

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

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



**SÍNTESIS DEL ROTOR MOLECULAR
1,4-BIS(PIREN-1-ILETINIL)BENCENO**

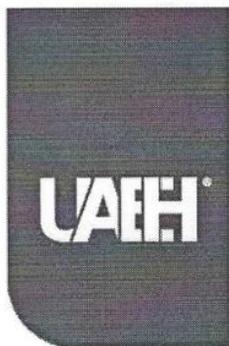
TESIS

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

**PRESENTA:
DANIEL GÓMEZ RANGEL**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. SALVADOR PÉREZ ESTRADA**

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2024.



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 13 de junio de 2024

Número de control: ICBI-D/789/2024
Asunto: Autorización de impresión.

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

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Egresado de la Licenciatura en Química **Daniel Gómez Rangel**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. José Roberto Villagómez Ibarra

Secretario: Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia

Vocal: Dr. Salvador Pérez Estrada

Suplente: Dra. Susana Rojas Lima

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

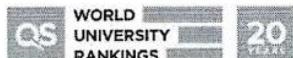
Atentamente,
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAS/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
acevedo@uaeh.edu.mx



MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO, 2024

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 beca otorgada a través de este mismo proyecto.

Agradecimientos.

Le agradezco a mis padres por el apoyo incondicional, por haberme dejado elegir mi camino, pero haberme aconsejado buscando siempre mi bienestar, por haber persistido en formar a un buen ser humano. A mi hermano por ser un ejemplo de tenacidad, constancia y de trabajo duro, por inspirarme a ser el mejor ejemplo que el pudiera seguir.

Le agradezco a mi esposa por haberme impulsado a expandir mis horizontes, por haberme aconsejado, animado y apoyado en todo momento. Por exigirme ser constante y conseguir mejores resultados. Por impulsarme a tomar decisiones y actuar cuando dudaba de mis habilidades. Por acompañarme a lo largo de nuestra formación en el área de la química, pero además por complementarme.

A mi familia Gómez, Rangel y Ponce por ser siempre una fuente de apoyo e impulso, pero también por exigirme el conseguir más para mi bienestar. Le agradezco a mi tío Liborio QEPD, por ser un ejemplo de excelencia académica y laboral, porque siempre estuvo al pendiente de mi progreso y estaba seguro desde el primer día que terminaría la universidad. Le agradezco a mi tía Verónica por ser un ejemplo del ámbito profesional, por siempre estar al pendiente y haberme apoyado cuando lo necesité. Agradezco a Alondra por animarme a conseguir más en mi formación académica y laboral, por siempre mostrar una actitud divertida y alegre, aunque muchas de las charlas sean académicas o de química.

Le agradezco a mis amigos Dilan, Pablo y Leonardo por tantos días de alegrías, de chistes pesados, de experiencias, de diversión, pero también de trabajo duro y exigencia. Por haberme acompañado durante días de estrés y estudio. Agradezco a mis amigas Ana, Daniela y Anel por siempre estar con nosotros riendo y poniendo orden, por acompañarnos en todos los días de estudio y complementar con conocimiento cada uno de nuestros trabajos.

Agradezco a mis sinodales; Dr. Martín, Dr. Villagómez y Dra. Susana por tomarse el tiempo de revisar esta tesis, por compartir su conocimiento en favor de enriquecer la misma. Agradezco a la Dra. Rosa por brindarme asesoría y tiempo en su laboratorio. A los futuros Doctores en química Isaí y Alexis por el asesoramiento, por apoyarme siempre que lo necesité y por siempre mostrar una actitud positiva y cooperativa. A Wendy, Alejandro y Verónica, aunque breve siempre se mostraron cooperativos y abiertos a apoyarme. Y Especialmente al Dr. Heraclio, quien muchas veces supervisó mi estancia en el laboratorio y complemento mis conocimientos.

Agradezco enormemente a mi asesor Dr. Salvador Pérez Estrada por siempre apoyarme, por haberme proporcionado las herramientas para la conclusión de esta tesis. Por la continua atención y por el conocimiento que logró transmitirme.

“Los desafíos son los que hacen la vida interesante y superarlos es lo que hace que la vida tenga sentido”

- Joshua J. Marine

“El éxito no es la clave de la felicidad. La felicidad es la clave del éxito. Si amas lo que estás haciendo, tú tendrás éxito”

- Albert Schweitzer

“La ciencia es la progresiva aproximación del hombre al mundo real”

- Max Planck

Lista de abreviaciones, símbolos y acrónimos

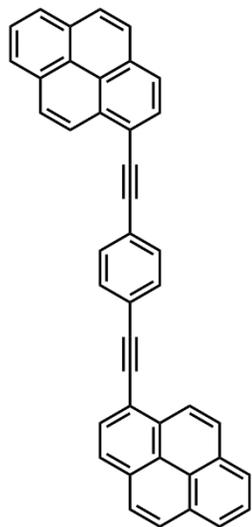
°C	Grados Celsius
Å	Angstrom
Ac ₂ O	Anhídrido acético
AcOH	Ácido acético
API's	Principios activos farmacéuticos (del inglés active pharmaceutical ingredients).
CA	2,3,5,6-tetrachlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione
cm ⁻¹	Centímetros recíprocos
CT	Transferencia de carga (del inglés charge transfer)
<i>d</i>	Señal doble
DCM	Diclorometano
<i>dd</i>	Señal doble de doble
DEPT-135	Del inglés Distortionless enhancement by polarization transfer
Eq	Equivalentes
F4DIB	1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-diiodobenzene
g	gramos
h	horas
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía
Hz	Hertz
IFB	1,3,5-trifluoro-2,4,6-triiodobenzene
<i>i</i> -Pr	Grupo isopropilo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía
<i>m</i>	Señal múltiple
Me	Grupo metilo
MeOH	Metanol, alcohol metílico
mg	Miligramos
MHz	Megahertz

Lista de abreviaciones, símbolos y acrónimos

min	Minutos
mL	Mililitro
NapBPy	1-(naftalen-1-ilbuta-1,3-diin-1-il)pireno
Nap-yene	1-etinilnaftaleno
nm	Nanómetros
p.f.	Punto de fusión
$\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	Cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II)
Ph	Grupo fenilo
PMDA	Dianhídrido pirometílico
ppm	Partes por millón
Py-yene	1-etinilpirene
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ^{13}C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN ^1H	Resonancia magnética nuclear de protón
t	Señal triple
TCNB	1,2,4,5-tetracianobenceno
TCNE	Tetracianoetileno
TCNQ	7,7,8,8-tetracianoquinodimetano
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Grupo trimetilsililo
TMSA	Trimetilsililacetileno
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visible
ϵ	Coefficiente de absortividad molar
λ	Longitud de onda
λ_{max}	Longitud de onda máxima
μg	Microgramos
φ_{F}	Rendimiento cuántico de la fluorescencia

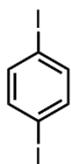
Compuestos sintetizados.

A) Producto - rotor molecular

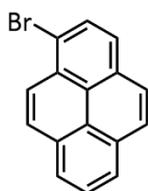


1

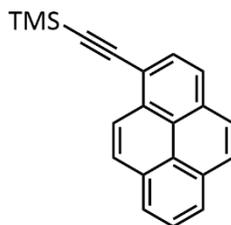
B) Intermediarios de síntesis



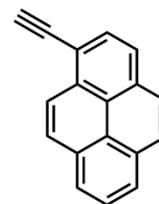
3



6



8



2

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Generalidades.....	5
2.1 Máquinas moleculares	5
2.1.1 Del estado líquido al estado sólido	7
2.2 Máquinas moleculares cristalinas.	8
2.3 Cristales anfidinámicos.....	10
2.3.1 Diseño de cristales anfidinámicos.	11
2.4 Cocristales de transferencia de carga.....	14
2.4.1 Puente de hidrógeno	16
2.4.2 Interacciones π - π	16
2.4.3 Puente de halógeno.....	17
2.4.4 Interacciones de transferencia de carga	18
2.5 Cocristales de transferencia de carga.....	22
3. Antecedentes.....	24
4. Justificación	30
5. Objetivos.....	33
5.1 Objetivo general	33
5.2 Objetivos específicos	33
6. Resultados y discusión.....	34
6.1 Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benceno (1).....	34
6.2 Propiedades ópticas del rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (1)	53
7. Conclusiones.....	65
8. Bibliografía.....	66
9. Sección Experimental	71
9.1 Síntesis de 1,4-diyodobenceno (3)	72
9.2 Síntesis del 1-bromopireno (6).....	73
9.3 Síntesis del 1-trimetilsililetinilpireno (8)	74
9.4 Síntesis de 1-Etinilpireno (2).....	75
9.5 Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (1).....	76
10. Apéndice	77

10.1 Apéndice 1. Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y DEP 135.....	77
10.2 Apéndice 2. Espectros de infrarrojo	84
10.3 Apéndice 3. Espectros de absorción.....	87
10.5 Apéndice 5. Gráfico de Tauc.....	88
10.6 Apéndice 5. Espectros fluorescencia	88
10.7 Apéndice 6. Espectros rendimiento cuántico.....	90

1.Introducción

Hoy en día, es notable la importancia de las máquinas en la vida cotidiana y no resulta complicado encontrar las similitudes de éstas con las estructuras químicas, ya que ambas transforman energía en trabajo. Una máquina es un conjunto de partes que transmiten fuerza, movimiento o energía de un componente a otro¹. Esto también ocurre con las máquinas moleculares que al autoensamblarse reducen los grados de libertad disminuyendo la entropía de sus partes individuales.

Las máquinas moleculares al ser ensamblajes densos de varios componentes funcionan bajo equilibrio térmico y responden de manera colectiva a un estímulo que altera sus propiedades físicas iniciales². Es por ello que la complejidad es un factor importante, pues en las máquinas macroscópicas y moleculares esta característica está dada por el número, tipo, material del que están hechas, la forma, tamaño y la relación de sus componentes³.

Las máquinas moleculares tienen la capacidad de transferir energía de un componente a otro, almacenar carga, realizar trabajos mecánicos³, y otras funciones que se asemejan a las realizadas por las máquinas macroscópicas. A diferencia de las máquinas macroscópicas cuya función está gobernada por fuerzas inerciales y de fricción, las máquinas moleculares no poseen un estado de reposo y no pueden tener funciones basadas en movimiento inercial, pues su funcionamiento está sujeta a la dinámica browniana y la energía térmica disponible, por lo que el movimiento que presentan se da a lo largo de trayectorias bien definidas³.

Por otro lado, las máquinas moleculares colectivas o estructuradas en una red podrían ser más útiles que una única máquina molecular en solución. Por lo tanto, los sólidos cristalinos son un punto de partida ideal para el desarrollo de materiales funcionales, además permite establecer relaciones estructura-dinámica interna, lo que a su vez permite desarrollar otros sistemas más eficientes³.

Al igual que los cristales, las máquinas moleculares poseen estructuras con orden de largo alcance, pues los componentes que las forman se arreglan en una estructura repetitiva

gracias a interacciones no covalentes. Adicionalmente, al igual que los cristales, también poseen propiedades que dependen de la dirección en que se midan, es decir, poseen propiedades anisotrópicas².

Los cristales formados por elementos estáticos y móviles son conocidos como cristales anfidinámicos, donde el prefijo *anfi-* hace referencia al hecho de que existe una dualidad entre la alta movilidad de una porción de la estructura y la inmovilidad de los otros elementos. Éstos también proveen un marco de referencia para la rotación y son responsables del orden de largo alcance propio de una estructura cristalina³, en la figura 1 se representa un cristal anfidinámico por medio de una analogía con bloques de construcción.

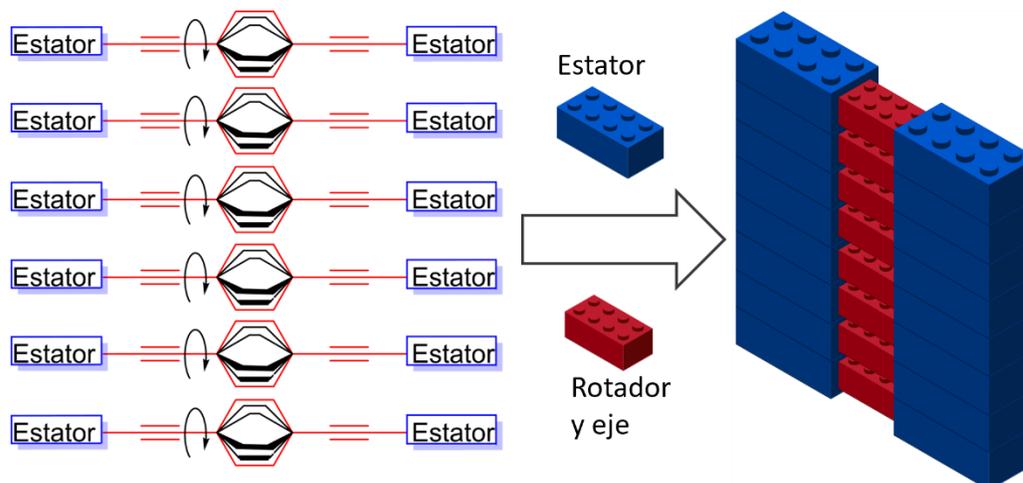


Figura 1. Representación de un cristal anfidinámico, en el que se ilustran los elementos estáticos y móviles en una red cristalina. Haciendo analogía en la forma de apilamiento entre las estructuras químicas y unas piezas de bloques de juguete, en dónde se tiene un orden establecido dentro del todo.

Este tipo de cristales se pueden obtener a través de la cristalización de rotores moleculares. La estructura de los rotores moleculares se compone de tres elementos, el primero es el rotador, el cual como su nombre indica, lleva a cabo la dinámica rotacional, ya sea de forma aislada o correlacionada, dentro de la estructura cristalina. El segundo elemento es el eje, el cual comúnmente es un grupo etinileno debido a que permite la rotación sin ningún costo energético. Finalmente, el estator permite establecer el marco de referencia para la rotación, puede inducir la cristalización y también puede generar el espacio necesario para que el rotador gire sin restricciones estéricas⁴. Por otro lado, si los rotores moleculares se

consideran como bloques que se apilan uno detrás de otro se puede visualizar la función de cada una de las partes del rotor molecular en el cristal anfidinámico.

El ensamblaje de los rotores moleculares en cristales anfidinámicos se logra tomando ventaja de las interacciones intermoleculares, por ejemplo, el puente de hidrógeno, interacciones de van der Waals, interacciones Coulómbicas y enlaces de halógenos⁵.

La interacción de transferencia de carga es una de las interacciones intermoleculares comúnmente empleadas en la preparación de cocristales orgánicos. Esta tiene lugar entre un compuesto aromático con alta densidad electrónica, conocido como donador, y otro componente pobre en densidad electrónica, conocido como aceptor. Los cocristales formados se conocen como cocristales de transferencia de carga. La interacción de transferencia de carga se ha racionalizado a través de la interacción entre el orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO) del donador con el orbital molecular desocupado más bajo en energía (LUMO) del aceptor. La fuerza de esta interacción se puede estimar a través del grado de transferencia de carga (ρ). Este parámetro depende del potencial de ionización del donador, la afinidad electrónica del aceptor y las interacciones electrostáticas Coulómbicas en el complejo⁵.

Es importante mencionar que el autoensamblado de rotores moleculares tiende a formar cristales densamente empaquetados, por lo que en muy pocos casos se logra el espacio necesario para la rotación. Si se consideran los bloques de la Figura 1, los cuales al apilarse uno detrás de otro pudieran no dejar el espacio suficiente para que la parte móvil del rotor pueda girar sin restricciones estéricas. Por lo tanto, la introducción de una molécula que funcione como espaciador entre los estatores de los rotores moleculares puede producir el espacio necesario para la rotación del rotador. Por lo tanto, un rotor molecular que posea grupos donadores como estatores, permitirán la intercalación de un aceptor entre los estatores a través de interacciones de transferencia de carga, esto a su vez generará el espacio requerido para la rotación del rotador. Por esta razón en este trabajo de tesis se decidió sintetizar el rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno, el cual está posee grupos pireno como estatores unidos a un rotador de fenileno a través de grupos alquino. El pireno es ampliamente utilizado como donador en cocristales de transferencia de carga.

Por lo tanto, se espera que con este rotor molecular se puedan preparar materiales que posean la dinámica molecular característica de los cristales anfidinámicos, además de las propiedades de los cocristales de transferencia de carga, tales como la conductividad, el transporte ambipolar, la fotoconductividad, ferroelectricidad o propiedades magnéticas⁵.

2.Generalidades

2.1 Máquinas moleculares

Actualmente entendemos como máquina a un objeto constituido por varias partes, las cuales se encargan de canalizar las fuerzas mecánicas de la naturaleza para realizar un trabajo⁶. Sin embargo, fuera del mundo de los aparatos electrónicos y centrándonos en el ámbito de la química, diversas investigaciones se han enfocado en el desarrollo de tecnologías cada vez más pequeñas, de donde surgen las llamadas máquinas moleculares, que no son otra cosa más que sistemas moleculares construidos a conciencia, los cuales poseen la capacidad de responder a estímulos externos y así realizar una función específica⁷.

Los primeros diseños de estas máquinas se basaron en analogías estructurales atractivas o funcionales entre máquinas macroscópicas y moléculas en solución⁴, como por ejemplo engranajes⁸, hélices⁹, transportadores (shuttles)¹⁰ y frenos¹¹ (Figura 2).

Gracias a la investigación de estos primeros modelos se desarrollaron herramientas analíticas que permiten documentar las trayectorias, los equilibrios y la cinética de movimientos conformacionales complejos⁴. Sin embargo, no basta copiar el movimiento de una máquina macroscópica si no es posible regular la dinámica. Este argumento llevó al desarrollo de los interruptores moléculas, los cuales son sistemas que se controlan bajo la influencia de un estímulo, por ejemplo cambios en el pH, procesos oxido-reducción, absorción de luz, entre otros⁴. El motor molecular presentado en la figura 3a representa un ejemplo el cual es capaz de rotar de manera unidireccional por medio de la aplicación de luz y temperatura. La estructura del motor molecular cuenta con grupos metilo, los cuales sirven de puntos de referencia desde donde se puede seguir el movimiento¹².

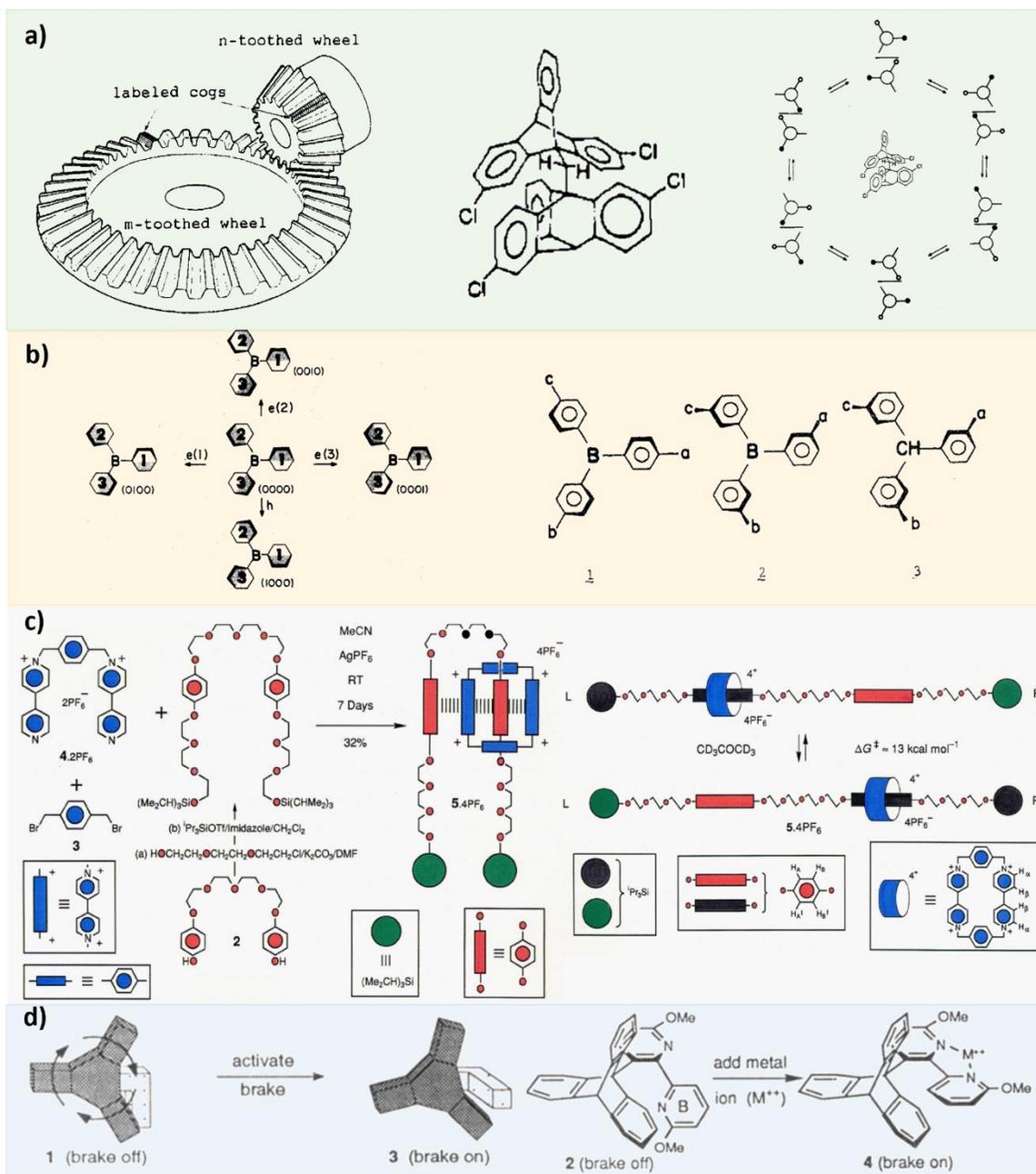


Figura 2. Ejemplos de máquinas moleculares análogas a máquinas macroscópicas. a) engranaje molecular⁸, b) hélice molecular⁹, c) transportador molecular¹⁰ y d) freno molecular¹¹.

Lógicamente, el siguiente paso fue diseñar estructuras con dinámica sincronizada entre sus componentes, con el objetivo de realizar tareas sofisticadas⁴. Como por ejemplo los motores unidireccionales¹², bombas moleculares y músculos artificiales. En la figura 3b, se observa el ejemplo de un motor molecular unidireccional, que no solo posee un eje, sino que posee dos ejes, los cuales presentan movimiento unidireccional respecto al estator^{13,14}.

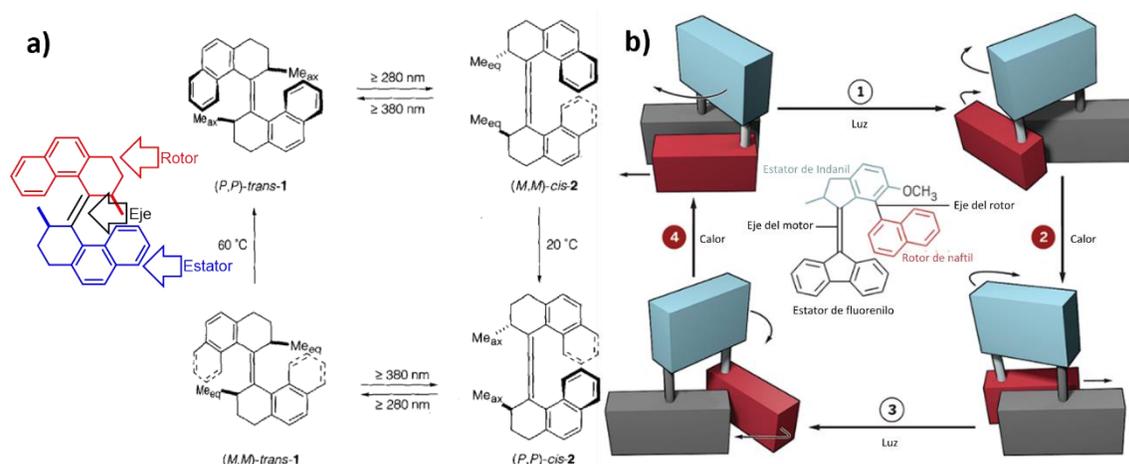


Figura 3. De izquierda a derecha, a) motor molecular con rotación activada por la aplicación de temperatura y radiación de longitud de onda adecuada. En este interruptor se identifican las partes del rotor. Adaptado de la referencia 12. b) Motor molecular con rotación correlacionada. Adaptado de las referencias 13 y 14.

2.1.1 Del estado líquido al estado sólido

Una vez desarrollada la dinámica molecular y la implementación de esta para realizar tareas específicas en solución, el siguiente paso fue llevar las funciones independientes del nivel molecular a sistemas de mayor escala⁴ y movimiento correlacionado. Las moléculas en solución poseen dinámica Browniana a temperaturas superiores al cero absoluto (0 K)⁷. Por lo tanto, los intentos por producir movimiento unidireccional mediante estímulos discontinuos en una molécula en solución se ven paulatinamente contrarrestados por el movimiento Browniano de las demás moléculas del sistema. La dinámica Browniana es un problema en el diseño de máquinas moleculares con movimientos correlacionados. No obstante, este problema se soluciona al reducir los grados de libertad de la molécula⁷, esta disminución se consigue en el estado sólido que posee una entropía reducida⁴.

2.2 Máquinas moleculares cristalinas.

Debido a que las máquinas moleculares en un medio isotrópico no son puntos de partida para el desarrollo de materiales. Entonces se planteó trabajar en estado sólido ya que los grados de libertad están reducidos en gran medida lo que permite restringir los movimientos Brownianos. No obstante, aun trabajando en estado sólido, no todos ellos son plataformas viables para la construcción de maquinaria molecular útil. Pues resulta poco práctico que las propiedades varíen a lo largo de todo el sólido. Para ello se deben diferenciar los sólidos amorfos de los cristalinos. La Figura 4 permite ejemplificar esto, pues se muestran dos grandes grupos de sólidos encontrados en los principios activos farmacéuticos¹⁵ (APIs, del inglés active pharmaceutical ingredients). Por un lado, tenemos los amorfos y por el otro a los cristalinos, sin mencionar a los semi-cristalinos, pues no resultan relevantes para este análisis, aunque como su nombre lo indica poseen cierto grado de cristalinidad en la estructura, así como partes morfas¹⁶ lo cual limita las propiedades de largo alcance.

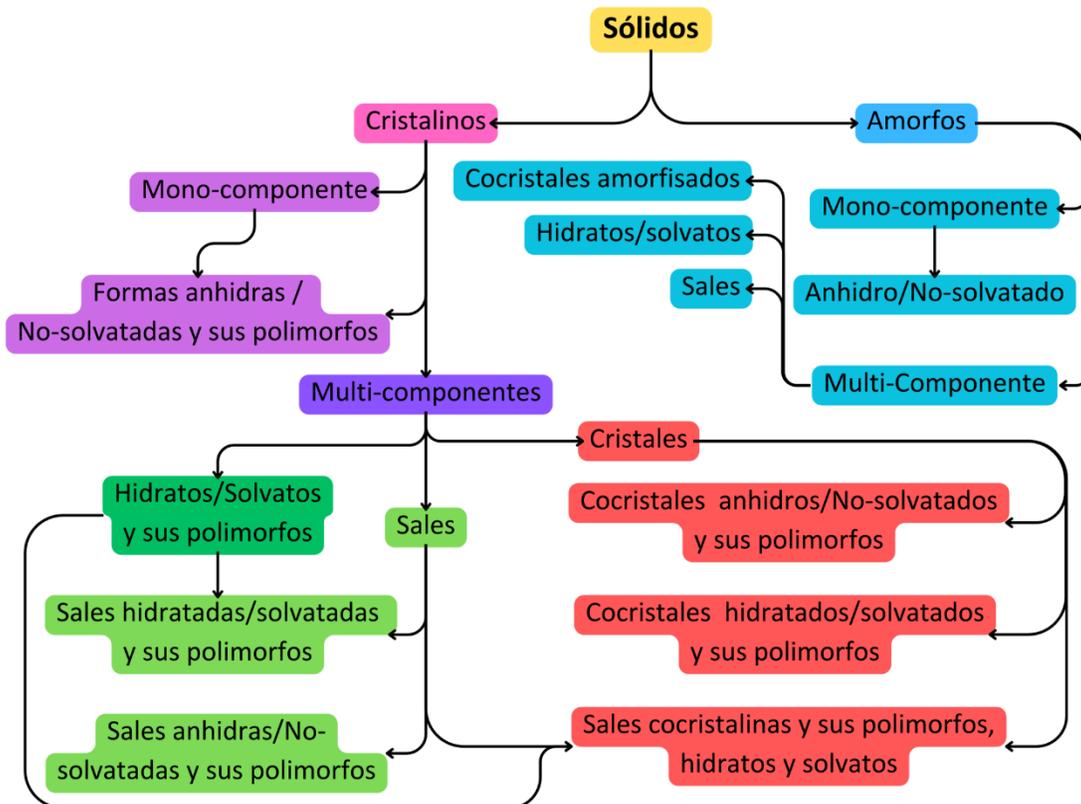


Figura 4. Clasificación de sólidos¹⁵ que muestra los tipos de sólidos en un ingrediente activo (API). Nota: no se incluyen formas no estequiométricas, por ejemplo, las dispersiones de polímeros amorfos.

Los sólidos cristalinos son aquellos donde los átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos, formando estructuras tridimensionales repetitivas¹⁶. Por otro lado, los sólidos amorfos pueden ser estructuras tridimensionales donde no existe ordenamiento periódico (vidrio), moléculas individuales de cadena larga (polímeros) y ordenaciones intermedias entre estos dos (cristales líquidos)¹⁶. En otras palabras, en los sólidos amorfos, las moléculas no poseen un orden, pues están distribuidas aleatoriamente a lo largo del sólido, propiciando que las características y/o propiedades no sean constantes. Por lo que carecen de orden de largo alcance, lo que significa que el orden no supera el tamaño de las moléculas o unidades repetitivas¹⁶.

Es aquí donde los cristales pueden ser útiles, pues al mantener una estructura definida a lo largo del sólido estos pueden conservar sus propiedades en cada punto equivalente de la red cristalina. Es importante tener en cuenta que las características estructurales a nivel molecular ya sean grupos funcionales o el mismo orden de sus elementos determina las interacciones supramoleculares que conducen a la cristalización, y que adicionalmente permiten controlar la reactividad y dinámica interna en el cristal⁴. Dependiendo de las características de sus componentes, las máquinas moleculares cristalinas pueden, en cierta medida, propagar y transducir direccionalmente diferentes formas de energía y/o estímulos mecánicos, térmicos, eléctricos, magnéticos y ópticos a través de escalas de longitud que cubren varios ordenes de magnitud, esto gracias a su orden de largo alcance, al acoplamiento molecular mecánico y electrónico^{4,17}. Estas características permiten considerar el uso de movimientos moleculares controlados en el cristal para regular las propiedades físicas, tales como el color, emisión de luz, polarización, conductividad, electromagnetismo y ópticas, hasta propiedades químicas, como catálisis, almacenamiento y tamizado molecular⁴. Cabe mencionar que el interés en los rotores moleculares en el estado sólido se ha incrementado en los últimos años debido al potencial de estos sistemas en el diseño y fabricación de dispositivos moleculares regulables que puedan aprovechar las propiedades dieléctricas, refractivas y optoelectrónicas conmutables únicas¹⁸. Dichas propiedades están influenciadas por la organización de los rotores moleculares en materiales cristalinos¹⁸. No obstante, las dificultades asociadas con el diseño de estructuras

capaces de soportar movimiento molecular controlado manteniendo el orden de largo alcance de los cristales ha propiciado el desarrollo de cristales anfidinámicos, los cuales están estrechamente relacionados con las máquinas moleculares y potencialmente con el desarrollo de materiales inteligentes¹⁷.

2.3 Cristales anfidinámicos

Los cristales anfidinámicos son una clase emergente de sólidos cristalinos que contienen elementos móviles (un componente giratorio o rotador) y periodicidad, mientras están unidos a un marco estático¹⁷. En otras palabras, los cristales anfidinámicos se definen como materiales en la fase condensada que combina el orden de largo alcance de los cristales y la dinámica de los líquidos². Esto se puede observar en el diagrama de orden de fase vs movimiento molecular (Figura 5). Su posición en el extremo superior derecho indica que poseen la periodicidad y orden de los cristales, pero además presentan dinámica molecular igual o similar a los líquidos a través de trayectorias bien definidas². En contraste, los sólidos amorfos, como los vidrios, carecen de orden y movimiento⁴.

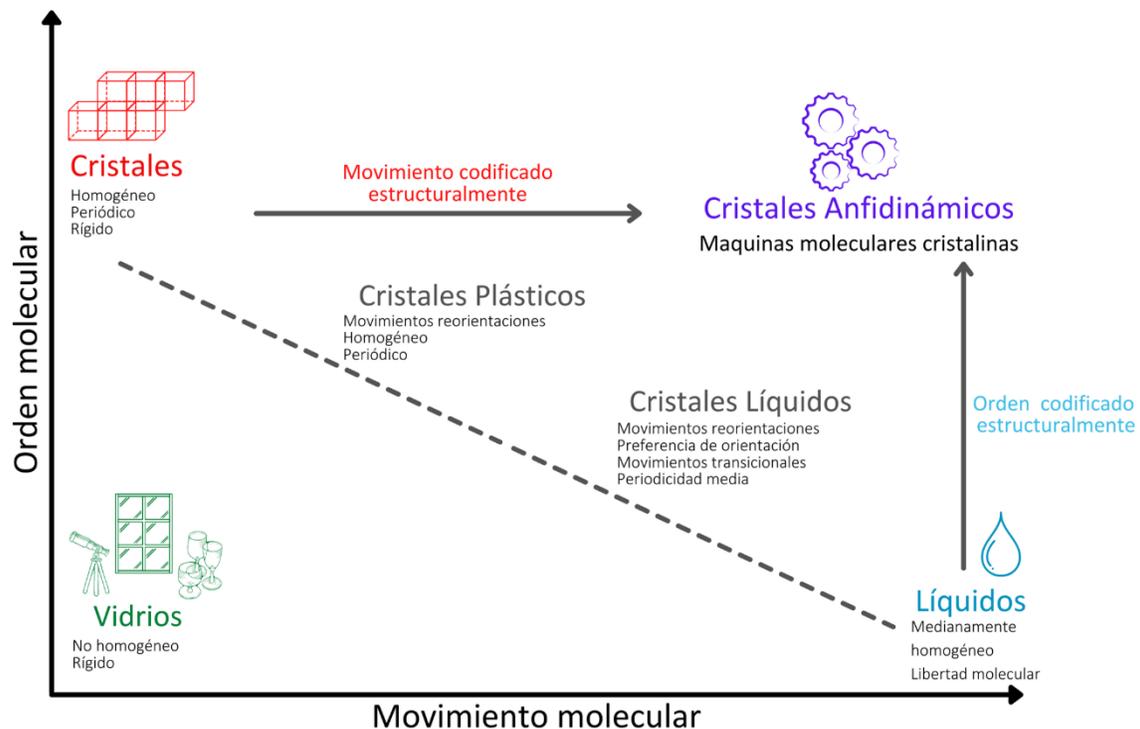


Figura 5. Diagrama de fases cualitativo el cual relaciona movimiento molecular vs orden molecular. Adaptado las referencias 2 y 3.

Los cristales anfidinámicos ofrecen características propias de las fases cristalinas tradicionales y además adquieren nuevas propiedades gracias a los elementos móviles que los conforman¹⁷. No obstante, existe el reto de diseñar estructuras capaces de soportar movimiento molecular controlado y de alto orden en estado sólido⁴. La importancia de estos materiales reside en el orden de largo alcance propio de los cristales, pues puede ser aprovechado para modular la dinámica interna del rotor molecular. Adicionalmente, si se aprovechan los movimientos individuales de cada molécula dentro del cristal de manera conjunta, estos materiales serían capaces de convertir un estímulo aplicado y regulado externamente en un trabajo macroscópico¹⁷.

2.3.1 Diseño de cristales anfidinámicos.

Considerando los elementos estructurales de los cristales anfidinámicos se han propuesto tres principios para su diseño^{4,18}.

1. Disponibilidad de volumen libre para acomodar los elementos móviles (para cristales porosos).
2. Incremento de la simetría axial del rotador (para cristales compactos).
3. Movimientos correlacionados entre unidades (para engranajes moleculares).

El espacio vacío permite un movimiento sin obstáculos. Ejemplo de estructuras con grandes volúmenes de espacio libre, son las estructuras metal-orgánicas (MOFs del inglés metal organic-frameworks)⁴. Los MOFs son materiales porosos con redes extendidas formadas por ligantes orgánicos unidos a clusters metálicos. En los MOFs se ha documentado difusión controlada por movimiento, dinámica traslacional (shuttling), y rotación ultrarrápida.

Por otro lado, en los cristales moleculares densamente empaquetados las moléculas estáticas adyacentes tienden a adaptarse a medida que ocurre la rotación y constituyen la cavidad donde ésta ocurre. La forma de la sección transversal de la cavidad depende de la simetría axial del rotador y determina la altura de la barrera rotacional (E_a). En este sentido, a medida que se incrementa la simetría axial los efectos estéricos comienzan a desaparecer ya que los cambios en la cavidad son mínimos (Figura 6). Por ejemplo, los rotadores de metilo y BCO (biciclo[2.2.2]octano) pueden rotar incluso en ausencia de volumen libre ya que al ser más esféricos presentan menos obstáculos al rotar. La distorsión momentánea

de la red cristalina para permitir el movimiento del fragmento móvil se conoce como fluidez del cristal⁴. Entonces, en los cristales moleculares la dinámica está controlada por difusión y la capacidad del entorno del rotador para distorsionarse y crear cavidades transitorias.

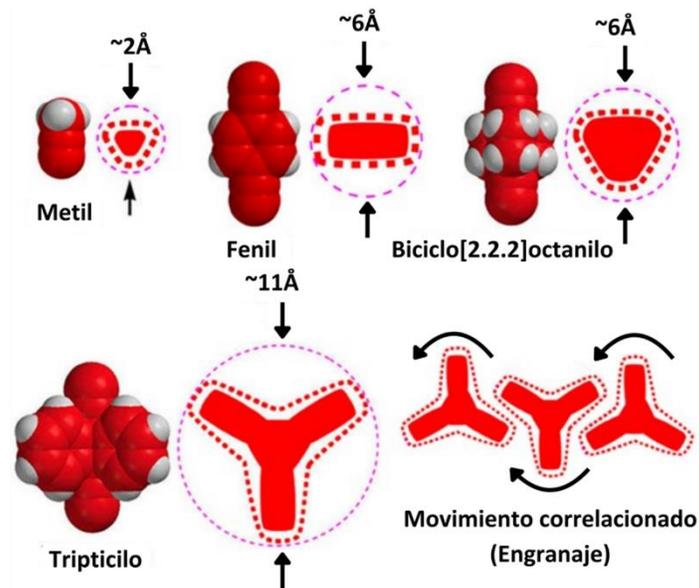


Figura 6. Esquema de diferentes rotadores que representan la superficie de van der Waals (líneas rojas punteadas) y volumen de revolución (líneas punteadas color magenta)⁴.

El tercer principio requiere del diseño de estructuras con simetría axial que permitan girar de manera correlacionada, en otras palabras, que la rotación de un rotador se coordine y acople a las rotaciones de uno o más de sus vecinos. Como se ejemplifica para la rotación de los rotadores fenilo y tripticilo, en la parte inferior de la Figura 6, en donde los vecinos cercanos aumentan el contacto de su superficie, generan que solo giren mediante movimiento correlacionado⁴.

La superficie de energía potencial de dos moléculas de benceno (Figura 7) que forman un dímero tipo sándwich (Figura 7a) muestra que las dos moléculas ocupan parte del volumen de rotación de la otra y pueden rotar ya que se encuentran a una distancia de centro a centro de 3.7 a 3.8 Å. Mientras que cuando dos moléculas de benceno forman un dímero T (Figura 7b) con distancias de centro a centro de aproximadamente 4.9-5.0 Å únicamente es posible la rotación de manera correlacionada. Por otro lado, para que dos moléculas de benceno dispuestas paralelamente roten de manera independiente, se requiere de una distancia de centro a centro de al menos 7.0 Å. En los cristales moleculares, esto implicaría

una separación causada por un estator adecuado, como se sugiere en la Figura 7c, donde los bloques azules representan este estator. El perfil energético correspondiente a esta disposición se representa con la línea azul punteada en la Figura 7c. Sin embargo, el volumen libre creado, podría tener la tendencia de atrapar moléculas de disolvente o propiciar el colapso de la red cristalina.

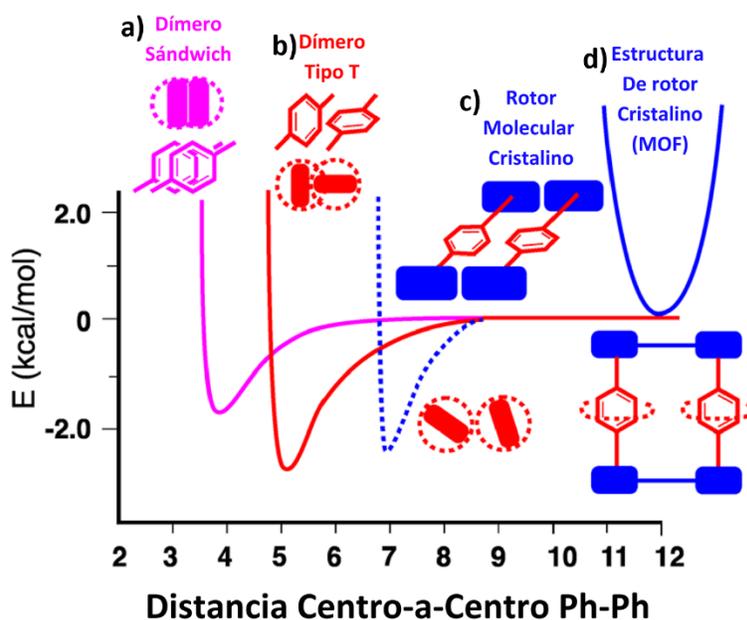


Figura 7. Gráfico de energía potencia para dos moléculas de benceno que conducen a) estructuras diméricas en forma de sándwich y b) en forma de T y como parte de formas cristalinas basadas en c) cristales moleculares y d) estructuras orgánicas metálicas⁴.

Finalmente, en los MOFs los rotadores de fenileno se encuentran a una distancia superior a 9.0 Å, esto permite que las moléculas giren libremente de forma independiente. El gran volumen libre de estas estructuras permanece estable. A pesar de las virtudes que presentan los MOFs, se ha demostrado que la estrategia por sí sola de aumentar el volumen libre alrededor del rotador, no siempre garantiza movimiento ultrarápido⁴. Adicionalmente, como es de esperarse, debido a la separación entre los rotadores no poseen movimiento correlacionado entre unidades móviles, por lo que a escala molecular estos han demostrado no ser útiles en el desarrollo de estructuras con dinámicas complejas conocidas como moléculas mecánicamente entrelazadas (MIMs del inglés mechanically interlocked molecules)¹⁷.

Debido a las restricciones en la distancia entre las unidades móviles en los cristales moleculares compactos y los MOFs, es que se plantea utilizar una estrategia distinta, la cual puede ser el uso de moléculas espaciadoras entre los rotores moleculares. Un ejemplo de cristales anfodinámicos que utiliza moléculas espaciadoras entre los estatores de los rotores moleculares se presenta en la Figura 8, en donde moléculas de 4,4'-bis(sulfoniletinil)benzeno y *n*-pentilamonio forman una estructura rígida, porosa, de alto orden y que presenta dinámica molecular regulable¹⁸. Este es un claro ejemplo de un cristal molecular poroso, donde fue posible restringir parte del movimiento del rotor, sin restringir el movimiento del fenileno central. Donde además la modulación en el movimiento se logra mediante la absorción y desorción de moléculas de I₂¹⁸.

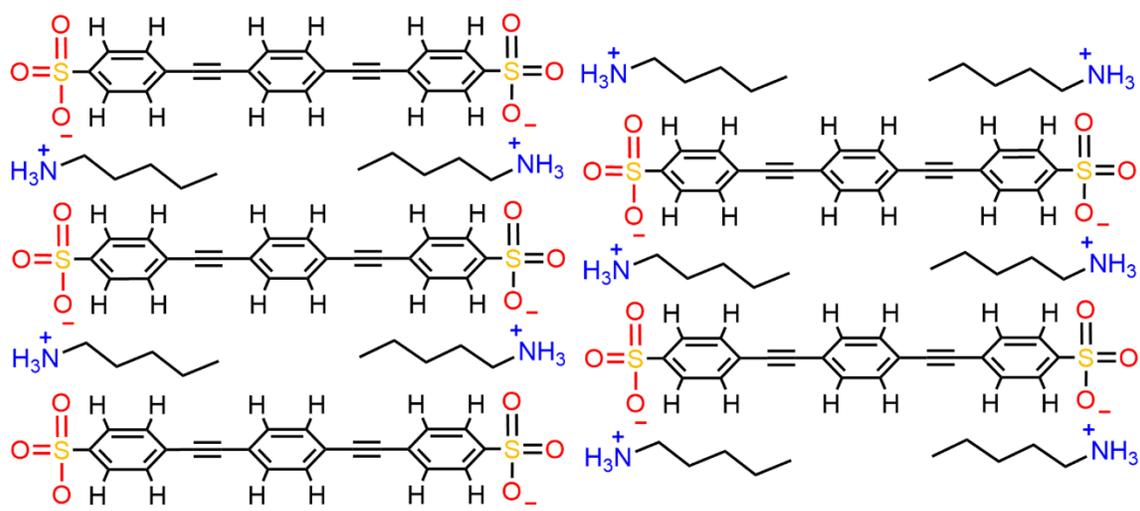


Figura 8. Organización periódica de un rotor molecular en estado sólido, el ejemplo que se presenta consta de un rotor molecular de 4,4'-bis(sulfoniletinil)benzeno el cual forma una red cristalina con *n*-pentilamonio estabilizada por carga y formada espontáneamente al evaporar el medio compuesto por metanol y 1,4-dioxano¹⁸.

2.4 Cocristales de transferencia de carga

El término cocrystal fue propuesto por primera vez por Schmidt y Snipes en 1967, y ampliamente aceptado desde que recibió la aceptación por Gautam R. Desiraju⁵. No obstante, la definición de un cocrystal ha sido un tema de debate desde aquel entonces, pues en diciembre del año 2011 la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés) publicó un borrador de una guía sobre el tema de la clasificación regulatoria de los cocristales farmacéuticos, en dónde se proponía la

siguiente definición “Sólidos que son materiales cristalinos compuestos de dos o más moléculas en la misma red cristalina”. Debido a la ambigüedad de esta definición, unos meses después en febrero del 2012 se propuso añadir una tercera clasificación a los cristales de los principios activos farmacéuticos, no obstante, esto condujo a una serie de inconsistencias¹⁵. En abril de ese año Srinivasulu Aitipamula y colaboradores¹⁵ basados en las definiciones de la FDA propusieron la siguiente definición: “los cocrystalos son sólidos que son materiales monofásicos cristalinos compuestos por dos o más compuestos moleculares y/o iónicos diferentes, generalmente en una relación estequiométrica”. Esto se puede visualizar en la Figura 9¹⁹, donde se presenta la estructura general para un cocrystal molecular y un iónico.

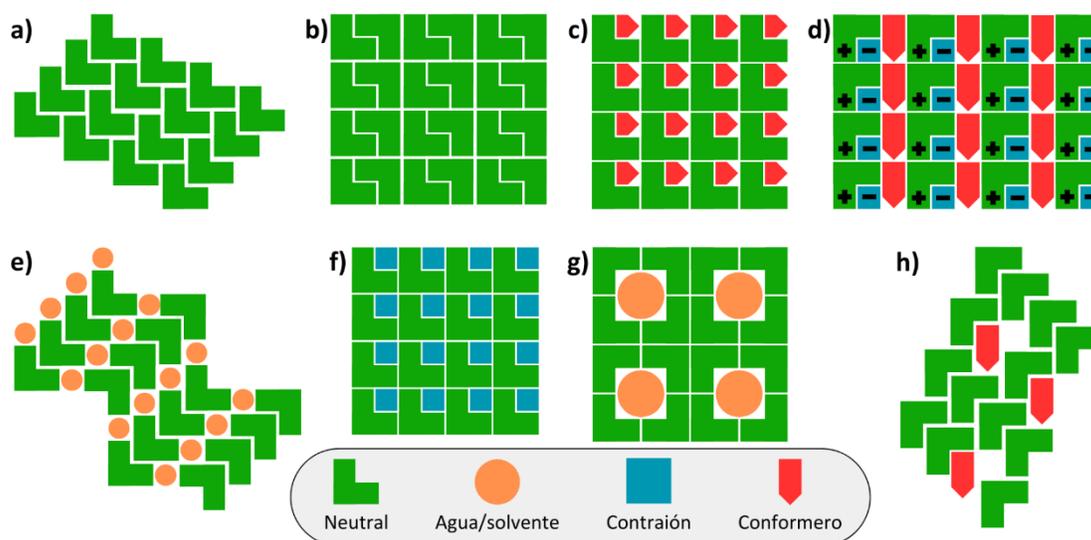


Figura 9. Formas cristalinas de API's: a) y b) cristales polimórficos, c) Cocrystalos moleculares, (d) Cocrystalos iónicos, e) Solvatos/ hidratos, f) Sales, g) Cristales no estequiométricos, incluidos hidratos, solvatos, h) solución sólida (cristales mezclados). Traducido y adaptado¹⁹.

Se puede definir a los cocrystalos como un complejo cristalino formado por dos o más especies neutras en cantidades estequiométricas definidas que forman una red cristalina por medio de interacciones no covalentes²⁰. Estas estructuras se forman gracias a interacciones intermoleculares tales como interacciones π - π , puente de hidrógeno, puente de halógeno, y transferencia de carga entre fragmentos donador-aceptor (CT)²¹.

2.4.1 Puente de hidrógeno

Los puentes de hidrógeno son una interacción dipolo-dipolo, que resulta de la atracción de los átomos de hidrógeno con una carga parcial positiva (δ^+) de una molécula y otro átomo con carga parcial negativa (δ^-) de otra molécula²². La molécula que contiene al átomo de hidrógeno (δ^+) se le denomina *donador de puente de hidrógeno*, mientras que la molécula que tiene el átomo con la δ^- recibe el nombre de *aceptor de puente de hidrógeno* (Figura 10)^{22,23}. Los puentes de hidrógeno son pieza clave para el diseño de cocrisales gracias a la facilidad de predicción de las consecuencias estructurales que estos tienen gracias a que son direccionales. Estas interacciones pueden formarse tanto en el estado sólido como en solución y están estrechamente relacionados a las propiedades y funcionalidad de la estructura⁵.

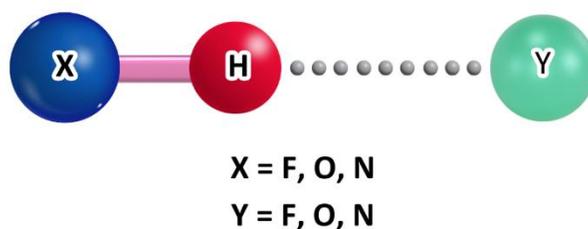


Figura 10. Esquema de un puente de hidrógeno, interacción no covalente²³.

2.4.2 Interacciones π - π

Esta interacción se basa en el acoplamiento de los cuadrupolos eléctricos de sistemas ricos en electrones como pueden ser sistemas que contienen enlaces dobles o triples. De esta manera las diferentes geometrías que adoptan las moléculas aromáticas en el estado sólido pueden ser explicadas debido a una interacción de tipo electrostático (Figura 11). En base a su geometría se pueden clasificar en tres categorías: borde-centro, centro-centro desplazado y centro-centro²⁴. Estas dos últimas son aquellas consideradas como interacciones π - π . Los compuestos aromáticos pequeños, no sustituidos interaccionan de forma borde-centro^{24,25}. Mientras que los aromáticos formados por varios anillos prefieren adoptar la geometría centro a centro-desplazada. La geometría centro a centro está desfavorecida para la mayoría de los casos, a menos que los anillos estén polarizados debido a sus sustituyentes. La sobreposición parcial y paralela sugieren que existe un componente

atractivo y direccional. Las interacciones π - π son fuerzas que dirigen el empaquetamiento cristalino en sistemas aromáticos, definiendo la distancia interplanar entre los anillos. Estableciendo una distancia de enlace de ~ 3 Å. Además, son fuerzas impulsoras del autoensamblaje de complejos en solución y estado sólido. Generalmente conducen a cocristales con propiedades optoelectrónicas (c.p. ej. alta movilidad ambipolar de transporte de carga)⁵.

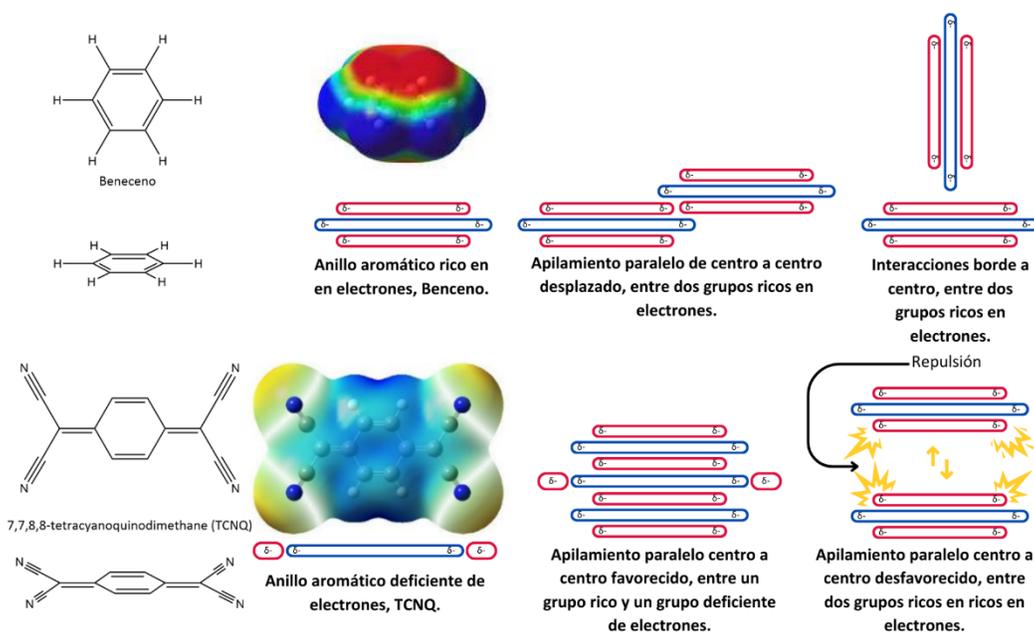


Figura 11. Esquema que ilustra las interacciones electrostáticas aromáticas. Se representa la estructura química de partida y su correspondiente esquema. Las ilustraciones describen cualitativamente los momentos cuadrupolares aromáticos en anillos más ricos en electrones como el beneceno y el TCNQ que contiene grupos aceptores fuertes. Se presentan los dos modos de apilamiento, enfatizando los lugares de atracción o repulsión electrostática. Esquema adaptado²⁴, las superficies de potencial electrostático se tomaron de la referencia 24 y 25, para beneceno y TCNQ respectivamente.

2.4.3 Puente de halógeno

El puente de halógeno (XB) es una interacción no covalente entre un átomo halógeno (donador XB) y una región nucleofílica (aceptor XB) (Figura 12). El enlace halógeno posee características que en algunas situaciones pueden ser útiles sobre los puentes de hidrógeno, como un carácter direccional, hidrófobo, fuerza modulable y mayor efectividad de autoensamblaje⁵. Además de que los cocristales con enlaces de halógeno también poseen propiedades como la emisión de luz, conductividad y magnetismo⁵.

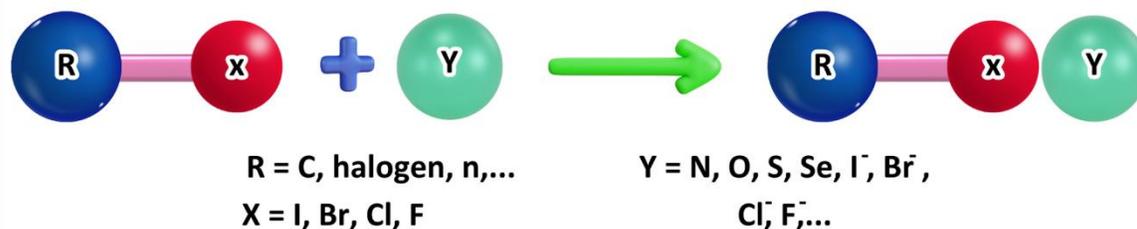


Figura 12. Esquema de un enlace halógeno, interacción no covalente⁵.

2.4.4 Interacciones de transferencia de carga

La interacción de transferencia de carga (CT) se da entre un donador y un aceptor (Figura 13), dentro de un sistema intermolecular, pues los aceptores de electrones tienen afinidad, mientras que los donadores poseen un bajo potencial de ionización²⁵.



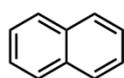
Figura 13. Esquema de las interacciones de transferencia de carga (TC) ^{5, 23}.

Esta interacción tiene lugar a través del HOMO del donador al LUMO del aceptor⁵. La formación del complejo TC implica la excitación de un electrón desde el donante a un orbital vacío del aceptor. Para ello, la formación de un enlace de hidrógeno entre el donador y el aceptor es un punto crucial para que se dé inicio la formación del complejo de transferencia de carga, adicionalmente estos enlaces determinan la estabilidad de la estructura²⁵. Los complejos de transferencia de carga son uno de los primeros cocristales reportados⁵. Se sabe que potencialmente los cocristales dominados por la transferencia de carga son eléctricamente aislantes debido a la presencia de interacciones Coulómbicas, mientras que los cocristales en los que la transferencia de carga no domina sobre otras interacciones son altamente conductores. Cuando se dice que la transferencia de carga domina o no domina a otras interacciones, más bien se refiere al grado de cercanía que tiene la variable ρ del 1 o del cero, cuando más cerca del 1 se encuentra el valor, posee un carácter más fuerte de transferencia de carga. Esta variable está definida por el potencial de ionización del

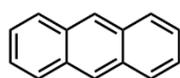
donante, la afinidad electrónica del aceptor y las interacciones electrostáticas Coulómbicas del complejo. El valor de ρ , está relacionado con numerosas propiedades físicas.

En los complejos de transferencia de carga se encontraron los primeros ejemplos de cocristales, los cuales presentan propiedades de interés como, conductividad a temperatura ambiente, superconductividad a altas temperaturas, transporte ambipolar, fotoconductividad, ferroelectricidad y propiedades magnéticas. Se ha reportado que algunas moléculas utilizadas como ingredientes activos farmacéuticos (APIs, del inglés) con una aplicación demostrada, eran capaces de formar cocristales sí estos tenían anillos aromáticos susceptibles a cocrystalizar por medio de interacciones de transferencia de carga o apilamiento π - π , aunque estos no hayan sido diseñados originalmente para esa función¹⁵. Los cocristales de transferencia de carga están formados por dos componentes, el donador y el aceptor, la Figura 14 muestra algunos ejemplos de donadores y aceptores comúnmente usados para formar cocristales⁵.

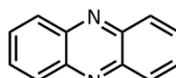
Donadores



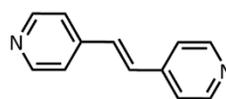
Naftaleno



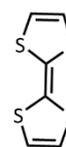
Antraceno



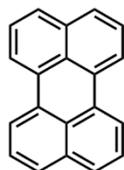
Fenacina



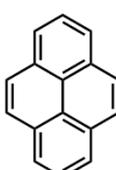
Trans-1,2-bis(piridil)-etileno



Tetratiafulvano



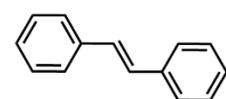
Perileno



Pireno

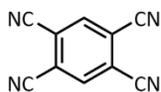


Coroneno

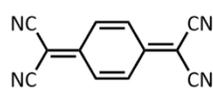


Trans-stilbeno

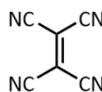
Aceptores



TCNB



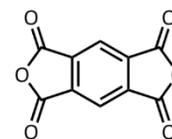
TCNQ



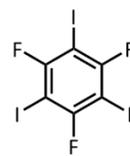
TCNE



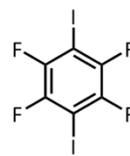
Fulereno



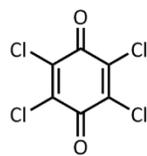
PMDA



IFB



F4DIB



CA

Figura 14. Ejemplos de algunos donadores y aceptores comúnmente usados en la elaboración de cocristales⁵.

Es importante mencionar que el donador y el aceptor, así como su disposición en la red cristalina influyen en mayor medida a las propiedades estructurales, grado de transferencia de carga y propiedades optoelectrónicas del cocrystal. Sumado a esto, los cocrystalales suelen exhibir las propiedades individuales del donador y el aceptor además de otras propias del complejo de transferencia de carga, que dependen principalmente por la estructura del cristal^{5,21}. Es por ello, que para el diseño de un cocrystal de transferencia de carga deben de tenerse bien claras las características del donador y el aceptor⁵. La cocrystalización, así como la estructura, propiedades y la estabilidad del cocrystal están determinadas por las interacciones no covalentes que les dan origen, tales como interacciones de transferencia de carga, interacciones π - π , puentes de hidrógeno y enlaces halógenos, entre otras⁵.

El desarrollo de materiales cocrystalinos tiene una larga historia que empieza en el año de 1844 con el químico alemán Friedrich Wöhler⁵, quién además de haber propuesto una ruta de síntesis de urea, descubrió el primer cocrystal, la quinhidrona (Figura 15).

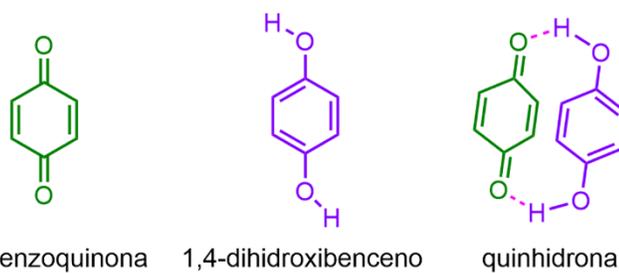


Figura 15. Estructura de la 1,4-benzoquinhidrona, 1,4-dihidroxibenceno y quinhidrona. La Quinhidrona, es el primer cocrystal, descubierto por Friedrich Wöhler en 1844⁵.

La continua investigación de las fuerzas que dan lugar a los cocrystalales ha permitido predecir la estructura que adoptarán las redes cristalinas cuando estas se basan en puentes de hidrógeno como principal fuerza impulsora. Las propiedades polares y direccionales de los puentes de hidrógeno se aprovechan para construir redes supramoleculares bidimensionales. Por ejemplo, en el cocrystal de la perilendiimida y melamina⁵ (Figura 16) se observó la importancia y la fuerza de los puentes de hidrógeno en donde los dos compuestos actúan como donador y aceptor de puente de hidrógeno en la estructura bidimensional. Otro ejemplo de cocrystal en dos dimensiones es el formado por 3F3I y 3N,

en el que su autoensamblaje principalmente es dirigido por las interacciones no covalentes de enlace halógeno^{5,15}. En donde el compuesto 3F3I actúa como donador y 3N como aceptor⁵ (Figura 17).

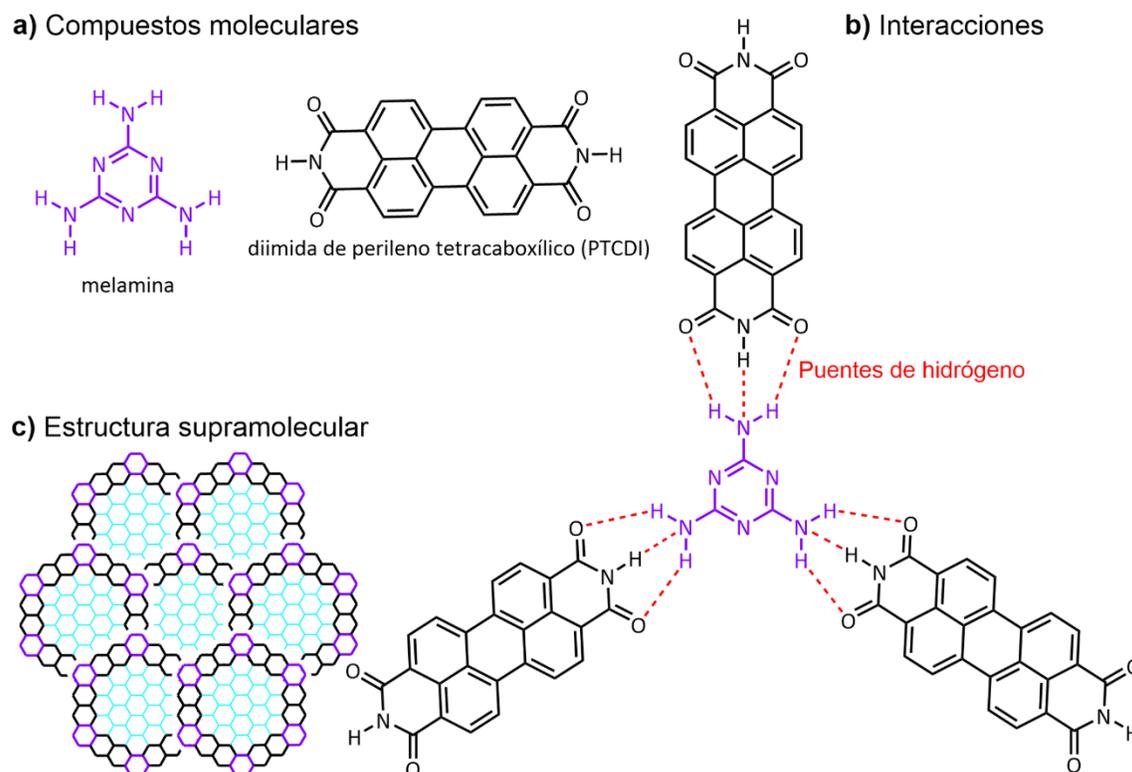


Figura 16. Ejemplo de una red supramolecular bidimensional, cocrystal de dos dimensiones formado a partir de melamina y PTCDI⁵. a) componentes moleculares, b) puentes de hidrógeno en la estructura y c) estructura bidimensional.

Regularmente las interacciones que dirigen el autoensamblaje de un cocrystal lo hacen de manera conjunta y no de forma aislada⁵; es decir, la suma de interacciones intermoleculares son las responsables de la estructura de un cocrystal. La estructura del donador y el aceptor, así como otras interacciones intermoleculares impactan directamente, el grado de transferencia de carga, las propiedades optoelectrónicas y la estructura del cocrystal. Los aceptores comúnmente usados en cocrystal orgánicos son el 7, 7, 8, 8 – tetracianoquinodimetano (TCNQ), tetracianobenceno (TCNB) y el fullereno (C₆₀). TCNQ es un aceptor fuerte que exhibe un alto grado de movilidad de carga, de $1.6 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, así como buena foto-respuesta con una relación de off/on de 160⁵. Mientras que el TCNB, es una molécula que produce fluorescencia azul brillante. El C₆₀ es usado para formar complejos

con varias moléculas conjugadas π ⁵. Los cocrystalos basados en TCNQ y C₆₀ usualmente poseen buenas propiedades eléctricas, mientras que TCNB es utilizado para obtener propiedades ópticas particularmente atractivas⁵. Por lo tanto, cuando se diseñan cocrystalos con propiedades específicas deseadas, las características de ambos, donador y aceptor, deben de ser consideradas⁵.

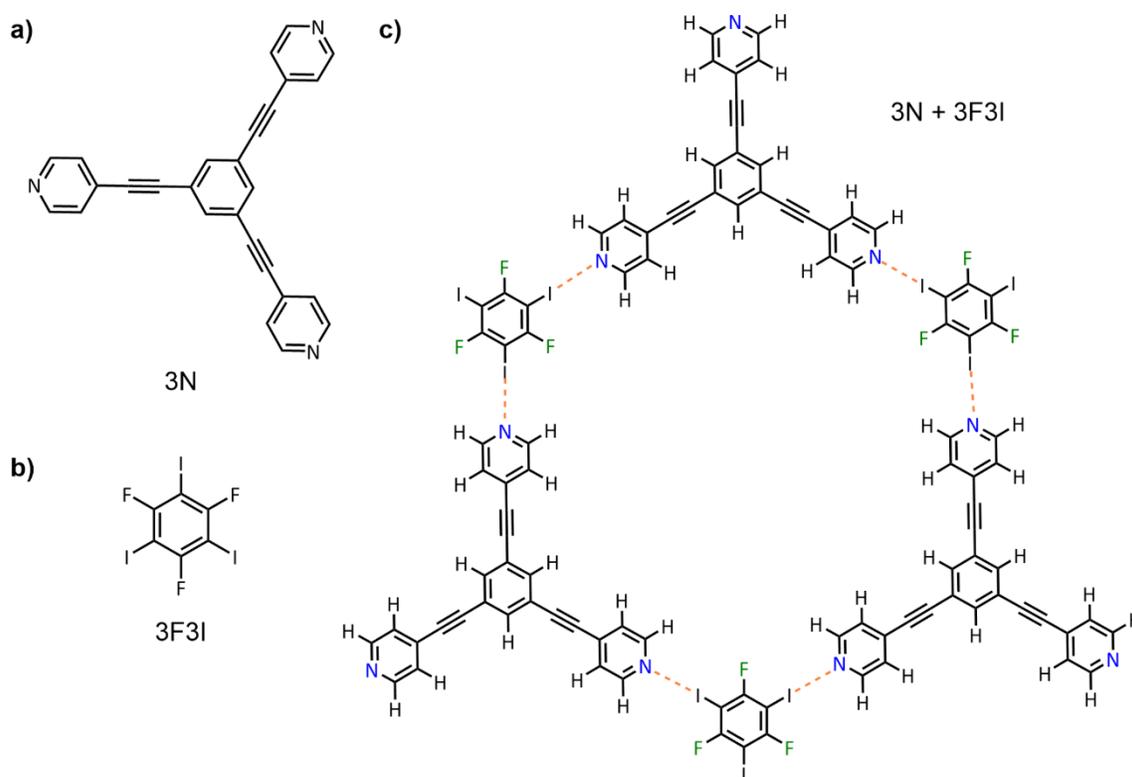


Figura 17. a) y b) Componentes moleculares, 3N y 3F3I. c) Puentes de halógeno en la estructura autoensamblada con forma de panel de abeja 3N-3F3I⁵.

2.5 Cocrystalos de transferencia de carga

Técnicamente, la relación de moléculas de donador y aceptor en un cocrystal podría ser cualquiera⁵. Como, por ejemplo, un complejo 1:1 donde existen dos posibles modos de empaquetamiento (Figura 20), apilamiento alternado, donde el donador y el aceptor se alternan en la forma (...DADA...)⁵, como puede ocurrir en teraceno-TCNQ²⁶, Perileno-TCNQ²⁷ y DBTT-TCNQ²⁸, y apilamiento segregado, en el cual el donador y aceptor forman columnas separadas (...DDDD...AAAA...)⁵, como ocurre en TTF-TCNQ²⁹. Para ensamblar un cocrystal en relación 1:1 es necesario seleccionar apropiadamente el donador, aceptor y las condiciones adecuadas, por lo que esta relación es poco común de obtener⁵.

Cuando dentro de un cocrystal se tienen porciones desiguales de donador y aceptor, las moléculas extra a la proporción 1:1 ordenadas paralelamente centro a centro, pueden apilarse de forma semi-segregada, como ocurre en el cocrystal del (coroneno)₂-TCNQ en la Figura 18 en el apilamiento 2:1. Por otro lado, cuando las moléculas no pueden seguir apilándose paralelamente, se apilan perpendicular entre las pilas, como ocurre con el (coroneno)₃-TCNQ presentado en a Figura 18 en la proporción 3:1.

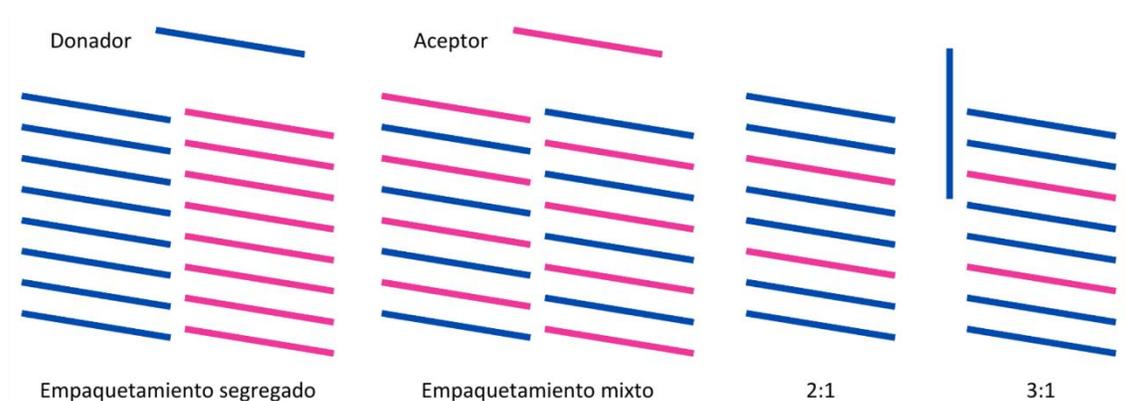


Figura 18. Estructuras de empaquetamiento de cocrystal con diferentes relaciones de empaquetamiento 1:1 (empaquetamiento segregado y mixto), 2:1 (ejemplo de empaquetamiento 2:1 presentado en el complejo (coroneno)₂-TCNQ), y 3:1 (ejemplo de empaquetamiento 3:1 presentado en el complejo (coroneno)₃-TCNQ).

Se ha observado que el empaquetamiento segregado suele mostrar alta conductividad eléctrica, por otro lado, el empaquetamiento mixto exhibe propiedades semiconductoras o aislantes⁵. No solo la estructura define las propiedades del cocrystal, sino que también lo hace el grado de transferencia de carga que además también está relacionado con la estructura del empaquetamiento, pues los cocrystal dominados por la transferencia de carga muestran un carácter fuertemente iónico, lo que puede conducir a un apilamiento segregado, mientras que los cocrystal con un menor carácter de CT tienden a ser neutros, lo que conduce a un apilamiento mixto⁵.

3. Antecedentes

Comotti y colaboradores¹⁸ reportaron un cristal anfidinámico formado por rotores moleculares con rotadores de *p*-fenileno, el cual gira en el centro de dos enlaces triples, los cuales a su vez se conectan a un grupo sulfonilo (Figura 19).

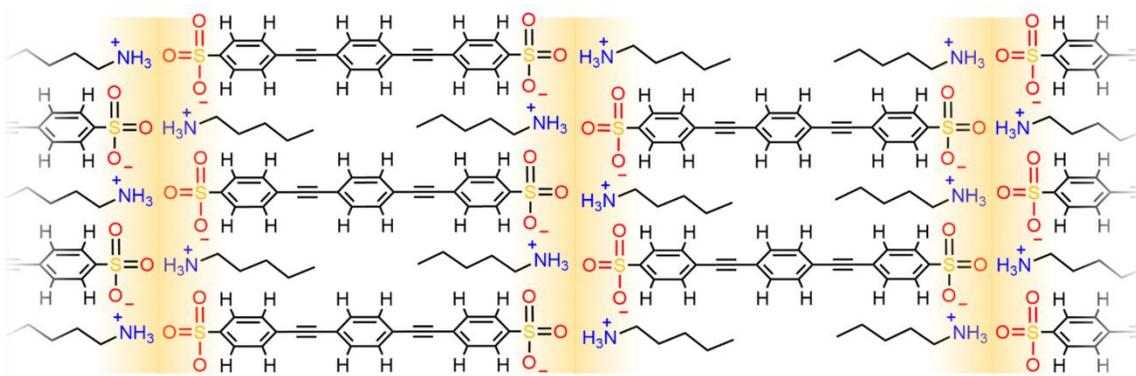


Figura 19. Representación del arreglo cristalino del cristal anfidinámico compuesto por moléculas de *n*-pentilamonio y 4,4'-bis(sulfonietil)fenileno. Se ilustra la región polar mediante una banda vertical color amarillo, en dónde se dan las interacciones electrostáticas que estabilizan la estructura cristalina.

En la estructura del cristal se observa que el ion *n*-pentilamonio se intercala entre los rotores moleculares a través de interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno con los grupos sulfonato ubicados en los extremos del rotor molecular. El cristal anfidinámico se obtuvo mediante el autoensamblado espontáneo al añadir *n*-pentilamina en una solución del rotor molecular 4,4'-bis(sulfonietil)fenileno en una mezcla de metanol y 1,4-dioxano. Los cristales obtenidos contenían disolvente en las cavidades del cristal, por lo que éste se eliminó calentando la muestra a 80 °C y al vacío. Este procedimiento produjo cristales adecuados para difracción de rayos X. La estructura del cristal muestra una serie de capas hidrófobas alternadas con capas dobles polares que forman una red de puentes de hidrógeno asistidas por interacciones Coulómbicas¹⁸. La dinámica rotacional del rotador de fenileno la investigaron llevando a cabo experimentos de RMN de ²H en el estado sólido. Estos experimentos mostraron que la forma del espectro de ²H indica que la rotación ocurre con desplazamientos angulares de 180°. Adicionalmente, a 240 K la rotación ocurre con frecuencias mayores a 10⁷ Hz. Por medio de la gráfica de Arrhenius, en la que se grafica el inverso de la temperatura (T⁻¹) contra el logaritmo de la frecuencia de rotación (log *k*),

calcularon la energía de activación de la rotación, $E_a=6.7$ kcal/mol, la cual fue la más baja reportada en aquel entonces para cristales moleculares porosos¹⁸. Adicionalmente, gracias a la porosidad permanente, demostraron que estos cristales pueden absorber CO₂ y vapores yodo los cuales reducen la frecuencia de rotación del rotador.

Otros estudios han explorado cómo se puede lograr la dinámica rotacional conmutable mediante la absorción de moléculas de gas en organosílicas, materiales porosos y cristales moleculares³⁰. Por ejemplo, las estructuras metal-orgánicas (MOF) se caracterizan por poseer una gran área superficial con poros de tamaño nanométrico, con lo cual son capaces de almacenar fármacos y liberarlos de forma controlada³¹. Las moléculas que entran en las cavidades del material son capaces de modificar la dinámica rotacional del MOF.

Los acetilenos disustituidos son uno de los elementos estructurales más versátiles para la construcción de rotores moleculares, gracias a que poseen orbitales p ortogonales y una simetría cilíndrica (Figura 20), por lo cual la rotación alrededor del enlace triple no impide la rotación⁴. Partiendo de esto, se han diseñado rotores moleculares que poseen como estructura general estatores voluminosos unidos coaxialmente al rotador por medio de alquinos que se desempeñan como eje⁴.



Figura 20. Disposición de los orbitales π ortogonales.

Cabe destacar que, la dinámica en cristales moleculares se encuentra impedida debido a los contactos entre el rotador y las moléculas vecinas, las cuales forman una cavidad adaptativa a la superficie de Van der Waals del rotador. Por ejemplo, Godínez y colaboradores³² reportaron los rotores moleculares **12** y **13** uniendo el rotador de fenileno a los dos estatores a través de grupos alquino (Figura 21). Los grupos tripticilo del rotor molecular **12** los obtuvieron a través de una reacción de cicloadición Diels-Alder del etinilantraceno y el intermediario bencino, obteniendo el 9-tripticilacetileno. La reacción de acoplamiento de Sonogashira de este último con *p*-diyodobenceno permitió obtener el rotor molecular antes

mencionado. El rotor molecular **13** con grupos triarilmetilo como estatores lo obtuvieron de una manera similar, usando triarilmetilacetileno en lugar de 9-tripticilacetileno.

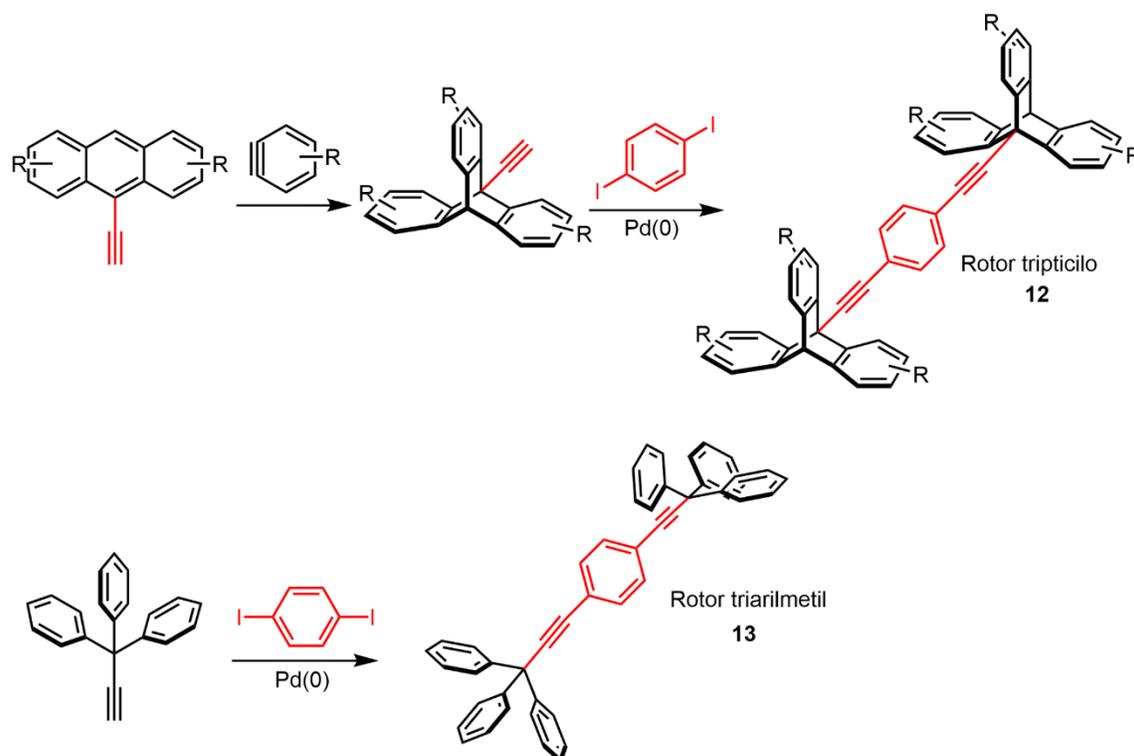


Figura 21. Ruta de síntesis del rotor molecular compuesto por dos unidades de triptícilo y rotor molecular compuesto por dos unidades de triarilmetil^{32,4}. Esta ruta utiliza la reacción de Sonogashira para la formación de rotores moleculares similares al rotor buscado en esta investigación.

Estos rotores resultaron ser sólidos cristalinos, en donde los fenilenos rotan en el mismo plano. No obstante, se esperaba la presencia de una región de baja densidad de empaquetamiento en la región del rotador, lo cual no se observó debido a la incorporación de disolvente a la estructura cristalina. A pesar de que el rotor molecular de triarilmetilo puede obtenerse sin solvente, se observa que los cristales sufren una transición de fase reconstructiva tras la eliminación del disolvente^{4,32}. Existen una diferencia muy importante entre los dos rotores, mientras que el de triptícilo **12** es estático en el estado sólido, el de triarilmetilo **13** presenta rotación, aun teniendo el mismo coeficiente de empaquetamiento, con lo cual se puede llegar a la conclusión de que tener el mismo espacio libre promedio no da como resultado la misma libertad de rotación. Al modelarse computacionalmente el comportamiento de los rotores se observó que la rotación en la red cristalina se basa en los

grados de libertad conformacionales disponibles para los grupos trifenilmetilo, los cuales oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio, creando cavidades transitorias que permiten al fenileno central poder girar con total libertad. Se observa que la rotación del grupo fenileno va acompañado de un reordenamiento significativo de los grupos vecinos, teniendo un máximo de reestructuración en el estado de transición con un ángulo de 90° , y un retorno al equilibrio después de los 180° . Se concluye que es probable que la fluctuación de la red de los átomos cercanos al rotador, también conocida como fluidez cristalina, desempeñe un papel importante en la dinámica rotacional de los rotores moleculares cristalinos compactos ^{4,32}.

No obstante, en este trabajo se busca una aproximación distinta, haciendo uso una interacción distinta a las coulumbicas discutida con anterioridad, que de igual forma dirija el empaquetamiento de la red cristalina y, adicionalmente permita variar con mayor facilidad los estatores y espaciadores utilizados en la formación de los cocristales.

Para tal fin se exploran los cocristales de transferencia de carga, en donde las interacciones de transferencia de carga (TC), son aquella fuerza que aporta en mayor medida la dirección de empaquetamiento. Para así ubicarnos en un intermedio de distancias³³ entre los centros de las unidades móviles, permitiéndonos obtener cristales anfidinámicos con dinámica interna independiente o correlacionada, como se puede visualizar en la Figura 22. De esta manera se elimina el problema que se presenta en los cristales moleculares compactos, en donde la estabilidad de la red cristalina disminuye al generar grandes volúmenes vacíos. En el presente trabajo se seleccionó al pireno como grupo donador, como se puede observar en la Figura 14 mostrada anteriormente, el pireno es un grupo comúnmente utilizado en la

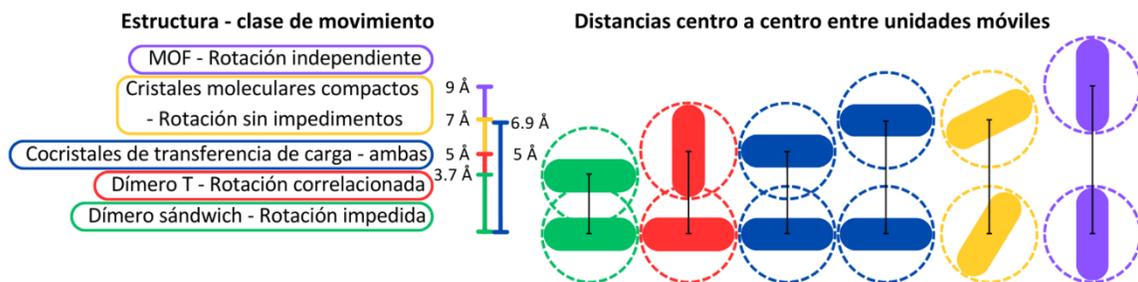


Figura 22. Clase de movimiento presentado según las distancias centro a centro entre unidades móviles de fenilo, información tomada y adaptada ^{4,33}. Distancias de referencia observadas en la formación de cocristales Pireno-TCNQ 1:1 y 2:1, con empaquetamiento cara a cara³³.

formación de cocristales. Los cocristales formados a partir de pireno y TCNQ o TCNB poseen propiedades, que de poder extrapolarse al rotor **1** permitirían el desarrollo de cocristales interesantes.

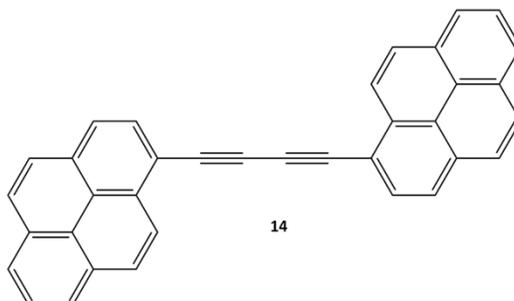
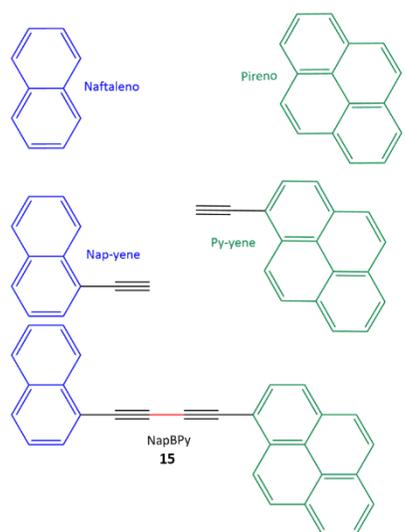


Figura 23. Compuesto **14**, 1,4-di(piren-1-il)buta-1,3-diino.

El pireno es un hidrocarburo policíclico aromático, se ha investigado en un sinnúmero de ambientes y se han desarrollado muchos métodos analíticos basados en cambios en su fluorescencia. Posee propiedades que impiden su aplicación en fotónica, por ejemplo, absorción pobre, tendencia a formar excímeros, abatimiento de la fluorescencia con el oxígeno y rendimientos cuánticos de la fluorescencia bajos³⁴. Además, se ha empleado al pireno para la formación de estructuras similares a **1**. Con esto podríamos darnos una idea de los cambios en las propiedades de los componentes de partida, como ocurre con el compuesto **14**³⁴ (Figura 23) y el pireno. Mientras el rendimiento cuántico de la fluorescencia del pireno es 0.58 en ciclohexano, en el compuesto **14** es de 0.95³⁴. Además, el espectro de absorción del compuesto **14** únicamente muestra la banda S_0-S_1 que ahora es permitida en contraste con el pireno, donde esta banda es no permitida³⁴. Otro cambio que ocurre en el compuesto **14** a diferencia del pireno, es la ubicación de la banda S_0-S_1 . Pues en el espectro de absorción del pireno aparece en 355 nm con $\epsilon=550 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, por otro lado, la banda S_0-S_1 en el espectro de absorción del compuesto **14** aparece en 400 nm con $\epsilon=8,315 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ³⁴. Finalmente, en el espectro de fluorescencia la banda de mayor energía del pireno aparece en 395 nm, en tanto que en el compuesto **14** aparece 440 nm³⁴. El compuesto **14** no es el único caso en el que el compuesto cambia completamente las propiedades del pireno, otro ejemplo es el compuesto **15**³⁵ (NapBPpy) (Figura 24). El compuesto **15** presenta un espectro de absorción muy diferente al pireno, en donde las transiciones S_0-S_1 son permitidas y el coeficiente de absorptividad molar muy alto³⁵. Al

comparar el compuesto **14** y **15**, se observa que el máximo de emisión de **15** es menor al compuesto **14**. Al igual que el caso del compuesto **14** los espectros de absorción y emisión son muy distintos al de sus componentes individuales, lo que quiere decir que la estructura se comporta como un todo ³⁵. Para propósito de esta tesis es importante poner atención al compuesto Py-yne, pues es parte fundamental de la estrategia de síntesis.



The figure shows the chemical structures of five compounds: Naftaleno (naphthalene), Nap-yene (1-ethynyl-naphthalene), NapBPy 15 (1,5-bis(ethynyl)naphthalene), Pireno (perylene), and Py-yene (1-ethynyl-perylene). The naphthalene and nap-yene structures are shown in blue, while the perylene and py-yene structures are shown in green.

Compuesto	Solvente	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	ϕ
Nap-yne	Ciclohexano	310	330	0.17
	DCM	312	334	0.16
	MeOH	309	332	0.17
	CH ₃ CN	306	329	0.14
Py-yne	Ciclohexano	357	383	0.16
	DCM	358	384	0.18
	MeOH	355	383	0.16
	CH ₃ CN	356	384	0.17
NapBPy	Ciclohexano	409	411	0.84
	DCM	412	420	0.64
	MeOH	406	414	0.55
	CH ₃ CN	407	420	0.73

Figura 24. Comparación entre las propiedades fotoquímicas de los derivados de naftaleno y pireno.

4. Justificación

Los rotores moleculares con grupos donadores de electrones como estatores pueden cocrystalizar con aceptores de electrones a través de interacciones de transferencia de carga. En la estructura del cocrystal resultante se espera que los aceptores se intercalen entre los estatores de los rotores moleculares generando el espacio necesario para la rotación. Para la obtención de cocrystal con dinámica interna basados en interacciones TC, es necesario establecer los puntos de referencia desde los cuales definir el movimiento. Lo que significa establecer un estator, y reencausar las fuerzas que actúan en un rotor molecular, para conseguir esto último, se debe controlar el perfil energético de la rotación, para ello es necesario restringir o controlar su movimiento. Esto se consigue al anclar la molécula a la red cristalina, para este trabajo se propone hacer uso de interacciones de transferencia de carga a través de un donador adecuado. Debido a que estas dos funciones (estator /donador) se pueden cumplir por una molécula estática, se propone hacer uso del pireno para cumplir esta doble función mostrada en color azul en la Figura 25. Esto a su vez permitirá la obtención de cocrystal anfidinámicos en los que la dinámica del grupo móvil potencialmente será capaz de modular sus propiedades. Siguiendo con esta idea, es posible construir un cocrystal de transferencia de carga con dinámica interna, utilizando el estator del rotor molecular como unidad donante e introducir un aceptor adecuado para obtener así una estructura intercalada (empaquetamiento mixto) (Figura 18) la cual posea

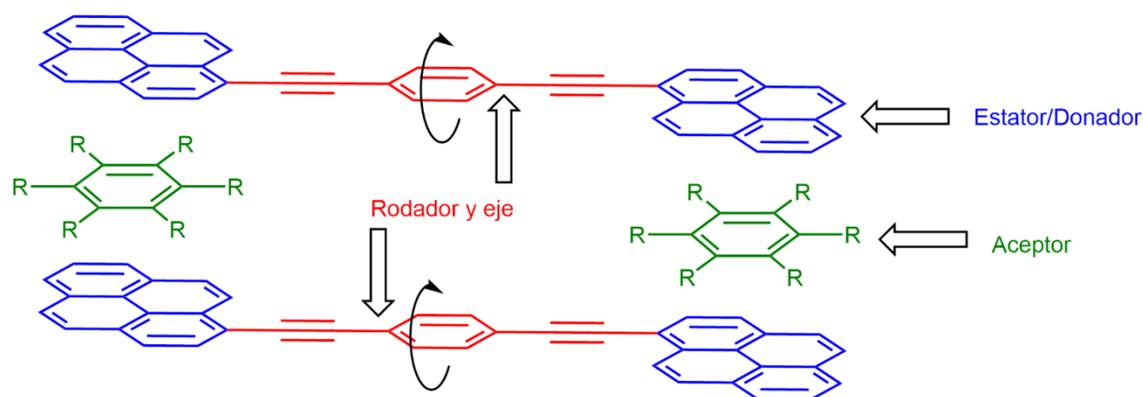


Figura 25. Aplicación futura del rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benceno para la obtención de un cocrystal de transferencia de carga con rotación interna. Se ilustra al estator/donador de color azul, el aceptor en color verde y el rotador/eje de color rojo.

movimiento interno. El movimiento de ambos rotores se rige por la presencia de grupos voluminosos los cuales crean un perfil energético de rotación ideal para controlar el movimiento en la dirección deseada⁷. De esta manera tendríamos un cocrystal anfidinámico, pues poseería una red bien definida y además movimiento interno propio del rotador. Esto abre la posibilidad de obtener estructuras cocrystalinas intercaladas de apilamiento alternado. Adicionalmente, es importante mencionar que la transferencia de carga y el modo de empaquetamiento impactan enormemente en las propiedades del cocrystal⁵.

Con lo dicho anteriormente el desarrollo del rotor molecular 1,4-bis(pireno-2-iletinil)benceno nos permitiría explorar un campo del cual aún no se conocen cocrystalales de transferencia de carga con rotación interna. Sabiendo que existen ejemplos de cocrystalales de pireno y TCNQ³³ en donde la distancia del centro del pireno al centro del TCNQ en la red cocrystalina varían desde 2.29 Å hasta 3.45 Å, podemos tomar de ejemplo estos dos casos (Figura 26). En el primero cuando se tienen distancias centro a centro de 2.59 Å, nos daría un espaciamento de 5.18 Å entre los rotadores, sabiendo que el fenilo tiene un volumen de revolución de 6 Å, se esperaría que tomen lugar movimientos correlacionados (color rojo). Por otro lado, cuando se considera una distancia de 3.45 Å, correspondiente a la longitud entre el centro del pireno y el centro del TCNQ se conseguiría un cocrystal con movimiento independiente (color verde), dado que las unidades móviles no tendrían contacto entre sí, pues la distancia centro a centro entre los fenilos color azul es mayor a los volúmenes de revolución.

Existen trabajos realizados en donde se han obtenido cocrystalales con propiedades interesantes a partir de pireno y grupos aceptores como TCNQ³³ Y TCNB³⁶. El grupo pireno, además de formar cocrystalales de transferencia de carga permite utilizarlo como estator en rotores moleculares, lo que permitiría la obtención de cocrystalales de transferencia de carga con dinámica interna. Con lo cual se obtendrían ciertas características y propiedades de las unidades de ensamblaje del cocrystal y las nuevas propias de esta estructura conjugada.

Por lo que el diseño de este rotor molecular, con sus correspondientes características estructurales, a futuro abre la posibilidad de explorar cocristales de transferencia de carga con dinámica interna y que además se puedan conseguir correlación o no entre sus movimientos.

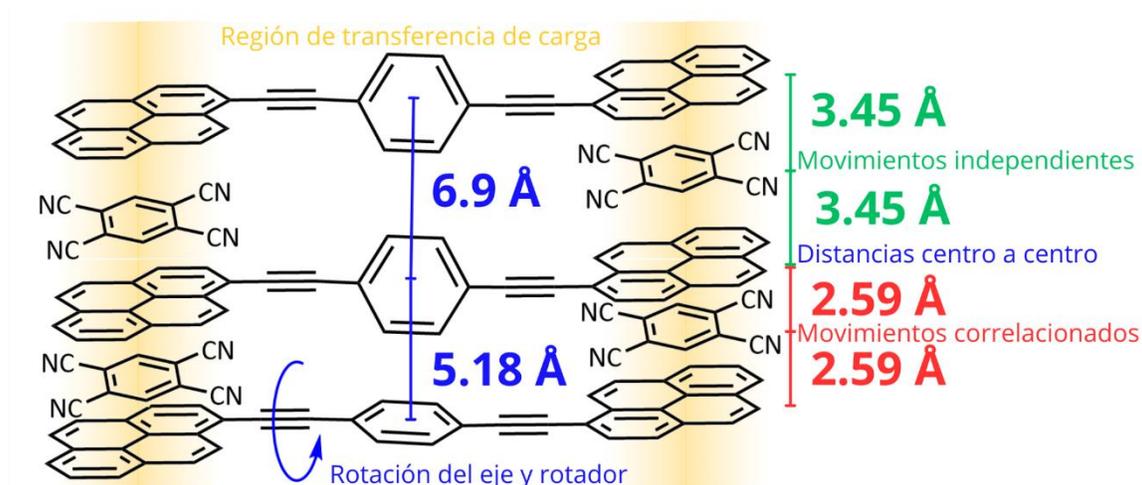


Figura 26. Ejemplo de posible distancia centro a centro de cocrystalización extrapolada de las distancias observadas entre el pireno y TCNQ³³.

En ese sentido, en este proyecto de tesis se propone la síntesis del nuevo rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benceno (**1**), cuya estructura está formada por un grupo fenileno como rotador, alquinos como ejes y grupos pirenilo como estatores. Estos últimos son fluoróforos y donadores de electrones en complejos de transferencia de carga. Por lo tanto, se espera que el rotor molecular **1** sea fluorescente y forme cocristales de transferencia de carga.

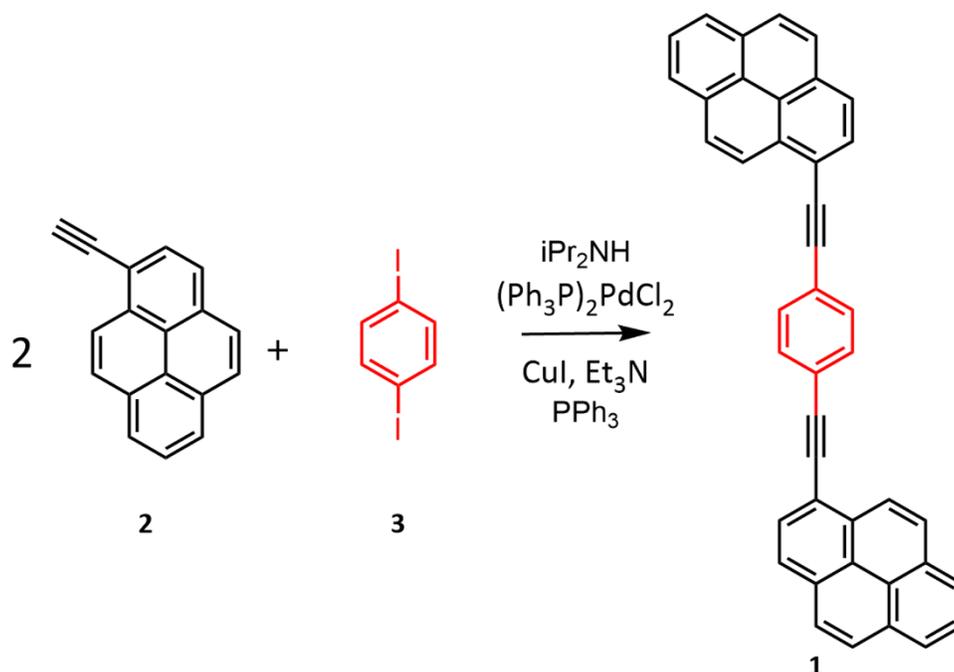
5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Sintetizar el rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) por medio del acoplamiento de Sonogashira entre el 1-etinil-pireno (**2**) y 1,4-diyodobenceno (**3**), para estudiar sus propiedades ópticas.

5.2 Objetivos específicos

- Explorar la síntesis del rotor 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) a través del acoplamiento de Sonogashira del 1-etinil-pireno (**2**) y 1,4-diyodobenceno (**3**) (Esquema 1).
- Llevar a cabo la caracterización estructural de los intermediarios de reacción, así como del rotor molecular **1** a través de RMN de ^1H y ^{13}C y espectroscopía de infrarrojo en pastilla de bromuro de potasio y película.
- Explorar las propiedades ópticas del rotor molecular **1** a través de la adquisición de los espectros de absorción y fluorescencia, así como el cálculo de la absorptividad molar y rendimiento cuántico.

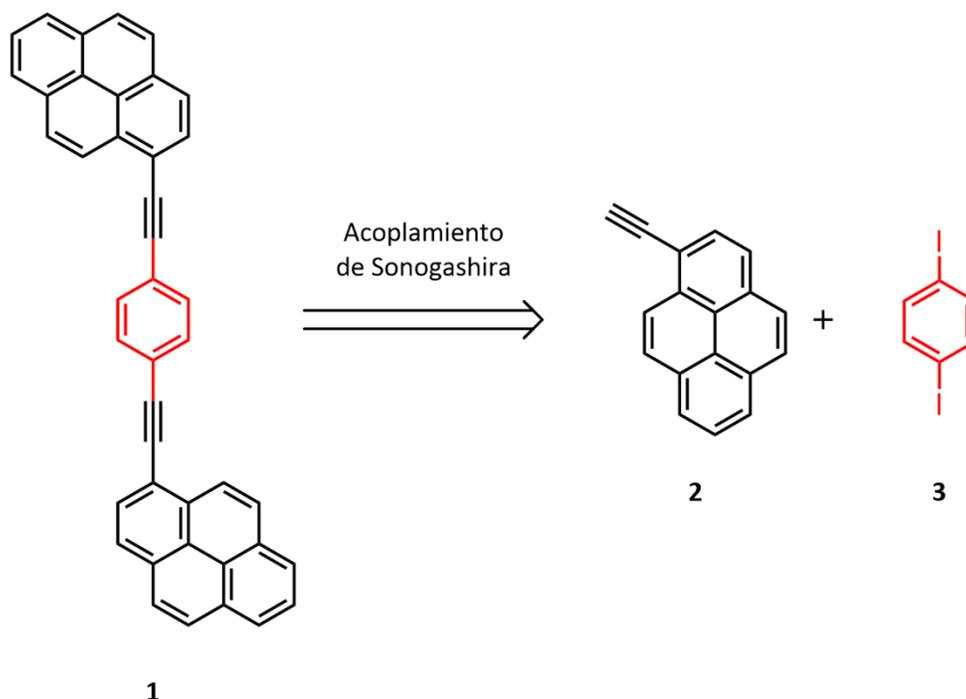


Esquema 1. Obtención del rotor molecular **1** a partir del acoplamiento de Sonogashira del 1-etinilpireno (**2**) y 1,4-diyodobenceno (**3**).

6. Resultados y discusión

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

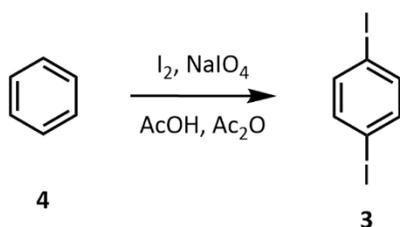
Con el propósito de sintetizar el rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) se propusieron diferentes sustratos y rutas para su obtención; sin embargo, para aumentar las probabilidades de éxito, se eligió sintetizar el 1,4-diyodobenceno (**3**) en lugar de su análogo bromado. Es importante notar que el enlace carbono yodo (C-I) posee una energía de enlace (57.6 Kcal/mol)³⁷ menor que en el enlace carbono-bromo (C-Br) con una energía de 68 Kcal/mol³⁷ por lo que se espera que el 1,4-diyodobenceno (**3**) sea más reactivo³⁸. Por lo tanto, el 1,4-diyodobenceno (**3**) facilitaría la reacción de doble acoplamiento de Sonogashira. Sabiendo lo anterior se obtuvo al rotor molecular **1** a partir del 1-etinilpireno (**2**) y 1,4-diyodobenceno (**3**) (Esquema 2).



Esquema 2. Esquema retrosintético propuesto para la obtención del rotor molecular **1**.

Estos dos intermediarios sintéticos se pueden obtener fácilmente a partir del pireno (**5**) y el benceno (**4**), respectivamente. Se empezó por la síntesis del 1,4-diyodobenceno (**3**). Se sabe que para llevar a cabo una reacción de yodación en un benceno se debe emplear un medio prótico, pues de lo contrario la especie I_2H^+ que se produce es extremadamente

inestable³⁹. Es común utilizar alcoholes para servir de receptor de protones³⁹, en este caso se hace uso del par ácido acético/anhidrido acético. En donde el anhídrido se hidroliza para captar los protones. La reacción de doble yodación del benceno con peryodato de sodio y yodo molecular ocurre con relativa facilidad en gran variedad de sustratos bencénicos⁴⁰. El benceno se sometió a una reacción de diyodación por tratamiento con yodo molecular y peryodato de sodio en una mezcla de ácido acético y anhídrido acético, durante 24 horas (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis del 1,4-diyodobenceno (**3**) a partir de la diyodación del benceno.

Después de recrystalizar en una mezcla 50:50 etanol/agua, las aguas madres se retiraron, para dejar secar los cristales. El rango de punto de fusión encontrado fue de 128-131 °C, que es cercano al intervalo reportado³⁰ de 131-133°C. De esta manera se obtuvo el rotador con un rendimiento del 64%, ligeramente mayor que el 42% reportado³⁰. Cabe mencionar que las aguas madres retiradas continuaron recrystalizando, sin embargo, debido a la cantidad relativamente pequeña y al grado de impurezas, estos cristales no se tomaron en cuenta para el rendimiento por lo que el rendimiento real es ligeramente mayor. La estructura del 1,4-diyodobenceno (**3**) se confirmó a través de RMN e IR.

El espectro de RMN de ¹H (Figura 27) muestra una señal intensa en 7.4 ppm correspondiente a los cuatro protones equivalentes del anillo aromático de benceno *para*-disustituido. De manera análoga, en el espectro de RMN de ¹³C (Figura 28) los cuatro carbonos no sustituidos del anillo bencénico se observan como una señal intensa ubicada en 139.5 ppm. Mientras que la señal correspondiente a los carbonos *ipso* se observa con menor intensidad en 93.6 ppm. Este desplazamiento hacia frecuencias bajas o campo alto confirma la presencia de los átomos de yodo, pues se sabe que en un enlace de carbono con átomos de yodo o bromo tiene lugar un fenómeno conocido como “efecto de átomo pesado”, en donde se espera un desplazamiento progresivo hacia frecuencias bajas⁴¹.

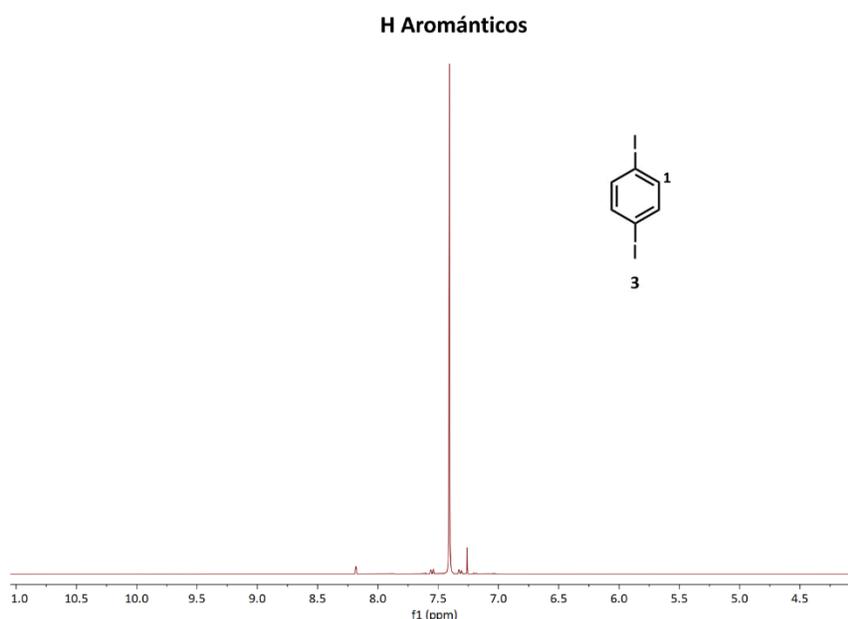


Figura 27. Espectro de RMN de ¹H del 1,4-diyodobenceno (**3**) obtenido a 400 MHz en CDCl₃ a 25°C.

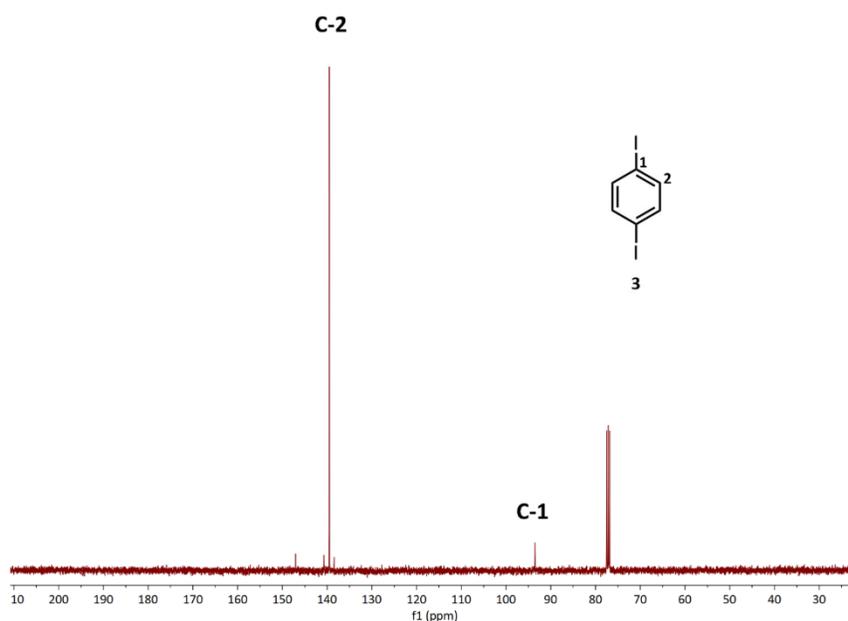


Figura 28. Espectro de RMN de ¹³C del 1,4-diyodobenceno (**3**) obtenido a 100 MHz en CDCl₃ a 25°C.

En cuanto al espectro de infrarrojo (Figura 29) se observan las bandas características de un anillo bencénico *para*-disustituido como se mencionan a continuación. Las bandas de combinación ubicadas en 1893 a 1869 cm^{-1} presentan la forma esperada para un anillo sustituido en las posiciones uno y cuatro⁴². Se confirma la ausencia de señales entre 1600 y 1581 cm^{-1} lo que indica la presencia de anillos bencénicos 1,4-disustituidos⁴².

Además están presentes las bandas de flexión fuera del plano para un enlace carbono hidrógeno ($=\text{C-H}$)^{41,42} en 800 cm^{-1} , las señales de tensión para un enlace doble carbono ($-\text{C}=\text{C}-$) en 1462 y 1372 cm^{-1} , de acuerdo con la literatura estas tres bandas aparecen en la región que confirmar una sustitución en posición *para*^{41,42}. Las señales mencionadas anteriormente complementan a la banda perteneciente al enlace carbono yodo (C-I) ubicada en 994 cm^{-1} ^{41,42}. Con lo anterior se puede confirmar que el benceno se sustituyó con dos átomos de yodo en las posiciones 1,4. Adicionalmente la señal característica de un anillo aromático se encuentra expresadas como bandas de tensión para un enlace carbono hidrógeno($=\text{C-H}$)^{41,42} a 3065 cm^{-1} .

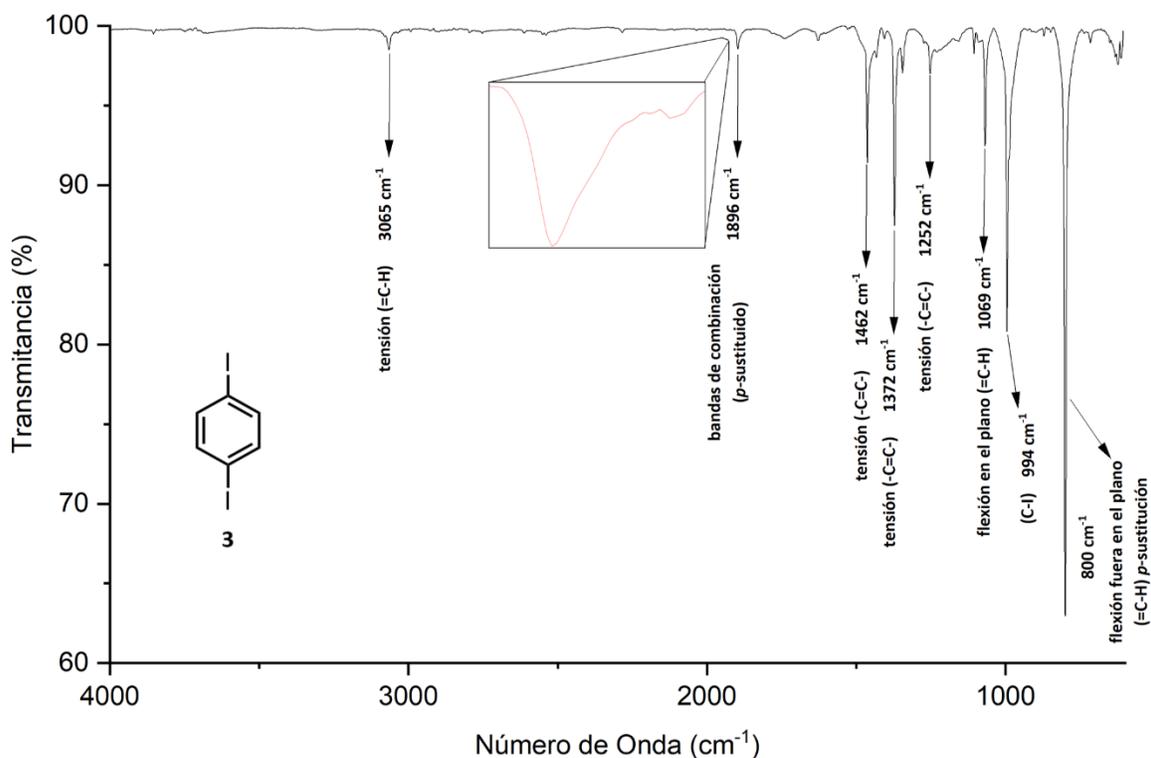
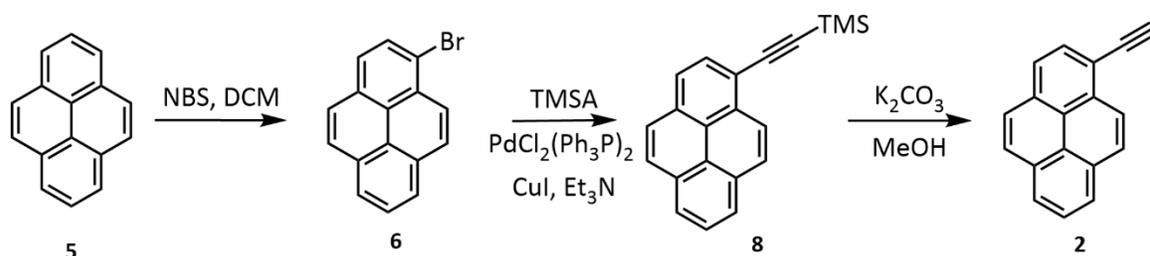


Figura 29. Espectro de infrarrojo del 1,4-diyodobenceno (3) en película.

La síntesis del 1-etinilpireno (**2**) se llevó a cabo en tres etapas partiendo del pireno (**5**), para lo cual, el primer paso fue preparar el 1-bromopireno (**6**). Aunque existen diferentes métodos para bromar compuestos aromáticos, como el uso de catalizadores de cloruros metálicos, peróxidos (p.ej. HBr/H₂O₂; 96% de rendimiento⁴³) o incluso ácido sulfúrico, para el caso de compuestos aromáticos polinucleares no son necesarios, esto se ha corroborado al utilizar N-bromoacetamida con anisol⁴⁴ o el uso de N-bromosuccinamida (NBS)⁴⁵. El uso de la mezcla NBS-DMF brinda un rendimiento entre 89⁴⁶ y 94%⁴⁷, mientras que NBS-DCM el rendimiento reportado es de 86%⁴⁸. Sabiendo que el rendimiento de las reacciones de bromación es cercano, se eligió emplear el solvente con mayor disponibilidad. Por lo que el compuesto **6** se obtuvo tratando una solución de pireno (**5**) en diclorometano con N-bromosuccinimida y manteniendo la agitación por 15 días a 25 °C (Esquema 4). El producto **6** se obtuvo en un rendimiento del 98% superando los valores esperados. Es importante hacer notar, que se observa mejoría en el rendimiento además de la disminución de productos secundarios al aumentar el tiempo de reacción y los equivalentes de 1 a 1+0.05. Esto es importante debido a la dificultad de purificar el pireno (**5**) del 1-bromopireno (**6**) y estos a su vez de los subproductos, debido a la similitud de sus r.f.'s. El intervalo del punto de fusión experimental obtenido (p.f. 90.8-91.9 °C) fue cercano a los 94.5°C reportado en la literatura⁴⁶.



Esquema 4. Síntesis en tres etapas del 1-etinilpireno (**2**) a partir del pireno (**5**).

La identidad de este producto se confirmó a través de RMN de ¹H y ¹³C. En el espectro de RMN ¹H (Figura 30) se observan dos grupos de señales en la región de los protones aromáticos, las cuales integran para nueve protones por lo que se corrobora la presencia del esqueleto de pireno sustituido en una posición. Adicionalmente, el espectro de RMN ¹³C (Figura 31) muestra un total de dieciséis señales en la región de los aromáticos y una

señal desplazada a campo alto o frecuencias bajas, específicamente en 119.9 ppm la cual fue asignada al carbono C-1 unido al átomo de bromo. Esta asignación se hizo debido al efecto de átomo pesado. Por otro lado, el experimento DEPT-135 (Figura 32) muestra nueve señales correspondientes a carbonos protonados y que confirma bromación del pireno.

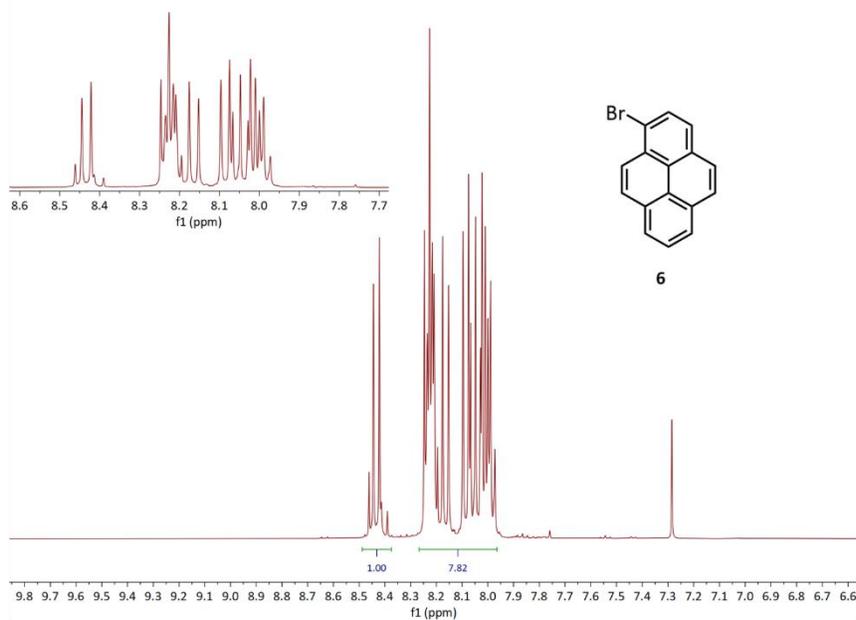


Figura 30. Espectro de RMN de ^1H del 1-bromopireno (**6**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 a 25°C .

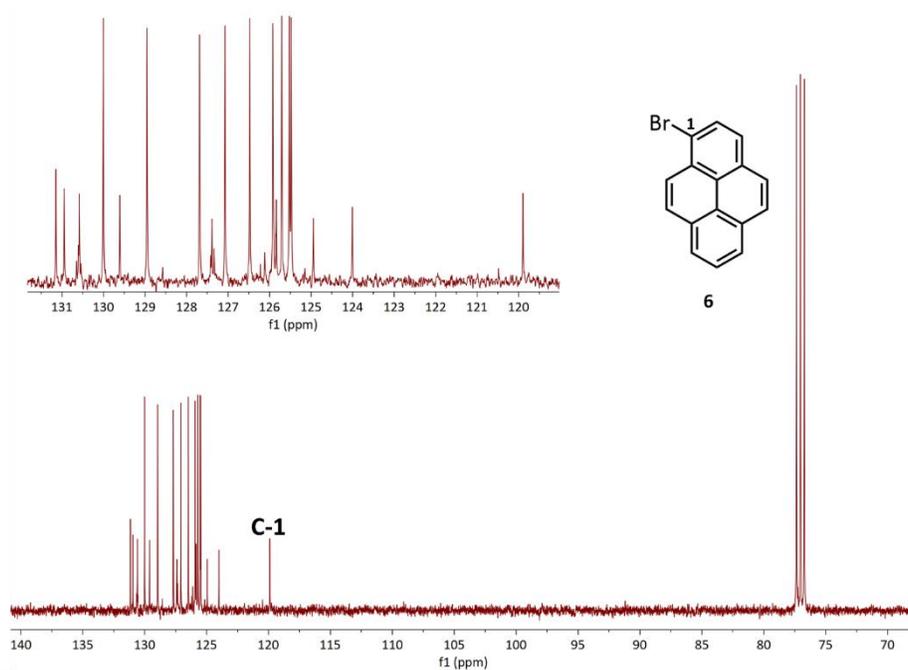


Figura 31. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-bromopireno (**6**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C .

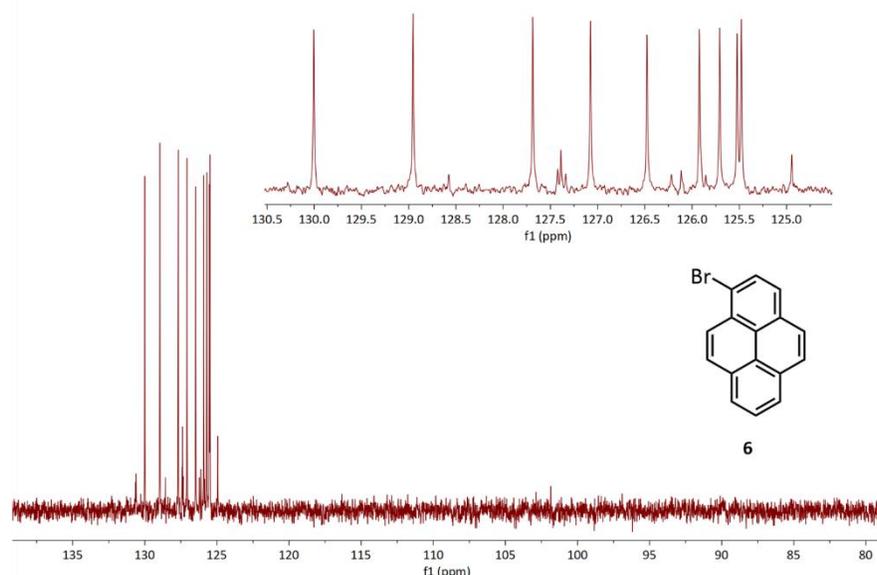


Figura 32. DEPT 135 del 1-bromopireno (**6**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C.

El espectro de infrarrojo (Figura 33) muestra bandas de flexión entre (838 cm^{-1} y 704 cm^{-1}) pertenecientes al enlace carbono sp^2 e hidrógeno ($=\text{C}-\text{H}$)^{41,42}. En 3026 cm^{-1} se encuentra una banda de tensión debida al enlace ($=\text{C}-\text{H}$) carbono sp^2 e hidrógeno^{41,42}, mientras que las pertenecientes al enlace doble carbono-carbono ($-\text{C}=\text{C}-$)^{41,42} se ubican entre 1586 y 1421 cm^{-1} . Entre 1600 y 1500 cm^{-1} se observan las bandas elásticas para aromáticos de anillos fusionados⁴². Las bandas de combinación presentan un patrón característico de un benceno monosustituido por un átomo de halógeno^{41,42} entre 1989 y 1798 cm^{-1} .

Alquinos vinil- o aril-sustituidos se pueden obtener a través de reacciones de acoplamiento cruzado $\text{C}(\text{sp})-\text{C}(\text{sp}^2)$ de Sonogashira ya que permite trabajar bajo condiciones suaves y obtener rendimientos altos⁴⁹. Esta reacción requiere un alquino terminal y un haluro de arilo o vinilo, los cuales reaccionan en presencia de un catalizador de $\text{Pd}(0)$ y un cocatalizador de $\text{Cu}(I)$ y una base como Et_3N o $i\text{Pr}_2\text{H}$ ⁴⁹.

El mecanismo de reacción suele explicarse de la siguiente manera (Esquema 5): el catalizador en su forma activa (Pd^0L_2) lleva a cabo una adición oxidativa en el haluro de vinilo o arilo ($\text{L}_2\text{Pd}^{\text{II}}\text{R}^1\text{X}$) en donde el paladio experimenta una oxidación (Pd^{II}). Por otro lado, el cobre interactúa con el alquino terminal formando un complejo π , mientras la base (diisopropilamina en este caso) aprovecha el incremento de acidez del protón del alquino

terminal para desprotonar al alquino y favorecer la formación del acetiluro de cobre ($\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{R}^2$). Cabe mencionar que se proponen dos vías para explicar el ciclo del cocatalizador de Cu(I), la primera de forma clásica caracterizada por darse por medio de un mecanismo neutro y la segunda vía de manera aniónica. Recientemente, estudios computacionales sugieren que el mecanismo aniónico es el más probable, esto gracias a las posibles interacciones de la base y el alquino terminal⁵⁰. A continuación, ocurre una transmetalación entre los dos intermediarios de cobre ($\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{R}^2$) y paladio ($\text{L}_2\text{Pd}^{\text{II}}\text{R}^1\text{X}$), conduciendo a la formación de un segundo intermediario de paladio ($\text{L}_2\text{Pd}^{\text{II}}\text{R}^1\text{R}^2$) y la regeneración del cocatalizador de cobre (CuX). Finalmente tiene lugar la eliminación reductiva ($\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$) y la regeneración del catalizador de paladio (Pd^0)⁵⁰.

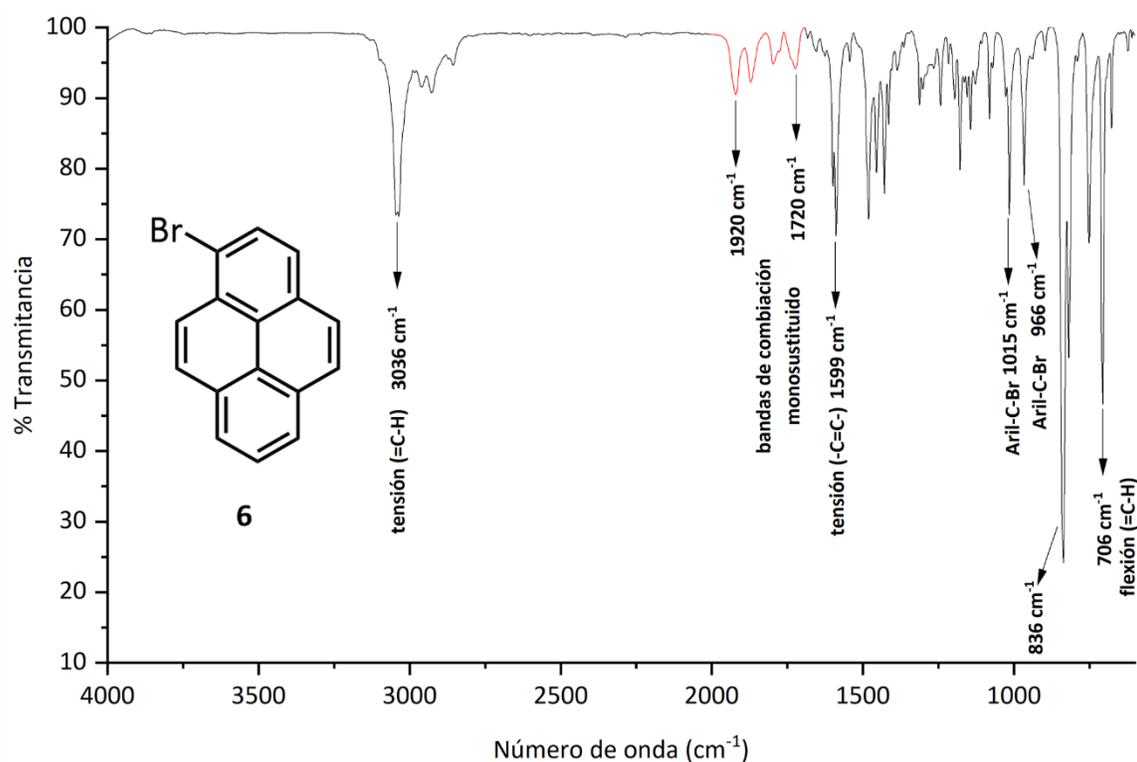
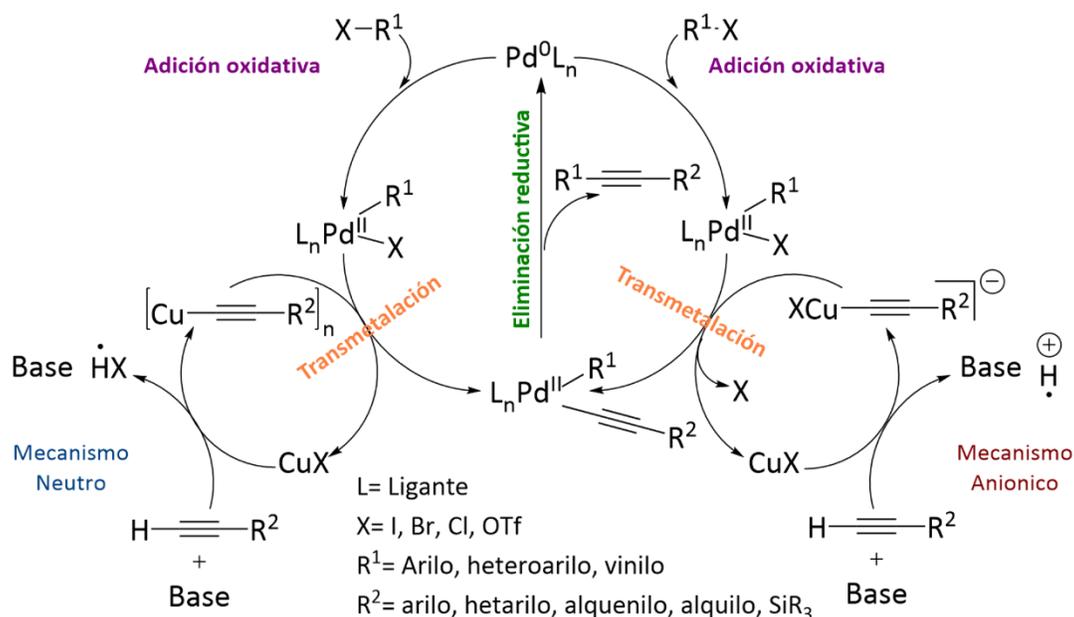


Figura 33. Espectro de infrarrojo del 1-bromopireno (6), en película.



Esquema 5. Mecanismo general del ciclo catalítico de la reacción de Sonogashira por ambas vías aniónica y neutra. Adaptado la referencia 32.

Una vez obtenido 1-bromopireno (**6**), en la segunda etapa se procedió a transformarlo en el 1-trimetilsililetinilpireno (**8**). Su síntesis se llevó a cabo a través del acoplamiento de Sonogashira entre el 1-bromopireno (**6**) y el trimetilsilacetileno (TMSA) usando como catalizador el $(Ph_3P)_2PdCl_2$, CuI como cocatalizador y diisopropilamina como disolvente y base. La reacción se llevó a cabo en un reactor de microondas a 100 °C y 100 W durante 1h (Esquema 4). Después de purificar por medio de cromatografía en columna usando 95:5 hexanos-DCM como eluyente, se obtuvo el 1-trimetilsililetinilpireno (**8**) en un rendimiento de 96% como un sólido amarillo. El intervalo del punto de fusión observado fue de 100-101 °C. Fue posible confirmar la obtención del producto a través de RMN de 1H y ^{13}C . En el espectro de RMN 1H (Figura 34) se observa la presencia de nueve hidrógenos en la región de los protones aromáticos. La señal en 8.57 ppm fue asignada al protón H-1 adyacente al grupo trimetilsililetinilo (TMS), pues es conocido que este tipo de grupos causan el desplazamiento de las señales hacia frecuencias altas o campo bajo. Además, la señal en 0.41 ppm que integra para nueve protones fue asignada a los nueve protones del TMS, con lo cual se confirma la presencia de este grupo.

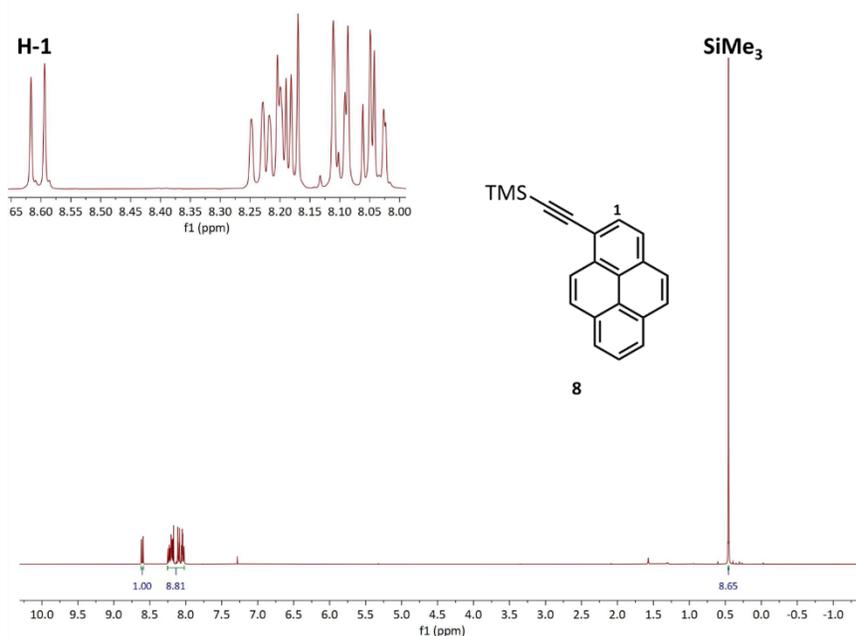


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H del 1-trimetilsililetinilpireno (**8**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 a 25°C .

Por otro lado, en el espectro de RMN ^{13}C (Figura 35), las señales en 104.2 y 100.4 ppm en la región de los carbonos del alquino confirman la presencia del grupo etinileno. Adicionalmente, en la región de los carbonos aromáticos se observan dieciséis señales pertenecientes al núcleo de pireno.

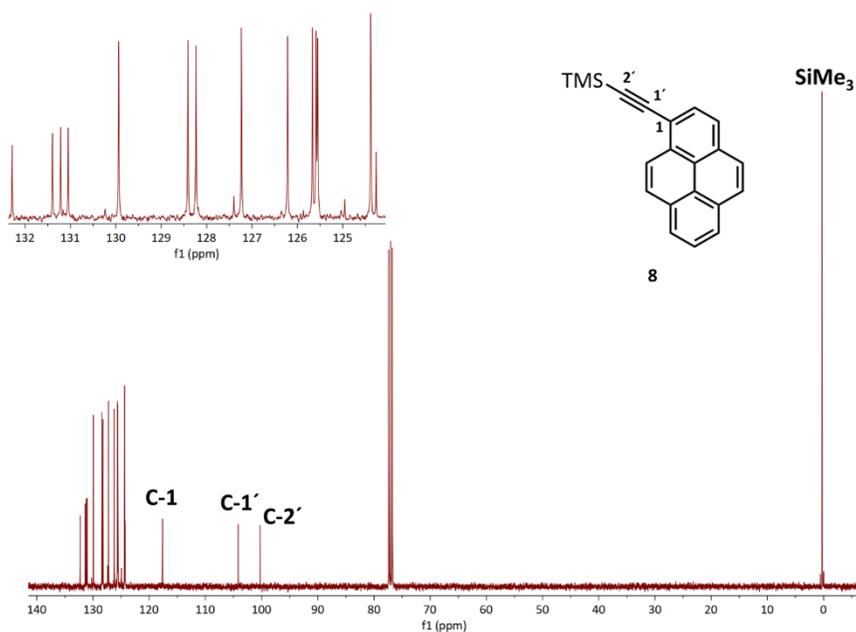


Figura 35. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-trimetilsililetinilpireno (**8**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C .

Los tres carbonos químicamente equivalentes pertenecientes a los metilos del grupo trimetilsililo se observan como una única señal en 0.3 ppm. El DEPT-135 (Figura 36) corrobora la presencia de nueve carbonos protonados del pireno.

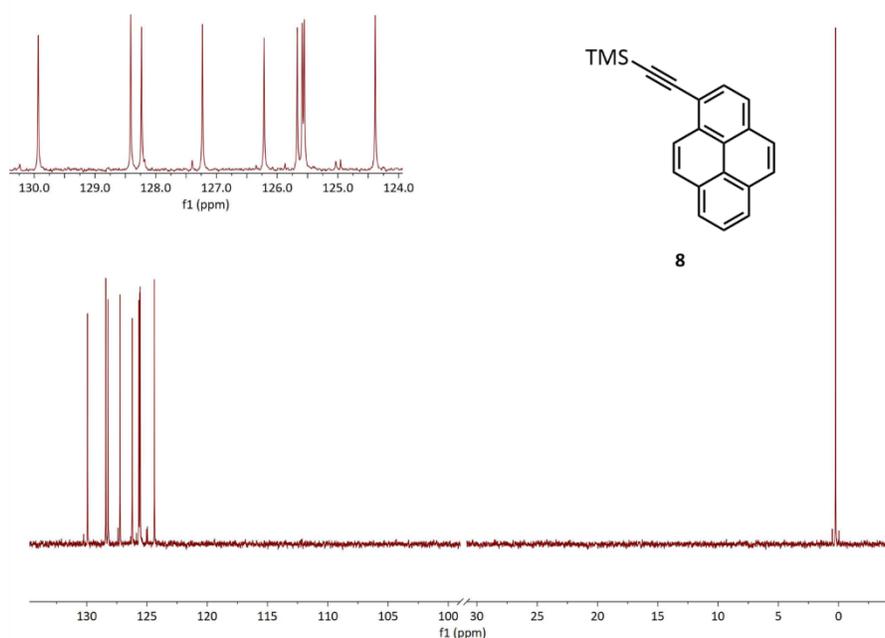


Figura 36. DEPT 135 del 1-trimetilsililetinilpireno (**8**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C .

Se corroboró la transformación del grupo funcional por medio del espectro de infrarrojo (Figura 37). Se siguen manteniendo las bandas propias del pireno, ubicadas en 2956 cm^{-1} para el enlace carbono-hidrógeno ($=\text{C-H}$)⁴¹, tensión carbono-carbono ($-\text{C}=\text{C}-$)⁴¹ desde 1401 a 1603 cm^{-1} , las bandas de flexión carbono-hidrógeno ($=\text{C-H}$)⁴¹ en 715 y 758 cm^{-1} . Las bandas de combinación aparecen^{41,42} de 1733 a 1924 cm^{-1} . Conjuntamente aparecen nuevas señales correspondientes al nuevo grupo funcional, la más evidente es la banda para la tensión carbono-carbono ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) del alquino⁴¹ ubicada en 2151 cm^{-1} , la cual al ser una sola señal confirma que se trata de un alquino disustituido. De acuerdo con la literatura se espera obtener tres señales correspondientes a los modos vibracionales del silicio (Si-CH_3)^{41,42}. La primera señal es débil y debe de estar ubicada en torno a los 1400 cm^{-1} ⁴², en el compuesto **8** apareció en 1367 cm^{-1} , mientras que las bandas intensas aparecen en 1250 cm^{-1} y 896 cm^{-1} ⁴². En 841 cm^{-1} se observa una banda intensa para una flexión del anillo carbono hidrógeno ($=\text{C-H}$)³⁹.

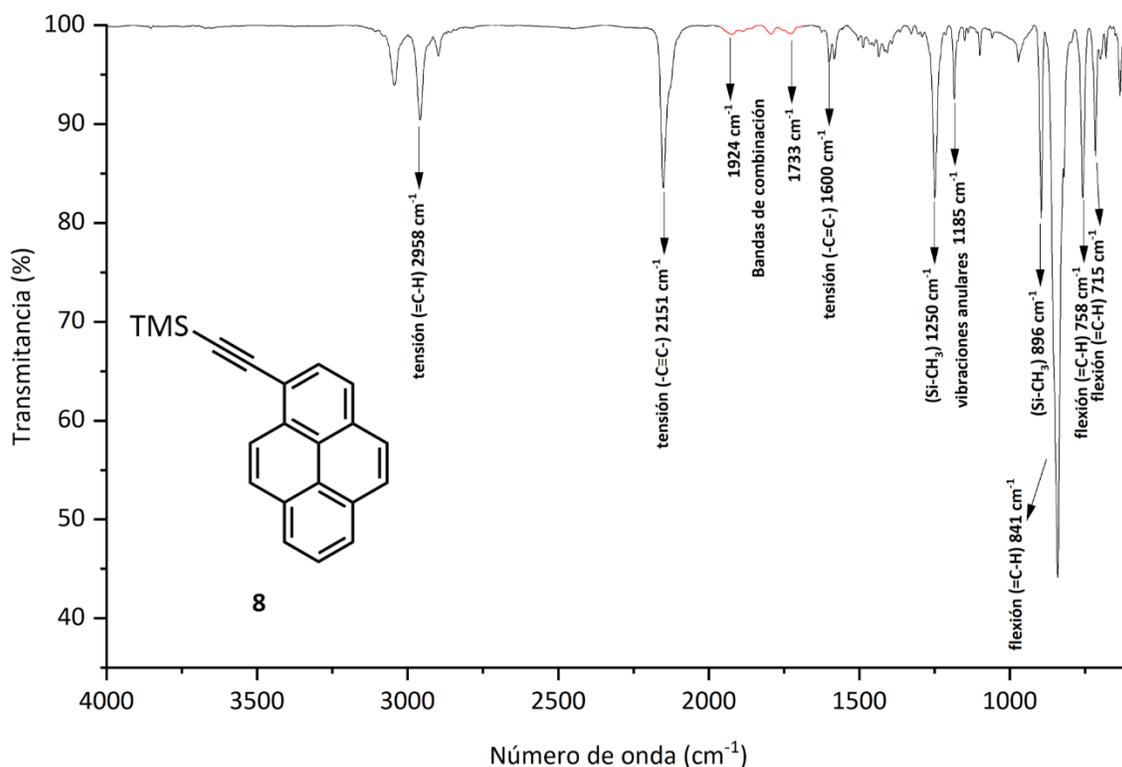


Figura 37. Espectro de Infrarrojo del 1-trimetilsilietinilpireno (**8**) en película.

Posteriormente en la tercera etapa se procedió a remover el grupo protector del alquino terminal. Esto se logró tratando una solución del compuesto **8** en diclorometano-metanol 1:1 con carbonato de potasio a temperatura ambiente (Esquema 4). Una vez se extrajo la fase orgánica, se concentró a sequedad y el sólido resultante se soportó en sílica para posteriormente purificar a través de cromatografía en columna. El 1-etinil-pireno (**2**) se obtuvo en un rendimiento del 96% como un sólido café/rojizo y un punto de fusión de 112-113°C. Aunque existen otras alternativas para llevar a cabo esta transformación este es el procedimiento más sencillo y barato, por ejemplo, el fluoruro de tetrabutilamonio es un reactivo que también es efectivo en esta transformación, pero es muy caro.

Fue posible corroborar esta transformación a través de RMN de ^1H , ^{13}C e infrarrojo. El espectro de RMN de ^1H (Figura 38) muestra una señal simple en 3.50 ppm, la cual confirma la desprotección del alquino terminal, ya que esta señal se encuentra en la región propia de éstos. En la región de los protones aromáticos se tienen las señales esperadas que integran para nueve protones. El espectro de RMN de ^{13}C (Figura 39) muestra las dieciocho señales que se esperan para el compuesto **2**. Adicionalmente, en 82.9 y 82.7 ppm, aparecen dos

señales que pertenecientes a los dos carbonos del alquino terminal. Además, se observa un desplazamiento del carbono *ipso* (116.6 ppm) hacia frecuencias bajas debido a la presencia del alquino. Por otro lado, el experimento DEPT-135 (Figura 40) muestra diez señales correspondientes a los carbonos protonados pertenecientes al anillo de pireno y el carbono terminal del alquino.

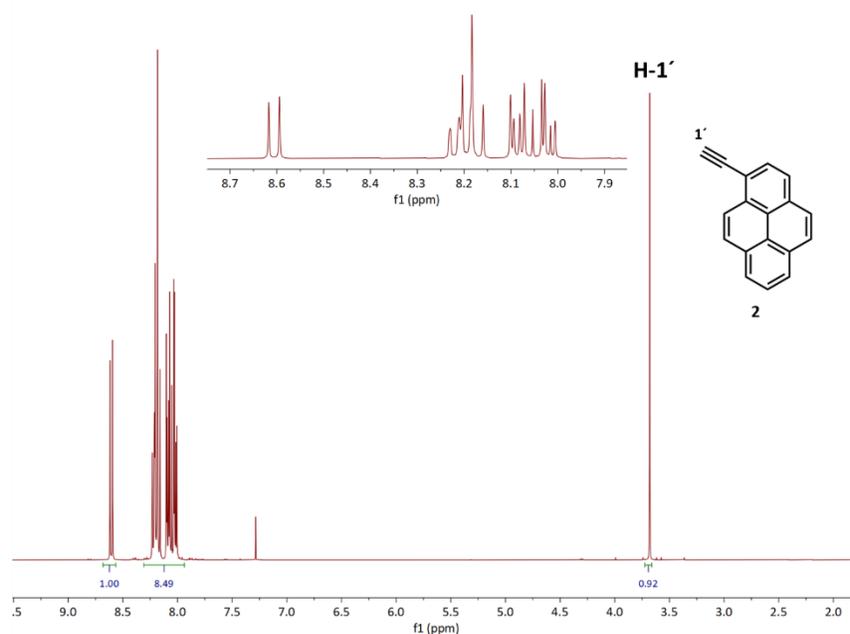


Figura 38. Espectro de RMN de ^1H del 1-etinilpireno (**2**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 a 25°C.

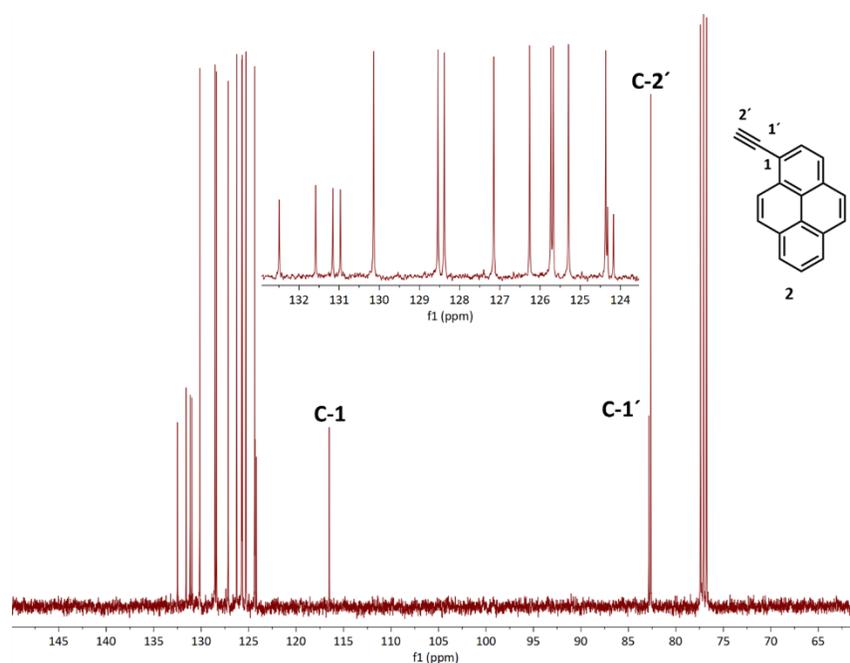


Figura 39. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-etinilpireno (**2**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C.

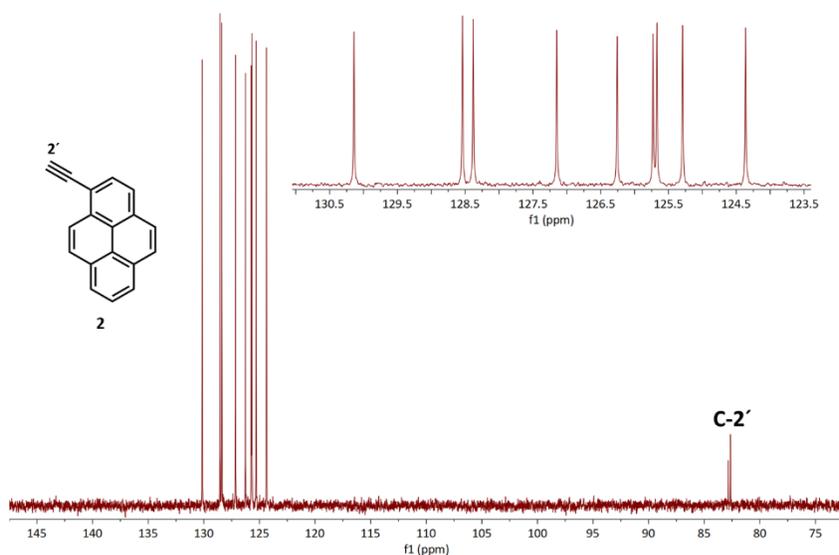


Figura 40. DEPT 135 del 1-etinilpireno (**2**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C .

En espectro de infrarrojo (Figura 41) es evidente que ocurre la eliminación del grupo protector pues aparecen tres señales como se espera para un alquino monosustituido, estas señales se ubican 3295 cm^{-1} correspondiente a las tensiones del carbono sp^3 con un hidrógeno ($\equiv\text{C-H}$)⁴¹, en 2326 cm^{-1} de intensidad débil para el enlace triple carbono-carbono ($-\text{C}\equiv\text{C}-$)⁴¹ y una tercera también débil en 1326 cm^{-1} para el enlace carbono-carbono del alquino ($-\text{C}\equiv\text{C}-$)⁴¹. Las señales propias del pirenilo se mantienen casi en las mismas posiciones que en los casos anteriores.

Finalmente, la síntesis del rotor molecular **1** se llevó a cabo a través de un segundo acoplamiento de Sonogashira entre el 1-etinil-pireno (**2**) y el 1,4-diyodobenceno (**3**). La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante tres horas; no obstante, también es posible llevar a cabo esta transformación a través de la irradiación con microondas a 80 W, 100°C por 1h (Esquema 6). Se intentó purificar el rotor molecular por medio de cromatografía en columna; sin embargo, las fracciones obtenidas contaban con cierto grado de mezcla con subproductos.

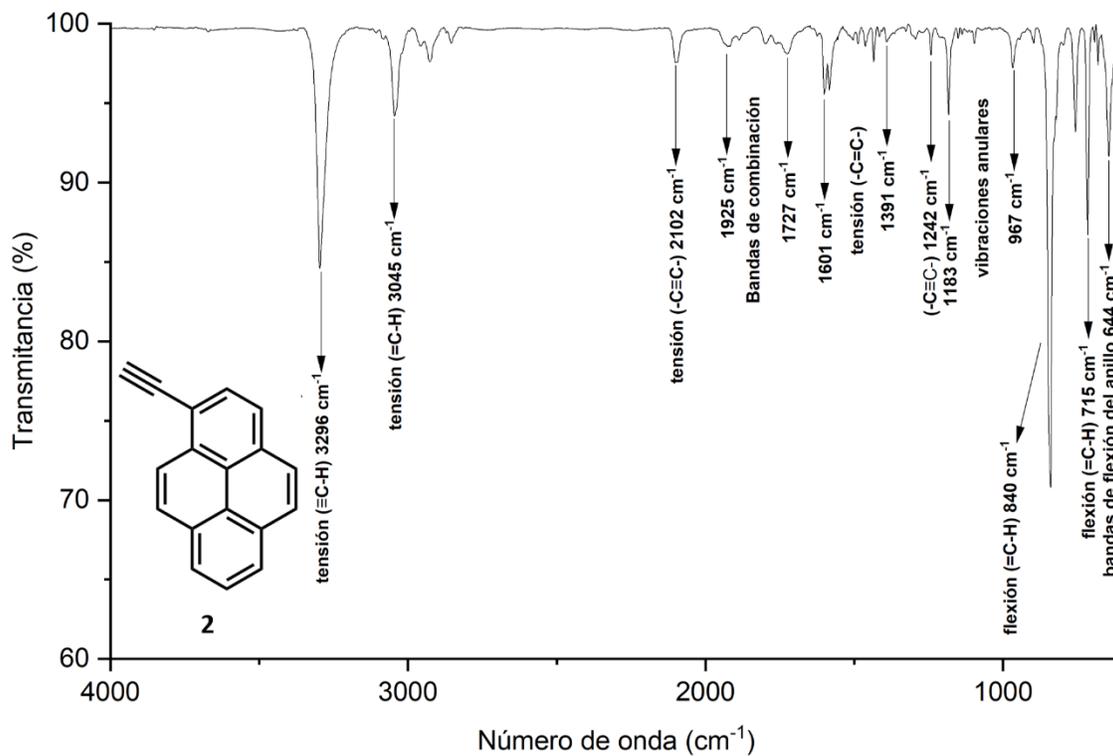
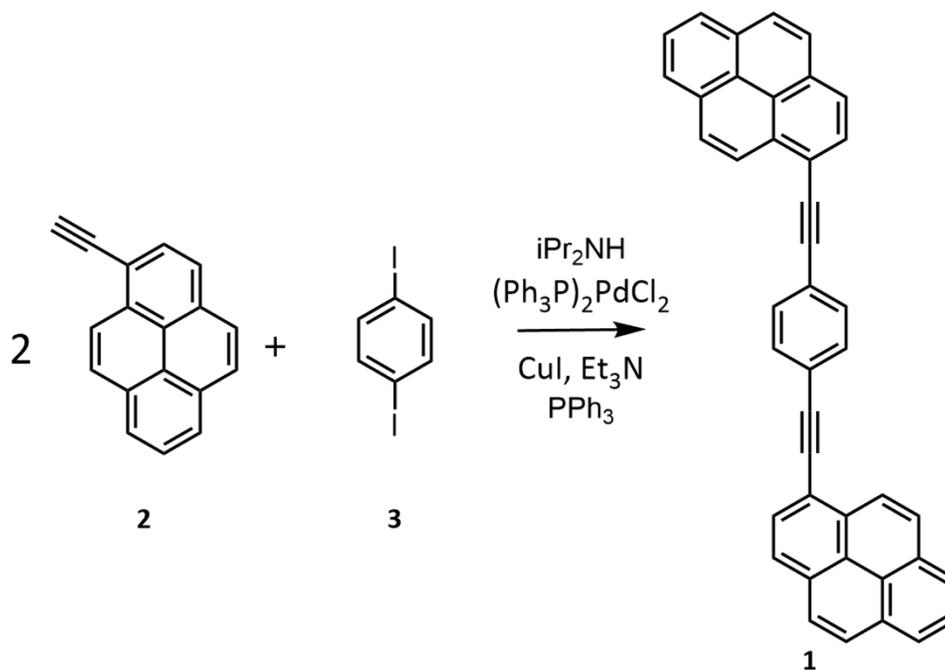


Figura 41. Espectro de Infrarrojo del 1-etinilpireno (**2**).



Esquema 6. Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benceno (**1**).

Por otro lado, se encontró que al lavar el sólido con hexanos permitía arrastrar algunas de las impurezas sin disolver al rotor **1**. Por lo anterior fue planteada una estrategia de purificación basada en la solubilidad del producto. Primero se buscó eliminar las sales producidas en la reacción de Sonogashira, para esto al sólido del crudo de reacción se le hicieron tres lavados con agua caliente a 50 °C. En seguida se buscó eliminar los subproductos de la reacción e impurezas solubles en solventes apolares, por lo que se aprovechó la baja solubilidad del rotor en hexanos, para hacer tres lavados con este solvente a 50 °C. Este proceso se monitoreo por medio del análisis del líquido de lavado en TLC; el rotor por su mismo carácter fluorescente en baja concentración fue vigilado minuciosamente, buscando la aparición de la mancha correspondiente en el r.f. observado para mezcla de disolventes. Con el fin de arrastrar la mayor cantidad de impurezas, se añadió diclorometano suficiente para solubilizar el rotor, después se secó a presión reducida; para que de esta manera se deposite nuevamente el sólido sobre las paredes del matraz y poder arrastrar más impurezas con los lavados de agua y hexanos calientes. Se le realizaron tres lavados con 5 mL de tolueno.

Una vez obtenido el sólido éste se recrystalizó en una mezcla de piridina/tolueno. Obteniendo cristales redondeados color café oscuro, con un rendimiento del 87%.

Al ser una molécula simétrica es de esperar que el número de señales en RMN de ^1H y ^{13}C sea menor al número de protones y carbonos presentes en la estructura. Teniendo esto en cuenta, en el espectro de RMN ^1H (Figura 42) se observa la presencia de una señal simple en 7.82 ppm que integra para cuatro protones pertenecientes al anillo central de fenileno, además de las nueve señales correspondientes al fragmento pirenilo. El espectro de RMN de ^{13}C (Figura 43) muestra las veinte señales que se esperan para esta molécula, un par de ellas en 95.0 (C-17') y 90.8 (C-18') ppm pertenecientes a los carbonos de los alquinos. Por otro lado, la señal en 117.9 pm fue asignada al carbono *ipso* C-2' del grupo pirenilo. Adicionalmente, las señales del fenileno, C-1 y C-2, se observaron en 123.49 ppm y 131.76 ppm, respectivamente. En el espectro de infrarrojo del rotor molecular (Figura 44) también se encuentran las bandas observadas anteriormente en los espectros de 1-trimetilsilietinilpireno (**8**) y 1-etinilpireno (**2**).

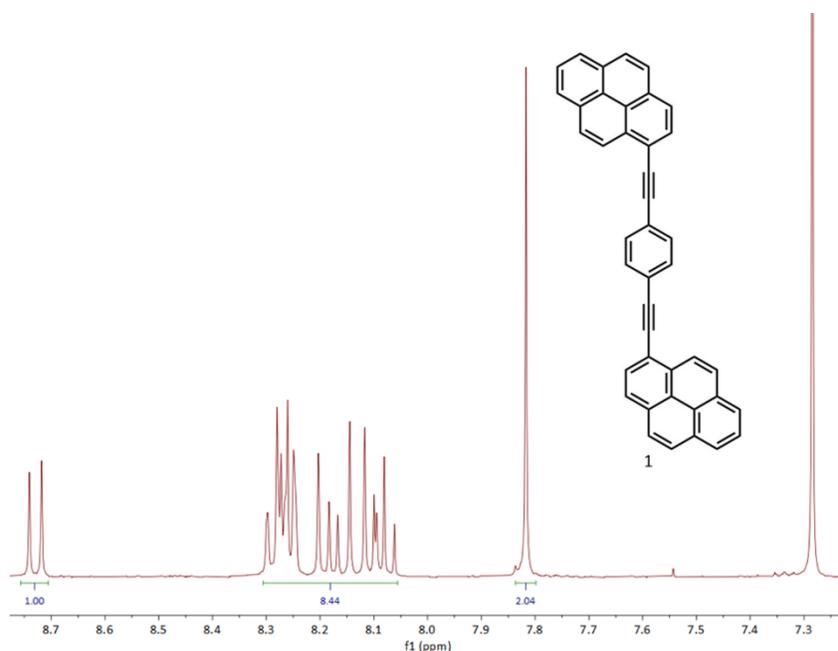


Figura 42. Espectro de RMN de ^1H del rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benceno (**1**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 a 25°C .

Es notable la reaparición de las bandas de tensión para el enlace carbono sp^2 -hidrógeno ($=\text{C}-\text{H}$)⁴¹ en 3040 cm^{-1} , las bandas de tensión para el enlace doble carbono-carbono ($-\text{C}=\text{C}-$)⁴¹ en $1600\text{-}1362\text{ cm}^{-1}$ y bandas de flexión carbono sp^2 -hidrógeno ($=\text{C}-\text{H}$)⁴¹ en $844\text{-}715\text{ cm}^{-1}$. Además, se puede observar una banda en 2206 cm^{-1} debido a un enlace triple carbono-carbono ($-\text{C}\equiv\text{C}-$)⁴¹.

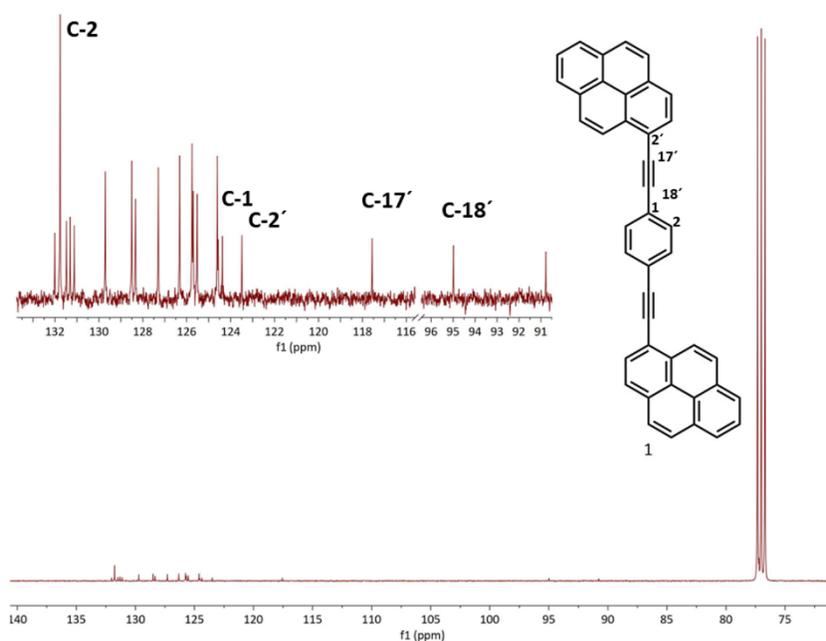


Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C del rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benceno (**1**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C .

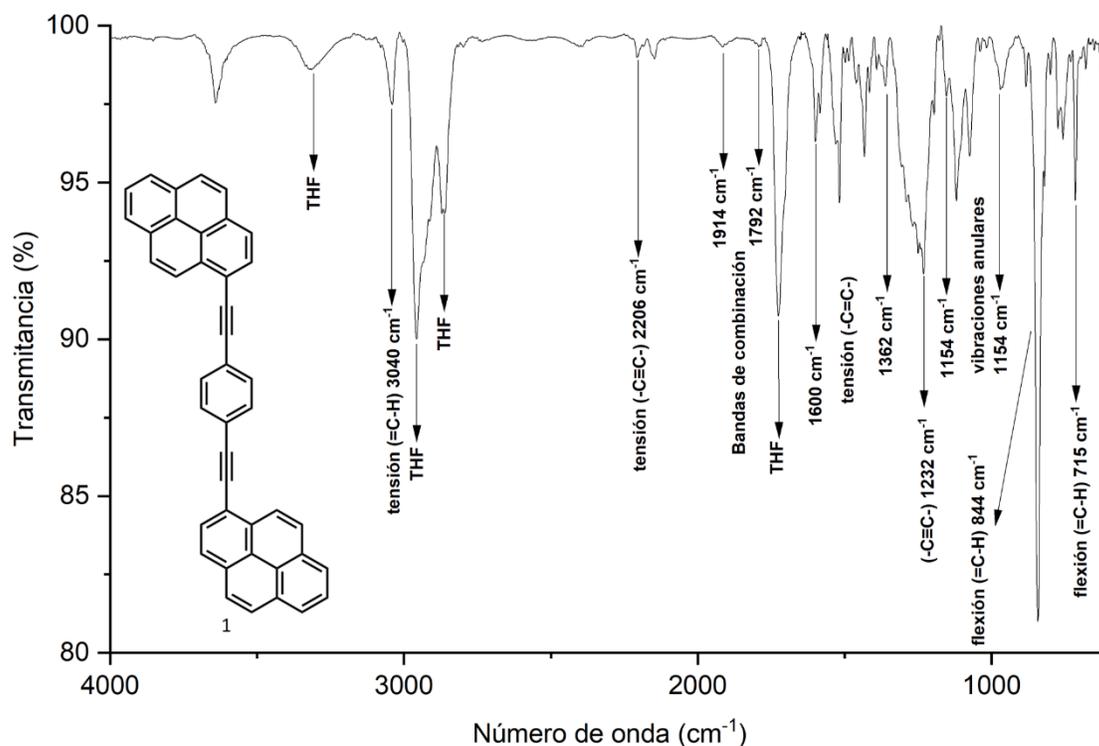


Figura 44. Espectro de Infrarrojo en película usando THF como disolvente de deposición para el rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benzeno (**1**).

Cuando se trata de anillos bencénicos es de importancia poner atención al intervalo entre 1650 y 2000 cm^{-1} , en esta región se expresan ciertos patrones entre las bandas^{41,42}. Estos patrones indican desde el grado de sustitución de un anillo de benceno hasta su patrón de sustitución y pueden brindar idea del tipo de modos vibracionales fundamentales que están dando lugar a ciertas bandas de combinación⁴². En general hay tres tipos de bandas en el infrarrojo, las fundamentales, armónicas y bandas de combinación. Las bandas fundamentales son aquellas que corresponden a una transición vibracional entre los niveles cero y uno y son de alta intensidad⁵¹. Mientras que las bandas armónicas son mucho menos intensas, además de corresponder a transiciones espectroscópicas superiores a uno y aparecen en el espectro aproximadamente al doble del número de onda fundamental correspondiente. Estas bandas armónicas generalmente no son tomadas en cuenta en el análisis del espectro de infrarrojo⁵¹. Las bandas de combinación ocurren al excitar más de una vibración al mismo tiempo⁵¹. Estos patrones de sustitución (Figura 45a) se deben a la combinación de bandas fundamentales relacionadas a modos vibracionales dentro y fuera

del plano⁴² (Figura 45b). Un acercamiento a las bandas de combinación en 1914-1792 cm^{-1} en el espectro (Figura 46) corroboran una sustitución en posición *para* (Figura 44).

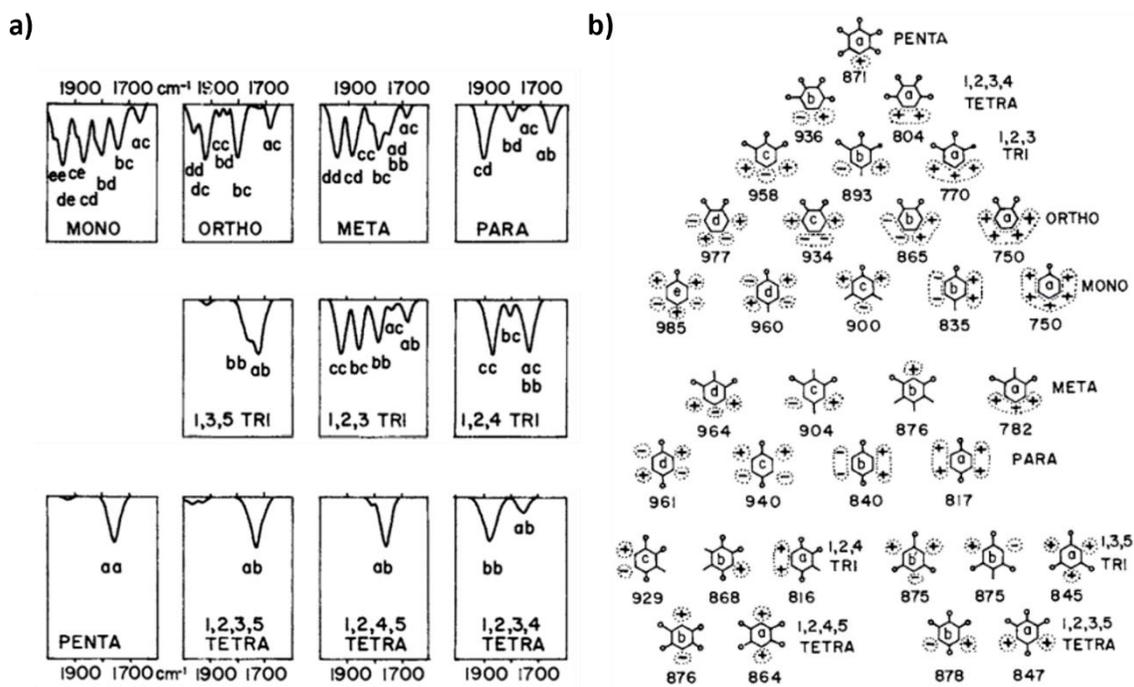


Figura 45. a) Patrones de sustitución. Ilustración obtenida de la referencia 42. b) En cada benceno sustituido los símbolos más o menos indican el movimiento dentro y fuera del plano. Ilustración obtenida la referencia 42.

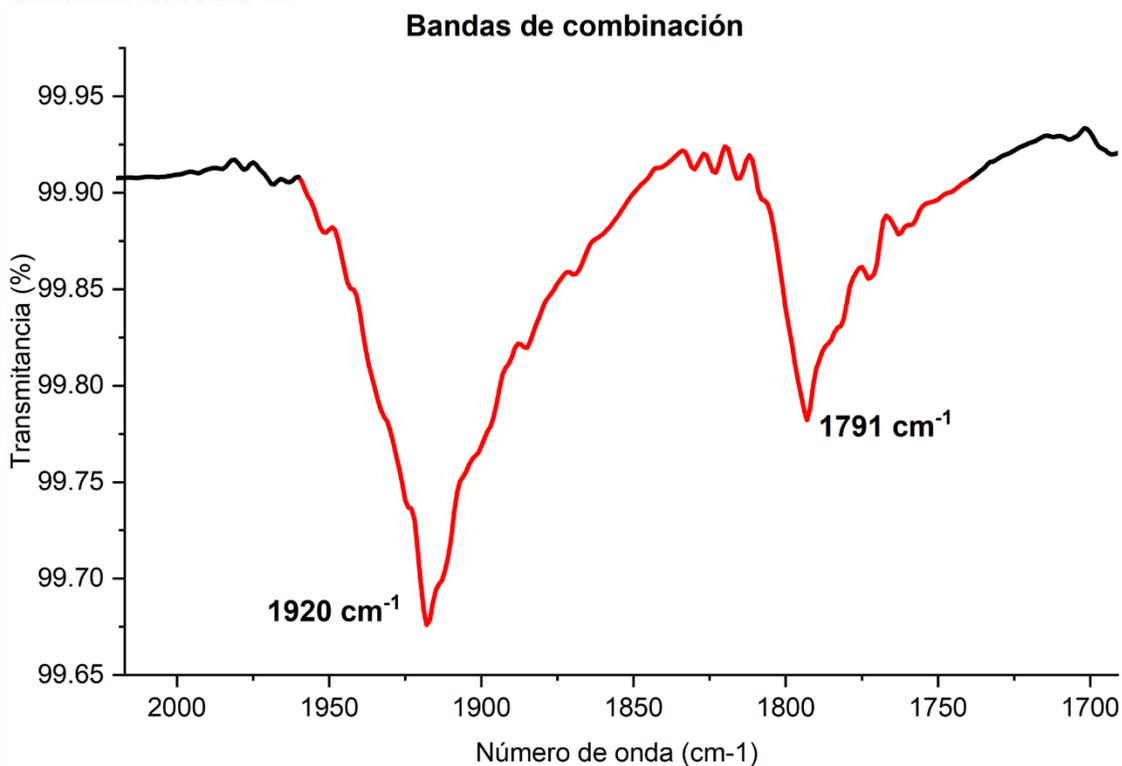


Figura 46. Acercamiento del espectro de infrarrojo en pastilla de KBr. Muestra un comportamiento parecido al mostrado en el libro de Diamay Lin Vien para un benceno *para*-disustituido⁴².

6.2 Propiedades ópticas del rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**)

Se sabe que la fluorescencia de los compuestos con grupos aromáticos es la más intensa, con transiciones de baja energía $\pi-\pi^*$, debido a que comúnmente estos grupos exhiben tiempos de vida media de la fluorescencia más cortos, por lo cual la constante de velocidad de la fluorescencia es mayor, ocurriendo antes que los otros mecanismos. Además, existe menor probabilidad de que ocurra cruce entre sistemas, debido a la gran diferencia que normalmente existe entre el primer estado singulete y triplete, por lo que existe una menor probabilidad de acoplamiento spin - orbita. Cuando se aumenta el número de anillos y el grado de condensación, se espera un aumento en el rendimiento cuántico. Siguiendo con esta idea, se han estudiado algunas estructuras similares al rotor molecular **1**, encontrando propiedades ópticas interesantes. Se han reportado rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_F) mayores a 0.90 en los compuestos estructuralmente similares **9**⁵², **10**⁵³, **11**⁵⁴) al rotor molecular **1** (Figura 47). Se puede esperar que, al poseer una estructura similar a las anteriores, sus propiedades ópticas sean similares, dado que de igual forma el pireno forma un sistema π extendido. Adicionalmente, cuanto más extendido sea un sistema π , se espera que la longitud de onda de absorción sea mayor⁵⁵. Para comprobar esto se llevaron a cabo experimentos para obtener los espectros de absorción y emisión en solución del rotor molecular **1**.

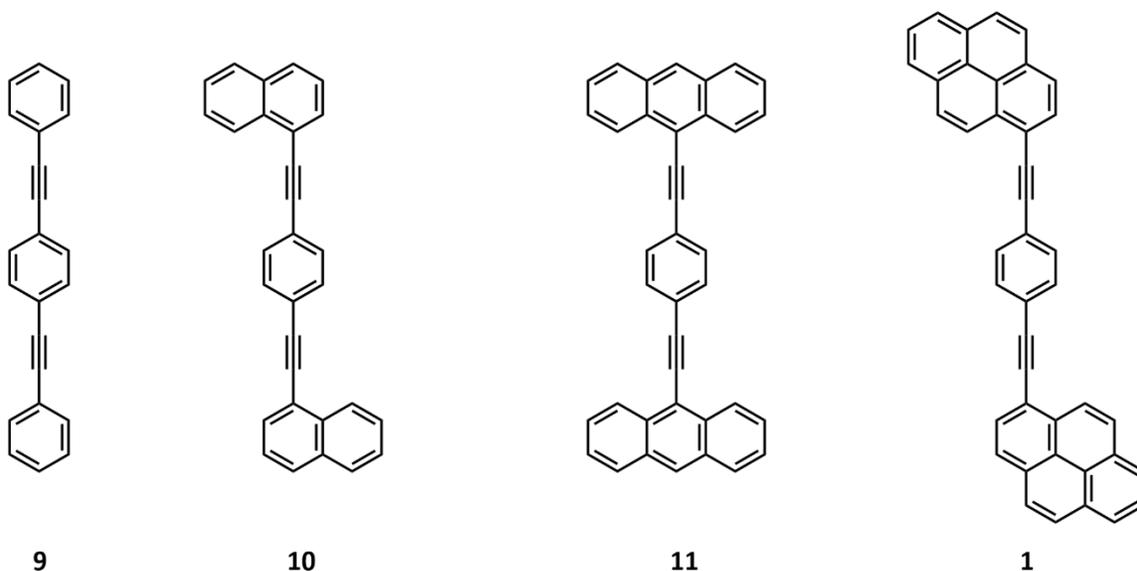


Figura 47. Estructura del rotor molecular **1**, 1,4-bis(feniletinil)benceno (**9**)⁵², 1,4-(naftalen-1-iletinil)benceno (**10**)⁵³ y 1,4-bis(antracen-9-iletinil)benceno (**11**)⁵⁴.

El coeficiente de absorptividad molar (ϵ) se obtuvo adquiriendo los espectros de absorción (Figura 48) a diferentes concentraciones del rotor molecular **1** en el intervalo de 300-500 nm, en THF seco a temperatura ambiente. El espectro de absorción en el UV-vis del rotor molecular **1** mostrado en la Figura 36 se adquirió a una concentración molar de 4.94×10^{-7} mol/L, a temperatura ambiente. Este espectro obtenido es ancho con pobre resolución vibrónica con un máximo de absorción (λ_{\max}) en 401 nm y una señal intensa en 422 nm⁵³.

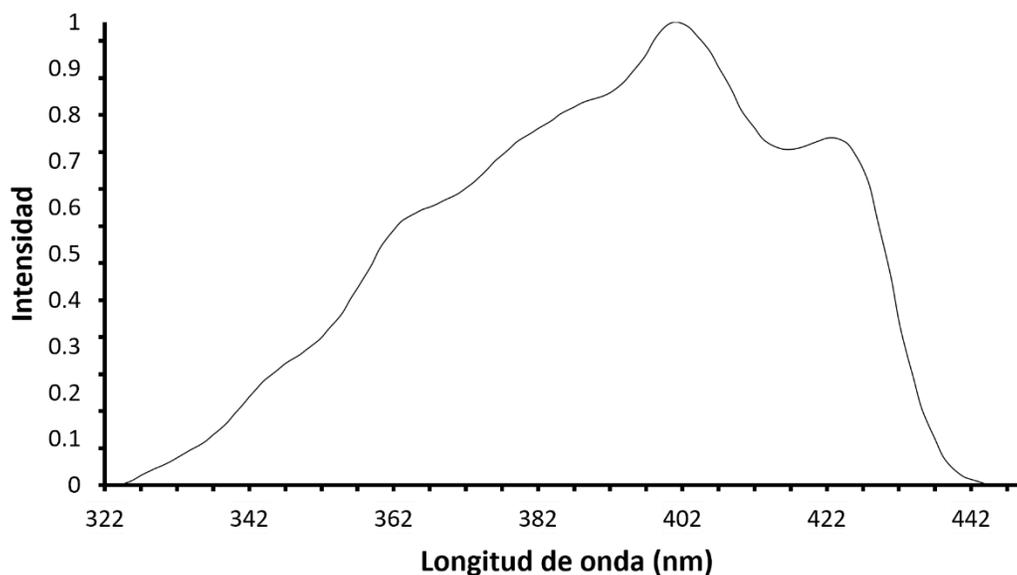


Figura 48. Espectro de absorción de rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) [4.94×10^{-7}], en THF a temperatura ambiente.

Las soluciones se prepararon partiendo de una solución madre 2 mg/10 mL (3.8×10^{-4} M) en THF, a partir de la cual se prepararon diluciones hasta observar el punto donde el espectrofluorómetro no se saturaba (alrededor de una absorbancia de 0.021), punto a partir del cual se preparaban cinco diluciones y se midió la absorptividad con el espectrofotómetro; Posteriormente a obtener los datos, se construyó una gráfica de absorbancia vs concentración, en la que la pendiente de esta corresponde a el coeficiente de absorptividad molar (ϵ) con un valor de un valor de 9.96×10^4 M⁻¹cm⁻¹ (Figura 49). Recordando que el coeficiente de absorptividad molar es un parámetro que define cuán fuertemente una sustancia absorbe la luz de una longitud de onda determinada por unidad de masa o por concentración molar; es decir, qué tan eficiente es la interacción de una sustancia con la luz, en función de su concentración o cantidad de masa⁵³.

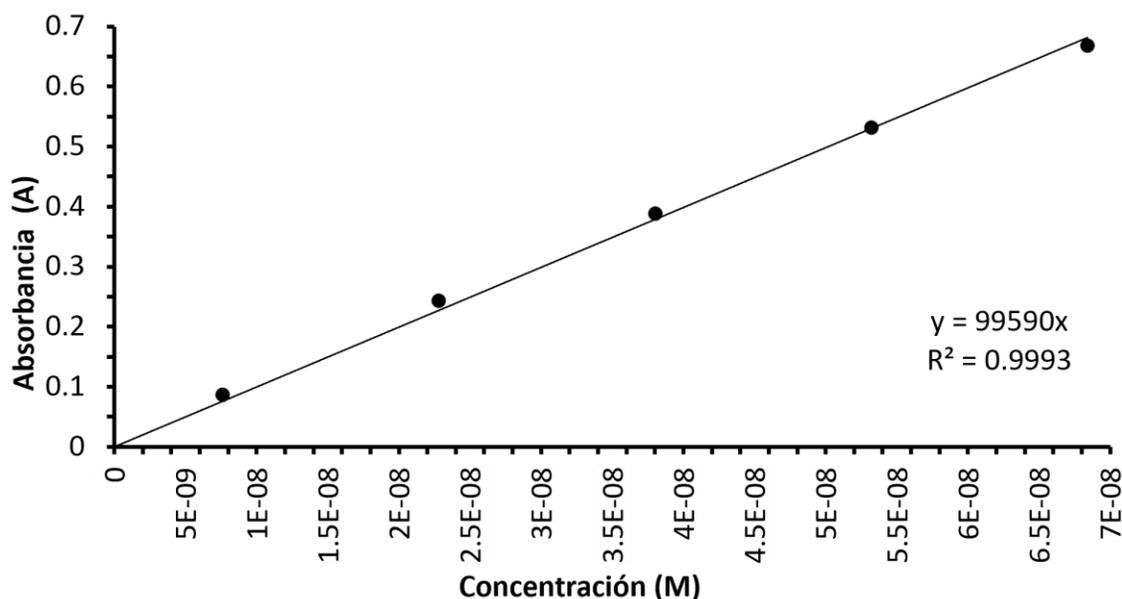


Figura 49. Gráfica de Absorbancia vs Concentración para calcular la absorptividad molar (ϵ).

Un valor alto indica que la solución del material y la radiación electromagnética interactúan fuertemente. La absorción de luz de la región UV-vis causa transiciones electrónicas. En el estado electrónico fundamental de una molécula, denominado estado singlete (S_0), cuando se absorbe un fotón la longitud de onda adecuada ocurre una transición electrónica a un estado electrónico excitado (S_1). Además, en términos de mecánica cuántica está restringido a obedecer cierta simetría y a un operador. Las transiciones electrónicas de alta probabilidad deben ser conservadoras de giro, por lo tanto, la absorción desde S_0 , será hasta un estado singlete excitado, el primero de estos estados excitados es el S_1 . Por otro lado, las transiciones de menor probabilidad son estados de espín alternativos en los estados excitados, un ejemplo común de este estado es el triplete (T_0), donde se alinean los electrones de los diferentes orbitales. Aunque pueden ocurrir transiciones a niveles superiores a S_1 y T_1 , la relajación de un estado excitado de S_n o T_n , a S_1 o S_2 , es muy rápida y se conoce como conversión interna. La excitación puede inducir transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ conocidas como transiciones permitidas porque son transiciones estadísticamente más probables. Por otro lado, las transiciones $n-\pi$ son transiciones prohibidas porque son estadísticamente menos probables⁵⁵. Cuando el valor de la absorptividad molar es mayor a diez mil ($\epsilon > 10^3 M^{-1}cm^{-1}$), las transiciones son permitidas⁵⁵. Adicionalmente, se suelen confirmar las transiciones $\pi-\pi^*$ realizando experimentos de fluorescencia, en donde se varía

la polaridad del solvente, a medida que la polaridad del medio en el que se encuentra el cromóforo aumenta, la longitud de absorción y emisión máxima λ_{\max} se desplaza hacia longitudes de onda más largas⁵⁵. Sin embargo, para el caso de los hidrocarburos aromáticos polinucleares (núcleos π -extendidos) esto es poco útil, pues exhiben poca sensibilidad a la polaridad del medio^{55,56}, por lo que estos cambios serían prácticamente despreciables. Este análisis se realizó para el compuesto **10**, donde el comportamiento es el esperado, pues el desplazamiento se da en solo algunas unidades, mientras que ϵ presenta un valor de $5.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁵⁵, el cual es cinco veces mayor al esperado para transiciones de tipo π - π^* ⁵³. Por lo que sirve para confirmar que el coeficiente de absorción molar es prueba suficiente para asignar la clase de transición electrónica que ocurre en estructuras formadas a partir y prácticamente en su totalidad por hidrocarburos aromáticos polinucleares. Adicionalmente, para el compuesto **14** presentado anteriormente el cual esta conformado por dos pirenilos, se observó el mismo comportamiento, en el que el comportamiento del pireno de partida pasó de contar con transiciones prohibidas y un bajo coeficiente de absorción molar, a exhibir un valor de ϵ mucho mayor además de transiciones permitidas. Por lo tanto, se puede decir que la banda con máximo en 401 nm y $\epsilon = 9.96 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ del rotor molecular **1** corresponde a una π - π^* permitida.

Haciendo uso de los espectros de absorción, además de calcular el coeficiente de absorción molar, es posible calcular el band gap óptico ($E_{\text{gap opt}}$), a través de los gráficos Tauc. Donde se observó un mejor ajuste de los datos del término cuadrático para la extrapolación de la región lineal (Figura 50), obteniendo un bandgap de $E_{\text{gap opt}}$: 2.86 eV. Recordando que el band gap óptico proporciona el valor de la energía necesaria de un fotón para que un electrón en la banda de valencia (electrones de enlace) alcance la banda de conducción⁵⁷. Lo que nos permite conocer si una molécula presenta propiedades semiconductoras o aislantes. Se considera que un valor de band gap <4 eV indica que una molécula se comporta como semiconductor, mientras que un valor de >4 eV indica un comportamiento aislante⁵⁸. Por lo que se puede afirmar que el rotor **1** tiene propiedades semiconductoras.

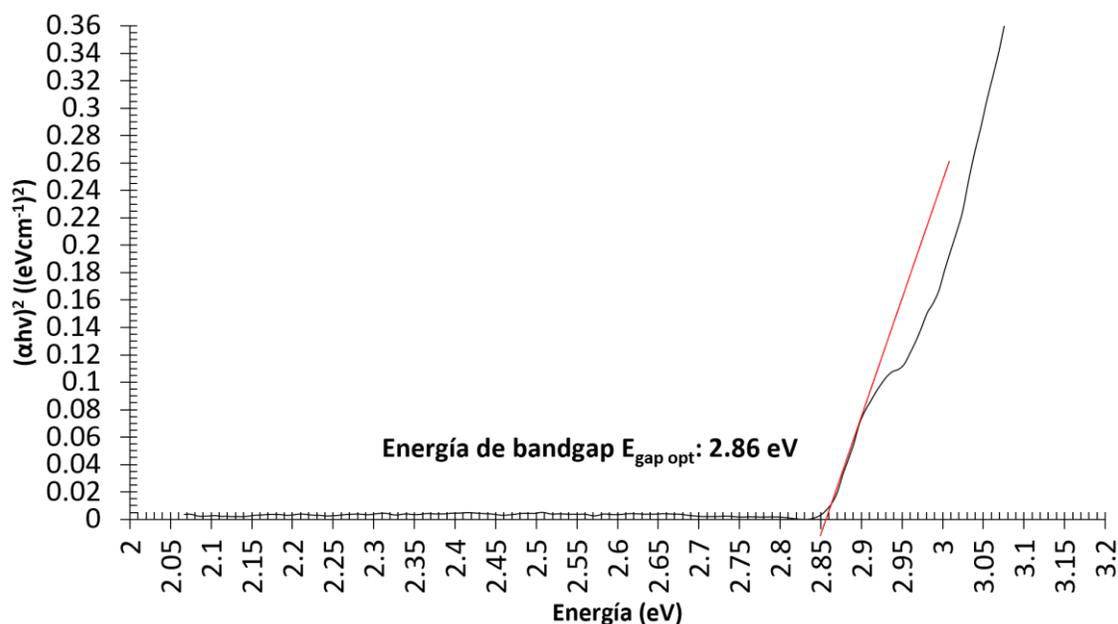


Figura 50. Gráfico obtenido a partir del método gráfico Tauc para obtener la energía de banda prohibida (Bandgap) a partir de la absorción UV-Vis .

Una vez que se obtuvieron los espectros de emisión del rotor molecular y de la referencia de antraceno (Figura 51), se observó que estas dos curvas no comparten el mismo intervalo de longitud de onda. Sus máximos ocurren en posiciones muy distintas entre sí.

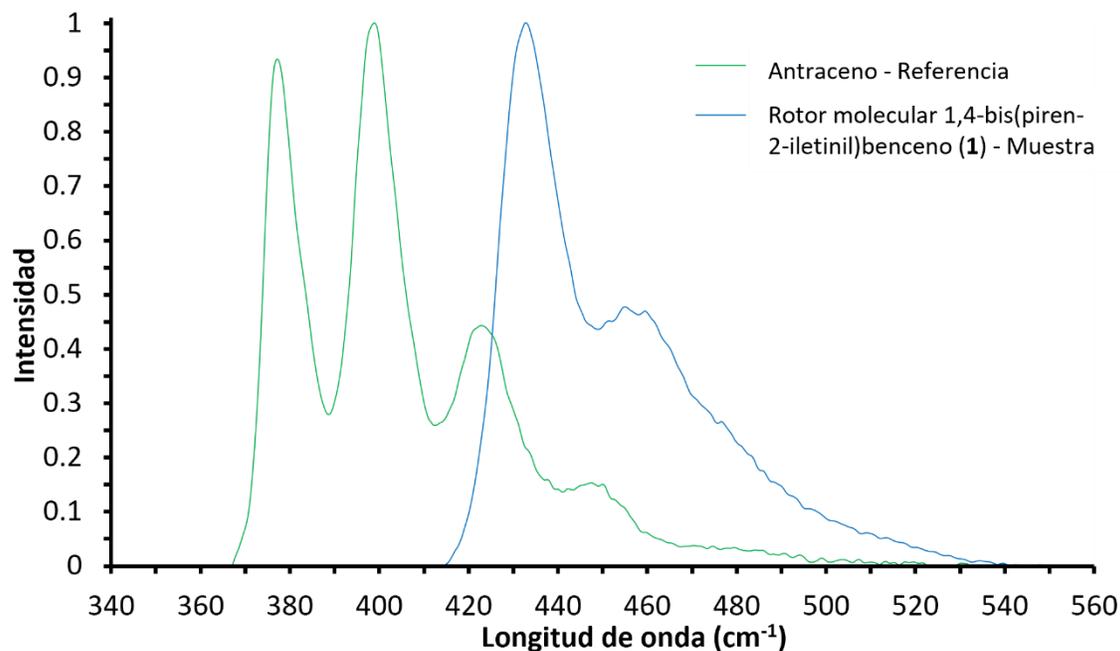


Figura 51. Espectro normalizado de emisión de la muestra - rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) (curva color azul) y de la referencia – antraceno (curva color verde).

Por lo que cambiar de referencia por alguna otra sustancia que compartiera el rango de emisión de la muestra permitiría una medición más fiable. Al utilizar sulfato de quinina se observa una mejor sobreposición de los espectros de la muestra y la referencia (Figura 52).

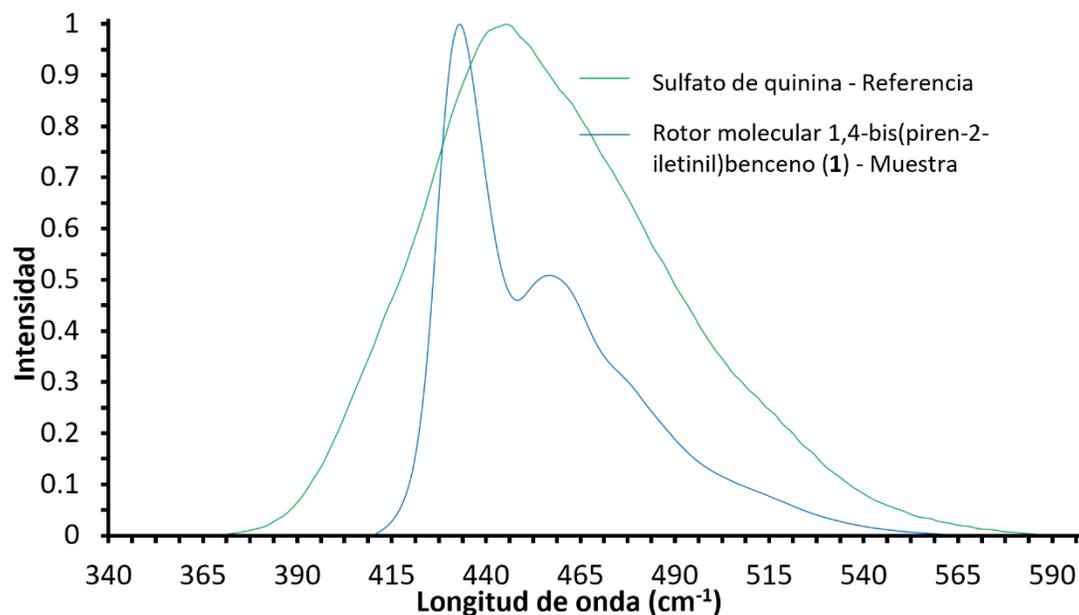


Figura 52. Espectro normalizado de emisión de la muestra - rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) (curva color azul) y de la referencia – sulfato de quinina (curva color verde).

Posteriormente se procedió a medir el rendimiento cuántico de la fluorescencia del rotor molecular **1**. Para obtener los espectros se hicieron diluciones de la solución de partida hasta obtener diluciones que no saturaran el detector del espectrofluorómetro, alrededor de 0.021 A. En seguida, se hicieron diluciones para obtener de cada una de ellas los espectros de excitación, emisión y absorción. En seguida, se presenta uno de los gráficos de absorción, emisión y excitación obtenidos (Figura 53). El espectro de fluorescencia en THF muestra una resolución vibrónica pobre y un máximo (λ_{\max}) en 432 nm. Se puede observar un desplazamiento respecto a la posición en donde se da la absorción y la emisión, esta pérdida de energía se debe a una variedad de procesos dinámicos que ocurren después de la absorción del fotón⁵⁵. Cuando el fluoróforo se excita al primer estado singlete (S_1) usualmente lo hace hasta un estado vibracional del primer singlete (S_1), desde donde se relaja vibracionalmente perdiendo energía con el disolvente⁵⁵. Mientras que si al excitar al fluoróforo llega al segundo singlete (S_2), el electrón decae rápidamente al primer estado excitado (S_1) a través de un proceso conocido como conversión interna. Es importante notar

que en el estado excitado el momento dipolar es mayor, que en el estado fundamental⁵⁵. Después de la excitación, los dipolos de disolvente pueden reorientarse o relajarse alrededor del estado excitado, lo que reduce la energía del mismo³.

Los disolventes polares estabilizan mejor el estado excitado, no obstante, estos disolventes no causan efectos importantes en los hidrocarburos aromáticos polinucleares^{55,56}. En resumen, la relajación vibracional y la conversión interna, ocasionan la pérdida de energía, por lo que el fotón emitido es de menor frecuencia que el fotón absorbido, provocando el desplazamiento del espectro de emisión con respecto al espectro de absorción (Figura 51). A este fenómeno se le denomina desplazamiento de Stokes y permite calcular la energía de excitación que se pierde por vibraciones moleculares⁵⁵. Para el rotor molecular el desplazamiento de Stokes tiene un valor de 1790 cm^{-1} . Por lo que menos energía se pierde a través del solvente, y queda mayor energía disponible para el cambio del momento dipolar de transición, por lo que se puede decir que el momento dipolar transicional para el rotor molecular **1** es grande. Adicionalmente, se observa que el compuesto **1** no forma excímeros, ya que en el espectro de fluorescencia no se observa la banda característica del pireno.

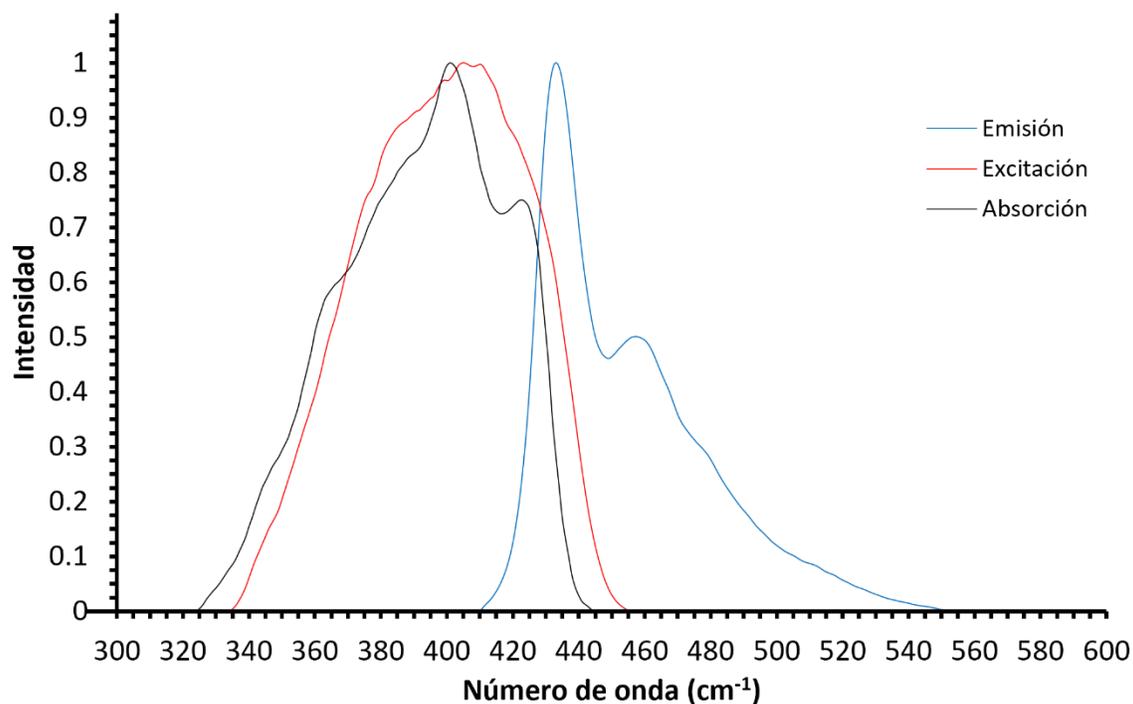


Figura 53. Espectros normalizados de absorción, emisión y excitación del rotor 1,4-bis(piren-1-iletinil) benceno (**1**).

El rendimiento cuántico de fluorescencia (φ_F) se define como la relación entre el número de fotones emitidos a través de la fluorescencia y el número de fotones absorbidos por la especie (Ecuación 1)⁵⁹. Esta propiedad es intrínseca de cualquier especie fluorescente, además se relaciona con la capacidad de impedir que el estado excitado se relaje a través de otro mecanismo⁵⁹. La magnitud del rendimiento cuántico de la fluorescencia (φ_F) es directamente proporcional a la intensidad de la fluorescencia⁵⁹. El rendimiento cuántico de la fluorescencia (φ_F) se puede medir por medio del método absoluto y el método relativo⁵⁸. El método relativo requiere comparar la intensidad de la fluorescencia (φ_F) contra un valor de (φ_F) conocido, además de conocer el valor de la absorbancia de la referencia y de la muestra⁵⁹. Estos datos son fácilmente obtenibles usando un espectrómetro de fluorescencia. Por otro lado, el método absoluto requiere del uso de un fluorómetro provisto de una esfera integradora⁵⁸.

$$\varphi_F = \frac{\text{Número de fotones emitidos a través de la fluorescencia}}{\text{Número de fotones absorbidos}} \quad (1)$$

Método relativo

El principio fundamental supone que dos soluciones (muestra problema y referencia) con absorbancia idéntica en la longitud de onda de excitación absorben el mismo número de fotones, por lo tanto, siempre que las condiciones experimentales sigan siendo las mismas, la relación de las intensidades de la fluorescencia integrada de las dos soluciones puede ser relacionadas a los valores de rendimiento cuántico de fluorescencia (φ_F)⁵⁸.

Como se mencionó anteriormente, el método relativo se basa en el uso de estándares con valores de φ_F conocidos y con propiedades ópticas que se asemejan a las de la muestra a investigar⁵⁹. Este análisis se restringe a muestras que puedan disolverse dado que se requiere conocer el índice de refracción y la absorbancia tanto de la muestra como de la referencia. El cálculo de φ_F de la muestra problema implica la comparación de la intensidad de la fluorescencia integrada de una muestra de referencia de φ_F conocido contra la intensidad de fluorescencia integrada de la muestra⁵⁹. Es posible estimar el valor del rendimiento cuántico de la fluorescencia por medio del método de punto único, haciendo uso de una sola medición de absorbancia e integración de la intensidad de fluorescencia de

la referencia y de la muestra⁵⁹. No obstante, es recomendable medir la intensidad de fluorescencia de la referencia y de la muestra desconocida en varios puntos de absorbancia en la longitud de onda de excitación⁵⁹.

Partiendo de los espectros de fluorescencia se integraron los datos para obtener el área bajo la curva. Teniendo este valor se calculó por medio del método de punto único el rendimiento cuántico de la fluorescencia utilizando antraceno como referencia. Usando la ecuación 2 el rendimiento cuántico obtenido fue de 0.95.

$$\phi_x = \phi_s \left(\frac{A_s}{A_x} \right) \left(\frac{E_{Fx}}{E_{Fs}} \right) \left(\frac{n_x}{n_s} \right)^2 = 0.54 \left(\frac{0.037}{0.018} \right) \left(\frac{133}{173} \right) \left(\frac{1.408}{1.334} \right)^2 = 0.950 \quad (2)$$

ϕ_x = Rendimiento cuántico de la fluorescencia de la muestra

ϕ_s = Rendimiento cuántico de la fluorescencia de la referencia

A_x = Absorbancia de la solución de la muestra

A_s = Absorbancia de la solución de referencia

E_{Fx} = Intensidad de fluorescencia integrada de la luz emitida de la muestra

E_{Fs} = Intensidad de fluorescencia integrada de la luz emitida de la referencia

n_x = Índice de refracción de la muestra

n_s = Índice de refracción de la referencia

Método comparativo

Por otro lado, el cálculo del rendimiento cuántico de la fluorescencia por medio del método comparativo implica construir dos curvas de calibración de la intensidad de fluorescencia integrada contra la absorbancia de la solución para después obtener el rendimiento cuántico utilizando las pendientes (Ecuación 3).

$$\phi_x = \phi_s \left(\frac{m_x}{m_s} \right) \left(\frac{n_x}{n_s} \right)^2 = 0.54 \left(\frac{7273.1}{4583.6} \right) \left(\frac{1.408}{1.334} \right)^2 = 0.954 \quad (3)$$

ϕ_x = Rendimiento cuántico de la fluorescencia de la muestra

ϕ_s = Rendimiento cuántico de la fluorescencia de la referencia

m_x = Pendiente de la intensidad de la función integrada contra la absorbancia de la muestra

m_s = Pendiente de la intensidad de la función integrada contra la absorbancia de la referencia

n_x = Índice de refracción de la muestra

n_s = Índice de refracción de la referencia

El valor de rendimiento cuántico de fluorescencia obtenido fue de 0.954, corroborando el valor obtenido por el método de punto único. Los gráficos de donde se extrajeron las pendientes (m), se muestran en las Figuras 54 y 55 estos muestran un coeficiente de determinación r^2 de al menos 0.9926 para la muestra y 0.9897 para la referencia con lo que se confirma un buen ajuste de la intensidad de fluorescencia al variar la absorbancia de la muestra.

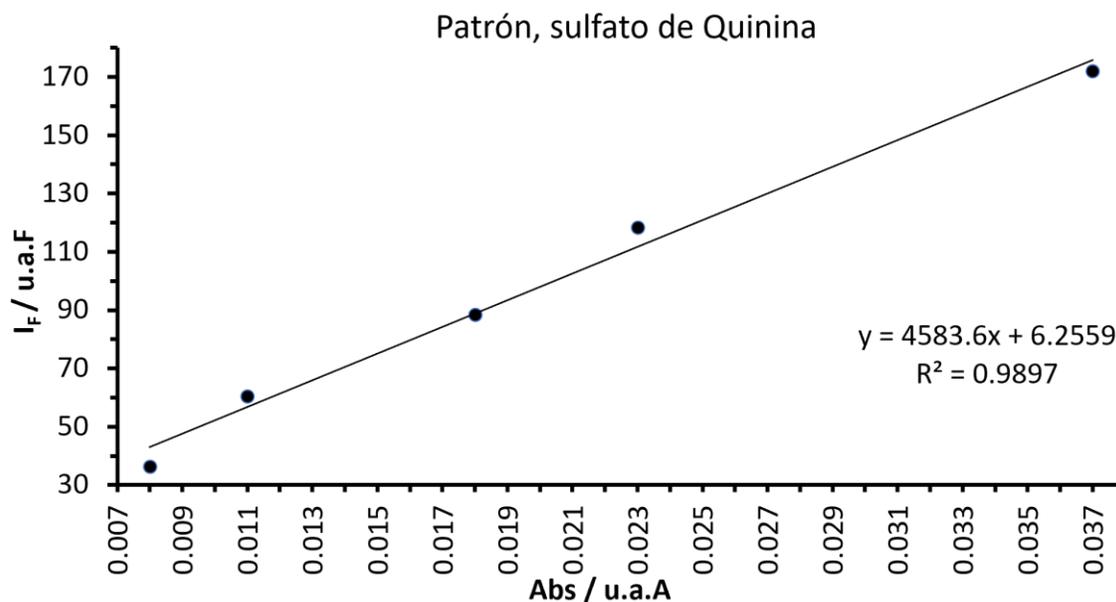


Figura 54. Curva de calibración de la intensidad de fluorescencia integrada en función de la absorbancia. El gradiente obtenido corresponde a $m=4583.6$.

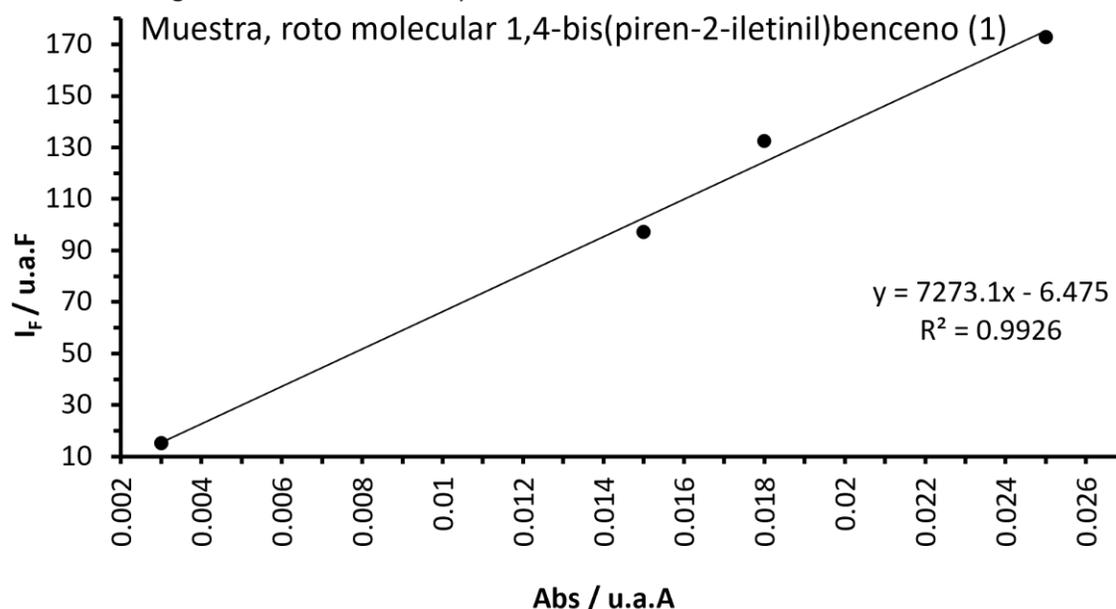


Figura 55. Curva de calibración de la intensidad de fluorescencia integrada en función de la absorbancia. El gradiente obtenido corresponde a $m=7273.1$.

En el entendido de que el rendimiento cuántico de la fluorescencia (Φ_F) es la relación entre el número de fotones emitidos a través de la fluorescencia y el número de fotones absorbidos, se puede decir que el 95.4% de los fotones absorbidos por el rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) se reemiten a través del fenómeno de la fluorescencia.

Al comparar la estructura del rotor molecular **1**, con las de los compuestos **9**, **10**, **11** (Tabla 1), se observa que el rotador y eje es el mismo, pero se modifica el estator, añadiendo un anillo más a cada una. En primera instancia se esperaría que, cuanto más extendido sea un sistema π , la longitud de onda de la absorción π - π^* sea mayor (menor energía)⁵³. Situación que se cumple para 1,4-bis(feniletinil)benceno (**9**), 1,4-(naftalen-2-iletinil)benceno (**10**) y 1,4-bis(antracén-9-iletinil)benceno (**11**), pero esto no ocurre para el rotor **1**. Este comportamiento puede deberse a que el antraceno presenta una mayor conjugación electrónica que el pireno. Por lo que el pireno requiere fotones de mayor energía para promover los electrones a estados excitados, es por ello que se observa ese rango de absorción y emisión superior al de **11**.

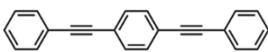
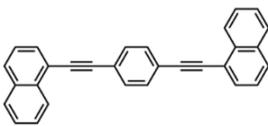
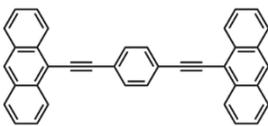
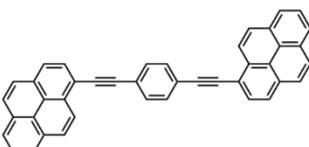
Nombre del compuesto y estructura	Absorción λ_{Max} (nm)	Emisión λ_{Max} (nm)	Desplazamiento de Stokes (cm^{-1})	Rendimiento cuántico de la fluorescencia (Φ_F)
1,4-bis(feniletinil)benceno (9) 	320	341	1924	0.91
1,4-bis(naftalen-1-iletinil)benceno (10) 	353	381	2082	0.92
1,4-bis(antracén-9-iletinil)benceno (11) 	429	455	1332	0.97
1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (1) 	401	432	1790	0.95

Tabla 1. Comparativa de rotores similares estructuralmente, en donde se evidencian la similitud entre sus propiedades y la tendencia de su comportamiento.

Es bien sabido que, al ir aumentando la cantidad de anillos en un compuesto aromático, la estabilidad puede ir disminuyendo. Debido a que la conjugación electrónica del pireno y a su vez los enlaces entre sus átomos son más débiles, al momento de ocurrir una transición electrónica, las cargas se reordenan, los enlaces se alargan y disminuye la fuerza del enlace, por lo que el momento dipolar de transición es amplio, mostrando una estructura distinta al estado basal. Esto puede explicarse también por el principio de Franck-Condon pues establece que los movimientos electrónicos son los únicos que ocurren pues los núcleos se mueven tan lentamente que no es común que estos puedan seguir el ritmo de los electrones. Propiciando que las cargas al reordenarse debiliten el enlace, aumentando las distancias de enlace y generando un momento dipolar transicional grande. La probabilidad de una transición medida por el coeficiente absorción es proporcional al cuadrado absoluto del momento dipolar de transición. En otras palabras, el coeficiente de absorción molar se puede considerar como la eficiencia de interacción entre la materia y la radiación electromagnética, que a su vez se relaciona con la probabilidad de salto de los electrones a niveles excitados puede darnos una idea del cambio en el momento dipolar, pues están relacionados positivamente, al incrementarse uno, el otro se incrementa.

Como se puede observar en la Tabla 1, el desplazamiento de Stokes que presenta el rotor **1** es menor al de **9** y **10**, pero significativamente mayor a **11**. Lo que apunta que el rotor molecular **1**, presenta una mayor pérdida de energía a través de la relajación vibracional. Debido a que, el rotor **1** no posee átomos o grupos que promueven el cruce entre sistemas y a que las moléculas aromáticas son conocidas por tener una diferencia considerablemente amplia entre los niveles excitados S_1 y T_1 . Por lo tanto, los rendimientos cuánticos de la fluorescencia son muy altos para estos compuestos.

El espectro de excitación es un espectro de fluorescencia en el que se excitan las longitudes de onda del espectro de absorción y se observa si su excitación produce fluorescencia. Por esta razón, el espectro de excitación es igual o similar al espectro de absorción. En el caso del rotor molecular **1** se observa que el espectro de absorción es muy similar al de emisión, por lo tanto, se puede concluir que todas las longitudes de onda del espectro absorción producen fluorescencia cuando se excita en esas longitudes de onda.

7. Conclusiones

Se obtuvieron y caracterizaron los intermediarios sintéticos 1-bromopireno (**6**), 1-trimetilsililetinipireno (**8**), 1-etinilpireno (**2**), 1,4-diyodobenceno (**3**) a través de RMN de ^1H y ^{13}C e infrarrojo.

Se obtuvo el rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) a través del acoplamiento de Sonogashira entre el 1-etinilpireno (**2**) y 1,4-diyodobenceno (**3**) en 87% de rendimiento y se caracterizó a través de infrarrojo, RMN de ^1H y ^{13}C .

El espectro de absorción del rotor molecular **1** en THF mostró baja resolución vibrónica con un λ_{max} en 401 nm y un coeficiente de extinción molar $\epsilon = 9.96 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

El máximo de absorción del compuesto **1** fue más grande que el de los compuestos **9** y **10** debido a que su grado de conjugación es mayor, pero es menor que el derivado de antraceno.

El espectro de fluorescencia del compuesto **1** mostró un máximo (λ_{max}) en 432 nm y este se encuentra desplazado hacia el rojo con respecto a **9** y **10**, pero desplazado hacia el azul con respecto al compuesto **11**.

Se cálculo de rendimiento cuántico de la fluorescencia (Φ_F) a través del método relativo con varios puntos obteniendo un valor de 0.95, el cual es muy alto y similar a los compuestos **9**, **10** y **11**.

Se obtuvo un valor de band gap de 2.86 eV, lo cual indica que este compuesto puede emplearse como un semiconductor orgánico.

8. Bibliografía

- (1) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; Van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. Light-driven monodirectional molecular rotor. *Nature* **1999**, *401* (6749), 152–155. <https://doi.org/10.1038/43646>.
- (2) Liepuoniute, I.; Jellen, M. J.; Garcia-Garibay, M. A. Correlated motion and mechanical gearing in amphidynamic crystalline molecular machines. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (48), 12994–13007. <https://doi.org/10.1039/d0sc04495d>.
- (3) Vogelsberg, C. S.; Garcia-Garibay, M. A. Crystalline molecular machines: function, phase order, dimensionality, and composition. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1892–1910. <https://doi.org/10.1039/c1cs15197e>.
- (4) Howe, M. E.; Garcia-Garibay, M. A. The roles of intrinsic barriers and crystal fluidity in determining the dynamics of crystalline molecular rotors and molecular machines. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (16), 9835–9849. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b00993>.
- (5) Wang, Y.; Zhu, W.; Dong, H.; Zhang, X.; Li, R.; Hu, W. Organic cocrystals: new strategy for molecular collaborative innovation. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374* (6), 123–262. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0081-8>.
- (6) Shigley, J. E.; Uicker, J. J. Jr. *Teoría de máquinas y mecanismos*; MCGRAW-HILL / INTERAMERICANA DE MEXICO: México, 1983.
- (7) Pérez, E. M. Maquinas moleculares artificiales. *Anales de química* **2006**, *112*, 5–12.
- (8) Iwamura, H.; Mislow, K. Stereochemical consequences of dynamic gearing. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 175–182.
- (9) Mislow, K. Stereochemical consequences of correlated rotation in molecular propellers. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9* (1), 26–33.
- (10) Schill, G.; Henschel, R.; Neubauer, H.; Ziircher, C.; Vetter, W.; Beckmann, W.; Schweichert, N.; Fritz, H.; Harrison, I. T.; Harrison, S.; Ogino, H.; Ogina, H.; Ohata, K.; Yamanari, K.; Shimura, Y.; Rao, T. V. S.; Lawrence, D. S. A molecular shuttle. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (8), 3614–3615.
- (11) Ross Kelly, T.; Bowyer K Vijaya Bhaskar, M. C.; Bebbington, D.; Lang, F.; Kim, M. H.; Jette, M. P. A molecular brake. *American chemical society* **1994**, *116*, 3657–3658.
- (12) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; Van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. Light-driven monodirectional molecular rotor. *Nature* **1999**, *401* (6749), 152–155. <https://doi.org/10.1038/43646>.
- (13) Štacko, P.; Kistemaker, J. C. M.; Van Leeuwen, T.; Chang, M.-C.; Otten, E.; Feringa, B. L. Locked synchronous rotor motion in a molecular motor. *Science* **2017**, *352*, 964–968.
- (14) Halford, B. Molecular motor turns rotor. *Chemical & engineering news* **2017**, *95* (23).

- (15) Aitipamula, S.; Banerjee, R.; Bansal, A. K.; Biradha, K.; Cheney, M. L.; Choudhury, A. R.; Desiraju, G. R.; Dikundwar, A. G.; Dubey, R.; Duggirala, N.; Ghogale, P. P.; Ghosh, S.; Goswami, P. K.; Goud, N. R.; Jetti, R. R. K. R.; Karpinski, P.; Kaushik, P.; Kumar, D.; Kumar, V.; Moulton, B.; Mukherjee, A.; Mukherjee, G.; Myerson, A. S.; Puri, V.; Ramanan, A.; Rajamannar, T.; Reddy, C. M.; Rodriguez-Hornedo, N.; Rogers, R. D.; Row, T. N. G.; Sanphui, P.; Shan, N.; Shete, G.; Singh, A.; Sun, C. C.; Swift, J. A.; Thaimattam, R.; Thakur, T. S.; Kumar Thaper, R.; Thomas, S. P.; Tothadi, S.; Vangala, V. R.; Variankaval, N.; Vishweshwar, P.; Weyna, D. R.; Zaworotko, M. J. Polymorphs, salts, and cocrystals: what's in a name? *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (5), 2147–2152. <https://doi.org/10.1021/cg3002948>.
- (16) Reyes Melo, M. E.; Hinojosa Rivera, M. Estructura de sólidos amorfos. *Ingenierías* **2000**, *III* (9), 7–14.
- (17) Roy, I.; Stoddart, J. F. Amphidynamic crystals key to artificial molecular machines. *Trends Chem.* **2019**, *1* (7), 627–629. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.08.006>.
- (18) Comotti, A.; Bracco, S.; Yamamoto, A.; Beretta, M.; Hirukawa, T.; Tohnai, N.; Miyata, M.; Sozzani, P. Engineering switchable rotors in molecular crystals with open porosity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (2), 618–621. <https://doi.org/10.1021/ja411233p>.
- (19) Duggirala, N. K.; Zaworotko, M. J.; Croker, D.; Hickey, M. B.; O'reilly, E. Crystal engineering of ionic cocrystals. Degree of doctor, university of Limerick, 2015. <https://hdl.handle.net/10344/7066>.
- (20) Schultheiss, N.; Newman, A. Pharmaceutical cocrystals and their physicochemical properties. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (6), 2950–2967. <https://doi.org/10.1021/cg900129f>.
- (21) Sandoval, M. A. Síntesis y estudio de cocrystalos orgánicos luminiscentes. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, 2020.
- (22) Whitten, K. W.; Davis, R. E.; Peck, M. L.; Stanley, G. G. *Química*, 10th ed.; Vega Orozco, A., Ed.; CENGAGE Learning, 2015.
- (23) Huang, Y.; Wang, Z.; Chen, Z.; Zhang, Q. Organic cocrystals: beyond electrical conductivities and field-effect transistors (FETs). *ANGEW. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (29), 9696–9711. <https://doi.org/10.1002/anie.201900501>.
- (24) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. Rethinking the term “pi-stacking.” *Chem. Sci.* **2012**, *3* (7), 2191–2201. <https://doi.org/10.1039/c2sc20045g>.
- (25) Mostafa, G. A. E.; Bakheit, A.; Almasoud, N.; Alrabiah, H. Charge transfer complexes of ketotifen with 2,3-dichloro-5, 6-dicyano-p-benzoquinone and 7,7,8,8-tetracyanoquodimethane: spectroscopic characterization studies. *Molecules* **2021**, *26* (7). <https://doi.org/10.3390/molecules26072039>.
- (26) Buurma, A. J. C.; Jurchescu, O. D.; Shokaryev, I.; Baas, J.; Meetsma, A.; De Wijs, G. A.; De Groot, R. A.; Palstra, T. T. M. Crystal growth, structure, and electronic Band Structure of tetracene - TCNQ. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (8), 3486–3489. <https://doi.org/10.1021/jp065944a>.

- (27) Zhu, W.; Yi, Y.; Zhen, Y.; Hu, W. Precisely tailoring the stoichiometric stacking of perylene-TCNQ co-crystals towards different nano and microstructures with varied optoelectronic performances. *Small* **2015**, *11* (18), 2150–2156. <https://doi.org/10.1002/sml.201402330>.
- (28) Emge, T. J.; Wiygul, F. M.; Chappell, J. S.; Bloch, A. N.; Ferraris, J. P.; Cowan, D. O.; Kistenmacher, T. J. Crystal structures for the electron donor dibenzotetrathiafulvalene, BTTTF, and its mixed-stack charge-transfer salts with the electron acceptors 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane, TCNQ, and 2,5-difluoro-7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane, 2,5-TCNQF2. *Molecular crystals and liquid crystals* **1982**, *87* (1–2), 137–161. <https://doi.org/10.1080/00268948208083778>.
- (29) Peierls, R. E.; Clarkson, ;) S C; Lave, B. C.; Basolo ; Fogle, F.; Perlstein, J. H. Quantum theory of solids. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *11* (22), 1402.
- (30) Duarte León, N. G. Síntesis de los rotores moleculares 1,4- bis(naftalen-2-iletinil)benceno y 1,4-bis((4- bromonaftalen-2-il)etinil)benceno. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, 2021.
- (31) Villegas-Fernández, M. H.; Carpio-Granillo, M.; Vargas-Hernández, E.; Zuno-Cruz, F. J.; Sánchez-Cabrera, G. Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI* **2021**, *8* (16), 18–29. <https://doi.org/10.29057/icbi.v8i16.5775>.
- (32) Godinez, C. E.; Zepeda, G.; Garcia-Garibay, M. A. Molecular compasses and gyroscopes. II. Synthesis and characterization of molecular rotors with axially substituted bis[2-(9-triptycyl)ethynyl]arenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (17), 4701–4707. <https://doi.org/10.1021/ja012550i>.
- (33) Dobrowolski, M. A.; Garbarino, G.; Mezouar, M.; Ciesielski, A.; Cyrański, M. K. Structural diversities of charge transfer organic complexes. Focus on Benzenoid Hydrocarbons and 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane. *CrystEngComm* **2014**, *16* (3), 415–429. <https://doi.org/10.1039/c3ce41703d>.
- (34) Benniston, A. C.; Harriman, A.; Lawrie, D. J.; Rostron, S. A. A closely-coupled pyrene dimer having unusually intense fluorescence. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, No. 10, 2272–2276. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400028>.
- (35) Singh, A.; Pati, A. K.; Mishra, A. K. Photophysical impact of diacetylenic conjugation on classical donor-acceptor electronic energy pair. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (2), 443–453. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b09689>.
- (36) Wang, W.; Luo, L.; Sheng, P.; Zhang, J.; Zhang, Q. Multifunctional features of organic charge-transfer complexes: advances and perspectives. *Chem. a Eur. J.* **2021**, *27* (2), 464–490. <https://doi.org/10.1002/chem.202002640>.
- (37) Pérez de Arminán, E. B. Reacciones de acoplamiento de alquinos catalizadas por aladiciclos derivados de oxima. Tesis Doctoral, Universitat d'Alacant, Alicante, 2014.
- (38) Dominguez Reboiras, M. Á. *Química. La ciencia básica*, Primera edición.; Thomson ediciones paraninfo: Madrid, 2006.

- (39) Filimonov, V. D.; Poleshchuk, O. K.; Krasnokutskaya, E. A.; Frenking, G. DFT Investigation of the thermodynamics and mechanism of electrophilic chlorination and iodination of arenes. *J. Mol. Model.* **2011**, *17* (11), 2759–2771. <https://doi.org/10.1007/s00894-011-0964-0>.
- (40) Vergara Ibáñez, E. A. Diodos electroluminiscentes de una familia de 2,5-bis(dodecanoxi) fenilnetililos-butadienos. Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, 2007.
- (41) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*, seventh edition.; Jon Wiley & Sons, Inc: New York, 2005.
- (42) Lin-Vien, D.; B. Colthup, N.; G. Fateley, W.; G. Grasselli, J. *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*, 1st ed.; Academic Press, 1991.
- (43) Zych, D. Non-K region disubstituted pyrenes (1,3-, 1,6- and 1,8-) by (hetero)aryl groups—review. *Molecules* **2019**, *24* (14), 1–32. <https://doi.org/10.3390/molecules24142551>.
- (44) Djerassi, C. Broallnations with n-bromosuccinimide and related compounds the wohl-ziegler reaction. *Chem. Rev.* **1948**, *43* (2), 271–317. <https://doi.org/10.1021/cr60135a004>.
- (45) Vattikunta, R.; Venkatakrishnarao, D.; Mohiddon, M. A.; Chandrasekar, R. self-assembly of “chalcone” type push-pull dye molecules into organic single crystalline microribbons and rigid microrods for vis/NIR range photonic cavity applications. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (21), 3435–3441. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600756>.
- (46) Mitchell, R. H.; Lai, Y.-H.; Vaughan Williams, R. N-bromosuccinimide-dimethylformamide: a mild, selective nuclear monobromination reagent for reactive aromatic compounds. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* (25), 4733–4735. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jo00393a066>.
- (47) Nguyen, T. P. Le; Bui, T. T.; Doan, B. K.; Bui, L. P.; Luu, T. H.; Tran, C. D.; Tran, T. V. T.; Yokozawa, T.; Nguyen, H. T. Synthesis of a conjugated molecular triad based on 9,9-dioctyl-9H-fluorene for fluorescence sensing to determine mesotrione. *Vietnam journal of science, technology and engineering* **2023**, *65* (1), 14–18. [https://doi.org/10.31276/VJSTE.65\(1\).14-18](https://doi.org/10.31276/VJSTE.65(1).14-18).
- (48) Gumprecht, W. H. 3-Bromopireno. *Organic syntheses, collaborative* **1973**, *5*, 147–148.
- (49) Correa Cortés, S. Complejos de cobre (I) con potencial aplicación para las reacciones de acoplamiento cruzado de tipo sonogashira. Tesis de licenciatura, Universidad de los Andes, Bogotá D.C., 2020.
- (50) Wang, X.; Song, Y.; Qu, J.; Luo, Y. Mechanistic insights into the copper-cocatalyzed sonogashira cross-coupling reaction: key role of an anion. *Organometallics* **2017**, *36* (5), 1042–1048. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00010>.
- (51) Smith, B. The benzene fingers, part I: overtone and combination bands. *Spectroscopy* **2016**, *31* (7), 30–34.
- (52) Levitus, M.; Schmieder, K.; Ricks, H.; Shimizu, K. D.; Bunz, U. H. F.; Garcia-Garibay, M. A. Steps to demarcate the effects of chromophore aggregation and planarization in poly(phenyleneethynylene)s. 1. Rotationally interrupted conjugation in the excited states

- of 1,4-bis(phenylethynyl)benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (18), 4259–4265. <https://doi.org/10.1021/ja003959v>.
- (53) Zamudillo Jaramillo, V. Y. Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(naftalen-2-iletinil)benceno. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma.
- (54) 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 Diaryalkynes. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (8), 1551–1556. <https://doi.org/10.1021/jp012775f>.
- (55) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern physical organic chemistry*; University Science Books, 2006.
- (56) Castanheira, E. M. S.; Martinho', J. M. G. Solvatochromic shifts of naphthalene and pyrene excimers. *Journal photochemistry. Photobiol. A: chemistry* **1994**, *80*, 151–156.
- (57) Capasso, F. Materials to new semiconductor devices. *Science (1979)* **2013**, *235*.
- (58) Wang, C.; Dong, H.; Jiang, L.; Hu, W. Organic semiconductor crystals. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (2), 422–500. <https://doi.org/10.1039/c7cs00490g>.
- (59) Lawson-Wood, K.; Upstone, S.; Evans, K. Determination of relative fluorescence quantum yields using the FL6500 fluorescence spectrometer. PerkinElmer, Inc.: Seer Green 2018, pp 1–5.

9. Sección Experimental

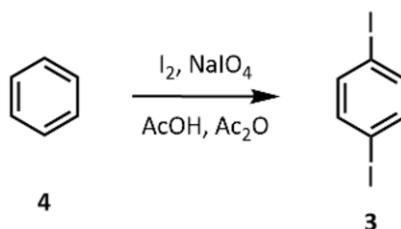
Los matraces y demás instrumental que así lo requirieran, fueron lavados y secados en la estufa a 100 °C. Los reactivos empleados se obtuvieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación posterior. El tetrahidrofurano utilizado en los experimentos de fluorescencia se destiló, haciendo uso de sodio metálico y benzofenona como indicador. Además, algunos de los solventes utilizados se purificaron por medio de destilación.

Las reacciones bajo atmósfera inerte se llevaron a cabo usando gas nitrógeno (N₂). Las reacciones que requerían temperatura ambiente se llevaron a cabo entre los 20 y 25 °C.

Además, para el seguimiento de la transformación del sustrato se emplearon placas para cromatografía en capa fina de espesor 0.2 mm, de la marca Aldrich impregnadas con indicador fluorescente F254. Estas placas fueron reveladas con una lámpara UV a 254 o 356 nm. En cuanto a la purificación por cromatografía en columna se empleó sílica gel (malla 230-400).

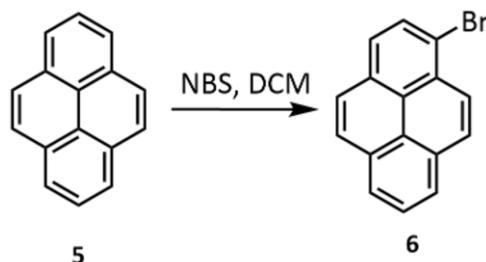
Para determinar los puntos de fusión se usó un equipo BÜCHI Melting Point B-540. Mientras que para la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C se obtuvieron a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente en un equipo Ascend 400 de la marca Bruker. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm. Los espectros de RMN se referenciaron utilizando el desplazamiento químico de la señal residual del disolvente deuterado (CDCl₃ 7.26 y 77.16 ppm para ¹H y ¹³C respectivamente). Las constantes de acoplamiento (*J*) se reportan en Hz y la multiplicidad como simple (s), doble (d), triple (t), doble de dobles (dd), doble de doble de dobles (ddd) y múltiple (m). Los espectros de infrarrojo se adquirieron usando el método de película y pastilla, a través de ATR en un espectrofotómetro DT-IR, de la marca Perkin-Elmer System. Las unidades se reportan en cm⁻¹. Los espectros UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer XLS. Mientras que los de emisión se obtuvieron en un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS55 con absorbancia menor a 0.021. Las muestras se analizaron en celdas de cuarzo de 1 cm de ancho.

9.1 Síntesis de 1,4-diyodobenceno (3)

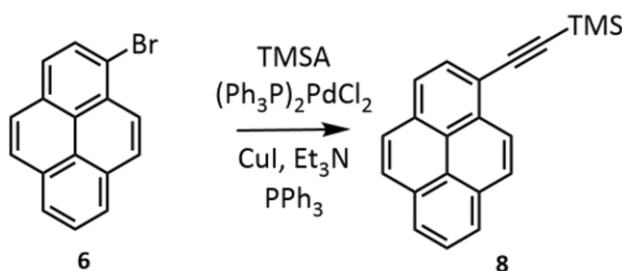


A un matraz balón de 50 mL previamente colocado en un baño de hielo se añadieron 3.1 g (12.34 mmol, 1.1 eq) de yodo, 1.2 g (5.6 mmol, 0.5 eq) de peryodato de sodio, 15 mL de ácido acético glacial y 10 mL de anhídrido acético. La mezcla resultante se dejó en agitación durante 15 minutos. A continuación, se adicionaron lentamente 2.5 mL (47.12 mmol, 4.3 eq) de ácido sulfúrico concentrado. El matraz se retiró del baño de hielo al transcurrir 2 minutos, después se añadieron lentamente 1 mL (11.2 mmol, 1.0 eq) de benceno y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez transcurrido ese tiempo se adicionaron 100 mL de una solución saturada de Na_2SO_3 para detener la reacción, enseguida se removió el sobrenadante y se realizó un lavado con 50 mL de la solución saturada de Na_2SO_3 . El precipitado obtenido se filtró y se lavó con 50 mL de agua helada. Finalmente se recristalizó en etanol, obteniendo 2.36 g (64%) de un sólido cristalino blanquecino. p.f. 128.3-130.8 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.40 (s, 4H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 139.5, 93.6 ppm. IR ν_{max} : 3065, 1896, 1462, 1372, 1372, 1252, 1069, 994, 800 cm^{-1} .

9.2 Síntesis del 1-bromopireno (6)

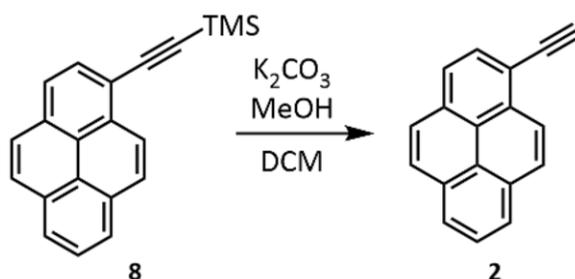


A un matraz balón de 100 mL se le adicionaron 50 mL de diclorometano y 2.55 g (12.6 mmol, 1.0 eq) de pireno y la mezcla resultante se dejó en agitación durante 4 minutos. En seguida se adicionaron 2.38 g (13.4 mmol, 1.05 eq) de NBS y se dejó en agitación constante (380 rpm) a temperatura ambiente durante 15 días. Una vez transcurrido ese tiempo se transfirió el crudo de reacción se transfirió a un embudo y se usaron 40 mL de diclorometano para diluir, lavar y ayudar a transferir todo completamente el crudo de reacción. Enseguida se hicieron cinco lavados con 40 mL de una solución saturada de bicarbonato de sodio. La fase orgánica resultante se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró a sequedad a presión reducida. Una vez obtenido un sólido bien distribuido y adherido a las paredes de un matraz balón de 100 mL se le hizo un primer lavado con 15 mL de etanol a temperatura ambiente, para después extraer el líquido sobrenadante. Con ayuda de una espátula se procedió a desprender todo el sólido de las paredes y fraccionándolo en un polvo fino, enseguida se lavó tres veces con 10 mL de etanol extrayendo el sobrenadante. Una vez finalizado este proceso se añadieron 50 mL de diclorometano y se volvió a secar a presión reducida hasta llegar al vacío. De esta manera se obtuvieron 3.47 g (98%) de un sólido blanquecino. p.f. 90.8-91.9 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.25-7.97 (m, 8H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 119.9, 124.0, 125.48, 125.52, 125.7, 125.8, 125.9, 126.7, 127.1, 127.7, 128.9, 129.6, 130.0, 130.6, 131.0, 131.2 ppm. IR ν_{max} : 3036, 1920, 1720, 1599, 1015, 966, 836, 706 cm^{-1} .

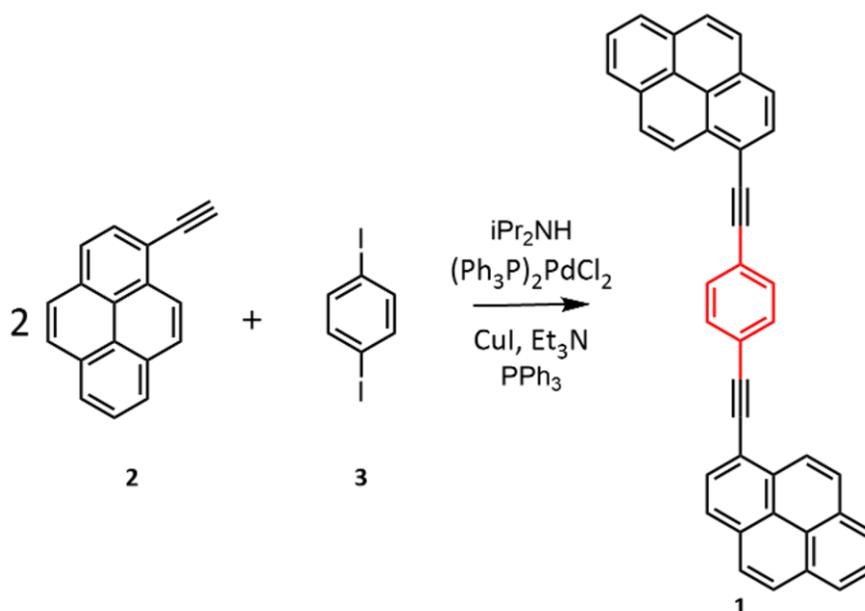
9.3 Síntesis del 1-trimetilsililetinilpireno (**8**)

A un tubo para microondas se le adicionaron 265 mg (0.94 mmol, 1.0 eq) de 1-bromopireno (**6**), 52 mg (0.07 mmol, 0.08 eq) de cloruro de bistrifenilfosfina paladio(II), 19 mg (0.09 mmol, 0.10 eq) de yoduro de cobre(I), 29 mg (0.11 mmol, 0.12 eq) de trifenilfosfina y 3 mL de diisopropilamina. Se agitó y desgasificó durante 6 minutos, a continuación, se añadieron poco a poco 0.19 mL (1.38 mmol, 1.50 eq) de trimetilsililacetileno manteniendo la agitación. El tubo se introdujo al reactor de microondas bajo las siguientes condiciones: 80 W, 100 °C, 1 h y agitación media. Una vez finalizado este proceso, el crudo de reacción se transfirió a un matraz balón de 50 mL empleando 15 mL de diclorometano para facilitar la transferencia, enseguida se concentró a presión reducida. El residuo se soportó en sílica y se purificó por medio de cromatografía en columna usando hexanos-diclorometano 95:5 como eluyente; de las 36 fracciones solo 20 de ellas contenían el producto (fracción 9 a 29) obteniendo 271.3 mg (96%) de sólido amarillo-verdoso fluorescente. Para lograr llevar a sequedad y poder eliminar los hexanos se disolvió en 25 mL de diclorometano y se secó a presión reducida, esto se realizó tres veces, de lo contrario se obtenía un líquido viscoso. p.f. 99.8-101.2°C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.61 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H), 8.24-8.02 (m, 8H), 0.44 (s, 9H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 100.2, 104.2, 117.6, 124.3, 124.4, 125.55, 125.59, 125.7, 126.2, 127.2, 127.4, 128.2, 128.4, 129.9, 131.1, 131.2, 131.4, 132.3 ppm. IR ν_{max} : 2958, 2151, 1924, 1733, 1600, 1250, 1185, 1185, 896, 841, 758, 715 cm^{-1} .

9.4 Síntesis de 1-Etínilpireno (2)



En un matraz balón de 50 mL se añadieron 228 mg (0.76 mmol, 1.0 eq) de 1-trimetilsililetínilpireno (**8**), 10 mL de diclorometano y 10 mL de metanol. La mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos. Enseguida se adicionaron 228 mg (1.65 mmol, 2.16 eq) de carbonato de potasio y se agitó a temperatura ambiente (20 °C) por 2.5 h. La mezcla de reacción se diluyó con 40 mL de diclorometano, después se transfirió a un embudo de separación y se hicieron cuatro lavados con agua. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró a sequedad a presión reducida. El crudo de reacción se soportó en sílica para purificar por medio de cromatografía en columna usando una mezcla de hexanos-diclorometano 95:5 como eluyente. Se obtuvieron un total de 51 fracciones, de las cuales 24 (de la fracción 22 a la 45) contenían al producto, consiguiendo separar un sólido blanquecino cristalino. Para lograr llevar a sequedad y poder eliminar los hexanos se disolvió en 25 mL de diclorometano y se secó a presión reducida, esto se realizó tres veces obteniéndose 271 mg (98%) de un sólido color café rojizo. p.f. 111.8-113.4 °C. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.61 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H), 8.24-8.02 (m, 8H), 3.68 (s, 9H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 82.6, 82.8, 116.5, 124.1, 124.3, 124.4, 125.3, 125.7, 125.7, 126.3, 127.2, 128.4, 128.5, 130.1, 131.0, 131.1, 131.6, 132.5 ppm. IR ν_{max} : 3296, 3045, 2102, 1925, 1727, 1601, 1391, 1242, 1182, 967, 840, 715, 644 cm^{-1} .

9.5 Síntesis del rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**)

A un matraz balón de 50 mL se añadieron 62 mg (0.39 mmol, 2.1 eq) de diyodobenceno, 20 mg (0.03 mmol, 0.15 eq) del catalizador de cloruro de bistrifenilfosfinopaladio(II), 12 mg (0.06 mmol, 0.33 eq) de yoduro de cobre (I), 20 mg (0.07 mmol, 0.40 eq) de trifenilfosfina, 10 mL de diisopropilamina y 10 mL de tetrahidrofurano. La mezcla resultante se agitó durante 10 minutos y se desgasificó durante 8 minutos. Enseguida se añadieron 90 mg (0.39 mmol, 2.1 eq) de 1-etinilpireno (**2**) y se agitó bajo atmosfera de N_2 durante 3 h. Finalizado ese tiempo el crudo de reacción se concentró a presión reducida y enseguida se hicieron tres lavados con 20 mL de agua caliente (50 °C) cada uno. Se añadieron 5 mL de metanol para eliminar el agua restante a presión reducida, enseguida se hicieron tres lavados con hexanos a 50 °C. Una vez seco se obtuvieron 86 mg (87%) de un sólido amarillo rojizo. p.f. 296.8-298.1 °C. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.73 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.30-8.06 (m, 16H), 7.82 (s, 4H) ppm. RMN ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 90.8, 95.0, 117.5, 123.5, 124.4, 124.56, 124.60, 125.5, 125.7, 125.8, 126.3, 127.3, 128.3, 128.5, 129.7, 131.1, 131.3, 131.5, 131.8, 132.0 ppm. IR ν_{max} : 3065, 1896, 1462, 1372, 1252, 1069, 994, 800 cm^{-1} .

10. Apéndice

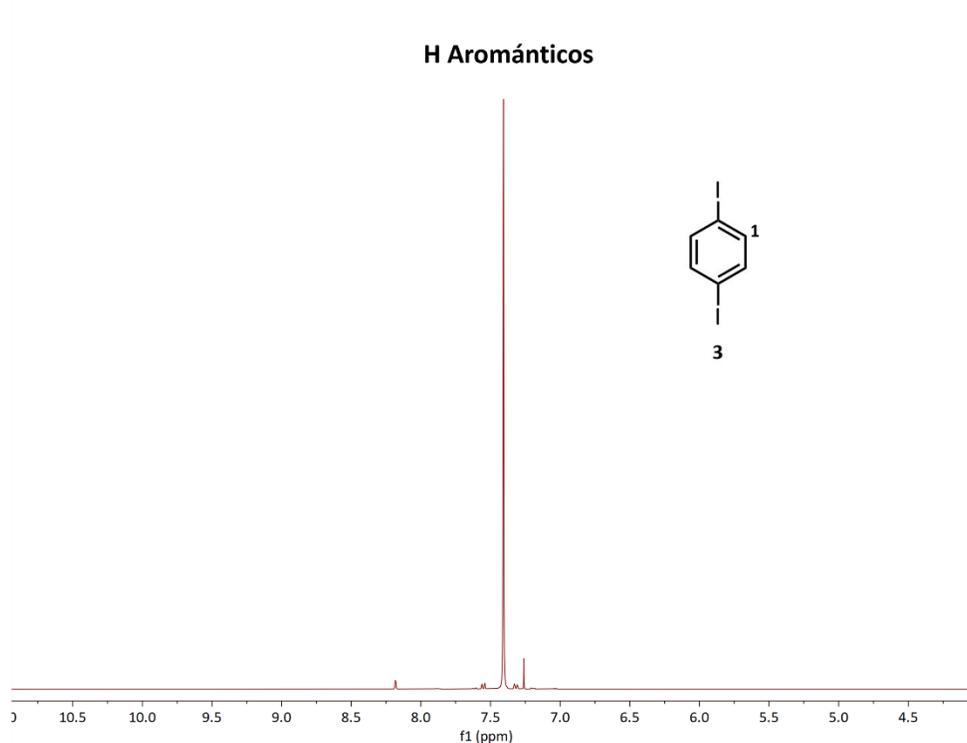
10.1 Apéndice 1. Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y DEP 135.

Figura S1. Espectro de RMN de ^1H del diiodobenceno (3) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 a 25°C.

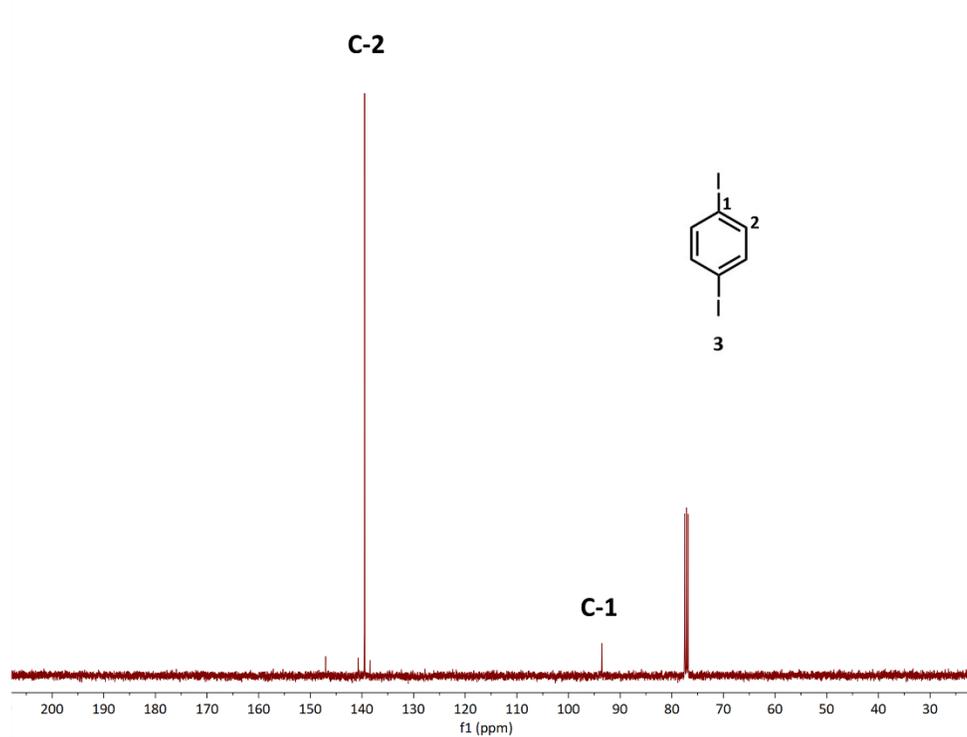


Figura S2. Espectro de RMN de ^{13}C del diiodobenceno (3) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C.

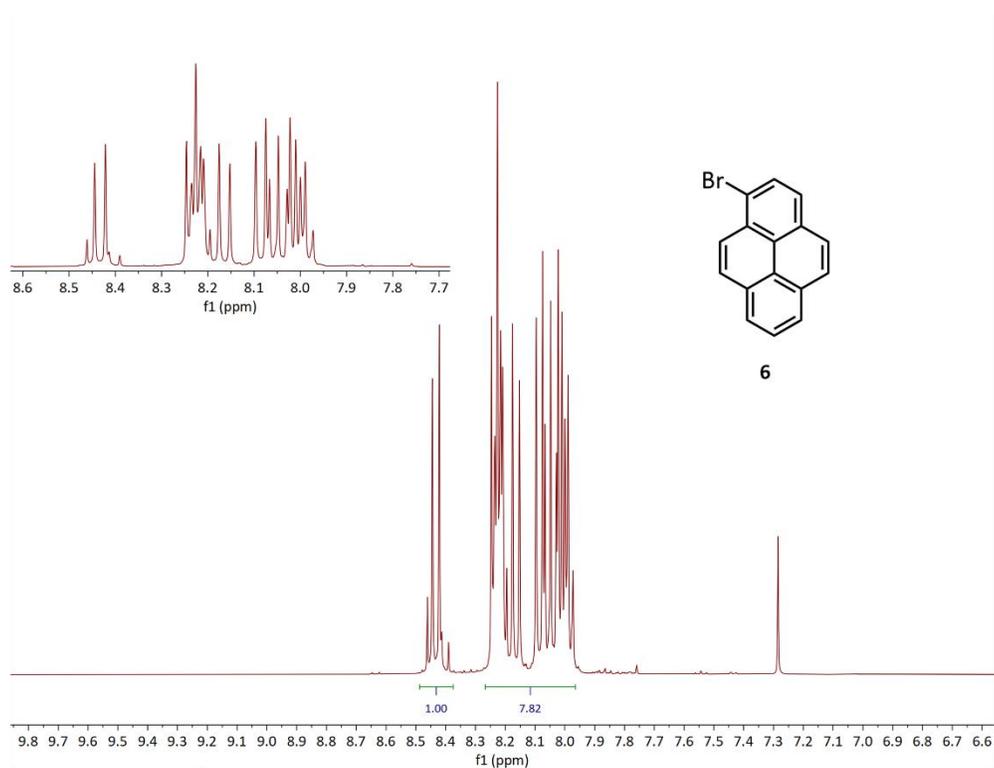


Figura S3. Espectro de RMN de ^1H del 1-bromopireno (6) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 a 25°C.

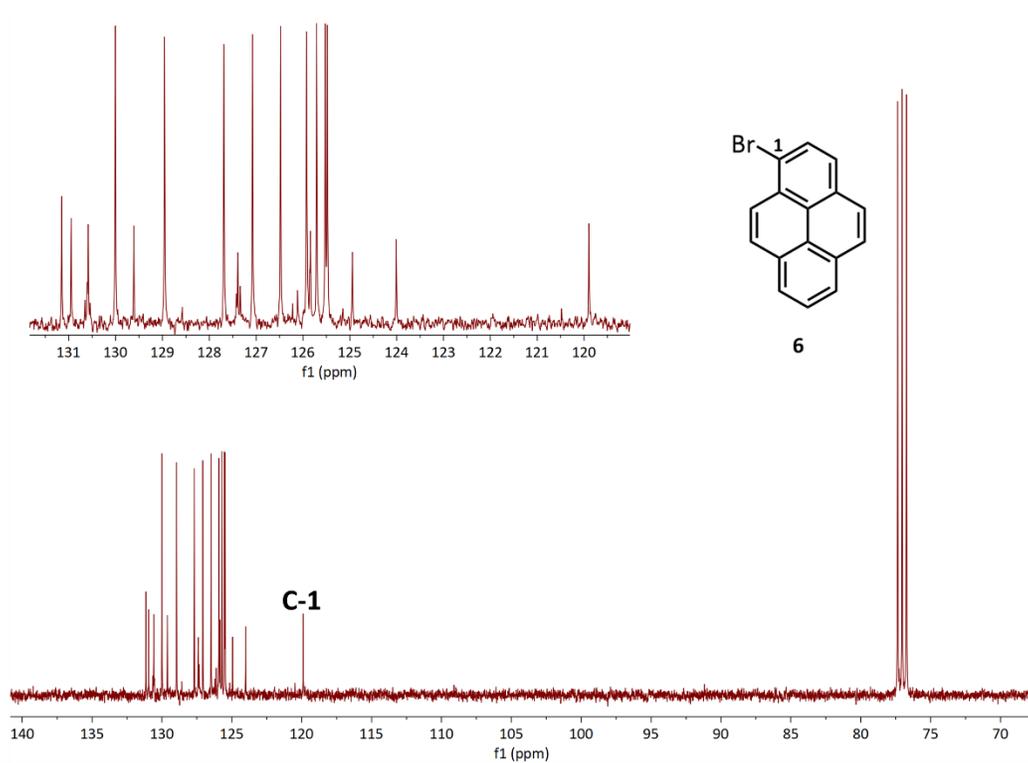


Figura S4. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-bromopireno (6) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C.

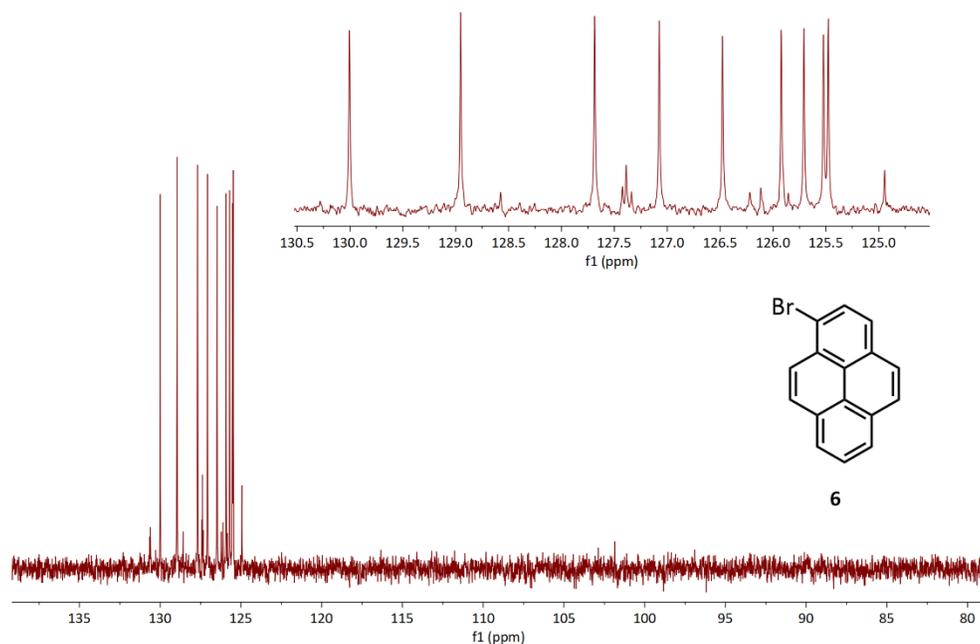


Figura S5. DEPT 135 del 1-bromopireno (**6**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C.

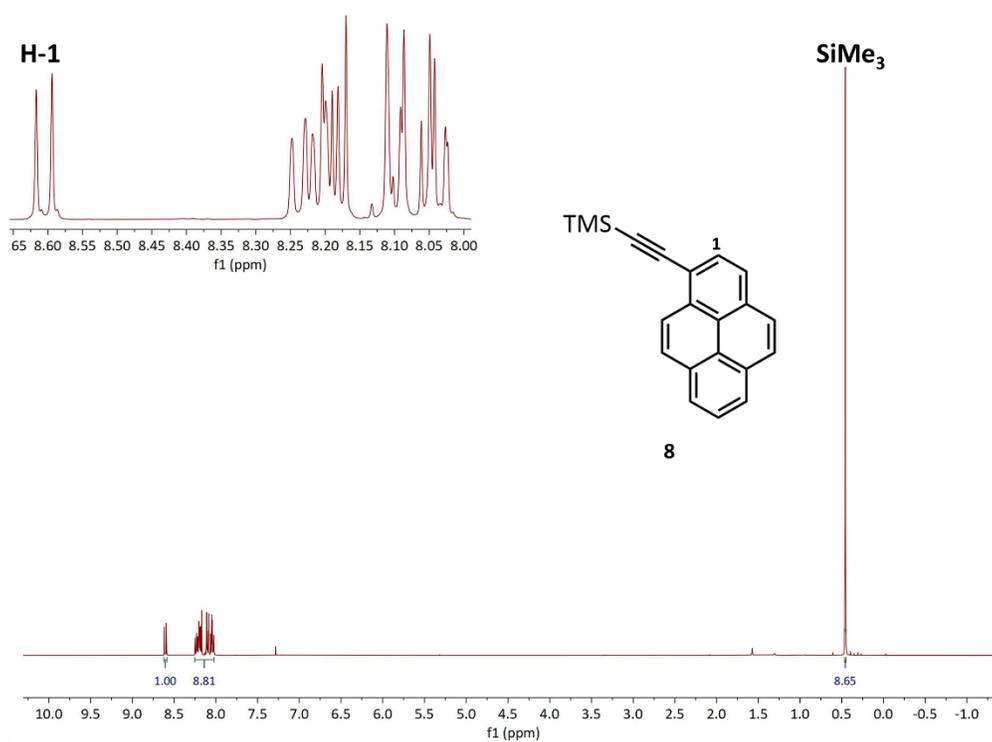


Figura S6. Espectro de RMN de ^1H del 1-trimetilsilietilpireno (**8**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 a 25°C.

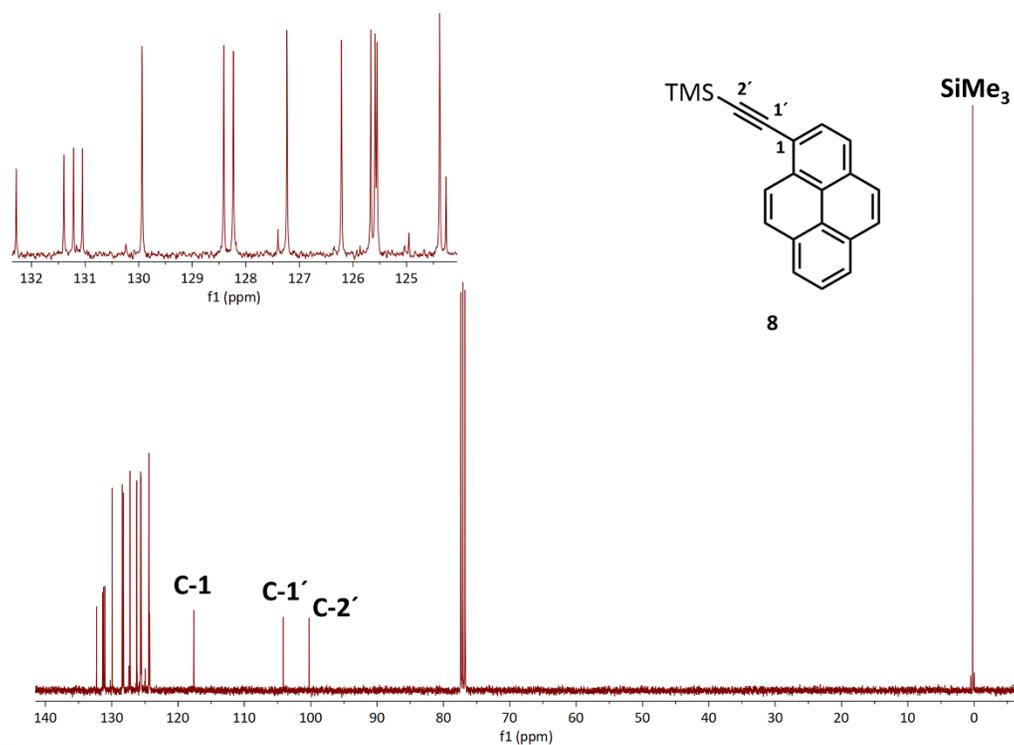


Figura S7. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-trimetilsilietilnilpireno (**8**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C .

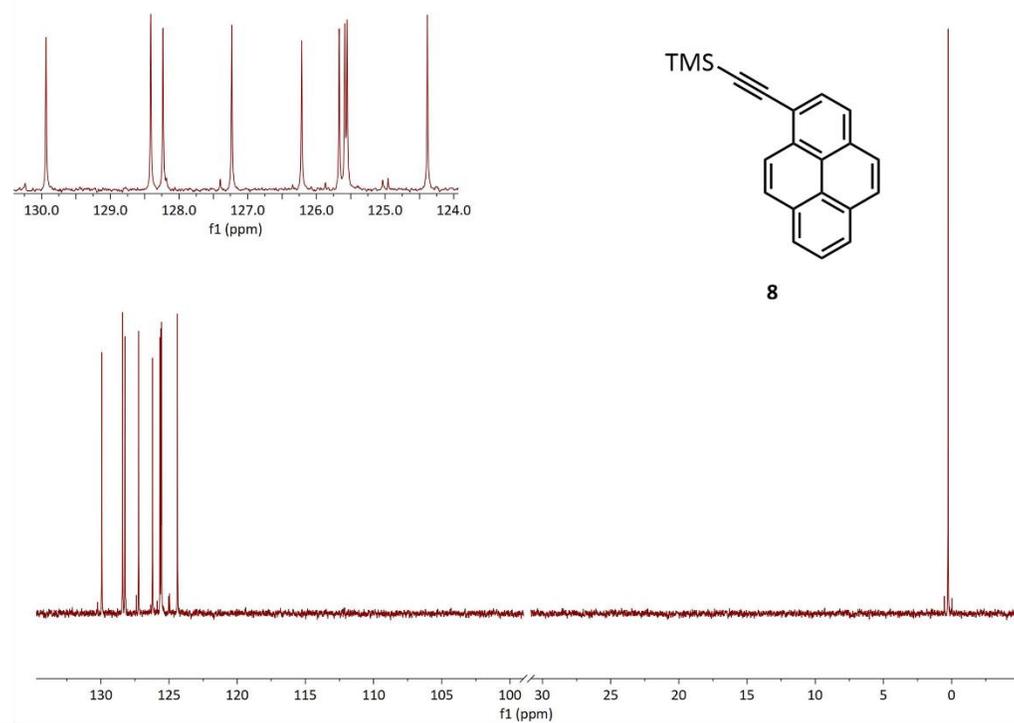


Figura S8. DEPT 135 del 1-trimetilsilietilnil-pireno (**8**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C .

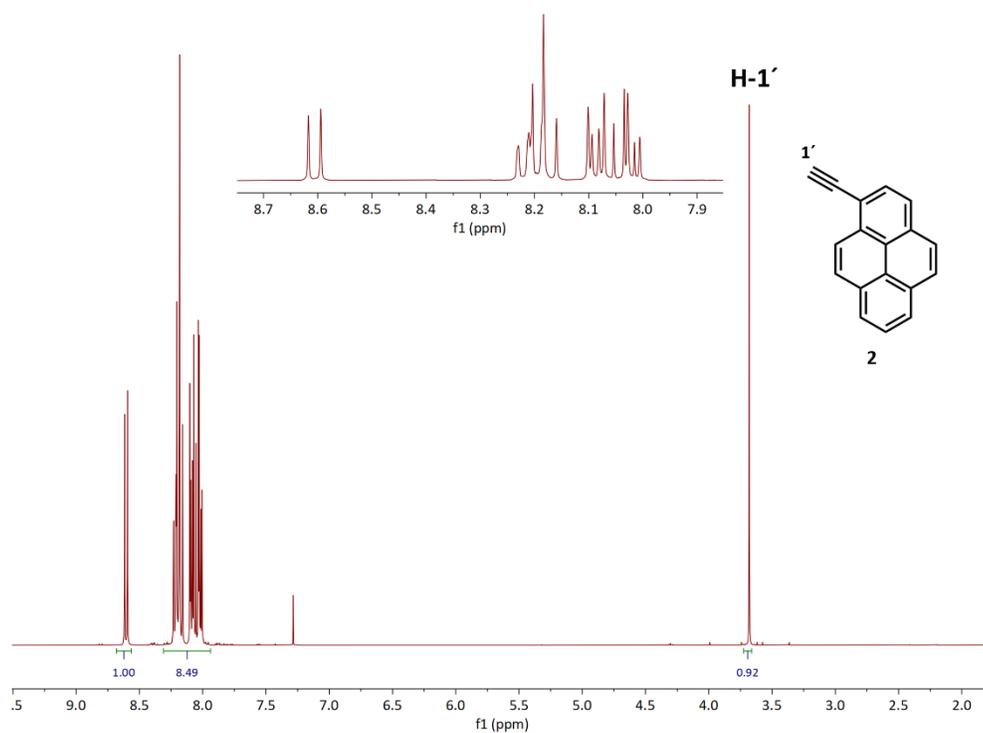


Figura S9. Espectro de RMN de ^1H del 1-etinilpireno (**2**) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 a 25°C.

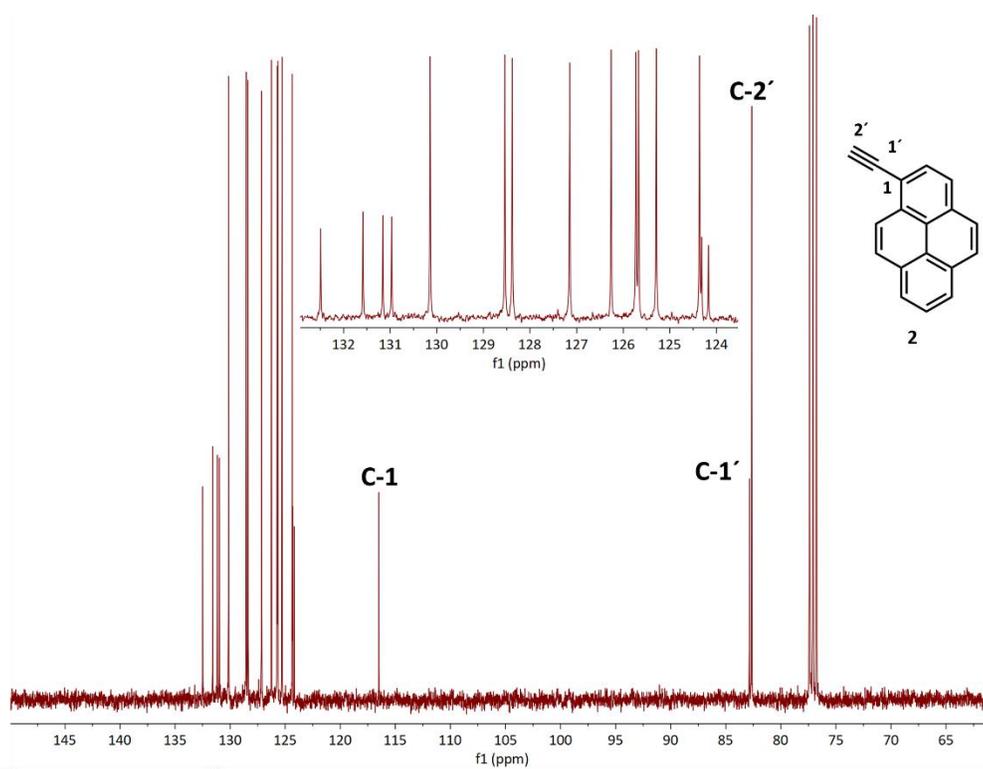


Figura S10. Espectro de RMN de ^{13}C del 1-etinilpireno (**2**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C.

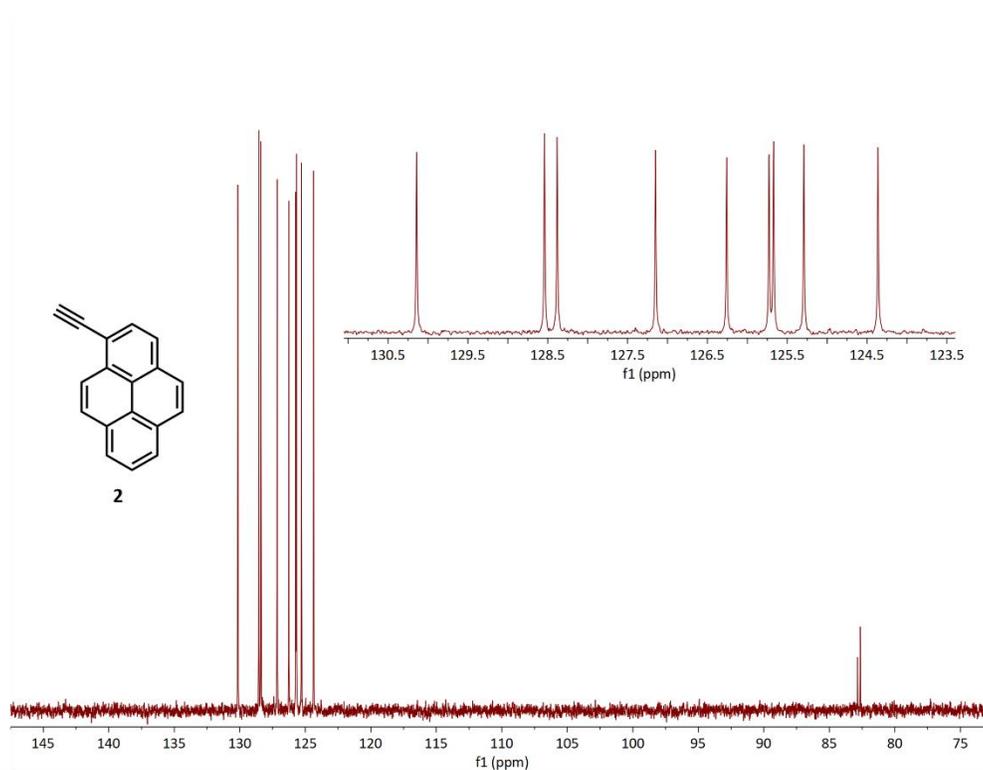


Figura S11. DEPT 135 del 1-etinil-pireno (2) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C.

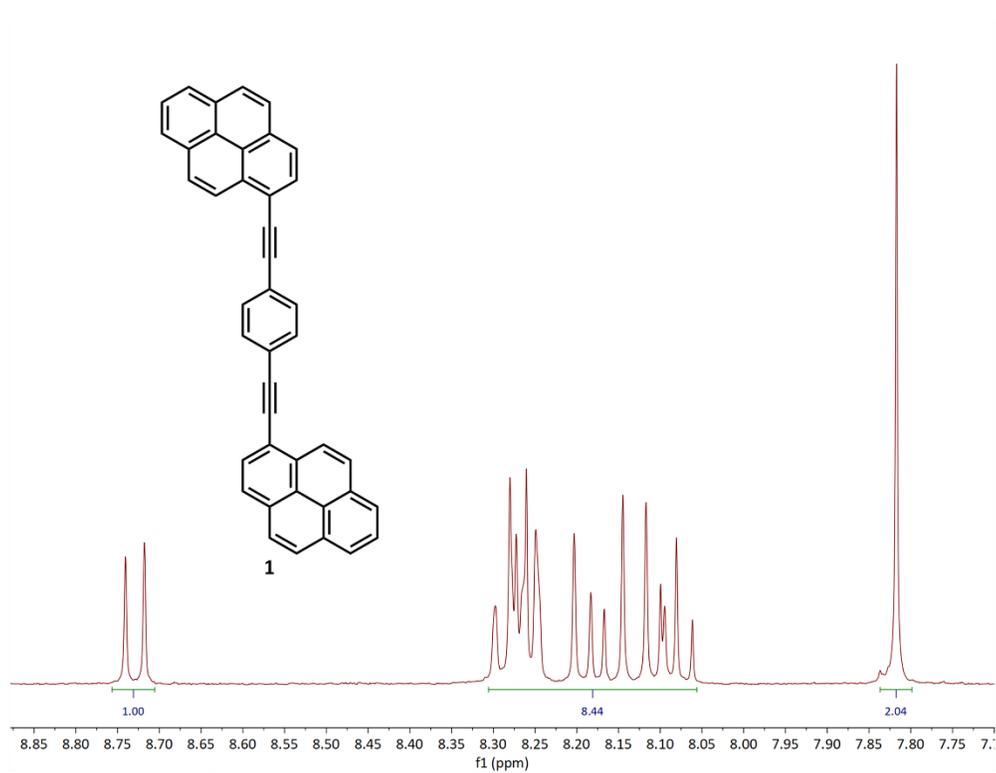


Figura S12. Espectro de RMN de ^1H del rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benzeno (1) obtenido a 400 MHz en CDCl_3 a 25°C.

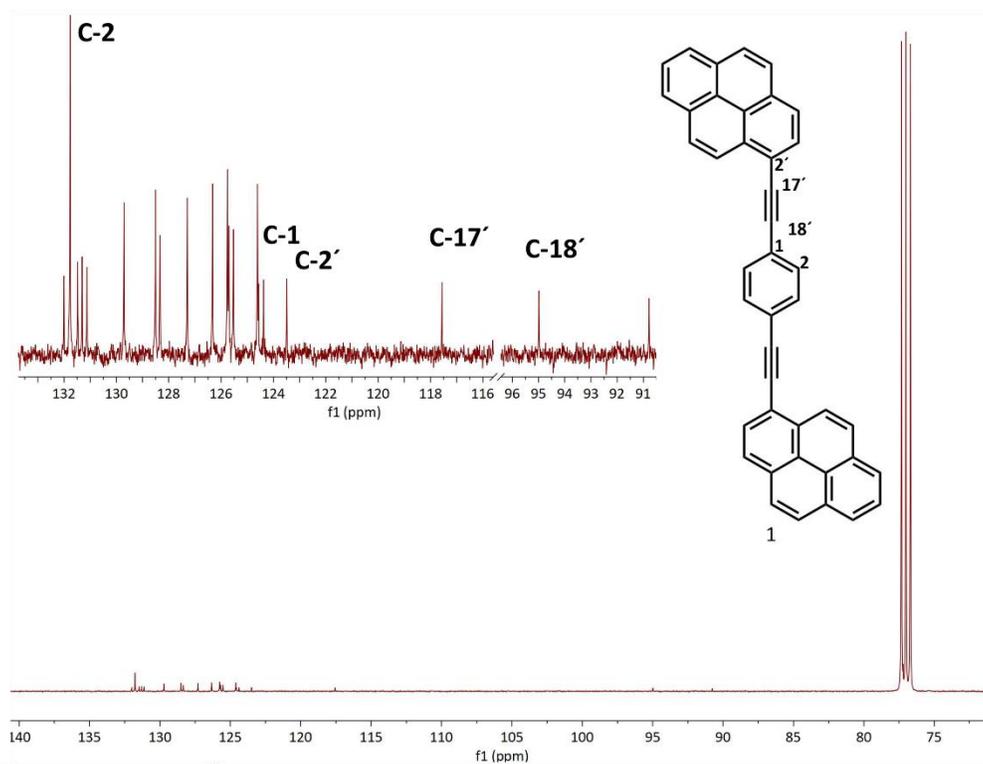


Figura S13. Espectro de RMN de ^{13}C del rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benceno (**1**) obtenido a 100 MHz en CDCl_3 a 25°C.

10.2 Apéndice 2. Espectros de infrarrojo

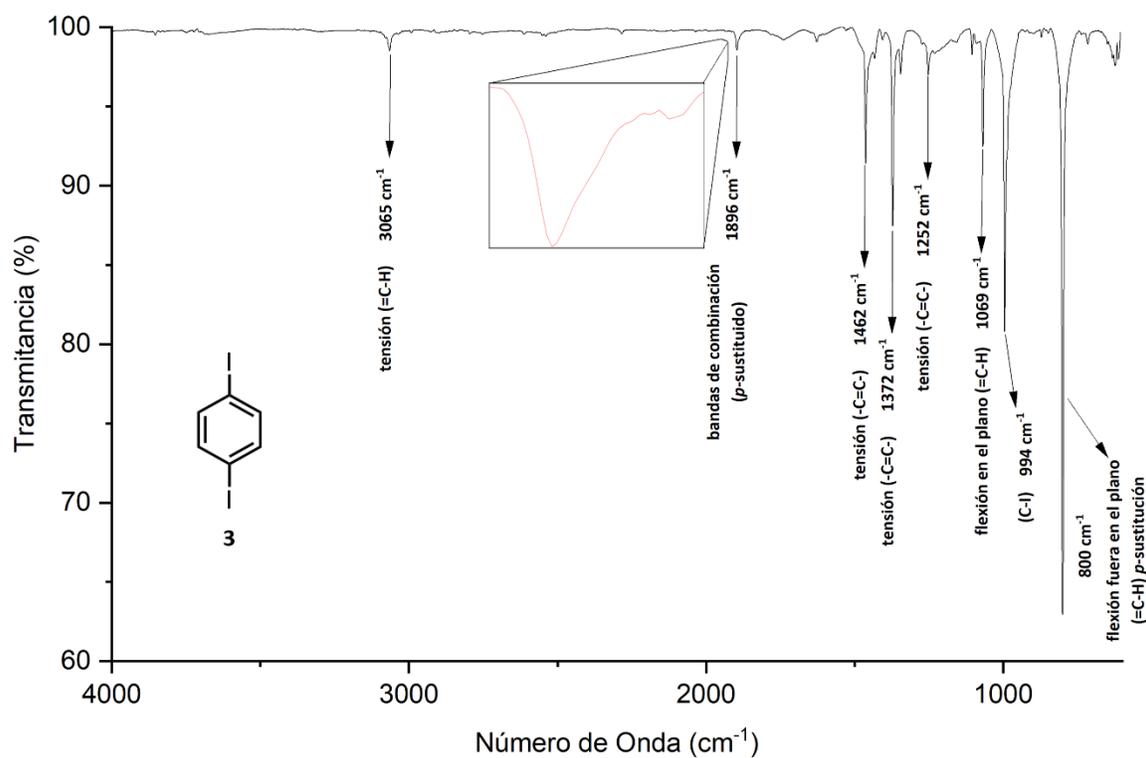


Figura 11. Espectro de infrarrojo del 1,4-diyodobenceno (3).

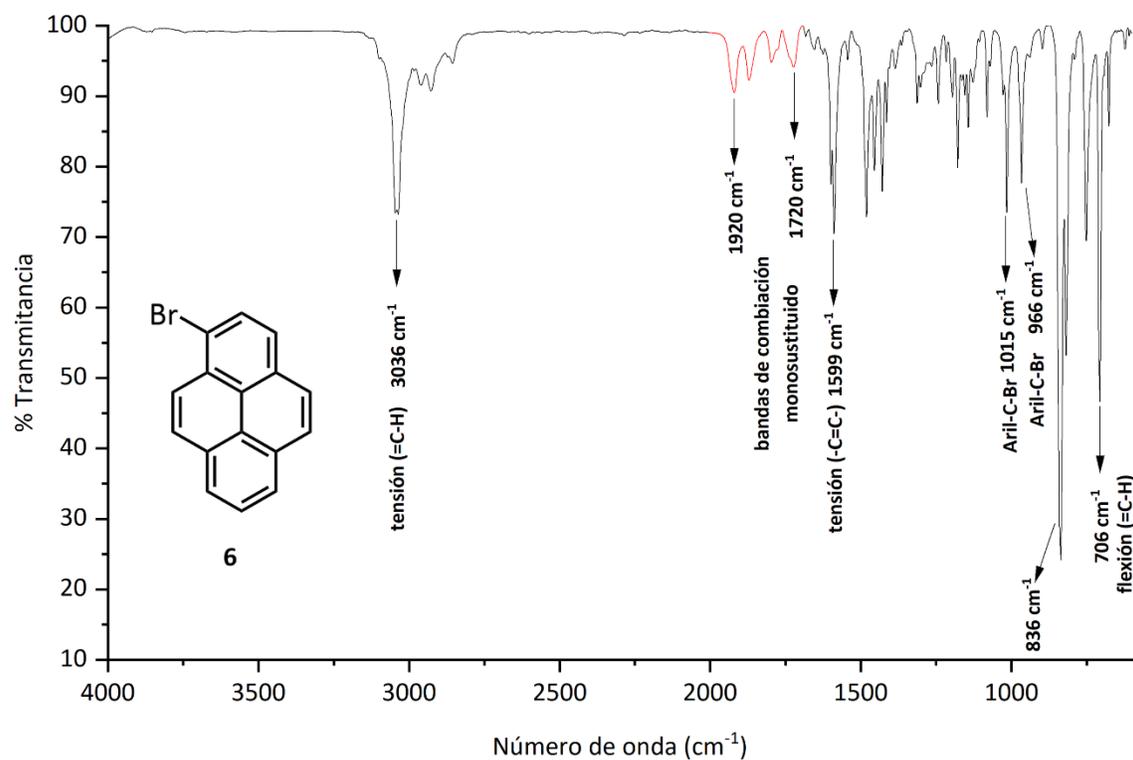


Figura 12. Espectro de infrarrojo del 1-bromo-pireno (6).

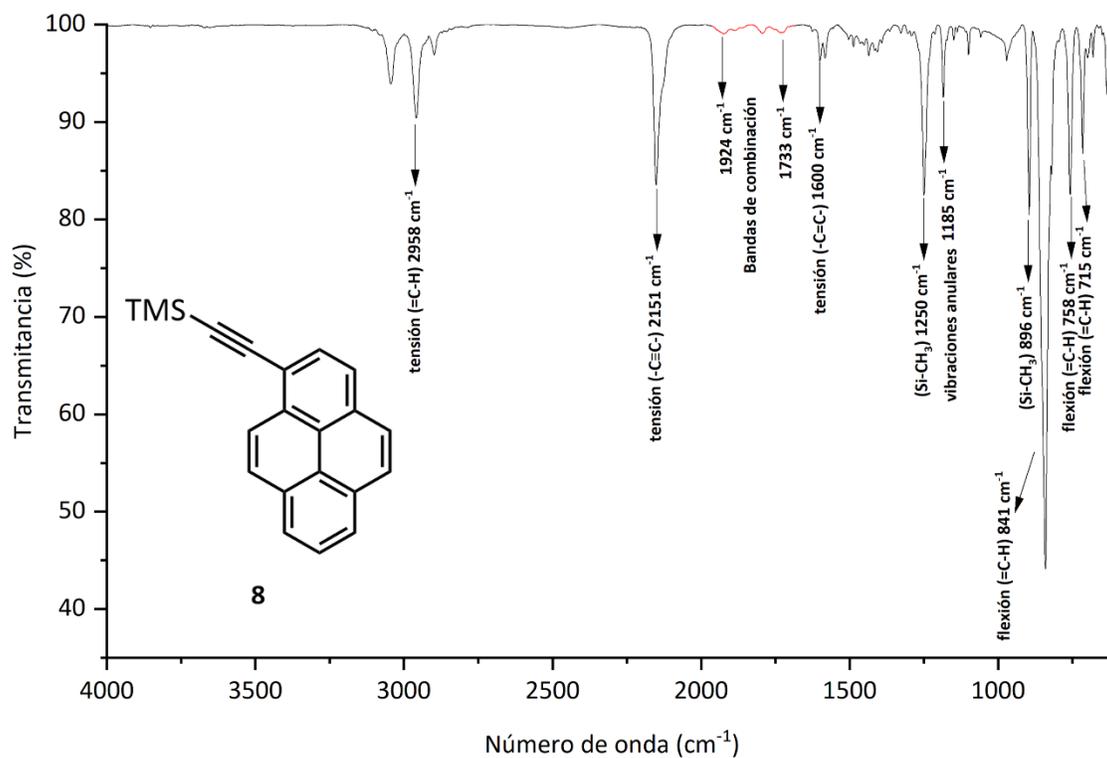


Figura 13. Espectro de Infrarrojo del 1-trimetilsilietinil-pireno (8).

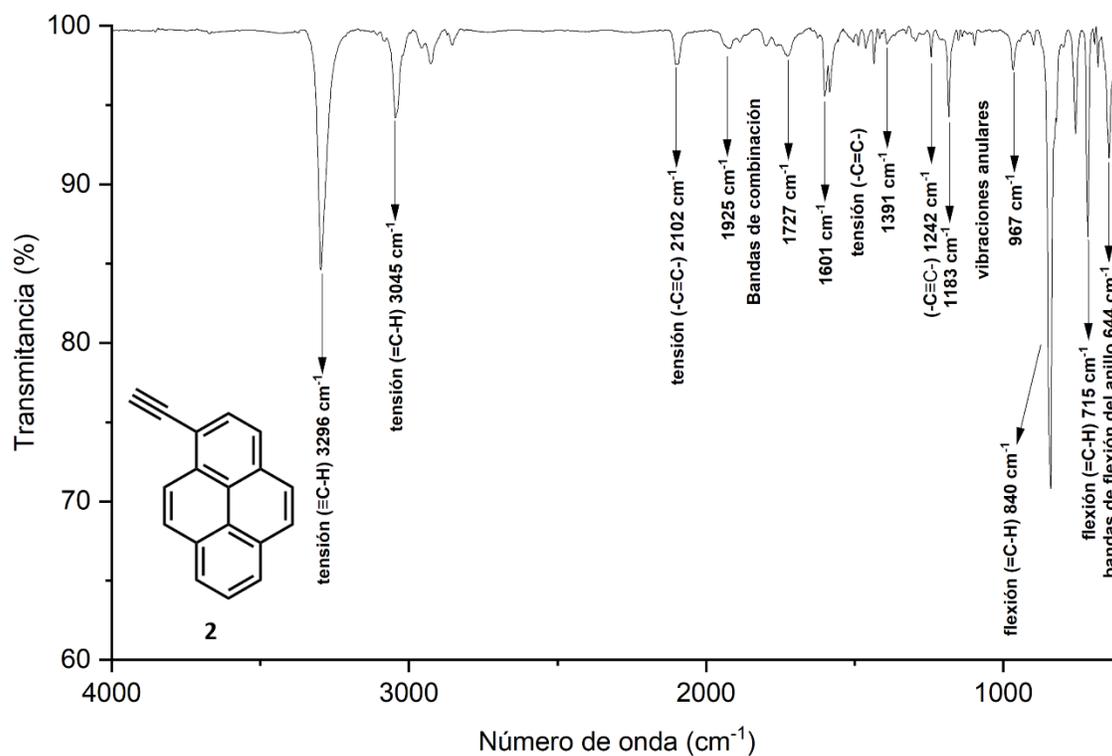


Figura 14. Espectro de Infrarrojo del 1-etinil-pireno (2).

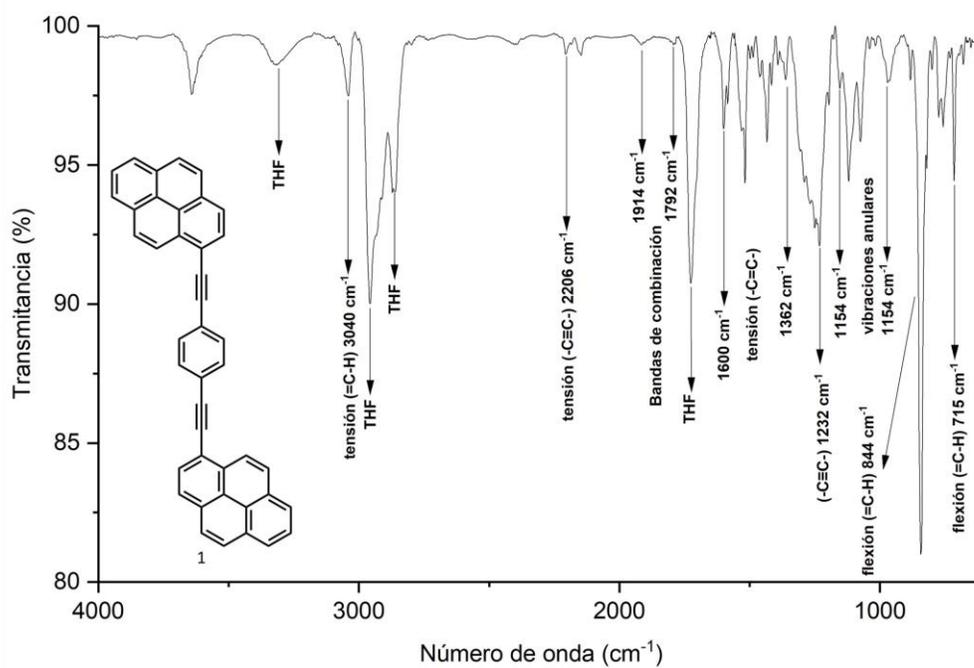


Figura I5. Espectro de Infrarrojo en película usando THF como disolvente de deposición para del rotor molecular 1,4-bis(piren-2-iletinil)benzo (1).

10.3 Apéndice 3. Espectros de absorción

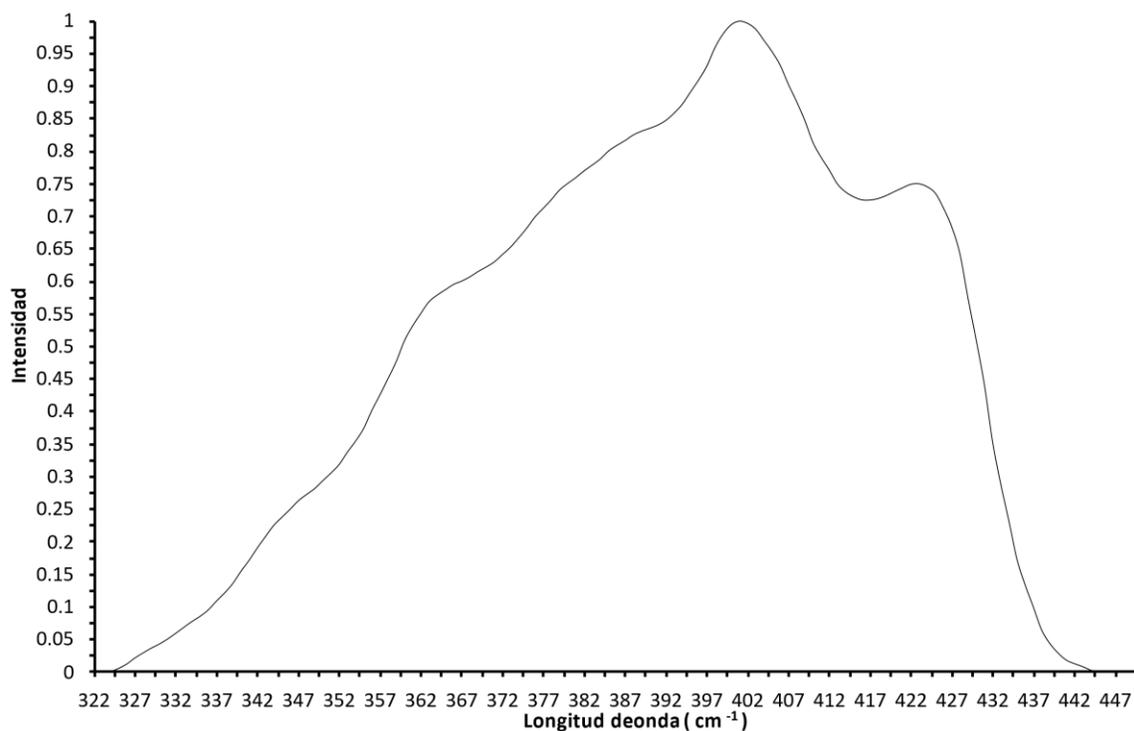


Figura A1. Espectro de absorción normalizado de rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (1) en THF.

10.4 Apéndice 4. Espectros absorptividad molar

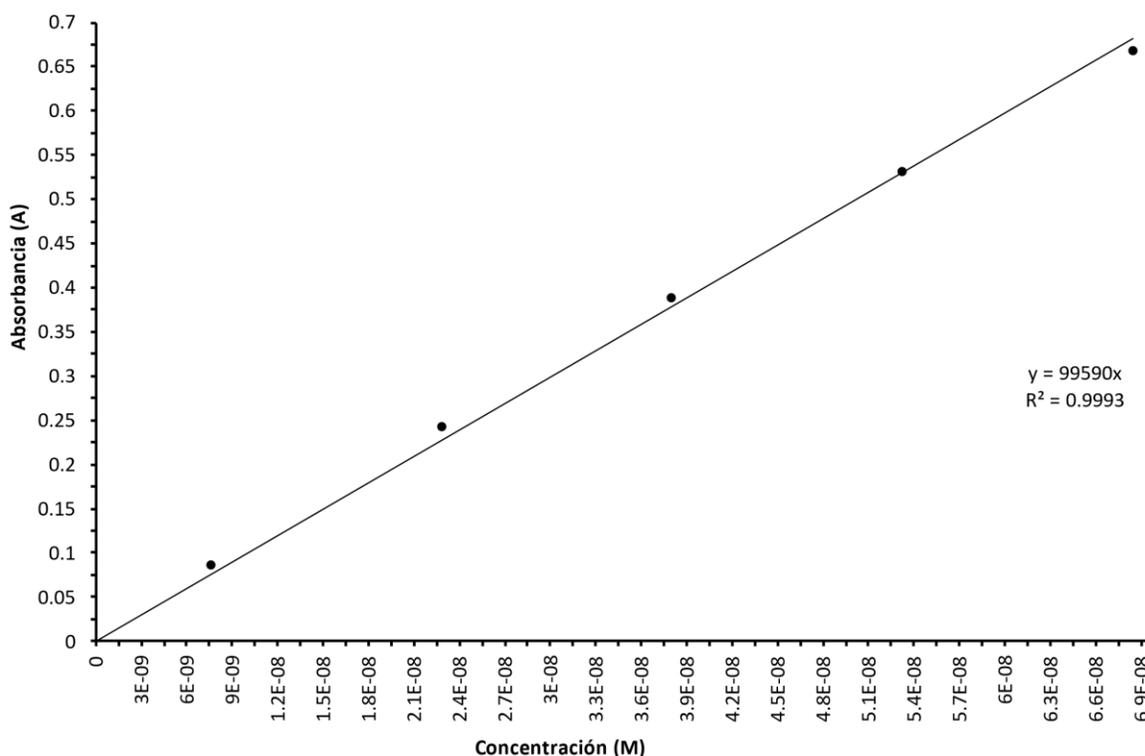


Figura AM1. Gráfica de Absorbancia vs Concentración para calcular la absorptividad molar (ϵ).

10.5 Apéndice 5. Gráfico de Tauc

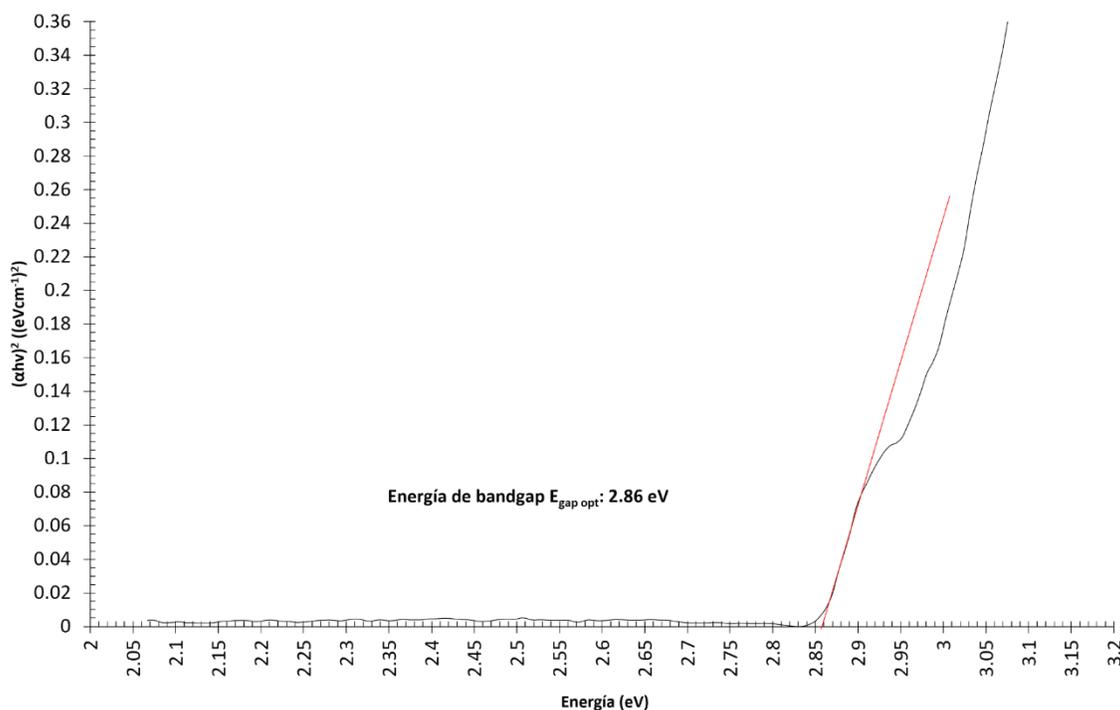


Figura BG1. Gráfico obtenido a partir del método gráfico Tauc para obtener la energía de banda prohibida (Bandgap) a partir de la absorción UV-Vis.

10.6 Apéndice 5. Espectros fluorescencia

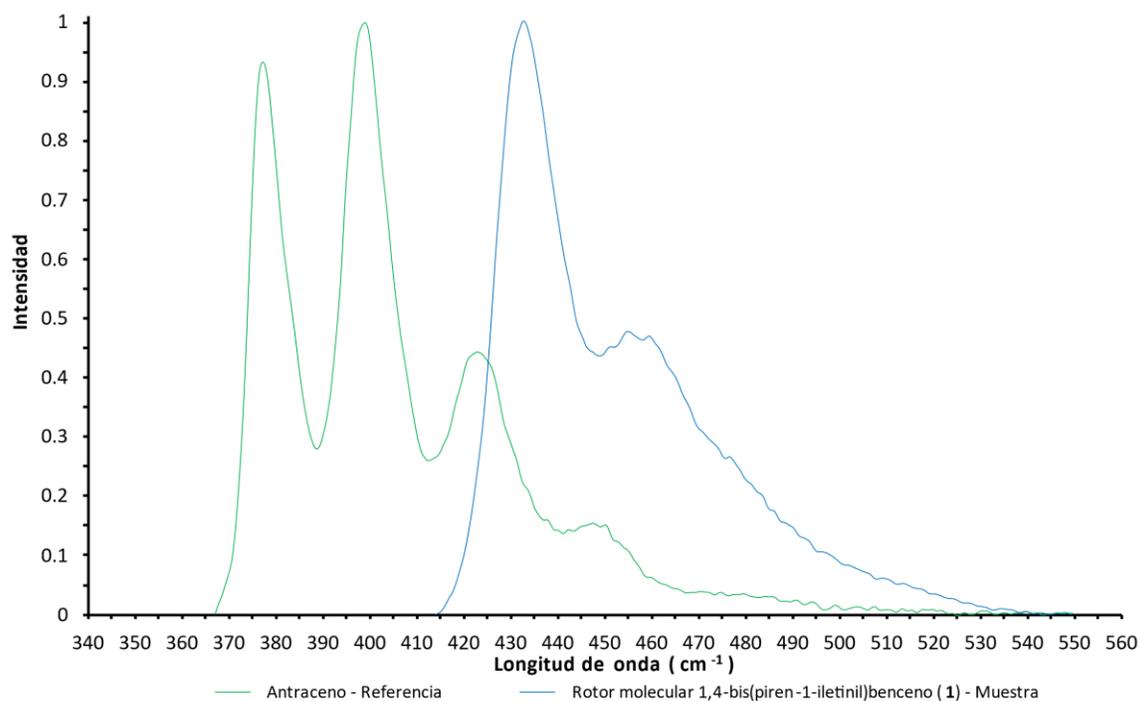


Figura F1. Espectro de emisión normalizado de la muestra - rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (1) (curva color azul) en THF y de la referencia – antraceno (curva color verde) en Etanol.

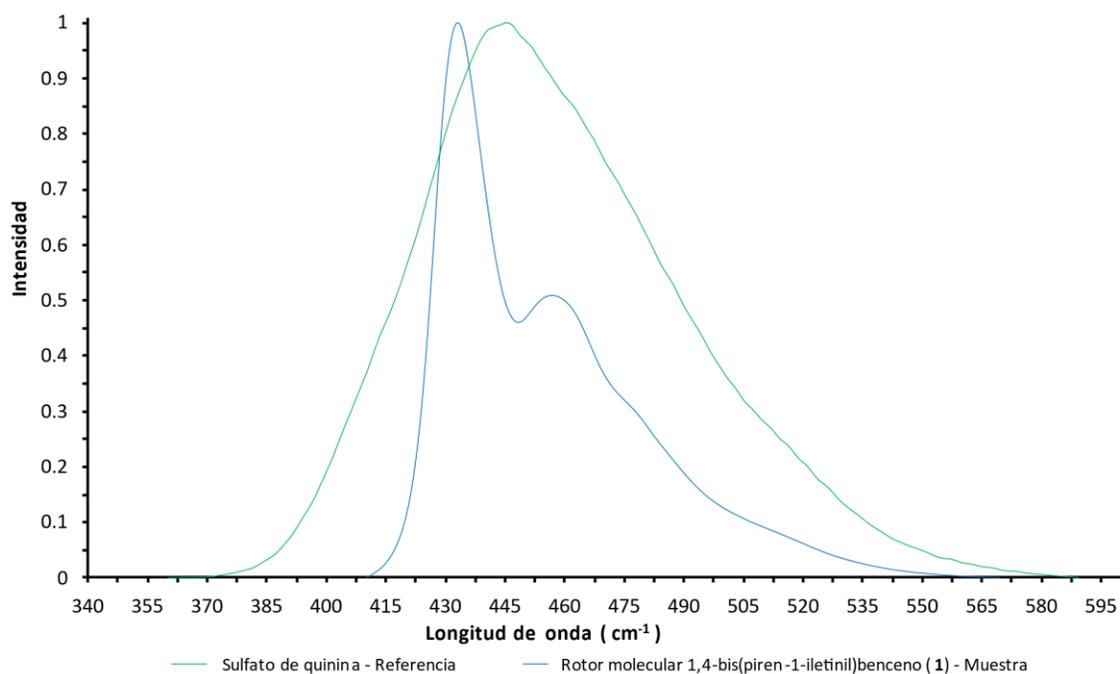


Figura F2. Espectro de emisión de la muestra - rotor molecular 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) (curva color azul) en THF y de la referencia – sulfato de quinina (curva color verde) en solución acuosa de H₂SO₄ [0.1M].

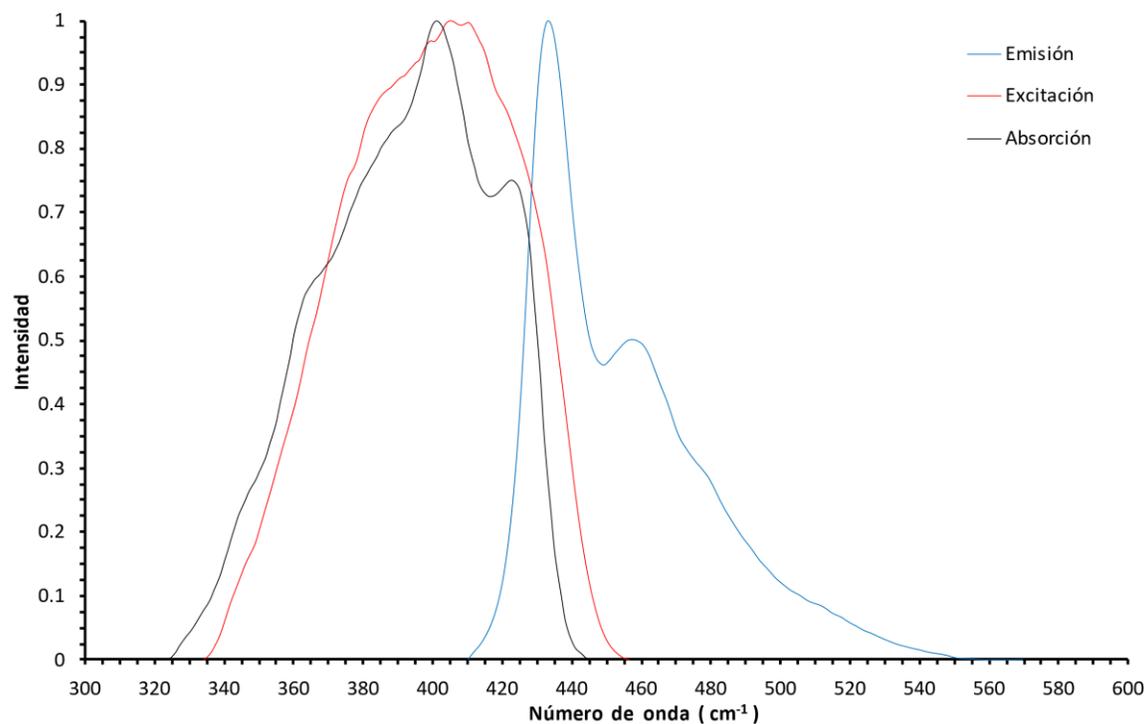


Figura F3. Espectros normalizados de absorción, emisión y excitación del rotor 1,4-bis(piren-1-iletinil)benceno (**1**) en THF.

10.7 Apéndice 6. Espectros rendimiento cuántico

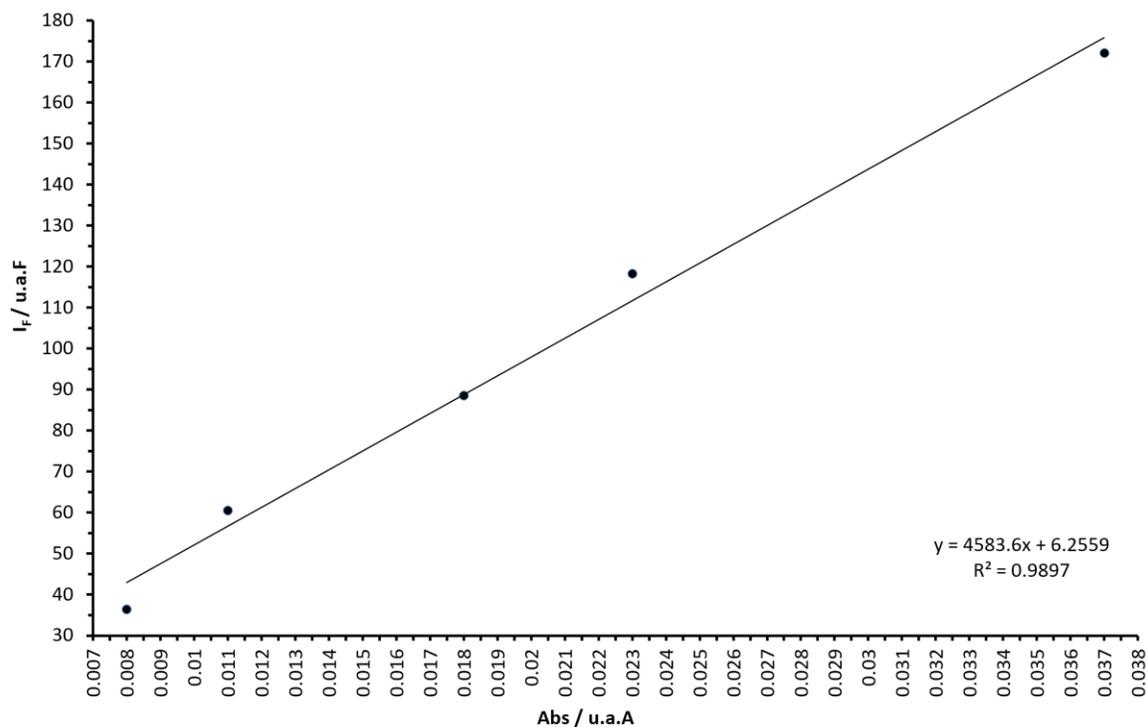


Figura R1. Curva de calibración de la intensidad de fluorescencia integrada en función de la absorbancia del patrón sulfato de quinina.

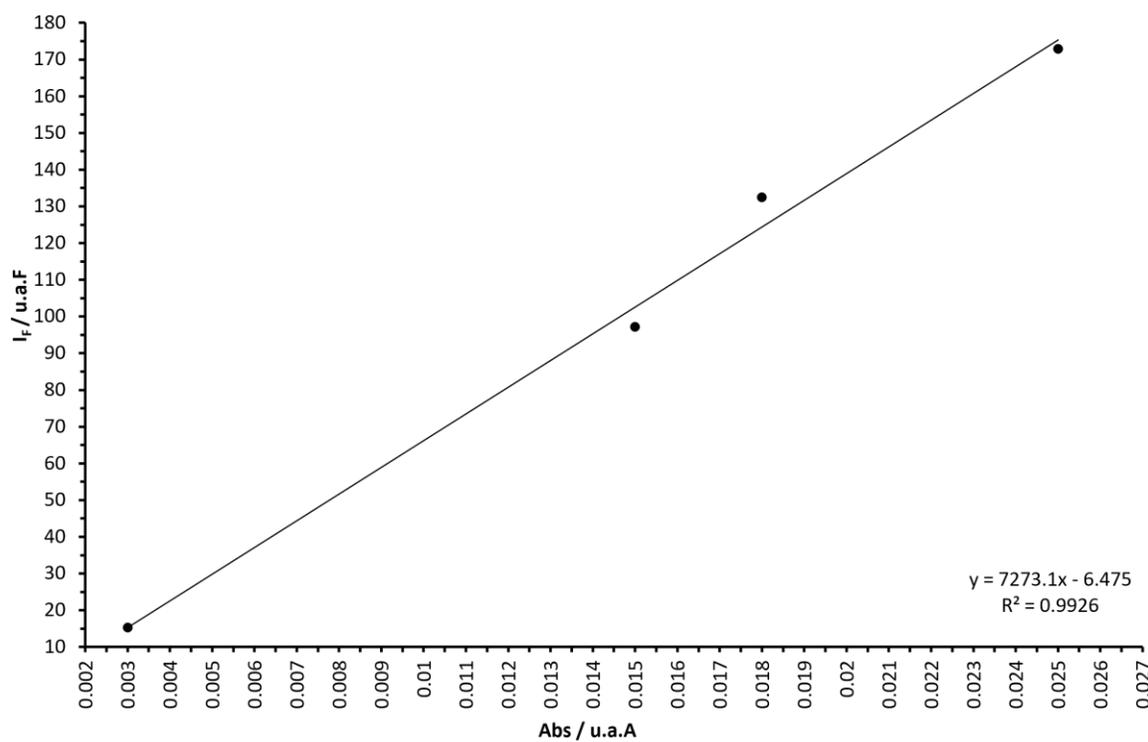


Figura R2. Curva de calibración de la intensidad de fluorescencia integrada en función de la absorbancia de la muestra.

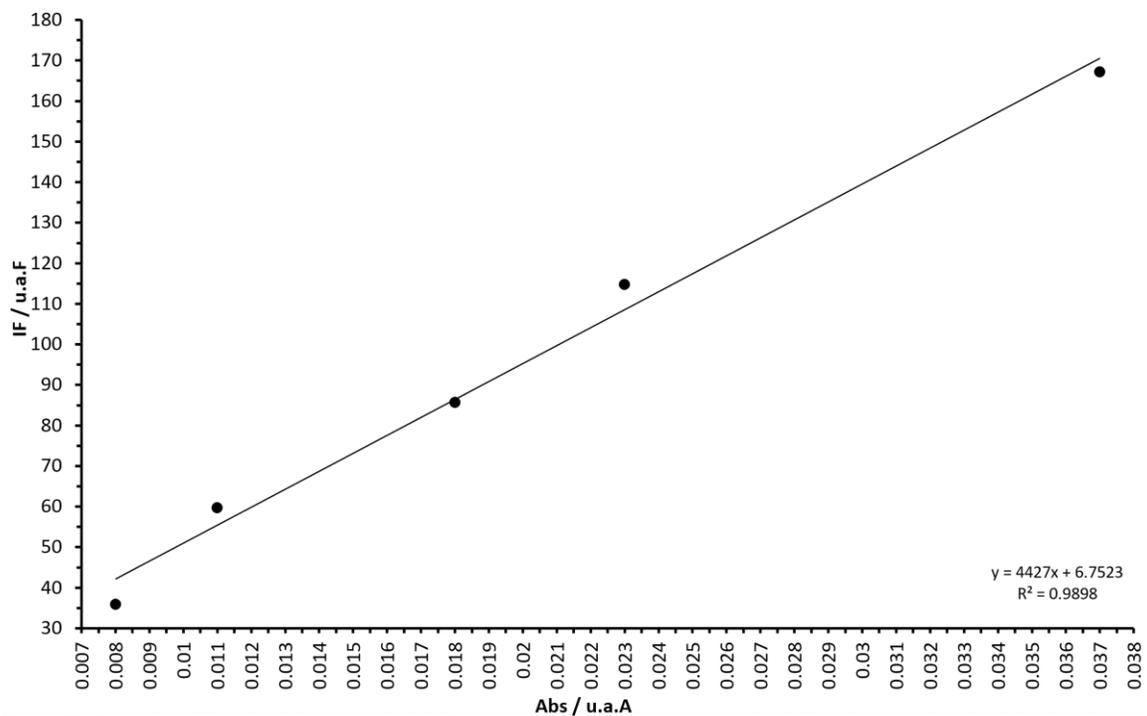


Figura R3. Curva de calibración de la intensidad de fluorescencia integrada con corrección de línea base en función de la absorbancia del patrón sulfato de Quinina.

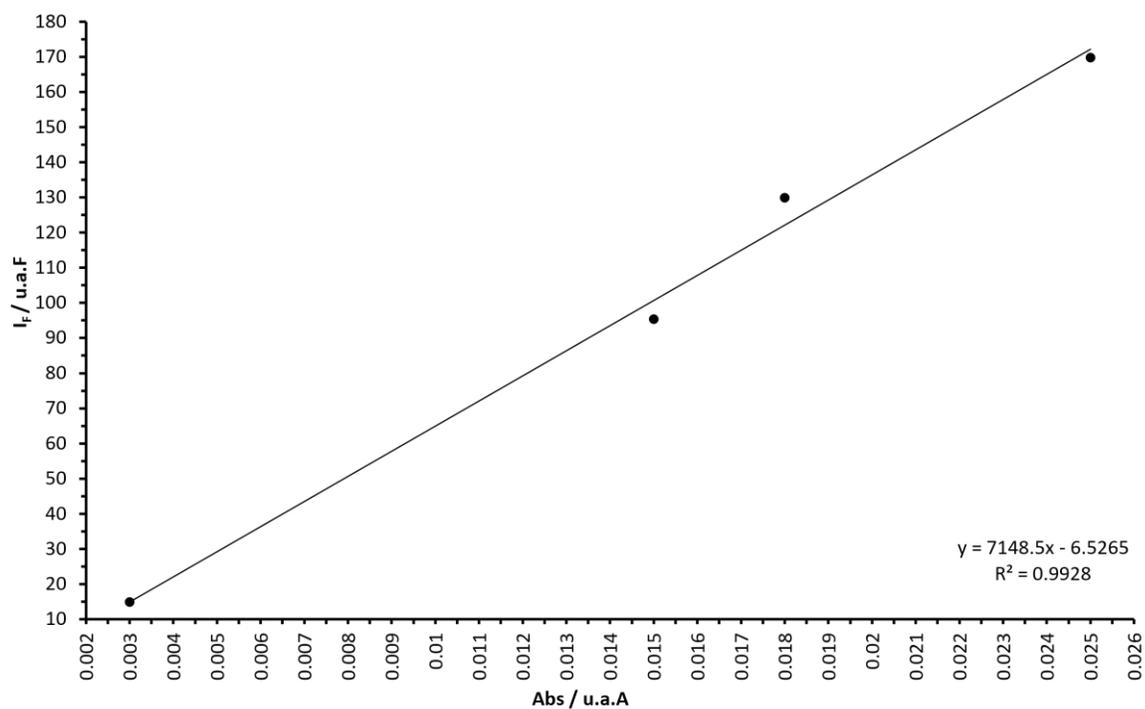


Figura R4. Curva de calibración de la intensidad de fluorescencia integrada con corrección de línea base en función de la absorbancia de la muestra.