos de fluorescencia de los tres cromóforos indican que a mayor conjugación  $\pi$  del sistema se observa un mayor coeficiente de extinción molar, en contraste con lo que sucede al medir el tiempo de vida de fluorescencia, pues mientras menor es la conjugación el tiempo de vida es mayor. Respecto al rendimiento cuántico, esta medida demostró ser independiente del grado de conjugación del sistema, siendo así que el cromóforo que presentó el mayor rendimiento cuántico fue el **BEPEB** ( $\Phi = 0.85$ ), seguido del **DEB** ( $\Phi = 0.70$ ) y finalmente el **BEPE** ( $\Phi = 0.29$ ) que mostró un rendimiento mucho menor. Es necesario mencionar que los resultados obtenidos por Hughs y col. son demostrables para el caso específico de los rotores sintetizados por su grupo de investigación y que pueden no representar una tendencia general para el comportamiento de todos los rotores moleculares. Sin embargo, estos resultados si presentan una plataforma prometedora para el desarrollo de dirrotores moleculares cuya naturaleza anfodinámica permita el cambio de la fluorescencia en estado sólido y las propiedades ópticas que presenten ante la aplicación de un campo eléctrico<sup>44</sup>.

Otros dos trabajos importantes donde se usan fenilenos como rotadores y alquinos como ejes para la preparación de cristales anfodinámicos con propiedades fluorescentes fueron reportados por Howe y col.<sup>45,46</sup>. El primero, publicado en 2019, centra sus estudios en esclarecer la relación que tiene la “*fluidéz del cristal*” con la amplitud del movimiento rotacional en cristales<sup>45</sup>; para ello diseñaron dos estructuras, un rotor molecular **14** con un rotador de fenileno y grupos trifenilmetilo como estatores conectados mediante dos etinilenos (figura 18a) y el dirrotor **15** formado por dos rotores unidos covalentemente a un núcleo de tetrafeniletileno (figura 18b). El tetrafeniletileno es una sonda fluorescente conocida por sus características de emisión inducida por agregación que le permiten permanecer oscura en solución y emitir brillo en ambientes de rigidez.



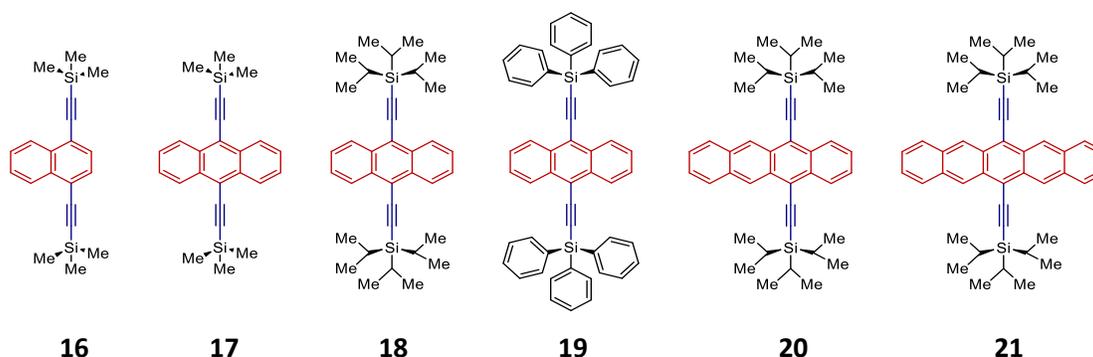
**Figura 18.** a) Rotor molecular **14** sintetizado por Howe y col., cuya estructura cuenta con un fenileno (rojo) como rotador, dos grupos etinilo (azul) actuando como ejes y los grupos trifenilmetil como estatores; b) Dirrotor

molecular **15** sintetizado con el fin de investigar el papel de la fluidez del cristal en la dinámica cristalina usando dos rotores **14** conectados a una sonda fluorescentes de emisión inducida por agregación (violeta). Figura adaptada de la referencia 45.

Los estudios sobre la dinámica del fenileno en el rotor **14** demostraron que la rotación en un solvato de benceno depende en gran medida de que los grupos fenilo en el estator y las moléculas de solvente atrapadas en la red (al formarse el solvato correspondiente) puedan experimentar un grado significativo de movimientos torsionales y rotacionales, o a lo que el grupo de investigación se refirió como *fluidez del cristal*. Mientras que, estudios en solución demostraron que, incluso cuando se integra el tetrafenileno entre dos macrociclos cerrados en el dirrotor **15**, este fluoróforo aún cuenta con la flexibilidad suficiente para disipar la energía absorbida mediante decaimientos no radioactivos, en lugar de presentar fluorescencia, y de esta forma conservar su comportamiento característico de emisión inducida por agregación. Lo anterior explica los bajos rendimientos cuánticos obtenidos para el dirrotor **15**, que van de 0.01-0.03.

A pesar de realizar diferentes experimentos ópticos y de caracterización de la dinámica rotacional de ambos rotores en el estado sólido y en solución, no fue posible confirmar su hipótesis acerca de la correlación inversa entre la dinámica rotacional y la emisión de fluorescencia debido a que los datos obtenidos no mostraron una tendencia marcada.

En 2020, el mismo grupo de investigación publicó un segundo artículo<sup>46</sup> donde, además de usar anillos aromáticos como rotadores y alquinos como ejes para la síntesis de rotores moleculares, se investigó el efecto que tiene el uso de diferentes acenos como rotadores en la rotación de rotores moleculares en un medio viscoso. En su trabajo, Howe y col. reportan la síntesis de seis rotores moleculares (figura 19) en los que los rotadores son anillos aromáticos de naftaleno, antraceno, tetraceno y pentaceno, y cuyos estatores son triarilsililo y triarilsililo de diferente tamaño.



**Figura 19.** Rotores moleculares sintetizados por Howe y col. con estatores de trialquilsililo y triarilsililo (negro) y enlaces triples como conectores (azul) de la parte móvil y los estatores. Para los rotadores se usaron los acenos de naftaleno (**16**), antraceno (**17**, **18**, **19**), tetraceno (**20**) y pentaceno (**21**). Figura adaptada de la referencia 46.

Los experimentos para determinar la dinámica de los rotores **16-21** fueron realizados por medio de espectroscopía de anisotropía de la fluorescencia con resolución temporal. Esta técnica se fundamenta en la generación de emisión polarizada a partir de un fluoróforo y la pérdida de la misma como resultado del movimiento molecular<sup>47</sup> y es comúnmente usada para analizar la rotación de biomacromoléculas, polímeros y moléculas pequeñas<sup>46</sup>.

Los resultados obtenidos en aceite mineral para los rotores moleculares sintetizados mostraron una clara relación entre las propiedades ópticas de los rotores moleculares y su estructura. En primera instancia se observó que los tiempos de vida de fluorescencia aumentaron significativamente al aumentar el tamaño del aceno usado como rotador y, de forma moderada al disminuir el tamaño del estator. Lo contrario sucedió con las constantes de tiempo rotacional, cuyos valores incrementaron al aumentar el tamaño del estator en lugar del tamaño del aceno.

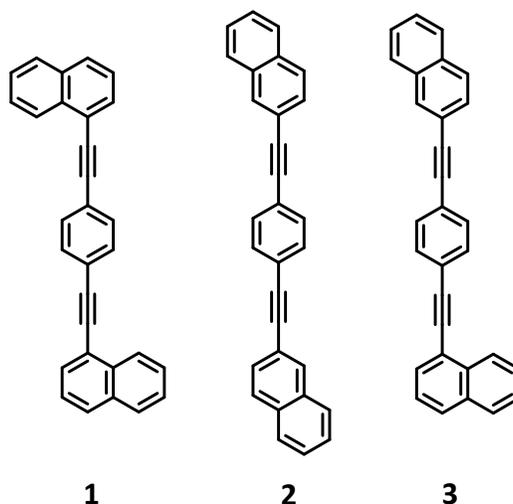
Finalmente, es necesario mencionar que tanto los trabajos de Huhgs<sup>44</sup> como de Howe<sup>45,46</sup> han demostrado que el uso de cromóforos y fluoróforos como elementos estructurales de rotores moleculares influye en gran medida en la exhibición de sus propiedades ópticas y que la síntesis orgánica de estas moléculas es una ruta factible para la modificación de sus propiedades.

## 4. Justificación

Los semiconductores orgánicos desempeñan un papel especial, pues además de su menor costo de producción, flexibilidad y amplia variedad estructural (en comparación con sus homólogos inorgánicos), estos compuestos tienen aplicaciones directas en el desarrollo de celdas solares, transistores, láseres, sensores, dispositivos móviles, paneles para iluminación, entre otros. Desafortunadamente, este tipo de compuestos tienen el problema de presentar bajas eficiencias y estabilidad. Es por ello que, la necesidad de sintetizar moléculas orgánicas que puedan usarse como semiconductores orgánicos y cuenten con mayor estabilidad ha crecido.

Los compuestos orgánicos con grupos cromóforos y fluoróforos, así como un alto grado de conjugación presentan propiedades fotoluminiscentes y de materiales conductores, lo que abre la posibilidad de aprovechar estas propiedades para usarlos como sensores o fabricar materiales funcionales con aplicaciones optoelectrónicas. Estas propiedades están fuertemente ligadas a la estructura molecular, así como al empaquetamiento del cristal.

En este trabajo de tesis se propone la síntesis de los rotores moleculares 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno, 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno y 1-{[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil} con estatores de naftaleno unidos a través de la posición 1- o 2- al fragmento 1,4-dietinilbenceno (figura 20). En estos rotores moleculares el grupo etinileno actúa como eje y conector entre el rotador de fenileno y los estatores.



**Figura 20.** Rotores moleculares 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (1), 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (2) y 1-{[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil} (3) sintetizados y presentados en este trabajo de tesis.

Los rotores moleculares propuestos presentan un alto grado de conjugación, así como los grupos fluoróforos naftaleno y 1-4,-dietinilbenceno; por lo tanto, se espera que estos compuestos posean propiedades fluorescentes y semiconductoras. De esta forma, los rotores moleculares presentados en este trabajo fueron aprovechados para investigar las propiedades fotofísicas, electroquímicas y la estructura de sus cristales como una función de la estructura del rotor.

## 5. Objetivos

### Objetivo general

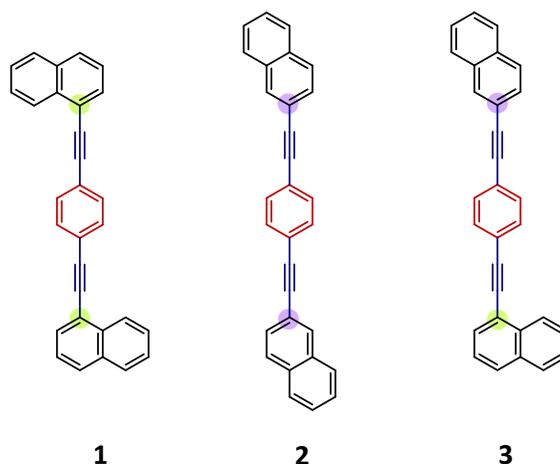
Sintetizar y caracterizar estructuralmente a los rotores moleculares 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**), 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) y 1-{[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil} naftaleno (**3**) para investigar el efecto de la estructura de los mismos en sus propiedades ópticas y electroquímicas, así como la estructura de sus cristales.

### Objetivos específicos

- 1) Sintetizar los rotores moleculares 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**), 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) y 1-{[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil} naftaleno (**3**) a través de una serie de acoplamientos de Sonogashira.
- 2) Caracterizar estructuralmente el 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) y sus precursores por medio de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , IR, RAMAN y difracción de rayos X de monocristal.
- 3) Caracterizar estructuralmente el 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) y sus precursores por medio de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , IR, RAMAN y difracción de rayos X de monocristal.
- 4) Caracterizar estructuralmente el 1-{[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil} naftaleno (**3**) y sus precursores por medio de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , IR, RAMAN y difracción de rayos X de monocristal.
- 5) Caracterizar la absorción, emisión, así como las propiedades electroquímicas de cada rotor molecular sintetizado.
- 6) Llevar a cabo la cristalización de los rotores moleculares **1**, **2** y **3** para comparar la estructura de sus cristales.

## 6. Resultados y discusión

Para el diseño de los rotores moleculares presentados en esta tesis se decidió usar sistemas aromáticos en el estator y el rotador, además de grupos etinileno como ejes que permitan la comunicación electrónica entre todos los grupos que conforman a cada rotor molecular. Como se observa en la figura 21, los tres rotores moleculares sintetizados comparten los mismos elementos en su estructura, contando con fenilenos como rotadores, etinilenos como ejes y naftalenos en el papel de los estatores. La única diferencia entre los rotores moleculares radica en el hecho de que se decidió unir a los grupos naftaleno y al fragmento 1,4-dietinilbenceno en una posición diferente para cada uno; por ejemplo, en el rotor molecular **1** el naftaleno se une a través de la posición 1-, en el rotor **2** el naftaleno se une a través de la posición 2- y el rotor **3** posee dos naftalenos unidos a través de las posiciones 1- y 2-.



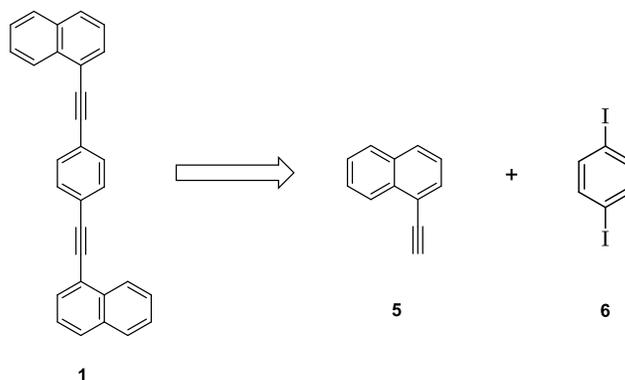
**Figura 21.** Rotores moleculares **1**, **2** y **3** sintetizados donde se encuentra sombreado en verde la unión del fragmento 1-naftilo y en morado el 2-naftilo como estatores (negro) al eje (azul) de cada rotor. El rotador de fenileno (rojo) es el mismo para todos los casos.

Como ya se ha mencionado, el uso de fenilenos como rotadores y enlaces triples como ejes ha demostrado ser una ruta eficiente para sintetizar rotores moleculares que presenten dinámica en el estado sólido. Adicionalmente, la elección de estos elementos combinada con el uso de naftaleno como estatores ofrece la ventaja de proporcionar sistemas con una alta conjugación, esto es debido a que los grupos alquino son capaces de asegurar la extensión de la conjugación entre los sistemas aromáticos de los estatores y el rotador<sup>44</sup>. Los sistemas aromáticos conjugados determinan gran parte de las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales debido a la deslocalización de la nube de electrones  $\pi$ <sup>34</sup>, lo que justifica la elección

de estos elementos para la investigación de las propiedades ópticas de los rotores moleculares resultantes.

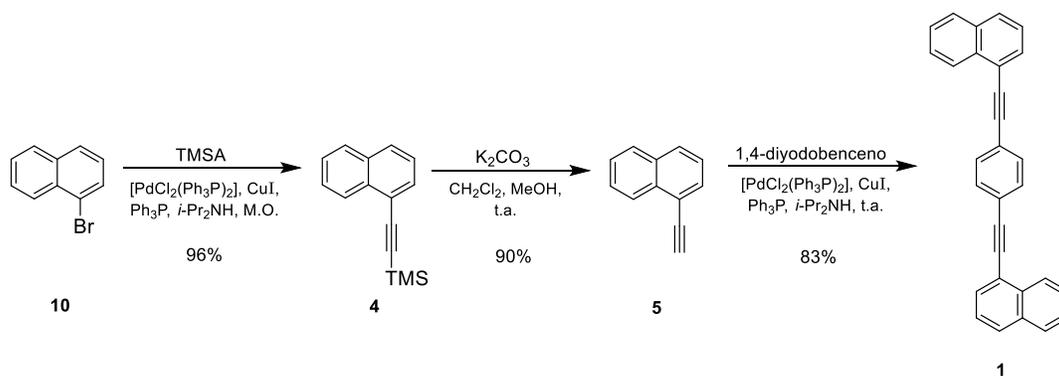
#### Obtención del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**)

Con el fin de lograr la obtención del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**), se realizó una reacción de acoplamiento de Sonogashira entre el 1-etinilnaftaleno (**5**) y el 1,4-diyodobenceno (**6**) como se muestra en el esquema 1.



**Esquema 1.** Retrosíntesis para la obtención del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) a partir de los sintones 1-etinilnaftaleno (**5**) y 1,4-diyodobenceno (**6**).

La síntesis utilizada consta de una secuencia de tres etapas (esquema 2). El objetivo de la primera etapa fue la obtención del intermediario 1-trimetilsililetinilnaftaleno (**4**) mediante un acoplamiento de Sonogashira entre el 1-bromonaftaleno (**10**) (1.0 eq) y trimetilsililacetileno (TMSA) (1.3 eq). Como es bien sabido, las reacciones de tipo Sonogashira involucran un ciclo catalítico por lo que es necesario la adición de catalizadores para efectuar dicha reacción, en este caso se utilizaron  $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$  y  $\text{CuI}$  como cocatalizadores. El producto **4** fue obtenido como un líquido viscoso de tonalidad amarilla con un rendimiento del 96%.



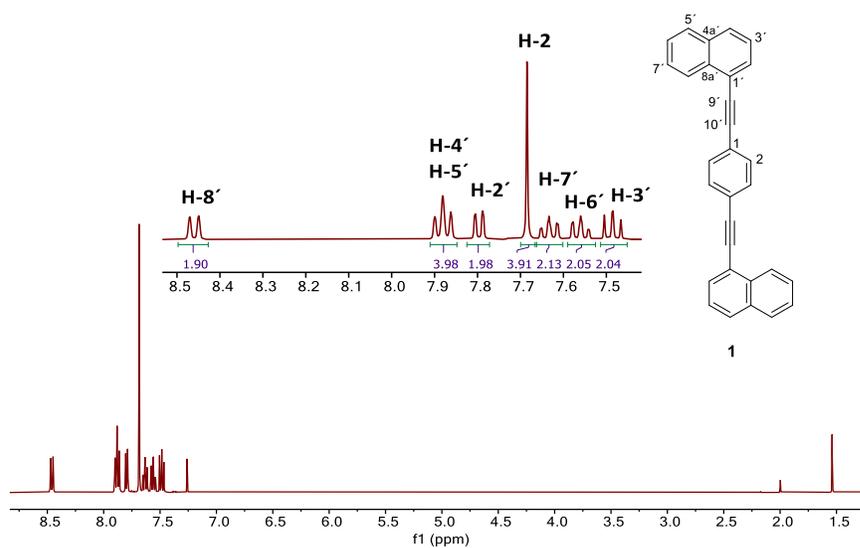
**Esquema 2.** Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**).

Para confirmar la identidad del intermediario obtenido se hicieron experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , donde se lograron observar las siete señales de los hidrógenos aromáticos pertenecientes al naftaleno en el intervalo de 7.46 y 8.46 ppm. Además, se observa una señal singulete en 0.44 ppm que integra para nueve hidrógenos la cual confirma la presencia del grupo TMS en RMN de  $^1\text{H}$ . Por otra parte, es importante mencionar que en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto fue posible identificar las señales de los carbonos del alquino en 99.6 y 103.3 ppm y las señales de los carbonos metílicos del TMS en 0.3 ppm.

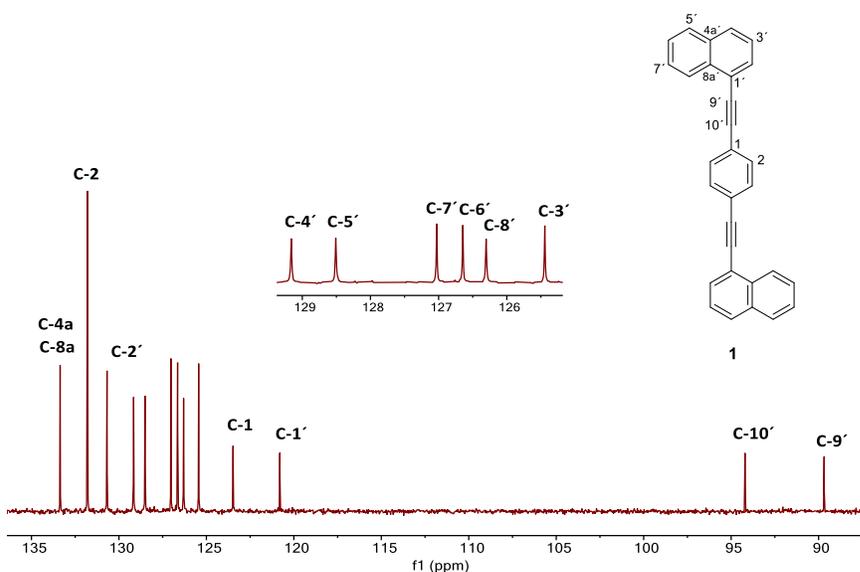
Posteriormente se llevó a cabo la desprotección del alquino terminal, esto se logró tratando el compuesto **4** (1.0 eq) con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.5 eq) en una mezcla MeOH-DCM 1:1 a temperatura ambiente, lo cual permitió obtener el 1-etinilnaftaleno (**5**) con un 90% de rendimiento como un líquido viscoso e incoloro. La identidad del intermediario se confirmó con la presencia de una señal integrable para un protón del alquino terminal fácilmente distinguible en 3.57 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$  en lugar de las señales características del grupo TMS. Por otro lado, las señales de los hidrógenos y carbonos aromáticos del naftaleno permanecieron constantes, mientras que las señales en RMN  $^{13}\text{C}$  del alquino en 81.9 y 82.1 ppm tuvieron un desplazamiento a frecuencias bajas en comparación con su precursor, el compuesto **4**.

Finalmente, el rotor molecular **1** se preparó a través del acoplamiento de Sonogashira del compuesto **5** (2.0 eq) con 1,4-diyodobenceno (**6**) (1.0 eq). Para llevar a cabo la reacción fue necesario desgasificar el matraz donde se preparó una solución de los compuestos **5**, **6** y  $\text{Ph}_3\text{P}$  en THF antes de agregar los catalizadores ( $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$  y  $\text{CuI}$ ). La reacción se mantuvo en agitación constante por 1 hora bajo atmósfera de nitrógeno.

El compuesto final (**1**) se obtuvo en un rendimiento del 83% como un sólido cristalino ámbar con un punto de fusión de 161-163 °C. La caracterización se llevó a cabo a través de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 22) en donde se observaron los catorce protones aromáticos pertenecientes a los dos núcleos de naftaleno entre 7.49-8.46 ppm ( $\text{H}2'$ - $\text{H}8'$ ) y una señal simple en 7.68 ppm ( $\text{H}2$ ) que integra para cuatro protones perteneciente al fenileno. Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 23) se observaron diez señales en la región de los aromáticos en el intervalo de 120.8-133.4 ppm ( $\text{C}1'$ - $\text{C}8'$ ,  $\text{C}4\text{a}$ ,  $\text{C}8\text{a}$ ) que pertenecen al grupo naftaleno. El anillo central de fenileno da lugar a dos señales en 131.8 y 123.5 ppm ( $\text{C}1$ ,  $\text{C}2$ ), en tanto que en 94.2 y 89.7 ppm ( $\text{C}9'$ ,  $\text{C}10'$ ) se observaron dos señales que fueron asignadas a los dos carbonos de los alquinos.

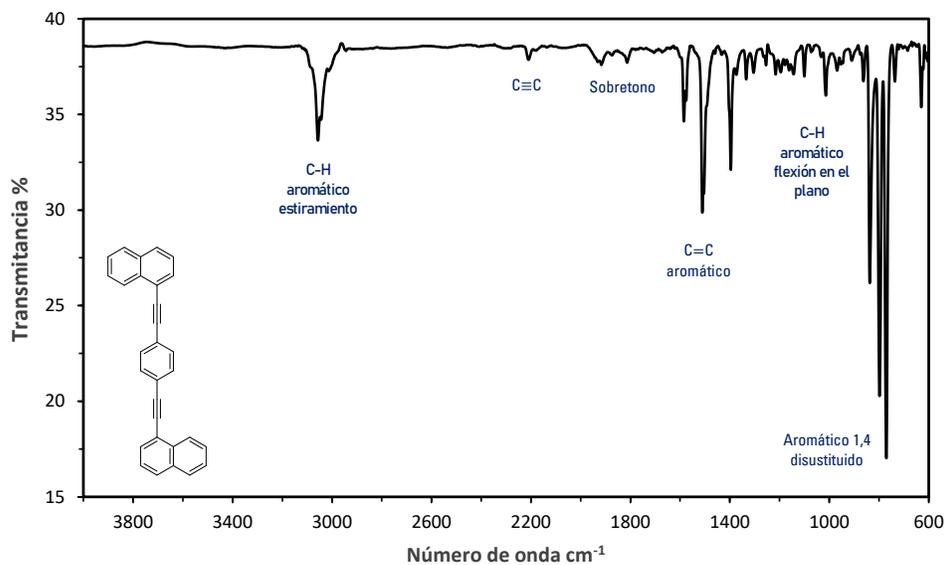


**Figura 22.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) adquirido a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25  $^\circ\text{C}$ .



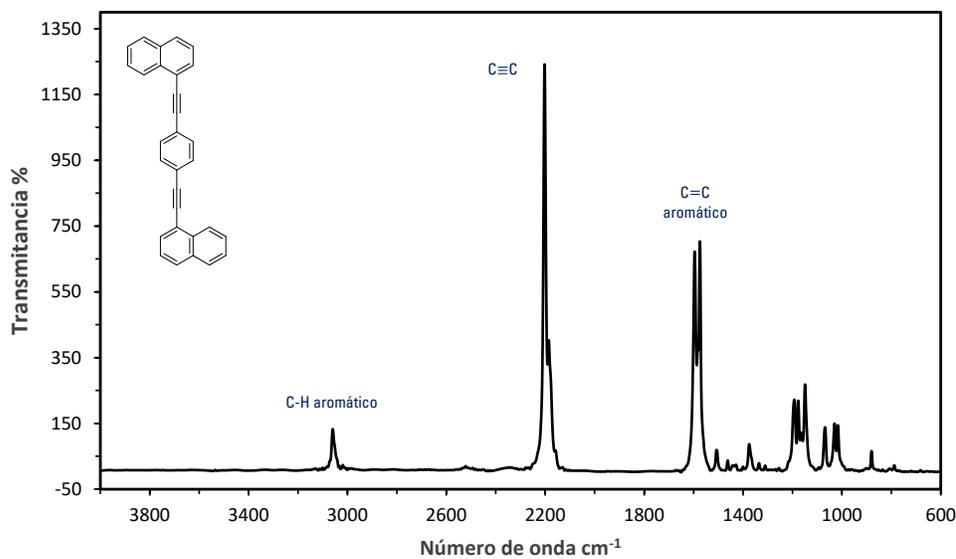
**Figura 23.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25  $^\circ\text{C}$ .

Adicional a los espectros de resonancia magnética nuclear, para la caracterización del rotor molecular **1**, se realizaron experimentos de espectroscopía de infrarrojo y Raman (figuras 24 y 25). En el espectro de infrarrojo se observaron las bandas características del C-H y C=C aromático en aproximadamente 3058 y 1511  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; mientras que, la banda vibracional de tensión del alquino disustituido se encontró en 2147  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 24.** Espectro de infrarrojo del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) en película.

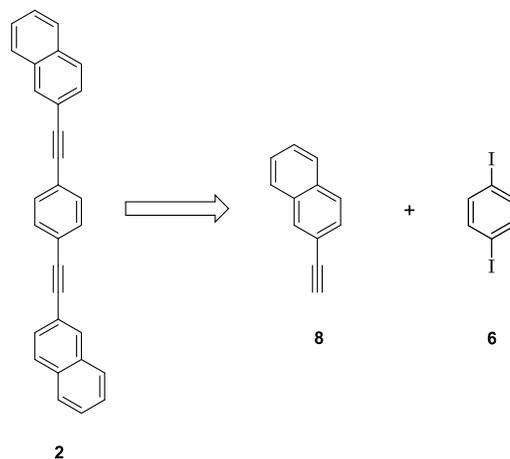
La banda para la señal vibracional  $C\equiv C$  del alquino en el espectro Raman fue fácilmente apreciable en  $2203\text{ cm}^{-1}$ , en tanto que los picos en  $3061$  y  $1574\text{ cm}^{-1}$  fueron asignados a los modos vibracionales de los enlaces  $C-H$  y  $C=C$  aromáticos.



**Figura 25.** Espectro Raman del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**).

### Obtención del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**)

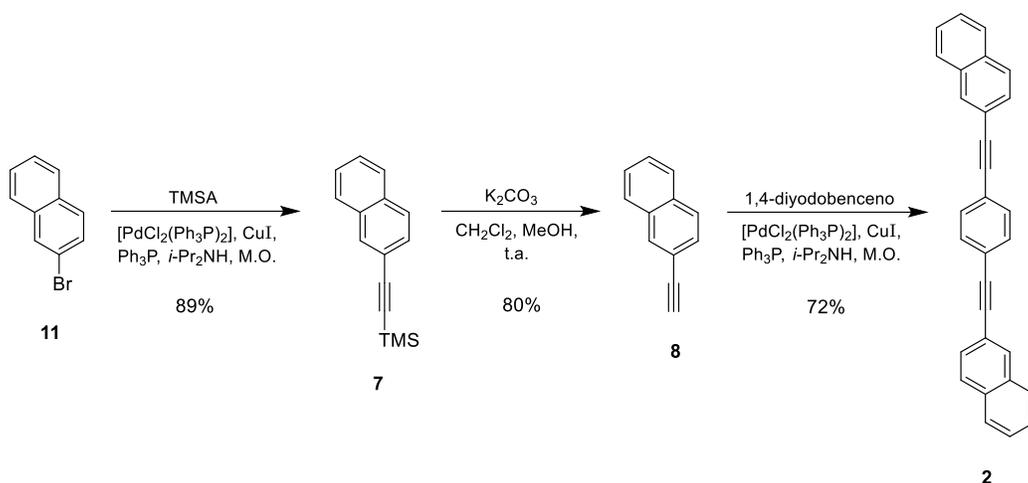
En el caso del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**), la síntesis consistió de los mismos pasos utilizados en la obtención del rotor **1** con la diferencia de que se utilizó el 2-bromonaftaleno como reactivo de partida. La retrosíntesis, como se muestra en el esquema 3, se realizó utilizando a los sintones 2-etinilnaftaleno (**8**) y 1,4-diyodobenceno (**6**), que fueron sometidos a una reacción de acoplamiento de Sonogashira.



**Esquema 3.** Retrosíntesis para la obtención del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) a partir de los sintones 2-etinilnaftaleno (**8**) y 1,4-diyodobenceno (**6**).

Para la formación del primer intermediario (esquema 4), se efectuó una reacción de acoplamiento de Sonogashira entre el 2-bromo naftaleno (**11**) (1.0 eq) y trimetilsililacetileno (TMSA) (1.3 eq) en un reactor de microondas, usando como catalizadores a los compuestos  $[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$  y CuI. Una vez terminada la reacción, el crudo de reacción se purificó para obtener el 2-(trimetilsilil)etinilnaftaleno (**7**) como un sólido blanco con punto de fusión de 44-46 °C y un rendimiento del 89%.

La caracterización del intermediario **7** fue llevada a cabo mediante experimentos de resonancia magnética nuclear. En RMN de  $^1H$  se observaron las señales aromáticas del naftaleno en un intervalo de 7.97-7.15 ppm y los nueve protones del TMS en 0.30 ppm. En RMN de  $^{13}C$  se identificaron las señales del alquino en 94.8 y 106.5 ppm y los carbonos metílicos del TMS en 0.1 ppm.



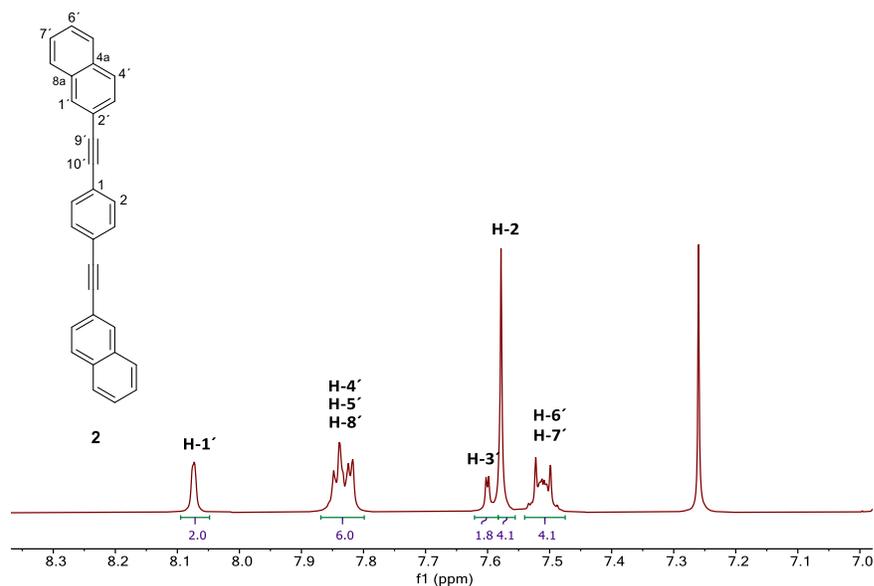
**Esquema 4.** Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (2).

Pasando a la siguiente etapa de síntesis indicada en el esquema 4, se realizó la desprotección del compuesto **7** tratando con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.0 eq) a una solución de este compuesto (1.5 eq) en DCM y MeOH en proporción 1:1 para obtener al intermediario 2-etinilnaftaleno (**8**) como un sólido blanco con un rendimiento del 80%; p.f. 39-41 °C. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  fue sencillo distinguir que la señal de los nueve protones del TMS del precursor fue reemplazada por una señal simple en 2.81 ppm asignada al hidrógeno del alquino terminal. De igual forma se observó la desaparición de las señales de los carbonos del TMS en el espectro de  $^{13}\text{C}$  y las señales del alquino desplazadas a 78.1 y 84.3 ppm.

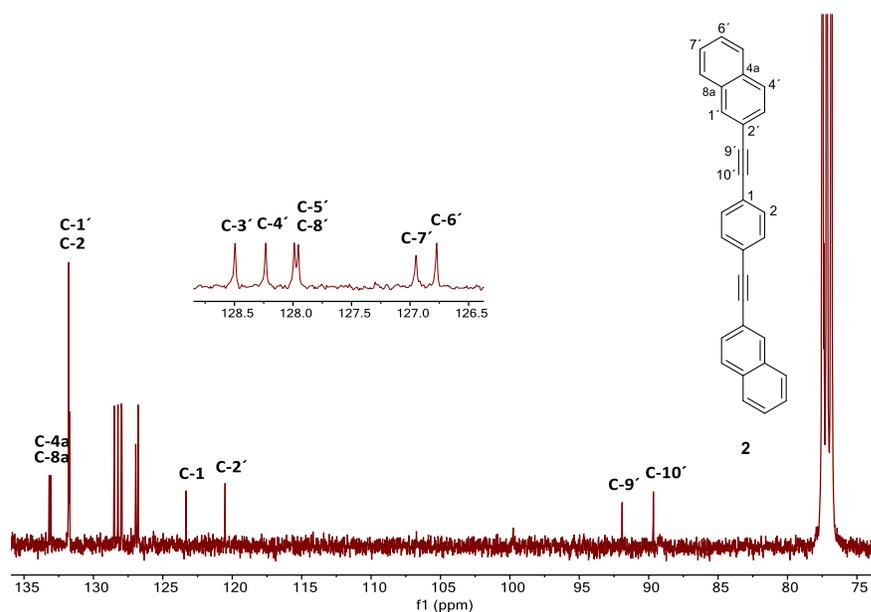
Como último paso en la síntesis del rotor molecular **2**, se llevó a cabo un acoplamiento de Sonogashira entre el compuesto **8** (2.1 eq) y 1,4-diyodobenceno (**6**) (1.0 eq). La reacción fue irradiada en un reactor de microondas por 1 hora y, al igual que en las reacciones de tipo Sonogashira descritas anteriormente, fue necesaria la desgasificación de la mezcla de reacción con  $\text{N}_2$ . Debido a la baja solubilidad del compuesto obtenido, la purificación de la mezcla de reacción consistió de una combinación de lavados con agua caliente, acetona y recristalizaciones, para finalmente obtener al rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) como un polvo blanco con punto de fusión de 276-278 °C y un rendimiento del 72%.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del compuesto final permitieron su caracterización y la confirmación de su identidad. En el caso del espectro de  $^1\text{H}$  (figura 26) se observaron las señales pertenecientes a los catorce protones de los dos núcleos de naftaleno en el intervalo de 7.51-8.07 ppm (H1', H3'-H8') y una señal simple que integra para los cuatro protones del fenileno en 7.58 ppm (H2). Las señales de los carbonos de los dos alquinos en la molécula

se observaron en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 27) con desplazamientos de 89.7 y 91.9 ppm (C9', C10'); por otro lado, las señales de los carbonos aromáticos del naftaleno fueron observadas en el intervalo de 120.5-133.2 ppm (C1'-C8', C4a, C8a) y las del grupo fenileno en 123.3 y 131.8 ppm (C1, C2).

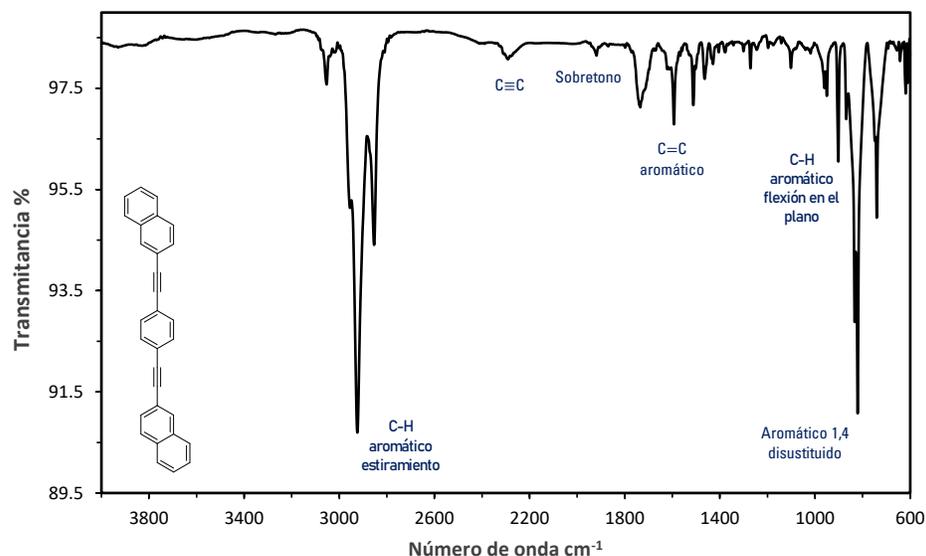


**Figura 26.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) adquirido a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



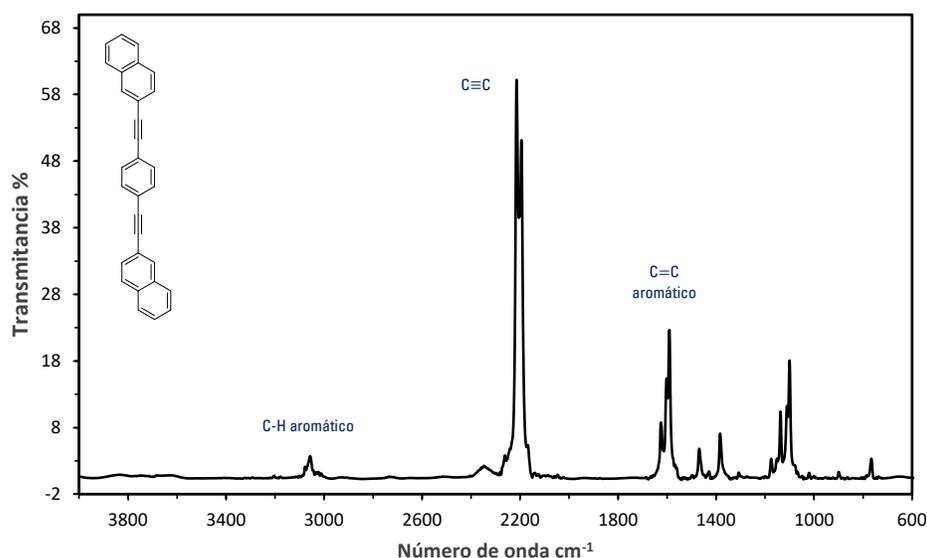
**Figura 27.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

En el espectro de infrarrojo del rotor molecular **2** en película, las bandas del enlace C-H y C=C aromático se encontraron en 3053 y 1592  $\text{cm}^{-1}$ , y la banda vibracional de tensión del alquino disustituido se encontró en 2290  $\text{cm}^{-1}$  (figura 28).



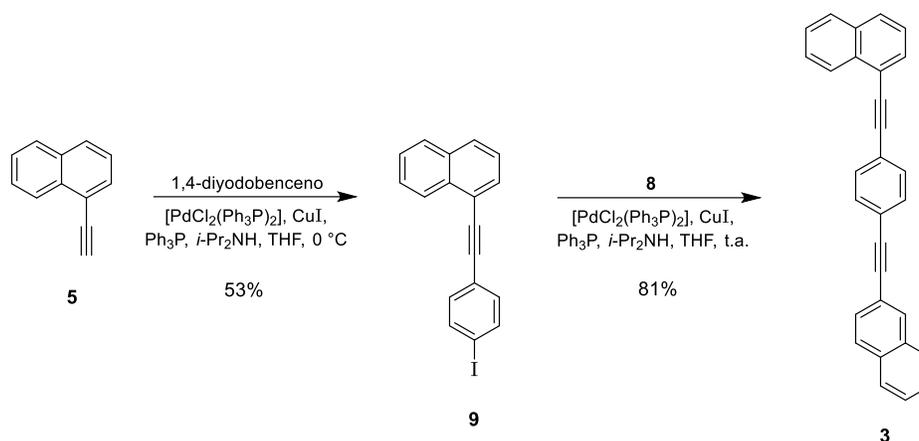
**Figura 28.** Espectro de infrarrojo del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) en película.

En contraste, la figura 29 muestra el espectro Raman del compuesto donde la banda para la vibración C≡C del alquino fue fácilmente apreciable en 2213  $\text{cm}^{-1}$ , en tanto que las bandas en 3056 y 1590  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a los modos vibracionales de los enlaces C-H y C=C aromáticos.



**Figura 29.** Espectro Raman del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**).

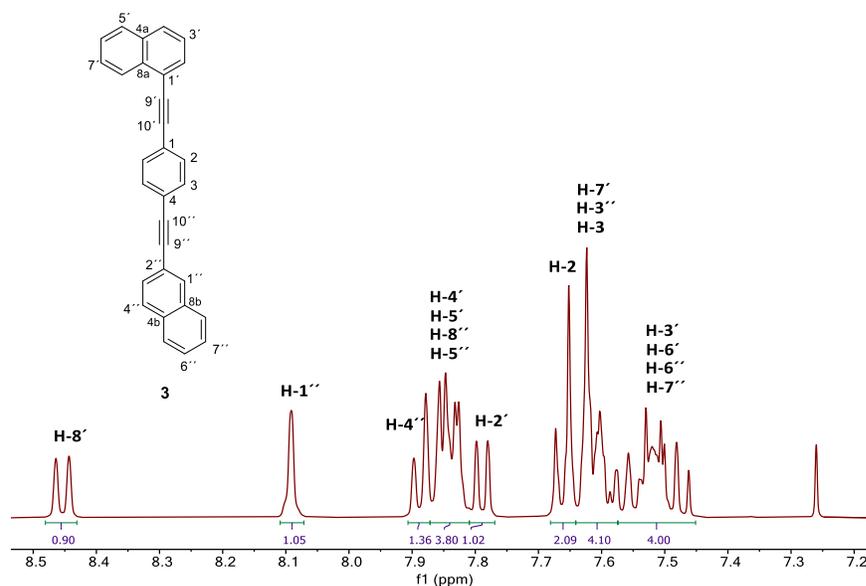




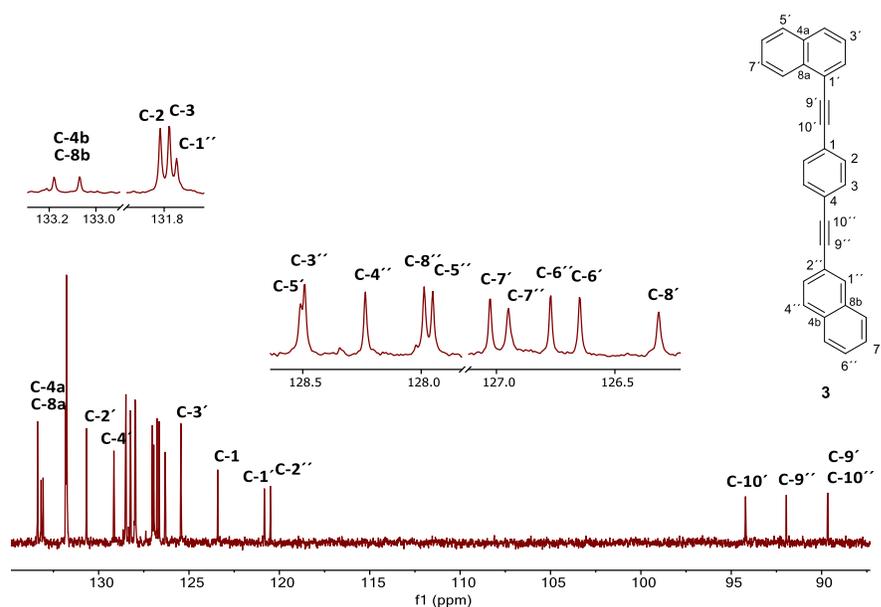
**Esquema 6.** Síntesis del rotor molecular 1-{[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil}naftaleno (**3**).

Como etapa final de la ruta de síntesis, se realizó un acoplamiento de Sonogashira entre compuesto **9** (1.0 eq) y el intermediario **8** (1.08 eq) a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno con  $[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$  y CuI como catalizadores y  $i-Pr_2NH$  y THF como disolventes. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna y, después de la recristalización del producto en acetonitrilo, se obtuvo al rotor molecular **3** como un sólido cristalino blanquecino en un rendimiento del 81%. p.f. 157-159 °C.

Con el objetivo de caracterizar y confirmar la identidad del rotor molecular **3** se obtuvieron los espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  del compuesto sintetizado, los cuales se muestran en las figuras 30 y 31. En el caso del espectro de  $^1H$  se observaron las señales pertenecientes a los catorce protones de los dos núcleos de naftaleno en el intervalo de 7.52-8.45 ppm ( $H2'$ - $H8'$ ,  $H1''$ ,  $H3''$ - $H8''$ ) y dos señales en 7.61 y 7.66 ppm para los cuatro protones del fenileno ( $H2$ ,  $H3$ ). Fue posible observar en el espectro de  $^{13}C$  cuatro señales correspondientes a los dos alquinos en la molécula en un intervalo de desplazamiento de 89.7-94.2 ppm ( $C9'$ ,  $C9''$ ,  $C10'$ ,  $C10''$ ). Por otro lado, las señales de los carbonos aromáticos del naftaleno fueron observadas entre 120.5-133.4 ppm ( $C1'$ - $C8'$ ,  $C1''$ - $C8''$ ,  $C4a$ ,  $C4b$ ,  $C8a$ ,  $C8b$ ) y las del fenileno en 123.4, 131.78 y 131.82 ppm ( $C1$ - $C4$ ).

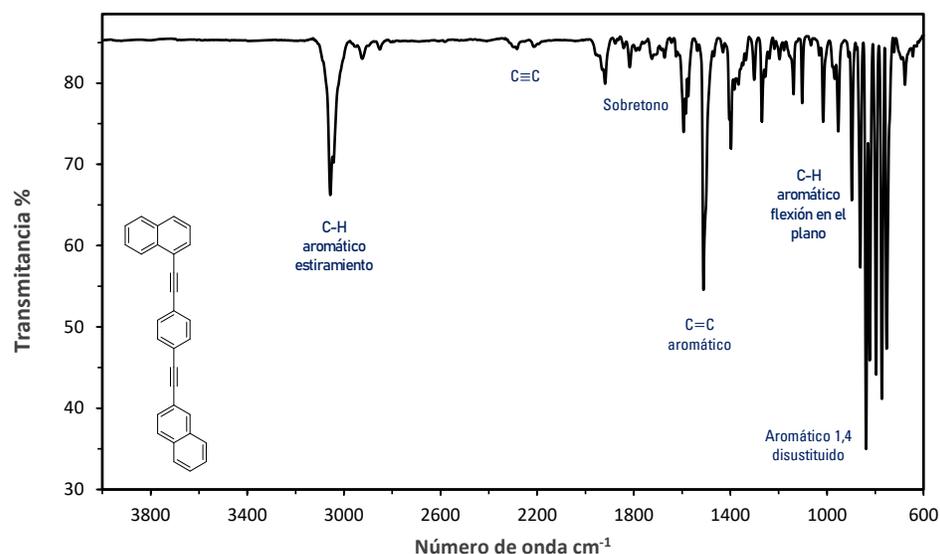


**Figura 30.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del rotor molecular 1-[[4-naftalen-2-iletinil]fenil]etinil}naftaleno (**3**) adquirido a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



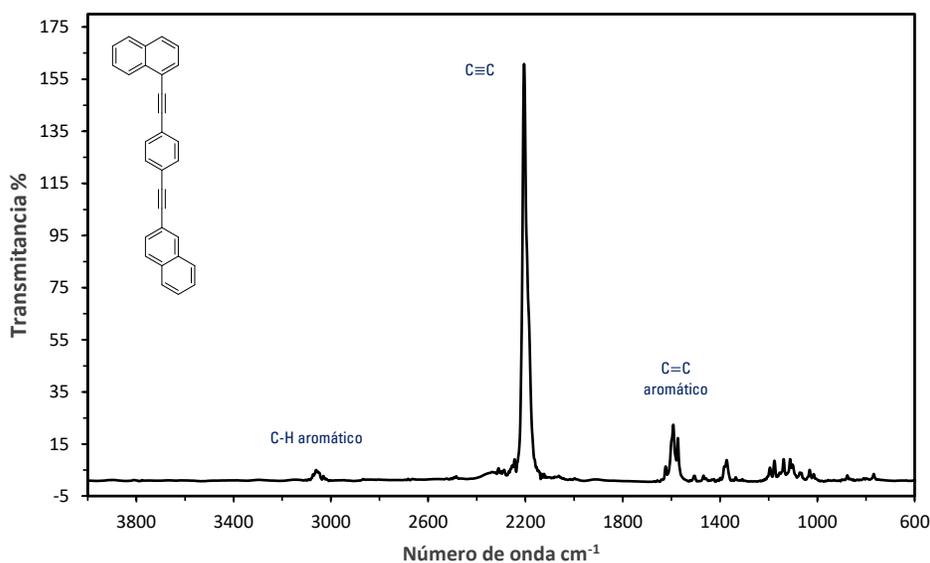
**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del rotor molecular 1-[[4-naftalen-2-iletinil]fenil]etinil}naftaleno (**3**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

Los espectros de infrarrojo y Raman mostrados en las figuras 32 y 33 fueron de ayuda para confirmar la identidad del rotor molecular **3**. En el espectro de infrarrojo se observaron las bandas características del C-H y C=C aromático en aproximadamente 3056 y 1511  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Adicionalmente, se observaron dos bandas vibracionales de tensión para cada alquino disustituido del rotor en 2211 y 2286  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 32.** Espectro de infrarrojo del rotor molecular 1-[[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etinil]naftaleno (**3**) en película.

Por último, el espectro Raman del compuesto se encuentra representado en la figura 32, donde se observa la banda para la señal vibracional  $C\equiv C$  del alquino en  $2206\text{ cm}^{-1}$  y los modos vibracionales de los enlaces  $C-H$  y  $C=C$  aromáticos en  $3063$  y  $1594\text{ cm}^{-1}$ .

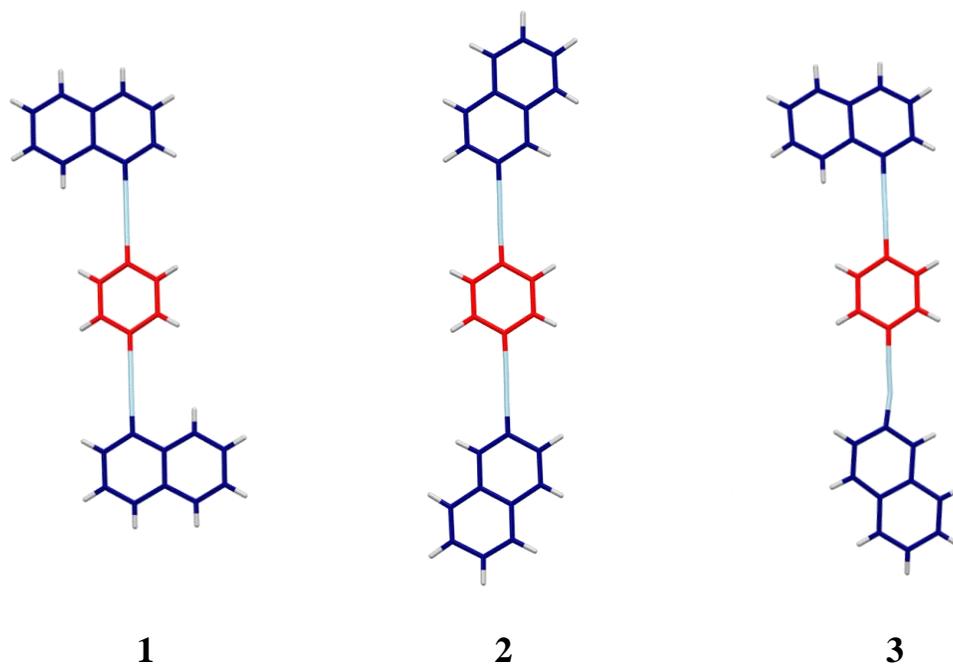


**Figura 33.** Espectro de Raman del rotor molecular 1-[[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etinil]naftaleno (**3**).

## Experimentos ópticos de los rotores moleculares sintetizados

*Difracción de rayos X de monocristal*

Fue posible obtener cristales de buena calidad de los rotores moleculares sintetizados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal (figura 34), mediante evaporación lenta de una solución saturada de cada rotor en el disolvente correspondiente (hexanos-acetato de etilo para el rotor **1**, THF para el rotor **2** y acetato de etilo para el rotor **3**).



**Figura 34.** Estructuras moleculares de los rotores **1**, **2** y **3** obtenidos a través de difracción de rayos X de monocristal.

Los datos de difracción de rayos X se colectaron a temperatura ambiente usando radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ ). Como se puede observar en la tabla 1, los rotores moleculares **1** y **2** cristalizaron en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/c$ , mientras que el rotor molecular **3** lo hizo en un sistema ortorrómbico y grupo espacial  $Pca2_1$ .

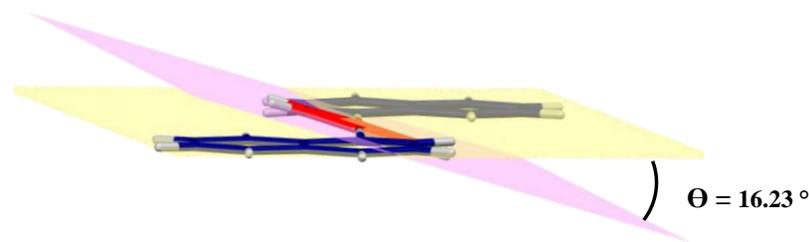
Debido a la simetría de los rotores **1** y **2**, se observó que la unidad asimétrica corresponde a media molécula de cada rotor ( $Z' = 0.5$ ) y la celda unitaria se encuentra formada por dos moléculas ( $Z = 2$ ). Lo contrario sucede en el rotor **3**, el cual no cuenta con algún plano de simetría y presenta una unidad asimétrica  $Z' = 1$  con cuatro moléculas en su celda unitaria ( $Z = 4$ ). En todos los rotores sintetizados se puede observar que los estatores de naftilo se encuentran en posición *anti* uno con respecto del otro.

**Tabla 1.** Datos cristalográficos de los rotores moleculares **1**, **2** y **3**.

Rotor molecular	Sistema cristalino	Grupo espacial	Ángulo interplanar <sup>a</sup> $\Theta$ (°)
<b>1</b>	Monoclínico	$P2_1/c$	16.23
<b>2</b>	Monoclínico	$P2_1/c$	1.93
<b>3</b>	Ortorrómbico	$Pca2_1$	4.79 / 11.10

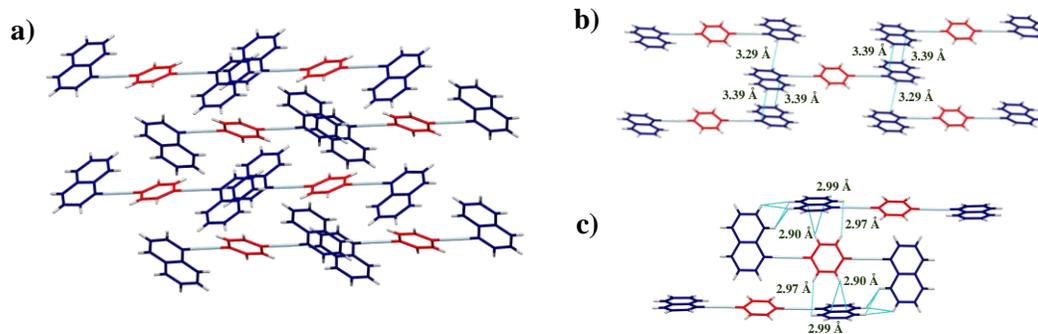
<sup>a</sup> El ángulo interplanar,  $\Theta$ , fue medido con respecto al rotador, es decir, es la medida del ángulo generado entre el plano del fenileno y el plano(s) del naftaleno.

En la estructura del rotor molecular **1** se puede observar que el plano del rotador se encuentra fuera del plano de los estatores 1-naftilo con un ángulo interplanar ( $\Theta$ ) de 16.23°. Los planos de los naftalenos se encuentran coplanares (figura 35).



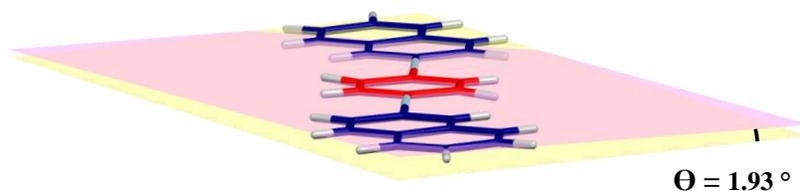
**Figura 35.** Estructura molecular del rotor **1** y ángulo interplanar generado por la intersección del plano del anillo de fenileno (violeta) con respecto al plano de los estatores (amarillo).

El empaquetamiento del cristal muestra un acomodo de tipo “cabeza-cola” (figura 36a) provocado por las interacciones  $\pi \cdots \pi$  entre los anillos de naftaleno al apilarse en un acomodo denominado apilamiento cara a cara (figura 36b). Las interacciones cara a cara pueden ser de dos tipos; eclipsadas donde un grupo de aromático se ubica encima de otro al momento de apilarse y desplazadas, donde el anillo aromático se desplaza ligeramente y no se observa completamente sobre otro<sup>34</sup>. Las interacciones  $\pi \cdots \pi$  encontradas dentro del rotor molecular **1** se encuentran ligeramente desplazadas y cuentan con distancias de entre 3.29 y 3.39 Å, estas distancias se ubican en el rango en el que comúnmente aparecen este tipo de interacciones<sup>34</sup>, el cual va de 3.2-3.8 Å. De igual forma es posible observar interacciones C-H $\cdots\pi$ , también denominadas interacciones borde-cara, en la estructura del cristal (figura 36c) entre el rotador de fenileno y los estatores 1-naftilo de moléculas adyacentes con una distancia de 2.99 y 2.90 Å.

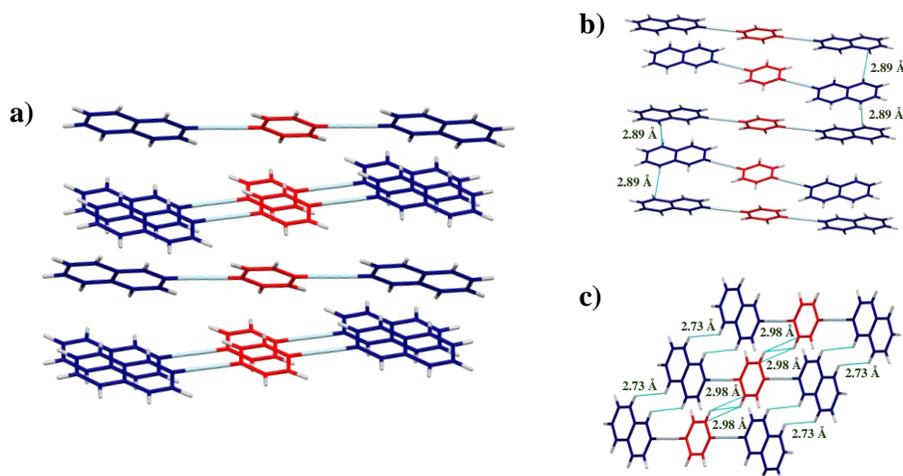


**Figura 36.** a) Empaquetamiento del rotor molecular **1** con estructura de tipo “cabeza-cola” formada por b) interacciones  $\pi\cdots\pi$  entre los anillos de naftaleno y c) interacciones C-H $\cdots\pi$  entre el rotador y los estatores.

En la estructura del rotor molecular **2**, los planos formados por los estatores y el rotador (figura 37) forman un ángulo de  $\Theta = 1.93^\circ$ , demostrando que la molécula es prácticamente plana. La figura 38 muestra interacciones C-H $\cdots\pi$  presentes en la estructura del cristal, donde cada fragmento de 2-naftilo interactúa con otro fragmento igual que se encuentre perpendicular a él con una distancia de 2.89 Å.

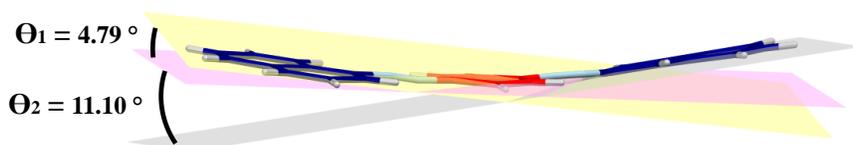


**Figura 37.** Estructura molecular del rotor **2** ángulo interplanar generado entre los planos.



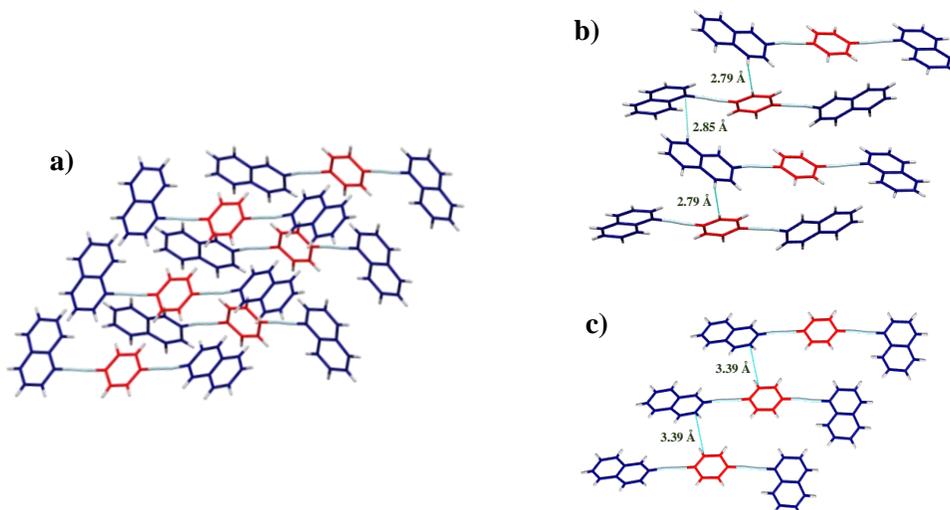
**Figura 38.** a) Empaquetamiento del rotor molecular **2** con b) interacciones C-H $\cdots\pi$  entre los anillos de naftaleno y c) interacciones entre los hidrógenos del fragmento 2-naftilo y del rotor.

La estructura molecular en el cristal del rotor **3** presenta desorden sobre dos posiciones en el estator 2-naftilo, las ocupaciones no se calcularon debido a la baja calidad de los datos. Adicionalmente, la difracción de rayos X del rotor molecular **3** permitió identificar que, contrario a los rotores **1** y **2** donde los estatores se encuentran en el mismo plano, los estatores 1 y 2-naftilo se encuentran en planos diferentes (figura 39). Tomando como referencia al plano del fenileno, los planos de los estatores 1-naftilo y 2-naftilo generan ángulos interplanares entre ellos de  $4.79^\circ$  y  $11.10^\circ$ , respectivamente.



**Figura 39.** Estructura molecular del rotor **3** y b) ángulo interplanar generado por la intersección de los planos de los estatores (amarillo y gris) con respecto al plano del anillo de fenileno (violeta).

Entre las interacciones presentes en el cristal del rotor molecular **3** destacan interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  que provocan un empaquetamiento con acomodo borde-cara como se observa en la figura 40a. Cada fragmento 2-naftitilo presenta dos interacciones con los rotores adyacentes (figura 40b), la primera con un estator 1-naftilo y con distancia de  $2.85 \text{ \AA}$ ; la segunda interacción se presenta con un rotador fenileno a una distancia de  $2.79 \text{ \AA}$ .



**Figura 40.** a) Empaquetamiento del rotor molecular **3** de tipo “borde-cara” causado por las b) interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  entre los anillos de naftaleno y c) interacciones entre los hidrógenos del fragmento 2-naftilo y del rotor al apilarse.

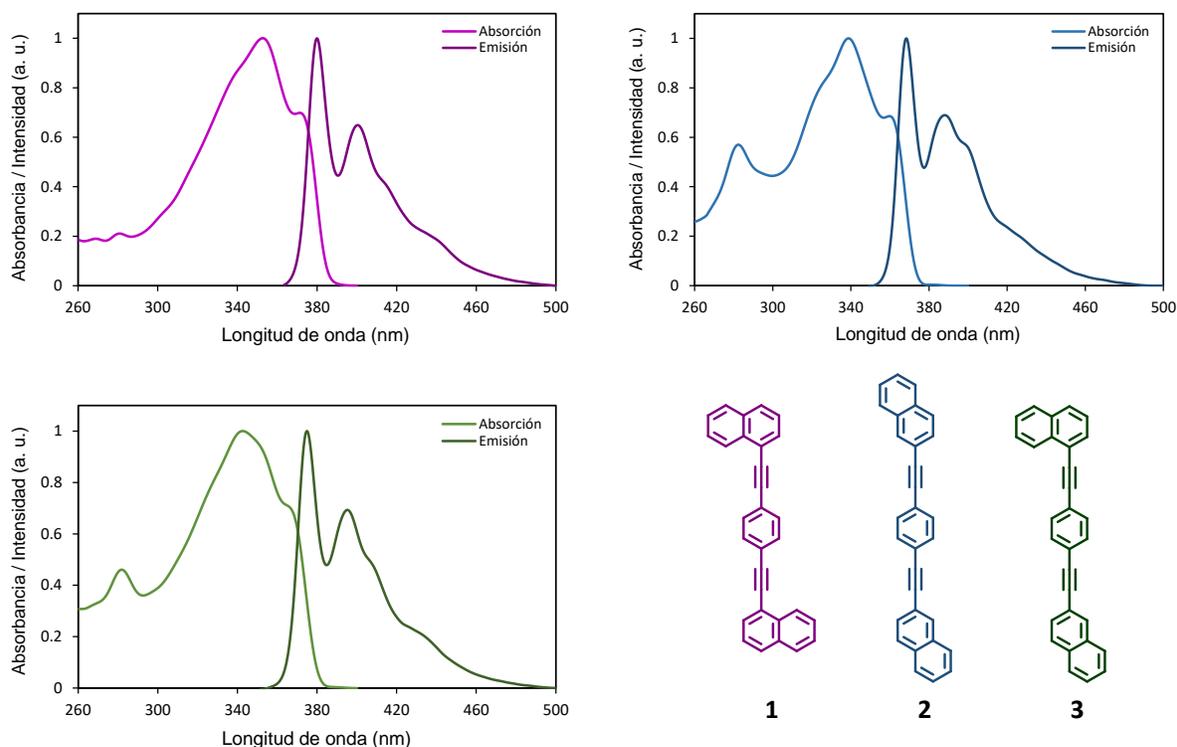
## Fluorescencia

La caracterización óptica para los rotores moleculares **1**, **2** y **3** se obtuvo mediante estudios de absorción y emisión en solución y en películas sólidas. Los disolventes utilizados para preparar las soluciones fueron THF y hexano.

### 1) Experimentos en solución

La figura 41 muestra los espectros de absorción y emisión para cada uno de los rotores moleculares en THF. El análisis de las muestras para la obtención de los espectros de absorción en ultravioleta visible se realizó usando celdas de cuarzo de 1 cm de ancho en un espectrofotómetro Perkin Elmer XLS, mientras que, los espectros de emisión y excitación se obtuvieron en un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS55.

Las concentraciones utilizadas para obtener los espectros de absorción de los rotores **1**, **2** y **3** mostrados en la figura 41 fueron de  $1.16 \times 10^{-5}$  M,  $1.14 \times 10^{-5}$  M y  $1.08 \times 10^{-5}$ ; respectivamente. Mientras que, para obtener los espectros de emisión se utilizaron concentraciones de  $5.23 \times 10^{-7}$  M,  $4.42 \times 10^{-7}$  M y  $3.17 \times 10^{-7}$  M, para cada rotor.



**Figura 41.** Espectros de absorción y emisión de los rotores moleculares **1**, **2** y **3** en THF a temperatura ambiente.

Los valores de los máximos de absorción, emisión y excitación, así como el rendimiento cuántico, desplazamiento de Stokes y *band gap óptico* de cada rotor molecular se encuentran reportados en la tabla 2.

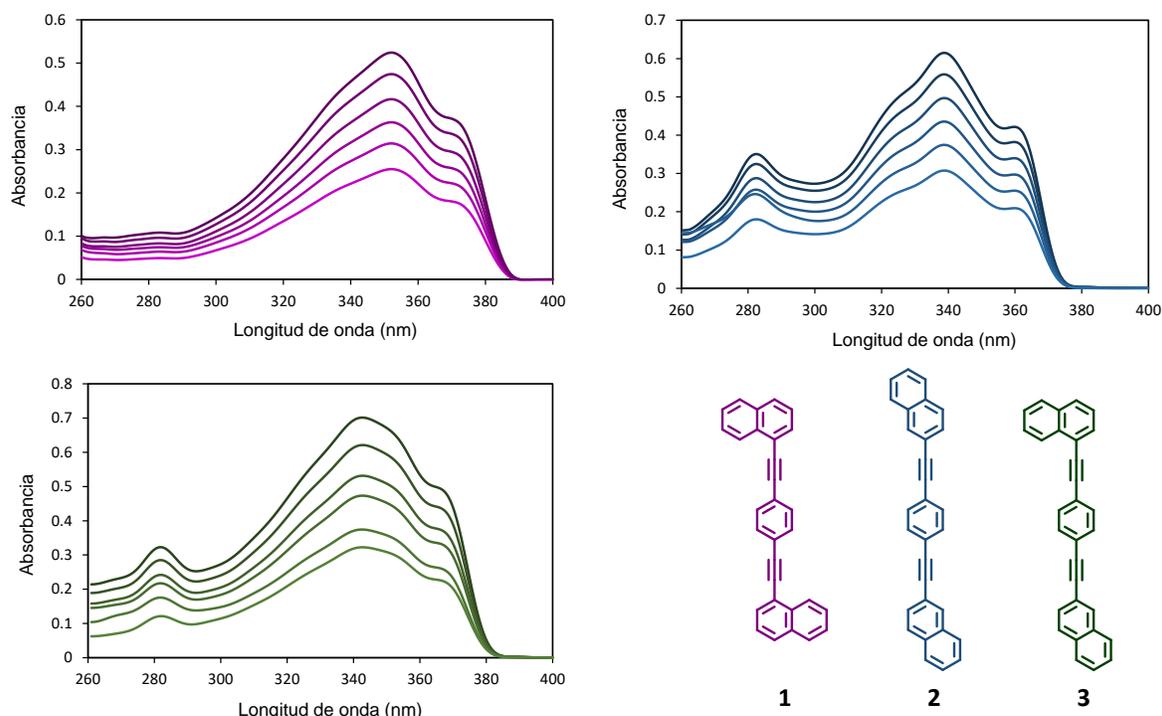
**Tabla 2.** Propiedades ópticas de los rotores moleculares sintetizados en THF.

Rotor	UV $\lambda_{\max}$ (nm)	Em $\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	Desplazamiento de Stokes ( $cm^{-1}$ )	$\Phi_F^a$	$E_{g\ opt}$ en solución (eV)
<b>1</b>	353	380	$5.1 \times 10^4$	2013	0.77	3.22
<b>2</b>	339	368	$5.4 \times 10^4$	2325	0.81	3.32
<b>3</b>	341	375	$6.4 \times 10^4$	2659	0.65	3.25

<sup>a</sup> El rendimiento cuántico se calculó usando como estándar al antraceno en EtOH,  $\Phi_{F\ antraceno} = 0.27^{50}$ .

El espectro de absorción en el ultravioleta del rotor molecular **1** mostró un máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ) en 353 nm y otra banda intensa en 371 nm. Por otro lado, el espectro de fluorescencia muestra un máximo de emisión en  $\lambda_{\max} = 380$  nm y otra banda intensa en 400 nm. El coeficiente de extinción molar,  $\epsilon$ , para este rotor presenta un valor de  $5.1 \times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$ , el cual es un valor muy alto comparado con el que se ha reportado que exhibe el naftaleno<sup>48</sup> ( $2 \times 10^2 M^{-1}cm^{-1}$ ). De forma experimental, este valor representa la eficiencia de la absorción y es la forma más conveniente de expresar la capacidad de las moléculas para absorber luz a una determinada longitud de onda<sup>48</sup>; para el cálculo del  $\epsilon$  se utilizaron soluciones del rotor **1** en THF con concentraciones que van de  $1.16 \times 10^{-5}$  a  $5.82 \times 10^{-6}$  M (figura 42).

Debido a que dentro del sistema pueden existir procesos a través de los cuales es posible la pérdida de energía antes de que ocurra la emisión de un fotón. Por ejemplo, la conversión interna que consiste en el relajamiento vibracional entre estados vibracionales, por lo que el fotón emitido es de menor energía que el absorbido y ocasiona que el espectro de emisión aparezca a longitudes de onda más largas que el espectro de absorción<sup>49</sup>. Los procesos anteriores provocan el desplazamiento de Stokes, este parámetro cuantifica la diferencia entre las bandas de  $\lambda_{\max}$  en el espectro de absorción y emisión de un compuesto<sup>48</sup> y es útil para calcular la cantidad de energía de excitación que se pierde por vibraciones moleculares<sup>51</sup>. El valor del desplazamiento de Stokes para el rotor **1** es de  $2013\ cm^{-1}$ .

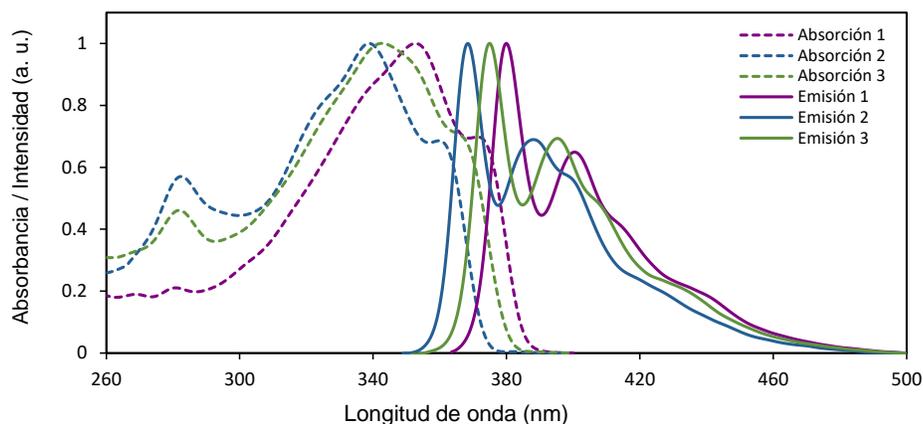


**Figura 42.** Espectros de absorción de los rotores moleculares **1**, **2** y **3** en THF con concentraciones de  $1.16 \times 10^{-5}$  a  $5.82 \times 10^{-6}$  M,  $1.16 \times 10^{-5}$  a  $5.96 \times 10^{-6}$  M y  $1.08 \times 10^{-5}$  a  $5.29 \times 10^{-6}$  M, respectivamente, utilizados para el cálculo del coeficiente de extinción molar,  $\epsilon$ .

El espectro de absorción en el ultravioleta del rotor molecular **2** mostró un máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ) en 339 nm, además de dos bandas intensas en 339 y 282 nm. El máximo de emisión se observó en  $\lambda_{\max} = 380$  nm y otra banda intensa en 400 nm. El coeficiente de extinción molar del rotor y el desplazamiento de Stokes cuentan con valores de  $5.1 \times 10^4$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y  $2325$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. El coeficiente de extinción molar fue calculado usando soluciones con concentraciones en un rango de  $1.16 \times 10^{-5}$  a  $5.96 \times 10^{-6}$  M.

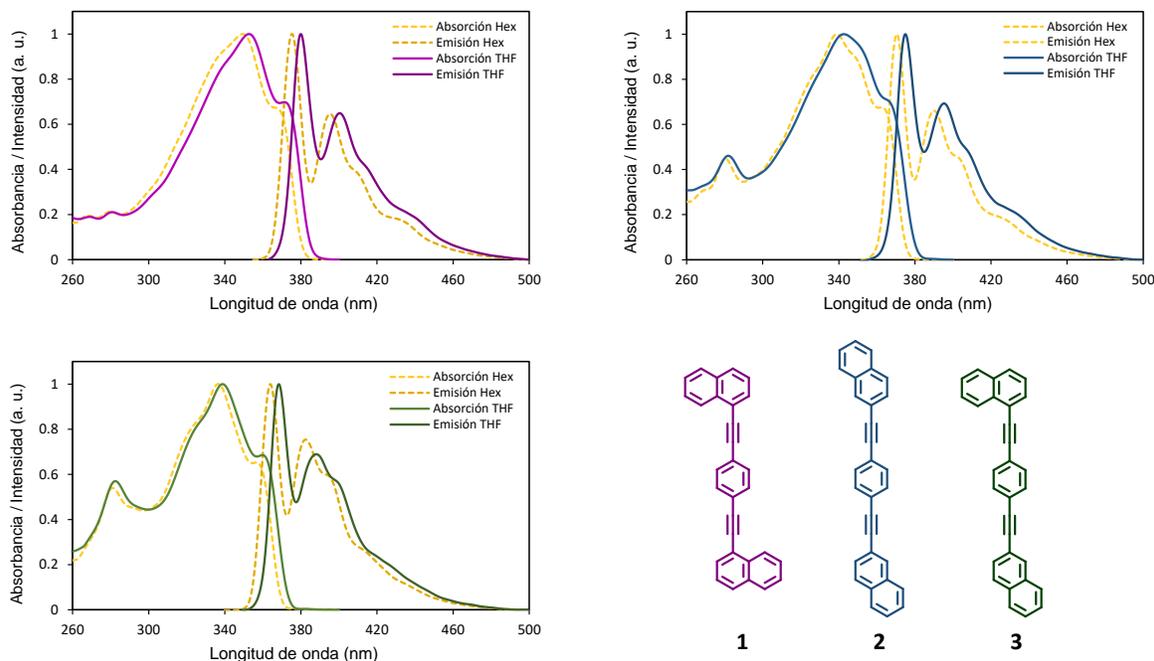
En el caso del espectro de absorción del rotor **3**, se observaron tres bandas, la banda con la  $\lambda_{\max}$  se encuentra en 341 nm, mientras que las otras dos se ubican en 282 y 364 nm. Por otra parte, el máximo de emisión se observó en  $\lambda_{\max} = 375$  nm y otra banda intensa en 395 nm. Se calculó un valor del coeficiente de extinción molar de  $\epsilon = 5.1 \times 10^4$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  para el rotor **3**, utilizando soluciones con concentraciones en un rango de  $1.08 \times 10^{-5}$  a  $5.29 \times 10^{-6}$  M (figura 41). El desplazamiento de Stokes para el rotor es de  $2659$   $\text{cm}^{-1}$ .

Como se puede observar en la figura 43, los picos máximos de absorción para los rotores moleculares van de 339-353 nm lo cual indica que absorben en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Los máximos de emisión de los rotores se encuentran en 368-380 nm, por lo tanto, es posible afirmar que los rotores emiten, de igual forma, en la región ultravioleta del espectro electromagnético, siendo esta una zona de alta energía.



**Figura 43.** Comparación de los espectros de absorción (línea punteada) y emisión (línea sólida) normalizados de los rotores **1**, **2** y **3** en THF.

Como ya se mencionó anteriormente, dentro de la molécula, tanto los fragmentos de naftaleno así como el 1,4-dietinilbenceno son compuestos cromóforos y fluoróforos conocidos. Cuando un cromóforo absorbe un fotón existen dos tipos de transiciones por las cuales el cromóforo promueve o excita a un electrón. Una de ellas son las transiciones prohibidas, las cuales están caracterizadas por presentar  $\epsilon < 10\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , por ejemplo, las transiciones  $n-\pi^*$  que son menos favorecidas y estadísticamente menos probables. Por otro lado, el otro tipo de transiciones son las transiciones permitidas, caracterizadas por tener  $\epsilon > 10\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , un ejemplo de esto son las transiciones  $\pi-\pi^*$ <sup>48</sup>. En la literatura se puede encontrar que tanto las moléculas de benceno como de naftaleno aisladas presentan transiciones permitidas  $\pi-\pi^*$  al absorber luz UV-vis<sup>48</sup>. Adicionalmente, es importante notar que los valores de los coeficientes de extinción molar en los tres rotores moleculares son  $\epsilon > 10\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , esto quiere decir que estas bandas de absorción corresponden a transiciones permitidas  $\pi-\pi^*$ .



**Figura 44.** Espectros de absorción y emisión de los rotores moleculares **1**, **2** y **3** normalizados en hexano (línea punteada) y THF (línea sólida) a temperatura ambiente.

La figura 44 muestra las diferencias en los espectros de absorción y emisión de los rotores **1**, **2** y **3** en hexano y THF. Al analizar estos espectros es posible observar que en hexano, el solvente de menor polaridad, se obtienen espectros con máximos desplazados a menor longitud de onda, en comparación con los espectros obtenidos en el solvente de mayor polaridad (THF). Esto concuerda perfectamente con el hecho de que el estado excitado singulete  $S_1$  es más polar que el estado fundamental  $S_0$ . Por lo tanto, en disolventes polares el grado de estabilización del estado  $S_1$  es mayor que en disolventes no polares, esto hace que la energía de  $S_1$  baje y con esto también disminuye la diferencia de energía HOMO-LUMO y la energía del fotón absorbido.

El rendimiento cuántico ( $\Phi_F$ ) y el *band gap* óptico ( $E_g$ ) son dos parámetros de gran relevancia para determinar el tipo de propiedades y aplicaciones que presentan los compuestos sintetizados. En el caso del rendimiento cuántico, este valor ofrece una medida de la eficiencia de la fluorescencia y es definido como la relación de los fotones emitidos por fluorescencia entre los fotones absorbidos. El rendimiento cuántico puede ser determinado por dos métodos: 1) el método absoluto donde las mediciones del  $\Phi_F$  requieren de una esfera integradora en la que se deposita la muestra ya sea en estado sólido o en solución. Este método es directo y no necesita del uso de una referencia o del conocimiento de los datos de

absorbancia de la muestra; y 2) el método relativo en el que el  $\Phi_F$  se calcula por comparación de la fluorescencia de la muestra con la de una referencia conocida la cual posee características y propiedades ópticas similares a las de la muestra de interés. En el método relativo es imprescindible conocer la absorbancia de la muestra y la referencia. Este último método es el más usado para determinar el  $\Phi_F$  de diferentes compuestos y puede ser realizado en espectrofotómetros de fluorescencia convencionales<sup>52</sup>.

El rendimiento cuántico de los rotores **1**, **2** y **3** fue determinado por el método relativo usando como estándar una solución antraceno en EtOH. Dentro del método relativo existen dos modalidades por las cuales se puede calcular el  $\Phi_F$ , la primera es denominada *punto único* y se refiere al uso de una sola medición de la absorbancia y la fluorescencia de la muestra y la referencia para efectuar el cálculo. En la segunda modalidad, *múltiples puntos*, es posible utilizar más de dos mediciones de fluorescencia y absorbancia a diferentes concentraciones para obtener el  $\Phi_F$ . A pesar de que la modalidad *punto único* es un método rápido también puede presentar ciertas imprecisiones en el resultado del rendimiento cuántico calculado debido a errores en las mediciones o en el equipo, representando un mayor porcentaje de error en sus resultados comparado con el método de *múltiples puntos*. Es por esto que, para calcular el  $\Phi_F$  de los rotores sintetizados se decidió utilizar el método de *múltiples puntos* mediante la siguiente ecuación<sup>52</sup>:

$$\Phi_F = \Phi_{\text{referencia}} \frac{m_{\text{muestra}}}{m_{\text{referencia}}} \left( \frac{\eta_{\text{muestra}}}{\eta_{\text{referencia}}} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

$\Phi_F$  = Rendimiento cuántico de fluorescencia

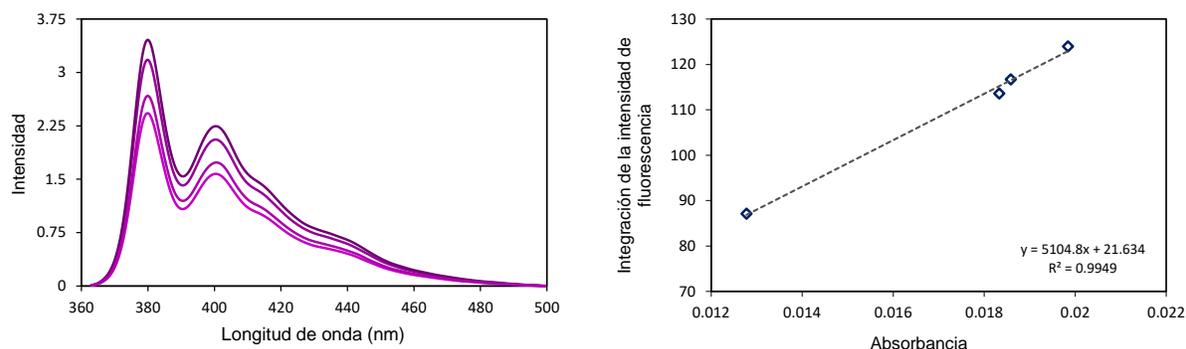
m = Pendiente del gráfico de la intensidad de la fluorescencia integrada *versus* la absorbancia

$\eta$  = Índice de refracción del solvente

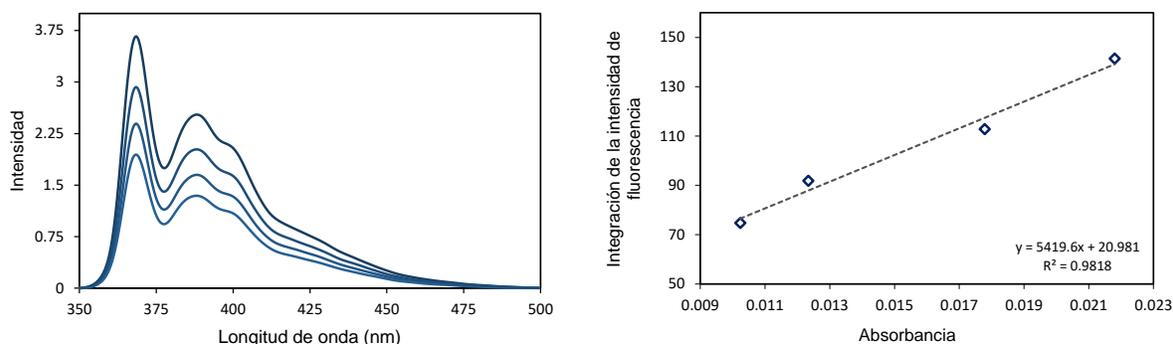
Considerando que  $\Phi_{\text{antraceno}} = 0.27$ ;  $\eta_{\text{THF}} = 1.408$  y  $\eta_{\text{EtOH}} = 1.361$ <sup>50</sup>.

Las concentraciones de las soluciones utilizadas para obtener los espectros de emisión y absorción para los rotores **1**, **2** y **3** usados en el cálculo del rendimiento cuántico se encuentran en un rango de  $3.12 \times 10^{-7}$  a  $5.23 \times 10^{-7}$  M, lo que permitió obtener mediciones con absorbancias menores a 0.025. Las figuras 45-47 muestran los espectros de emisión usados para obtener el gráfico de la intensidad de fluorescencia contra absorbancia, cuya pendiente fue utilizada en el cálculo del rendimiento cuántico de los rotores moleculares sintetizados. El coeficiente de correlación de cada gráfico cuenta con valores mayores a 0.98 lo que confirma que los datos utilizados son confiables.

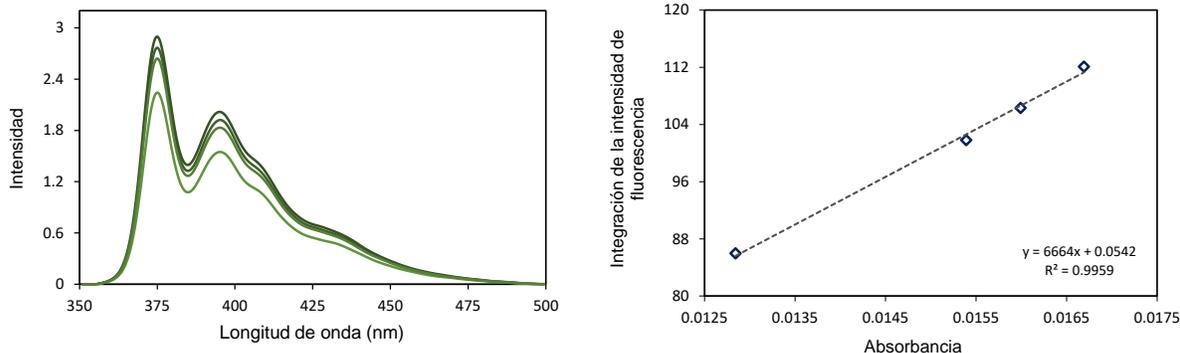
El rendimiento cuántico calculado para los rotores moleculares **1**, **2** y **3** presentaron valores altos, siendo los rotores **1** y **2** los de mayor rendimiento con 0.77 y 0.81, esto demuestra que los compuestos sintetizados presentan una alta eficiencia de fluorescencia.



**Figura 45.** Espectros de emisión (izquierda) y gráfico de la integración de la intensidad de fluorescencia contra la absorbancia medida (derecha), usados para el cálculo del rendimiento cuántico del rotor molecular **1** en THF a temperatura ambiente.



**Figura 46.** Espectros de emisión (izquierda) y gráfico de la integración de la intensidad de fluorescencia contra la absorbancia medida (derecha), usados para el cálculo del rendimiento cuántico del rotor molecular **2** en THF a temperatura ambiente.



**Figura 47.** Espectros de emisión (izquierda) y gráfico de la integración de la intensidad de fluorescencia contra la absorbancia medida (derecha), usados para el cálculo del rendimiento cuántico del rotor molecular **3** en THF a temperatura ambiente.

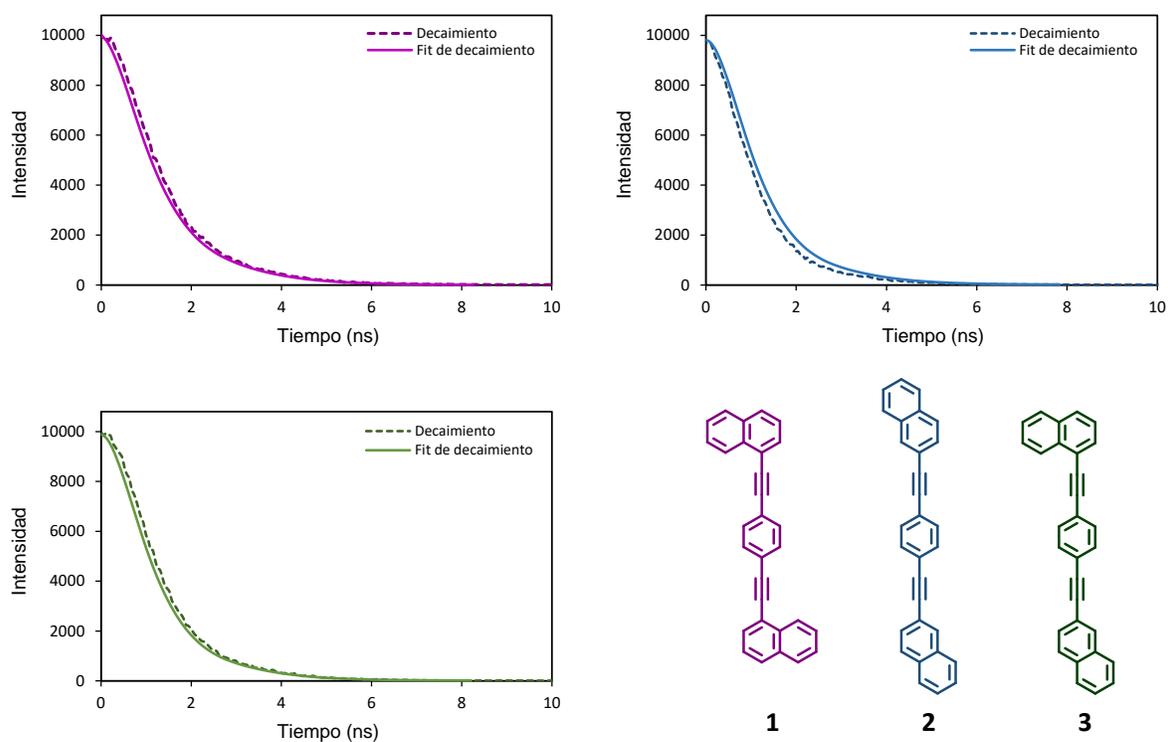
Por otro lado, el *band gap* óptico ( $E_{g\text{ opt}}$ ) mide la energía necesaria que debe ganar un electrón en la banda de valencia (electrones de enlace) mediante la absorción de fotones irradiados para alcanzar la banda de conducción<sup>53</sup>. La importancia de conocer este valor recae en el hecho de que el  $E_{g\text{ opt}}$  es un parámetro frecuentemente utilizado para determinar si algún compuesto es apto para usarse como semiconductor orgánico. Los valores de *band gap* aceptados para semiconductores son de  $E_g < 4\text{ eV}$ , mientras que, para los aislantes se observan valores  $E_g > 4\text{ eV}$ <sup>37</sup>; de esta forma es posible afirmar que los rotores moleculares **1**, **2** y **3** son candidatos probables para su uso como semiconductores orgánicos al presentan valores de *band gap* menores a 4 eV (3.22, 3.32 y 3.25 eV).

Finalmente, se utilizaron soluciones de los rotores moleculares sintetizados **1**, **2** y **3** en THF grado espectroscópico a concentraciones que permitieran medir una absorbancia menor a 0.1 (en 299 nm) para obtener las curvas de decaimiento de fluorescencia (figura 48). Las muestras fueron analizadas en un espectrofluorómetro Horiba PTI Quantamaster, usando nanoLED de 299 nm.

En la tabla 3 se reportan los valores del tiempo de vida de fluorescencia  $\tau$  y su desviación cuadrática media  $\chi^2$ , estos valores son menores a 1 nanosegundo en todos los casos y permiten confirmar que el fenómeno observado es fluorescencia, pues esta se presenta usualmente con tiempos de 100  $\mu\text{s}$  a 10 ns<sup>48</sup>.

**Tabla 3.** Datos de decaimiento de fluorescencia de los rotores **1**, **2** y **3** en THF usando una excitación de 299 nm.

Rotor	Tiempo de vida de fluorescencia $\tau$ (ns)	Desviación cuadrática media $\chi^2$
<b>1</b>	0.92	0.94
<b>2</b>	0.69	1.00
<b>3</b>	0.81	1.00



**Figura 48.** Curvas de decaimiento de fluorescencia experimental (línea entrecortada) y curva calculada (línea sólida) para las soluciones de los rotores moleculares **1**, **2** y **3** en THF.

## 2) Experimentos en películas sólidas

Debido a que gran parte de las propiedades de los semiconductores orgánicos se deben mantener en el estado sólido y no únicamente en solución para ser aplicables en distintos materiales (ej. OLEDs, transistores, entre otros), se efectuaron experimentos ópticos de fluorescencia de los rotores **1**, **2** y **3** en películas sólidas. Las películas fueron obtenidas mediante el autoensamblaje, técnica que consistió en tomar gotas de una solución de cada rotor y depositarlas en un vidrio de cuarzo, dejando evaporar el disolvente y formándose la película.

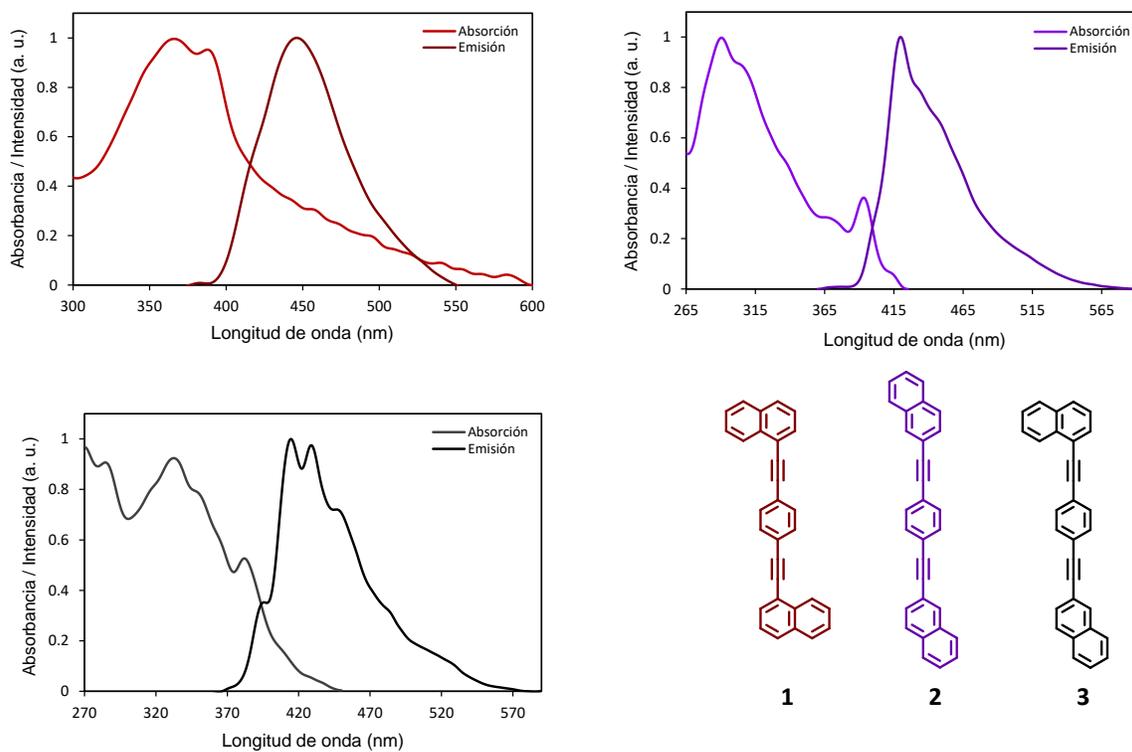
La tabla 4 presenta los máximos de excitación y emisión de los rotores, además de su desplazamiento de Stokes y *band gap* óptico.

**Tabla 4.** Propiedades ópticas de los rotores moleculares sintetizados en película.

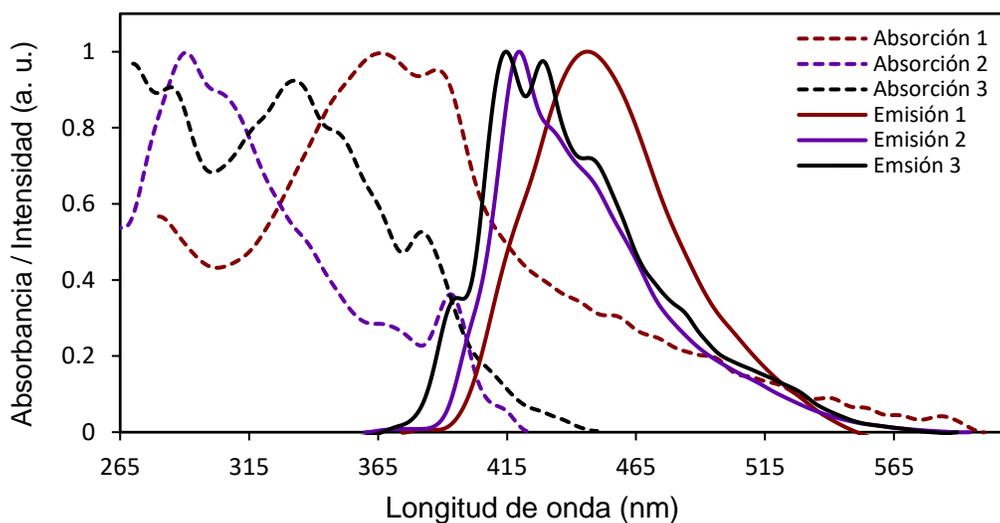
Rotor	UV $\lambda_{\max}$ (nm)	Em $\lambda_{\max}$ (nm)	Desplazamiento de Stokes ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{g \text{ opt}}$ en película (eV)
<b>1</b>	366	445	4901	2.98
<b>2</b>	290	420	10673	3.40
<b>3</b>	332	415	6024	3.13

En la figura 49 se observan las bandas máximas de absorción ( $\lambda_{\max}$ ) en 366 nm para el rotor **1**, 290 para el **2** y 332 nm para el rotor **3**. Mientras tanto, los espectros de emisión muestran una única banda ( $\lambda_{\max}$ ) para los rotores **1** y **2** en 445 nm y 420 nm, respectivamente. Por otra parte, en el espectro de emisión del rotor **3**, se pueden observar cuatro bandas: dos de ellas intensas en 415 ( $\lambda_{\max}$ ) y 429 nm y las dos últimas, de menor intensidad, en 395 y 445 nm. El desplazamiento de Stokes de los rotores moleculares presenta valores de 4901, 10637 y 6024  $\text{cm}^{-1}$  para los compuestos **1**, **2** y **3**.

Como ya se ha mencionado el  $E_{g \text{ opt}}$  es un parámetro frecuentemente utilizado para determinar si los materiales tienen características de semiconductores orgánicos. Debido a que gran parte de estos compuestos y/o moléculas debe mostrar una transferencia electrónica eficiente en el estado sólido además de cierta estabilidad, es muy importante conocer este valor en el estado sólido además de en solución, por lo que se realizó el cálculo del  $E_{g \text{ opt}}$  a través de los espectros de absorción de muestras de película de cada rotor, resultando en valores de 2.98, 3.40 y 3.13 eV. Esto demuestra que, al igual que en solución, los rotores moleculares en el estado sólido son candidatos para ser usados como semiconductores orgánicos.



**Figura 49.** Espectros de absorción y emisión de los rotores moleculares **1**, **2** y **3** en película a temperatura ambiente.



**Figura 50.** Comparación de los espectros de absorción (línea punteada) y emisión (línea sólida) normalizados de los rotores **1**, **2** y **3** en película.

Al comparar los resultados de los experimentos ópticos en película con los obtenidos en solución se observa que, de forma general, existe un desplazamiento a mayor longitud de onda de los espectros de emisión de los rotores en película a comparación de los obtenidos en solución (tabla 5), mostrándose un efecto batocrómico.

**Tabla 5.** Comparación de propiedades ópticas seleccionadas de los rotores moleculares **1**, **2** y **3** en solución y película a temperatura ambiente.

Rotor	UV $\lambda_{\max}$ en THF (nm)	Em $\lambda_{\max}$ en THF (nm)	UV $\lambda_{\max}$ en película (nm)	Em $\lambda_{\max}$ en película (nm)	$E_g$ en THF (eV)	$E_g$ en película (eV)
<b>1</b>	353	380	366	446	3.22	2.98
<b>2</b>	339	368	290	420	3.32	3.40
<b>3</b>	341	375	332	415	3.25	3.13

## Experimentos electroquímicos de los rotores moleculares sintetizados

### *Voltamperometría cíclica*

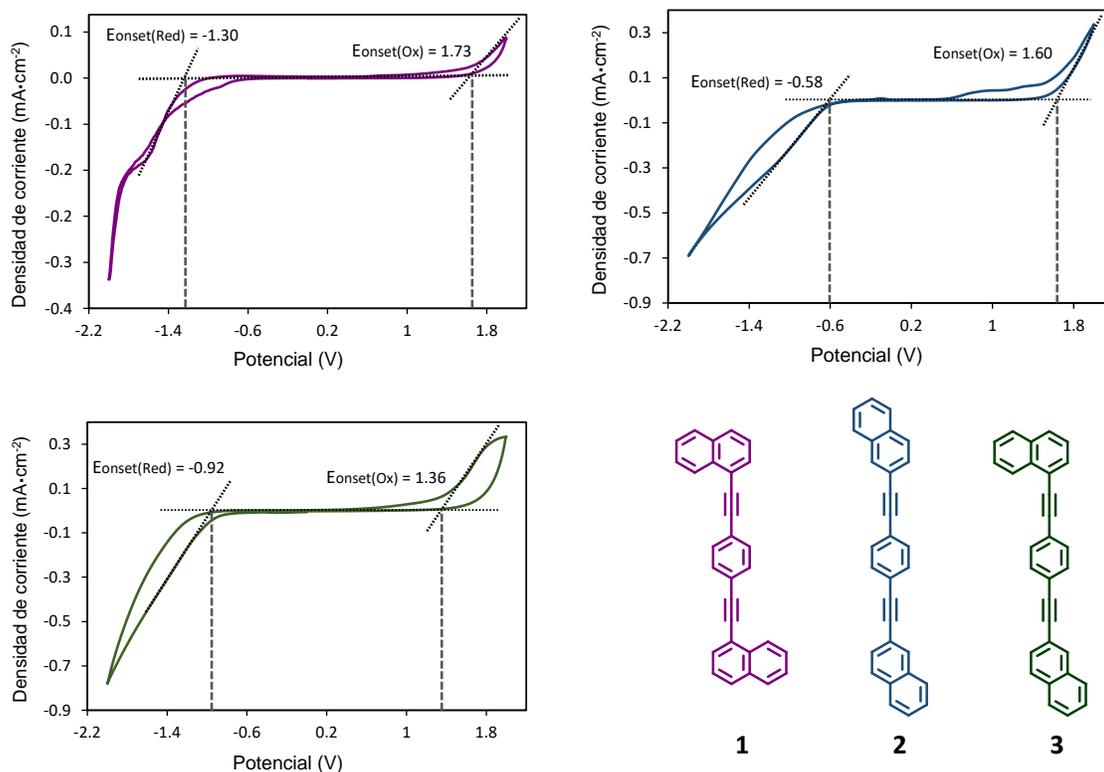
La determinación de los niveles electrónicos es uno de los parámetros más importantes a conocer en materiales orgánicos para determinar sus posibles aplicaciones como semiconductores orgánicos. La determinación de los niveles de energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO juegan un papel clave para establecer si la molécula en cuestión es adecuada para ser utilizada en alguna aplicación de los semiconductores orgánicos, tales como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs por sus siglas en inglés), celdas solares orgánicas (OVPs), transistores, sensores, entre otros<sup>54,55</sup>.

Uno de los experimentos más usados para caracterizar a los materiales orgánicos y analizar sus niveles de energía es la voltamperometría cíclica, un método electroquímico relativamente sencillo que es utilizado para medir procesos redox donde ocurre una transferencia electrones<sup>56</sup>. Debido a que la voltamperometría cíclica ha demostrado ser útil para evaluar ciertas propiedades de moléculas orgánicas con alta conjugación y transferencias electrónicas, se decidió evaluar las propiedades electroquímicas de los rotores **1**, **2** y **3** mediante este método.

Los experimentos fueron medidos en una celda convencional de tres electrodos. Para el armado del sistema se utilizaron los siguientes electrodos: 1) electrodo de trabajo ITO en una solución de 0.1 M de cada rotor + 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio en diclorometano anhidro; 2) alambre de platino como contraelectrodo y 3) Ag/AgNO<sub>3</sub> como electrodo de referencia. Todas las soluciones utilizadas fueron degasificadas previamente con N<sub>2</sub> gas.

El potencial de escaneo para la obtención de los voltamperogramas de los rotores moleculares sintetizados fue establecido de 0 a -2 V para causar el proceso de reducción de los rotores. De -2 V el escaneo fue invertido a 2 V midiendo el proceso de oxidación y finalmente, el ciclo fue cerrado en 0 V.

En un experimento voltamperométrico el potencial inicial al cual sucede el salto de un electrón del orbital HOMO al LUMO se encuentra expresado por el potencial onset ( $E_{\text{onset}}$ )<sup>57</sup> y permite obtener los potenciales de oxidación ( $E_{\text{onset, Ox}}$ ) y reducción ( $E_{\text{onset, Red}}$ ) del sistema de acuerdo con la etapa que se presente. En la figura 51 se encuentran los voltamperogramas de cada rotor, así como sus valores de  $E_{\text{onset}}$  de oxidación y reducción.



**Figura 51.** Voltamperograma cíclico de los rotore 1, 2 y 3 usando un sistema ITO/0.01 M de cada rotor + 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio en diclorometano anhidro a 20 mV s<sup>-1</sup>.

Si se considera que, durante la etapa de oxidación del experimento se observa el proceso de remoción de un electrón del orbital HOMO y en la etapa de reducción la adición de un electrón a un orbital LUMO<sup>58</sup>, entonces es posible calcular la energía necesaria para que ocurra este proceso (en eV) usando los valores de E<sub>onset,Ox/Red</sub> del sistema. Por lo tanto, en la obtención de los valores de energía de los orbitales frontera E<sub>HOMO</sub> y E<sub>LUMO</sub> de cada rotor molecular se utilizaron los valores de E<sub>onset</sub> encontrados en la zona de reducción y de oxidación de su respectivo voltamperograma (figura 51), mediante las siguientes ecuaciones<sup>57</sup>:

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{onset,Ox}} + E_{\text{Ag/AgNO}_3 \text{ vsSCE}} + 4.4) \text{ (eV)} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{onset,Red}} + E_{\text{Ag/AgNO}_3 \text{ vsSCE}} + 4.4) \text{ (eV)} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

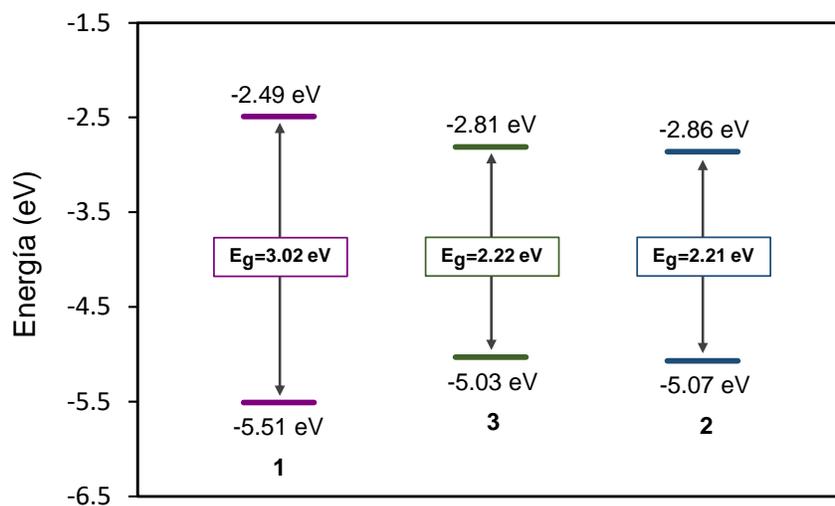
Considerando que E<sub>Ag/AgNO<sub>3</sub> vsSCE</sub> = 0.228 V.

Los datos electroquímicos medidos para los rotores moleculares por voltamperometría cíclica se reportan en la tabla 6, entre los parámetros también se encuentra el valor de la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO representado por el *band gap electroquímico* ( $E_{g \text{ elect}}$ ). El valor de  $E_{g \text{ elect}}$  igualmente puede ser considerado como la cantidad de energía necesaria para provocar que un electrón pase de la banda de valencia (HOMO) a la banda de conducción (LUMO)<sup>58</sup> y es uno de los parámetros principales usados para establecer si un material puede ser usado como semiconductor. En el caso de los rotores moleculares sintetizados dicho valor es de 3.03, 2.18 y 2.28 eV para los rotores moleculares **1**, **2** y **3**, respectivamente; lo que los vuelve candidatos para ser usados como posibles semiconductores.

**Tabla 6.** Propiedades electroquímicas de los rotores **1**, **2** y **3** obtenidas por voltamperometría cíclica.

Rotor	$E_{\text{onset(Red)}} \text{ (V)}$	$E_{\text{onset(Ox)}} \text{ (V)}$	$E_{\text{HOMO}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)}$	$E_{g \text{ elect}} \text{ (eV)}$
<b>1</b>	- 1.30	1.73	- 6.35	- 3.33	3.03
<b>2</b>	- 0.58	1.60	- 6.23	- 4.05	2.18
<b>3</b>	- 0.92	1.36	- 5.99	- 3.71	2.28

Adicionalmente a los experimentos electroquímicos se realizaron cálculos teóricos obtenidos por estudios DFT mediante el programa Gaussian09. Inicialmente se llevó a cabo una optimización de la geometría usando el método PM6 implementado en MOPAC16 en fase gaseosa con el funcional PBEPBE y la base 6-311++g(2d,2p). Posteriormente, se realizó una re-optimización usando el mismo funcional y base empleando el modelo de solvatación PCM. Las frecuencias vibracionales para todos los casos fueron calculadas comprobando que los puntos estacionarios fuesen mínimos.

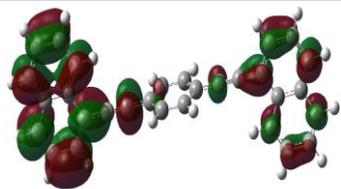
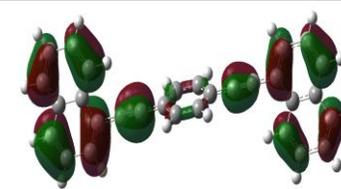
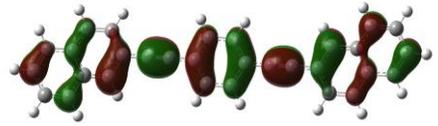
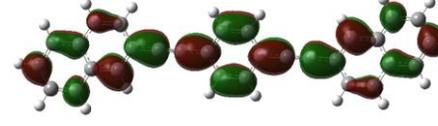
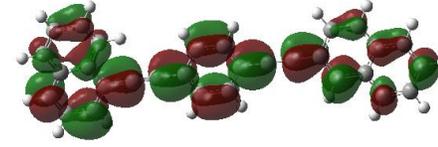
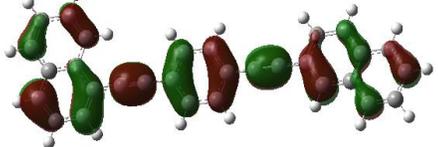


**Figura 52.** Diagrama de energía de los orbitales frontera calculados para los rotores **1**, **2** y **3**.

El diagrama de energía de los orbitales frontera presentado en la figura 52 fue construido con los datos de los orbitales HOMO y LUMO de cada rotor molecular obtenidos mediante cálculos teóricos. Estos datos muestran valores bajos y cercanos entre ellos lo que resulta en un  $E_{\text{gap}}$  pequeño para los rotores moleculares y similar al calculado mediante experimentos electroquímicos.

La tabla 7 muestra los orbitales frontera para los rotores moleculares **1**, **2** y **3**.

**Tabla 7.** Orbitales frontera calculados de los rotores moleculares **1**, **2** y **3**.

Rotor	HOMO	LUMO
<b>1</b>		
<b>2</b>		
<b>3</b>		

Comparando los valores del *band gap* óptico ( $E_{\text{g opt}}$ ), electroquímico ( $E_{\text{g elect}}$ ) y teórico ( $E_{\text{gap}}$ ) obtenidos (tabla 8) se puede observar que, específicamente los band gap obtenidos mediante voltamperometría cíclica y cálculos teóricos, presentan valores bastante similares, en cambio, los obtenidos por experimentos ópticos de UV-Vis se encuentran ligeramente más elevados. Lo anterior puede deberse a ciertas interacciones entre el rotor molecular y el disolvente que se presenten al realizar los experimentos en solución<sup>48</sup> o a la aparición de agregados en el estado sólido<sup>59-61</sup>.

Todos los valores del *band gap* obtenido mediante diferentes experimentos se encuentran en un valor menor 4 eV entrando en el rango necesario para poder ser aplicables como semiconductores.

**Tabla 8.** Comparación de la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO o *band gap* de los rotores moleculares sintetizados, medidos mediante fluorescencia ( $E_{g \text{ opt}}$ ) en solución y película, voltamperometría cíclica ( $E_{g \text{ elect}}$ ) y cálculos teóricos ( $E_{g \text{ gap}}$ ).

Rotor	$E_{g \text{ opt}}$ en solución (eV)	$E_{g \text{ opt}}$ en película (eV)	$E_{g \text{ elect}}$ (eV)	$E_{g \text{ gap}}$ (eV)
<b>1</b>	3.22	2.98	3.03	3.02
<b>2</b>	3.32	3.40	2.18	2.21
<b>3</b>	3.25	3.13	2.28	2.22

## 7. Conclusiones

Se logró sintetizar con éxito los rotores moleculares 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**), 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) y 1-{[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil}naftaleno (**3**) a través de una serie de acoplamientos de Sonogashira con rendimientos de 83, 72 y 81%, respectivamente. La obtención de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , así como de infrarrojo y Raman permitieron confirmar la identidad tanto de los rotores sintetizados como de sus intermediarios.

Los rotores moleculares sintetizados presentaron propiedades fotofísicas y electroquímicas interesantes que fueron caracterizadas por experimentos de UV-Vis, fluorescencia y voltamperometría cíclica. Los resultados de los experimentos indicaron que los rotores **1**, **2** y **3** presentan buena absorción y una eficiente fluorescencia debido a sus altos valores de coeficiente de extinción molar (en el orden de  $10^4$ ) y rendimientos cuánticos mayores o iguales al 65%. Por otro lado, los valores del *band gap* óptico medidos en solución y en película demostraron que los rotores pueden ser candidatos para ser usados como semiconductores al presentar valores menores a 3.5 eV; en específico los datos obtenidos de experimentos electroquímicos y cálculos teóricos mostraron que los tres rotores sintetizados tienen la posibilidad de convertirse en semiconductores aplicables en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs por sus siglas en inglés) al tener valores de *band gap* en el denominado rango visible (VIS) que cumplen la mayoría de los semiconductores orgánicos usados en el diseño de estos materiales; este rango va de 3.1 a 1.5 eV<sup>62</sup>.

Los datos de difracción de rayos X de monocristal probaron la existencia de interacciones de tipo  $\pi\cdots\pi$ , C-H $\cdots\pi$  para el rotor **1** y C-H $\cdots\pi$  para los rotores **2** y **3**; este tipo de interacciones no covalentes que dirigen el empaquetamiento de la estructura cristalina, dadas por el carácter aromático de sus componentes, son las principales causantes de la fotoluminiscencia observada en el estado sólido. Finalmente, a través de la comparación de las propiedades de los rotores con estatores en posición 1- y 2- se pudo confirmar que cambios mínimos en la estructura de cada rotor molecular impactan en la magnitud de sus propiedades y demuestra que las propiedades que exhiben son fácilmente modificables al realizar cambios en su estructura.

## 8. Sección experimental

Los reactivos se adquirieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación posterior. Las reacciones a 0 °C se realizaron utilizando un baño de hielo mientras que, las reacciones indicadas como *temperatura ambiente* se llevaron a cabo entre 20 y 25 °C. Cuando se indique, las reacciones bajo atmósfera inerte se llevaron a cabo bajo nitrógeno gas.

El tetrahidrofurano seco fue obtenido por destilación usando sodio metálico y benzofenona como indicador. El disolvente seco fue recuperado usando jeringas y cánulas secas bajo atmósfera de nitrógeno. Los demás disolventes utilizados como metanol, etanol, diclorometano y hexanos se purificaron mediante destilación.

El seguimiento de las reacciones se efectuó por medio de cromatografía en placa fina con cromatoplasmas de aluminio cubiertas de sílica gel impregnadas con el indicador fluorescente F<sub>254</sub>, espesor 0.2 mm y se visualizaron con una lámpara UV a 254 o 365 nm. La purificación de los compuestos obtenidos se realizó mediante cromatografía en columna usando columnas empacadas con sílica gel (malla 230-400) y el eluyente indicado en cada procedimiento.

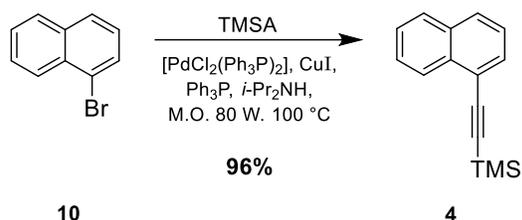
Los puntos de fusión se determinaron en un equipo BüchiMelting Point B-540 y se reportan en °C. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en película a través de ATR en un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer System, siendo este mismo equipo utilizado para el análisis de los rotadores por espectrometría FT-Raman. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, experimento DEPT-135 y experimentos 2D (COSY, HMBC, HSCQ) se obtuvieron en un equipo Bruker a 400 MHz para <sup>1</sup>H y 101 MHz para <sup>13</sup>C. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm con respecto al TMS ( $\delta$  0.0 ppm) usando las señales residuales del disolvente deuterado como referencia (CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  7.26 y 77.16 ppm; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>  $\delta$  7.16 y 128.4 para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C respectivamente). Las constantes de acoplamiento (*J*) se reportan en Hz y las multiplicidades se reportan como singuletes (s), dobletes (d), tripletes (t), cuartetos (q), quintupletes (qnt), sextupletes (sxt), septuplete (spt) y multipletes (m).

En el caso de los estudios fotofísicos por UV y fluorescencia, las muestras utilizadas para obtener los espectros de absorción en ultravioleta visible fueron analizadas usando celdas de cuarzo de 1 cm de ancho con tetrahidrofurano seco y hexano grado HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*) como disolventes en un espectrofotómetro Perkin Elmer XLS; y en un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS55 los espectros de emisión. Los tiempos de vida de fluorescencia se obtuvieron con un espectrofluorómetro Horiba PTI Quantamaster, usando nanoLED de 299 nm.

Los experimentos de voltamperometría cíclica fueron medidos en una celda convencional de tres electrodos en un sistema ITO utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub>, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de trabajo ITO en una solución de 0.1 M de cada rotor + 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio en diclorometano anhidro.

La difracción de rayos X de monocristal se llevaron a cabo en un difractómetro con un detector de área usando la radiación MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ ). Los datos de difracción se colectaron a temperatura ambiente. La correlación e integración de los 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.

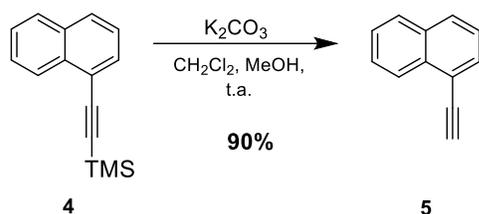
#### Síntesis del 1-(trimetilsilil)etininftaleno (**4**)



Una solución de 1-bromonaftaleno (**10**) (310 mg, 1.5 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>] (84 mg, 120  $\mu$ mol), CuI (45 mg, 240  $\mu$ mol) y Ph<sub>3</sub>P (78 mg, 300  $\mu$ mol) en *i*-Pr<sub>2</sub>NH (3 mL) se degasificó con N<sub>2</sub> gas por 5 min y posteriormente se agregó el trimetilsililacetileno (195 mg, 1.95 mmol). La mezcla de reacción fue irradiada en un reactor de microondas a 80 W y 100 °C por 1 h. Terminada la reacción se eliminaron los compuestos volátiles a presión reducida en rotavapor y el producto obtenido fue purificado por cromatografía en columna soportando en sílica (sílica-hexanos).

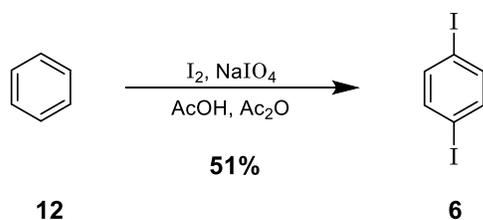
El compuesto 1-(trimetilsilil)etininftaleno (**4**) se obtuvo como un líquido aceitoso de tonalidad amarilla clara (322.5 mg, 96%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.46 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.92 – 7.83 (m, 2H), 7.79 (d,  $J = 7.2$ , 1H), 7.66 (dd,  $J = 8.3, 8.2$  Hz, 1H), 7.57 (dd  $J = 8.2, 8.3$  Hz, 1H), 7.46 (dd,  $J = 8.3, 7.1$ , 1H), 0.44 (s, 9H). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  133.5, 133.2, 130.9, 129.1, 128.4, 127, 126.5, 126.3, 125.2, 120.9, 103.3, 99.6, 0.28. IR  $\nu_{\text{max}} = 3058, 2958, 2147, 1392, 1249, 1076, 880, 841, 798, 772, 758, 730, 698$  cm<sup>-1</sup>.

## Síntesis del 1-etilnaftaleno (5)



Se agregó carbonato de potasio (310 mg, 2.25 mmol) a una solución de 1-(trimetilsilil)etilnaftaleno (**4**) (336 mg, 1.5 mmol) en diclorometano (6 mL) y metanol (6 mL) y se mantuvo en agitación durante 1.5 h a temperatura ambiente. El producto fue recuperado mediante extracción; para ello la mezcla de reacción se diluyó con 20 mL de diclorometano y se realizaron lavados con agua (40 mL  $\times$  3). La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se eliminaron los volátiles en rotavapor para obtener el 1-etilnaftaleno (**5**) como un líquido amarillo claro (205 mg, 90%). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.48 (d,  $J = 8.6$ , 1H), 7.91 (dd,  $J = 8.3$ , 1.8 Hz, 2H), 7.84 (d,  $J = 7.1$ , 1H), 7.66 (dd,  $J = 8.4$ , 8.1, 1H), 7.59 (dd,  $J = 8.2$ , 8.0 Hz, 1H), 7.48 (dd,  $J = 8.3$ , 7.1 Hz, 1H), 3.57 (s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  133.6, 133.2, 131.3, 129.4, 128.4, 127.1, 126.6, 126.2, 125.2, 119.9, 82.2, 81.9. IR  $\nu_{\text{max}} = 3291, 3058, 3045, 2100, 1586, 1509, 1393, 801, 774, 634 \text{ cm}^{-1}$ .

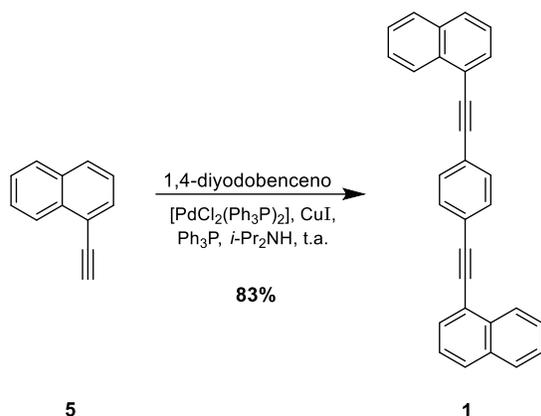
## Síntesis del 1,4-diyodobenceno (6)



En un matraz balón a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  se preparó una solución de  $\text{NaIO}_4$  (1.2 g, 5.6 mmol) y  $\text{I}_2$  (3.2 g, 12.6 mmol) en  $\text{AcOH}$  (15 mL) y  $\text{Ac}_2\text{O}$  (10 mL). La mezcla resultante fue puesta bajo atmósfera inerte y agitación constante. Posteriormente se adicionaron lentamente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4.6 g, 46.6 mmol) y benceno (0.87 g, 11.1 mmol) a la mezcla de reacción y después se retiró el baño de hielo. La reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 h y el producto resultante fue lavado con una solución saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (100 mL). El sólido obtenido de los lavados se purificó por cristalización en etanol para obtener el 1,4-diyodobenceno **6** como cristales blancos (1.87 g, 51%). p.f.  $137\text{-}139 \text{ }^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,

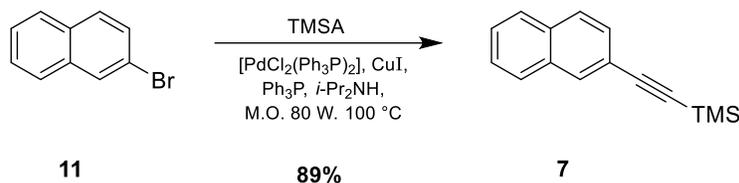
$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.41 (s, 4H).  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  139.5, 93.5. IR  $\nu_{\text{max}}$  = 1462, 1371, 1068, 994, 799, 489  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**)

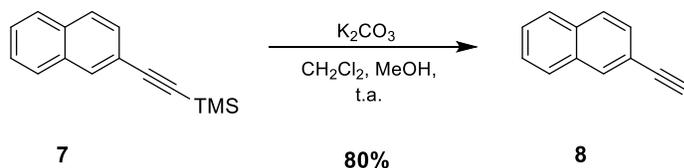


En un matraz balón se disolvieron 1,4-diyodobenceno (**6**) (105 mg, 318  $\mu\text{mol}$ ), 1-etinilnaftaleno (**5**) (102 mg, 670  $\mu\text{mol}$ ) y  $\text{Ph}_3\text{P}$  (167 mg, 640  $\mu\text{mol}$ ) en una mezcla de  $i\text{-Pr}_2\text{NH}$  y THF (1:1, 12 mL) y se burbujeó la solución resultante con nitrógeno durante 4 min. Posteriormente se agregaron sucesivamente  $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  (18 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) y  $\text{CuI}$  (9.8 mg, 51  $\mu\text{mol}$ ), burbujeando con nitrógeno después de la adición de cada uno de los reactivos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte durante 1 h.

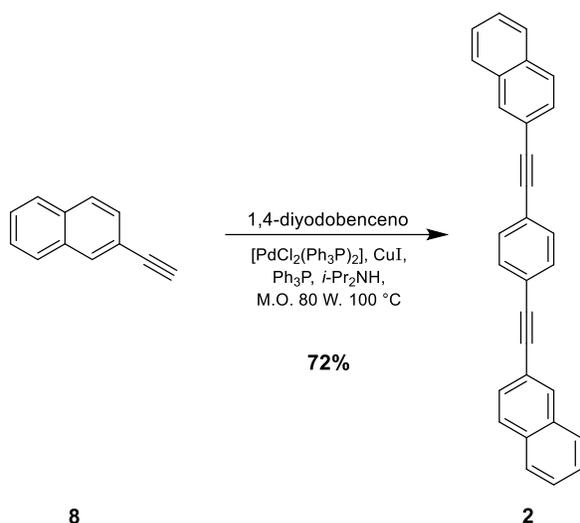
El compuesto se purificó por cromatografía en columna soportando en sílica (sílica 10% diclorometano-hexanos) y se recrystalizó en acetonitrilo para obtener pequeñas agujas anaranjadas del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) (100 mg, 83%). p.f. 164-166  $^\circ\text{C}$ .  $\text{RMN}^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.46 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.92 – 7.84 (m, 4H), 7.80 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 7.68 (s, 4H), 7.63 (dd,  $J$  = 8.3, 8.2 Hz, 2H), 7.56 (dd,  $J$  = 8.1, 8.0 Hz, 2H), 7.49 (dd,  $J$  = 8.3, 7.1 Hz, 2H).  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  133.4, 133.4, 131.8, 130.7, 129.2, 128.5, 127.0, 126.7, 126.3, 125.4, 123.5, 120.8, 94.2, 89.7. IR  $\nu_{\text{max}}$  = 3057, 2209, 1585, 1511, 1396, 1012, 835, 798, 770  $\text{cm}^{-1}$ .

Síntesis del 2-(trimetilsilil)etiniinaftaleno (**7**)

Una solución de 2-bromonaftaleno (**11**) (310 mg, 1.5 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  (84 mg, 120  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{CuI}$  (45 mg, 240  $\mu\text{mol}$ ) y  $\text{Ph}_3\text{P}$  (78 mg, 300  $\mu\text{mol}$ ) en 3 mL de *i*- $\text{Pr}_2\text{NH}$  se degasificó con  $\text{N}_2$  gas por 5 min. Posteriormente se agregó trimetilsililacetileno (192 mg, 1.95 mmol) y la mezcla de reacción fue irradiada en un reactor de microondas a 80 W y 100  $^\circ\text{C}$  durante 1 h. El producto obtenido se concentró a sequedad en rotavapor y se purificó por cromatografía en columna soportando en sílica (sílica, 6% diclorometano-hexanos). El compuesto 2-(trimetilsilil)etiniinaftaleno (**7**) se obtuvo como un sólido blanco (299 mg, 89%). p.f. 44-46  $^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.97 (s, 1H), 7.52 (d,  $J = 8.5$ , 1H), 7.49 – 7.40 (m, 2H), 7.38 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.16 – 7.11 (m, 2H), 0.30 (s, 9H). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  133.4, 133.4, 132.5, 128.9, 128.4, 128.1, 128.0, 126.9, 126.8, 121.1, 106.5, 94.8, 0.14. IR  $\nu_{\text{max}} = 3057, 2960, 2153, 1598, 1502, 1251, 960, 901, 842, 817, 637 \text{ cm}^{-1}$ .

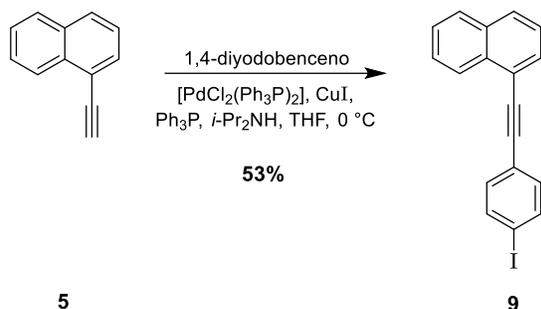
Síntesis del 2-etiniinaftaleno (**8**)

Una solución de 2-(trimetilsilil)etiniinaftaleno (**7**) (124mg, 550  $\mu\text{mol}$ ) y carbonato de potasio (126 mg, 830  $\mu\text{mol}$ ) en diclorometano y metanol (1:1, 8 mL) fue agitada a temperatura ambiente durante 1.5 h. La mezcla de reacción se diluyó con 20 mL de diclorometano y el producto fue extraído mediante lavados con agua (40 mL  $\times$  3). Posteriormente se secó la fase orgánica con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se eliminaron los compuestos volátiles a presión reducida en rotavapor. El 2-etiniinaftaleno (**8**) (67.5 mg, 80%) se obtuvo como un sólido blanco. p.f. 39-41  $^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.90 (s, 1H), 7.45 (m, 2H), 7.41 – 7.33 (m, 2H), 7.15 – 7.11 (m, 2H), 2.81 (s, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  133.5, 133.4, 132.7, 128.9, 128.4, 128.1, 128.0, 127.0, 126.7, 120.1, 84.3, 78.1. IR  $\nu_{\text{max}} = 3293, 3057, 2104, 1596, 1503, 896, 859, 816, 746, 652, 616 \text{ cm}^{-1}$ .

Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**)

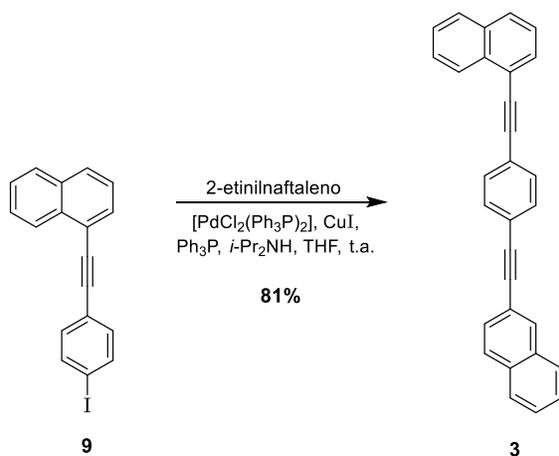
Una mezcla de 2-etnilynafaleno (**8**) (41 mg, 270  $\mu\text{mol}$ ), 1,4-diyodobenceno (**6**) (43 mg, 130  $\mu\text{mol}$ ) y  $\text{Ph}_3\text{P}$  (18 mg, 26  $\mu\text{mol}$ ) en 3 mL de *i*- $\text{Pr}_2\text{NH}$  fue desgasificada con  $\text{N}_2$  gas por 5 min. Posteriormente se adicionó  $\text{CuI}$  (14 mg, 20  $\mu\text{mol}$ ) y  $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  (7 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) y se degasificó nuevamente. La reacción fue irradiada en un reactor de microondas por 1 h (80 W, 80  $^\circ\text{C}$ ) y los compuestos volátiles fueron eliminados a presión reducida en rotavapor. El sólido obtenido fue lavado con agua caliente (20 mL  $\times$  3) y acetona (10 mL  $\times$  2).

Después de recristalizar el producto en tolueno seguido de una recristalización más en THF, el rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) se obtuvo como un sólido blanco (35.5 mg, 72%). p.f. 276-278  $^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.07 (s, 2H), 7.83 (m, 6H), 7.60 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.58 (s, 4H), 7.56 – 7.46 (m, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  133.2, 133.1, 131.8, 131.7, 128.5, 128.2, 127.99, 127.96, 127.0, 126.8, 123.3, 120.5, 91.9, 89.7. IR  $\nu_{\text{max}} = 3054, 2922, 2853, 2290, 1736, 1596, 1510, 903, 834, 821, 741$   $\text{cm}^{-1}$ .

Síntesis del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**9**)

En un baño de hielo a 0°C se preparó una solución de 1-etinilnaftaleno (**5**) (230 mg, 1.5 mmol), 1,4-diyodobenceno (990 mg, 3 mmol) y Ph<sub>3</sub>P (79 mg, 300 μmol) en una mezcla de *i*-Pr<sub>2</sub>NH (4 mL) y THF (8 mL) y se degasificó con N<sub>2</sub> gas durante 5 min. Posteriormente se adicionaron [PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>] (85 mg, 120 μmol) y CuI (46 mg, 240 μmol) y se degasificó nuevamente con N<sub>2</sub> gas después de cada adición. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación bajo atmósfera de nitrógeno a 0°C durante 1 h. Después de eliminar los compuestos volátiles en rotavapor, el crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna soportando en sílica (sílica-hexanos).

Se obtuvieron agujas amarillo ámbar mediante recristalización del producto 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**9**) (284 mg, 53%). p.f. 105-107 °C. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.41 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.87 (dd, *J* = 6.5, 1.0 Hz, 2H), 7.81 – 7.70 (m, 3H), 7.61 (dd, *J* = 8.4, 8.2 Hz, 1H), 7.55 (dd, *J* = 8.1, 8.2 Hz, 1H), 7.47 (dd, *J* = 8.3, 7.1 Hz, 1H), 7.42 – 7.33 (m, 2H). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 137.8, 133.4, 133.3, 133.27, 130.7, 129.2, 128.5, 127.0, 126.7, 126.2, 125.4, 123.1, 120.7, 94.4, 93.5, 89.1. IR ν<sub>max</sub> = 3056, 2212, 1586, 1573, 1507, 1484, 1397, 1388, 1057, 1005, 818, 798, 771 cm<sup>-1</sup>.

Síntesis del rotor molecular 1-{{(4-naftalen-2-iletinil)fenil}etinil}naftaleno (**3**)

En un matraz balón se preparó una solución de 1-[(4-yodofenil)etinil]naftaleno (**9**) (302 mg, 850  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$  (124 mg, 815  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{CuI}$  (25 mg, 130  $\mu\text{mol}$ ) y  $\text{Ph}_3\text{P}$  (43 mg, 160  $\mu\text{mol}$ ) en  $i\text{-Pr}_2\text{NH}$  (5 mL) y THF (5 mL), posteriormente se degasificó con  $\text{N}_2$  gas y se agregó el 2-etinilnaftaleno (**8**) (124 mg, 810  $\mu\text{mol}$ ). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente durante 1.5 h y el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna soportando en sílica (sílica, 10% diclorometano-hexanos).

El producto resultante se recrystalizó en acetonitrilo para obtener al rotor molecular 1-{{(4-naftalen-2-iletinil)fenil}etinil}naftaleno (**3**) como un polvo cristalino blanco (250 mg, 81%). p.f. 157-159  $^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.45 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.89 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.84 (m, 4H), 7.79 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 7.66 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.64 – 7.58 (m, 4H), 7.52 (m, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  133.4, 133.2, 133.1, 131.8, 131.8, 131.8, 130.7, 129.2, 128.51, 128.49, 128.2, 127.99, 127.95, 127.0, 126.95, 126.8, 126.7, 126.3, 125.5, 123.4, 120.8, 120.5, 94.2, 92.0, 89.7, 89.7. IR  $\nu_{\text{max}} = 3056, 3042, 2924, 2285, 2211, 1511, 1396, 897, 862, 838, 822, 796, 772, 753$   $\text{cm}^{-1}$ .

## 9. Bibliografía

- [1] Liepuoniute, I.; Jellen, M. J.; Garcia-Garibay, M. A. Correlated motion and mechanical gearing in amphidynamic crystalline molecular machines. *Chem. Sci.* **2020**, 11 (48), 12994. DOI: 10.1039/d0sc04495d
- [2] 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 (28), 10388–10395. DOI: 10.1021/ja4024463
- [3] Catalano, L.; Perez-Estrada, S.; Terraneo, G.; Pilati, T.; Resnat, G.; Metrangolo, P.; Garcia-Garibay, M. A. Dynamic Characterization of Crystalline Supramolecular Rotors Assembled through Halogen Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (49), 15386-15389. DOI: 10.1021/jacs.5b10776
- [4] Lancia, F.; Ryabchun, A.; Katsonis, N. Life-like motion driven by artificial molecular machines. *Nat. Rev. Chem.* **2019**, 3, 536-551. DOI: 10.1038/s41570-019-0122-2
- [5] Watson, M. A.; Cockroft, S. L. Man-made molecular machines: membrane bound. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, (45), 6118-6129. DOI: 10.1039/c5cs00874c
- [6] Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. Artificial Molecular Machines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 (19), 3348-3391. DOI: 10.1002/1521-3773(20001002)39:19<3348::AID-ANIE3348>3.0.CO;2-X
- [7] Erbas-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nussbaumer, A. L. Artificial Molecular Machines. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (18), 10081-10206. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00146
- [8] Aprahamian, I. The Future of Molecular Machines. *ACS Cent. Sci.* **2020**, 6, 347-358. DOI: 10.1021/acscentsci.0c00064
- [9] Coskun, A.; Banaszak, M.; Astumian, R. D.; Stoddart, J. D.; Grzybowski, B. A. Great expectations: can artificial molecular machines deliver on their promise? *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (1), 19-30. DOI: 10.1039/c1cs15262a
- [10] Álvarez, C. M.; Barbero, H. Nanotecnología: máquinas moleculares o cómo hacer que algo se mueva cuando tú quieres. *Revista de Ciencias.* **2013**, 2, 5-12.
- [11] Kay, E. R.; Leigh, D. A. Rise of the Molecular Machines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (35), 10080-10088. DOI: 10.1002/anie.201503375
- [12] Browne, W. R.; Feringa, B. L. Making molecular machines work. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, 1, 25-35. DOI: 10.1038/nnano.2006.45

- [13] Denti, G.; Serroni, S.; Campagna, S.; Juris, A.; Balzani, V. "Small-Upward" Approach to Nanostructures: Dendritic Polynuclear Metal Complexes For Light Harvesting. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*. **1993**, 234 (1), 79-88. DOI: 10.1080/10587259308042900
- [14] Karlen, S. D.; Garcia-Garibay, M. A. Amphidynamic Crystals: Structural Blueprints for Molecular Machines. *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 179-227. DOI: 10.1007/128\_012
- [15] Abendroth, J. M.; Bushuyev, O. S.; Weiss, P. S.; Barrett, C. J. Controlling Motion at the Nanoscale: Rise of the Molecular Machines. *ACS Nano*. **2015**, 9 (8), 7746-7768. DOI: 10.1021/acsnano.5b03367
- [16] Moulin, E.; Faour, L.; Carmona-Vargas, C. C.; Giuseppone, N. From Molecular Machines to Stimuli-Responsive Materials. *Adv. Mater.* **2019**, 32 (20), 1-26. DOI: 10.1002/adma.201906036
- [17] Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. Light powered molecular machines. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (6), 1542-1550. DOI: 10.1039/b806328c
- [18] Cheng, C.; Stoddart, J. F. Wholly Synthetic Molecular Machines. *ChemPhysChem*. **2016**, 17 (12), 1780 -1793. DOI: 10.1002/cphc.201501155
- [19] Mavroidis, C.; Dubey, A.; Yarmush, M. L. Molecular Machines. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2004**, 6, 363-95. DOI: 10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140143
- [20] Desiraju, G. R. Crystal engineering: A brief overview. *J. Chem. Sci.* 2010, 122 (5), 667-675. DOI: 10.1007/s12039-010-0055-2
- [21] Biradha, K.; Su, C.; Vittal, J. Recent Developments in Crystal Engineering. *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11 (4), 875-886. DOI: 10.1021/cg101241x
- [22] Hollingsworth, M. D. Crystal Engineering: from Structure to Function. *Science*. **2002**, 295 (5564), 2410-2413. DOI: 10.1126/science.1070967
- [23] Catalano, L.; Naumov, P. Exploiting rotational motion in molecular crystals. *CrystEngComm*. **2018**, (20), 5872-5883. DOI: 10.1039/C8CE00420J
- [24] Vogelsberg, C. S.; Garcia-Garibay, M. A. Crystalline molecular machines: function, phase order, dimensionality and composition. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (5), 1892-1910. DOI: 10.1039/c1cs15197e
- [25] Garcia-Garibay, M. A. Crystalline molecular machines: Encoding supramolecular dynamics into molecular structure. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, 102 (31), 10771-10776. DOI: 10.1073/pnas.0502816102
- [26] Khuong, T. V.; Nuñez, J. E.; Godinez, C. E.; Garcia-Garibay, M. A. Crystalline Molecular Machines: A Quest Toward Solid-State Dynamics and Function. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39 (6), 413-42. DOI: 10.1021/ar0680217

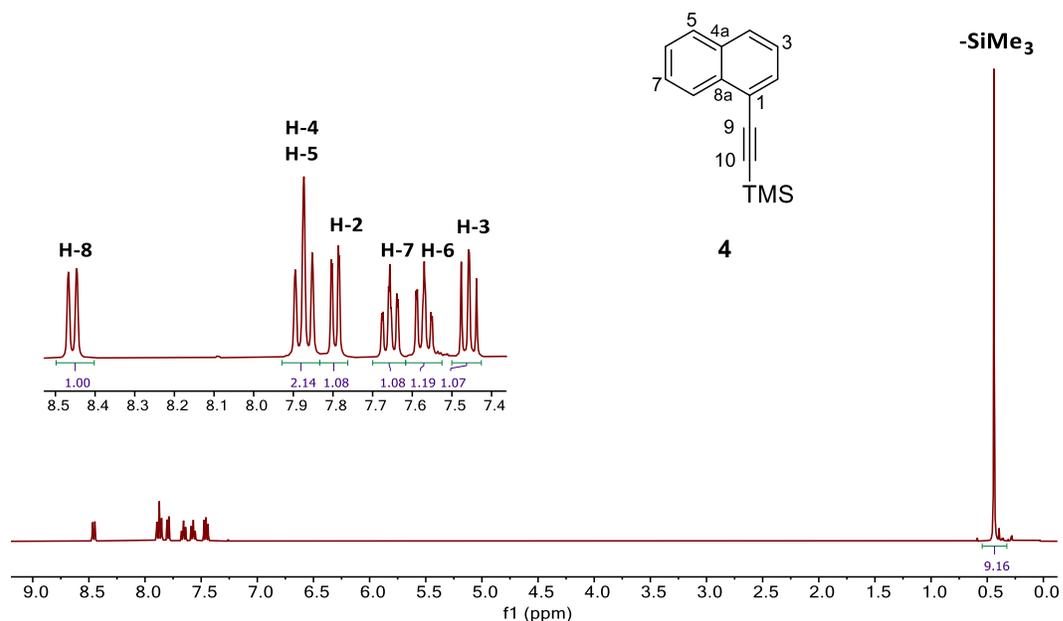
- [27] Jin, M.; Yamamoto, S.; Seki, T.; Ito, H.; Garcia-Garibay, M. A. Anisotropic Thermal Expansion as the Source of Macroscopic and Molecular Scale Motion in Phosphorescent Amphidynamic Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58 (50), 18003-18010. DOI: 10.1002/anie.201909048
- [28] Colín-Molina, A.; Pérez-Estrada, S.; Roa, A. E.; Villagrana-Garcia, A.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez, M.; Brown, S. E.; Rodríguez-Molina, B. Isotropic rotation in amphidynamic crystals of stacked carbazole-based rotors featuring halogen-bonded stators. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (87), 12833-12836. DOI: 10.1039/C6CC07379D
- [29] Roy, I.; Stoddart, F. J. Amphidynamic Crystals Key to Artificial Molecular Machines. *Trends Chem.* **2019**, 1 (7), 627-629. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.08.006
- [30] Karlen, S. D.; Garcia-Garibay, M. A. Amphidynamic Crystals: Structural Blueprints for Molecular Machines. En Kelly, T. R. (eds) *Molecular Machines*; Topics in Current Chemistry, vol 262; Springer, 2005; 179-227. DOI: 10.1007/128\_012
- [31] Khuong, T. V.; Zepeda, G.; Ruiz, R.; Khan, S. I.; Garcia-Garibay, M. A. Molecular Compasses and Gyroscopes: Engineering Molecular Crystals with Fast Internal Rotation. *Cryst. Growth Des.* **2003**, 4 (1), 15-18. DOI: 10.1021/cg034144b
- [32] Liepuoniute, I.; Huynh, C. M.; Perez-Estrada, S.; Wang, Y.; Khan, S. I.; Houk, K. N.; Garcia-Garibay, M. A. Enhanced Rotation by Ground State Destabilization in Amphidynamic Crystals of a Dipolar 2,3-difluorophenylene Rotator as Established by Solid State  $^2\text{H}$  NMR and Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C.* **2020**, 124 (28), 15391–15398. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05314
- [33] Desiraju, G. R. Crystal Engineering. From molecules to materials. *J. Mol. Struct.* **2003**, 656 (1-3), 5-15. DOI: 10.1016/S0022-2860(03)00354-5
- [34] Yu, P.; Zhen, Y.; Dong, H.; Hu, W. Crystal Engineering of Organic Optoelectronic Materials. *Chem.* **2019**, 5 (11), 2814-2853. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.08.019
- [35] Fagnani, D. E.; Sotuyo, A.; Castellano, R. K.  $\pi$ - $\pi$  Interactions. En Atwood, J. L. (eds) *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, vol 1; Elsevier, 2017; 121-148. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12485-0
- [36] Ajayakumar, M. R.; Ma, J.; Feng, X.  $\pi$ -Extended *peri*-Acenes: Recent Progress in Synthesis and Characterization. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022 (13), 1-21. DOI: 10.1002/ejoc.202101428
- [37] Wang, C.; Dong, H.; Jiang, L. Hu, W. Organic semiconductor crystals. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (2), 422-500. DOI: 10.1039/c7cs00490g
- [38] Park, S. K.; Kim, J. H.; Park, S. Y. Organic 2D Optoelectronic Crystals: Charge Transport, Emerging Functions, and Their Desing Perspective. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (42), 1-26. DOI: 10.1002/adma.201704759

- [39] Li, R.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. Micro- and Nanocrystals of Organic Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43 (4), 529-540. DOI: 10.1021/ar900228v
- [40] Wang, Y.; Sun, L.; Wang, C.; Yung, F.; Ren, X.; Zhang, X. Dong, H.; Hu, W. Organic crystalline materials in flexible electronics. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48 (6), 1492-1530. DOI: 10.1039/c8cs00406d
- [41] Zhang, X.; Dong, H.; Hu, W. Organic Semiconductor Single Crystals for Electronics and Photonics. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (44), 1-34. DOI: 10.1002/adma.201801048
- [42] Smith, A. M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43 (2), 190-200. DOI: 10.1021/ar9001069
- [43] Wang, C.; Liu, Y.; Ji, Z.; Wang, E.; Li, R.; Jiang, H.; Tang, Q.; Li, H.; Hu, W. Cruciforms: Assembling Single Crystal Micro- and Nanostructures from One to Three Dimensions and Their Applications in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (13), 2840–2845. DOI: 10.1021/cm900511g
- [44] Hughs, M.; Jimenez, M.; Khan, S.; Garcia-Garibay, M. A. Synthesis, Rotational Dynamics, and Photophysical Characterization of a Crystalline Linearly Conjugated Phenyleneethynylene Molecular Rotor. *J. Org. Chem.* **2013**, 78 (11), 5293–5302. DOI: 10.1021/jo4004053
- [45] Howe, M. E.; Garcia-Garibay, M. A. Fluorescence and Rotational Dynamics of a Crystalline Molecular Rotor Featuring an Aggregation-Induced Emission Fluorophore. *J. Org. Chem.* **2019**, 84 (15), 9570–9576. DOI: 10.1021/acs.joc.9b01201
- [46] Howe, M. E.; Barbour, N. A.; Garcia, R. V.; Garcia-Garibay, M. A. Fluorescence Anisotropy Decay of Molecular Rotors with Acene Rotators in Viscous Solution. *J. Org. Chem.* **2020**, 85 (11), 6872-6877. DOI: 10.1021/acs.joc.9b03398
- [47] Mohanty, J.; Choudhury, S. D.; Barooah, N.; Pal, H.; Bhasikuttan, A. C. Mechanistic Aspects of Host-Guest Binding in Cucurbiturils: Physicochemical Properties. En Atwood, J. L. (eds) *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, vol 1; Elsevier, 2017; 435-457. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.11028-5
- [48] Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*; University Science Books, 2006.
- [49] Lichtman, J. W.; Conchello, J. A. Fluorescence microscopy. *Nat. Methods.* **2005**, 12 (12), 910-919. DOI: 10.1038/nmeth817
- [50] Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*, 2nd ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [51] Briones-Vázquez, C. A.; Álvarez-Hernández, A. Sondas fluorescentes, una revisión general: propiedades, diseño y aplicaciones. *Pädi.* **2021**, 9 (17), 9-16.

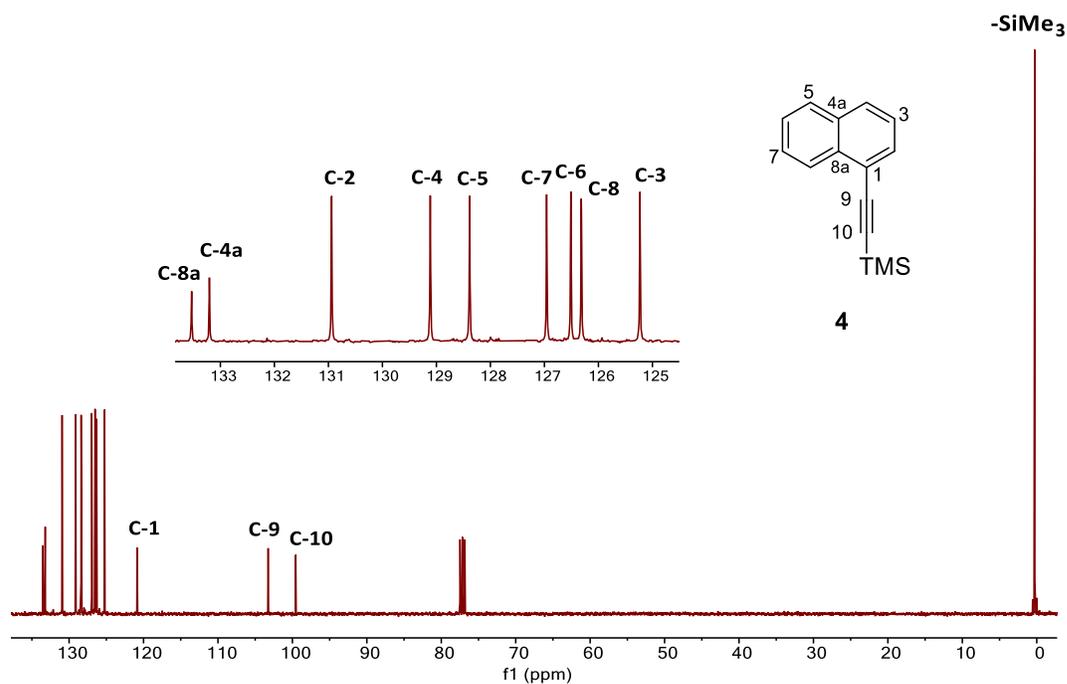
- [52] Lawson-Wood, K.; Upstone, S.; Evans, K. *Determination of Relative Fluorescence Quantum Yields using the FL6500 Fluorescence Spectrometer*; PerkinElmer, Inc: Waltham USA, 2018. [https://resources.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/app\\_determination\\_of\\_relative\\_fluorescencequantum\\_yields\\_using\\_fl6500\\_fluorescence\\_spect](https://resources.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/app_determination_of_relative_fluorescencequantum_yields_using_fl6500_fluorescence_spect) (accedido el 2023-08-02).
- [53] Capasso, F. Band-gap Engineering: From Physics and Materials to New Semiconductor Devices. *Science*. **1987**, 235, 172-176. DOI: 10.1126/science.235.4785.172
- [54] Sworakowski, J. How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy? *Synth. Met.* **2018**, 235, 125-130. DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.11.013
- [55] Ledwon, P.; Lapkowski, M. The role of Electrochemical and Spectroelectrochemical Techniques in the Preparation and Characterization of Conjugated Polymers: From Polyaniline to Modern Organic Semiconductors. *Polymers*. **2022**, 14 (19), 1-14. DOI: 10.3390/polym14194173
- [56] Rusling, J. F.; Suib, S. L. Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry. *Adv. Mater.* **1994**, 6 (12), 922-930. DOI: 10.1002/adma.19940061204
- [57] Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (20), 2367–2371. DOI: 10.1002/adma.201004554
- [58] Leonat, L.; Sbarcea, G.; Branzoi, I. V. Cyclic voltammetry for energy estimation of organic materials. *Sci. Bull., Series B*. **2013**, 75 (3), 111-118.
- [59] Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43 (3), 429-439. DOI: 10.1021/ar900233v
- [60] Schmieder, K.; Levitus, M.; Dang, H.; Garcia-Garibay, M. A. Photophysical Properties of Coplanar and Twisted 1,4-Bis(9-ethynylanthracenyl)benzene. Rotational Equilibration in the Excited States of Diarylalkynes. *J. Phys. Chem. A*. **2002**, 106 (8), 1551-1556. DOI: 10.1021/jp012775f
- [61] Bricks, J. L.; Slominskii, Y. L.; Panas, I. D.; Demchenko, A. P. Fluorescent j-Aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review. *Methods Appl. Fluoresc.* **2018**, 6 (1), 1-31. DOI: 10.1088/2050-6120/aa8d0d
- [62] Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. Low Band Gap Conjugated Semiconducting Polymers. *Adv. Mater. Technol.* **2021**, 6 (4), 1-32. DOI: 10.1002/admt.202000857

## 10.Apéndice

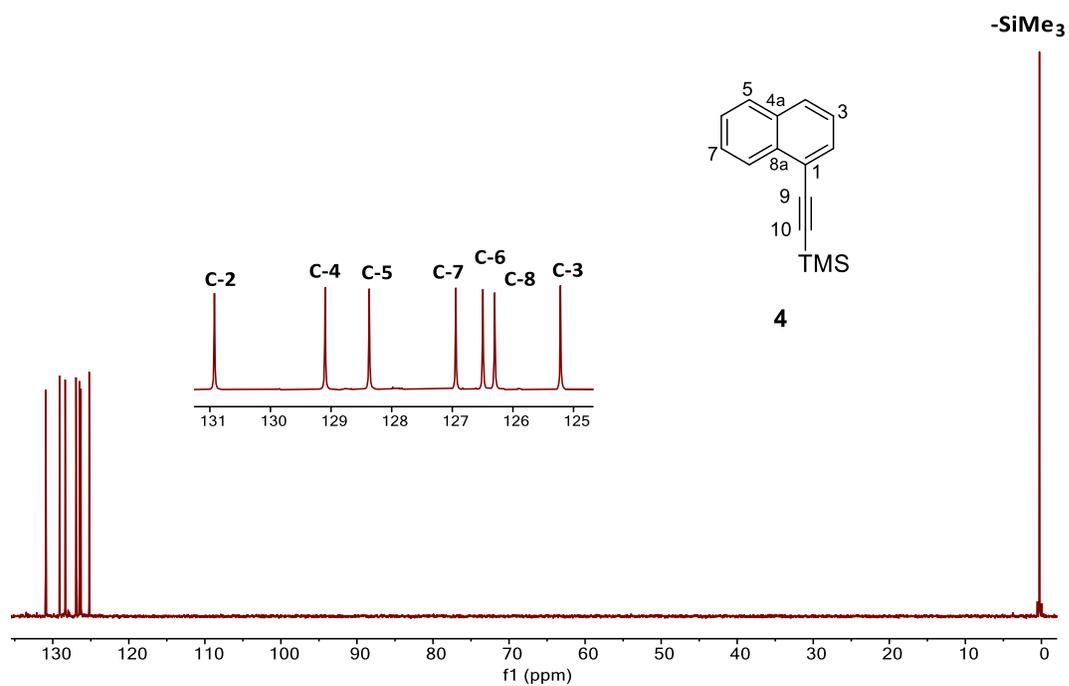
## Apéndice 1. Espectros de RMN, IR y Raman



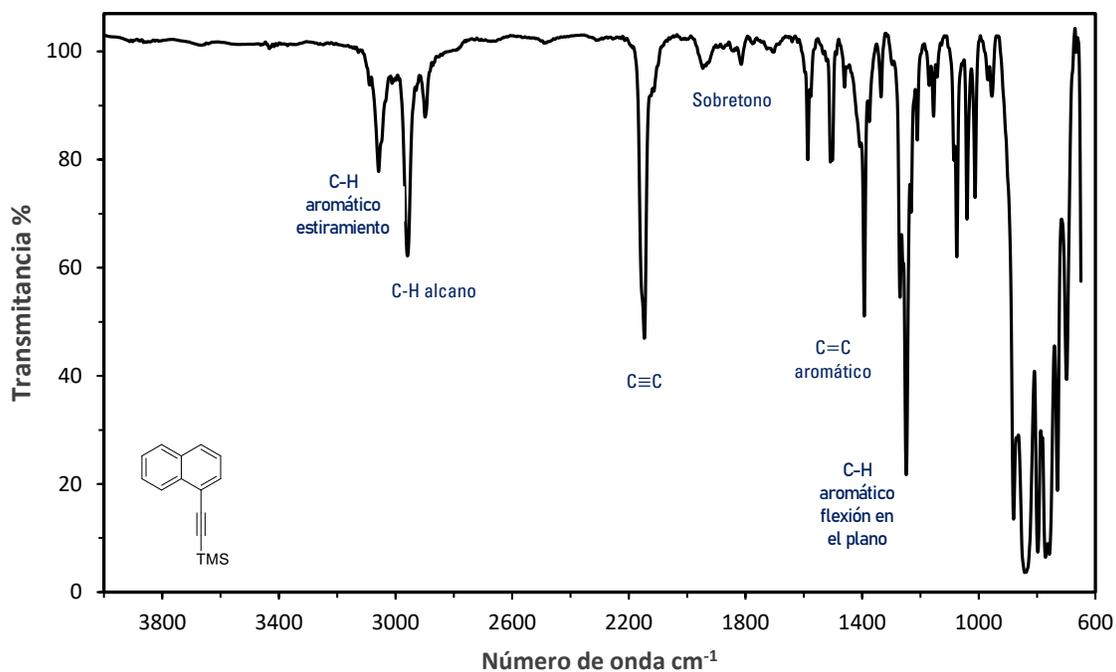
**Figura H1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 1-(trimetilsilil)etnilnaftaleno (**4**) adquirido a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .



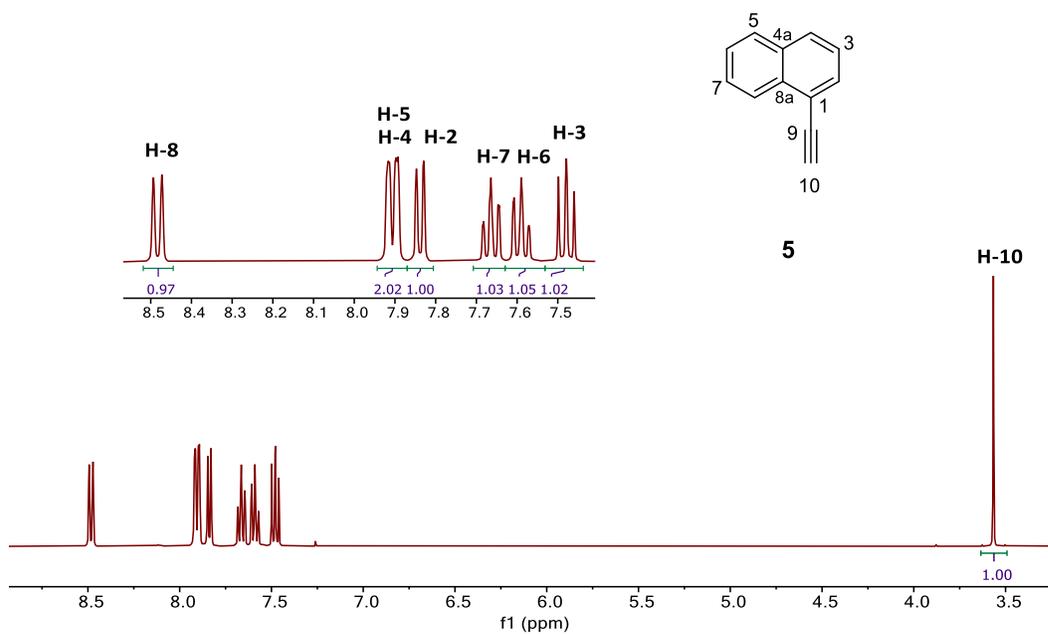
**Figura H2.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del 1-(trimetilsilil)etnilnaftaleno (**4**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .



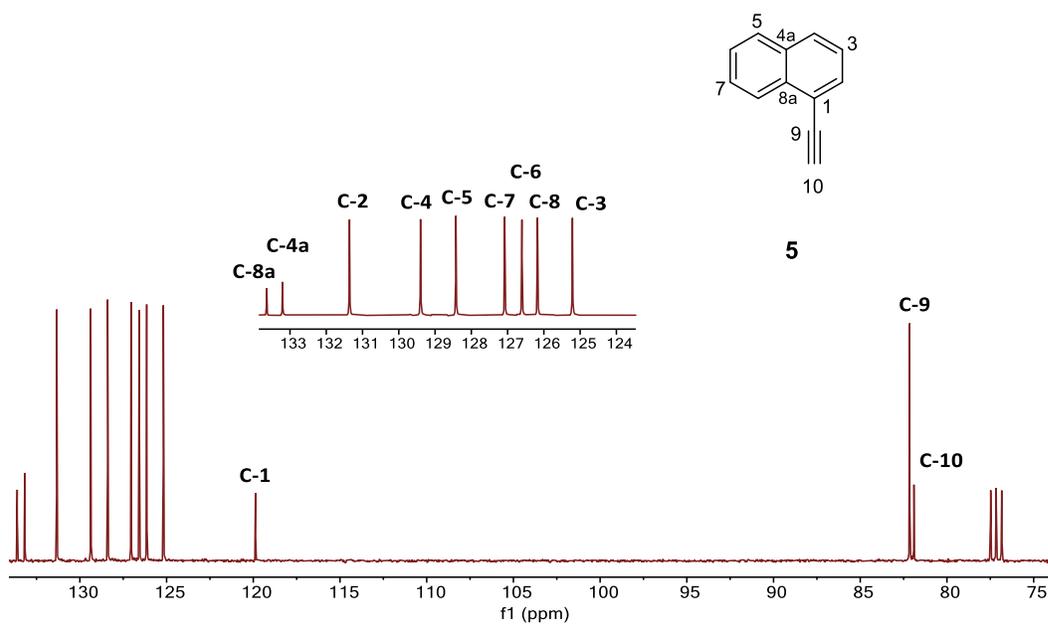
**Figura H3.** DEPT-135 del 1-(trimetilsilil)etnilnaftaleno (**4**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



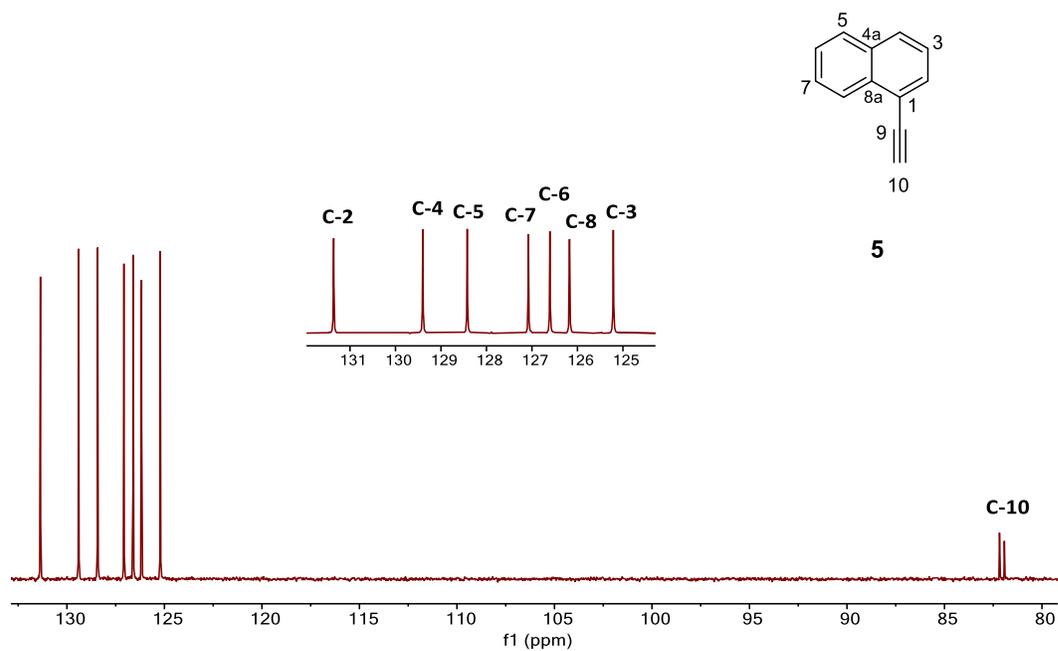
**Figura H4.** Espectro de infrarrojo del 1-(trimetilsilil)etnilnaftaleno (**4**) en película.



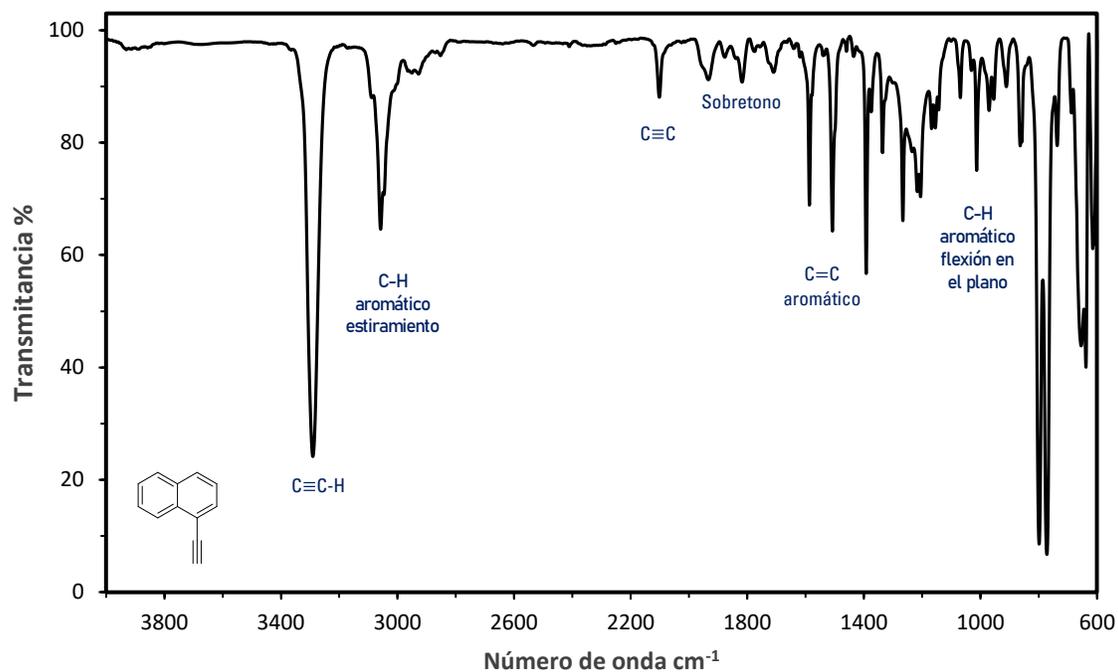
**Figura H5.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 1-etinilnaftaleno (**5**) adquirido a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25  $^\circ\text{C}$ .



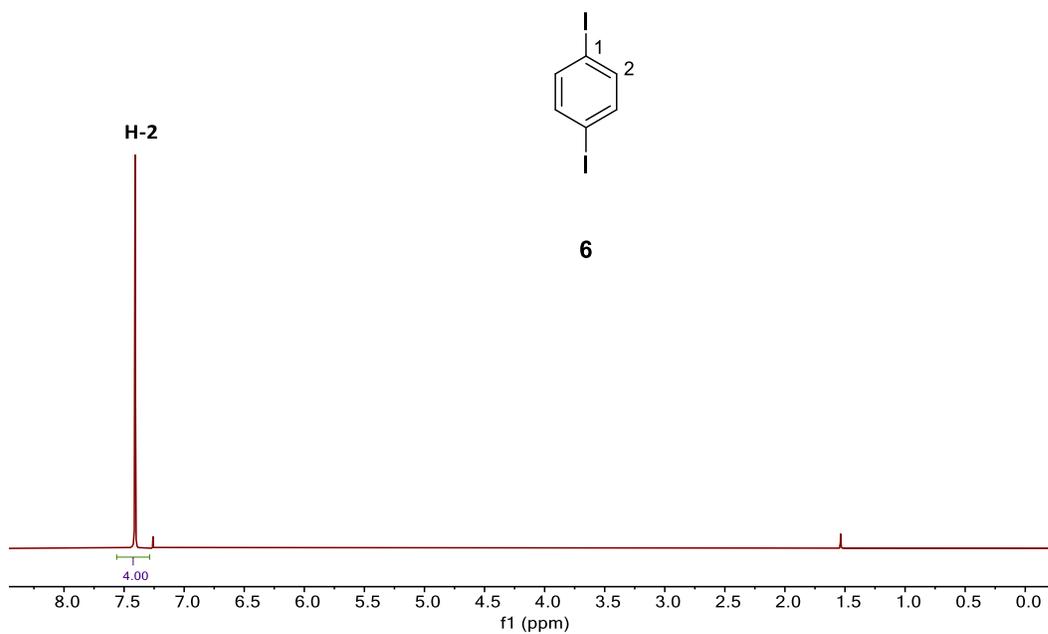
**Figura H6.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del 1-etinilnaftaleno (**5**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25  $^\circ\text{C}$ .



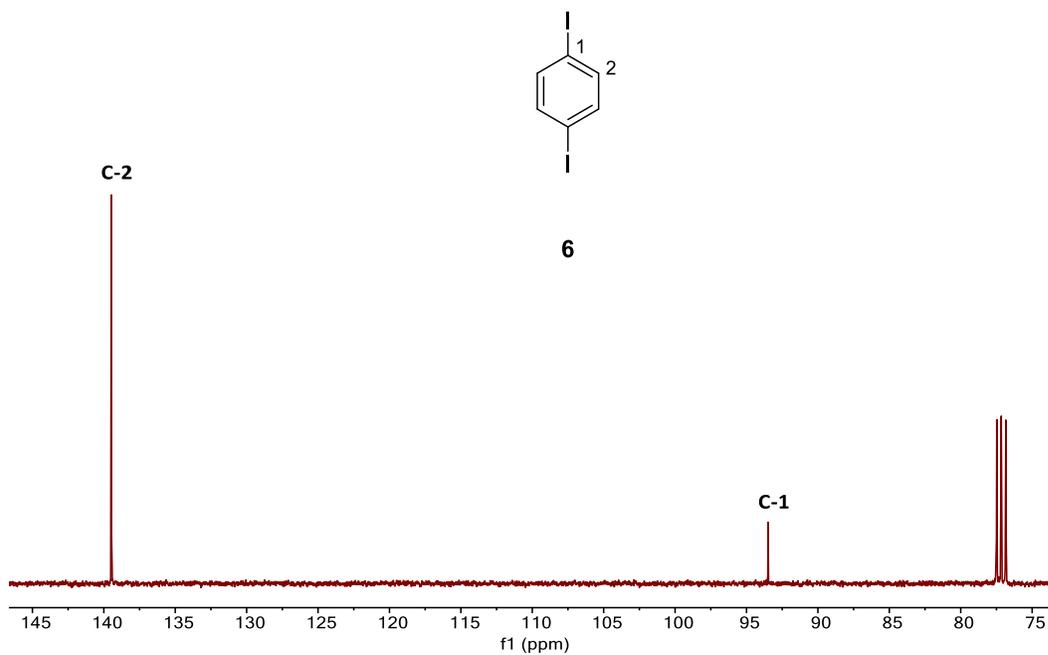
**Figura H7.** DEPT-135 del 1-etinilnaftaleno (**5**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



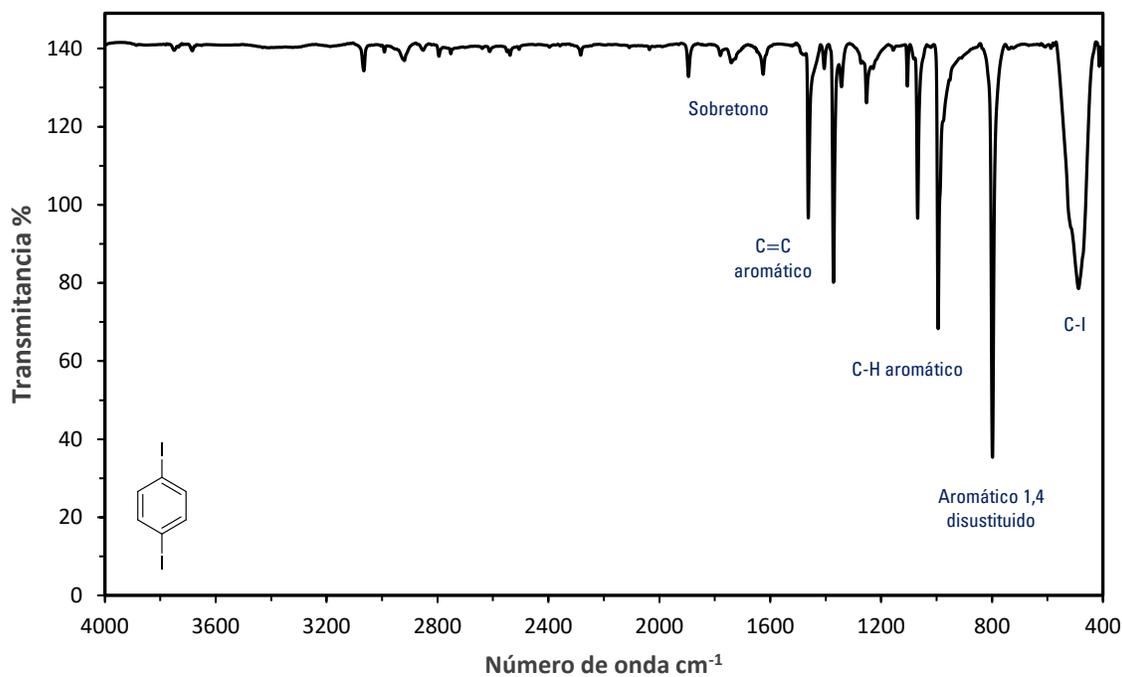
**Figura H8.** Espectro de infrarrojo del 1-etinilnaftaleno (**5**) en película.



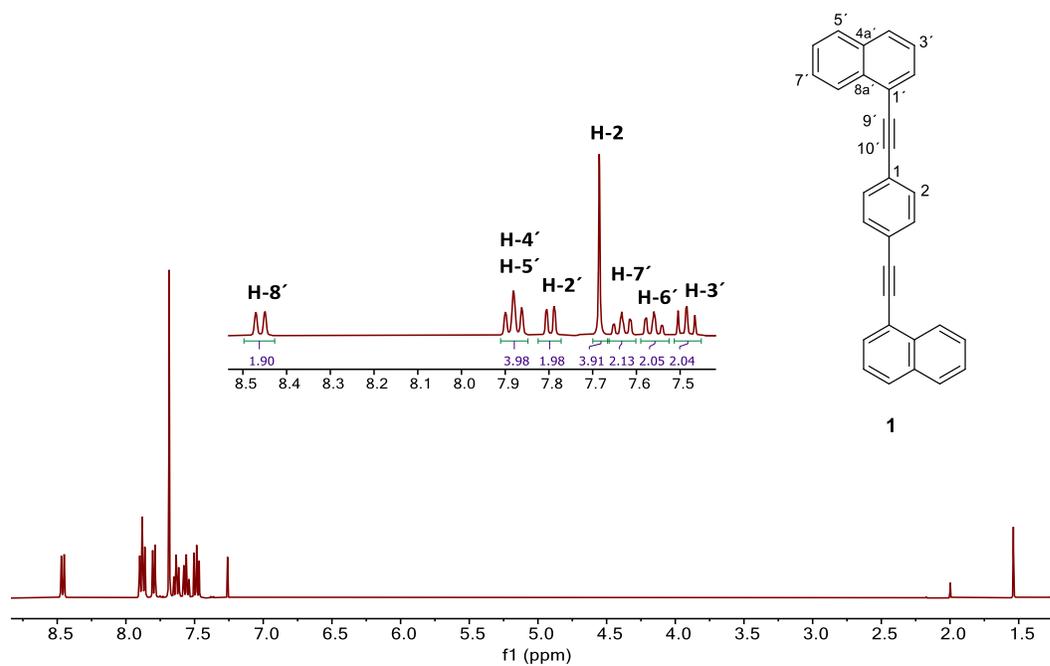
**Figura H9.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del 1,4-diyodobenceno (**6**) adquirido a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.



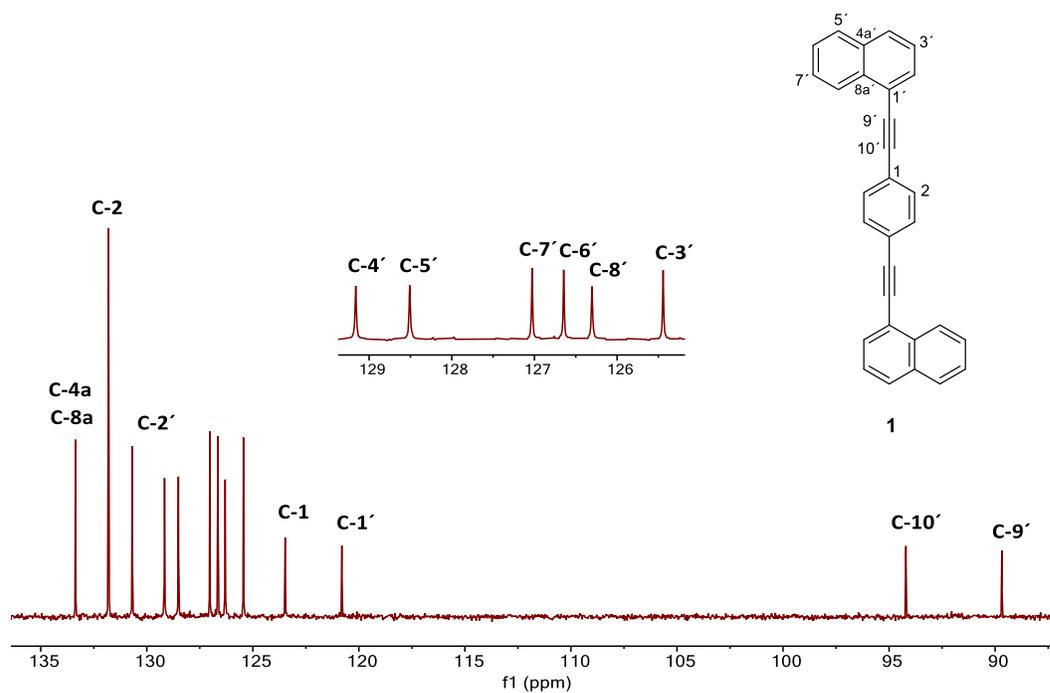
**Figura H10.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del 1,4-diyodobenceno (**6**) adquirido a 101 MHz en CDCl<sub>3</sub> a 25 °C.



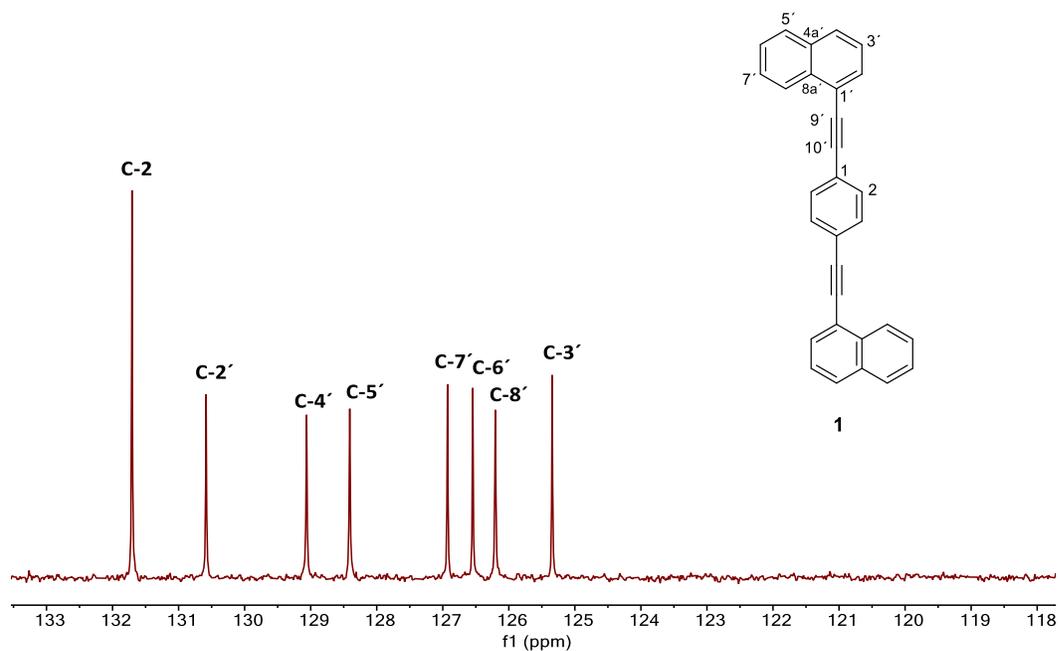
**Figura H11.** Espectro de infrarrojo del 1,4-diyodobenceno (**6**) en película.



**Figura H12.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) adquirido a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura H13.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benzeno (**1**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura H14.** DEPT-135 del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benzeno (**1**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

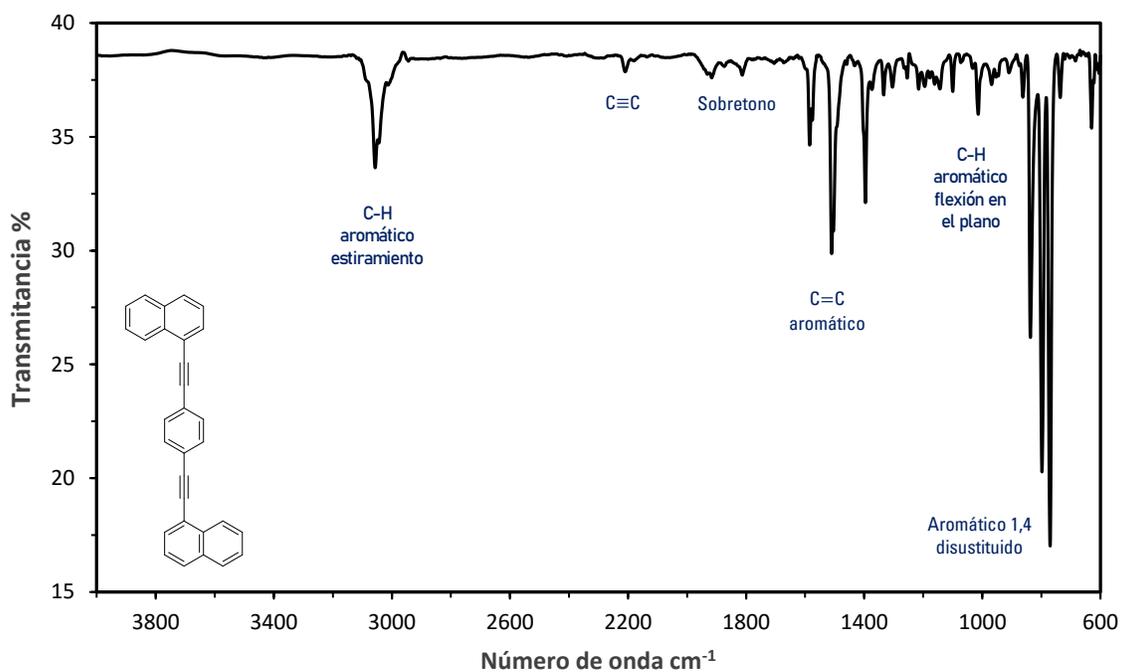


Figura H15. Espectro de infrarrojo del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) en película.

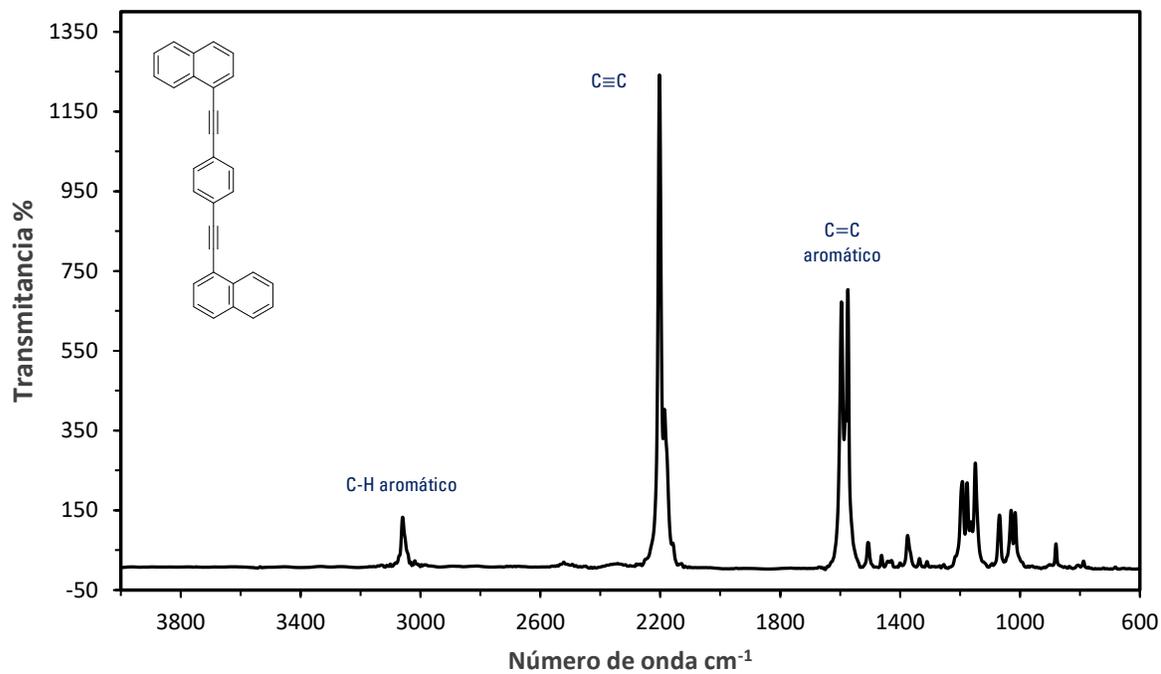
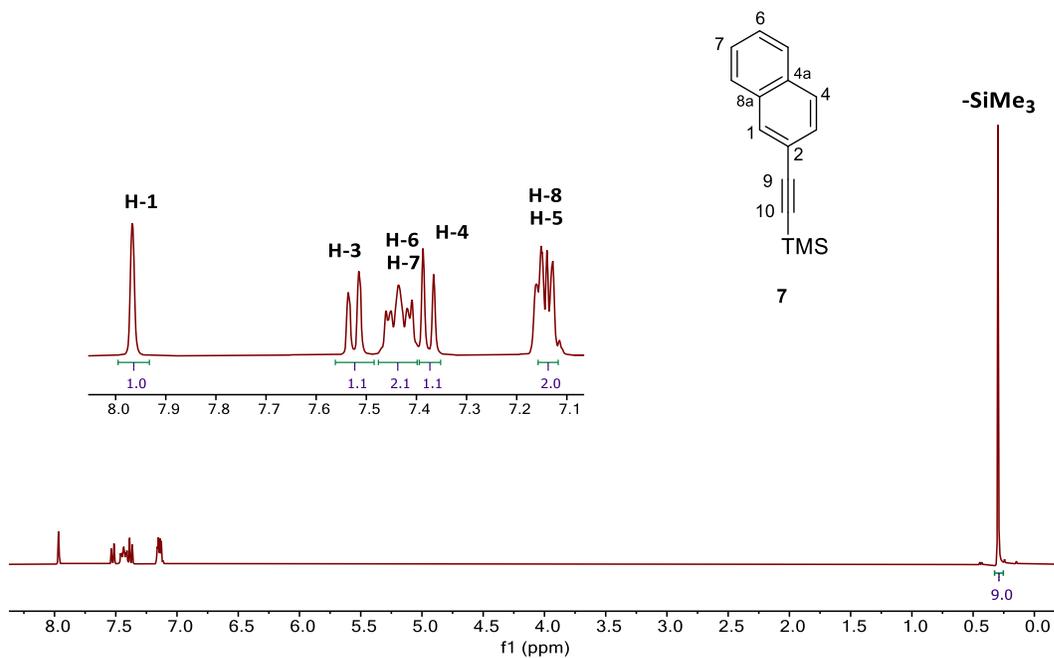
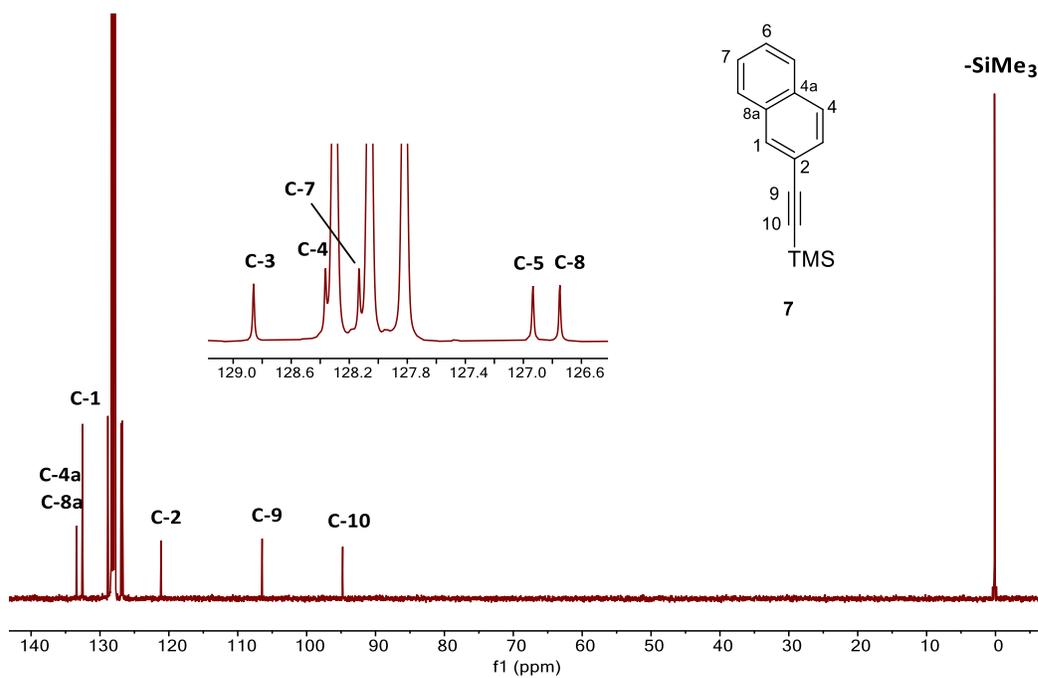


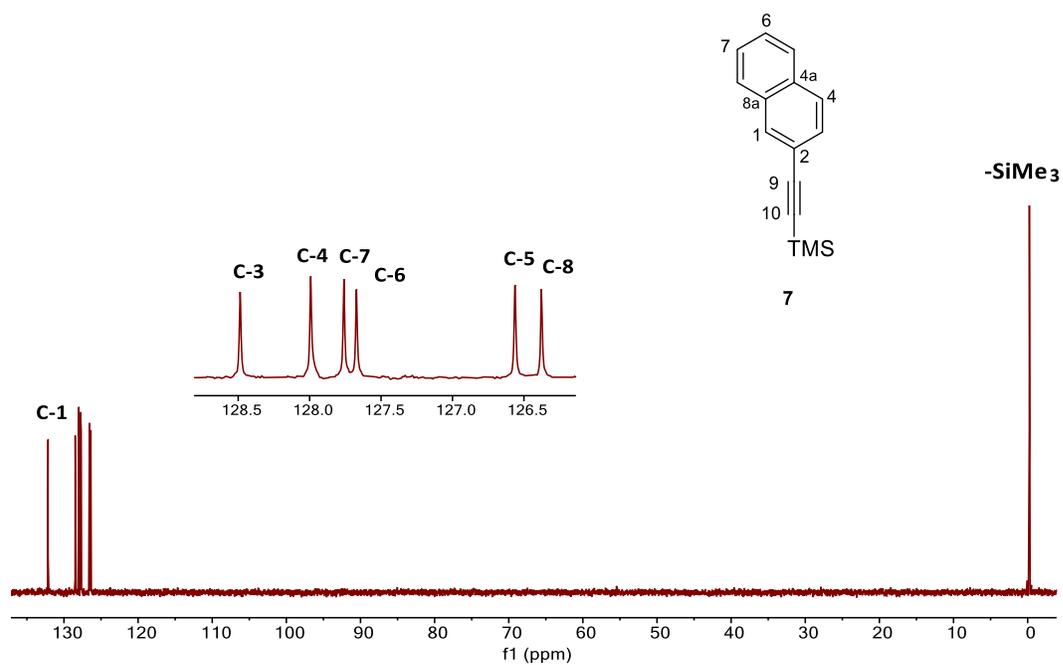
Figura H16. Espectro Raman del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**).



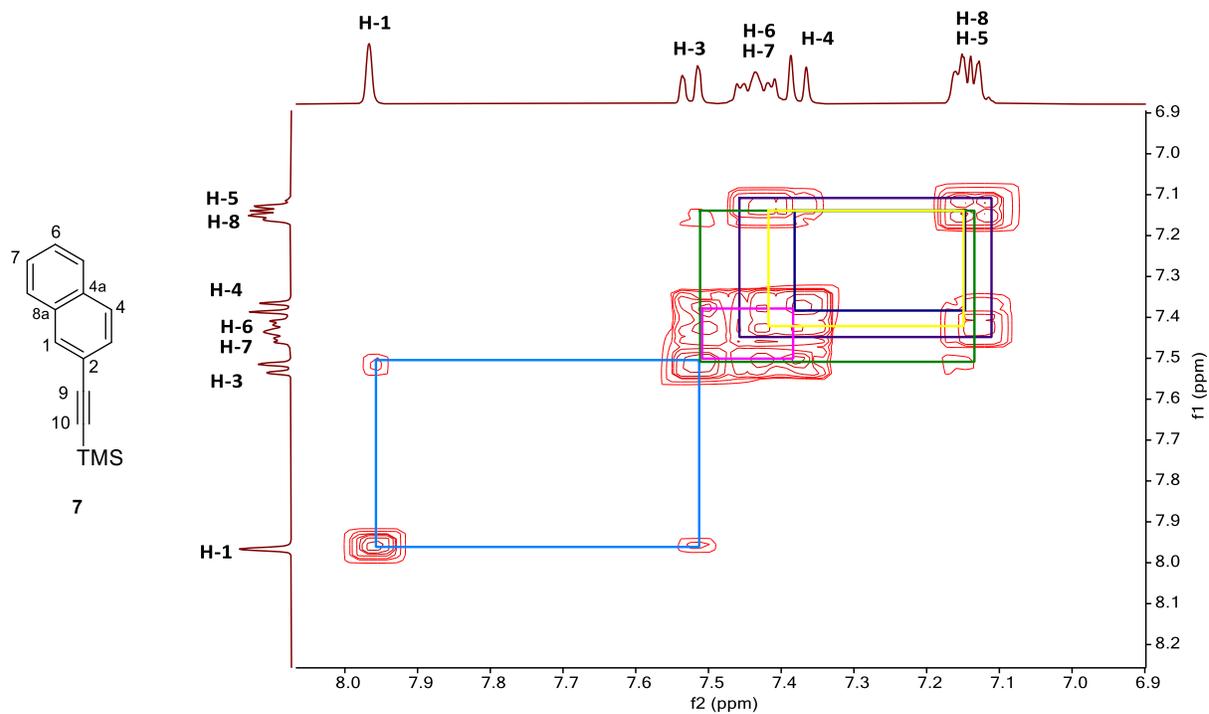
**Figura H17.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 2-(trimetilsilil)etininftaleno (**7**) adquirido a 400 MHz en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ .



**Figura H18.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del 2-(trimetilsilil)etininftaleno (**7**) adquirido a 101 MHz en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ .



**Figura H19.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  experimento DEPT-135 del 2-(trimetilsilil)etnilnaftaleno (**7**) adquirido a 101 MHz en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.



**Figura H20.** Espectro COSY del 2-(trimetilsilil)etnilnaftaleno (**7**) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.

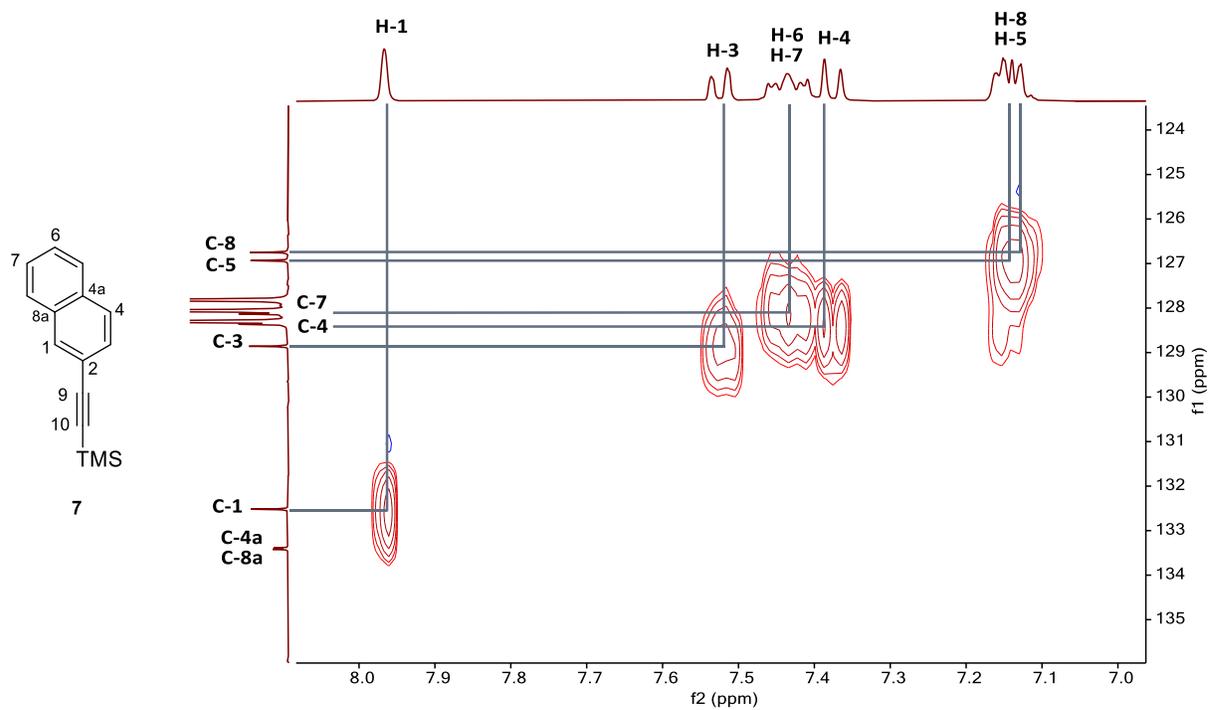


Figura H21. Espectro HSQC del 2-(trimetilsilil)etnilnaftaleno (**7**) en  $C_6D_6$  a 25 °C.

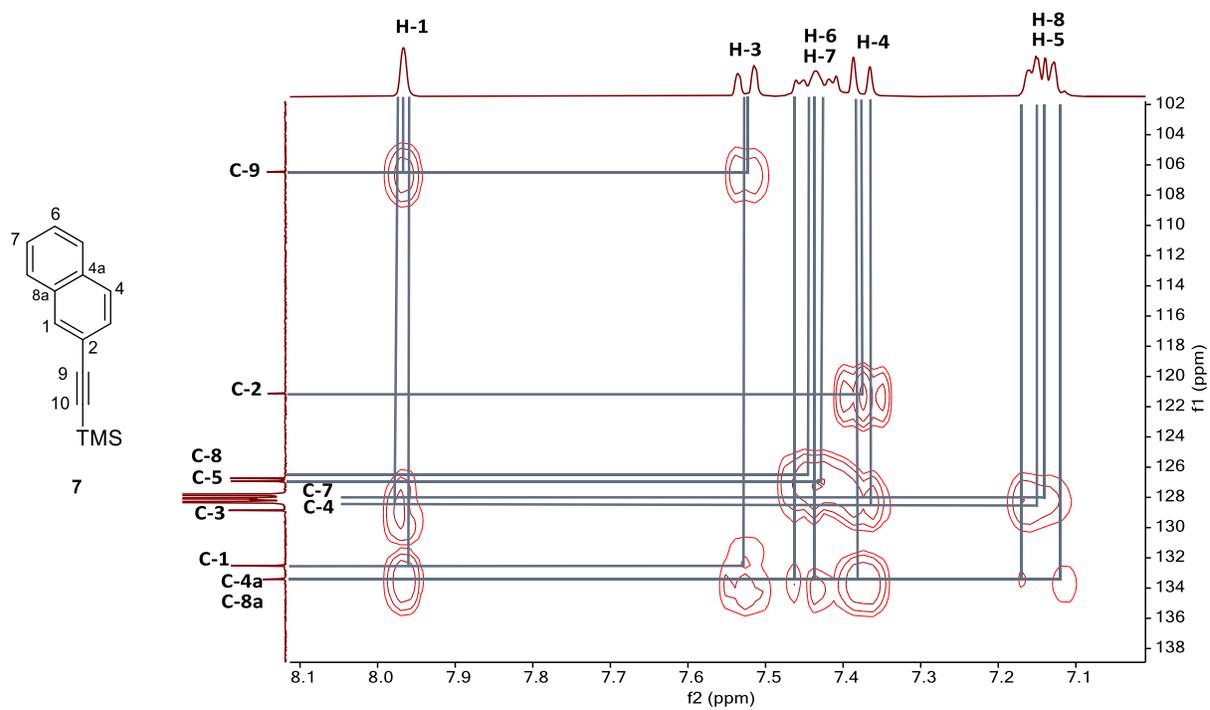


Figura H22. Espectro HMBC del 2-(trimetilsilil)etnilnaftaleno (**7**) en  $C_6D_6$  a 25 °C.

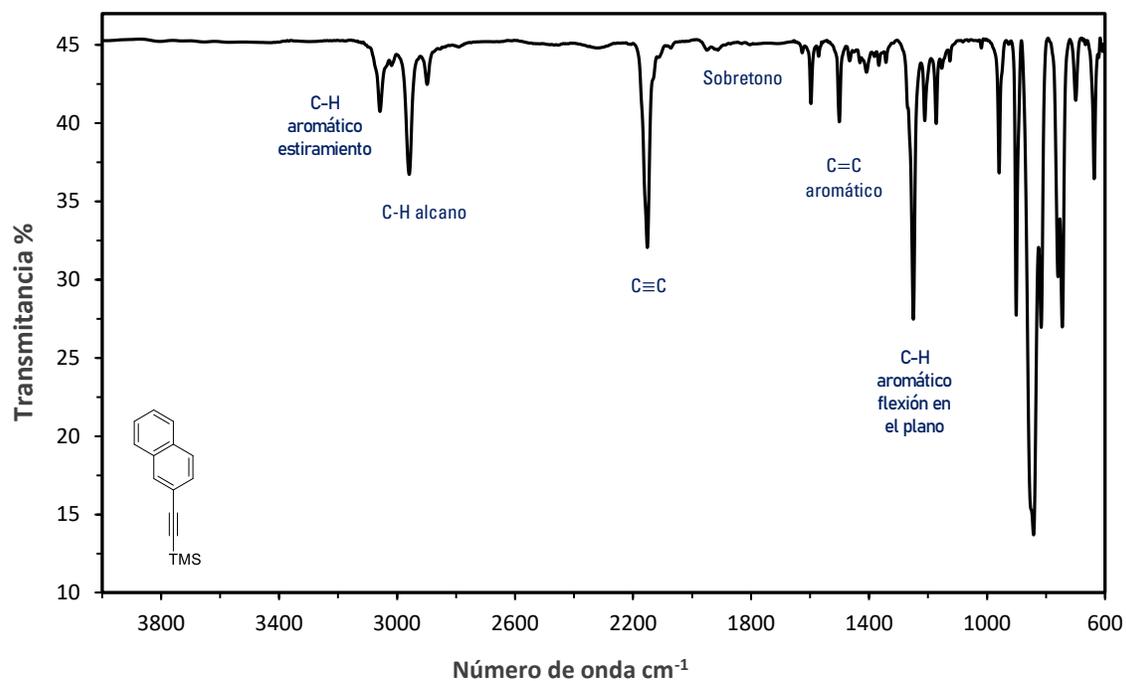


Figura H23. Espectro de infrarrojo del 2-(trimetilsilil)etnilnaftaleno (**7**) en película.

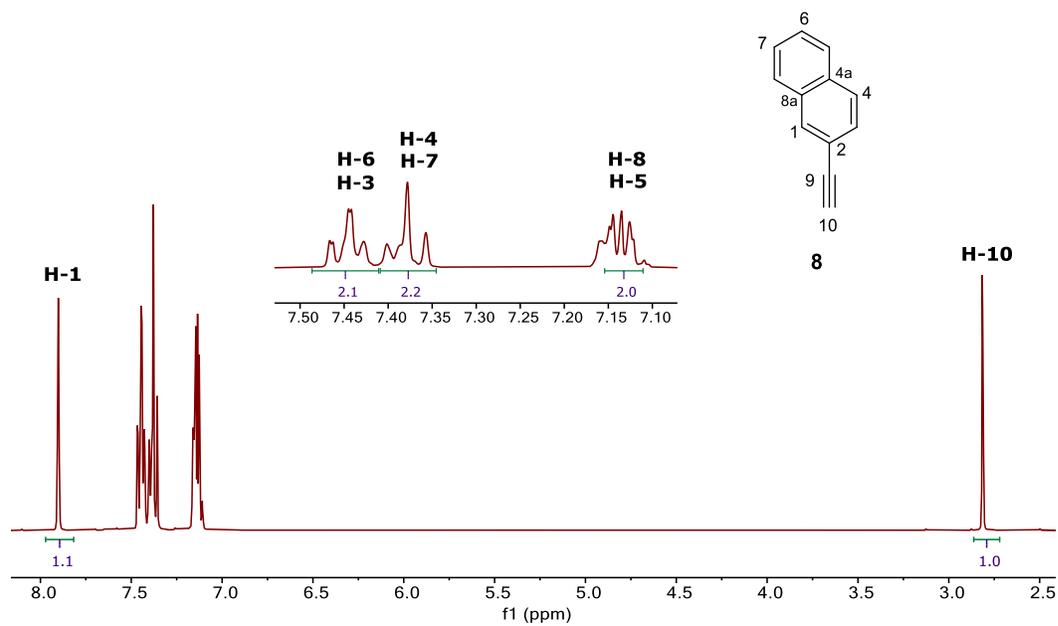
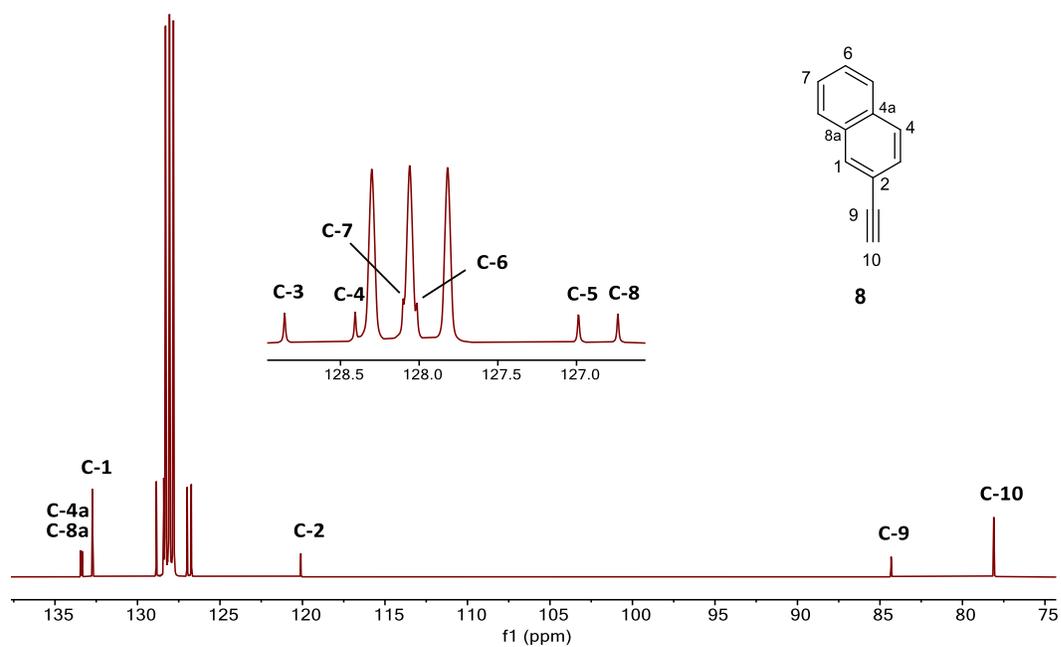
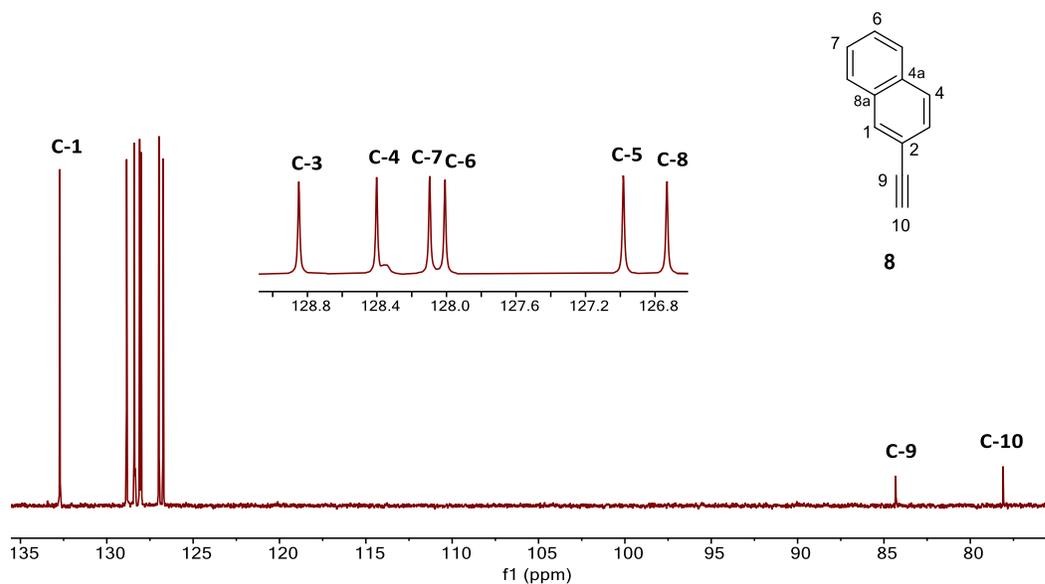


Figura H24. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 2-etnilnaftaleno (**8**) adquirido a 400 MHz en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.



**Figura H25.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del 2-etinilnaftaleno (**8**) adquirido a 101 MHz en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.



**Figura H26.** DEPT-135 del 2-etinilnaftaleno (**8**) adquirido a 101 MHz en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.

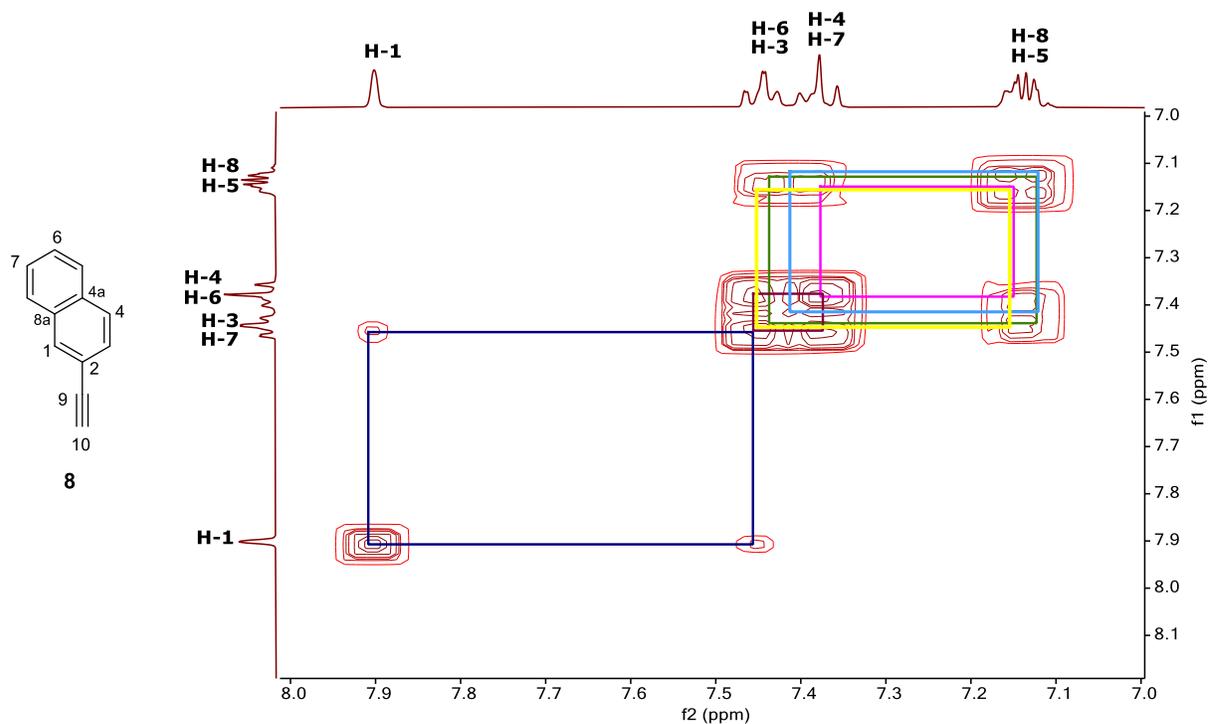


Figura H27. Espectro COSY del 2-etinilnaftaleno (**8**) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25 °C.

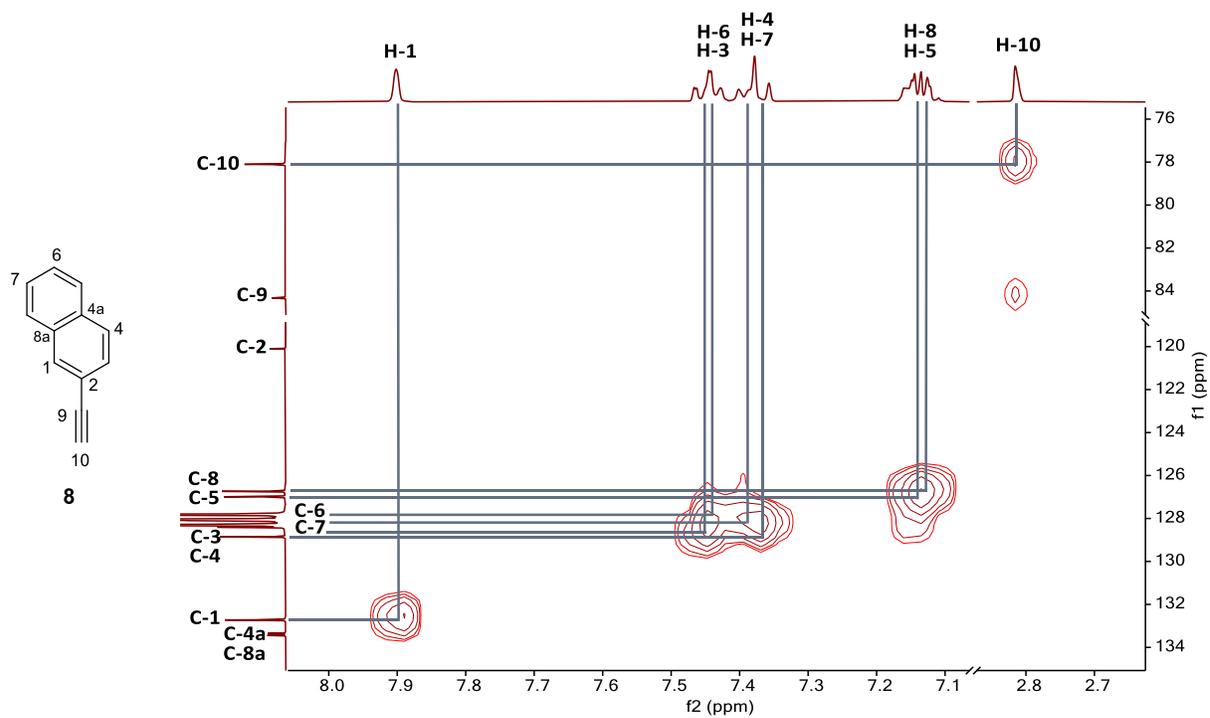


Figura H28. Espectro HSQC del 2-etinilnaftaleno (**8**) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25 °C.

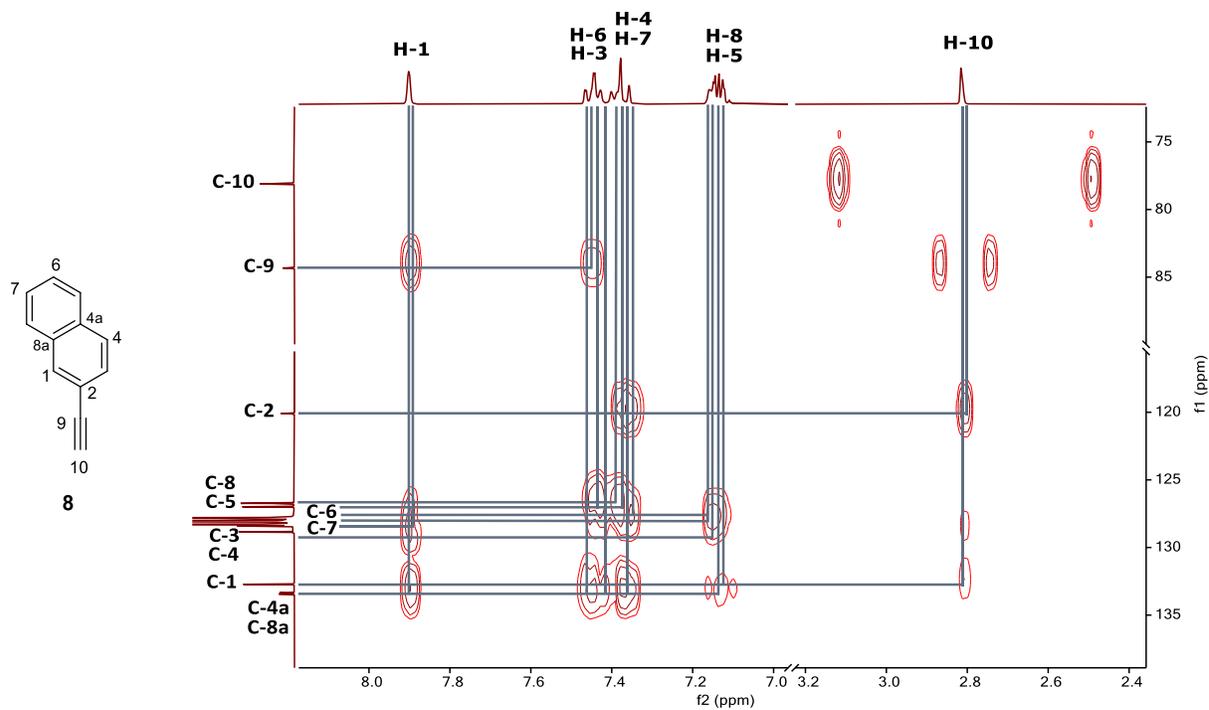


Figura H29. Espectro HMBC del 2-etinilnaftaleno (**8**) en  $C_6D_6$  a 25 °C.

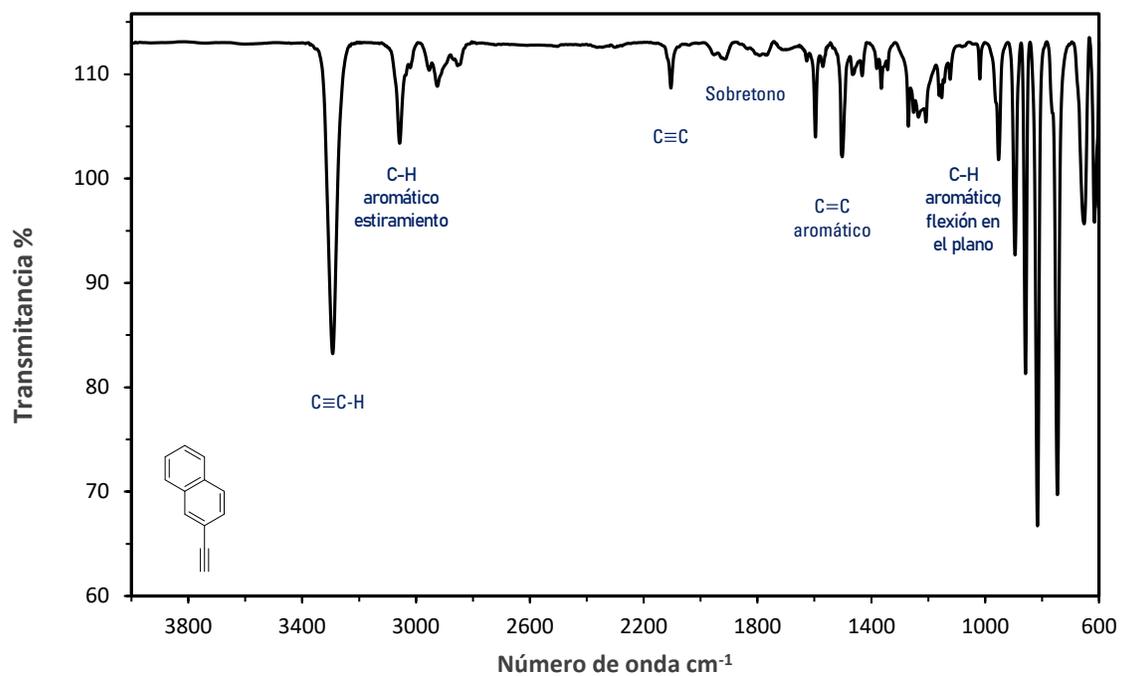
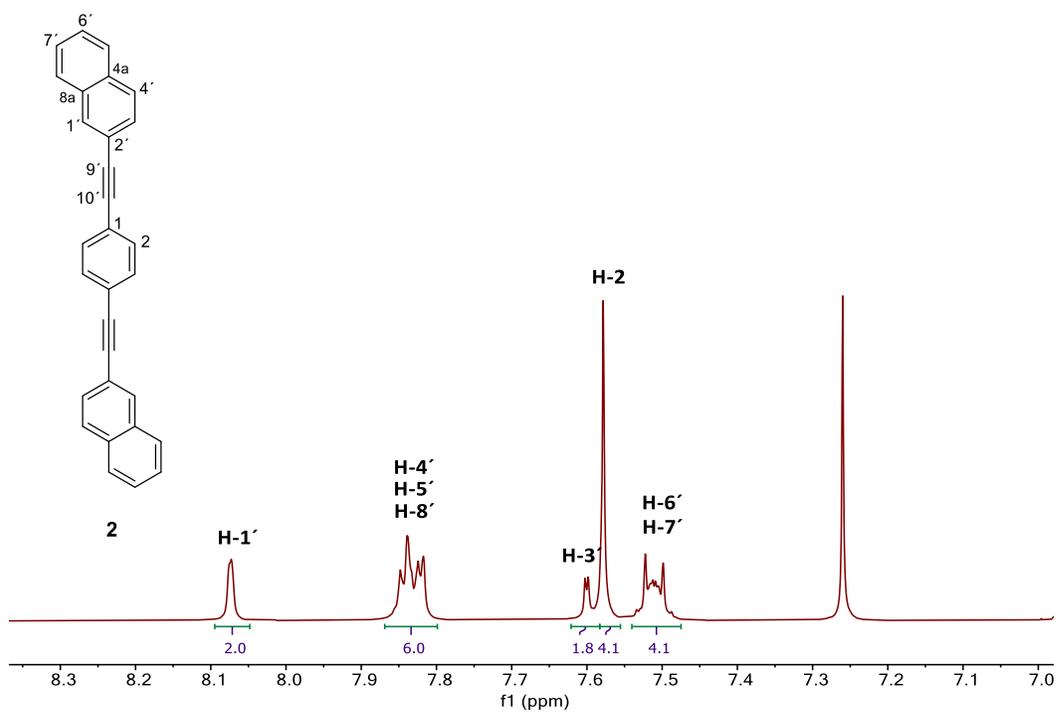
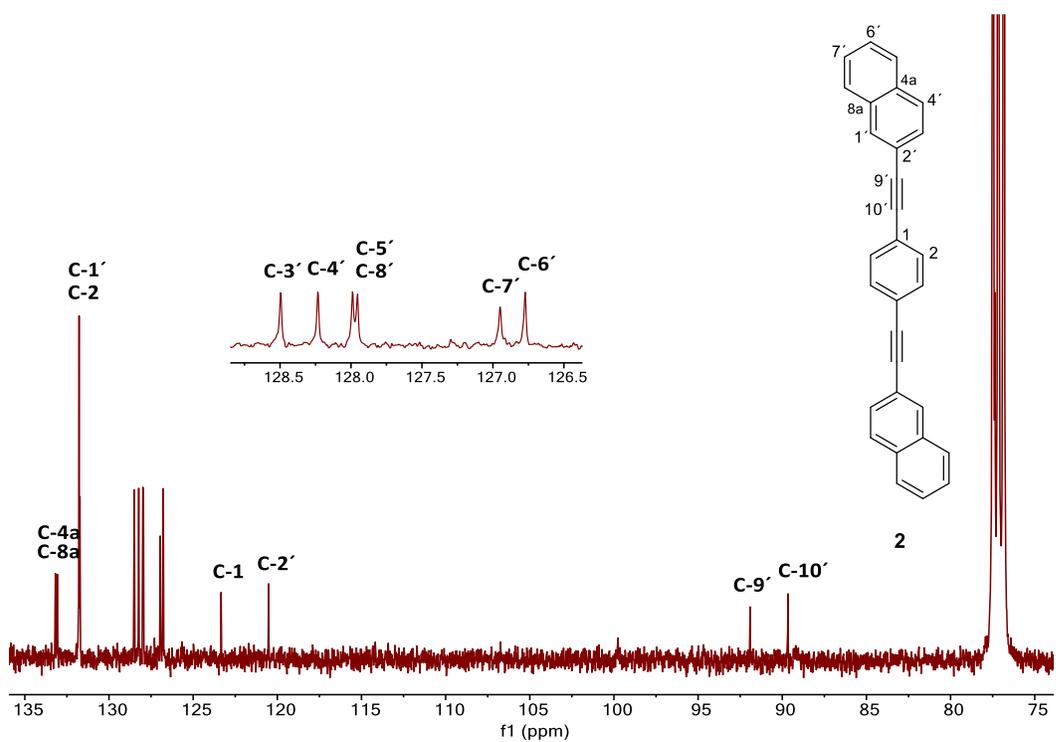


Figura H30. Espectro de infrarrojo del 2-etinilnaftaleno (**8**) en película.



**Figura H31.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) adquirido a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura H32.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

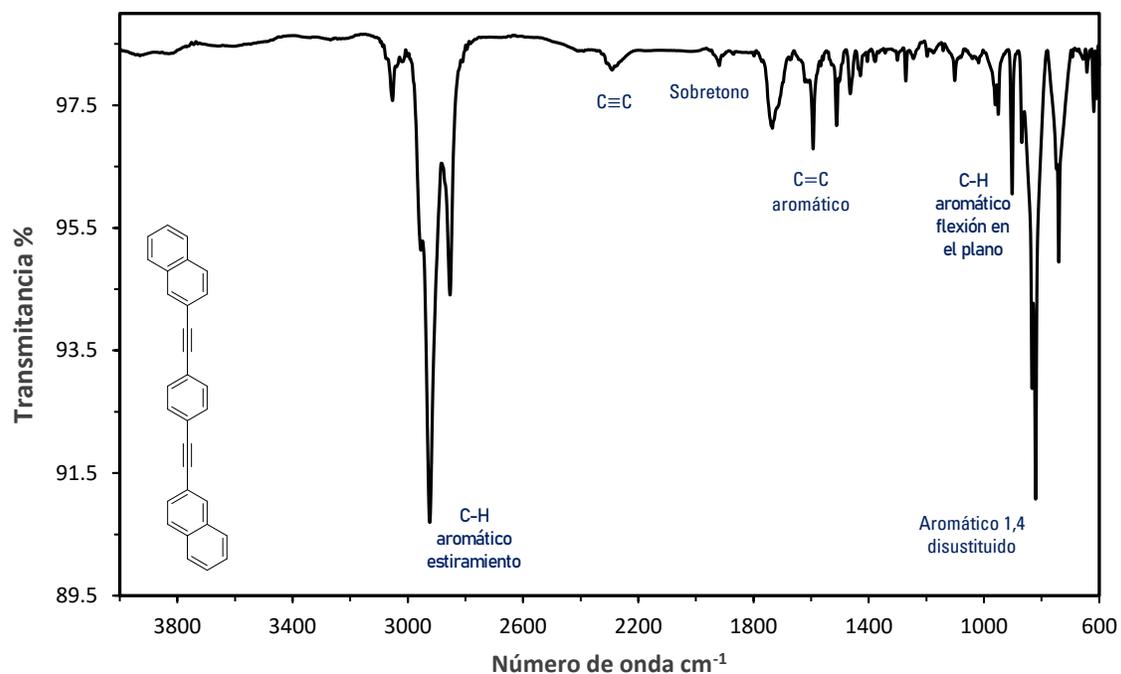


Figura H33. Espectro de infrarrojo del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (2) en película.

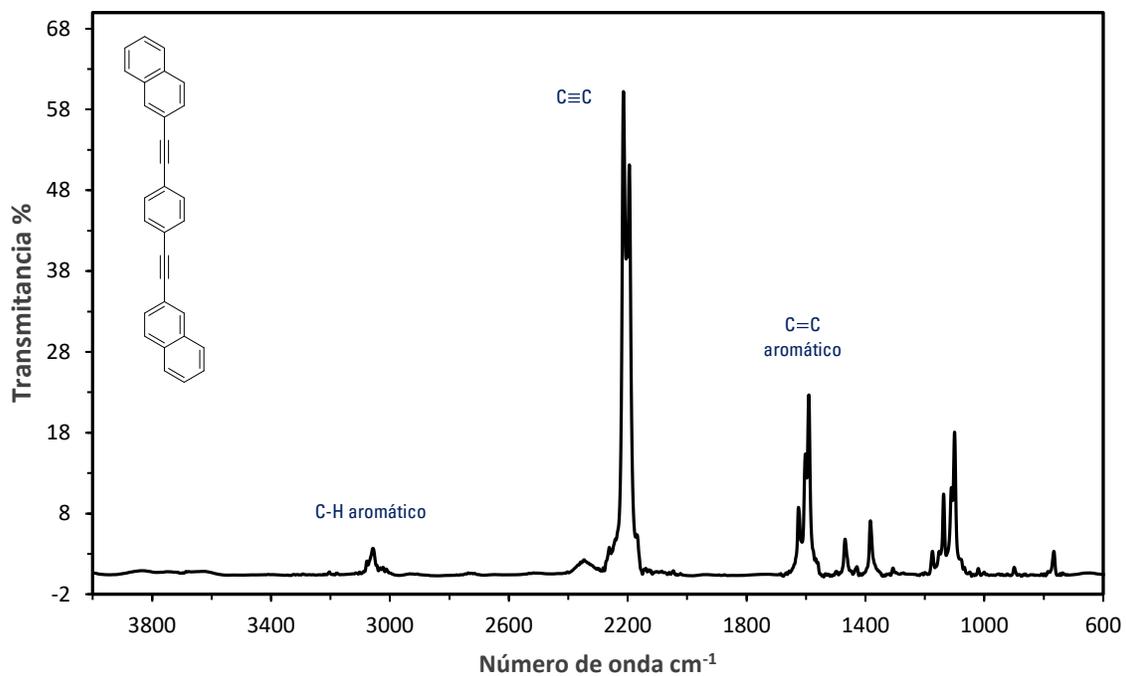
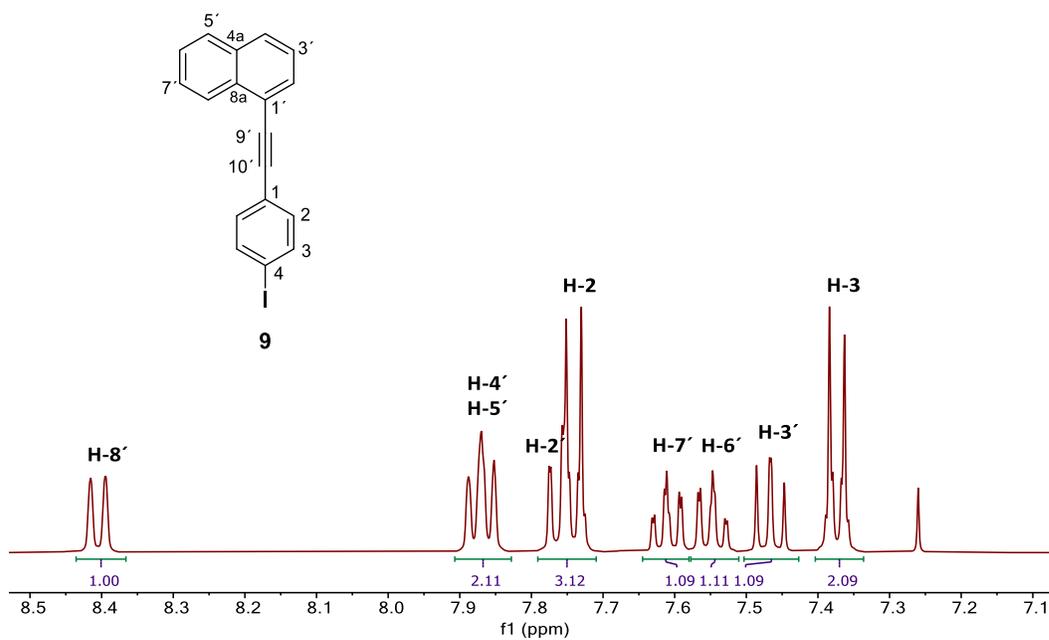
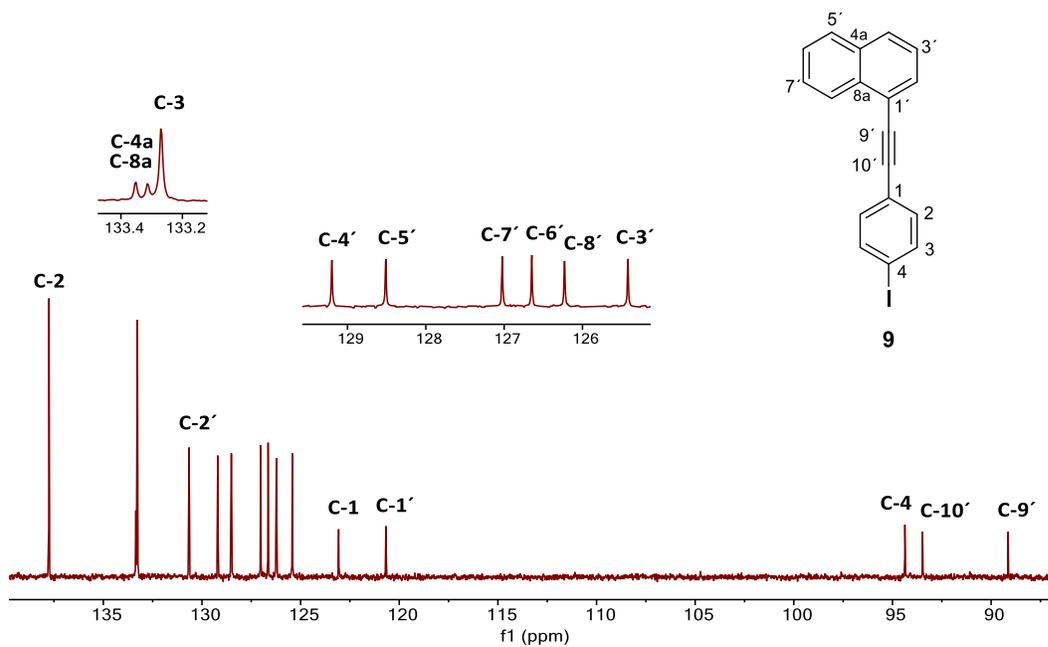


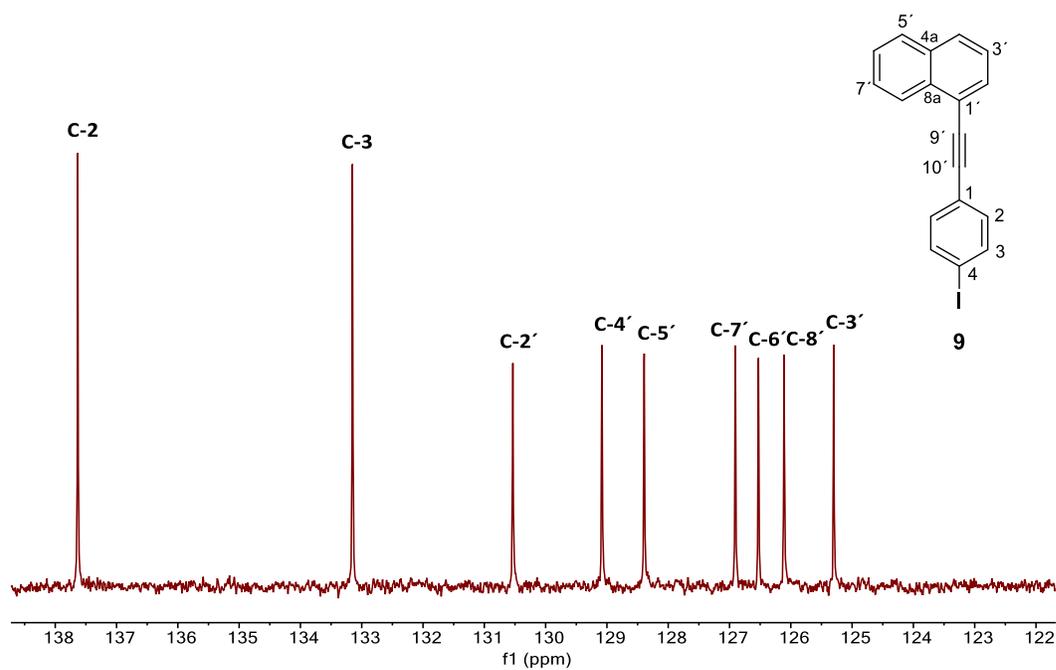
Figura H34. Espectro Raman del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (2).



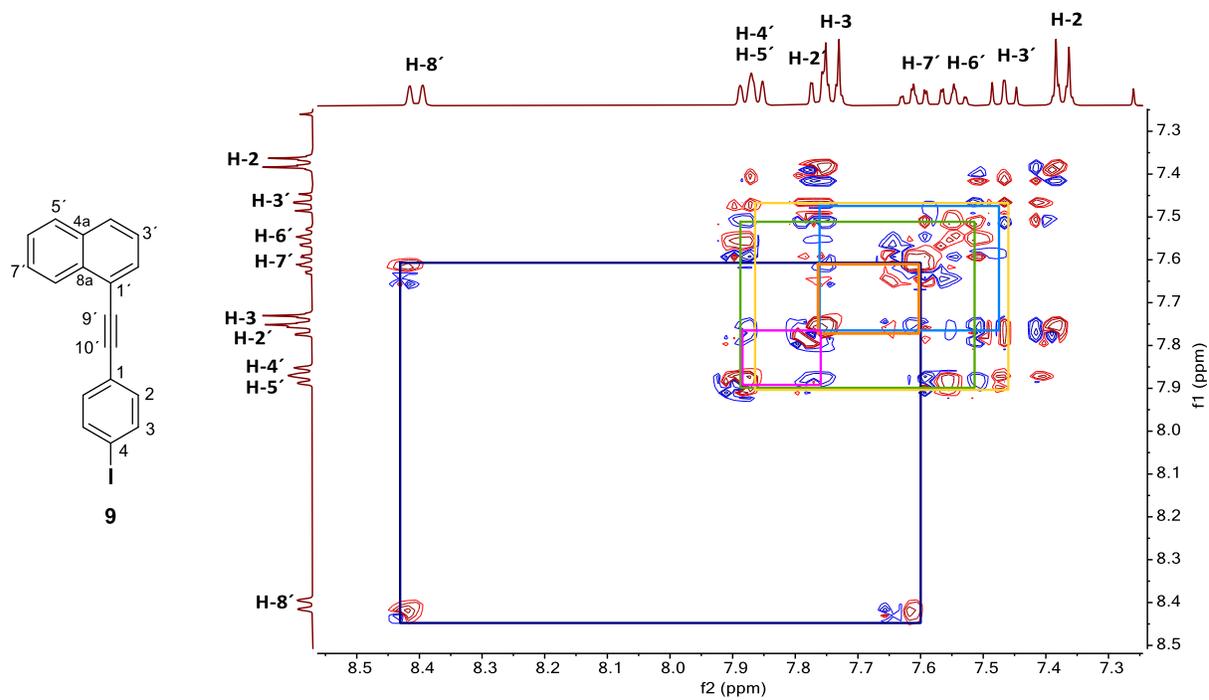
**Figura H35.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**9**) adquirido a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura H36.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**9**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura H37.** DEPT-135 del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**9**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura H38.** Espectro COSY del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**9**) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

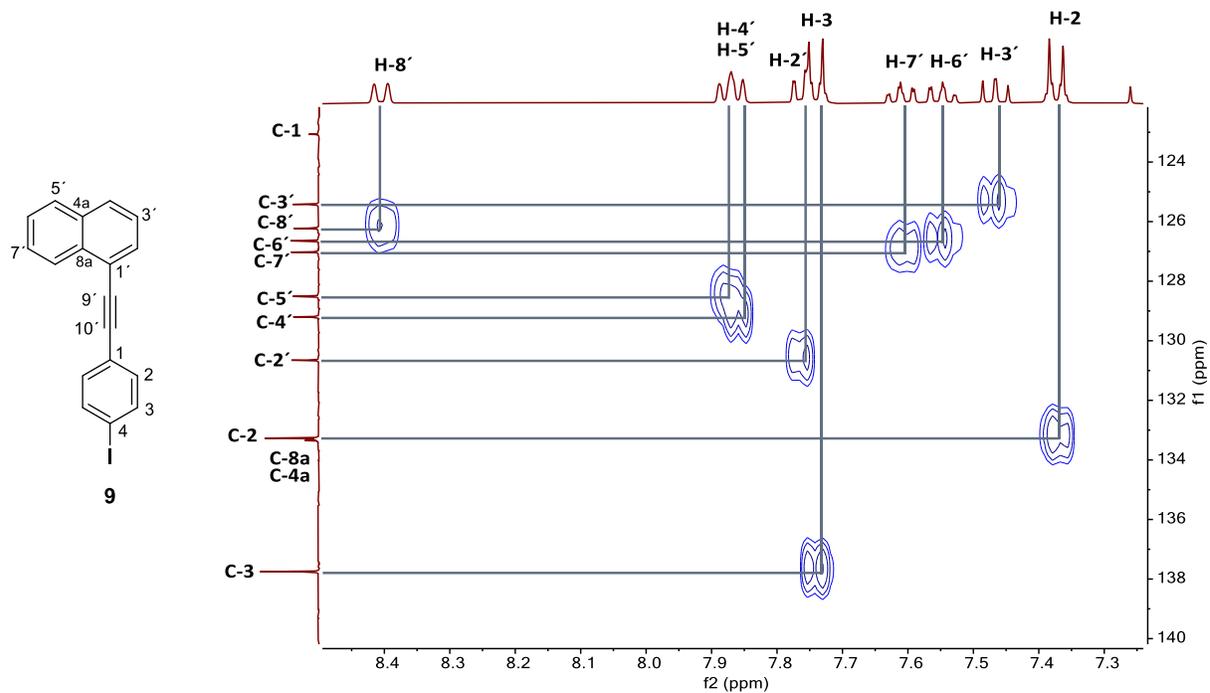


Figura H39. Espectro HSQC del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**9**) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

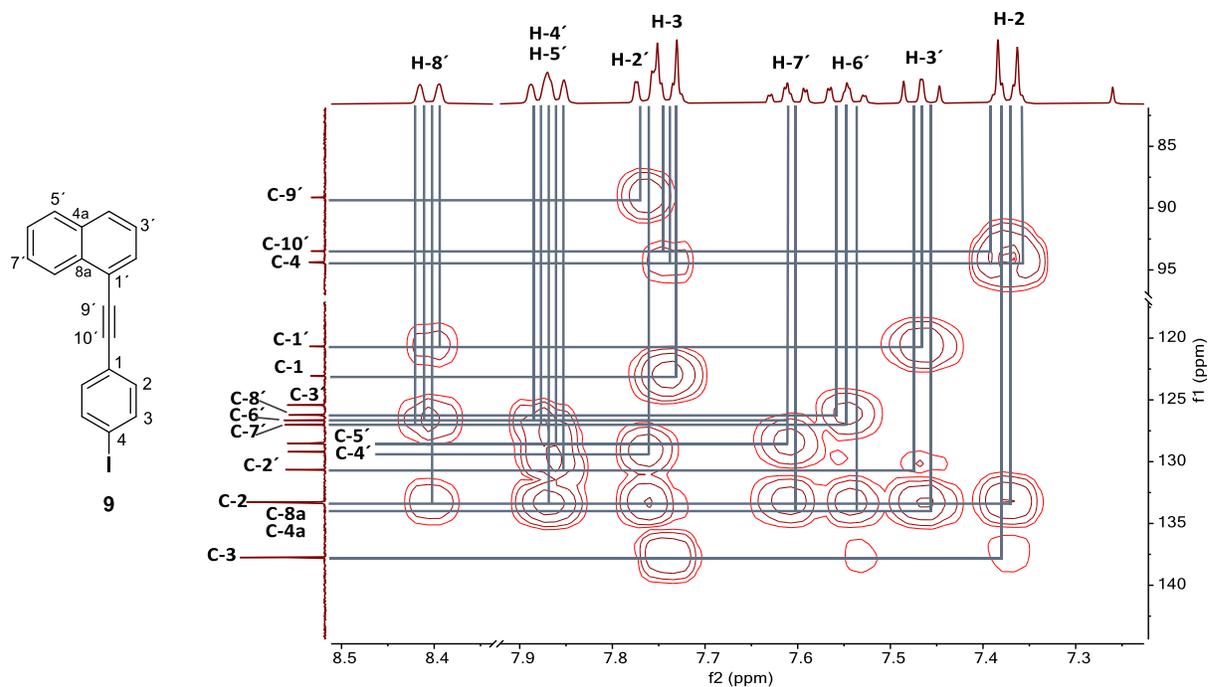
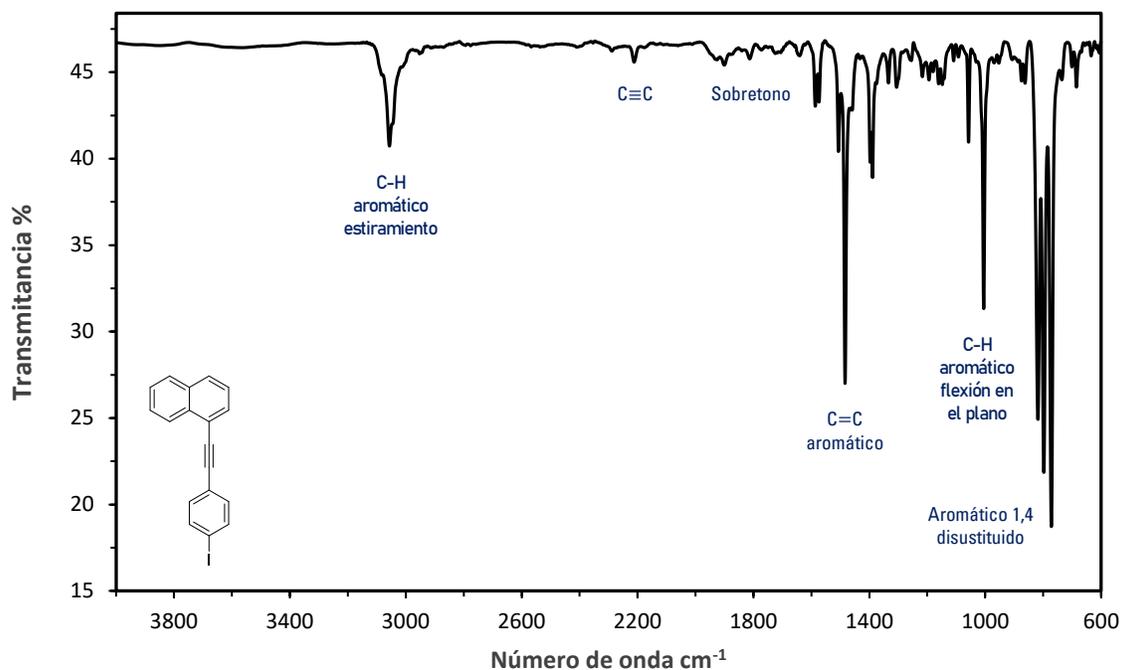
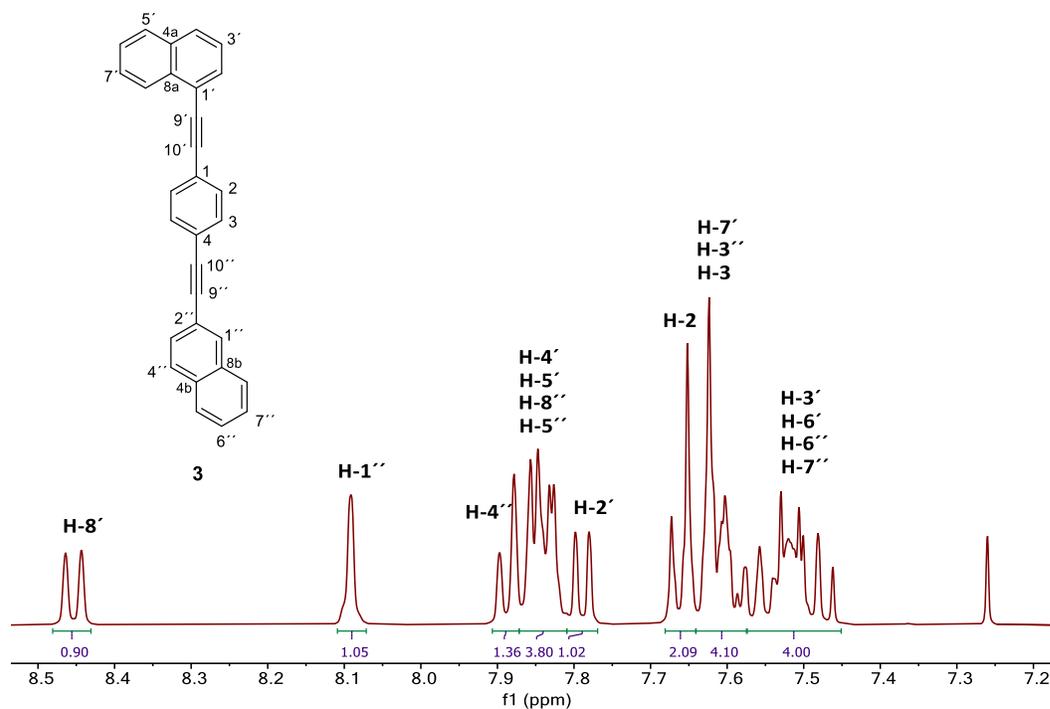


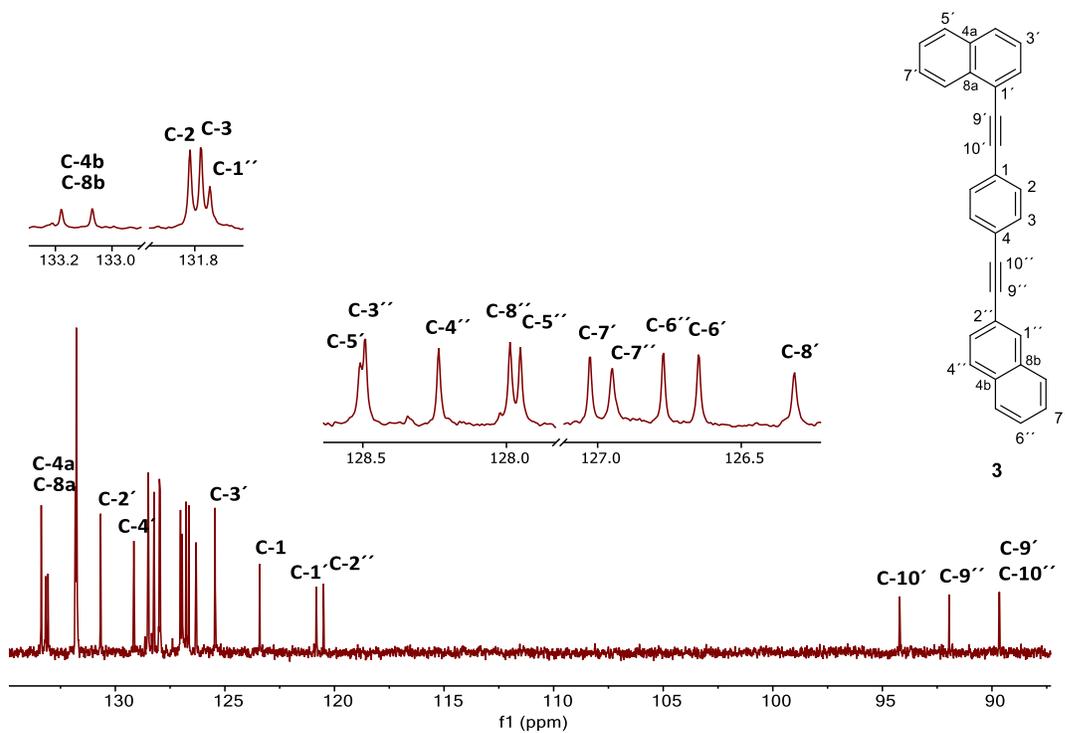
Figura H40. Espectro HMBC del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**9**) en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



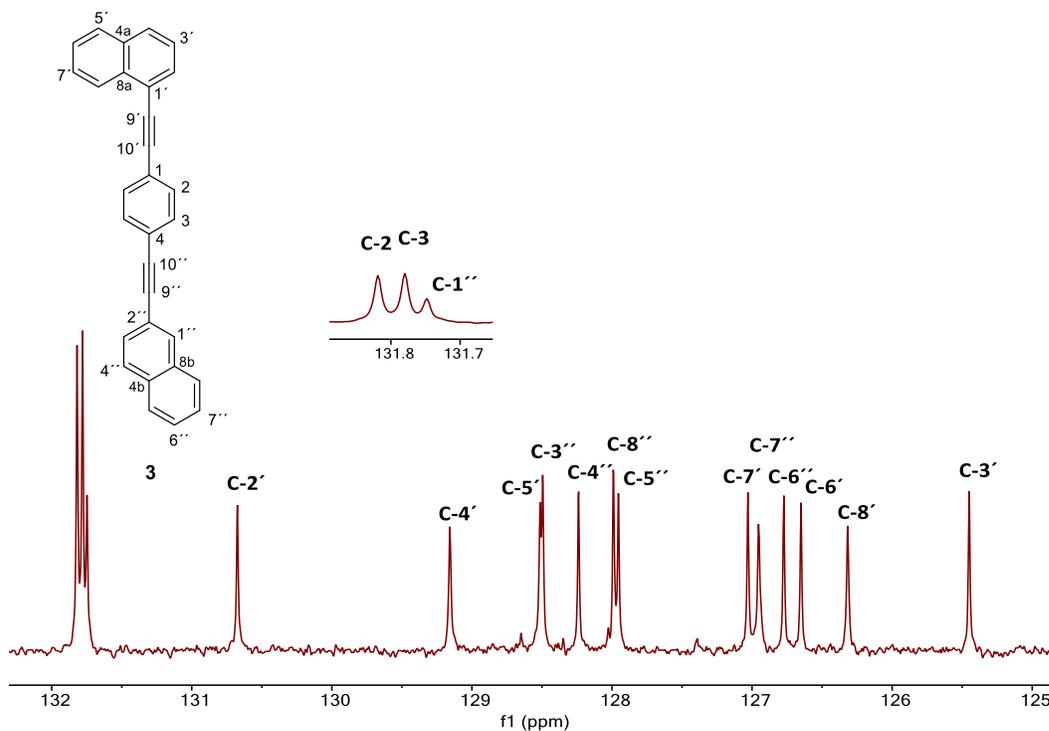
**Figura H41.** Espectro de infrarrojo del 1-[(4-yodofenil)etnil]naftaleno (**9**) en película.



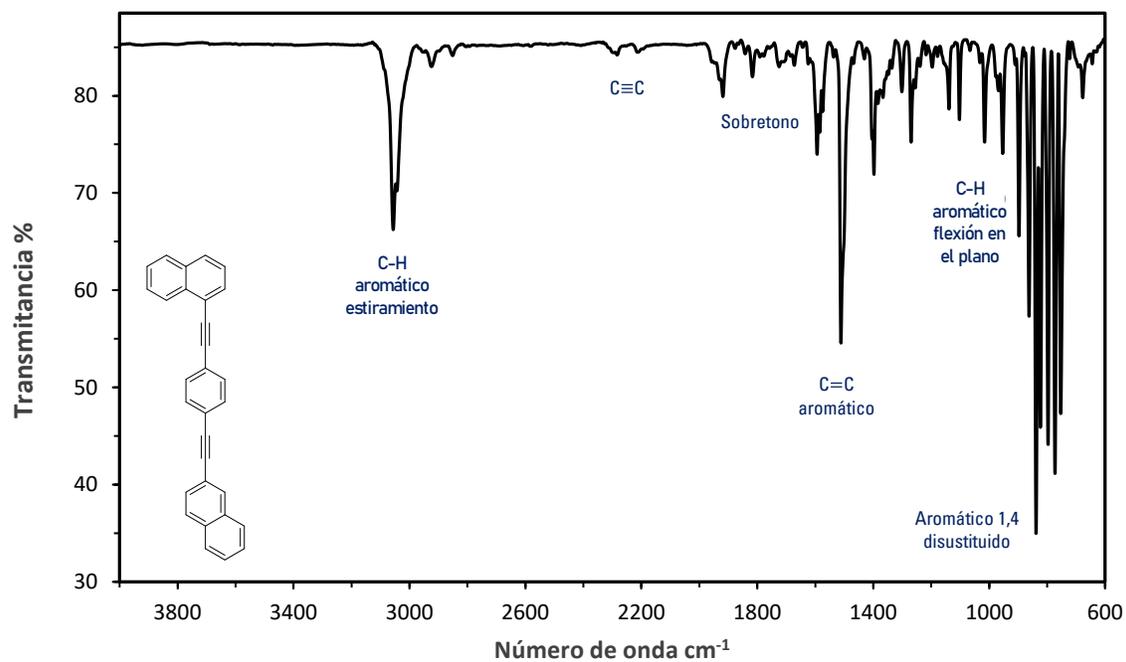
**Figura H42.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del rotor molecular 1-[[4-naftalen-2-iletinil]fenil]etnil]naftaleno (**3**) adquirido a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



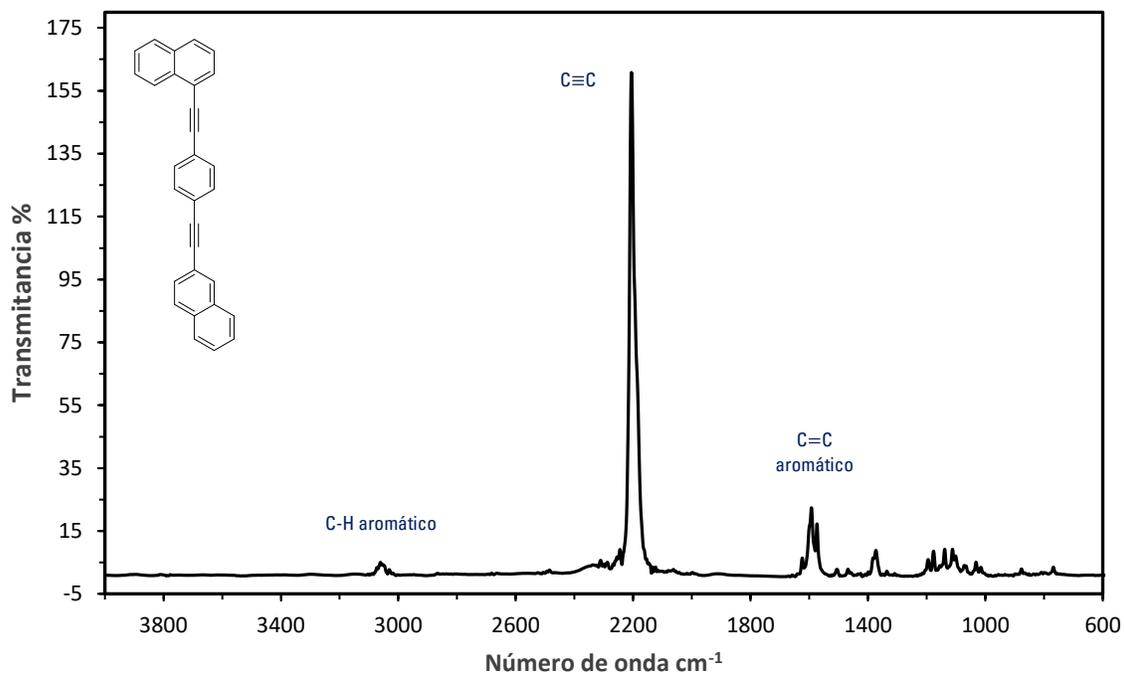
**Figura H43.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del rotor molecular 1-[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil]naftaleno (**3**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura H44.** DEPT-135 del rotor molecular 1-[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil]naftaleno (**3**) adquirido a 101 MHz en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



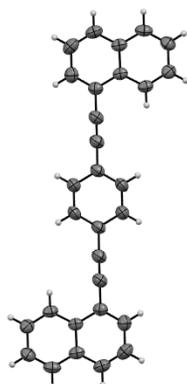
**Figura H45.** Espectro de infrarrojo del rotor molecular 1-[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil}naftaleno (**3**) en película.



**Figura H46.** Espectro Raman del rotor molecular 1-[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil}naftaleno (**3**).

## Apéndice 2. Difracción de rayos X de monocristal

Datos cristalográficos del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**I**)



Formula química	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub>
Peso molecular (gr/mol)	378.44
Temperatura (K)	292.0
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a (Å)	9.8480(5)
b (Å)	8.3881(4)
c (Å)	12.5511(5)
β (Å)	101.653(4)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1015.42(8)
Z	2
Densidad calculada (g/cm <sup>3</sup> )	1.238
Coefficiente de absorción (μ/mm <sup>-1</sup> )	0.070
F (000)	396.0
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.35 × 0.3 × 0.25
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo 2θ (°)	6.44 a 59.2
Intervalo de índice	-13 ≤ h ≤ 13, -11 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 17
Reflexiones conectadas	28349
Reflexiones independientes	2751 [R <sub>int</sub> = 0.0374, R <sub>sigma</sub> = 0.0234]
Datos/restricciones/parámetros	2751/0/136
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	1.060
Índices finales de R [I ≥ 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0528, wR <sub>2</sub> = 0.1387
Índices finales de R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0912, wR <sub>2</sub> = 0.1565
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica (e Å <sup>-3</sup> )	0.18/-0.15

**Tabla II.** Datos cristalográficos y refinamiento estructural del rotor molecular **1**.

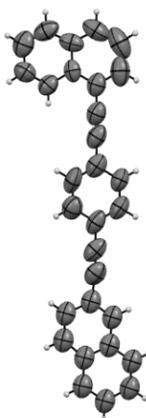
Datos cristalográficos del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**)



Formula química	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub>
Peso molecular (gr/mol)	378.44
Temperatura (K)	293.0
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	22.683(5)
<i>b</i> (Å)	5.8485(12)
<i>c</i> (Å)	7.5857(17)
$\beta$ (Å)	90.55(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1006.3(4)
<i>Z</i>	2
Densidad calculada (g/cm <sup>3</sup> )	1.249
Coefficiente de absorción ( $\mu$ /mm <sup>-1</sup> )	0.071
<i>F</i> (000)	396.0
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.2 × 0.04 × 0.02
Radiación	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Intervalo 2 $\Theta$ (°)	7.186 a 59.326
Intervalo de índice	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 30, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Reflexiones conectadas	25296
Reflexiones independientes	2702 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.3672, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.2980]
Datos/restricciones/parámetros	2702/0/173
Bondad de ajuste en <i>F</i> <sup>2</sup>	0.920
Índices finales de <i>R</i> [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0899, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1210
Índices finales de <i>R</i> [todos los datos]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.3486, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1812
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica (e Å <sup>-3</sup> )	0.15/-0.16

**Tabla I2.** Datos cristalográficos y refinamiento estructural del rotor molecular **2**.

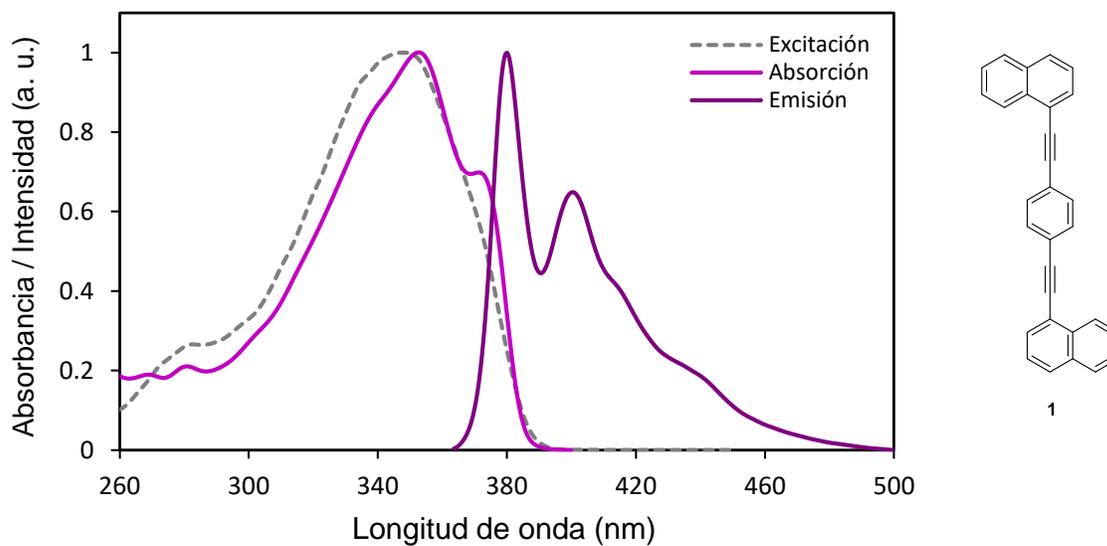
Datos cristalográficos del rotor molecular 1-[[[4-naftalen-2-iletinil]fenil]etinil]naftaleno (3)



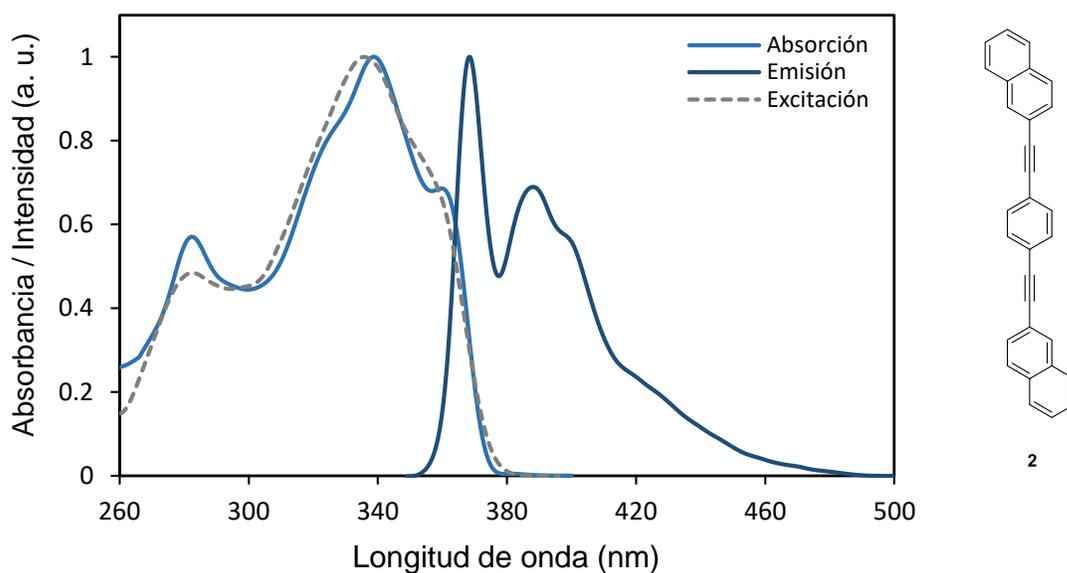
Formula química	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub>
Peso molecular (gr/mol)	378.44
Temperatura (K)	298.15
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	36.225(10)
b (Å)	6.956(2)
c (Å)	8.4443(14)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2127.9(10)
Z	4
Densidad calculada (g/cm <sup>3</sup> )	1.181
Coefficiente de absorción (μ/mm <sup>-1</sup> )	0.067
F (000)	792.0
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.342 × 0.124 × 0.023
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo 2θ (°)	5.856 to 52.74
Intervalo de índice	-45 ≤ h ≤ 45, -8 ≤ k ≤ 8, -10 ≤ l ≤ 10
Reflexiones conectadas	34195
Reflexiones independientes	4351 [R <sub>int</sub> = 0.4867, R <sub>sigma</sub> = 0.2677]
Datos/restricciones/parámetros	4351/465/362
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	0.950
Índices finales de R [I ≥ 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0925, wR <sub>2</sub> = 0.1151
Índices finales de R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.3924, wR <sub>2</sub> = 0.1878
Máxima y mínima diferencia de densidad electrónica (e Å <sup>-3</sup> )	0.10/-0.09
Parámetro de Flack	4.3(10)

**Tabla I3.** Datos cristalográficos y refinamiento estructural del rotor molecular **3**.

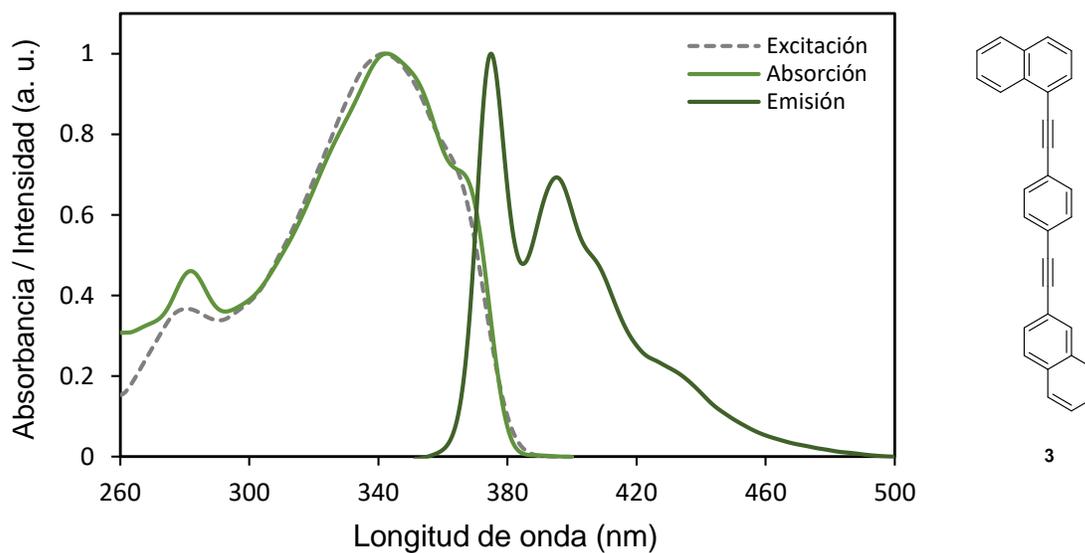
## Apéndice 3. Experimentos de Uv-Vis y fluorescencia



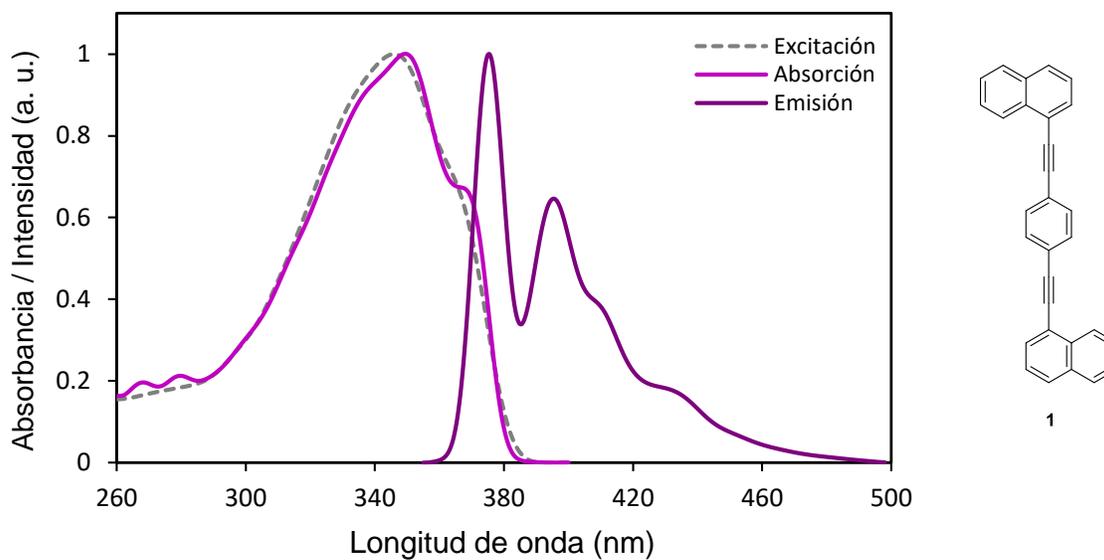
**Figura J1.** Espectro de absorción, excitación y emisión normalizado del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) en THF.



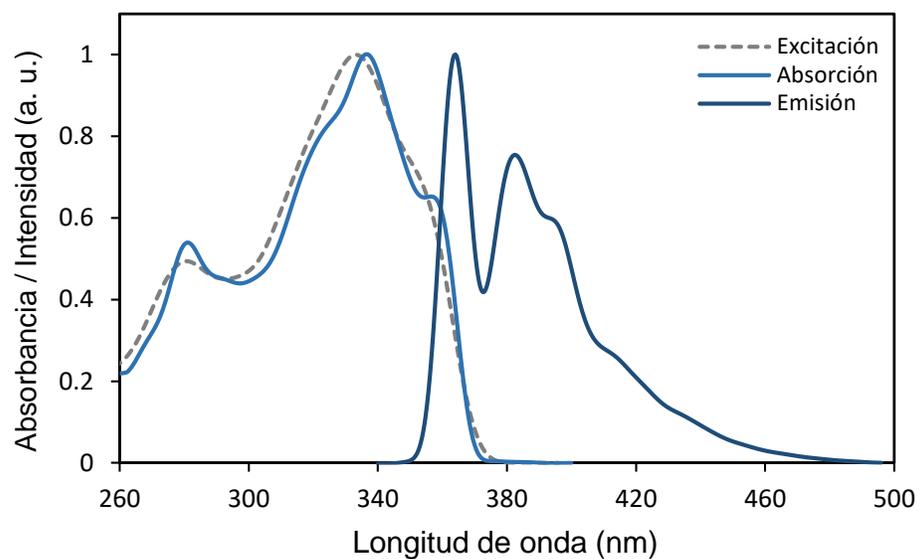
**Figura J2.** Espectro de absorción, excitación y emisión normalizado del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) en THF.



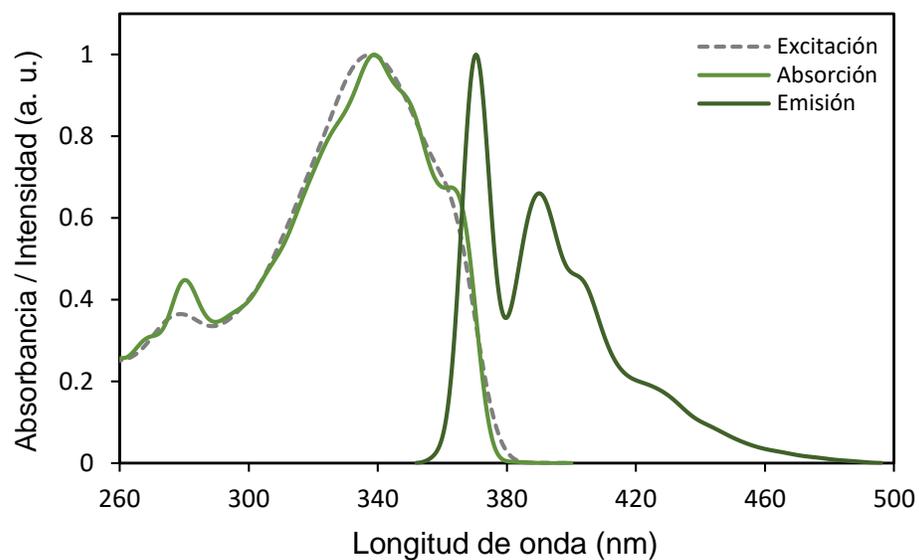
**Figura J3.** Espectro de absorción, excitación y emisión normalizado del rotor molecular 1-[[4-(2-naftalen-2-iletinil)fenil]etnil]etnil]naftaleno (**3**) en THF.



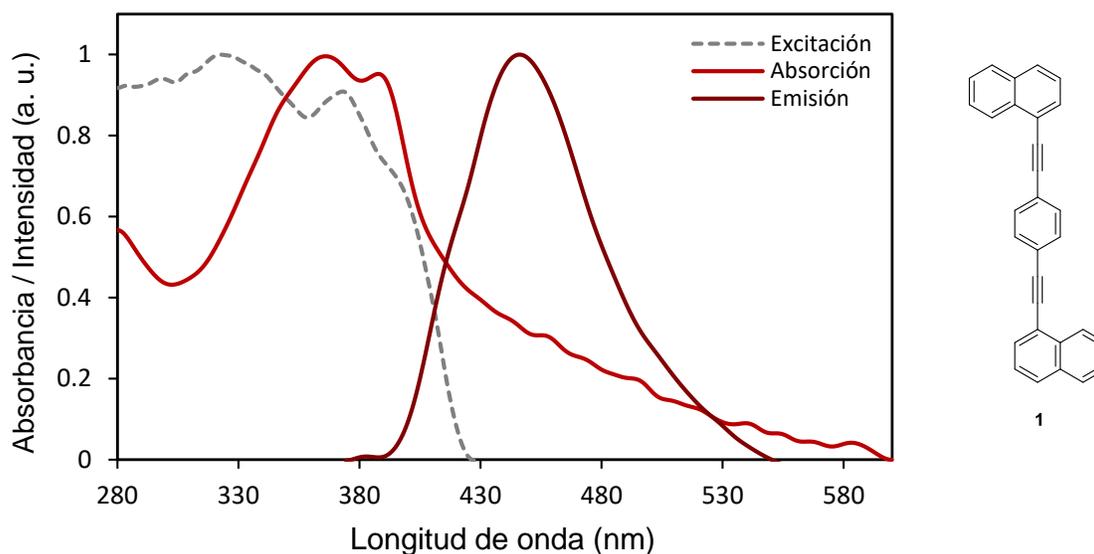
**Figura J4.** Espectro de excitación y emisión normalizado del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) en *n*-hexano.



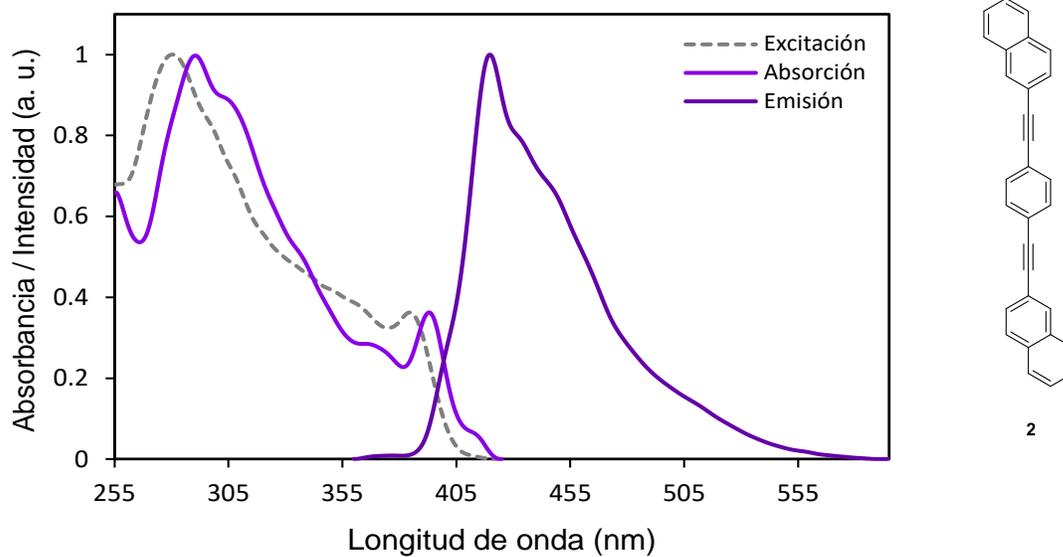
**Figura J5.** Espectro de excitación y emisión normalizado del rotor molecular 1,4-bis(2-naftalen-1-iletinil)benceno (**2**) en *n*-hexano.



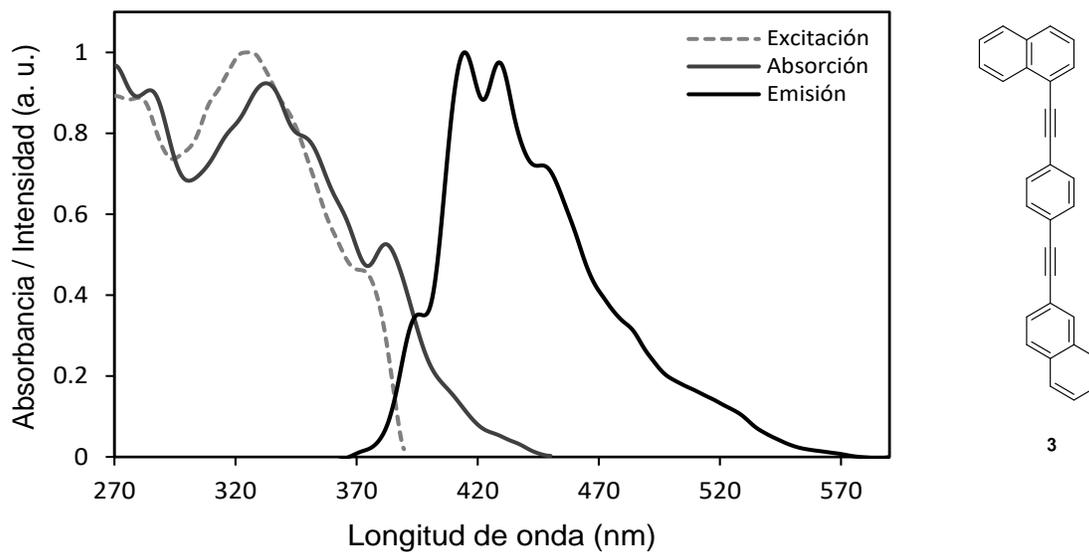
**Figura J6.** Espectro de excitación y emisión normalizado del rotor molecular 1-[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etinil}naftaleno (**3**) en *n*-hexano.



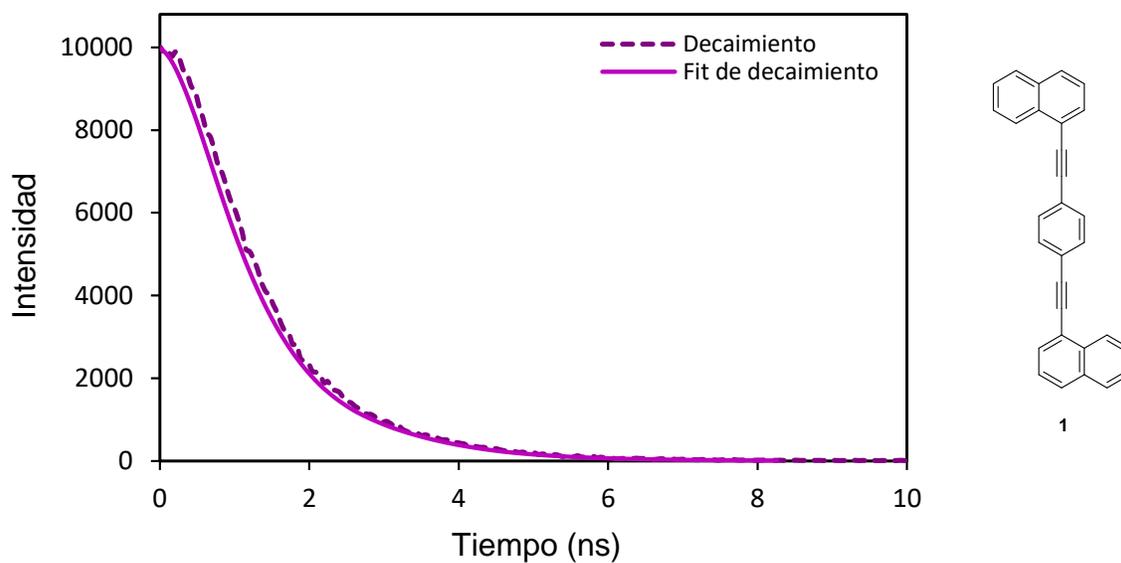
**Figura J7.** Espectro de absorción, excitación y emisión normalizados del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) en película.



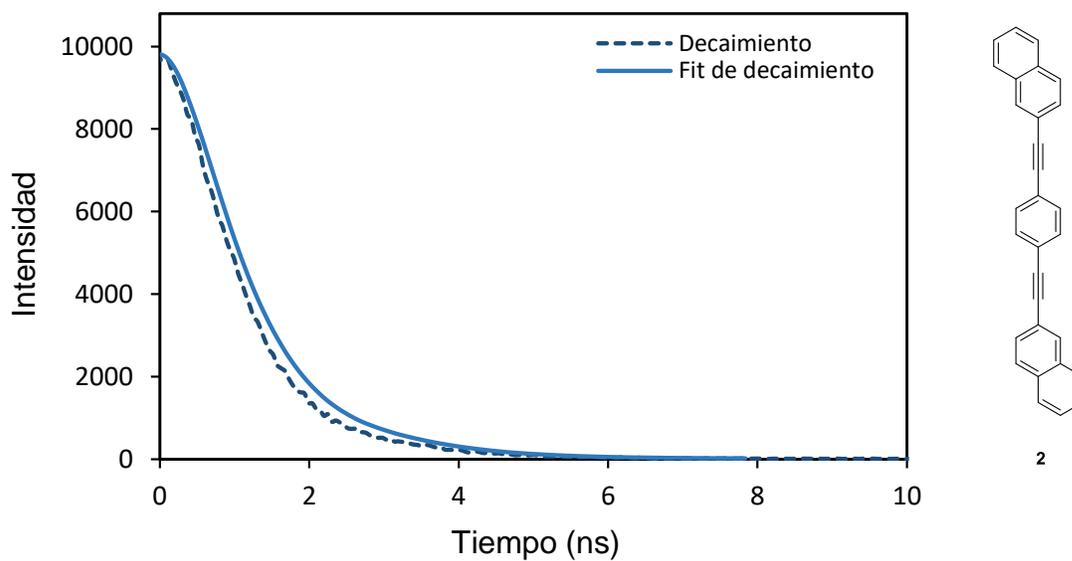
**Figura J8.** Espectro de absorción, emisión y excitación normalizados del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) en película.



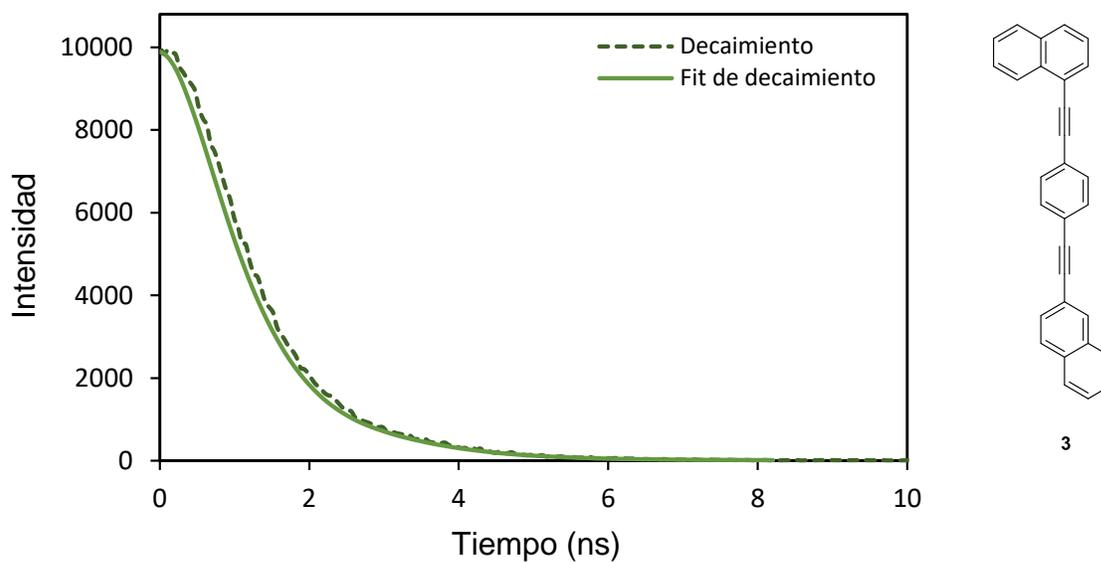
**Figura J9.** Espectro de absorción, emisión y excitación normalizados del rotor molecular 1-[(4-naftalen-2-iletinil)fenil]etnil}naftaleno (**3**) en película.



**Figura J10.** Curva de decaimiento de fluorescencia experimental y ajuste exponencial para el rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**).

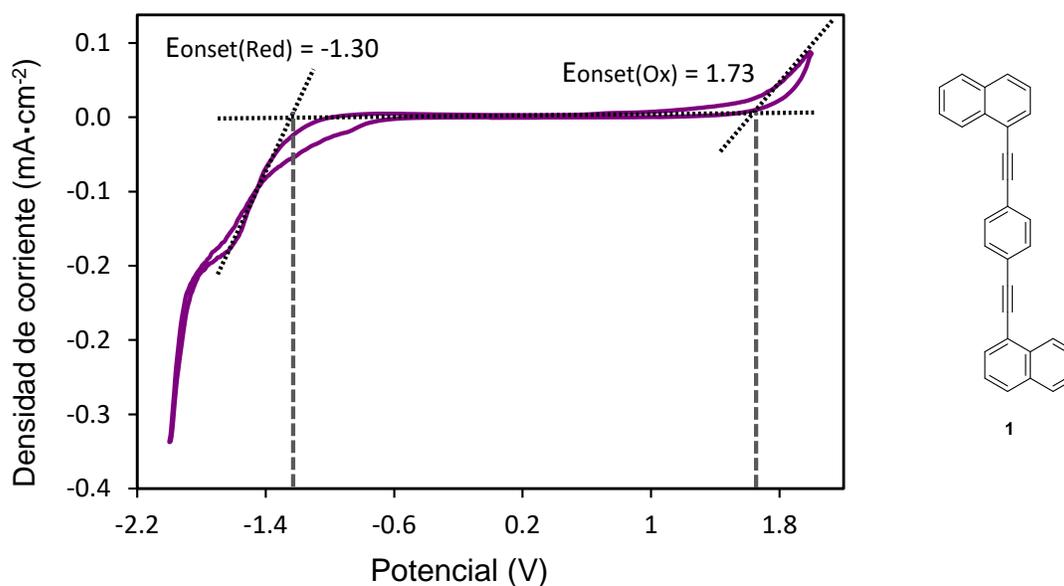


**Figura J11.** Curva de decaimiento de fluorescencia experimental y ajuste exponencial para el rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benzeno (**2**).

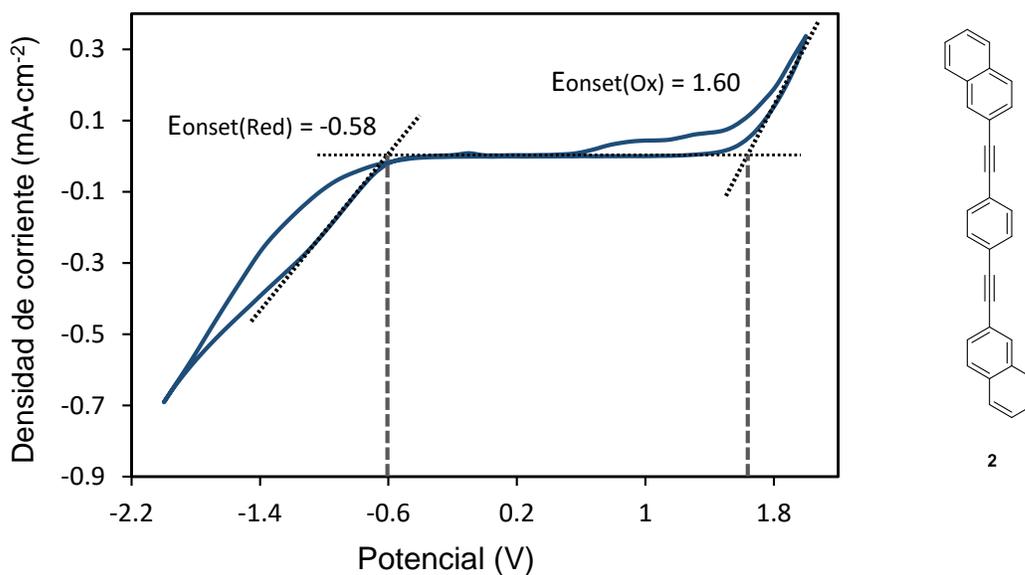


**Figura J12.** Curva de decaimiento de fluorescencia experimental y ajuste exponencial para el rotor molecular 1-[[4-(2-naftalen-2-iletinil)fenil]etininil]naftaleno (**3**).

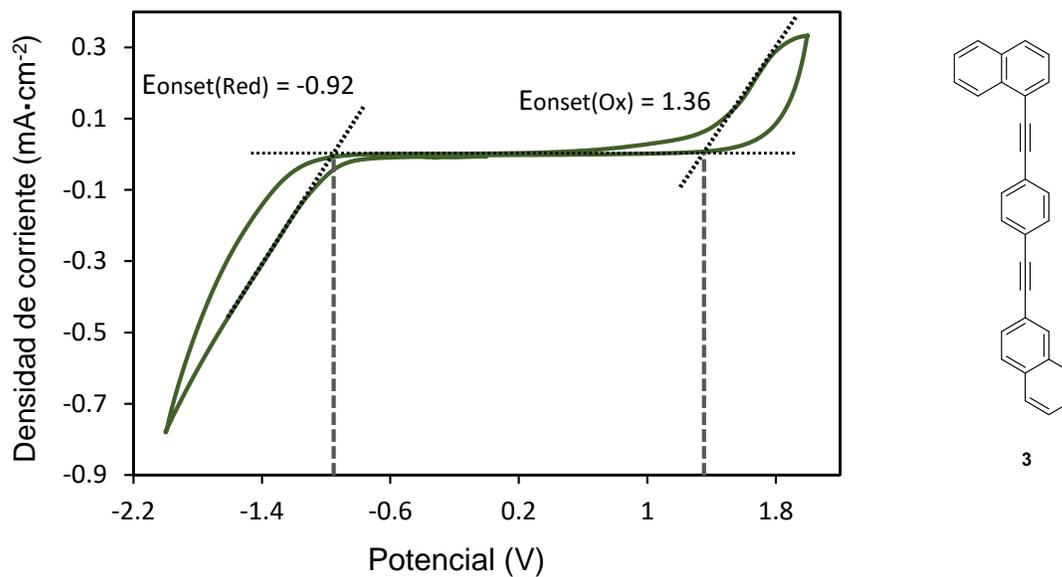
## Apéndice 4. Voltamperometría cíclica



**Figura K1.** Voltamperograma cíclico del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (**1**) usando un sistema ITO/0.01 M de **1** + 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio en diclorometano anhidro a 20 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura K2.** Voltamperograma cíclico del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno (**2**) usando un sistema ITO/0.01 M de **2** + 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio en diclorometano anhidro a 20 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura K3.** Voltamperograma cíclico del rotor molecular 1-[[4-(naftalen-2-iletinil)fenil]etinil]naftaleno (**3**) usando un sistema ITO/0.01 M de **3** + 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio en diclorometano anhidro a 20 mV s<sup>-1</sup>.