



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**DISEÑO Y SÍNTESIS DE BENZOXAZOLES π -CONJUGADOS
MEDIANTE ACOPLAMIENTOS DE SONOGASHIRA Y
EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS**

TESIS

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN QUÍMICA

PRESENTA:

L. Q. ALEXIS RODRÍGUEZ RESÉNDIZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. HERACLIO LÓPEZ RUIZ

COMITÉ TUTORIAL:

DRA. SUSANA ROJAS LIMA

DR. SALVADOR PÉREZ ESTRADA

DR. J. JESÚS MARTÍN TORRES VALENCIA

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2026.



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

Número de control: ICBI-AAQ/675/2026
Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar

El Comité Tutorial del trabajo de tesis titulado **"DISEÑO Y SÍNTESIS DE BENZOXAZOLES π -CONJUGADOS MEDIANTE ACOPLAMIENTOS DE SONOGASHIRA Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES FOTOFÍSICAS"**, realizado por el sustentante **Alexis Rodríguez Reséndiz** con número de cuenta **325787** perteneciente al programa del **DOCTORADO EN QUÍMICA (Directo)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo con lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 14 de mayo de 2026


Dr. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del CBI




Dr. Heráclio López Ruiz
Director de tesis


Dra. Susana Rojas Lima
Comité Tutorial


Dr. Salvador Pérez Estrada
Comité Tutorial


Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia
Comité Tutorial

"Amor, Orden y Progreso"



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México, C.P 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40088, 40087
aaq_icbi@uaeh.edu.mx

uaeh.edu.mx

Este trabajo es dedicado a mi familia.

Mi mamá,
Ma del Rosario Reséndiz Vela

Mi papá,
Lorenzo Rodríguez Torres

Mis hermanos,
Anali y Carlos

Mis sobrinas
Dánae y Allison

Gracias por su apoyo incondicional...

AGRADECIMIENTOS

Les agradezco infinitamente a mis padres, por todo el apoyo que me han brindado, sin el esfuerzo de ellos no habría logrado llegar hasta aquí. A mi mamá, Ma del Rosario, por todo el apoyo emocional y por nunca dejarme solo, a mi papá, Lorenzo, por los consejos y lecciones que me ayudaron a ser mejor persona.

Agradezco al Dr. Heraclio López Ruiz y a la Dra. Susana Rojas Lima, por permitirme trabajar en su laboratorio, por confiar en mí y permitirme aprender cada día un poco más, por todo el apoyo que me brindaron durante esos casi 8 años en el laboratorio 7. Gracias por todos los consejos y la paciencia que me brindaron, nunca terminare de agradecerles.

Agradezco al Dr. Gabriel Merino, por permitirme trabajar unos meses en su grupo de trabajo en el CINVESTAV Merida, por ayudarme a entender mis dudas en química computacional, por su paciencia y el tiempo que invirtió resolviendo mis dudas y sobre todo por compartir su conocimiento conmigo.

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

Agradezco al Dr. Martin por ayudarme con las revisiones y seguimiento de este trabajo, por los comentarios que me hicieron cuestionarme y entender muchos puntos descritos en este trabajo.

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

A mis compañeros del laboratorio 7 del AAQ, a Isaí, por ser un gran amigo y compañero con el que compartí muchos momentos buenos. A Vanessa, Xochilt y Eduardo de quienes aprendí mucho y fueron un gran apoyo durante este tiempo. A Alejandro, Vero, Wendy, Gustavo, Adolfo, Melissa, Israel, Belen y Alam por todos los momentos compartidos.

*“No hay secretos para el éxito. Este se alcanza preparándose, trabajando
arduamente y aprendiendo del fracaso”*

Colin Powell

Esta tesis se realizó en el laboratorio 7 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Fue dirigida por el Dr. Heraclio López Ruiz y desarrollada con una beca (No. De registro 763285) otorgada por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT).

Esta tesis se llevó a cabo gracias al apoyo del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) a través del, proyecto Ciencia de Frontera-2019 con clave 1715644.

Los resultados obtenidos en esta tesis dieron origen a la siguiente publicación:

- Rodríguez-Reséndiz, A., Rojas-Lima, S., Pérez-Estrada, S., Torres-Valencia, J. M., Vázquez-García, R. A., Merino, G., López-Ruiz, H. *Dyes pigm.*, **2026**, 252, 113789, DOI: 10.1016/j.dyepig.2026.113789

Los trabajos obtenidos han sido presentados en los siguientes congresos:

- **XVII Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica A. C.**, trabajo titulado “Síntesis de benzoxazoles y su funcionalización mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira”, Alexis Rodríguez Reséndiz, Isaí Flavio López Márquez, Heraclio López Ruiz, Susana Rojas Lima, Salvador Pérez Estrada, Puebla, Puebla, 25 y 26 de agosto de 2022.
- **V Simposio Mexicano de Química Supramolecular**, trabajo titulado “Funcionalización de 2-arilbenzoxazoles y evaluación de sus interacciones intermoleculares mediante difracción de rayos-X”, Alexis Rodríguez Reséndiz, Heraclio López Ruiz, Susana Rojas Lima, Salvador Pérez Estrada, Tijuana, B. C., 24 al 26 de agosto de 2022.
- **LatinXChem 2023**, trabajo titulado “Síntesis, Funcionalización, Caracterización y Propiedades Ópticas de 2-arilbenzoxazoles”, Alexis Rodríguez-Reséndiz, Heraclio López-Ruiz, Susana Rojas-Lima, Salvador Pérez-Estrada, Foro Virtual (X), 16 y 17 de octubre de 2023, Tercer Lugar.
- **LatinXChem 2024**, trabajo titulado “Extensión de la conjugación de 2-arilbenzoxazoles mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira con 4,7-dietinilbenzotiadiazol”, Alexis Rodríguez-Reséndiz, Susana Rojas-Lima, Salvador Pérez-Estrada, Heraclio López-Ruiz, Foro Virtual (X), 14 y 15 de octubre de 2024.
- **LatinXChem 2024**, trabajo titulado “Estudio de las propiedades ópticas de absorción y emisión de (5-(ariletinil)fenil)benzoxazoles mediante estudios DFT”, Alexis Rodríguez-Reséndiz, Susana Rojas-Lima, Gabriel Merino, Heraclio López-Ruiz, Foro Virtual (X), 14 y 15 de octubre de 2024.

- **Congreso Internacional de la Sociedad Química de México 2024 (CISQM2024), y 5° Congreso Internacional de Educación Química (5° CIEQ)**, trabajo titulado “Extensión de la conjugación- π de 2-arilbenzoxazoles mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira con 4,7-dietinilbenzotiadiazol: Caracterización, propiedades ópticas y cálculos computacionales”, Alexis Rodríguez Reséndiz, Heraclio López Ruiz, Susana Rojas Lima, Salvador Pérez Estrada, J. Jesús Martín Torres Valencia, Gabriel Merino, Puerto Vallarta, Jalisco, del 19 al 22 de Noviembre de 2024.

Resumen

En esta tesis se desarrolló una metodología eficiente para la extensión de la conjugación en 2-arilbenzoxazoles mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira. Se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos con potencial aplicación como semiconductores orgánicos. La caracterización estructural se realizó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía infrarroja (IR) y difracción de rayos X, mientras que las propiedades ópticas se analizaron a través de espectros de absorción, emisión y cálculos DFT/TDDFT. Los resultados demostraron que la funcionalización de los benzoxazoles con fragmentos electrónicos modificaba significativamente sus propiedades electrónicas y ópticas, lo que sugiere su aplicabilidad en dispositivos optoelectrónicos.

Abstract

In this thesis, an efficient methodology was developed for extending the conjugation in 2-arylbenzoxazoles through Sonogashira cross-coupling reactions. Novel compounds with potential applications in organic semiconductor materials were synthesized and characterized. Structural characterization was performed using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy, and X-ray diffraction, while optical properties were analyzed through UV-Vis absorption and emission spectra and DFT/TDDFT calculations. The results demonstrated that the functionalization of benzoxazoles with electronic fragments significantly altered their electronic and optical properties, suggesting their applicability in optoelectronic devices.

INDICE

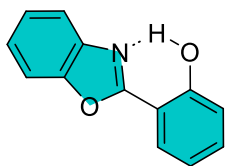
Abreviaturas, Símbolos y Acrónimos	II
Índice de compuestos sintetizados	IV
1. Introducción.....	9
2. Antecedentes.....	14
2.1 Benzoxazoles	14
2.2 Rotores moleculares.....	21
2.3 Reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira	25
2.4 Estudio de la dinámica molecular mediante RMN de ²H en el estado sólido	29
2.5 Fotofísica.....	31
2.5.1 Fluorescencia y fosforescencia.....	31
3 Objetivos	41
3.1 Objetivo general.....	41
3.2 Objetivos específicos	41
4. Resultados y Discusión	43
5. Conclusiones.....	138
6. Parte experimental	140
6.1. Información general.....	140
6.1.1. Rayos X de los compuestos obtenidos	140
6.1.2. Propiedades fotofísicas.....	141
6.1.3. Cálculos computacionales.....	141
7. Anexos	179
7.1. RMN.....	179
7.2 CEM	254

Abreviaturas, Símbolos y Acrónimos

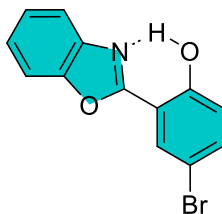
A	Absorbancia
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr.
°C	Grados Celsius
CAM	Counterpoise Corrected for Adsorption Model
COSY	Correlation Spectroscopy
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
E _{gopt}	<i>Band gap</i> óptico
eq	Equivalentes
ESIPT	Excited State Intramolecular Proton Transfer
eV	Electrón Volts
g	Gramos
h	Horas
HBO	2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal múltiple
MBO	2-(2'-metoxifenil)benzoxazol
Me	Metilo
MeOH	Metanol
mg	Miligramos
MHz	Mega Hertz
min	Minutos
mL	Mililitros

mmol	Milimol
MO	Microondas
OLED	Organic Light Emitting Diode
PCM	Polarizable Continuum Model
p.f.	Punto de fusión
Ph	Fenilo
P.M.	Peso molecular
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Señal simple
T	Señal triple
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta visible
ν	Frecuencia
ZPE	Zero Point Energy
δ	Desplazamiento químico
η	Índice de refracción
λ	Longitud de onda
Φ_F	Rendimiento cuántico de fluorescencia
Δ_{ss}	Desplazamiento de Stokes
ϵ	Coeficiente de extinción molar
Å	Angstroms
NPB	N,N'-bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)bencidina
CBP	4,4'-N,N'-dicarbazol-bifenilo

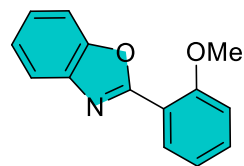
Índice de compuestos sintetizados



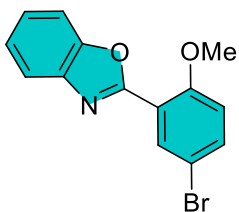
1



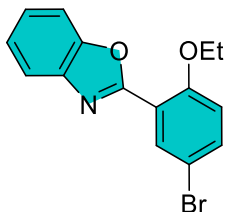
2



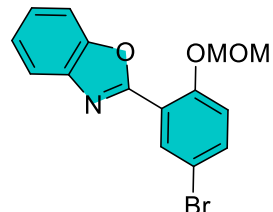
3



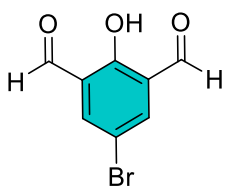
4



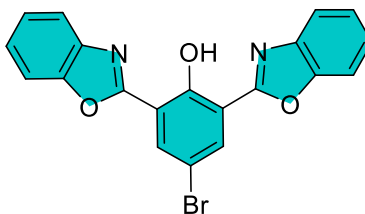
5



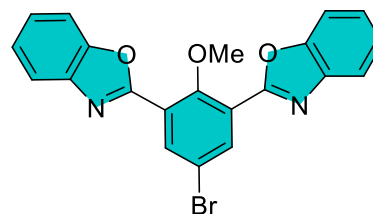
6



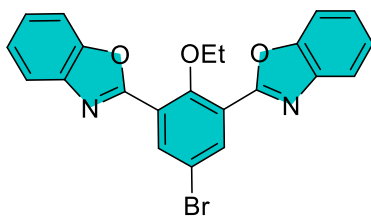
7



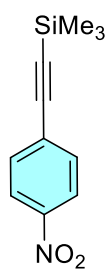
8



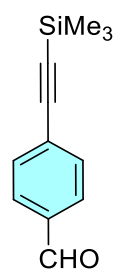
9



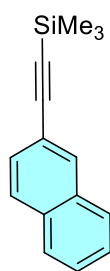
10



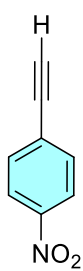
11



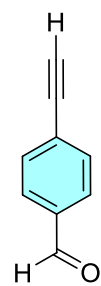
12



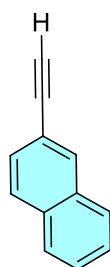
13



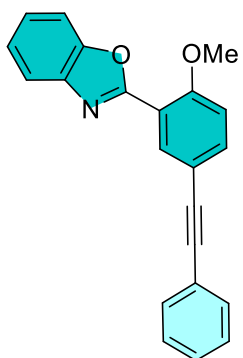
14



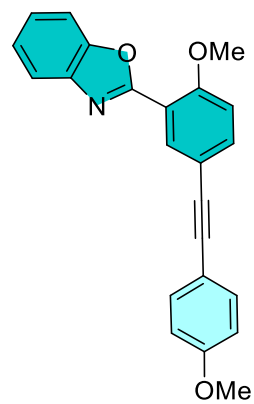
15



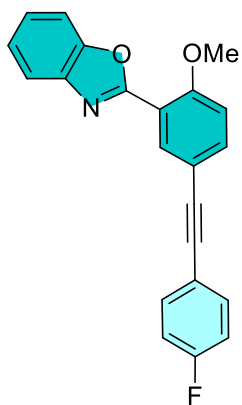
16



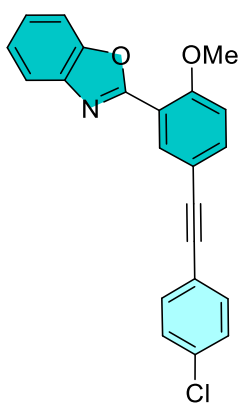
17



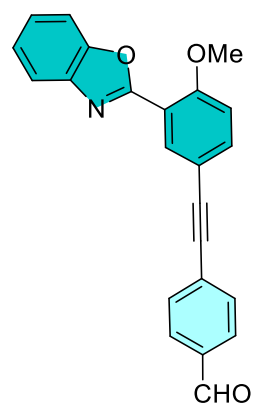
18



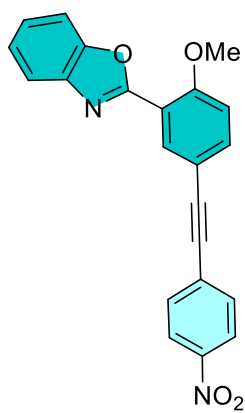
19



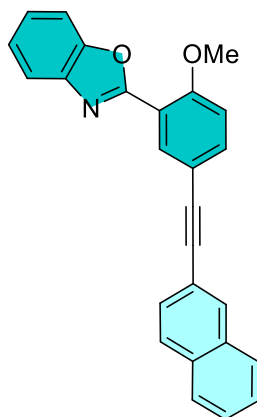
20



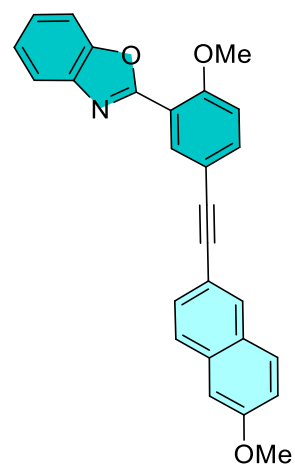
21



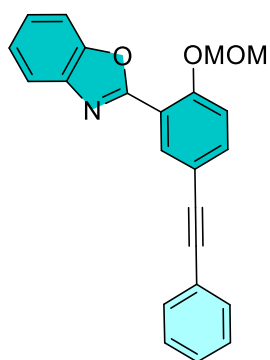
22



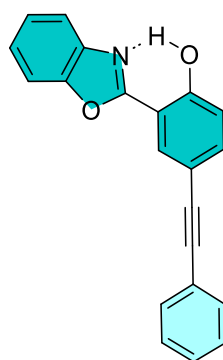
23



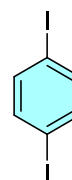
24



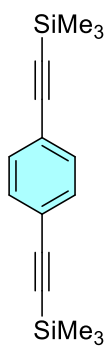
25



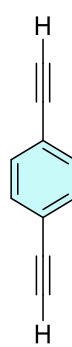
26



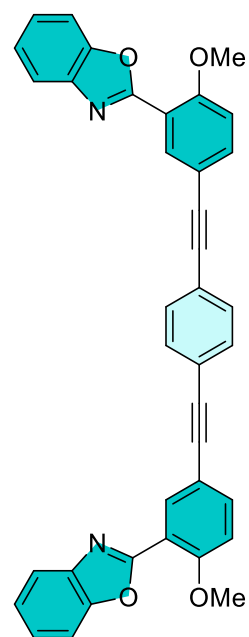
27



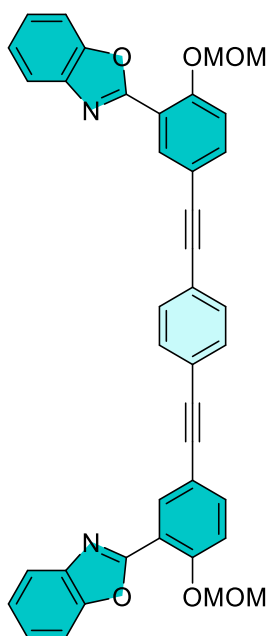
28



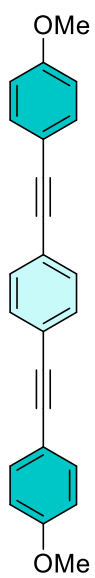
29



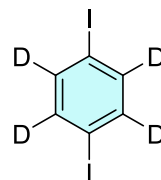
30



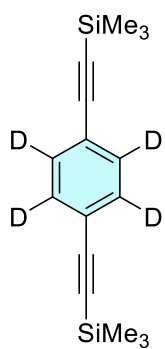
31



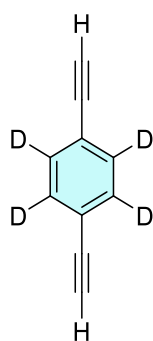
32



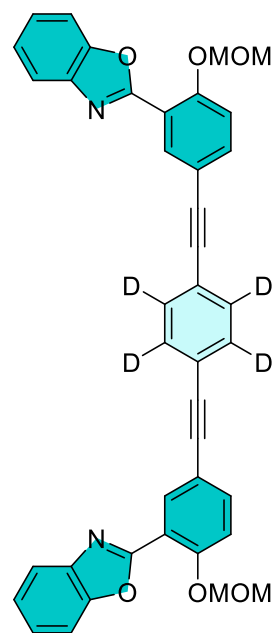
33



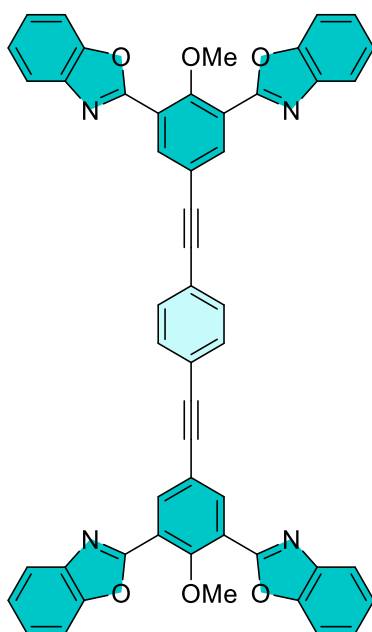
34



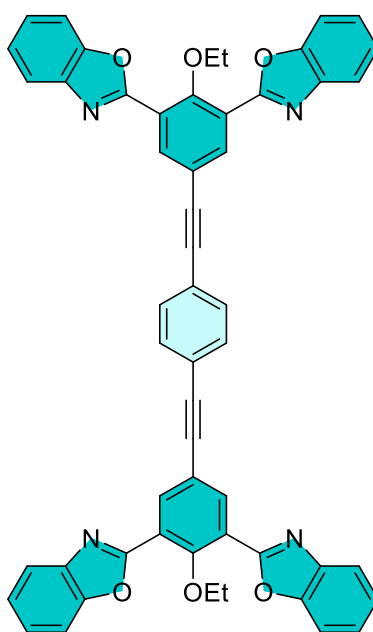
35



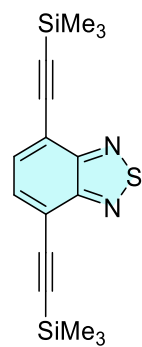
36



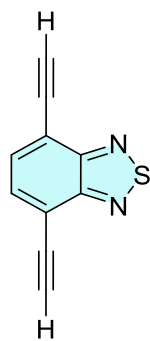
37



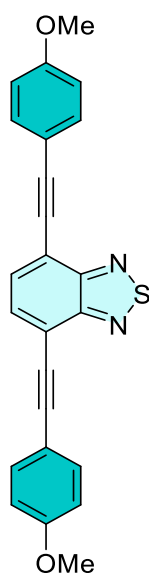
38



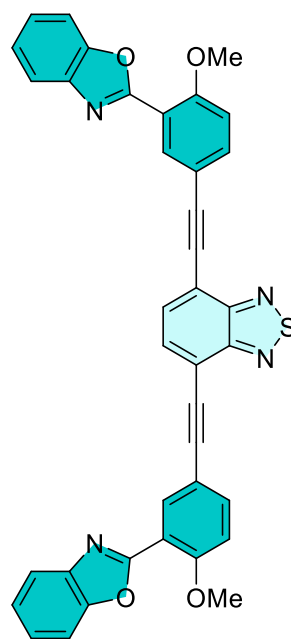
39



40



41



42

1. Introducción

A lo largo de las últimas décadas, la síntesis orgánica ha sido fundamental para el desarrollo de compuestos utilizados como materiales funcionales en diversas aplicaciones tecnológicas, como marcadores, semiconductores, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), polímeros, aislantes térmicos, entre otros.^{1,2} En particular, los semiconductores orgánicos han transformado el campo de la electrónica gracias a sus ventajas distintivas, tales como flexibilidad mecánica, bajo costo y facilidad de procesamiento, en contraste con los semiconductores inorgánicos tradicionales. Estos materiales, basados en compuestos orgánicos con enlaces conjugados, han permitido avances notables en dispositivos como transistores orgánicos de efecto de campo, OLEDs y celdas solares de película delgada^{3,4} La combinación de propiedades como la capacidad de absorber y emitir luz, junto con la conducción electrónica comparable a la de los semiconductores inorgánicos, ha impulsado su desarrollo.

Los semiconductores orgánicos pueden clasificarse en tres categorías:⁵

- I. **Cristales moleculares:** Son redes perfectamente ordenadas de moléculas aromáticas planas, como los poliacenos (naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno, pireno y perileno). Estas moléculas contienen orbitales π llenos y son eléctricamente neutras, lo que las convierte en ideales para aplicaciones que requieren alta movilidad y propiedades electrónicas precisas (**Figura 1**).

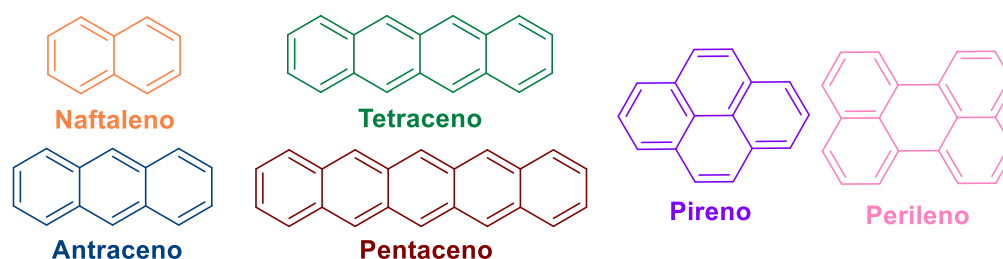


Figura 1. Ejemplos de cristales moleculares.

¹ Wang, X., Wolfbeis, O., Meier, R. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 7834-7869. DOI: 10.1039/C3CS60102A

² Yuan, Y., Hou, W., Qin, W., Wu, C., *Biomater. Sci.*, **2021**, 9, 328-346. DOI: 10.1039/D0BM01038C

³ Zhang, Y., Wang, Y., Gao, C., Ni, Z., Zhang, X., Hu, W., Dong, H., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52, 1331-1381. DOI: 10.1039/D2CS00720G

⁴ Adachi, C., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, 53, 6, 060101. DOI: 10.7567/JJAP.53.060101

⁵ Köhler, A., Bässler, H. (2015). *Electronic processes in organic semiconductors*. Bayreuth: Wiley

- II. Películas moleculares amorfas:** Formadas por unidades químicas con estructuras similares, estas películas generalmente incluyen anillos de fenilo o heterociclos de 5 o 6 miembros que contienen heteroátomos como nitrógeno, oxígeno o azufre. La alternancia de enlaces dobles y simples en estas estructuras moleculares influye directamente en sus propiedades electrónicas y ópticas (**Figura 2**).



Figura 2. Ejemplos representativos de moléculas empleadas en la formación de películas moleculares amorfas.

- III. Polímeros:** Estas macromoléculas están compuestas por unidades repetitivas (al menos 100) que forman homopolímeros, copolímeros, polímeros lineales o ramificados. La arquitectura del polímero es determinante el comportamiento electrónico y la procesabilidad del material (**Figura 3**).

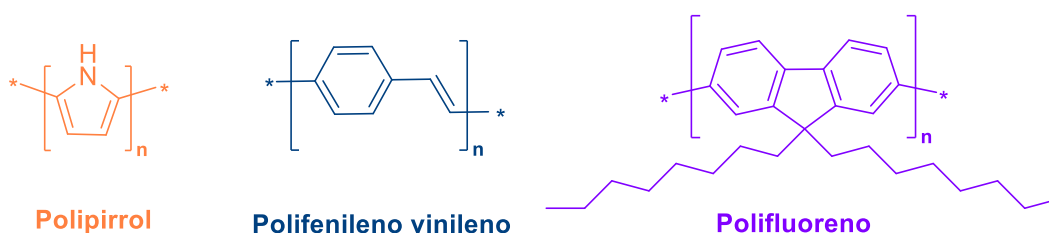


Figura 3. Ejemplos representativos de polímeros utilizados como semiconductores.

Para que una molécula orgánica funcione como semiconductor, es esencial que presente un sistema π -conjugado extendido, que favorece la deslocalización electrónica y el transporte de carga. Asimismo, la incorporación estratégica de heteroátomos o sustituyentes que permita modular su estructura electrónica y sus propiedades

fisicoquímicas. Estas modificaciones facilitan el ajuste de parámetros importantes como la solubilidad, la brecha de energía (band gap) y el empaquetamiento molecular en el estado sólido, lo que resulta determinante para optimizar su desempeño en dispositivos optoelectrónicos. (Figura 4).⁶

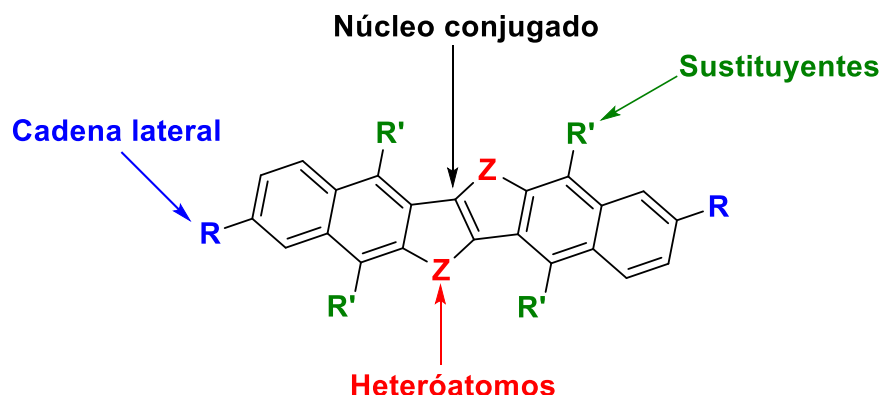


Figura 4. Componentes estructurales que gobiernan el comportamiento electrónico en semiconductores orgánicos.

Dentro de este campo, los derivados de benzoxazol han emergido como una plataforma molecular de particular relevancia para el diseño de materiales optoelectrónicos. Su arquitectura aromática π -conjugada, que integra heterocíclicos con los átomos de oxígeno y nitrógeno, no solo les confiere una notable estabilidad térmica, sino que también permite una modulación relevante para sus propiedades electrónicas y fotofísicas. En particular, los sistemas basados en 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (HBO) han sido ampliamente estudiados debido a su capacidad de proporcionar procesos de transferencia intramolecular de protón en el estado excitado (ESIPT), lo que da lugar a grandes desplazamientos de Stokes y emisiones duales características. Aplicaciones clave incluyen OLEDs, donde los benzoxazoles modifican las propiedades de emisión de luz, celdas solares orgánicas, donde mejoran la eficiencia de conversión energética,

⁶ Mei, J., Diao, Y., Appleton, A. L., Fang, L., Bao, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18, 6724–6746. DOI: 10.1021/ja400881n

biomarcadores celulares donde disminuyen la toxicidad de las moléculas empleadas (**Figura 5**).^{7,8,9,10}

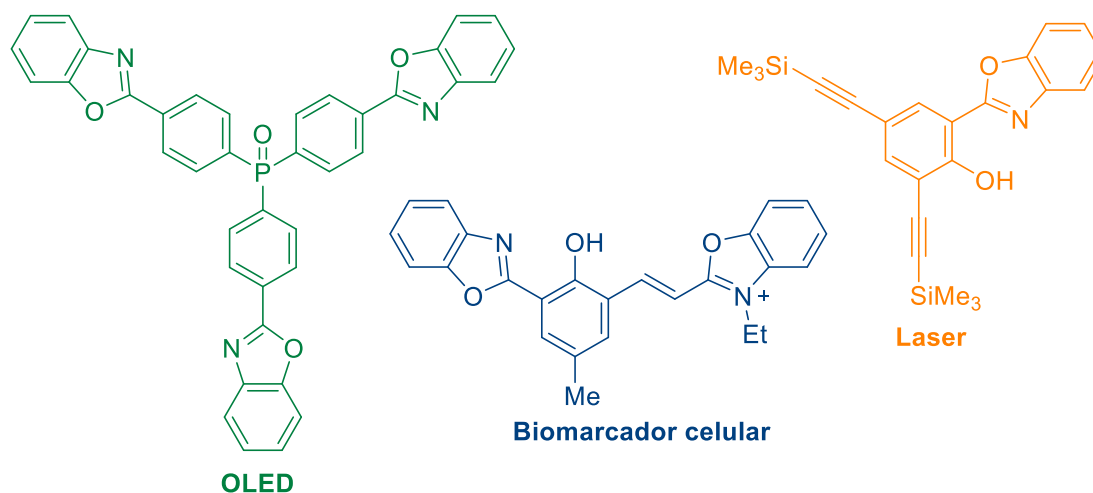


Figura 5. Moléculas con núcleo benzoxazol utilizadas como dispositivos optoelectrónicos.

Por otro lado, los rotores moleculares han emergido como una estrategia avanzada en el diseño de materiales orgánicos funcionales particularmente relevantes para comprender la relación conformacionalmente, dinámica y sus propiedades fotofísicas.¹¹ Estas moléculas se componen de tres componentes principales: (1) el rotator (unidad móvil); (2) el estator (estructura fija) y (3) el eje (conecta ambas partes y permite el movimiento intramolecular). Desde una perspectiva fotofísica, la rotación interna constituye una ruta eficiente de desactivación no radiactiva, ya que facilita la dispersión de energía a través de la relajación vibracional y conversión interna. En consecuencia, las restricciones de este movimiento, ya sea por efecto estérico, viscosidad del medio o apilamiento en estado sólido puede modificar la eficiencia de

⁷ Mike, J. F., Makowski, A. J., Jeffries, M., *Organic Lett.*, **2008**, 10, 21, 4915-4918. DOI: 10.1021/ol802011y

⁸ Jo, H., Kim, K., Kim, D., Shin, H., Lee, B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2016**, 636, 1, 60-66. DOI: 10.1080/15421406.2016.1200944

⁹ Massue, J., Pariat, T., Vérité, P. M., Jacquemin, D., Durko, M., Chtouki, T., Sznitko, L., Mysliwiec, J., Ulrich, G., *Nanomaterials* **2019**, 9, 8, 1093. DOI: 10.3390/nano9081093

¹⁰ Dahal, D., McDonald, L., Bi, X., Abeywickrama, C., Gombiedza, F., Konopka, M., Paruchuri, S., Pang, Y., *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 3697-3700. DOI: 10.1039/C7CC00700K

¹¹ Singhania, A., Kalita, S., Chettri, P., Ghosh, S., *Nanoscale Adv.*, **2023**, 5, 3177-3208. DOI: 10.1039/D3NA00010A

emisión de los compuestos orgánicos que contengan estos elementos de un rotor molecular. Este comportamiento resulta particularmente relevante en sistemas π -conjugados como los derivados de benzoxazoles utilizados como estatores (**Figura 6**).¹²



Figura 6. Componentes estructurales de un rotor molecular.

La integración de semiconductores orgánicos con rotores moleculares constituye un enfoque innovador en la ciencia de materiales, capaz de modular propiedades electrónicas y dinámicas a escala molecular, lo que favorece el diseño de tecnologías electrónicas avanzadas y sostenibles, incluyendo electrónica flexible y sistemas energéticos basados en fuentes renovables. El acoplamiento estructura-dinámica-propiedad permite el desarrollo de materiales sensibles a estímulos externos, con aplicaciones directas en dispositivos optoelectrónicos avanzados y sistemas energéticos sostenibles.

¹² Kottas, G., Clarke, L. I., Horinek, D., Michl, J., *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4, 1281–1376. DOI: 10.1021/cr0300993

2. Antecedentes

2.1 Benzoxazoles

Los benzoxazoles son compuestos heterocíclicos aromáticos cuya estructura se caracteriza por la fusión de un anillo de benceno con un anillo de oxazol. Este último contiene átomos de oxígeno y nitrógeno situados en las posiciones 1 y 3, respectivamente. La conjugación electrónica de su sistema aromático confiere a los benzoxazoles una alta estabilidad química, lo que los convierte en una clase de compuestos versátil y ampliamente utilizada tanto en la síntesis de materiales funcionales como en aplicaciones bioactivas (**Figura 7**).

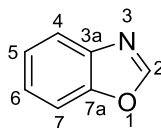


Figura 7 Anillo de benzoxazol.

Los 2-arilbenzoxazoles pueden obtenerse tanto de fuentes naturales¹³ como por estrategias sintéticas.¹⁴ Su síntesis fue reportada por primera vez en 1982¹⁵ y desde entonces se han desarrollado múltiples metodologías para su preparación, estas pueden agruparse en tres rutas principales, las cuales involucran la formación de los enlaces clave O-1 y C-2, y N-3 y C-2 del sistema benzoxazólico:

- a. **Condensación directa de 2-aminofenol:** En esta estrategia, el 2-aminofenol actúa como sustrato inicial, reaccionando con derivados de ácidos carboxílicos, tales como cloruros de ácido o anhídridos bajo condiciones ácidas o térmicas. Este método ampliamente utilizado, promueve la formación del enlace N-3 y C-2 y presenta alta tolerancia a

¹³ Rodríguez, A., Ramírez, C., Rodríguez, I., González, I., *Org. Lett.*, **1999**, 1, 3, 527-530. DOI: 10.1021/ol9907116

¹⁴ Rajasekhar, S., Maiti, B., Chanda, K. A., *Synlett.*, **2017**, 28, 5, 521-541. DOI: 10.1055/s-0036-1588671

¹⁵ Hisano, T., Ichikawa, M., Tsumoto, K., Tasaki, M., *Chem. Pharm. Bull.*, **1982**, 30, 8, 2996-3004. DOI: 10.1248/cpb.30.2996

diversos grupos funcionales, lo que permite la síntesis de benzoxazoles con diferentes sustituyentes arílicos.¹⁶

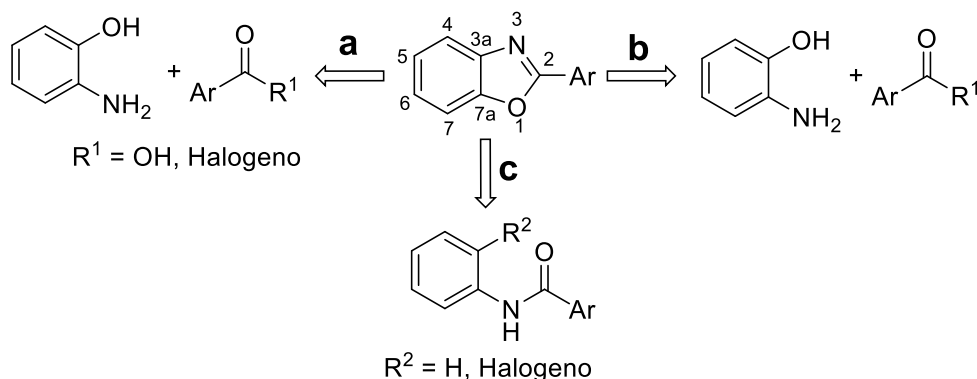
- b. **Ciclización oxidativa de aldehídos:** Este enfoque emplea aldehídos como precursores clave, en presencia de agentes oxidantes (por ejemplo, peróxidos o sales de metales de transición), experimentan una ciclización intramolecular para generar el núcleo benzoxazólico. Esta metodología, resulta particularmente activa para la introducción de sustituyentes en la posición 2, facilitando la obtención de derivados funcionalizados.¹⁷
- c. **Reacción de acoplamiento intramolecular de o-haloanilidas:** En esta ruta, las o-haloanilidas sufren una ciclización intramolecular mediante la formación del enlace O-1 y C-7a, usualmente catalizada por metales de transición como paladio o cobre. Este método destaca por su eficacia para obtener benzoxazoles con estructuras complejas y es comúnmente empleado en química organometálica y síntesis avanzada.¹⁸

En conjunto estos métodos han sido progresivamente mejorados y optimizados, lo que ha permitido el control sobre la regioselectividad y funcionalización. Así mismo, estos avances han impulsado la expansión de los benzoxazoles hacia aplicaciones emergentes en el área como la optoelectrónica, la catálisis, y la química farmacéutica (**Esquema 1**).

¹⁶ A) Kangani, C. O., Kelley, D. E., Day, B. W., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 6497-6499. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.07.032 B) Wang, Y., Sarris, K., Sauer, D. R., Djuric, S. W., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 4823-4826. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.05.052 C) Seijas, J. A., Vázquez-Tato, M. P., Carballido-Reboredo, M. R., Crecente-Campo, J., Romar-López, L., *Synlett*, **2007**, 2, 313-317. DOI: 10.1055/s-2007-967994 D) Chikhale, R. V., Pant, A. M., Menghani, S. S., Wadibhasme, P. G., Khedekar, P. B., *Arab. J. Chem.*, **2012**, 10, 5, 715-725. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.06.011

¹⁷ A) Mosslemin, M. H., Fazlinia, A., *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2010**, 185, 10, 2165-2170. DOI: 10.1080/10426501003598630 B) Madhusudana-Reddy, M. B., Nizam, A., Pasha, M. A., *Synth. Commun.*, **2011**, 41, 12, 1838-1842. DOI: 10.1080/00397911.2010.493260 C) Fan, X., He, Y., Wang, Y., Zhang, X., Wang, J., *Chin. J. Chem.*, **2011**, 29, 4, 773-777. DOI: 10.1002/cjoc.201190156 D) Ramineni, S., Kannasani, R. V., Satyanarayana-Peruri, V. V., *Green Chem. Lett. Rev.*, **2014**, 7, 1, 85-89. DOI: 10.1080/17518253.2014.895862 E) Azizian, J., Torabi, P., Noei, J., *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 2, 185-188. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.11.092

¹⁸ A) Perry, R. J., Wilson, B. D., Miller, R., *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 10, 2883-2887. DOI: 10.1021/jo00036a025 B) Evindar, G., Batey, R. A., *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 5, 1802-1808. DOI: 10.1021/jo051927q C) Zhuravlev, F. A., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 17, 2929-2932. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.02.117 D) Viirre, R. D., Evindar, G., Batey, R. A., *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 9, 3452-3459. DOI: 10.1021/jo702145d



Esquema 1. Métodos clásicos para la síntesis de 2-arilbenzoxazoles.

Una estrategia eficiente para la síntesis de 2-arilbenzoxazoles consiste en el uso de metodologías *one-pot*, las cuales permiten la obtención de los compuestos de interés en un solo paso sin aislamiento de intermediarios. Este enfoque no solamente simplifica el procedimiento experimental, sino que también mejora la economía atómica y reduce el uso de disolventes y reactivos, en concordancia con los principios de la química verde. En la literatura se han reportado diversos protocolos basados en esta estrategia, entre los que destacan los siguientes.

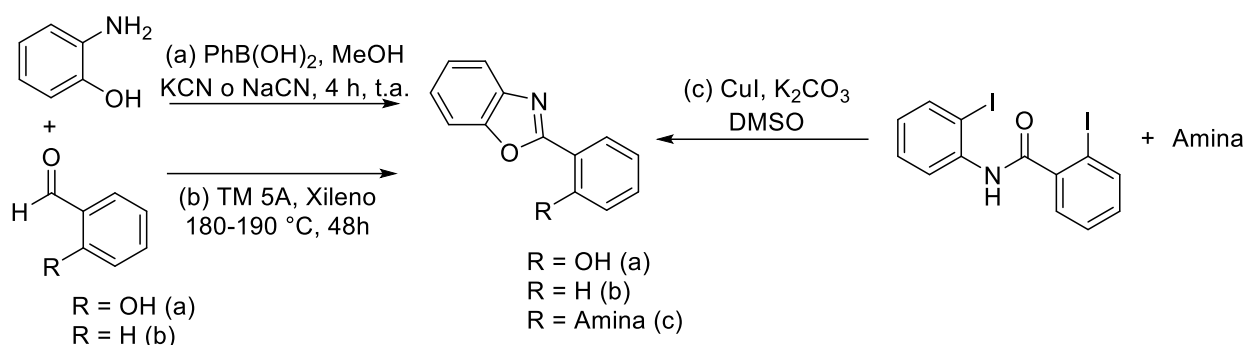
- a. **Condensación promovida por ácido fenilborónico y cianuros:** En nuestro grupo de investigación se desarrolló un método eficiente para la síntesis de 2-arilbenzoxazoles, basados en la reacción entre 2-aminofenol y derivados de salicilaldehído mediante una ciclación oxidativa. Este proceso es promovido por el ácido fenilborónico y cianuro de potasio (KCN) o cianuro de sodio (NaCN) como sistemas catalíticos, empleando metanol (MeOH), como disolvente llevándose a cabo a temperatura ambiente. La metodología permite la obtención de 2-arilbenzoxazoles sustituidos con altos rendimientos y bajo consumo energético, siendo un ejemplo representativo de síntesis sostenible.¹⁹

¹⁹ a) H. López-Ruiz, H. Briseño-Ortega, S. Rojas-Lima, R. Santillán, N. Farfán., *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 9, 2633-2635. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.03.027 b) H. López-Ruiz, H. Briseño-Ortega, S. Rojas-Lima, R. Santillán, N. Farfán., *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 33, 4308-4312. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.06.039

- b. **Ciclación oxidativa catalizada por tamiz molecular:** El grupo de Huang reportó un método alternativo basado en la ciclación oxidativa, utilizando tamiz molecular (TM 5A) como catalizador sólido. La reacción se realiza en condiciones de alta temperatura, empleando una trampa Dean-Stark para la eliminación de agua como subproducto, lo que favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la formación del producto deseado. Este enfoque destaca por su capacidad para promover la ciclación eficiente en un entorno controlado.
- c. **Acoplamiento catalizado por cobre:** El grupo de Yao describió un método innovador que utiliza 2-(2-halofenil)halobenzamidas como sustratos iniciales, reaccionando con diversos nucleófilos nitrogenados. Este procedimiento implica una secuencia de reacciones de acoplamiento C-N y C-O catalizadas por cobre (Cu), logrando una formación controlada del núcleo benzoxazólico. La metodología es particularmente útil para la síntesis de benzoxazoles funcionalizados con estructuras más complejas.²⁰

Estos métodos *one-pot* representan un avance significativo en la química de síntesis, ya que no solo simplifican las operaciones experimentales, sino que también maximizan la eficiencia atómica y minimizan los residuos. La diversidad de enfoques reportados refleja la versatilidad de las estrategias modernas en la obtención de 2-arilbenzoxazoles, facilitando su incorporación en aplicaciones de alto valor en química de materiales, optoelectrónica y farmacología (**Esquema 2**).

²⁰ Kavala, V., Janreddy, D., Raihan, M. J., Kuo, C., Ramesh, C., Yao, C., Adv. Synth. Catal., 2012, 354, 11, 2229-2240. DOI: 10.1002/adsc.201200164



Esquema 2. Síntesis de 2-arilbenzoxazoles mediante metodologías "one-pot".

Debido a las amplias aplicaciones de los 2-arilbenzoxazoles en diversos campos, se han diseñado nuevas metodologías que se alinean con los principios de la química verde, caracterizadas por su eficiencia y menor impacto ambiental. Estas estrategias innovadoras han demostrado ser más sostenibles al minimizar el uso de disolventes, reducir los tiempos de reacción y empleando condiciones experimentales más suaves. Algunos ejemplos destacados incluyen:

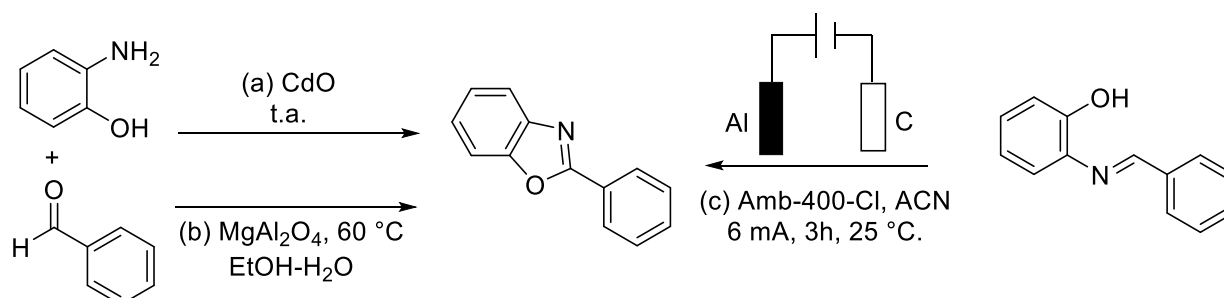
- Catálisis con nanopartículas de CdO:** El grupo de Borhade desarrolló un método basado en el uso de nanopartículas de óxido de cadmio (CdO) como catalizadores para la condensación de aldehídos aromáticos con 2-aminofenol. Esta reacción se llevó a cabo en ausencia de solventes, logrando un proceso más limpio y eficiente. El uso de nanopartículas no solo mejoró la actividad catalítica, sino que también facilitó la recuperación y reutilización del catalizador.²¹
- Nanopartículas de espinela como catalizadores:** El grupo de Nitha sintetizó nanopartículas de espinela, las cuales actuaron como catalizadores efectivos para la misma reacción. Estas nanopartículas mostraron una alta estabilidad térmica y actividad catalítica, lo que permitió

²¹ Borhade, A. V., Uphade, B. K., *Iran. J. Catal.*, **2024**, 6(3), 197-201. DOI: oiccpres.com/ijc/article/view/3906

obtener 2-arilbenzoxazoles con altos rendimientos en condiciones de reacción suaves, promoviendo la sostenibilidad del proceso.²²

- c. **Electrosíntesis con sales de amonio:** El grupo de Ferlin reportó una metodología innovadora utilizando sales de amonio sólidas, como Amberlyst-400-Cl y Amb-400-Cl, como electrolitos reutilizables en la electrosíntesis de 2-arilbenzoxazoles a partir de arilaminas. Este enfoque, basado en la electroquímica, destaca por su bajo requerimiento energético y la posibilidad de reutilizar los electrolitos, lo que contribuye significativamente a la reducción de residuos.²³

Estas metodologías representan avances significativos en la síntesis de 2-arilbenzoxazoles, al emplear tecnologías catalíticas modernas y procesos electroquímicos sostenibles. Además de reducir el impacto ambiental, estas estrategias garantizan altos rendimientos y reproducibilidad, consolidando su aplicabilidad en la síntesis de compuestos funcionales (**Esquema 3**).



Esquema 3. Síntesis de 2-arilbenzoxazoles bajo el principio de química verde.

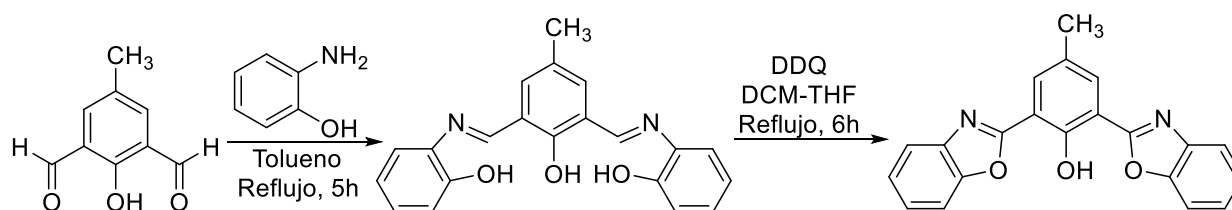
Los *bis*-benzoxazoles son compuestos heterocíclicos caracterizados por la presencia de dos unidades de benzoxazol en su estructura. La síntesis de *bis*-benzoxazoles puede lograrse mediante reacciones de condensación de aldehídos o ácidos carboxílicos con 2-aminofenol, un precursor versátil en la formación de núcleos heterocíclicos. El grupo de Pang desarrolló una metodología eficiente para su obtención

²² Nitha, T. V., Britto, S., *Inorg. Chem. Commun.*, **2024**, 159, 111776. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111776

²³ Ferlin, F., Valentini, F., Campana, F., Vaccaro, L., *Green Chem.*, **2024**, 26, 6625-6633. DOI: 10.1039/D4GC00930D

utilizando 2-aminofenol y derivados del aldehído isoftálico, previamente sintetizados a través de la reacción de Duff. El procedimiento se llevó a cabo en dos etapas principales:

1. Formación de la diimina: En la primera etapa, 2-aminofenol y los derivados del aldehído isoftálico se sometieron a una reacción de condensación en tolueno a reflujo. Este paso condujo a la formación de una diimina intermedia, resultado de la reacción entre los grupos amino y carbonilo.
2. Ciclación oxidativa: Posteriormente, la diimina se cicló mediante un tratamiento oxidativo en una mezcla de solventes (THF y DCM) a reflujo, utilizando DDQ (2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona) como agente oxidante. Este paso permitió cerrar los dos anillos heterocíclicos, dando lugar al producto final (**Esquema 4**).²⁴

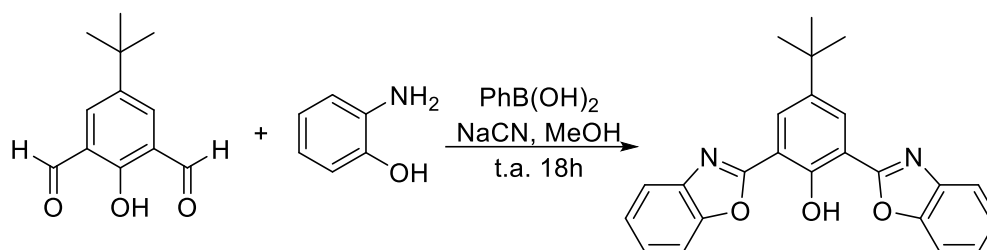


Esquema 4. Síntesis de *bis*-benzoxazoles descrita por Pang.

El grupo de Segovia-Pérez y el nuestro, desarrolló una metodología eficiente para la síntesis de *bis*-benzoxazoles mediante una reacción de condensación entre 2-aminofenol y 5-(*ter*-butil)-2-hidroxiisofthalaldehído. Este procedimiento emplea ácido fenilborónico y NaCN, llevándose a cabo a temperatura ambiente durante 18 h. La metodología destaca por su simplicidad experimental y la capacidad de generar *bis*-benzoxazoles funcionalizados en condiciones suaves, lo que reduce la necesidad de altas temperaturas. La combinación de ácido fenilborónico y NaCN facilita la formación de enlaces C-N y C-O mediante una ciclación eficiente, promoviendo el cierre simultáneo de los dos anillos de benzoxazol (**Esquema 5**).²⁵

²⁴ Chu, Q., Medvetz, D. A., Panzner, M. J., Pang, Y., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 5254-5259. DOI: 10.1039/C000989J

²⁵ Segovia-Pérez, R., Alvarado-Rodríguez, J. G., Rojas-Lima, S., López-Ruiz, H., Andrade-López, N., Jancik, V., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Otero, D., *J. Coord. Chem.*, **2018**, 71(22), 3790-3805. DOI: 10.1080/00958972.2018.1528498

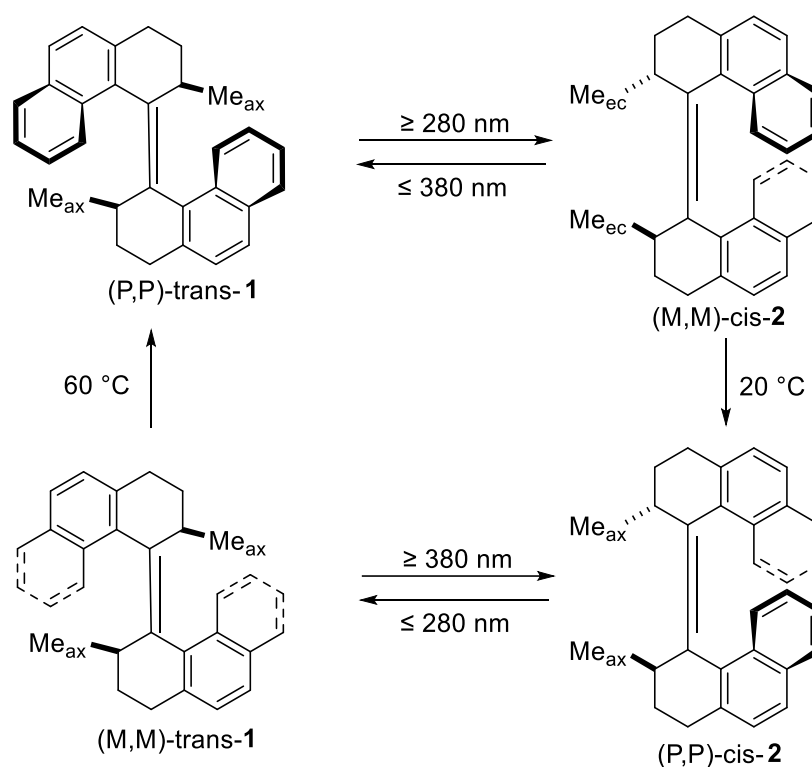


Esquema 5. Síntesis de *bis*-benzoxazol empleando metodologías "one-pot".

2.2 Rotores moleculares

Los rotores moleculares son sistemas químicos diseñados para permitir el giro controlado de un fragmento molecular alrededor de un enlace o un eje específico. Estos sistemas han captado un interés significativo en las últimas décadas debido a su relevancia en el estudio de las interacciones moleculares y su potencial en el desarrollo de sistemas mecanoquímicos, capaces de reproducir movimientos mecánicos a escala molecular. Este campo fue reportado en 1999 por el grupo de Feringa, quienes sintetizaron el primer rotor molecular con rotación monodireccional repetitiva basada en un doble enlace C=C. Este diseño permitió demostrar un movimiento de rotación de 360°, el cual se descompone en cuatro etapas secuenciales de isomerización (fotoquímica y térmica), inducidas por estímulos externos como radiación UV y cambios de temperatura. Cada etapa implicaba la conversión controlada entre estados conformacionales definidos, lo que da lugar un movimiento direccional altamente predecible (**Esquema 6**).²⁶ Este descubrimiento no solo marcó el surgimiento de los motores moleculares modernos, sino que también sentó las bases para el diseño de sistemas dinámicos sensibles a estímulos externos. Desde entonces, la investigación en rotores moleculares ha evolucionado significativamente, impulsada por el interés en comprender los mecanismos de transferencia de energía, control conformacional y disipación, así como por su aplicación potencial en materiales inteligentes, dispositivos optoelectrónicos y nanomáquinas.

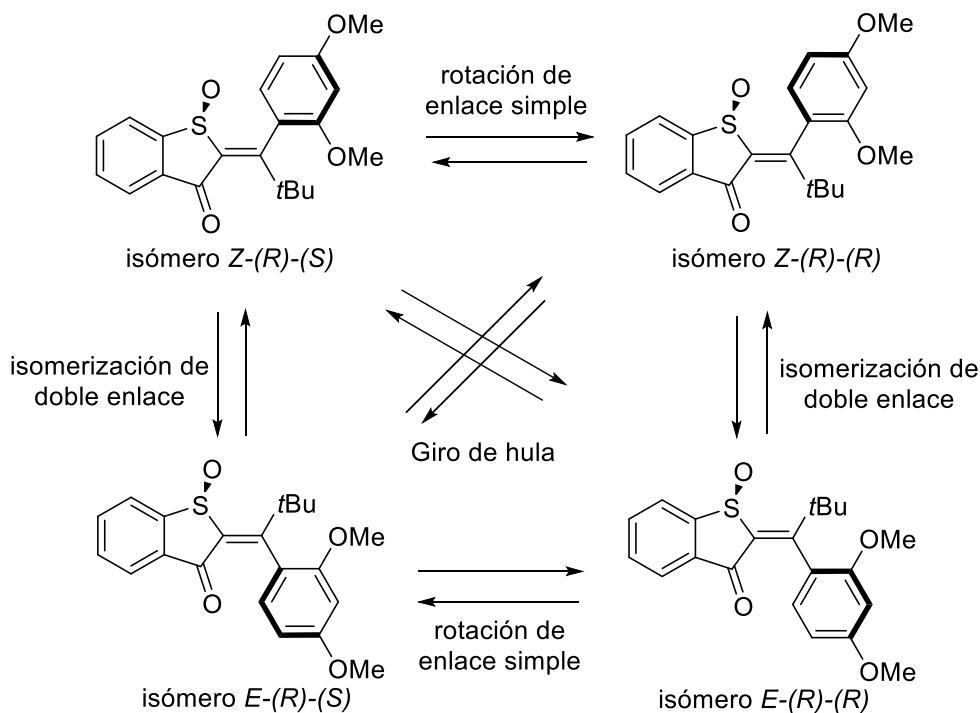
²⁶ Komura, N. Zijlstra, R. W., van-Delden, R. A., Harada, N., Feringa, B. L., *Nature*, **1999**, 401, 152-155. DOI: 10.1038/43646



Esquema 6. Rotor molecular de rotación monodireccional.

El grupo de Dube reportó un rotor molecular que exhibe una rotación direccional escalonada de un fragmento con respecto al otro. Este comportamiento se atribuye a tres procesos foto inducidos: rotación de un enlace sencillo, isomerización de un doble enlace, y un movimiento tipo hula. Adicionalmente, se observó que, a diferencia de otros rotores moleculares, tanto la velocidad como la eficiencia del movimiento aumentan al disminuir la temperatura (**Esquema 7**).²⁷

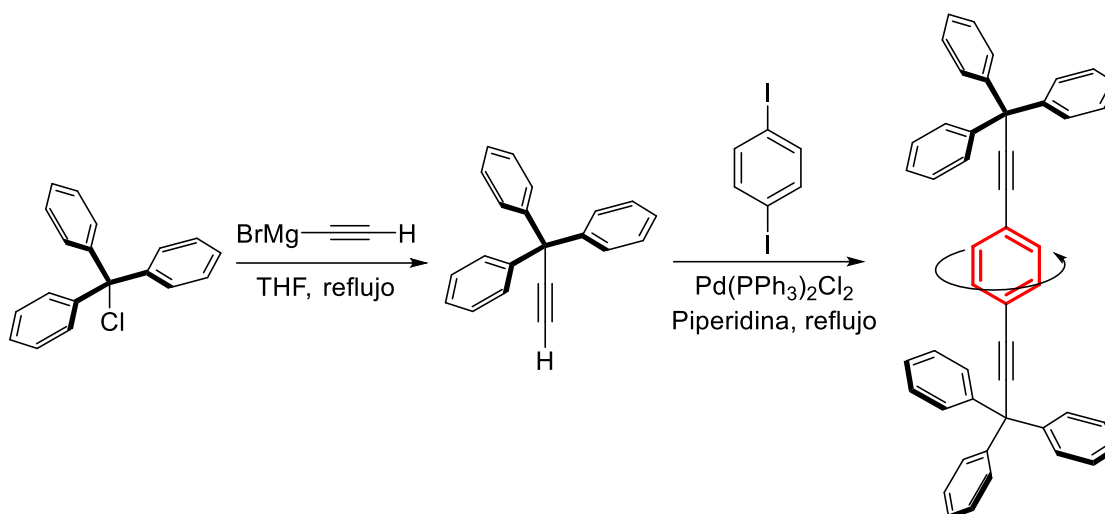
²⁷ Gerwien, A., Mayer, P., Dube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 48, 16442–16445. DOI: 10.1021/jacs.8b10660



Esquema 7. Rotor molecular reportado por Dube.

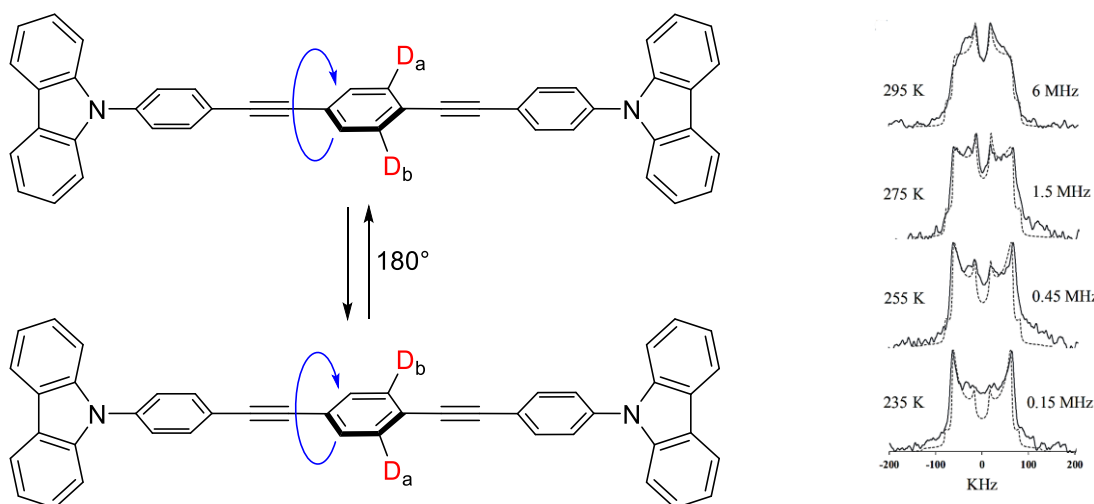
El grupo de García-Garibay logró la síntesis de una molécula capaz de presentar rotación de un anillo de fenileno en estado sólido. La dinámica rotacional de esta molécula fue caracterizada mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de deuterio (^2H -RMN), lo que permitió determinar una constante de rotación de 7.7 ms y una barrera energética para la rotación de aproximadamente 12.8 kcal/mol. Estos resultados evidencian que la molécula exhibe un movimiento rotacional análogo al de un giroscopio, con un comportamiento altamente ordenado y predecible en estado sólido (**Esquema 8**).²⁸

²⁸ Domínguez, Z., Dang, H., Strouse, M. J., García-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11, 2398–2399. DOI: 10.1021/ja0119447



Esquema 8. Rotor molecular sintetizado por García-Garibay.

El grupo de Rodríguez-Molina desarrolló un rotor molecular incorporando unidades de carbazol en los extremos de la molécula. Este diseño molecular destacó por su alta estabilidad térmica y química, su rotación interna en estado sólido y su emisión de fluorescencia, tanto en solución como en estado sólido. (**Esquema 9**).²⁹



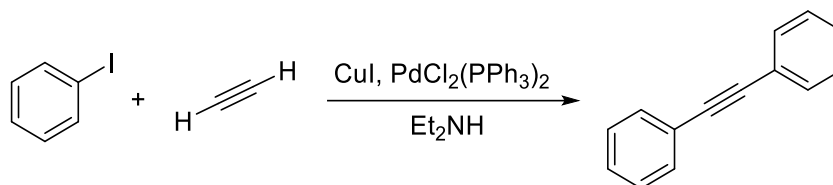
Esquema 9. Rotor molecular con carbazol y espectros de RMN de ^2H reportado por Rodríguez-Molina.

²⁹ Aguilar-Granda, A., Pérez-Estrada, S., Roa, A. E., Rodríguez-Hernández, J., Hernández-Ortega, S., Rodríguez, M., Rodríguez-Molina, B., *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 6, 3435–3442. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00395

2.3 Reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira

Las aplicaciones de los rotores moleculares continúan expandiéndose, consolidándolos como sistemas con un alto potencial para el desarrollo de materiales avanzados. Una de las estrategias más comunes para su síntesis es la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, que es un método ampliamente utilizado para formar enlaces carbono-carbono entre un alquino terminal y un haluro de arilo o vinilo.

Desarrollada en 1975 por Kenkichi Sonogashira y su grupo de trabajo, esta reacción se ha establecido como una herramienta clave en la síntesis de productos naturales, fármacos y materiales funcionales. La reacción emplea un catalizador de paladio (Pd), típicamente en forma de complejos como $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ y un cocatalizador de cobre Cu(I), como CuI. La reacción tiene lugar en presencia de una base, como trietilamina o carbonato de potasio, que facilita el acoplamiento eficiente (**Esquema 10**).³⁰



Esquema 10. Reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira.

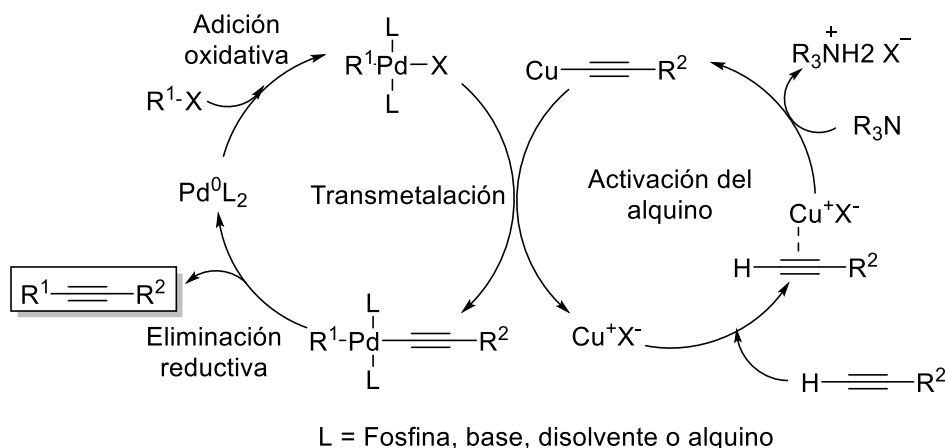
El mecanismo propuesto para la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira incluye varios pasos clave que implican la participación de un catalizador de paladio y un cocatalizador de cobre. El ciclo catalítico aceptado se basa en las siguientes etapas:

- I. Adición oxidativa del haluro de arilo en el Pd(0).
- II. Activación del alquino terminal mediante el cocatalizador de cobre.
- III. Transmetalación del alquino hacia el complejo de paladio.

³⁰ Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N., A., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 50, 4467-4470. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)91094-3

IV. Eliminación reductiva, que resulta en la formación del producto acoplado y la regeneración del catalizador.

Esta reacción es altamente eficiente, lo que permite la obtención de productos con alta selectividad. Una ventaja adicional es su compatibilidad con una amplia variedad de sustratos. Además, es posible utilizar diferentes bases, solventes y condiciones, ajustándose a las características del sustrato y al diseño de la reacción (**Esquema 11**).³¹

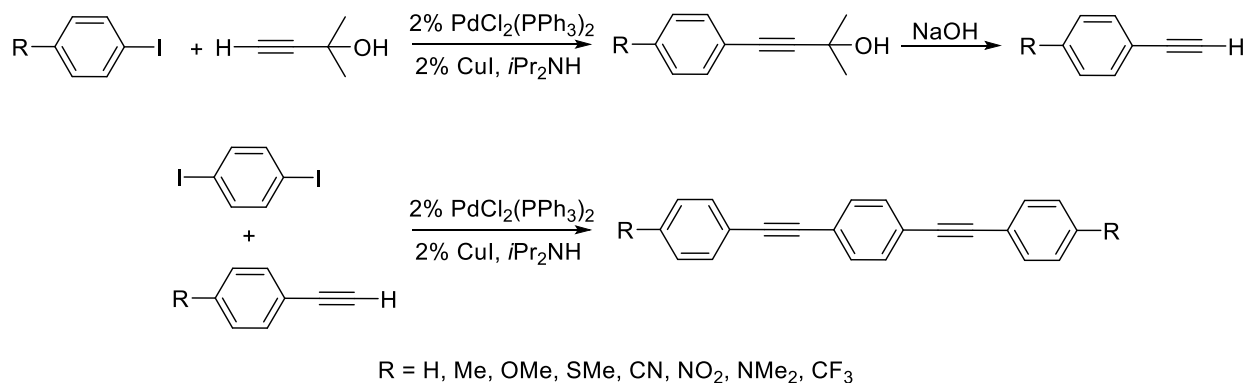


Esquema 11. Ciclo catalítico propuesto para la reacción de Sonogashira.

La reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira ha permitido la obtención de una amplia variedad de moléculas, entre las cuales se incluyen los rotores moleculares. Un ejemplo de esto es el trabajo realizado en 1994 por el grupo de Marder, quienes sintetizaron derivados simétricos y asimétricos de 1,4-bis(feniletinil)bencenos mediante esta reacción. En este estudio, se confirmó que el ciclo catalítico implica la reducción de Pd(II) a Pd(0). Además, se investigaron diversas rutas competitivas, como la deshalogenación, el acoplamiento oxidativo de haluros de arilo fluorados y el

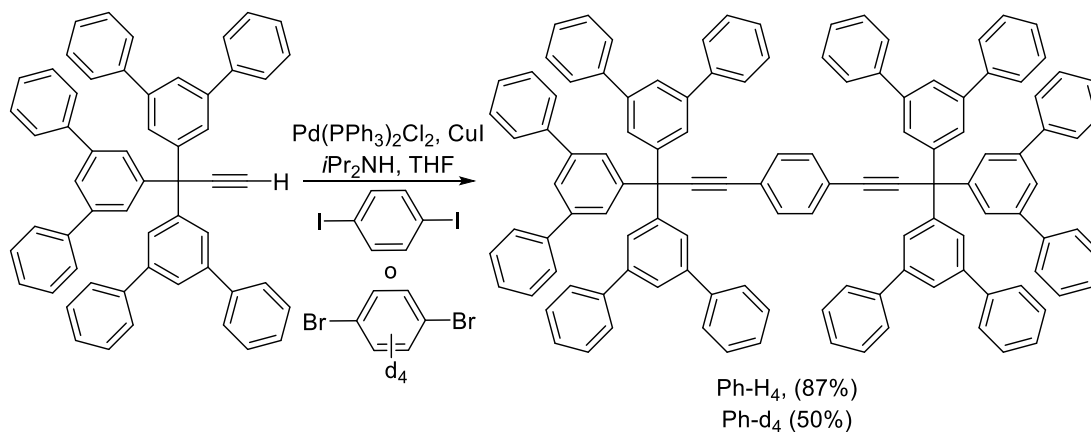
³¹ a) Cornils, B., Herrmann, W. A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, WILEY-VCH, **2002**; pp 277. b) Miyaura, N., Buchwald, S. L., Fugami, K., Hiyama, T., Kosugi, M., Miura, M., Miyaura, N., Muci, A. R., Nomura, M., Shirakawa, E., Tamao, K. *Cross-Coupling Reactions*, Springer, **2002**; pp 1-9. c) Chinchilla, R., Najera, C., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3, 874–922. DOI: 10.1021/cr050992x

homoacoplamiento oxidativo de alquinos terminales para formar diinos, siendo este último favorecido en presencia de oxígeno (O₂) (**Esquema 12**).³²



Esquema 12. 1,4-bis(feniletinil)bencenos sintetizados por Marder.

El grupo de García-Garibay sintetizó rotores moleculares mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira, y en su investigación se observó que un aumento en el tamaño del estator favorece una dinámica rotacional más rápida, optimizando así el movimiento del rotor. Este hallazgo resalta la influencia de la geometría molecular en la eficiencia y velocidad del mecanismo rotacional de los rotores moleculares (**Esquema 13**).³³

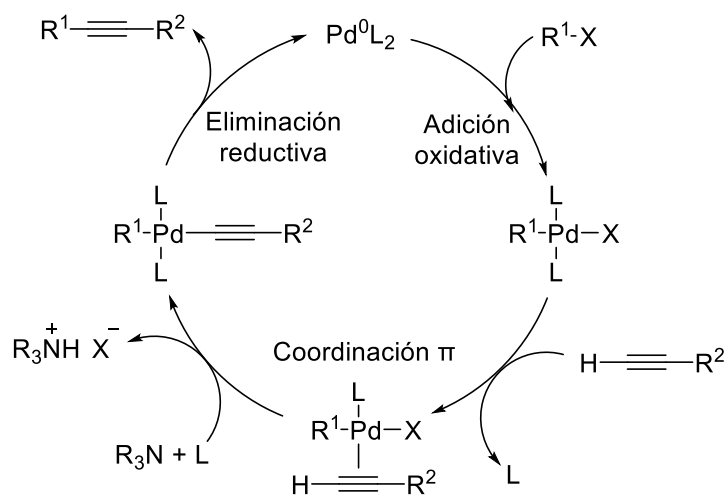


Esquema 13. Rotores moleculares sintetizados por García-Garibay.

³² Nguyen, P., Zheng, Y., Agocs, L., Lesley, G., Marder, T. B., *Inorganica Chim. Acta*, **1994**, 220, 289-296. DOI: 10.1016/0020-1693(94)03881-3

³³ O'Brien, Z., Natarajan, A., Khan, S., García-Garibay, M. A., *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 6, 2654-2659. DOI: 10.1021/cg200373g

A lo largo de los años, se han desarrollado diversas modificaciones a la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, mejorando su eficiencia y permitiendo la obtención de productos con mayores rendimientos. Un ejemplo destacado es la versión libre de cobre de esta reacción, que evita el homoacoplamiento de alquinos y ofrece resultados experimentales más favorables. Este proceso se explica a través del siguiente mecanismo: El ciclo catalítico comienza con la adición oxidativa del haluro de vinilo o arilo a la especie catalítica $[\text{Pd}(0)\text{L}_2]$. En el siguiente paso, se produce una coordinación π del alquino, formando un complejo alquino-Pd(II), donde el protón acetilénico se acidifica, lo que facilita su eliminación en presencia de una base. El complejo resultante $[\text{Pd}(\text{II})\text{R}^1(\text{C}\equiv\text{CR}^2)\text{L}_2]$ libera el producto mediante una eliminación reductiva, regenerando así la especie catalítica $[\text{Pd}(0)\text{L}_2]$ (**Esquema 14**).

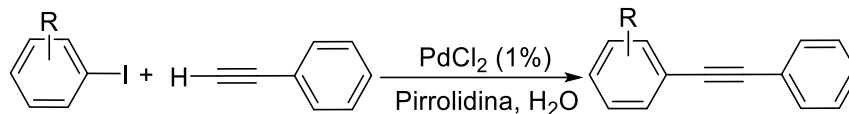


L = Fosfina, base, disolvente o alquino

Esquema 14. Ciclo catalítico para la reacción de Sonogashira libre de cobre.

El grupo de trabajo de Yang desarrolló una metodología para la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira libre de cobre, que permite la reacción entre yoduros de arilo y acetilenos terminales en agua bajo condiciones aeróbicas. Este

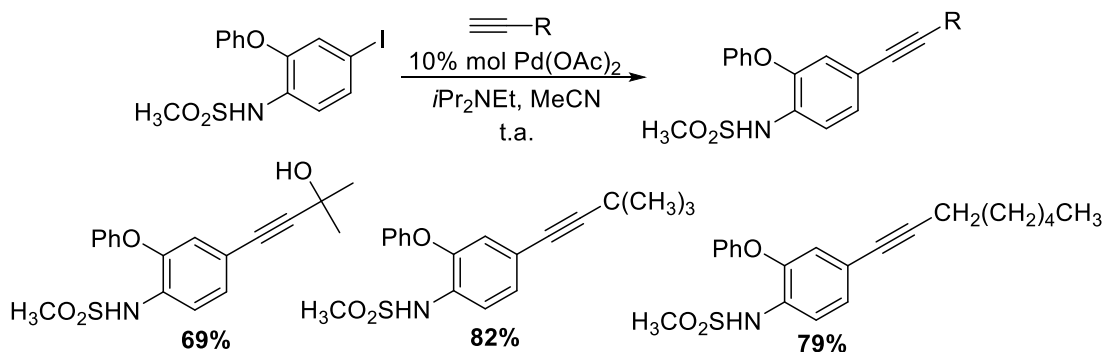
proceso emplea 1 mol% de PdCl_2 en presencia de pirrolidina, y se lleva a cabo a temperatura ambiente o a 50 °C, logrando rendimientos buenos (**Esquema 15**).³⁴



R = MeO, Me, NO₂, CF₃, CN, COCH₃, Br.

Esquema 15. Acoplamiento cruzado de Sonogashira libre de cobre reportado por Yang.

El grupo de Sarbani llevó a cabo la síntesis de derivados de nimesulida mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira libre de cobre, con el objetivo de obtener los productos correspondientes sustituidos con fragmentos de alquinilo. En este proceso, se lograron rendimientos superiores al 69% (**Esquema 16**).³⁵



Esquema 16. Síntesis de derivados de nimesulida mediante la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira libre de cobre.

2.4 Estudio de la dinámica molecular mediante RMN de ²H en el estado sólido

La dinámica molecular en sólidos abarca movimientos vibracionales, rotacionales y traslacionales, que pueden desarrollarse en escalas de tiempo que van desde segundos hasta picosegundos. Estos movimientos son fundamentales para entender el

³⁴ Liang, B., Dai, M., Chen, J., Yang, Z., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 1, 391–393. DOI: 10.1021/jo048599z

³⁵ Durgadas, S., Chatare, V. K., Mukkanti, K., Pal, S., *Appl. Organomet. Chem.*, **2010**, 24, 10, 680-684. DOI: 10.1002/aoc.1666

comportamiento estructural y funcional de los materiales, y uno de los métodos más efectivos para investigarlos es la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en estado sólido. Esta técnica permite analizar movimientos moleculares en diversas escalas temporales, proporcionando información clave sobre la estructura y dinámica de sólidos.³⁶

En el caso de rotores moleculares, la RMN de ^2H en estado sólido es particularmente útil, ya que los núcleos de deuterio son sensibles a las interacciones cuadrupolares, que están directamente influenciadas por los movimientos rotacionales. La señal obtenida en esta técnica depende de las reorientaciones del enlace C–D bajo un campo magnético externo.

Cuando los átomos de deuterio se encuentran en un régimen de movimiento lento ($<10^4$ Hz), el espectro resultante presenta un Patrón de Pake, caracterizado por un doblete debido a las transiciones de espín nuclear $-1 \leftrightarrow 0$ y $0 \leftrightarrow 1$. Este patrón indica que el movimiento del rotor está restringido o que ocurre en escalas de tiempo más largas en comparación con la frecuencia cuadrupolar (**Figura 8**).³⁷

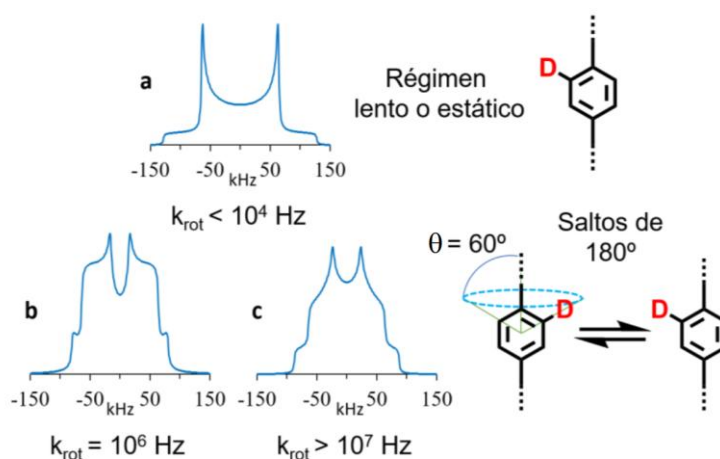


Figura 8. Espectros de RMN de ^2H en el estado sólido para diferentes frecuencias rotacionales de un fenilo con ángulo de cono de 60° . a) Régimen estático, b) Régimen intermedio, c) Régimen rápido.

³⁶ Hansen, M. R, Graf, R., Spiess, H., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 9, 1996-2007. DOI: 10.1021/ar300338b

³⁷ Duer, M. J., *Introduction to Solid State NMR Spectroscopy*, Blackwell Science, **2004**.

A medida que la dinámica del rotor molecular se acelera, ya sea por cambios de temperatura o condiciones externas, el espectro de RMN se exhibe un fenómeno promediación dinámica. Este comportamiento se manifiesta en el estrechamiento progresivo de las señales cuadrupolares y eventualmente, en la aparición de un único pico isotrópico en el régimen de rotación rápida ($>10^6$ Hz). Este resultado refleja la promediación efectiva de las interacciones cuadrupolares en la escala de tiempo de la RMN.

El uso de RMN de ^2H en estado sólido en rotores moleculares permite no solo identificar las velocidades de rotación, sino también calcular parámetros dinámicos clave, como el tiempo de correlación rotacional (τ_c) y la energía de activación (E_a) de los movimientos rotacionales. Estas propiedades son esenciales para comprender la relación entre la estructura molecular y la dinámica en sistemas sólidos, particularmente en materiales funcionales y cristales moleculares que contienen rotores.

2.5 Fotofísica

2.5.1 Fluorescencia y fosforescencia

Cuando las moléculas alcanzan un estado excitado, pueden retornar a su estado basal mediante procesos radiativos o no radiativos. En los procesos radiativos, la energía almacenada en el estado excitado se libera en forma de fotones, fenómeno conocido como fotoluminiscencia. Esta se clasifica principalmente en fluorescencia y fosforescencia. La *fluorescencia* corresponde a la emisión espontánea de radiación desde un estado excitado singulete hacia el estado fundamental singulete ($S_1 \rightarrow S_0$), sin cambio en la multiplicidad de espín. Se trata de un proceso permitido desde el punto de vista de espín, por lo que ocurre en escala de tiempo corto, típicamente del orden de nanosegundos. En contraste, la *fosforescencia* implica la emisión desde un estado triplete hacia el estado fundamental singulete ($T_1 \rightarrow S_0$) lo que conlleva un cambio en la multiplicidad de espín. Debido a que esta transición está prohibida por espín, presenta

cinética más lentas, con tiempos de vida que pueden variar desde microsegundos hasta segundos o incluso más, dependiendo del sistema.³⁸

El diagrama de Jablonski constituye una representación esquemática fundamental para describir estos procesos. En él se muestra las transiciones electrónicas entre estado singulete y triplete. Así como los procesos asociados, tales como absorción, relajación vibracional cuando una molécula interactúa con la radiación electromagnética. Las moléculas pueden relajarse hacia estados excitados de menor energía antes regresar a su estado fundamental, ya sea mediante emisión de luz (proceso radiactivo) o disipación de energía en forma de calor (procesos no radiactivos). La comprensión de estos procesos es esencial para el análisis de los procesos fotofísicos clave, como el rendimiento cuántico de emisión y los tiempos de vida de los estados excitados, así como para el diseño de materiales con propiedades ópticas específicas. En particular, estos principios resultan fundamentales en el desarrollo de sistemas optoelectrónicos y materiales luminiscentes avanzados (**Figura 9**).³⁹

³⁸ Braslavsky, S. E. Glossary of Terms Used in Photochemistry, 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 293–465. DOI: 10.1351/pac200779030293

³⁹ Valeur, B., Berberan-Santos, M. N. (2012). *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. WILEY-VCH.

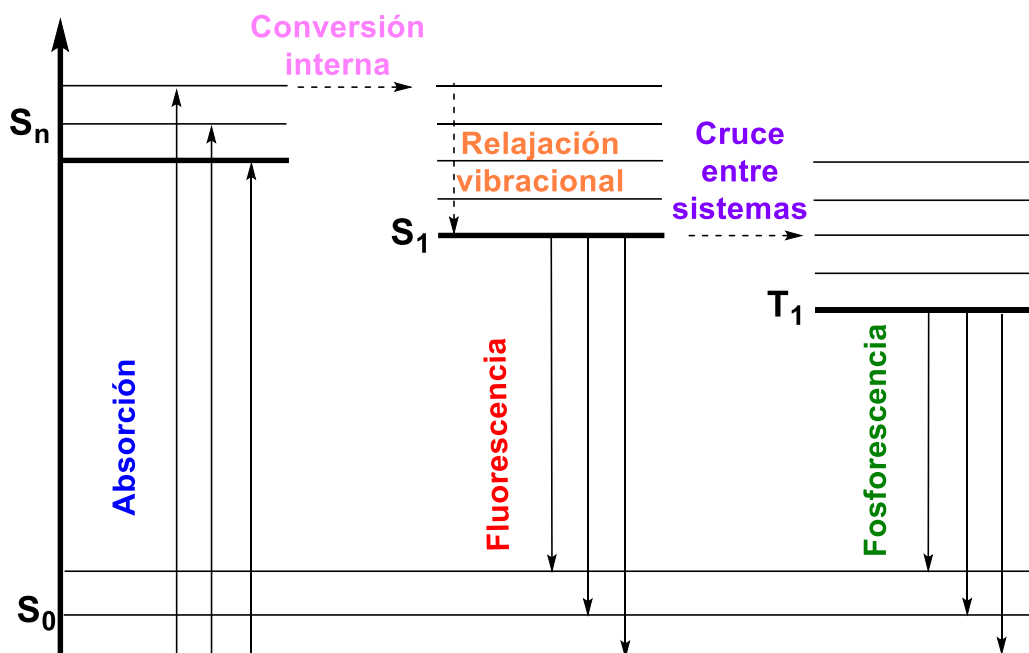


Figura 9. Diagrama de Jablonski que muestra las transiciones electrónicas y procesos fotofísicos.

En los procesos no radiativos, la energía absorbida por las moléculas en estado excitado se disipa en forma de calor mediante diversos mecanismos de relajación. Estos procesos ocurren tras la excitación electrónica y pueden describirse de la siguiente manera:

- **Conversión interna:** Proceso no radiativo mediante el cual una molécula en un estado excitado singlete de menor energía (generalmente S_n) pasan a un estado singlete de menor energía (generalmente S_1). Durante esta transición, la energía electrónica se pierde en forma de calor a través de la conversión en energía vibracional, sin emisión de radiación.
- **Relajación vibracional:** Proceso mediante el cual una molécula en estado excitado pierde el exceso de energía vibracional dentro de un mismo estado electrónico. Esta energía se transfiere al entorno (disolvente o red molecular) a través de colisiones, permitiendo que la molécula alcance el nivel vibracional más bajo del estado excitado, previo a otros procesos de desactivación.

- **Cruce entre sistemas (Intersystem Crossing, ISC):** Proceso no radiactivo que implica la transición entre niveles electrónicos con diferentes multiplicidades, generalmente desde estado singlete excitado (S_1) hacia un estado triplete (T_1). Este mecanismo es clave para la fosforescencia, ya que permite pasar del estado triplete, desde el cual puede ocurrir la emisión radiativa hacia el estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$). La eficiencia del cruce entre sistemas depende de la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete (ΔE -ST), siendo más favorable cuando esta es pequeña. Así mismo, transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$ y la presencia de átomos pesados aumenta la probabilidad de este proceso
- **Conversión externa:** Proceso no radiactivo en el cual la energía de una molécula electrónicamente excitada se disipa a través de colisiones con otras moléculas del soluto o del disolvente. Este mecanismo favorece la desactivación hacia estado de menor energía sin emisión de radiación. La eficiencia de conversión externa aumenta con la frecuencia de colisiones la cual depende directamente de la temperatura y la viscosidad del medio; en general, temperaturas elevadas y baja viscosidades promueve este proceso.

En conjunto, estos mecanismos contribuyen a la disipación de la energía de excitación en forma de calor, lo que puede reducir o incluso impedir la emisión luminiscente. Su comprensión es fundamental para el análisis de parámetros fotofísicos como el rendimiento cuántico de emisión y los tiempos de vida de los estados excitados, así como para el diseño de materiales optoelectrónicos eficientes.

2.5.2 Emisión Kasha y anti-Kasha

Los estados excitados de menor energía en sistemas moleculares, como S_1 o T_1 son los principales responsables de las propiedades de emisión. En este contexto, en 1950, Michael Kasha propuso una regla fundamental que establece que *“la emisión radiativa de una determinada multiplicidad electrónica ocurre predominantemente desde el estado excitado más bajo el nivel electrónico emisor de una multiplicidad dada es el nivel excitado más bajo de esa multiplicidad”*. Esta regla conocida como regla de Kasha,

ha sido ampliamente aceptada en el estudio de la fotofísica, ya que establece que la emisión de luz generalmente proviene del estado excitado más bajo disponible dentro de una multiplicidad electrónica dada. (Figura 10).⁴⁰

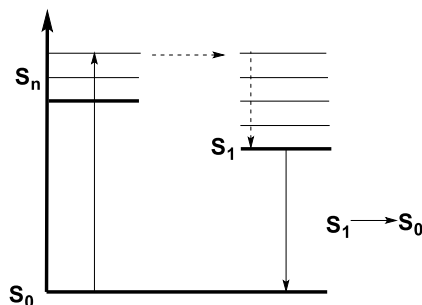


Figura 10. Niveles electrónicos responsables de la emisión.

Tiempo después, la regla de Kasha fue reformulada de manera general como “*las entidades moleculares poliatómicas reaccionan con un rendimiento apreciable solo a partir del estado excitado más bajo de una multiplicidad dada*” Esta versión amplía la aplicabilidad de la regla, destacando que las transiciones radiactivas a menudo ocurren desde el nivel más bajo de excitación disponible.⁴¹

Más tarde, Michael Kasha observó una excepción importante de su regla en el caso de la emisión del azuleno y sus derivados, lo que desafió la interpretación general. En estos sistemas, la fluorescencia no se origina desde el estado excitado S_1 al estado fundamental S_0 , sino desde el estado excitado S_2 al estado fundamental S_0 , sino desde un estado de mayor energía, $S_2 \rightarrow S_0$. Este comportamiento, conocido como emisión **anti-Kasha**, se atribuye a la eficiencia de la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$, consecuencia de amplia separación energética entre ambos niveles, lo que reduce el acoplamiento vibracional necesario para la relajación no radiactiva. Esta excepción pone de manifiesto que la regla de Kasha no es universal, y que factores adicionales, como la estructura

⁴⁰ Kasha, M., *Discuss. Faraday Soc.*, **1950**, 9, 14-19. DOI: 10.1039/DF9500900014

⁴¹ IUPAC. Isotopomer. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC: Research Triangle Park, NC, **2014**. DOI: 10.1351/goldbook.I03352

electrónica y las características dinámicas de la molécula, pueden influir en las transiciones entre estados excitados y en los mecanismos de emisión. (**Figura 11**).⁴²

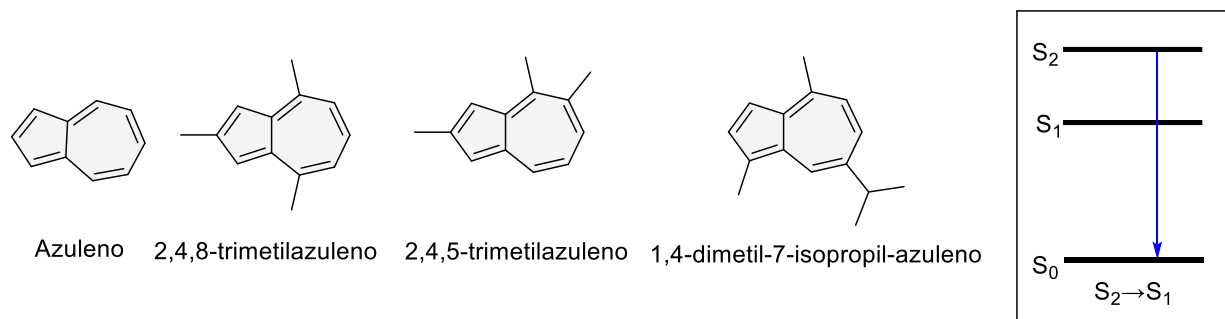


Figura 11 Fluorescencia anómala (emisión anti-Kasha) en azuleno y sus derivados

Beys y Escudero propusieron una clasificación de la emisión anti-Kasha en tres categorías, basadas en la naturaleza del acoplamiento no adiabático (NAC) entre los estados excitados y su influencia en los procesos de desactivación radiativa. Estas categorías se describen a continuación:

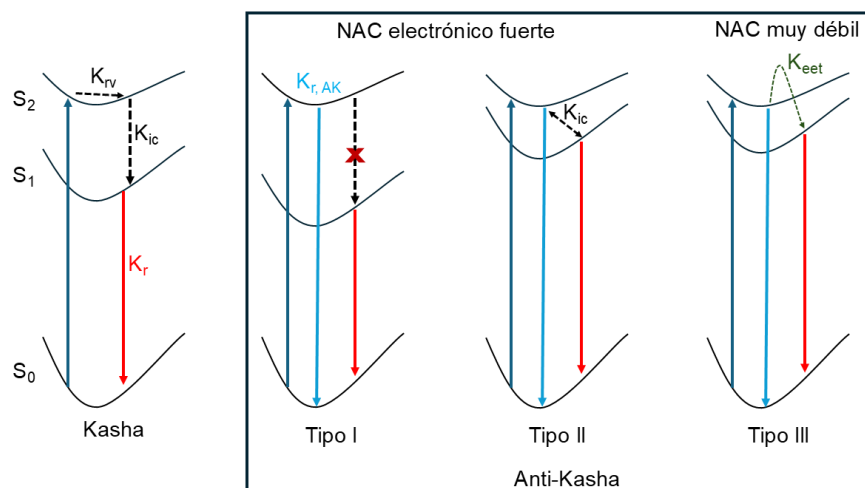
- ✓ **Tipo 1, Régimen de NAC vibracional débil - acoplamiento electrónico fuerte:** En este caso, existe una gran separación energética entre los estados S_2 y S_1 , lo que limita la eficacia de la conversión interna ($S_2 \rightarrow S_1$). Desde una perspectiva estructural, como suele asociarse a sistemas rígidos o con baja coincidencia vibracional entre ambos estados. Como consecuencia, la desactivación no radiativa se vuelve ineficiente y se favorece la emisión directa $S_2 \rightarrow S_0$ dando lugar a fluorescencia anti-Kasha. Un ejemplo representativo son sistemas tipo azuleno, donde la estructura electrónica impide una relajación rápida hacia S_1 .
- ✓ **Tipo 2, Régimen de NAC vibracional fuerte - acoplamiento electrónico débil:** En este caso, la brecha energética entre los estados S_2 y S_1 es pequeña, lo que permite un acoplamiento vibracional significativo entre ambos estados. Esta interacción también aumenta la probabilidad de una

⁴² Viswanath, G., Kasha, M., J., *Chem. Phys.*, **1956**, 24, 574-577. DOI: 10.1063/1.1742548

transición emisiva desde S_2 al estado fundamental S_0 , lo que favorece la emisión de luz desde el estado excitado S_2 .

- ✓ **Tipo 3, Régimen de NAC electrónico muy débil:** Este régimen corresponde a sistemas donde, a pesar de que S_2 y S_1 es pequeña están energéticamente cercanos, el acoplamiento electrónico entre ellos es extremadamente bajo. Esto suele ocurrir en moléculas donde los estados excitados presentan naturalezas electrónicas distintas (por ejemplo, estados localizados contra transferencia de carga) lo que reduce traslape de orbitales. Desde una perspectiva estructural, esto puede asociarse al compuesto con fragmentos débiles acoplados. Como consecuencia la conversión interna c es ineficiente, permitiendo que la emisión desde S_2 ocurra de manera directa, aun sin separación energética. .

Estas clasificaciones proporcionan un marco conceptual detallado de las distintas manifestaciones de la emisión anti-Kasha en función de los estados excitados y del grado de acoplamiento no adiabático entre ellos. (**Figura 12**).⁴³



Decaimiento radiativo (K_r), conversión interna (K_{ic}), transferencia de energía de excitación (K_{eet}).

Figura 12 Representación esquemática de emisión a la regla Kasha (flecha roja), y los tres tipos de emisión anti-Kasha (flecha azul) y la relajación vibracional (K_{vr})

⁴³ Veys, E., Escudero, D., *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55, 18, 2698-2707. DOI: 10.1021/acs.accounts.2c00453

A lo largo de los años, se han descubierto diversas moléculas y sus derivados que presentan excepciones a la regla de Kasha, entre ellos los bifenilos,⁴⁴ el pireno⁴⁵ y el benzotiadiazol.⁴⁶ Estos compuestos exhiben un comportamiento emisivo anormal debido a características estructurales que dificultan la rápida relajación no radiativa eficiente hacia el estado S_1 . En particular, factores como la rigidez estructural, la presencia de barreras energéticas entre los diferentes estados excitados o un acoplamiento vibracional reducido puede disminuir la eficiencia de la conversión interna ($S_n \rightarrow S_1$). Como consecuencia, se favorece la emisión desde estados excitados superiores dando lugar a fluorescencia de tipo anti-Kasha(**Figura 13**).

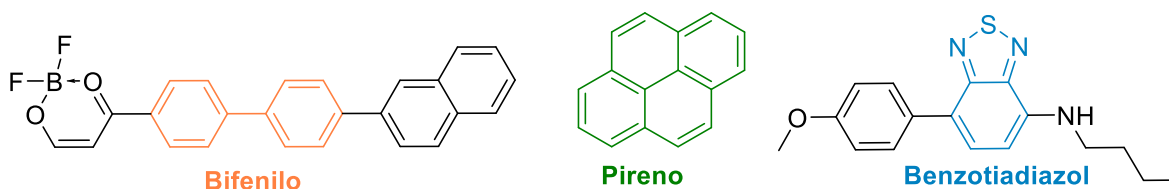


Figura 13. Moléculas representativas que presentan emisión anti-Kasha.

Recientemente, Rojas-Lima y colaboradores describieron la síntesis de 2-bifenilbenzoxazoles que presentaron emisión anti-Kasha. Este comportamiento fue confirmado mediante de estudios computacionales, los cuales identificaron al estado excitado S_2 como el responsable de la fluorescencia observada. Dicho fenómeno se atribuye a la rigidez estructural presente en las moléculas, que limita a la eficiencia de la conversión interna ($S_2 \rightarrow S_1$) al reducir el acoplamiento vibracional. En consecuencia, la desactivación no radiativa hacia S_1 se ve desfavorecida, permitiendo la emisión estados excitados superiores y, por lo tanto, desafiando la regla de Kasha (**Figura 14**).⁴⁷

⁴⁴ B. Fu, G. Wang, J. Li, J. Li, X. Li, X. Zhao, S. Ding, G. Yan, Q. Yan and K. Zhang. *Chin. J. Chem.*, **2024**, 42, 1237-1246. DOI: 10.1002/cjoc.202300705

⁴⁵ G. Braun, I. Borges, A. J. A. Aquino, H. Lischka, F. Plasser, S. A. do Monte, E. Ventura, S. Mukherjee and M. Barbatti, *J. Chem. Phys.* **2022**, 157, 154305. DOI: 10.1063/5.0113908

⁴⁶ K. Veys, F. de Jong, A. Adriaens, G. Coenen, K. Coenen, Y. de Ligt, Q. Meysman, T. Paredis, J. Stalmans, W. Dehaen, M. Van der Auweraer, D. Escudero, *ChemPhotoChem*, **2023**, 7(3), e202200262. DOI: 10.1002/cptc.202200262

⁴⁷ López-Márquez, I., López-Ruiz, H., Merino, G., Vázquez-García, R. A., Corona-Díaz, A., Pérez-Estrada, S., Rojas-Lima, S., *ChemPhotoChem*, **2024**, 8, 6, e202300243. DOI: 10.1002/cptc.202300243

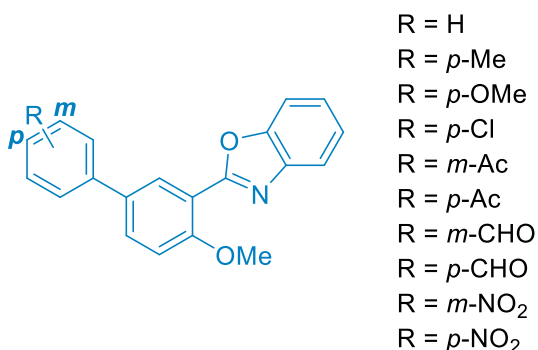


Figura 14. Derivados de 2-bifenilbenzoxazoles con comportamiento de emisión anti-Kasha.

Los cromóforos orgánicos π -conjugados han despertado gran interés debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, las cuales permiten aplicaciones en biología química, sensores, materiales avanzados y dispositivos optoelectrónicos. Su principal ventaja radica en que sus propiedades fotofísicas pueden ajustarse mediante modificaciones estructurales, ofreciendo alternativas eficientes y de bajo impacto ambiental frente a materiales inorgánicos tradicionales. Dentro de estos sistemas, los benzoxazoles (BO) y los difenilacetilenos (DPA) destacan por sus propiedades fluorescentes y su potencial en semiconductores orgánicos, sensores y cristales líquidos.

Sin embargo, tanto los BO como los DPA presentan una fluorescencia débil en solución, por lo que diversas estrategias estructurales se han desarrollado para mejorar su rendimiento fotoluminiscente. Entre ellas, la sustitución arílica en posición 2 del benzoxazol ha demostrado ser especialmente efectiva, ya que permite modular procesos fotofísicos como la transferencia intramolecular de protones en estado excitado (ESIPT). Asimismo, la incorporación de grupos fenil-etinilo y sustituyentes donadores o aceptores de electrones ha permitido incrementar significativamente la fotoluminiscencia y ajustar las brechas de banda ópticas de estos colorantes. En este contexto, estudios recientes sobre derivados benzoxazólicos con mayor conjugación π han mostrado mejoras importantes en sus propiedades de absorción y emisión, lo que motiva el desarrollo de

nuevos sistemas fluorescentes con aplicaciones potenciales en materiales optoelectrónicos avanzados.⁴⁸

⁴⁸ Rodríguez-Reséndiz, A., Rojas-Lima, S., Pérez-Estrada, S., Torres-Valencia, J. M., Vázquez-García, R. A., Merino, G., López-Ruiz, H. *Dyes pigm.*, **2026**, 252, 113789, DOI: 10.1016/j.dyepig.2026.113789

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Sintetizar una serie de derivados de 2-arilbenzoxazoles con extensión de la conjugación π , mediante la incorporación estratégica de sustituyentes electroattractores, electrodonadores y fragmentos aceptores de electrones, mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira, con el fin de evaluar sus propiedades fotofísicas y potencial aplicación como semiconductores orgánicos.

3.2 Objetivos específicos

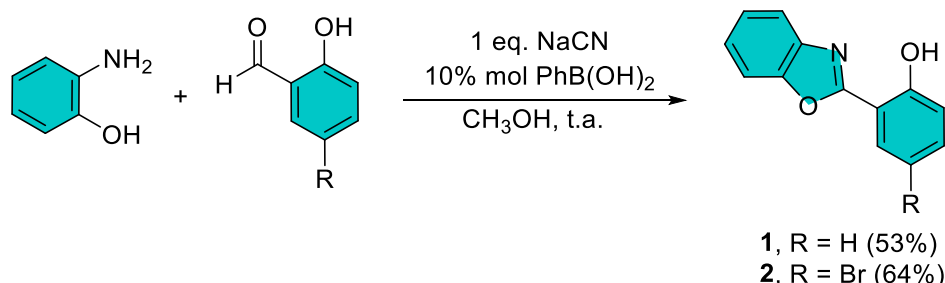
- Sintetizar el intermediario 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol mediante la condensación entre 2-aminofenol y 5-bromosalicilaldehído, con el fin de obtener 2-arilbenzoxazoles funcionalizados en la posición 5 con el átomo de bromo, lo cual permitirá realizar reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira.
- Obtener 5-bromo-2-hidroxiisoftalaldehído mediante la diformilación del 4-bromofenol bajo las condiciones de reacción de Duff, seguida de su condensación con 2-aminofenol para sintetizar 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-bromofenol, como estrategia para la extensión en la conjugación.
- Llevar a cabo la protección de los compuestos 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol y 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-bromofenol mediante O-alquilación vía sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) empleando yodo metano, bromo etano y bromometil metil éter, con el fin de modular sus propiedades ópticas y de solubilidad.
- Sintetizar derivados de difeniletinilbenzoxazoles mediante reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira entre benzoxazol previamente funcionalizados y arilacetilenos sustituidos en la posición *para* con grupos electrodonadores o electroattractores.

- e. Sintetizar rotores moleculares basados en benzoxazoles mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira con 1,4-dietinilbenceno, con el propósito de extender el sistema π -conjugado.
- f. Sintetizar sistemas π -conjugado extendidos mediante reacciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre los benzoxazoles y el 4,7-dietinilbenzotiadiazol.
- g. Realizar la caracterización estructural de los compuestos sintetizados mediante técnicas espectroscópicas de RMN, IR, UV, análisis elemental y en los casos que sea posible mediante difracción de rayos-X de monocristal, para confirmar la identidad y estructura molecular.
- h. Estudiar las propiedades fotofísicas de los compuestos sintetizados mediante la obtención de los espectros de absorción, excitación y emisión, para determinar sus características ópticas, incluyendo longitudes de onda máxima, desplazamientos de Stokes y rendimientos cuánticos de fluorescencia.
- i. Realizar un estudio teórico mediante cálculos DFT para la obtener modelos de estructura electrónica y simular los espectros de absorción y emisión, con el fin de explicar los resultados experimentales.

4. Resultados y Discusión

4.1 Síntesis de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles (HBO's) 1 y 2

La síntesis de los 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles (HBO) **1** y **2** se llevó a cabo mediante una reacción de condensación entre *o*-aminofenol y salicilaldehído o 5-bromosalicilaldehído, en presencia de ácido fenilborónico y cianuro de sodio en metanol. La purificación se realizó mediante filtración a vacío con metanol frío, obteniéndose los compuestos **1** y **2** como sólidos de color amarillo y naranja respectivamente (**Esquema 17**).

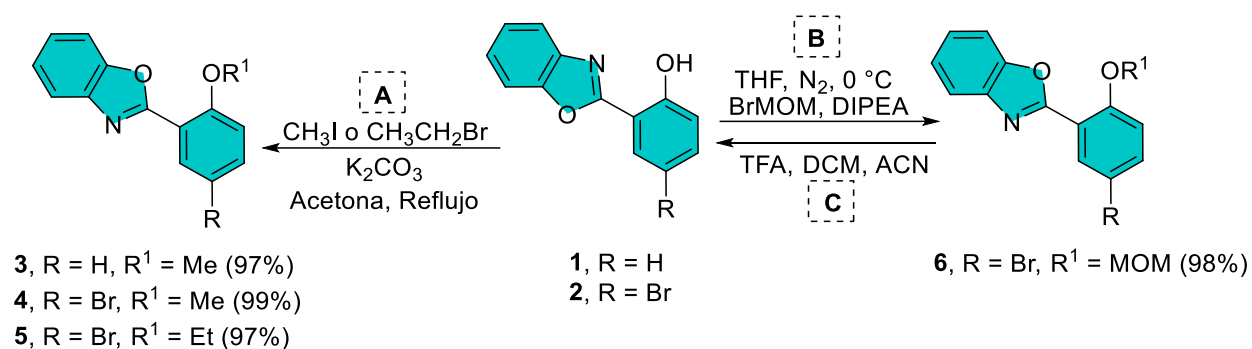


Esquema 17. Esquema de síntesis de los derivados HBO **1** y **2**.

4.2 Síntesis de 2-(2'-alcoxifenil)benzoxazoles (ABO's) 3-6

4.2.1 Síntesis de ABO's 3-6

Con el objetivo de estudiar las propiedades ópticas y mejorar la solubilidad en los compuestos, se procedió a realizar una reacción de *O*-alquilación a los HBO **1** y **2**. La síntesis de los 2-(2'-alcoxifenil)benzoxazoles se realizó mediante dos metodologías. En la ruta A, se emplearon 1 equivalente de los HBO **1** o **2**, 2.5 equivalentes de yodometano (CH_3I) o bromoetano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$) y 1 equivalente de K_2CO_3 en acetona a reflujo durante 18 horas, obteniendo los derivados **3-5**. En la ruta B, se empleó 1 equivalente del HBO (**2**), 3.5 equivalentes de bromometil metil éter (BrMOM) y 8.5 equivalentes de *N,N*-diisopropiletilamina (DIPEA) en THF seco, obteniendo el derivado **6**. Finalmente, para evaluar la desprotección del grupo MOM y regenerar el compuesto **2**, se empleó ácido trifluoroacético (TFA) en una mezcla de diclorometano/acetonitrilo (DCM-ACN), lográndose la conversión completa al producto deseado (**Esquema 18**).



Esquema 18. Síntesis de ABO's 3-6.

4.2.2 Estudio de las propiedades ópticas de ABO's 3-6

Con la finalidad de evaluar las propiedades ópticas de los compuestos sintetizados **3-6**, se llevó a cabo un estudio mediante técnicas de UV-Vis y fluorescencia, en cloroformo (**Figura 15**). Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 1**.

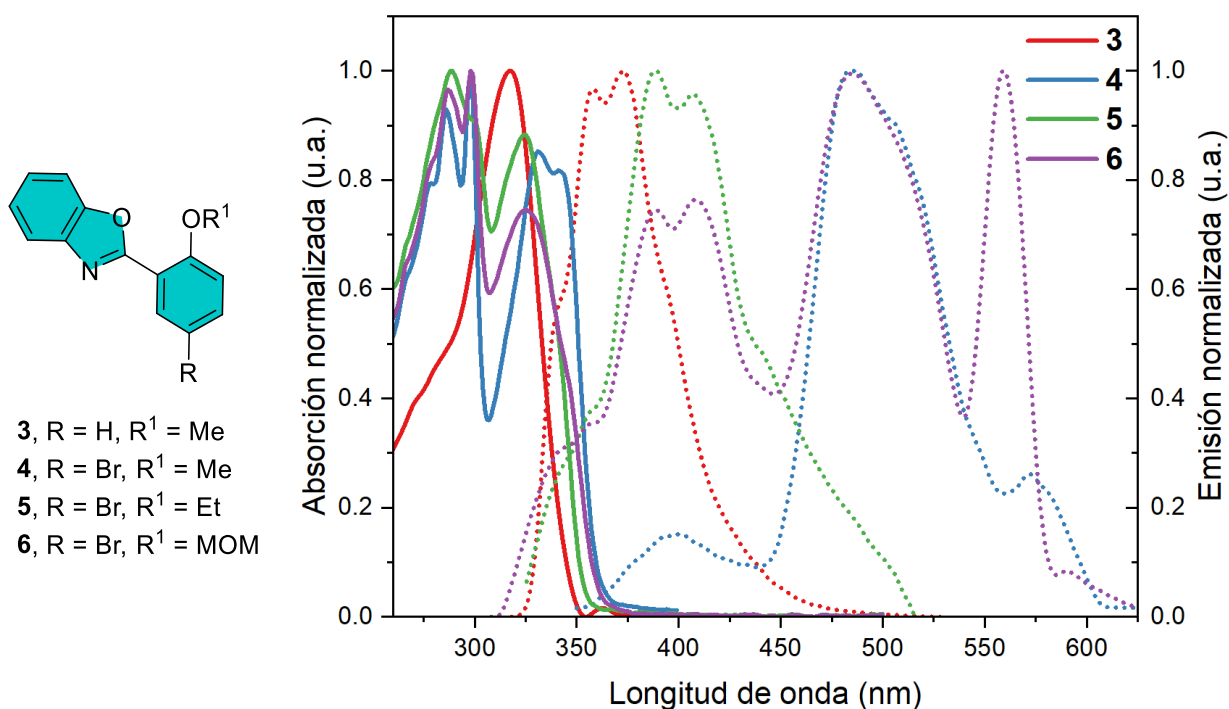


Figura 15. Espectros de UV-Vis (línea continua) y fluorescencia (línea punteada) en cloroformo para los ABO's **3-6**.

Tabla 1. Propiedades ópticas en cloroformo para los ABO's **3-6**.

	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (nm)	$\lambda_{\text{emi}}^{[a]}$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon (\text{M}^*\text{cm}^{-1})$	$\Phi_{\text{F}}^{[b]}$	$\text{Eg}_{\text{opt}}^{[c]}$ (eV)
3	317	356, <u>372</u>	4664	17650	0.49	3.56
4	285, 298, <u>331</u>	398, <u>486</u> , 572	9635	10664	0.10	3.44
5	288, <u>325</u>	<u>389</u> , 408	5062	10330	0.10	3.46
6	285, 299, <u>324</u>	390, 406, <u>485</u> , 560	10246	12640	0.09	3.43

^a La longitud de onda subrayada corresponde a λ_{max} .

^b Se uso antraceno en etanol como referencia ($\Phi_{\text{F}} = 0.30$).v

^c $\text{Eg}_{\text{opt}} = hc/\lambda, 1242/\lambda_{\text{onset}}$.

Los compuestos sintetizados mostraron picos máximos de absorción entre 317 a 331 nm, los cuales se atribuyen a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Todos los compuestos absorben en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Se observó un pequeño desplazamiento batocrómico al modificar el fragmento unido al átomo de oxígeno, en el siguiente orden de longitud de onda: $\lambda = \mathbf{6}(\text{MOM}) < \mathbf{5}(\text{Et}) < \mathbf{4}(\text{Me})$. Los coeficientes de absortividad (ϵ) se encontraron en el rango de 1.0×10^4 a $1.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, siendo el valor máximo observado para el compuesto **3**.

Los espectros de fluorescencia se adquirieron mediante excitación a 10 nm debajo de la longitud de onda de absorción. Los espectros se extendieron de 300 a 600 nm, observando máximos de emisión en el rango de 356-572 nm. Todos los compuestos presentaron emisión en la región visible, abarcando del violeta al amarillo. Los rendimientos cuánticos (Φ_{F}) observados para los compuestos se encontraron en el rango de 0.09 a 0.49, destacando el compuesto **3** como el más eficiente, el cual carece del átomo de bromo. En contraste, los compuestos **4-6** mostraron menores valores de rendimientos cuánticos de fluorescencia, lo que puede atribuirse al efecto del átomo pesado de bromo cuyo efecto favorece el cruce intersistema (ICS) desde los estados singulete excitado (S_1) hacia el estado triplete (T_1).

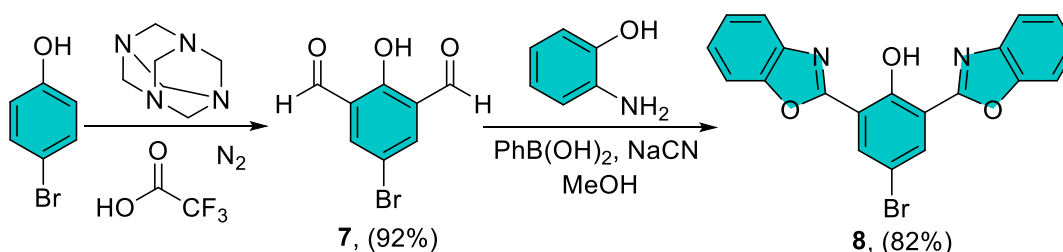
Los AEFBO's exhibieron desplazamientos de Stokes (Δ_{ss}) en el rango de 4664 a 10246 cm^{-1} , lo que indica una significativa relajación estructural y energética en el estado excitado antes de la emisión. Este comportamiento puede atribuirse a procesos no radiactivos como la conversión interna, relajación vibracional y, en medida el cruce intersistema. Asimismo, se determinaron los valores de *band gap* óptico (Eg_{opt}) mediante

el método directo a partir de los espectros de absorción, obteniéndose valores en el rango de 3.43 a 3.56 eV, estos resultados sugieren que los compuestos presentan características compatibles con materiales semiconductores orgánicos.

4.3 2,2'-(5-bromo-1,3-fenilen)bis(benzoxazol) (BFBBO) 8-10

4.3.1 Síntesis de 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-bromofenol (BBOBF) 8

Con el objetivo de incrementar la extensión del sistema π -conjugado de los HBO, se propuso la síntesis de los BBOBF's. Para ello, se llevó a cabo una reacción de Duff utilizando el 4-bromofenol en presencia de hexametilentetramina utilizando como disolvente el ácido trifluoroacético, bajo atmosfera de N_2 a 110 °C, obteniéndose el compuesto **7** como un sólido cristalino de color amarillo. Posteriormente, el compuesto **7** se sometió a una reacción de condensación con 2 equivalentes de 2-aminofenol, catalizada por ácido fenilborónico en presencia de cianuro de sodio en metanol, obteniendo el compuesto **8** el cual se aisló como un sólido amarillo (**Esquema 19**).

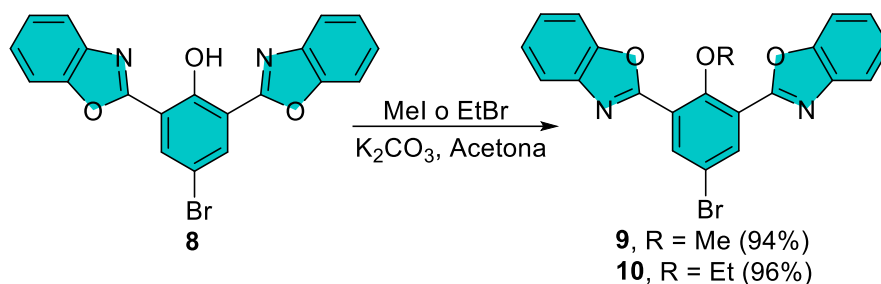


Esquema 19. Síntesis de BBOBF **8**.

4.3.2 Síntesis de BFBBO's 9 y 10

Dado que el BBOBF **8** presentaba una solubilidad limitada, se llevó a cabo una reacción de O-alkilación con la finalidad de mejorar esta propiedad. Para ello, el compuesto **8** se hizo reaccionar con yodometano o bromoetano mediante un mecanismo de sustitución bimolecular (S_N2), en presencia de carbonato de potasio en acetona a

reflujo. Los derivados **9** y **10** obtenidos mostraron una solubilidad significativamente mayor en disolventes orgánicos (**Esquema 20**).²⁵



Esquema 20. Síntesis de BFBBO's **9** y **10**.

4.3.3 Estudios de las propiedades ópticas de BFBBO's 8-10

Con el fin de evaluar las propiedades ópticas de los compuestos sintetizados **8-10**, se realizó un estudio para determinar sus espectros de UV-Vis y fluorescencia en cloroformo (**Figura 16**). Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 2**.

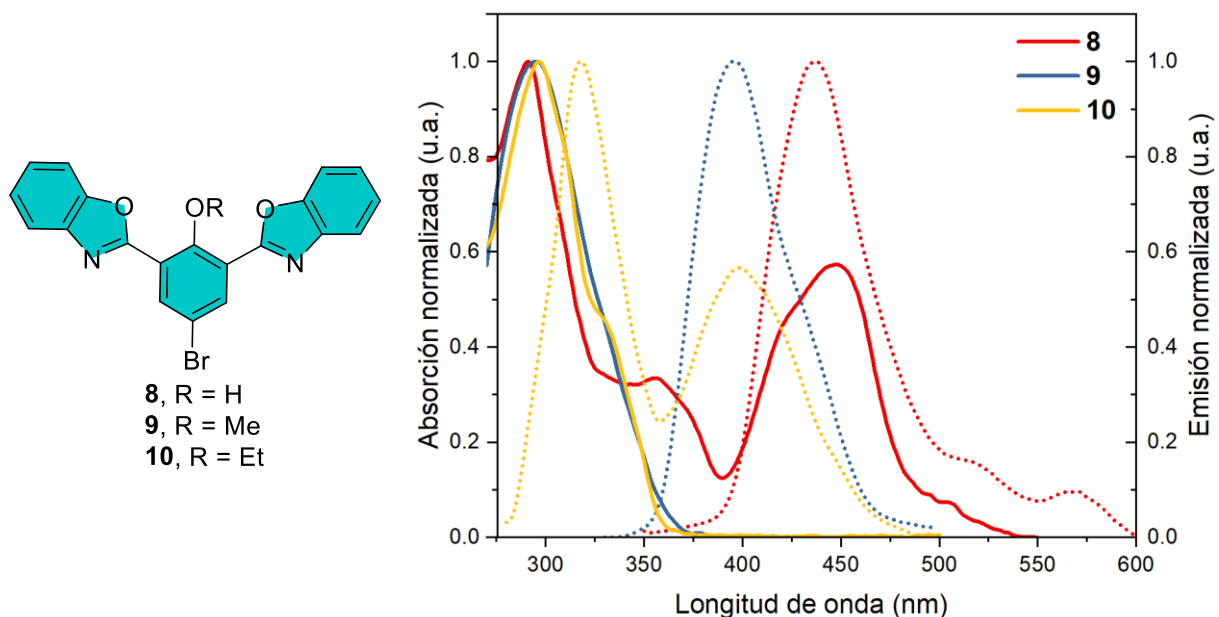


Figura 16. Espectros de UV-Vis (línea continua) y fluorescencia (línea punteada) en cloroformo para los BFBBO's **8-10**.

Tabla 2. Propiedades ópticas en cloroformo para los BFBBO's 8-10.

	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (nm)	$\lambda_{\text{emi}}^{[a]}$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon (\text{M}^*\text{cm}^{-1})$	$\Phi_{\text{F}}^{[b]}$	$E_{\text{gopt}}^{[c]}$ (eV)
8	<u>291</u> , 356	<u>436</u> , 568	4667	12489	0.32	3.22
9	294	396	8762	30470	0.18	3.45
10	296	<u>318</u> , 399	8721	28395	0.12	3.46

^a La longitud de onda subrayada corresponde a λ_{max} .

^b Se uso antraceno en etanol como referencia ($\Phi_{\text{F}} = 0.30$).

^c $E_{\text{gopt}} = hc/\lambda$, $1242/\lambda_{\text{onset}}$.

Los compuestos mostraron picos máximos de absorción en el rango de 291 a 356 nm, los cuales se atribuyeron a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Todos los compuestos absorben en el espectro ultravioleta y la región violeta del espectro visible. Se observa un pequeño desplazamiento batocrómico en los picos máximos al modificar el fragmento unido al átomo de oxígeno, en el siguiente orden: $\lambda = \mathbf{8}(\text{H}) < \mathbf{9}(\text{CH}_3) < \mathbf{10}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$, lo cual se debe al aumento en el tamaño de la cadena alifática. Los coeficientes de absortividad (ϵ) se encontraron en el rango de 1.2×10^4 a $3.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, siendo el compuesto **9** el que presenta el valor máximo.

Los espectros de fluorescencia se adquirieron mediante excitación a 10 nm por debajo de la longitud de onda de absorción. Los espectros se extienden entre 350 a 600 nm, con picos máximos observados entre 318 y 436 nm. Todos los compuestos emiten en la región morado-verde del espectro visible. Los rendimientos cuánticos (Φ_{F}) obtenidos para los compuestos se encuentran en el rango de 0.12 a 0.32, observando el mejor resultado para el compuesto **8**, el cual contiene el grupo hidroxilo, conocido por ser un buen donador de electrones. Los compuestos 8, 9 y 10 mostraron rendimientos cuánticos de fluorescencia bajos, atribuibles al efecto del átomo pesado (bromo), el cual favorece el cruce entre sistemas hacia el estado triplete ($S_1 \rightarrow T_1$).

Los AEFBO's exhibieron desplazamientos de Stokes (Δ_{ss}) en el rango de 4667 a 8762 cm^{-1} , lo que refleja la pérdida de energía durante el proceso de fluorescencia, la cual ocurre a través de varios mecanismos, como: relajación no radiativa, disipación de energía a través de colisiones, conversión interna y cruce entre sistemas. Además, se determinaron los valores de band gap óptico (E_{gopt}) utilizando el método directo,

obteniendo valores en el rango de 3.22 a 3.46 eV. Estos valores indican que los compuestos pueden ser considerados para su aplicación como semiconductores orgánicos.

4.3.4 Estudio computacional de BFBBO's 8-10

Para explicar los resultados ópticos experimentales, se llevó a cabo una serie de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) utilizando el programa Gaussian16, con el nivel de cálculo CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) y solvatación en cloroformo mediante el modelo continuo polarizable (PCM). Se eligió este funcional debido a que es un híbrido; el cual combina la función de intercambio de Becke con la función de correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP) con el método de atenuación de Coulomb (CAM), lo cual mejorar la descripción de las interacciones a largo alcance.

El proceso comenzó con el cálculo de optimización y frecuencias, con el objetivo de obtener los conformeros más estables y verificar que no existieran frecuencias imaginarias. Para ello, se construyó un modelo de las moléculas a estudiar utilizando el programa AVOGADRO 1.2. A partir de este modelo, se obtuvieron las coordenadas XYZ, las cuales permitieron realizar el cálculo de optimización. En este proceso se analizaron dos conformeros posibles: el N-O y el O-O (**Figura 17**).

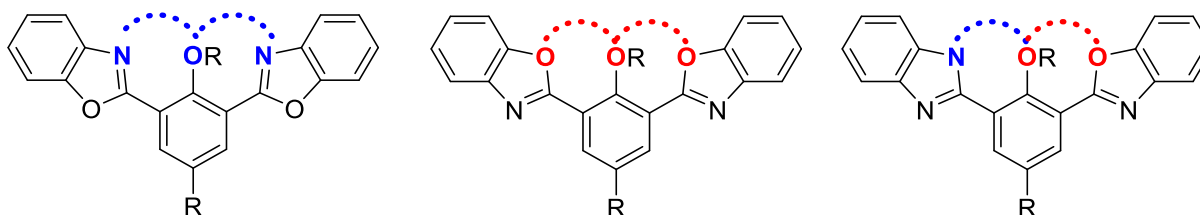


Figura 17. Conformeros posibles para los BFBBO's 8-10.

Los conformeros de mínima energía encontrados para los compuestos sintetizados muestran una orientación O-O cuando presentan los sustituyentes -OMe y

-OEt. En cambio, cuando el sustituyente es -OH, la orientación preferida es O-N, debido a la formación de un puente de hidrogeno que estabiliza dicha conformación (**Figura 18**).

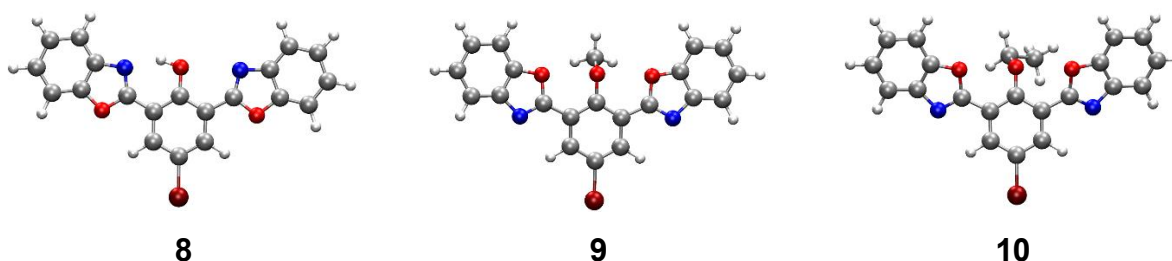


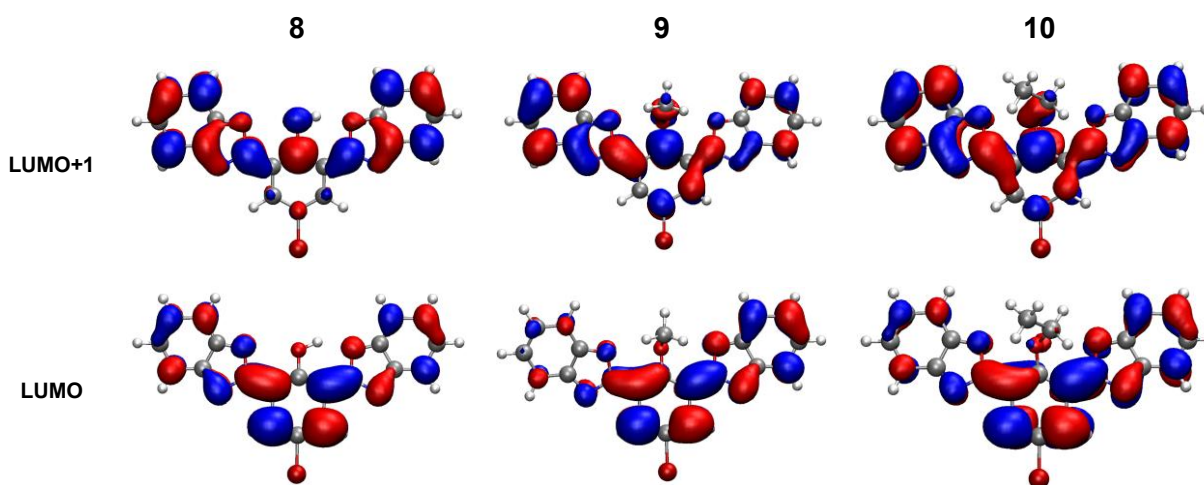
Figura 18. Estructuras optimizadas de los compuestos **8-10** con el nivel CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) con solvatación PCM en cloroformo.

A partir de las coordenadas de las geometrías optimizadas de menor energía, se procedió a realizar un estudio TDDFT, el cual permitió simular teóricamente los espectros de UV-Vis. Estos espectros mostraron una correlación con los obtenidos de forma experimental, con un error absoluto medio (MAE) de 17 nm. Los compuestos **8** y **10** exhiben tres picos pronunciados de absorción, aproximadamente en 295, 278 y 264 nm, correspondientes a las transiciones HOMO→LUMO, HOMO-1→LUMO, y HOMO→LUMO+1, respectivamente, las cuales se asocian a las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema conjugado. Por otro lado, para el cálculo de los espectros de emisión, se realizó un estudio TDDFT para el cálculo de optimización en el primer (S_1) y segundo (S_2) estado excitado, lo que proporciona la geometría optimizada, así como los gráficos de emisión. Estos resultados mostraron congruencia con los obtenidos experimentalmente. El compuesto **8** presenta emisión anti-Kasha, emitiendo desde el segundo estado excitado (S_2), mientras que los compuestos **9** y **10** exhibieron emisión Kasha, emitiendo a partir del primer estado excitado (S_1). Esta diferencia se atribuyó en función a la intensidad del oscilador, que indica la probabilidad de una transición electrónica entre dos estados excitados. Además, los valores de *band gaps* teóricos se encontraron en el rango de 3.89 a 4.25 eV, lo cual muestra una similitud con los valores determinados experimentalmente (**Tabla 3**).

Tabla 3. Energías calculadas (en nm), fuerza del oscilador (f), coeficiente de transición (C_{ij}), transiciones asignadas para absorción y emisión, estado excitado (S_n) y gaps (en eV, Δ_{H-L}), de los compuestos **8-10** con solvatación en cloroformo.

	Absorción			Transición	C_{ij}	Emisión			Transición	C_{ij}	S_n	Δ_{H-L} (eV)
	Calc	Exp	f			Calc	Exp	f				
8	321	356	0.75	HOMO→LUMO	0.66	373	436	0.89	LUMO→HOMO-1	0.66	S_2	3.89
	278		0.28	HOMO-1→LUMO	0.59	306		0.43	LUMO→HOMO	0.61		
	258		0.77	HOMO→LUMO+1	0.49	273		0.83	LUMO+1→HOMO-1	0.43		
9	292	297	0.79	HOMO→LUMO	0.64	362	393	1.11	LUMO→HOMO	0.67	S_1	4.20
	283		0.28	HOMO-1→LUMO	0.63	308		0.16	LUMO→HOMO-1	0.56		
	270		0.84	HOMO→LUMO+1	0.58	285		0.93	LUMO+1→HOMO	0.48		
10	289	299	0.70	HOMO→LUMO	0.63	369		0.86	LUMO→HOMO	0.67	S_1	4.25
	274		0.26	HOMO-1→LUMO	0.59	318	313	0.28	LUMO→HOMO-1	0.60		
	264		0.82	HOMO→LUMO+1	0.55	283		0.93	LUMO+1→HOMO-1	0.55		

El análisis de los orbitales moleculares frontera muestra que, en los compuestos **8** y **10**, el HOMO y HOMO-1 corresponden a orbitales π deslocalizados a lo largo de toda la molécula. Por el contrario, en el compuesto **9**, la deslocalización se restringe a un anillo de benzoxazol y el fragmento fenileno. En todos los compuestos **8-10**, el LUMO es un orbital π deslocalizado en toda la molécula (**Figura 19**).



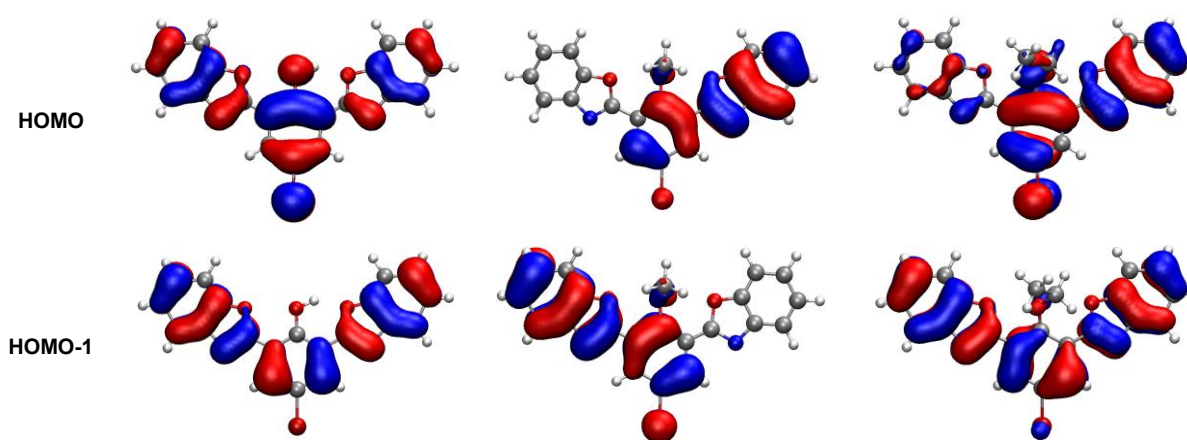
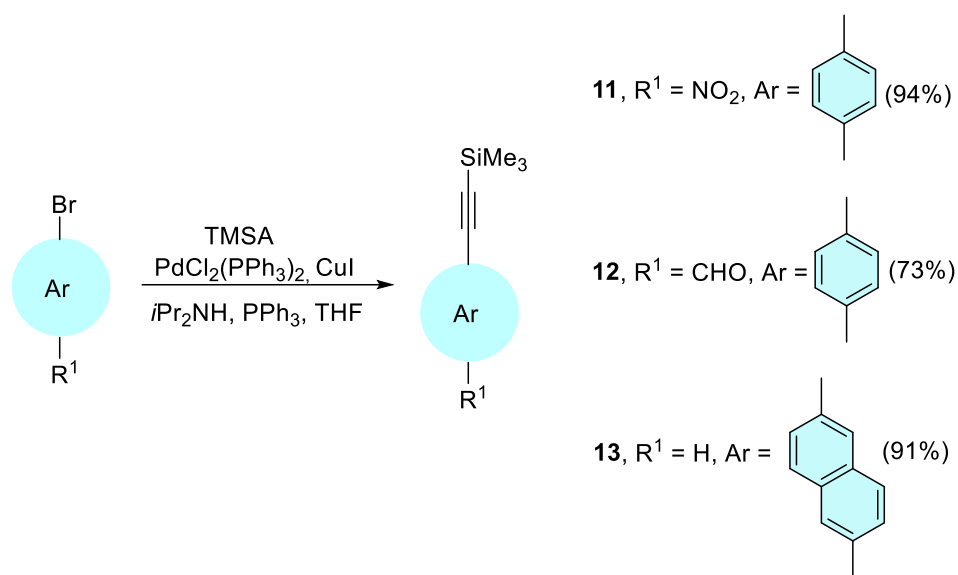


Figura 19. Orbitales moleculares frontera de 8-10.

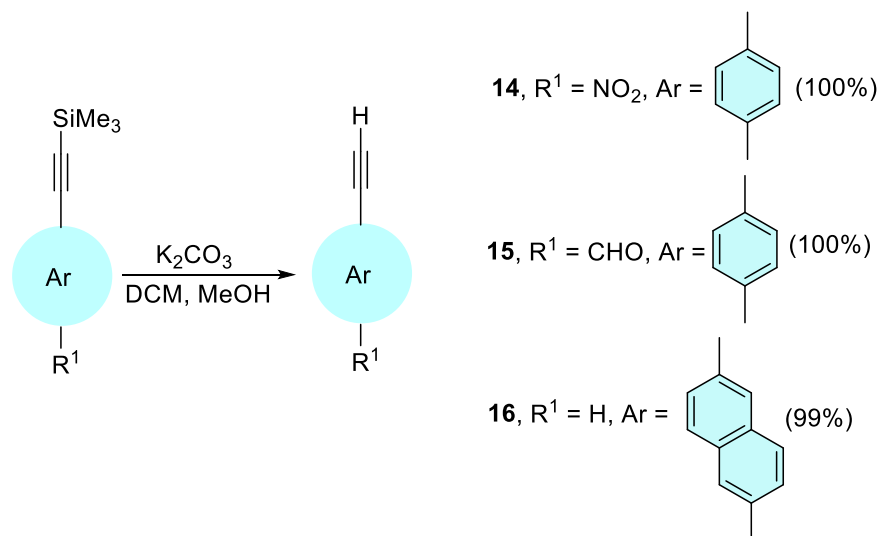
4.4 Síntesis de arilacetilenos 14-16

Con el objetivo de obtener derivados aromáticos con alquinos terminales, necesarios para la formación de rotores moleculares, se llevó a cabo una reacción de acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira entre compuestos aromáticos bromados y trimetilsililacetileno. La reacción se realizó empleando $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como catalizador, CuI como cocatalizador, PPh_3 como ligando, en presencia de diisopropilamina ($i\text{Pr}_2\text{NH}$) como base y THF como disolvente, bajo irradiación de microondas (80 W, 100 °C) durante 1 hora. La purificación de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna, utilizando hexano como fase móvil, lo que permitió la obtención de los compuestos **11-13**, con rendimientos en el intervalo de 73-94% (**Esquema 21**).



Esquema 21. Síntesis de trimetil(ariletinil)silano **11-13**.

Una vez caracterizados, los compuestos **11-13** se sometieron a una reacción de desprotección para generar los correspondientes alquinos terminales. La reacción se llevó a cabo empleando K_2CO_3 en una mezcla de diclorometano/metanol (DCM/MeOH), a temperatura ambiente durante 2 h. Como resultado, se obtuvieron los compuestos **14-16** con rendimientos cuantitativos (99-100%) (**Esquema 22**).



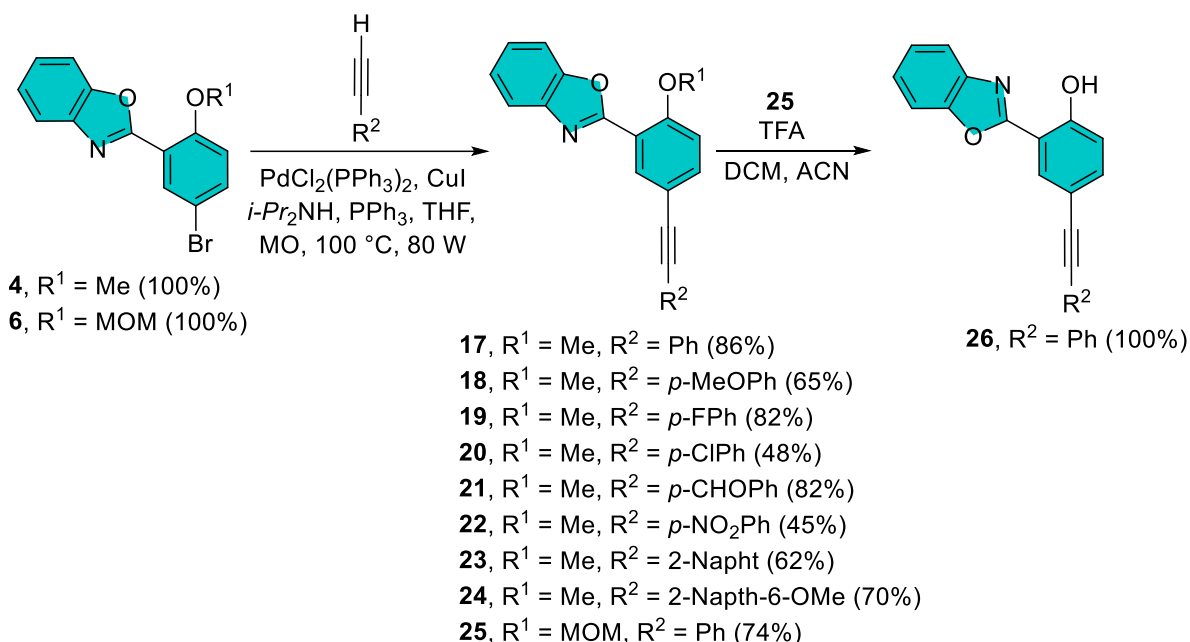
Esquema 22. Síntesis de arilacetilenos **14-16**.

4.5 5-(ariletinil)fenil)benzoxazoles AEBO's 17-26

Los 2-arilbenzoxazoles presentan propiedades ópticas relevantes, las cuales se ven significativamente influenciadas por la extensión del sistema π -conjugado. Este efecto se manifiesta en varios parámetros como las longitudes de onda de absorción, emisión, desplazamiento de Stokes, coeficiente de absortividad molar y los valores de *band gap* óptico. Asimismo, la introducción de sustituyentes electroattractores y electrodonadores generan cambios sustanciales en el comportamiento fotofísico, particularmente en la longitud de onda de emisión, el rendimiento cuántico y los niveles energéticos de los orbitales frontera (HOMO-LUMO), los cuales son determinantes para el valor de *band gap*. En este contexto, se llevó a cabo una funcionalización mediante la incorporación de una serie de arilos, con el fin de extender la conjugación y modificar la distribución electrónica, permitiendo así ajustar sus propiedades ópticas.

4.5.1 Síntesis de AEFBO's 17-26

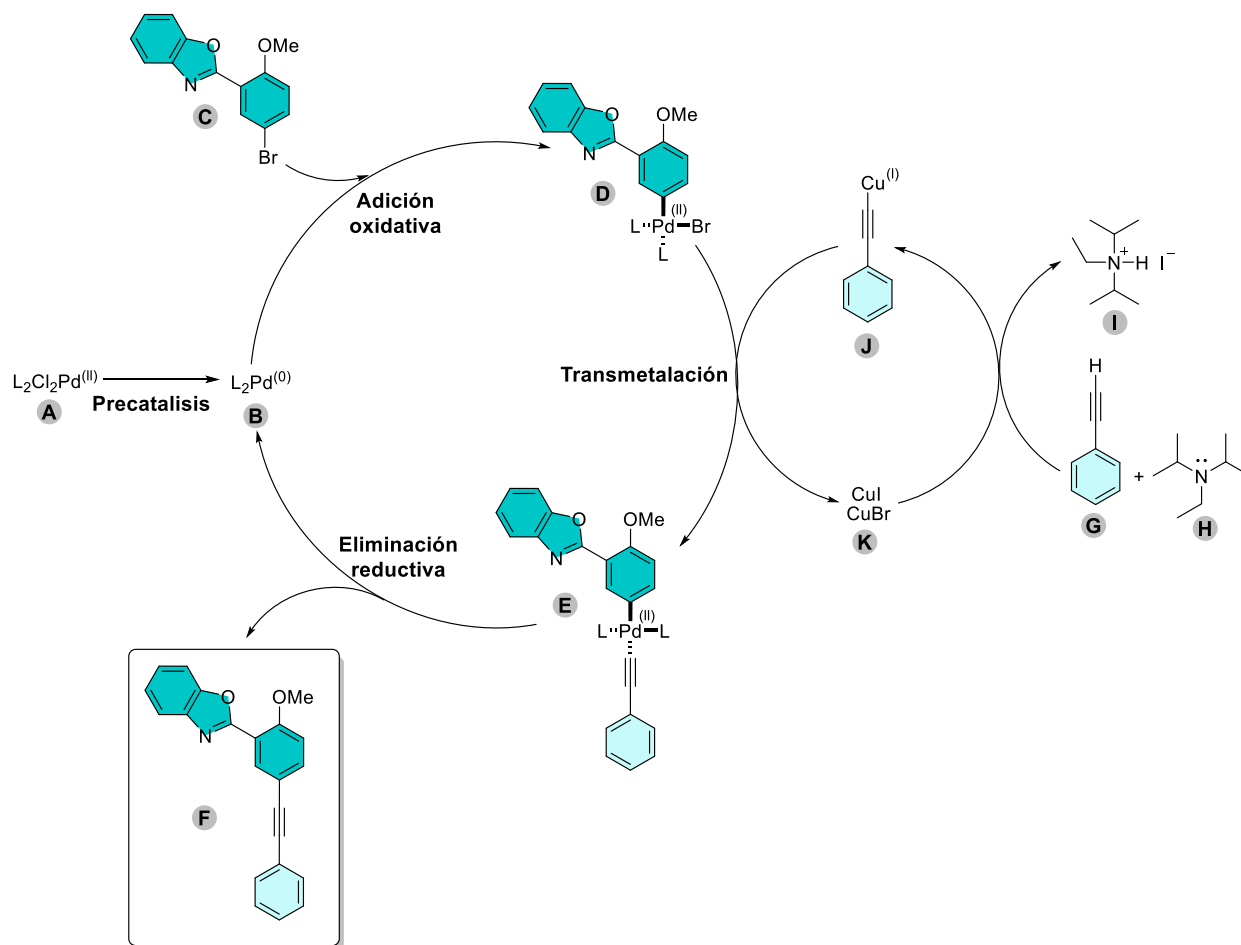
Para la Síntesis de AEFBO's (**17-26**), se llevaron a cabo reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira empleando los compuestos 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (**4**) y 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol (**6**) con una serie de arilacetilenos (**11-16**). Estas reacciones se realizaron en presencia de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como catalizador, CuI como cocatalizador, PPh_3 como ligante para prevenir la oxidación del catalizador, $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ como base y THF como disolvente, bajo irradiación de microondas (80 W, 100 °C) durante 1 h. Los productos obtenidos, **17-25**, se purificaron mediante cromatografía en columna, logrando rendimientos que oscilaron entre 48 a 86%. Posteriormente, con la finalidad de evaluar los cambios en las propiedades de la molécula al eliminar el grupo protector MOM y obtener el grupo hidroxilo libre, se realizó una reacción de desprotección partiendo del compuesto **25**. Esta reacción se llevó a cabo en presencia de ácido trifluoroacético (TFA) en una mezcla de diclorometano y acetonitrilo. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina (TLC) hasta confirmar la conversión completa del reactivo, obteniendo el compuesto **26** con un rendimiento cuantitativo (100%) (**Esquema 23**).



Esquema 23. Síntesis de los AEFBO's **17-26**.

El mecanismo de acoplamiento cruzado de Sonogashira puede describirse mediante un ciclo catalítico que consta de tres etapas (**Esquema 24**):

1. **Adición oxidativa:** La reacción comienza con la ruptura del enlace C-Br en el 5-bromo-2-(2'-metoxifenil)benzoxazol (compuesto **C**), permitiendo que los fragmentos se coordinen al complejo de Pd⁽⁰⁾ **B**. Este paso resulta en la oxidación del Pd⁽⁰⁾ a Pd^(II), formando el intermediario **D**.
2. **Transmetalación:** En esta etapa, ocurre una transmetalación entre el fenilacetiluro de cobre(I) **J** y el complejo de Pd(II) **D**. Este proceso implica el intercambio del bromuro unido al átomo de paladio por el fenilacetiluro, generando el intermediario **E**, que contiene ambos fragmentos unidos al Pd.
3. **Eliminación reductiva:** Finalmente, en la etapa de eliminación reductiva, los enlaces covalentes coordinados en el complejo **E** se rompen, formando un nuevo enlace C-C entre el 2-(2'-metoxifenil)benzoxazol (**4**) y el fenilacetileno. Este paso da lugar al producto final de acoplamiento cruzado **F** y regenera el catalizador de Pd⁽⁰⁾ **B**, cerrando el ciclo catalítico.



Esquema 24. Ciclo catalítico propuesto para la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira.

4.5.2 Caracterización espectroscópica de AEFBO's 17-26

Para confirmar la formación de los compuestos **17-26**, se realizó su caracterización espectroscópica mediante resonancia magnética nuclear (RMN) tanto de una como de dos dimensiones. Esta técnica permitió asignar y corroborar los desplazamientos químicos correspondientes a los núcleos de 1H y ^{13}C presentes en los AEFBO's **17-26**. En la **Tabla 4** y **Tabla 5** se presentan los valores de desplazamiento químico obtenidos para cada compuesto, junto con sus respectivas asignaciones realizadas a partir de los espectros de RMN.

Tabla 4. Desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C para los compuestos 17-21.

δ (ppm)	17		18		19		20		21	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
2	-	160.73	-	159.71	-	161.38	-	160.74	-	160.59
3a	-	142.09	-	142.17	-	142.16	-	142.17	-	142.09
4	7.62 (m)	110.59	7.83 (m)	120.41	7.60 (m)	110.65	7.60 (m)	110.65	7.60 (m)	110.65
5	7.38 (m)	124.49	7.35 (m)	124.48	7.37 (m)	124.57	7.35 (m)	124.58	7.36 (m)	124.61
6	7.38 (m)	125.27	7.35 (m)	125.26	7.37 (m)	125.35	7.35 (m)	125.36	7.36 (m)	125.41
7	7.88 (m)	120.39	7.61 (m)	110.60	7.83 (m)	120.48	7.84 (m)	120.49	7.85 (m)	120.47
7a	-	150.39	-	150.40	-	150.48	-	150.49	-	150.46
1'	-	116.47	-	116.46	-	119.47	-	116.67	-	116.72
2'	-	158.28	-	128.65	-	158.40	-	158.51	-	158.83
3'	7.07 (d)	112.31	7.04 (d)	112.31	7.05 (m)	112.38	7.07 (d)	112.41	7.08 (d)	112.45
4'	7.68 (d)	135.79	7.61 (m)	135.64	7.64 (dd)	135.78	7.64 (dd)	135.82	7.67 (m)	136.03
5'	-	116.00	-	115.42	-	116.60	-	115.72	-	112.45
6'	8.38 (d)	134.63	8.32 (d)	134.47	8.33 (d)	134.68	8.33 (d)	134.76	8.36 (d)	136.03
7'	-	89.09	-	86.98	-	88.03	-	89.33	-	88.37
8'	-	88.32	-	89.07	-	88.01	-	88.02	-	92.54
9'	-	123.30	-	116.39	-	119.44	-	121.88	-	129.68
10'	7.57 (m)	131.60	7.47 (d)	133.07	7.51 (m)	133.57	7.46 (m)	132.86	7.66 (m)	132.09
11'	7.38 (m)	128.44	6.88 (d)	114.13	7.05 (m)	115.70	7.35 (m)	128.86	7.86 (m)	129.72
12'	7.38 (m)	128.30	-	158.09	-	163.86	-	134.37	-	135.46
13'	7.38 (m)	128.44	6.88 (d)	114.13	7.05 (m)	115.92	7.35 (m)	128.86	7.86 (m)	129.72
14'	7.57 (m)	131.60	7.47 (d)	133.07	7.51 (m)	133.48	7.46 (m)	132.86	7.66 (m)	132.09
16'	4.05 (s)	56.46	3.81 (s)	56.47	4.05 (s)	56.55	4.05	56.56	4.05 (s)	56.56

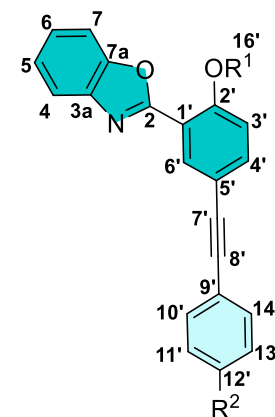
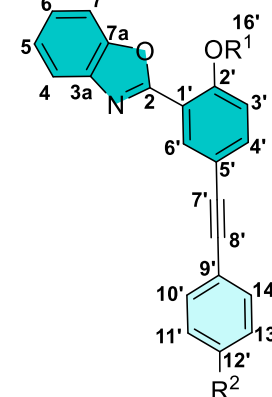


Tabla 5. Desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C para los compuestos 22-26.

δ (ppm)	22		23		24		25		26	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
2	-	160.55	-	160.76	-	158.48	-	160.73	-	162.29
3a	-	142.06	-	142.06	-	134.97	-	142.09	-	140.00
4	7.62 (m)	110.71	7.60 (m)	110.53	7.58 (m)	110.67	7.62 (m)	110.59	7.90 (m)	125.34
5	7.39 (m)	124.70	7.36 (m)	124.43	7.58 (m)	125.36	7.38 (m)	124.49	7.53 (m)	125.86
6	7.39 (m)	125.51	7.36 (m)	125.20	7.58 (m)	129.09	7.38 (m)	125.27	7.53 (m)	119.53
7	7.84 (m)	120.53	7.88 (m)	120.33	7.71 (m)	119.57	7.88 (m)	120.39	7.90 (m)	110.92
7a	-	150.51	-	150.30	-	134.67	-	150.39	-	149.34
1'	-	130.39	-	116.38	-	116.63	-	116.47	-	114.87
2'	-	150.09	-	158.22	-	158.28	-	158.28	-	158.78
3'	7.11 (d)	112.54	7.00 (d)	112.23	7.10 (m)	112.42	7.07 (d)	112.31	7.23 (d)	119.53
4'	7.68 (m)	136.14	7.66 (dd)	135.75	7.37 (m)	124.54	7.68 (d)	135.79	7.74 (dd)	136.77
5'	-	114.84	-	115.90	-	116.33	-	116.00	-	117.96
6'	8.38 (d)	135.12	8.41 (d)	134.60	8.39 (d)	134.27	8.38 (d)	134.63	8.21 (d)	130.62
7'	-	93.86	-	89.49	-	89.75	-	89.09	-	88.63
8'	-	87.49	-	88.70	-	88.02	-	88.32	-	88.61
9'	-	116.85	-	120.55	-	120.55	-	123.30	-	123.44
10'	8.23 (m)	123.86	7.60 (m)	128.33	7.37 (m)	128.68	7.57 (m)	131.60	7.63 (m)	131.67
11'	7.68 (m)	132.29	7.81 (m)	128.04	7.71 (m)	127.01	7.38 (m)	128.44	7.46 (m)	128.53
12'	-	130.55	-	-	-	-	7.38 (m)	128.30	7.56 (m)	128.34
13'	7.68 (m)	132.29	-	-	-	-	7.38 (m)	128.44	7.46 (m)	128.53
14'	8.23 (m)	123.86	8.07 (s)	131.33	7.99 (s)	131.33	7.57 (m)	131.60	7.63 (m)	131.67
16'	4.08 (s)	56.55	3.99 (s)	3.99	3.93 (s)	55.50	5.41	95.22	11.51 (s)	-



En la **Figura 20** y **Figura 21** se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C correspondientes al compuesto **13**, en los cuales se identificaron las señales correspondientes a cada átomo las cuales fueron asignadas con apoyo de los experimentos bidimensionales COSY, HSQC y HMBC. La señal a 8.38 ppm fue asignada al protón H-6', ya que en el experimento HMBC mostró correlaciones con los carbonos C-2, C-2', C-4', C-7' y C-8'. La señal múltiple en el rango de 7.58 – 7.66 ppm, con una integración correspondiente a dos hidrógenos, se asignó a los H-10' y H-14', al observar correlaciones con los carbonos C-8', C-12' y C-13'. La señal doble en 7.07 ppm, que integro para un hidrogeno, fue asignada al protón H-3', debido a las correlaciones con los carbonos C-2' y C-5'. Finalmente, la señal simple en 4.04 ppm, que integro para tres hidrógenos, se asignó a los protones del grupo metoxilo, dado que esta región es característica para estos grupos. Además, en el experimento HMBC se observó una correlación con el carbono C-2'.

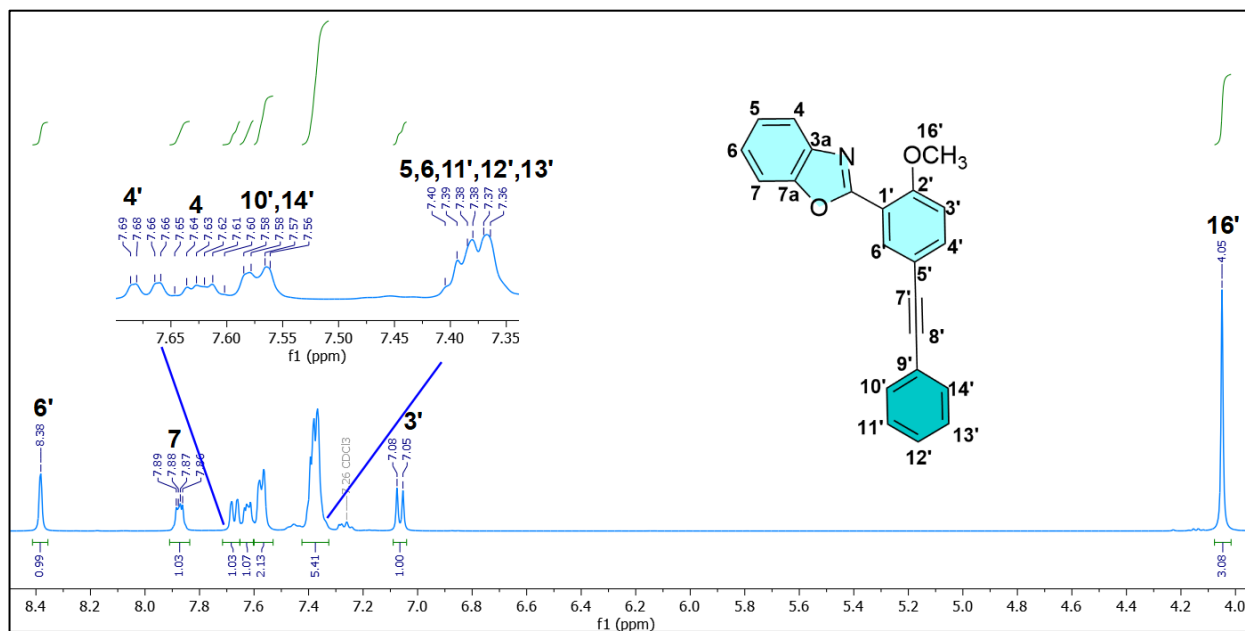


Figura 20. Espectro de ^1H en CDCl_3 de **17** (400 MHz).

Las señales en 160.73 y 158.28 ppm fueron asignadas a los carbonos C-2 y C-2', respectivamente, ya que en el experimento HMBC, estas señales mostraron correlación con los hidrógenos H-3', H-4', H-6' y H-16'. Las señales en 131.60 y 128.44 ppm se

asignaron a los carbonos C-10', C-14' y C-11', C13', respectivamente, debido a las correlaciones observadas en el experimento HMBC con los hidrógenos del grupo fenilo. Por otro lado, las señales correspondientes al alquino se localizaron en 89.09 y 88.32 ppm, las cuales se asignaron a los carbonos C-7' y C-8', respectivamente, al presentar correlaciones con H-4', H-10' y H-14'. Finalmente, la señal en 56.46 ppm fue asignada al grupo metoxilo en la posición 2', de acuerdo con la correlación correspondiente identificada en el experimento HSQC.

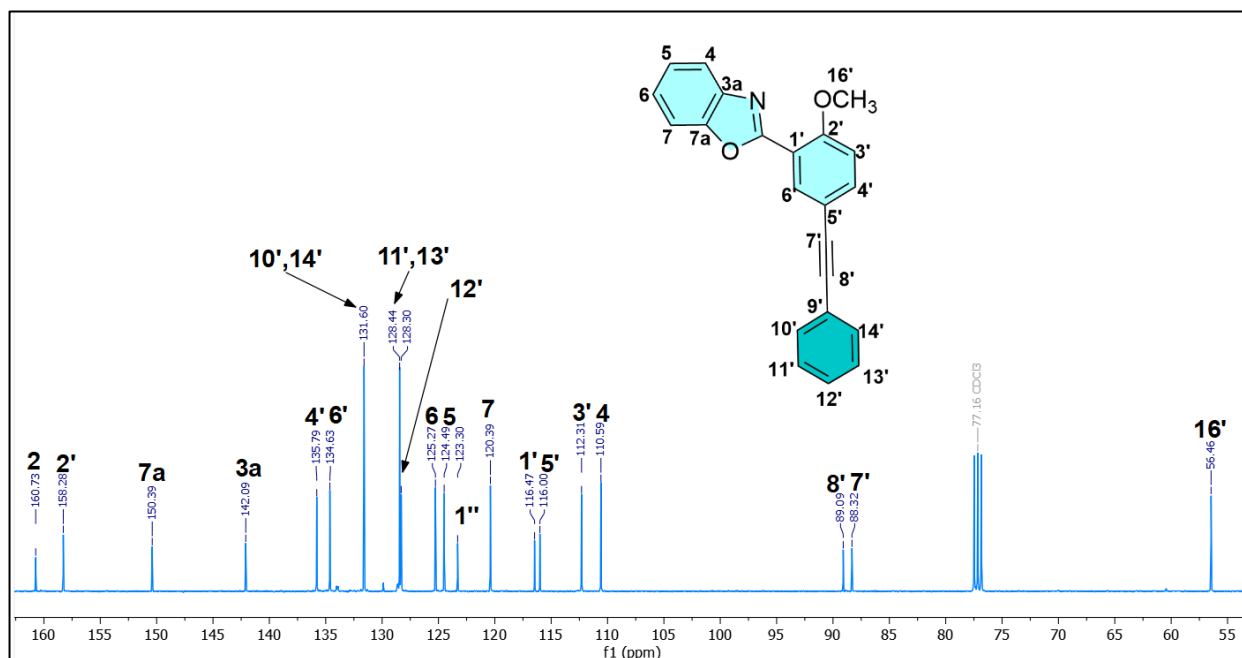


Figura 21. Espectro de ^{13}C en CDCl_3 de **17** (100 MHz).

4.5.3 Caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal de AEFBO's 13-15 y 22

Los compuestos **17**, **18**, **20** y **26** cristalizaron mediante difusión lenta de acetato de etilo y hexano, lo que permitió complementar su caracterización estructural mediante difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, para el resto de los compuestos, no fue posible obtener cristales adecuados para su análisis. En la **Figura 22** se muestra el diagrama ORTEP con una probabilidad del 50 %, mientras que en la **Tabla 6** se resumen los datos cristalográficos correspondientes a estos compuestos.

El compuesto **18** cristalizó como un solvato, evidenciándose la presencia de una molécula de agua en la unidad asimétrica. Además, se observó que este solvato es estable a temperatura ambiente. Por otro lado, en el compuesto **26** se identificó un puente de hidrogeno intramolecular entre los átomos N(3)···H···O(15'). Este enlace facilitó la formación de motivos cíclicos intramoleculares, clasificados con la notación S(6) según el esquema de Bernstein (**Figura 22**).⁴⁹

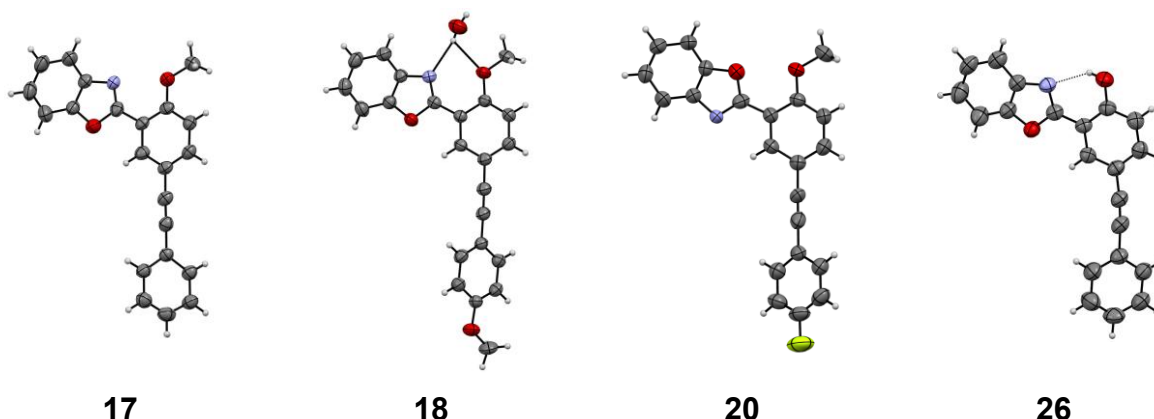


Figura 22. Diagramas ORTEP al 50 % de probabilidad de **17**, **18**, **20** y **26**.

Tabla 6. Datos cristalográficos y de refinamiento para los compuestos **17**, **18**, **20** y **26**.

Compuesto	17	18	20	26
Formula empírica	C ₂₂ H ₁₅ NO ₂	C ₂₃ H ₁₇ NO ₃ ·H ₂ O	C ₂₂ H ₁₄ FNO ₂	C ₂₁ H ₁₃ NO ₂
Peso molecular (g/mol)	325.35	355.39	343.36	311.34
Temperatura/K°	293(2)	293.15(2)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	C2/c	P2 ₁ /n	P-1	P-1
a/Å	28.279(3)	16.6502(7)	10.8683(4)	9.5436(6)
b/Å	5.0041(5)	7.5794(4)	14.9620(8)	19.1686(10)
c/Å	23.712(2)	30.4175(13)	17.8290(8)	19.2449(11)
α/°	90	90	66.104(5)	68.899(5)
β/°	92.362(9)	98.595(4)	85.505(4)	75.785(5)
γ/°	90	90	75.527(4)	75.630(5)
Volumen/Å ³	3352.7(6)	3795.5(3)	2565.7(2)	3133.9(3)
Z	8	2	2	2
ρ _{calc} /cm ³	1.289	1.307	1.331	0.165
μ/mm ⁻¹	0.083	0.090	0.091	0.085

⁴⁹ Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L., Chang, N. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34(15), 1555-1573.

F(000)	1360.0	1569.1	1070.0	162.0
Tamaño del cristal/mm ³	0.18 × 0.1 × 0.05	0.2 × 0.1 × 0.04	0.25 × 0.18 × 0.1	0.12 × 0.08 × 0.06
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)	Cu Kα (λ = 1.54184)
Rango de 2θ para la colección de datos/°	5.768 a 59.156	5.92 a 59.44	5.98 a 59.45	8.138 a 148.42
Rango de índice	-38 ≤ h ≤ 38, -6 ≤ k ≤ 6, - 32 ≤ l ≤ 32	-23 ≤ h ≤ 22, - 10 ≤ k ≤ 10, - 42 ≤ l ≤ 42	-14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24	-11 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 24
Reflexiones colectadas	56334	130761	181267	82654
Reflexiones independientes	4526 [R _{int} = 0.1825, R _{sigma} = 0.1477]	10353 [R _{int} = 0.1150, R _{sigma} = 0.0837]	13431 [R _{int} = 0.2126, R _{sigma} = 0.1847]	12612 [R _{int} = 0.1480, R _{sigma} = 0.0974]
Datos/restricciones/parámetros	4526/10/264	10353/0/515	13431/0/706	12612/0/869
Bondad de ajuste en F ²	1.010	0.897	0.996	0.987
Índice R final [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0798, wR ₂ = 0.1357	R ₁ = 0.0632, wR ₂ = 0.1571	R ₁ = 0.0956, wR ₂ = 0.1936	R ₁ = 0.0696, wR ₂ = 0.1662
Índice R final [todos los datos]	R ₁ = 0.2341, wR ₂ = 0.1839	R ₁ = 0.1711, wR ₂ = 0.2338	R ₁ = 0.3103, wR ₂ = 0.2701	R ₁ = 0.1736, wR ₂ = 0.2373
Máximos y mínimos de densidad electrónica / e Å ⁻³	0.15/-0.24	0.47/-0.55	0.20/-0.24	0.23/-0.21

A partir de los datos obtenidos, se determinó que los compuestos **17** y **18** cristalizaron en un sistema monoclinico, mientras que los compuestos **20** y **26** cristalizaron en un sistema triclinico. La estructura cristalina de **17** se resolvió en el grupo espacial C2/c, mientras que la de **18** se resolvió en el grupo espacial P2₁/n y la de **20** y **26** en el grupo P-1. En el caso del compuesto **17**, se observó desorden en dos posiciones en el anillo de fenilo acoplado, con una ocupación de 51:49.

En los compuestos (**17**, **18**, **20** y **26**) se observó la presencia de ángulos interplanares entre los anillos A-B y B-C, siendo el ángulo entre los anillos A-B menor que el observado entre los anillos B-C. Esto evidencia que en ninguno de los compuestos presenta planaridad en los anillos que lo conforman (**Figura 23**, **Tabla 7**).

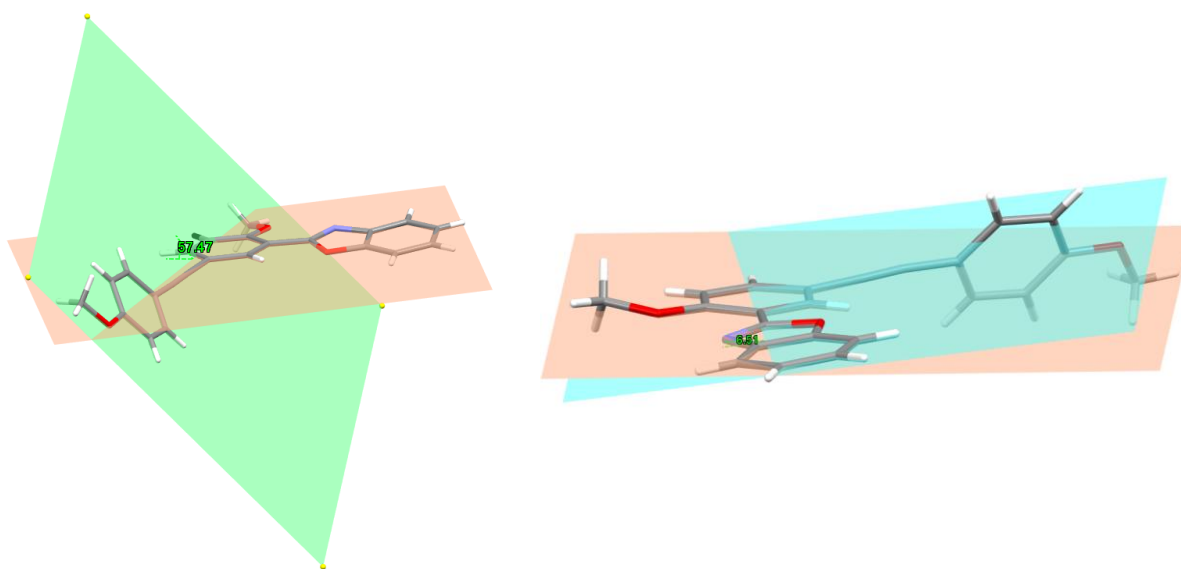
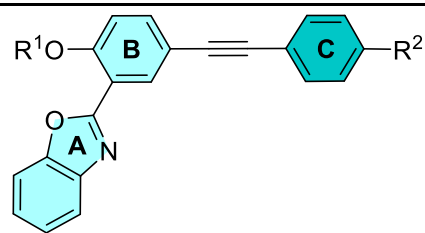


Figura 23. Ángulos interplanares presentes en el compuesto **18**.

Tabla 7. Ángulos entre los planos de los cristales obtenidos en los AEFBO's **17**, **18**, **20** y **26**.

Estructura	Compuesto	R ¹	R ²	Θ _{A-B} (°)	Θ _{B-C} (°)
	17	-OCH ₃	-H	9.18	50.23
	18	-OCH ₃	-OCH ₃	6.51	57.47
	20	-OCH ₃	-F	5.59	34.97
	26	-OH	-H	2.41	33.76

En las estructuras cristalinas, se observa una gran variedad de interacciones intermoleculares que contribuyen significativamente a la cohesión del cristal. Una forma eficaz de analizar estas interacciones y cuantificar su contribución es mediante el estudio de las superficies de Hirshfeld. Estas superficies fueron generadas utilizando el software CrystalExplorer⁵⁰, que emplea el programa TONTO para realizar cálculos enfocados en las propiedades moleculares y cristalinas. Las superficies de Hirshfeld fueron mapeadas

⁵⁰ Spackman, P. R., Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. *J. Appl. Cryst.*, **2021**. 54(3), 1006-1011.

utilizando una escala de colores rojo-blanco-azul. En esta representación, el color rojo señala contactos intermoleculares menores a la suma de los radios de van der Waals, el color blanco representa contactos equivalentes a dicha suma y el color azul indica contactos mayores. En la figura XX se presentan las superficies de Hirshfeld correspondientes a los compuestos **17**, **18**, **20** y **26**. En estas, se observan regiones rojas que evidencian contactos intermoleculares menores a la distancia normalizada (d_{norm}), mientras que las regiones azules reflejan contactos mayores, proporcionando información valiosa sobre las interacciones predominantes en cada estructura (**Figura 24**).

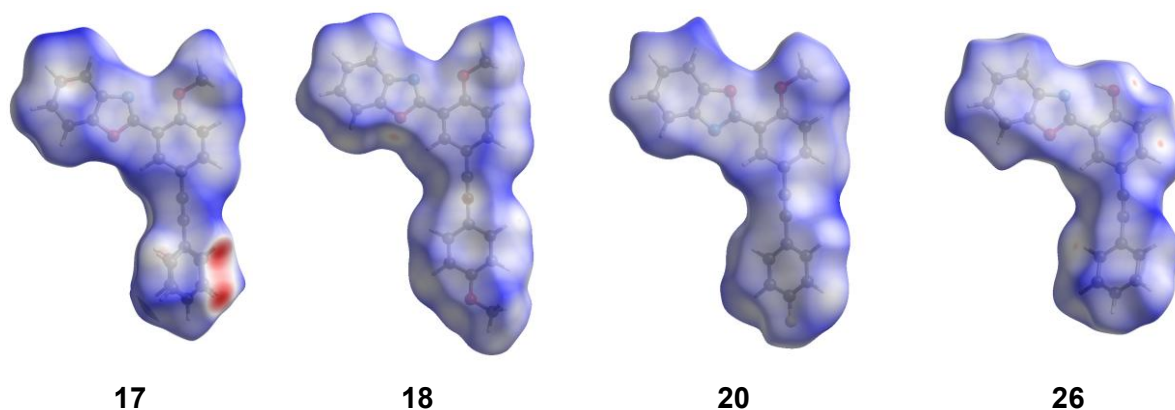


Figura 24. Superficies de Hirshfeld mapeadas en d_{norm} en un intervalo de isosuperficie de -1.1933 a 1.2699 u.a. para los AEFBO's **17**, **18**, **20** y **26**.

En la **Figura 25** se muestran las superficies de Hirshfeld con los fragmentos externos con los que forman interacciones intermoleculares. Estas interacciones son fundamentales para comprender la estabilidad y disponibilidad cristalina de los compuestos en análisis. El compuesto **17** exhibe interacciones de tipo $\pi \cdots \pi$ (**a**) entre los anillos del fragmento fenilacetileno, tanto por la parte frontal como en la posterior. Además, presenta interacciones de tipo $\text{C-H} \cdots \pi$ (**b**) en el anillo de fenilo acoplado. El compuesto **18** muestra interacciones de tipo $\text{C-H} \cdots \text{O}$ (**c**), donde el átomo de oxígeno se conecta con uno de hidrógeno proveniente de dos anillos de benzoxazol. El compuesto **20** presenta interacciones de tipo $\text{C-H} \cdots \text{O}$ (**d**) entre el oxígeno y un hidrógeno perteneciente a dos anillos de benzoxazol diferentes. Adicionalmente, se observa una

interacción de tipo C-H $\cdots$ O **(d)** entre dos grupos metoxilo vecinos. Finalmente, el compuesto **26** exhibe interacciones C-H $\cdots$ π **(e)** entre un hidrógeno del anillo de benzoxazol y el anillo de fenilo unido a otro fragmento de benzoxazol. También se detectan interacciones C-H $\cdots$ O **(e)** entre el oxígeno del benzoxazol y un hidrógeno del fragmento feniletinilo.

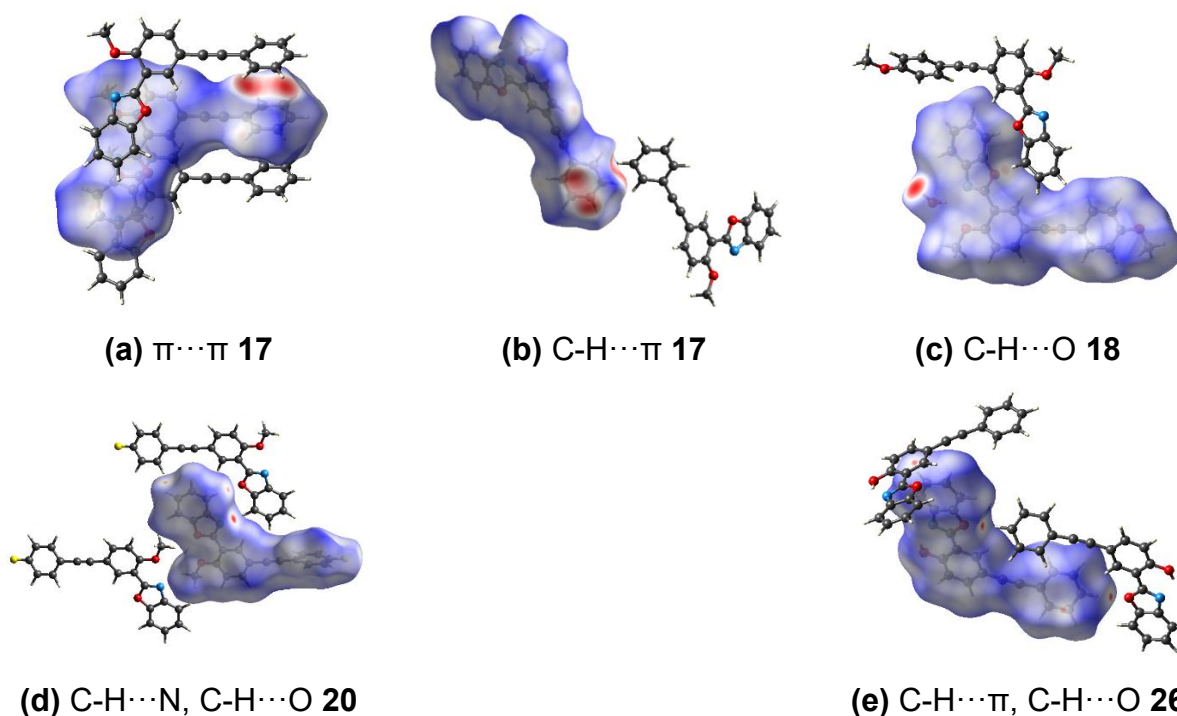


Figura 25. Superficies de Hirshfeld para los AEFBO's **13-15** y **22** mostrando las interacciones intermoleculares.

4.5.4 Estudio de propiedades ópticas de AEFBO's 17-26

Con el objetivo de analizar las propiedades fotofísicas de los compuestos sintetizados **17-26**, se realizó un estudio detallado para determinar sus espectros de UV-Vis y fluorescencia. Este análisis se llevó a cabo en una serie de disolventes con diferente polaridad, incluyendo hexano, cloroformo, tetrahidrofurano, etanol y acetonitrilo (**Figura 26-Figura 35**). Los resultados obtenidos se presentan de manera detallada en la **Tabla 8**.

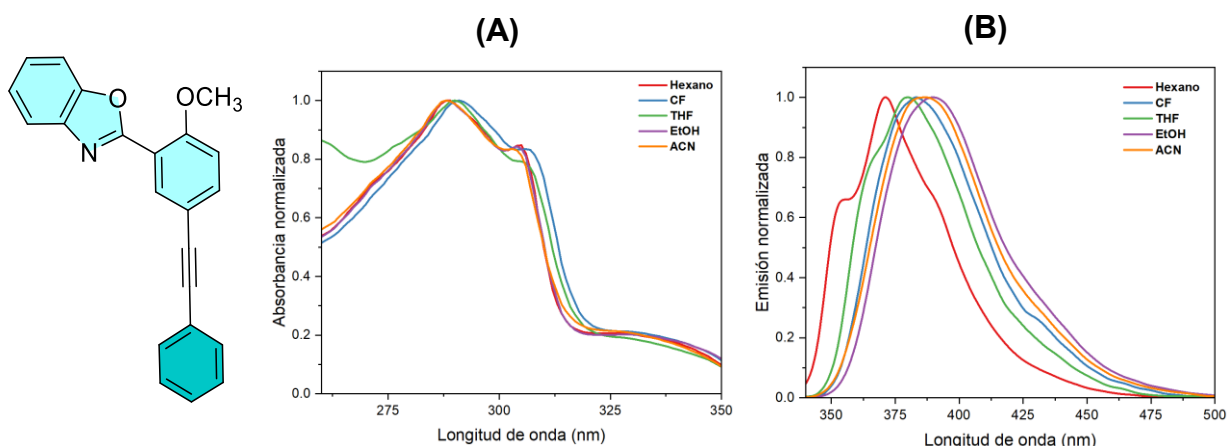


Figura 26. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto 17.

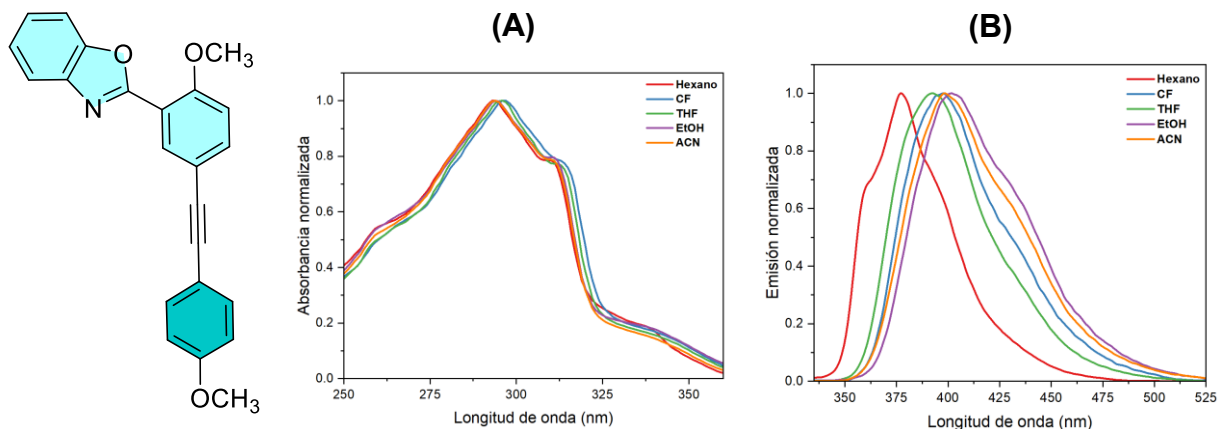


Figura 27. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto 18.

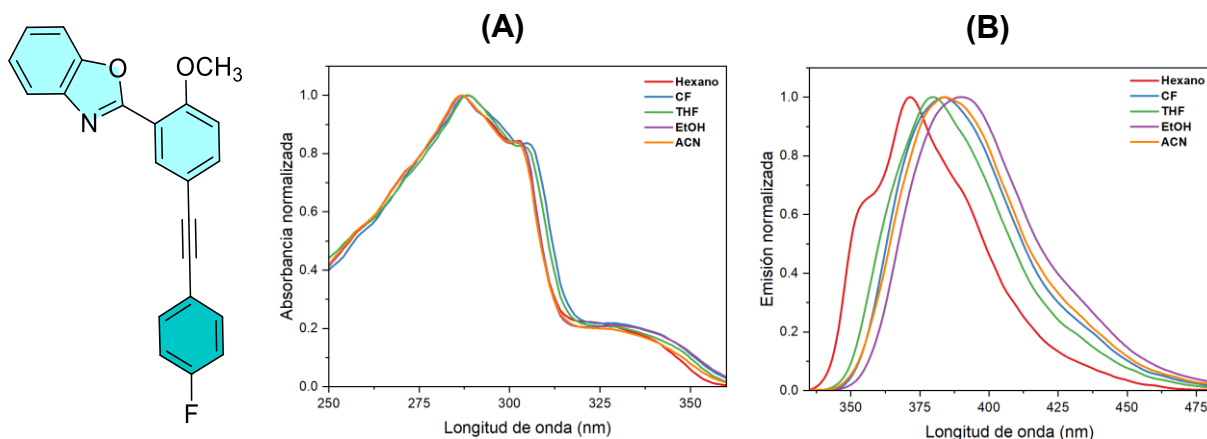


Figura 28. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto 19.

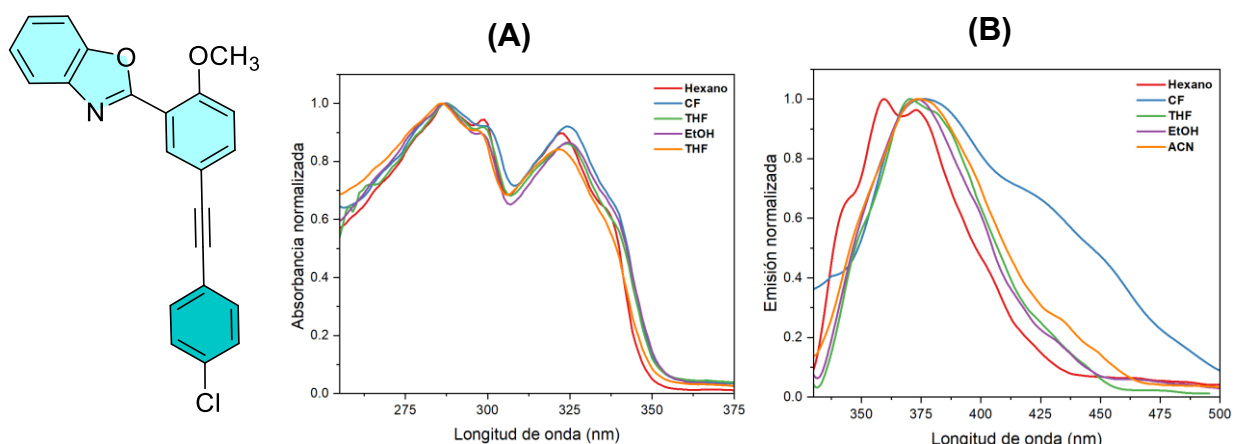


Figura 29. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto 20.

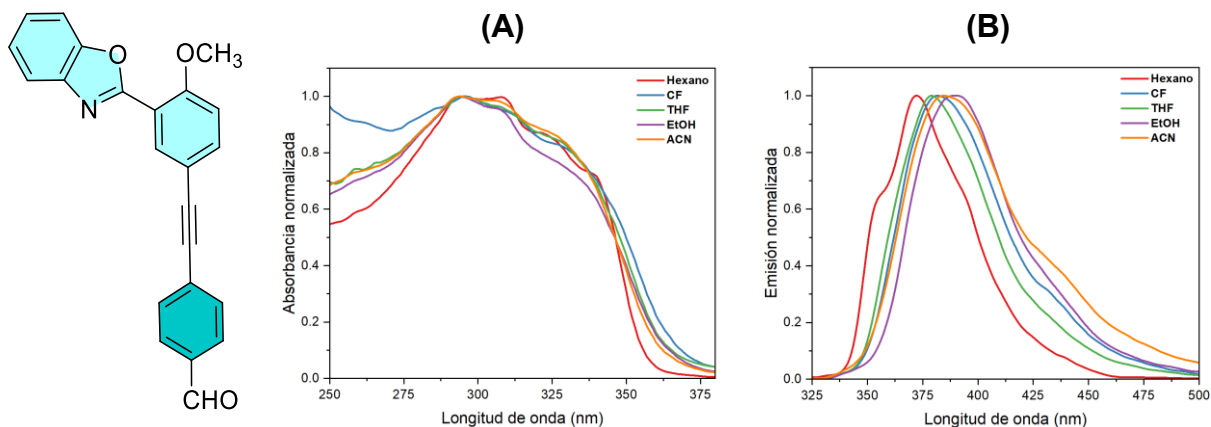


Figura 30. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto 21.

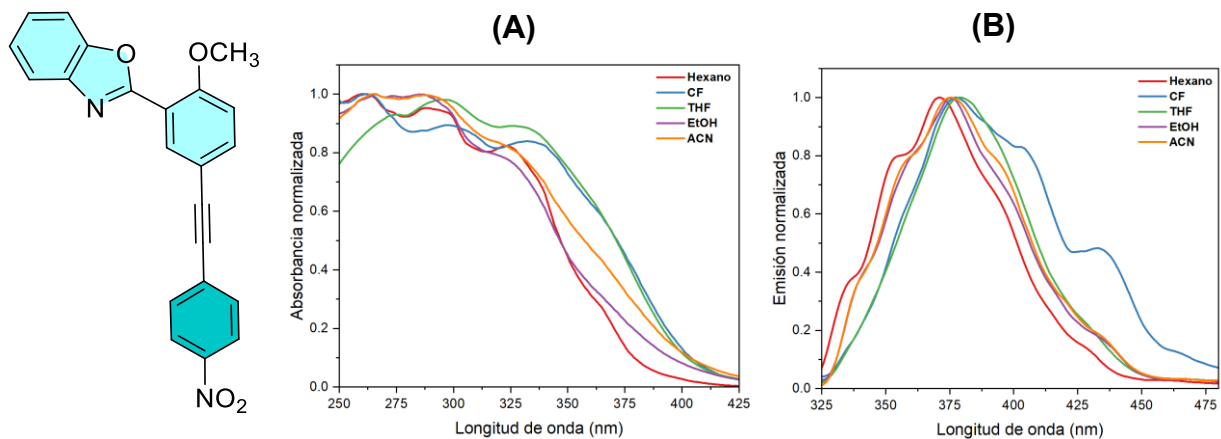


Figura 31. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto 22.

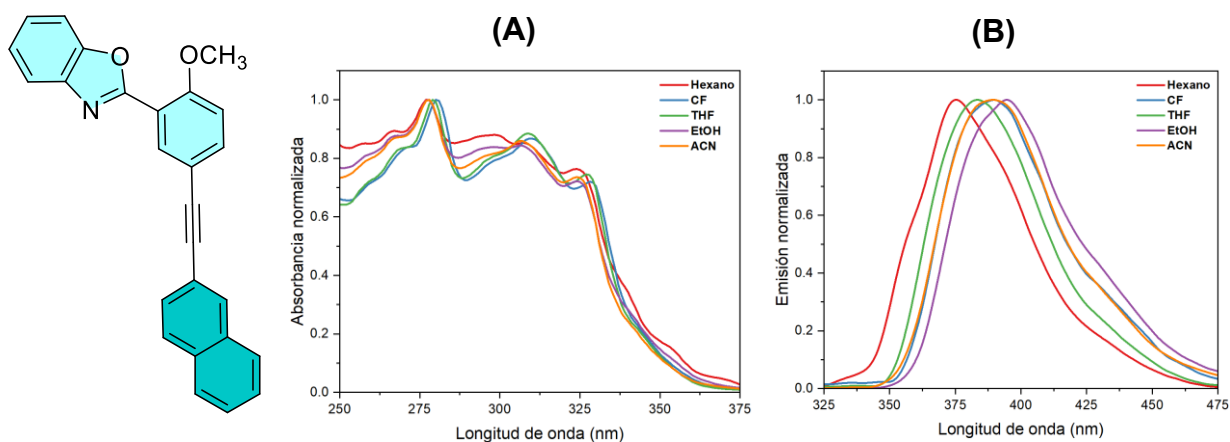


Figura 32. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto 23.

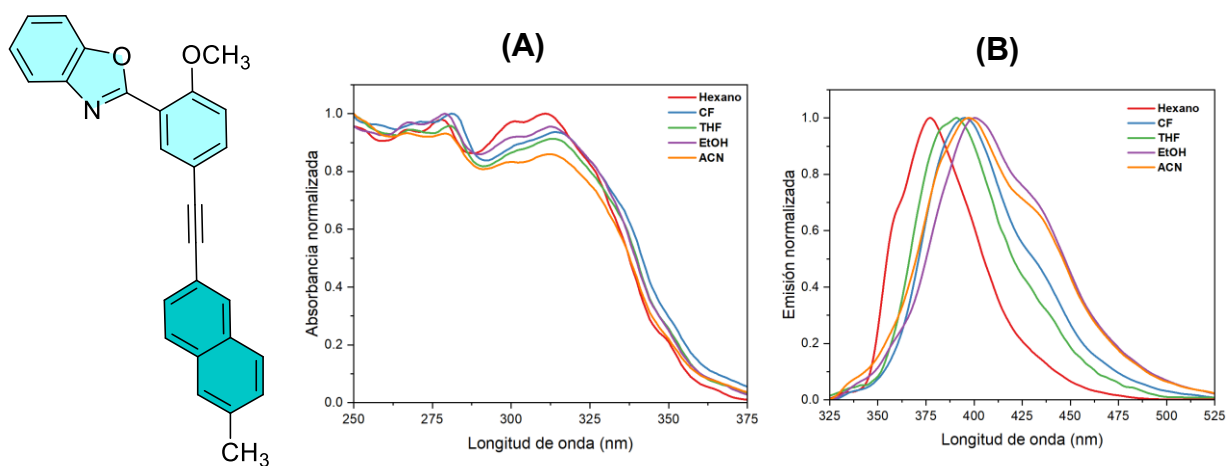


Figura 33. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto 24.

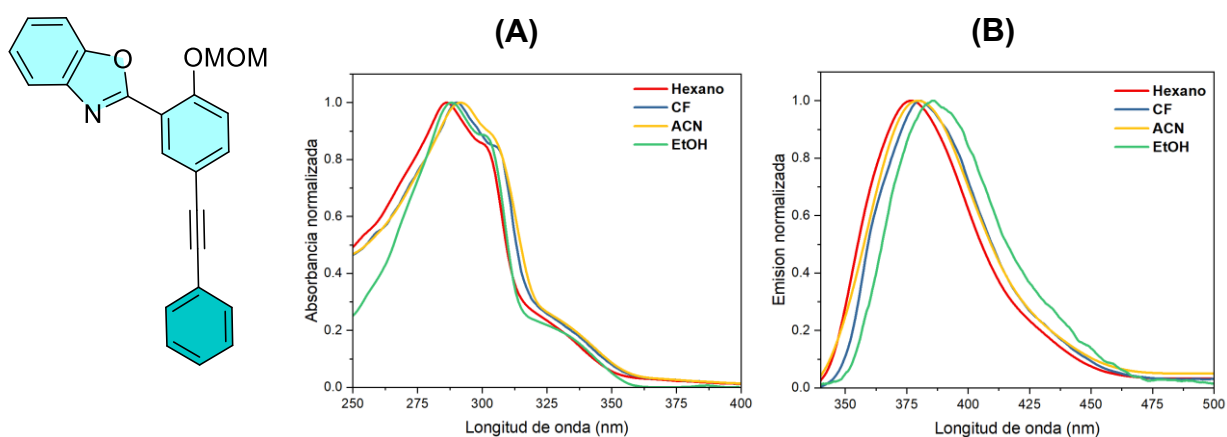


Figura 34. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto 25.

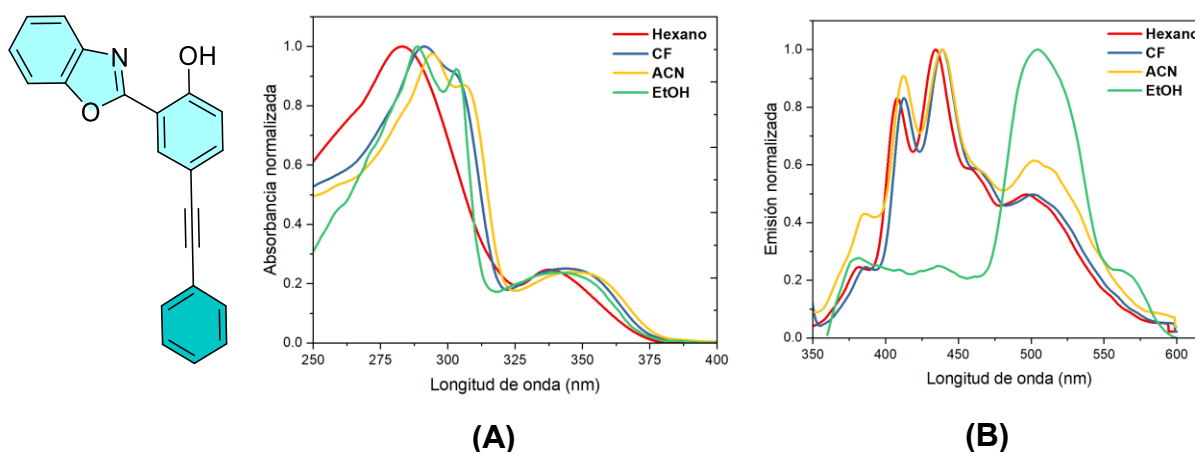


Figura 35. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto **26**.

Tabla 8. Propiedades ópticas en solución para los AEFBO's **17-26**.

	Disolvente	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (nm)	$\lambda_{\text{emi}}^{[a]}$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	ϵ (M^*cm^{-1})	$\phi_{\text{F}}^{[b]}$	$E_{\text{gopt}}^{[c]}$ (eV)
17	Hexano	289, 305, <u>335</u>	371	2897	38128	0.33	3.91
	Cloroformo	291, 306, <u>332</u>	383	4011	39824	0.26	3.86
	THF	290, 306, <u>330</u>	380	3987	39526	0.25	3.86
	Etanol	288, 304, <u>330</u>	389	4596	40120	0.30	3.89
	Acetonitrilo	288, 303, <u>330</u>	387	4463	40794	0.34	3.89
18	Hexano	293, <u>338</u>	377	3060	46986	0.25	3.73
	Cloroformo	297, 313, <u>337</u>	397	4485	48052	0.21	3.80
	THF	296, <u>336</u>	392	4252	47987	0.27	3.72
	Etanol	294, <u>338</u>	401	4648	48657	0.23	3.76
	Acetonitrilo	294, <u>340</u>	398	4286	49247	0.26	3.75
19	Hexano	287, 303, <u>324</u>	371	3910	53178	0.25	3.91
	Cloroformo	288, 305, <u>329</u>	383	4285	55213	0.19	3.89
	THF	288, 304, <u>330</u>	379	3918	56478	0.27	3.89
	Etanol	287, 303, <u>329</u>	389	4688	56876	0.30	3.91
	Acetonitrilo	287, 302, <u>328</u>	384	4446	58459	0.32	3.91
20	Hexano	287, 299, <u>322</u>	<u>359</u> , 373	4246	48659	0.03	3.54
	Cloroformo	287, <u>324</u>	373	4054	49203	0.07	3.53
	THF	287, 299, <u>324</u>	<u>370</u> , 380	4548	49671	0.06	3.50
	Etanol	287, 298, <u>324</u>	373	4054	50420	0.02	3.49
	Acetonitrilo	286, 298, <u>322</u>	374	4318	50956	0.02	3.51
21	Hexano	294, <u>322</u>	372	4174	31006	0.08	3.46
	Cloroformo	296, <u>328</u>	381	4241	32136	0.06	3.40
	THF	294, <u>326</u>	379	4054	32879	0.15	3.38

	Etanol	294, <u>328</u>	389	4781	32990	0.14	3.38
	Acetonitrilo	294, <u>327</u>	384	4539	33567	0.13	3.40
22	Hexano	260, 288, <u>323</u>	371	4006	35569	0.04	3.20
	Cloroformo	262, 297, <u>332</u>	377	3595	36042	0.02	3.18
	THF	265, 295, <u>329</u>	379	4010	36781	0.03	3.03
	Etanol	266, 286, <u>323</u>	375	4293	36920	0.03	3.05
	Acetonitrilo	265, 288, <u>324</u>	375	4197	39430	0.03	3.01
23	Hexano	277, 298, <u>323</u>	375	4197	26120	0.18	3.50
	Cloroformo	280, 310, <u>328</u>	390	4847	26426	0.12	3.52
	THF	279, 309, <u>327</u>	383	4471	26985	0.12	3.60
	Etanol	278, 307, <u>324</u>	394	5483	27657	0.24	3.58
	Acetonitrilo	278, 307, <u>324</u>	389	5157	27900	0.24	3.61
24	Hexano	278, <u>311</u>	377	5629	27451	0.23	3.43
	Cloroformo	271, 281, <u>314</u>	395	6419	28558	0.20	3.46
	THF	281, <u>313</u>	391	6373	29145	0.18	3.41
	Etanol	279, <u>312</u>	400	7051	29879	0.26	3.43
	Acetonitrilo	279, <u>312</u>	397	6862	30145	0.24	3.43
25	Hexano	286, 331	376	3616	21980	0.49	3.87
	Cloroformo	290, 333	380	3714	23723	0.45	3.81
	Acetonitrilo	292, 334	379	3555	23978	0.47	3.91
26	Hexano	283, <u>337</u>	381, 408, <u>435</u> , 496	9512	61560	0.15	3.81
	Cloroformo	279, <u>346</u>	382, 410, <u>435</u> , 498	8821	66547	0.09	3.85
	Acetonitrilo	294, <u>348</u>	385, 413, <u>439</u> , 502	8815	67156	0.13	3.89

^a La longitud de onda subrayada corresponde a $\lambda_{\max}$.

^b Se uso antraceno en etanol como referencia ($\phi_F = 0.30$).

^c $E_{gopt} = hc/\lambda, 1242/\lambda_{onset}$.

Los espectros de absorción fueron muy similares en todos los disolventes, lo que indica que estos compuestos no presentan solvatocromismo. Todos los compuestos exhibieron picos máximos de absorción entre 311 a 348 nm, los cuales se pueden atribuir a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Los coeficientes de absortividad (ϵ) fueron elevados, con valores que oscilan entre 2.3×10^4 a $6.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, siendo el valor máximo observado para el compuesto **26**. En todos los casos, los compuestos presentaron picos de absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Los compuestos **19-24** y **26** exhibieron desplazamiento batocrómico en comparación con **17**, lo cual se atribuye a

una mayor conjugación en los compuestos **23** y **24** debido a la presencia de un anillo de naftaleno y a los grupos aceptores de electrones en los compuestos **6-9**. Por otro lado, los compuestos **4**, **5** y **12** mostraron desplazamiento hipsocrómico, resultado de los grupos donadores de electrones, que incrementan la densidad electrónica de los cromóforos, aumentando la brecha energética entre los orbitales HOMO-LUMO.

Por otro lado, se observó un desplazamiento hipsocrómico en los compuestos **17**, **18** y **25**, el cual es atribuido a la presencia de los grupos electrodonadores, que incrementan la densidad electrónica en los cromóforos, aumentando la energía del orbital HOMO y provocando un desplazamiento hacia menores longitudes de onda.

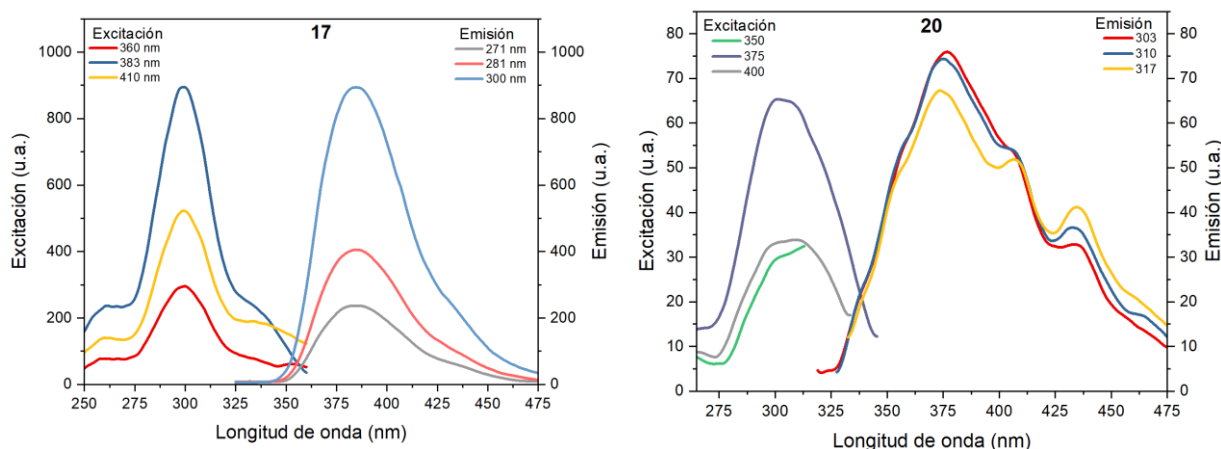
Los espectros de fluorescencia se adquirieron mediante excitación a 10 nm debajo de la longitud de onda de absorción. Los espectros se extienden de 310-600 nm con picos máximos que varían entre 359 y 509 nm. Todos los compuestos emiten en la región morado-verde del espectro visible. Los rendimientos cuánticos (Φ_F) observados para los compuestos se encuentran en el rango de 0.01 a 0.45, siendo el mejor rendimiento para el compuesto **25**, que contiene el grupo metoximetoxilo, un grupo electrodonador que mejor solubilidad en los diferentes disolventes. En los compuestos **20**, **21** y **22** se observa un abatimiento en la fluorescencia. En los compuestos **20** y **21**, este fenómeno se atribuye al efecto del átomo pesado, causado por el átomo de cloro y a la presencia del grupo carbonilo, el cual facilita el cruce entre sistemas hacia el estado triplete ($S_1 \rightarrow T_1$). En el caso del compuesto **22**, el abatimiento de la fluorescencia se debe a la presencia del grupo nitro, el cual presenta una transición $n \rightarrow \pi^*$ que suprime la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema conjugado, reduciendo así la emisión de fluorescencia.

Los AEFBO's exhiben desplazamientos de Stokes (Δ_{ss}) en el rango de 3595 a 9508 cm^{-1} . Este valor refleja la pérdida de energía durante el proceso de fluorescencia, el cual ocurre mediante diferentes procesos, como relajación no radiativa, disipación de energía a través de colisiones, conversión interna y cruce entre sistemas.

Con el objetivo de evaluar si existe un comportamiento anómalo en la emisión de los compuestos, se llevó a cabo un estudio en el cual se obtuvieron los espectros de fluorescencia empleando diferentes longitudes de excitación. Este enfoque permite

observar el cambio en la intensidad o forma de los espectros, lo que sugiere la presencia de diferentes estados excitados responsables de la emisión. Según la regla de Kasha, cuando la emisión proviene del estado excitado de menor energía (S_1), los espectros serán idénticos o muy similares, independientemente de la longitud de onda de excitación. Sin embargo, si los espectros de emisión presentan un cambio significativo en la forma o intensidad, esto indicaría que la emisión ocurre desde estados excitados de mayor energía (S_n , donde $n > 1$).^{51,52}

En la **Figura 36** se muestran los espectros de excitación y emisión para los compuestos **17**, **20** y **26**, obtenidos a diferentes longitudes de onda. El compuesto **20** muestra espectros de emisión similares, independientemente de la longitud de onda de excitación, lo que sugiere que la emisión proviene del primer estado excitado (S_1). En contraste, los compuestos **17** y **26** muestran un cambio en la intensidad en función de la longitud de onda de excitación utilizada, lo que indica que la emisión proviene de estados excitados de mayor energía (S_n , con $n > 1$).



⁵¹ Zhang, X., Chen, C., Zhang, W., Yin, N., Yuan, B., Zhuang, G., Wang, X., Du, P., *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 2684. DOI: 10.1038/s41467-024-46848-x

⁵² Peng, Z., Wang, Z., Huang, Z., Liu, S., Lu, P., Wang, Y., *J. Matter. Chem.*, **2018**, 6, 7864-7873. DOI: 10.1039/C8TC02416B

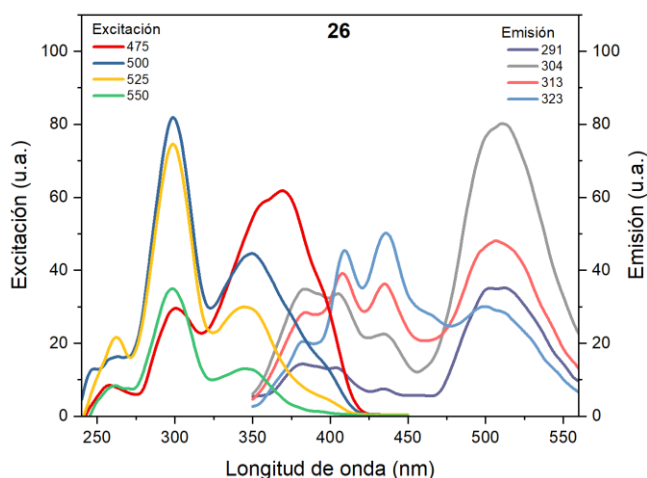


Figura 36. Espectros de excitación y emisión de **17**, **20** y **26** en cloroformo, obtenidos a diferentes longitudes de onda.

Adicionalmente, se realizó el cálculo de los valores de rendimiento cuántico para observar el cambio en función de la intensidad. El compuesto **20** no mostro variaciones en dicho valor, mientras que los compuestos **17** y **16** mostraron valores dependientes de la longitud de onda con la cual fueron excitadas las moléculas. Esto confirma que los compuestos **17-26** exhiben emisión Kasha y anti-Kasha, siendo esta última influenciada por los cambios estructurales presentes en las moléculas (**Tabla 9**).

Tabla 9. Rendimiento cuántico de fluorescencia para **17**, **20** y **26**, obtenido a diferentes longitudes de excitación.

Rendimiento cuántico de fluorescencia ϕ_F					
17		20		26	
λ_{exci}	$\phi_F^{[a]}$	λ_{exci}	$\phi_F^{[a]}$	λ_{exci}	$\phi_F^{[a]}$
271	0.15	303	0.07	291	0.03
281	0.26	310	0.07	304	0.09
300	0.58	317	0.07	313	0.06
-	-	-	-	323	0.05

^a Antraceno en etanol como referencia ($\phi_F = 0.30$).

4.5.5 Estudio de las propiedades ópticas en película de AEFBO's 17-26

Con el objetivo de aproximarnos a las propiedades ópticas en estado sólido de los compuestos **17-26**, se llevó a cabo su estudio en películas. Estas se formaron sobre una placa de cuarzo mediante el goteo y evaporación de soluciones de cada compuesto disuelto en cloroformo. Todos los compuestos mostraron picos máximos de absorción y emisión similares a los obtenidos en solución; sin embargo, se observó un ensanchamiento en las bandas lo que provocó una reducción en los valores de band gap en comparación con las mediciones en solución, observándose estos valores en un rango de 3.42-3.92 eV . Además, se observó un aumento en el desplazamiento de Stokes para el compuesto **26**, debido a la aparición de un tercer pico de emisión que se encuentra en 584 nm, originado por el tautómero ceto, que emite a mayores longitudes de onda (**Figura 37, Tabla 10**).

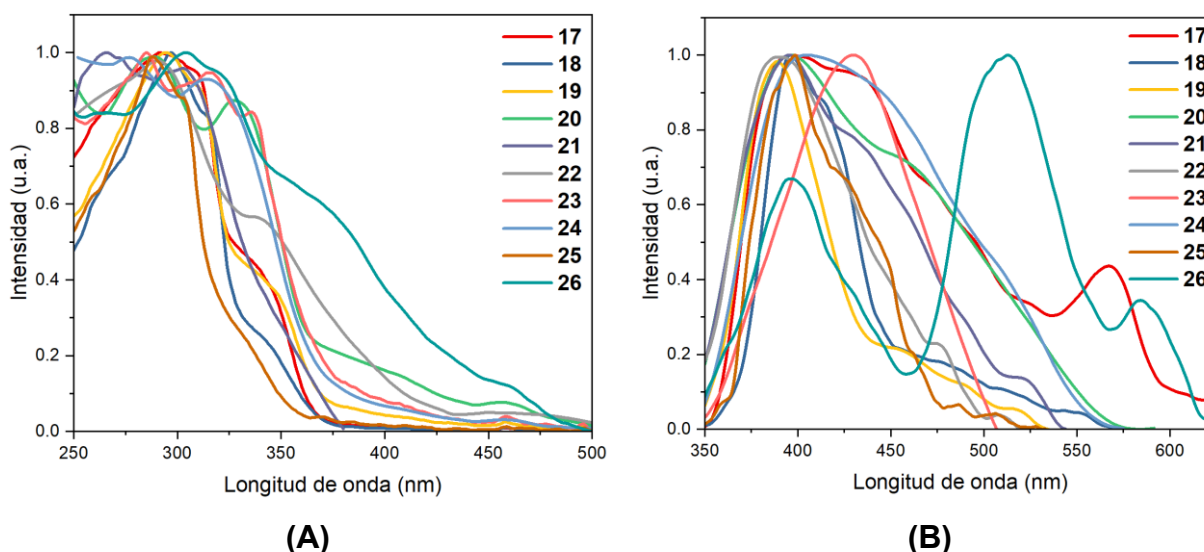


Figura 37. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia en película para los AEFBO's **17-26**.

Tabla 10. Propiedades ópticas en película para los AEFBO's **17-26**.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{[a]}$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{gopt}}(\text{eV})^{[b]}$
17	291	<u>396</u> , 567	16728	3.78
18	297	396	8417	3.78
19	294	389	8307	3.79

20	<u>289</u> , 328	396	5235	3.45
21	<u>266</u> , 302	395	7797	3.49
22	290	389	8776	3.68
23	<u>285</u> , 315, 336	430	6506	3.46
24	<u>277</u> , 314	405	7156	3.46
25	288	399	9659	3.92
26	304	397, <u>513</u> , 584	15771	3.42

^a La longitud de onda subrayada corresponde a $\lambda_{\max}$.

^b $E_{\text{gopt}} = hc/\lambda$, 1242/ λ_{onset} .

4.5.6 Estudio computacional de AEFBO's 17-26

Los estudios teóricos complementan y explican las observaciones experimentales, proporcionando resultados detallados sobre las propiedades electrónicas de las moléculas, lo que permite justificar su comportamiento en función de los datos experimentales obtenidos. Para una comprensión más profunda de los resultados ópticos, se realizaron cálculos DFT y TD-DFT utilizando el programa Gaussian16, empleando el nivel de cálculo CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) con solvatación en cloroformo, implementando el modelo continuo polarizable (PCM). Se eligió este funcional debido a que es un híbrido que combina el funcional B3LYP con el método de atenuación de Coulomb (CAM), lo que mejora la descripción de interacciones a largo alcance.

El proceso inició con la optimización de la geometría y el análisis de las frecuencias vibracionales, con el objetivo de determinar los confórmeros más estables y asegurarse de que no existieran frecuencias imaginarias. Para ello, se construyó un modelo inicial de las moléculas a estudiar utilizando el software AVOGADRO 1.2, generando las coordenadas XYZ, las cuales fueron empleadas para realizar la optimización computacional. Durante este proceso, se evaluaron dos confórmeros posibles: el N–O y el O–O, con el fin de identificar la conformación más estable (**Figura 38**).

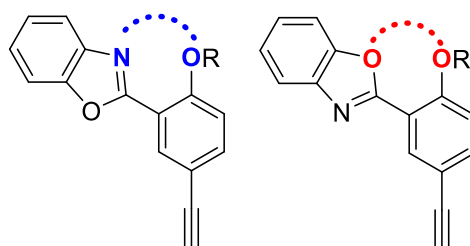


Figura 38. Conformeros posibles para los compuestos **17-26**.

Los conformeros de mínima energía de los compuestos **17-24** (-OMe), presentan una orientación O-O, la cual resulta ser más estable que la conformación N-O por 0.38 kcal/mol. Un comportamiento similar se observa en el compuesto **25** (-OMOM), donde la conformación O-O es también la más estable, con una diferencia de 1.37 Kcal/mol. En contraste, el compuesto **26** (-OH) exhibe una conformación O-N más estable que la O-O, con una diferencia de 3.9 Kcal/mol. Este comportamiento se atribuye a la estabilización proporcionada por un puente de hidrógeno formado entre el grupo hidroxilo y el nitrógeno del anillo de benzoxazol (**Figura 39**).

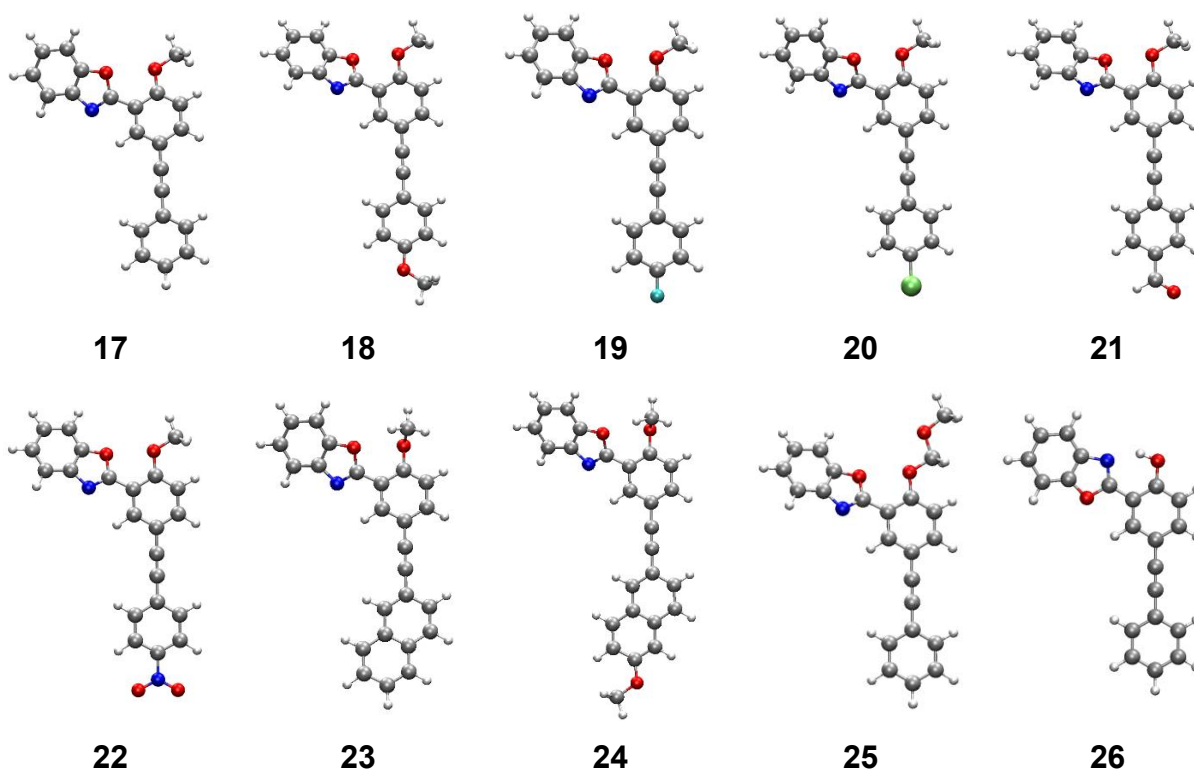


Figura 39. Estructuras optimizadas de los compuestos **17-26** con el nivel CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) con solvatación PCM en CHCl₃.

El análisis de los orbitales moleculares frontera revela que, para los compuestos **17-21** y **23-26**, los orbitales HOMO y HOMO-1 son orbitales π deslocalizados a lo largo de toda la molécula. Sin embargo, en el caso del compuesto **22**, la deslocalización se concentra únicamente en el grupo nitro. En todos los compuestos **17-26**, el orbital LUMO es un orbital π deslocalizado en el fragmento de difenilacetileno o fenilnaftilacetileno. Por otro lado, para los compuestos **17-21** y **25** y **26**, el orbital LUMO+1 se localiza en la región de fenilbenzoxazol. A partir de los cálculos de optimización, se determinó el valor de band gap para los compuestos **17-26**, obteniéndose valores que oscilan entre 3.15 y 3.52 eV, con un error absoluto medio (MAE) de 0.26 eV (**Figura 40**).

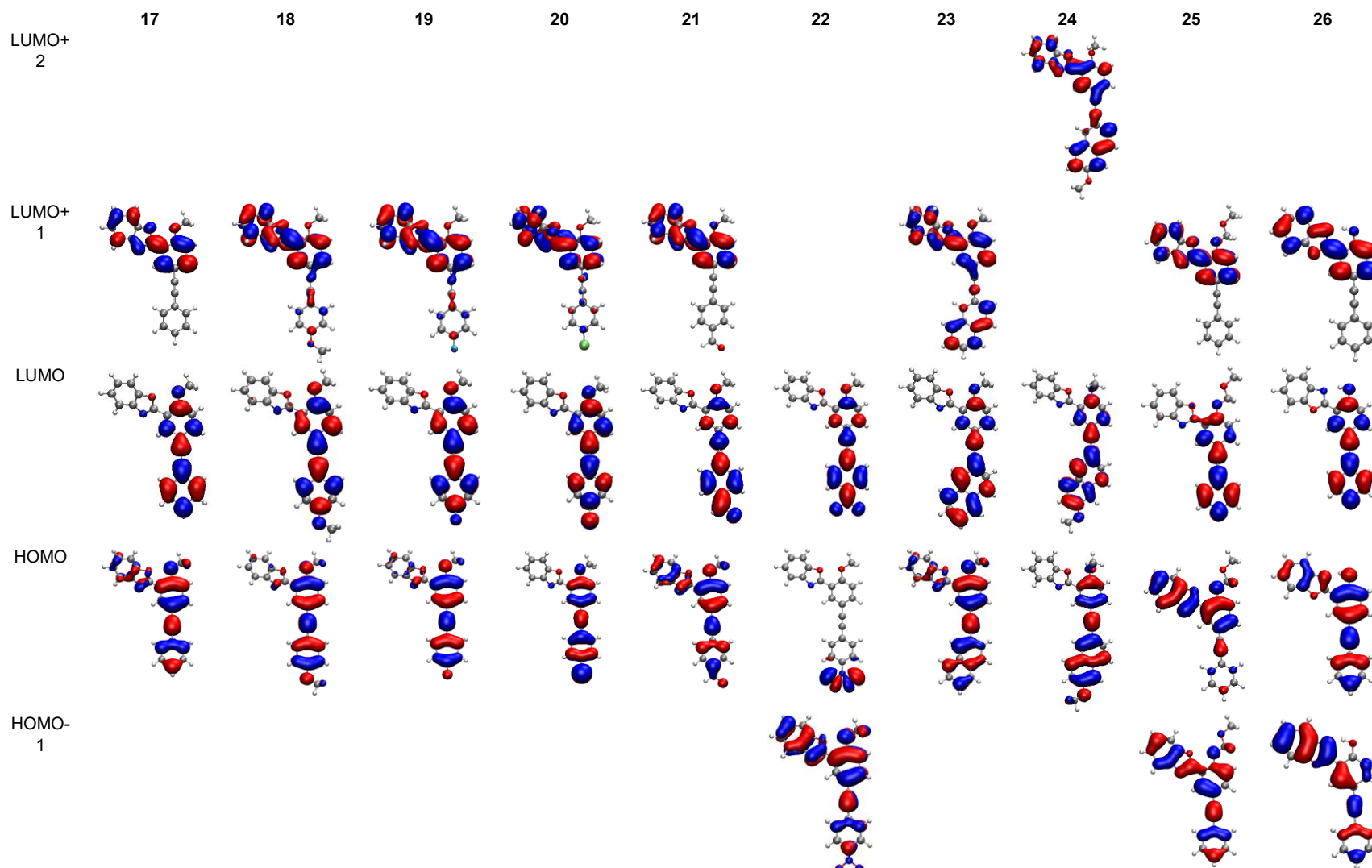


Figura 40. Orbitales moleculares frontera de 17-26.

Partiendo de las coordenadas obtenidas de las geometrías optimizadas de mínima energía, se llevó a cabo un estudio TD-DFT, para simular los espectros teóricos de UV-Vis. Estos espectros mostraron una buena correlación con los datos experimentales, presentando un error absoluto medio (MAE) de 15 nm. Los compuestos **17-20**, **25** y **26** presentan tres picos pronunciados de absorción, localizados aproximadamente en 295, 285 y 262 nm, los cuales corresponden a las transiciones $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$, y $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$, respectivamente. Estas transiciones están asociadas a las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ en el sistema conjugado. Además, el segundo pico representa al máximo de absorción para estos compuestos. La introducción de grupos altamente electroattractores y extensión en la conjugación π alteran significativamente el mecanismo de absorción. Por ejemplo, los compuestos **21** y **22**, que contienen grupos electroattractores, exhiben transiciones HOMO-LUMO en el rango de 321 a 344 nm, que corresponden a la $\lambda_{\text{máx}}$. En contraste, los compuestos **23** y **24**, con una mayor conjugación π , presentan su $\lambda_{\text{máx}}$ cerca de los 310 nm, atribuida a la transición $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$.

Para simular los espectros de emisión, se realizó un estudio TD-DFT con cálculos de optimización en el primer estado excitado (S_1), lo que permitió obtener la geometría optimizada y los espectros correspondientes. Los resultados mostraron una buena concordancia con los datos experimentales para los compuestos **20**, **21**, **23**, **24** y **25**, los cuales, según estos cálculos, presentan emisión conforme a la regla de Kasha. Esto indica que la fluorescencia se produce desde el estado excitado de menor energía (S_1). En contraste, los resultados teóricos para los compuestos **17**, **18**, **19**, **22** y **26** no coincidieron con los resultados experimentales. Por ello, se realizó un cálculo de optimización en el segundo estado excitado (S_2), revelando un comportamiento que viola la regla de Kasha, lo que sugiere que la fluorescencia ocurre desde estados excitados de mayor energía (emisión anti-Kasha), esto se ajusta a los resultados experimentales. Los espectros teóricos de emisión obtenidos muestran picos en el rango de 267 a 393 nm, que corresponden a las transiciones $\text{LUMO} \rightarrow \text{HOMO}$, $\text{LUMO}+1 \rightarrow \text{HOMO}$, $\text{LUMO}+2 \rightarrow \text{HOMO}$, $\text{LUMO} \rightarrow \text{HOMO}-1$, $\text{LUMO}+1 \rightarrow \text{HOMO}-1$. Estas se encuentran

asociadas a las transiciones $\pi^* \rightarrow \pi$ en el sistema conjugado. Los resultados teóricos se ajustaron satisfactoriamente a los datos experimentales, mostrando un error absoluto medio (MAE) de 21 nm (**Tabla 11**).

Tabla 11. Energías calculadas (en nm), fuerza del oscilador (f), transiciones asignadas para absorción y emisión, coeficiente de transición (Cij), estado excitado (Sn) y gaps (en eV, $\Delta H-L$), de los compuestos 17-26 con solvatación en cloroformo.

Dye	Absorption (nm)		f	Transition	Cij	Emission (nm)			Transition	Cij	S _n	Δ _{H-L} (eV)	
	Exp.	Ca lc.				Exp.	Calc.	Calc.				Exp.	
4	306	29	0.32	HOMO→LUMO	0.63	383	355	1.44	LUMO+1→HOMO	0.67	S ₂	3.50	3.86
	291	28	1.44	HOMO→LUMO+1	0.64		308	0.35	LUMO→HOMO	0.62			
		26	0.48	HOMO-1→LUMO	0.58								
5	297	30	0.31	HOMO→LUMO	0.62	397	358	1.54	LUMO+1→HOMO	0.65	S ₂	3.46	3.80
		29	1.58	HOMO→LUMO+1	0.66		315	0.36	LUMO→HOMO	0.60			
		26	0.49	HOMO-1→LUMO	0.58								
6	329	29	0.31	HOMO→LUMO	0.62	383	352	1.41	LUMO+1→HOMO	0.67	S ₂	3.52	3.89
	305	28	1.44	HOMO→LUMO+1	0.63		308	0.36	LUMO→HOMO	0.62			
	288	26	0.47	HOMO-1→LUMO	0.59								
7	324	29	0.51	HOMO→LUMO	0.64	373	365	1.63	LUMO→HOMO	0.68	S ₁	3.40	3.53
		29	1.39	HOMO→LUMO+1	0.64		307	0.36	LUMO+1→HOMO	0.62			
		26	0.47	HOMO-1→LUMO	0.54								
8	328	32	1.50	HOMO→LUMO	0.63	381	393	1.72	LUMO→HOMO	0.67	S ₁	3.15	3.40
	296	29	0.40	HOMO→LUMO+1	0.64		302	0.34	LUMO+1→HOMO	0.62			
		26	0.32	HOMO-1→LUMO+1	0.49								
9	332	34	1.26	HOMO→LUMO	0.61	377	393	1.42	LUMO→HOMO-1	0.60	S ₂	3.15	3.18
	297	29	0.38	HOMO→LUMO+1	0.63		287	0.45	LUMO+1→HOMO	0.42			
	262	26	0.35	HOMO-1→LUMO+1	0.45								
10	328	30	1.20	HOMO→LUMO	0.62	390	375	1.61	LUMO→HOMO	0.68	S ₁	3.30	3.52
	310	28	0.26	HOMO→LUMO+1	0.49		309	0.23	LUMO+1→HOMO	0.60			
	280	26	0.70	HOMO-2→LUMO	0.36								
		26	0.77	HOMO→LUMO+2	0.47								
11	314	31	1.05	HOMO→LUMO	0.56	395	381	1.54	LUMO→HOMO	0.67	S ₁	3.25	3.46
	281	29	0.27	HOMO→LUMO+2	0.54		310	0.18	LUMO+2→HOMO	0.57			

	271	28	0.21	HOMO→LUMO+1	0.43							
		26	0.98	HOMO-2→LUMO	0.40							
		26	0.53	HOMO-1→LUMO	0.39							
12	290	29	0.39	HOMO→LUMO	0.64	380	360	0.94	LUMO→HOMO	0.66	S ₁	3.44 3.81
		28	1.43	HOMO→LUMO+1	0.64		305	0.76	LUMO→HOMO-1	0.62		
		26	0.45	HOMO-1→LUMO	0.58		294	0.84	LUMO+1→HOMO	0.57		
13	343	30	0.44	HOMO→LUMO	0.62	382	353	1.53	LUMO+1→HOMO	0.60	S ₂	3.51 3.84
	304	28	1.27	HOMO→LUMO+1	0.65		330	0.27	LUMO→HOMO	0.56		
	291	26	0.54	HOMO-1→LUMO	0.61		267	0.69	LUMO+1→HOMO-1	0.54		

Los cambios más significativos en la geometría entre el estado basal y el estado excitado se manifiestan en el ángulo θ_{A-B} formado por el fragmento de difenilacetileno (A) y el benzoxazol (B). En los compuestos **17-21**, **23** y **24**, se observa un incremento de hasta 6° en dicho ángulo al pasar al estado excitado. Por otro lado, en los compuestos **22** y **25**, se registra una disminución en el ángulo de 1.1 y 28.5°, respectivamente. En contraste, el compuesto **26** no presenta cambios en el ángulo θ_{A-B} , lo cual se atribuye al efecto ESIPT presente en esta molécula. Este efecto promueve la planaridad debido a la existencia de un puente de hidrogeno intramolecular. Adicionalmente, se observan ligeras variaciones en las distancias de enlace entre el átomo de carbono de la parte lineal del difenilacetileno y el oxígeno de los grupos funcionales -OH, -OMe y -OMOM. Estas diferencias se reducen en un máximo de 0.024 Å en el estado excitado, un efecto que puede ser atribuido a la formación de una estructura con carácter quinoide, típica en este estado (**Figura 41**, **Tabla 12**).

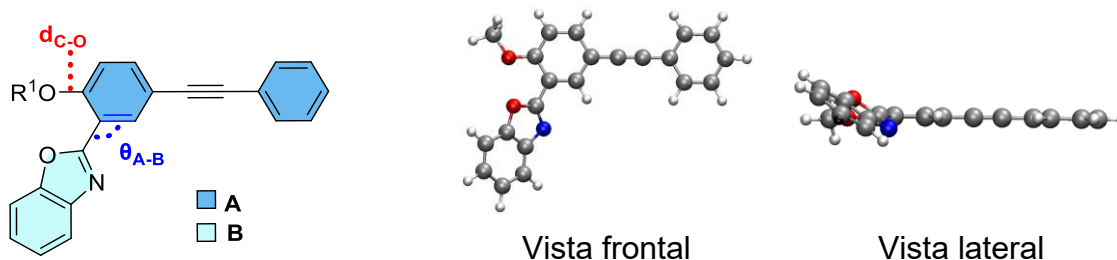


Figura 41. Ángulo diedro entre el difenilacetileno A con el anillo de benzoxazol B y distancias de enlace C-O para los compuestos **17-26**.

Tabla 12. Ángulo dihedral entre difeniletino **A** con anillo de benzoxazol **B**, distancias de enlace C-O (en Å) para el estado basal (S_0) y excitado (S_1 y S_2) de **17-26**.

Compuesto	Estado basal		Estado excitado			Diferencia (S_0 y S_n)	
	$\theta_{A-B}(^\circ)$	$d_{C-O}(\text{Å})$	S_n	$\theta_{A-B}(^\circ)$	$d_{C-O}(\text{Å})$	$\Delta\theta_{A-B}(^\circ)$	$\Delta d_{C-O}(\text{Å})$
17	29.9	1.349	S_2	33.3	1.343	3.4	-0.006
18	29.4	1.349	S_2	33.5	1.346	4.1	-0.003
19	29.2	1.348	S_2	33.7	1.344	4.5	-0.004
20	28.7	1.348	S_1	34.7	1.341	6	-0.007
21	28.8	1.347	S_1	30.0	1.333	1.2	-0.014
22	27.8	1.346	S_2	26.7	1.347	-1.1	0.001
23	27.6	1.367	S_1	32.3	1.343	4.7	-0.024
24	27.5	1.367	S_1	28.9	1.365	1.4	-0.002
25	28.5	1.352	S_1	0	1.333	-28.5	-0.019
26	0	1.343	S_2	0	1.332	0	-0.011

El potencial electrostático molecular (MEP) es un descriptor que permite relacionar la densidad electrónica de una molécula con la identificación de sitios susceptibles a reacciones electrofílicas y nucleofílicas. A través del cálculo de optimización de las moléculas en estudio, se generaron los diagramas MEP, los cuales destacan regiones de alta y baja densidad electrónica.

En los diagramas, las regiones negativas (en rojo) representan áreas con mayor densidad electrónica, siendo propensas a ataques electrofílicos. Por el contrario, las regiones positivas (en azul) presentan deficiencia electrónica, lo que las hace susceptibles a ataques nucleofílicos.

Los resultados obtenidos revelan varios sitios potenciales para ataques nucleofílicos, localizados en: los átomos de carbono de los grupos metoxilo (compuestos **17-24**), el grupo metoximetoxilo (compuesto **25**) y el hidrógeno del grupo hidroxilo (compuesto **26**). Estos sitios exhiben un potencial electrostático positivo cercano a 0.054 a.u. Por otro lado, se identificaron sitios potenciales para ataques electrofílicos en: los átomos de nitrógeno del anillo de benzoxazol (compuestos **17-25**), el oxígeno del grupo aldehído (compuesto **21**), los fragmentos de feniletinilo (compuestos **17-22** y **25**) y los

fragmentos de naftilo (compuestos **23** y **24**). Estos presentan un potencial electrostático negativo cercano a -0.054 u.a.

Además, en los compuestos que poseen grupos electroattractores y electrodonadores (compuestos **21** y **22**), se observa una mejor distribución de la densidad electrónica debido al efecto *push-pull*. Este fenómeno genera una distribución electrónica más homogénea en comparación con los demás compuestos, donde la densidad electrónica tiende a concentrarse en la región central de las moléculas (**Figura 42**).

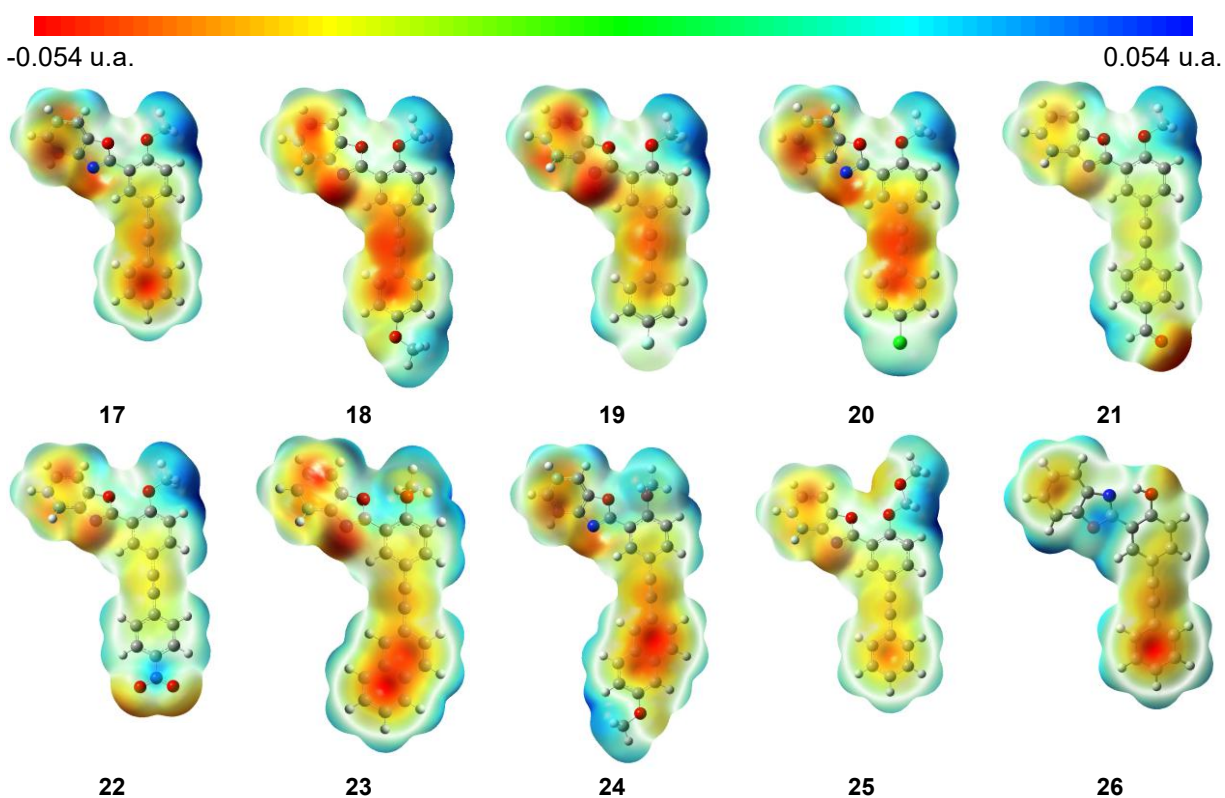


Figura 42. Superficies de potencial electrostático molecular (MEP) para los compuestos **17-26** calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-31G+(d,p) con solvatación en cloroformo.

4.6 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-alcoxifenil)etnil)benceno BBOEB's (30-31)

Con el propósito de extensión la conjugación y, además, obtener moléculas con alta simetría, se planteó la síntesis de rotores moleculares lineales con dos estatores de 2-arilbenzoxazol y un rotador de benceno, unidos mediante alquinos. De esta manera, obtendremos los 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-alcóxifenil)etnil)benceno (BBOEB's) con los cuales se busca modificar propiedades ópticas como la longitud de onda de absorción, emisión, rendimiento cuántico y el band gap.

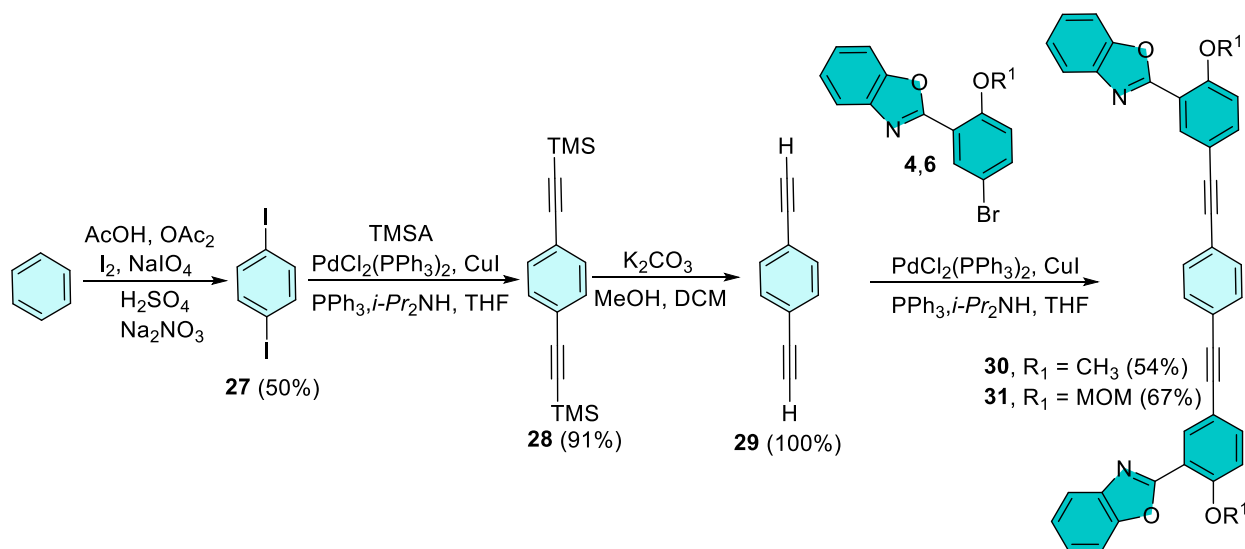
Por ello, se decidió incluir fragmentos ricos en electrones que favorezcan la extensión de la conjugación y mantengan un flujo electrónico adecuado a lo largo de la molécula.

4.6.1 Síntesis de BOEB's (30-31)

Con el objetivo de extender la conjugación en los 2-arilbenzoxazoles, se propuso llevar a cabo reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira, empleando el 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (**4**) y 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol **6** con 1,4-dietnilbenceno (**27**). Para la obtención de este último, se partió de benceno, el cual reacciona mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática utilizando I_2 y NaO_4 como agente oxidante para la generación del electrófilo I^+ . Así, se obtuvo 1,4-diyodobenceno (**27**) con un rendimiento del 50%. Posteriormente, se sintetizó 1,4-bis(trimetilsililetinil)benceno (**28**) mediante una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre 1,4-diyodobenceno (**27**) y trimetilsililacetileno en relación estequiométrica 1:2, respectivamente, en presencia de $PdCl_2(PPh_3)_2$ como catalizador, CuI como cocatalizador, PPh_3 como ligante para prevenir la oxidación del catalizador, $i-Pr_2NH$ como base. Esta reacción se llevó a cabo bajo irradiación de microondas (80 W, 100 °C) durante 1 h, obteniendo el 1,4-bis(trimetilsililetinil)benceno (**28**) en un rendimiento del 91%.

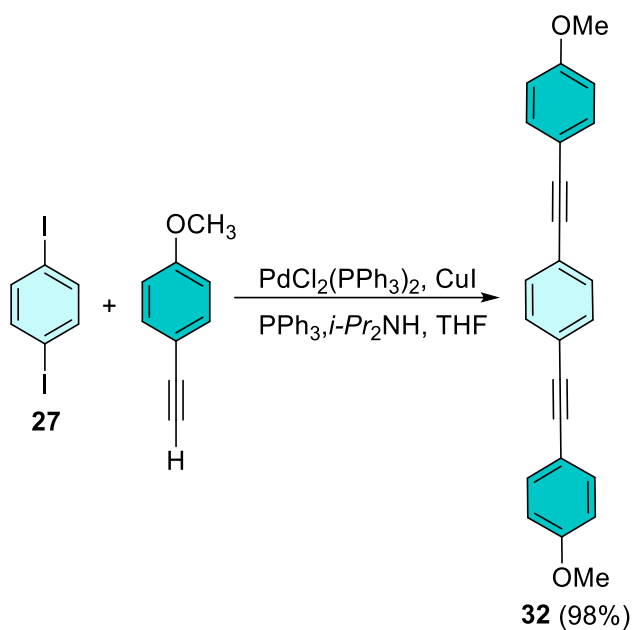
La desprotección de **28** se efectuó mediante tratamiento con K_2CO_3 en una mezcla de MeOH y DCM, bajo agitación durante 4 horas a temperatura ambiente, monitoreando la reacción por cromatografía en placa fina hasta la conversión completa. Esto permitió obtener el 1,4-dietnilbenceno (**29**) con un rendimiento del 100%. Finalmente, se llevó a cabo una segunda reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, bajo las mismas

condiciones mencionadas, empleando 1,4-dietinilbenceno (**29**) en presencia de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (**4**) y 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol (**6**). La purificación se realizó por cromatografía en columna empleando una fase móvil compuesta por hexano y acetato de etilo en proporción 1:1, obteniendo los compuestos (**30**) y (**31**) en rendimientos de 54 y 67% respectivamente (**Esquema 25**).



Esquema 25. Síntesis de BOEB's **30-31**.

Con el objetivo de comparar el efecto del anillo de benzoxazol sobre las propiedades ópticas del fragmento lineal, se propuso llevar a cabo la síntesis de 1,4-bis((4'-metoxifenil)etinil)benceno (**32**). Para ello, se realizó una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre 1,4-diiodobenceno (**27**) y 4-etinilanol, empleando las condiciones previamente descritas. La purificación del compuesto se llevó a cabo mediante cristalización, obteniendo el producto **32** con un rendimiento del 98% (**Esquema 26**).

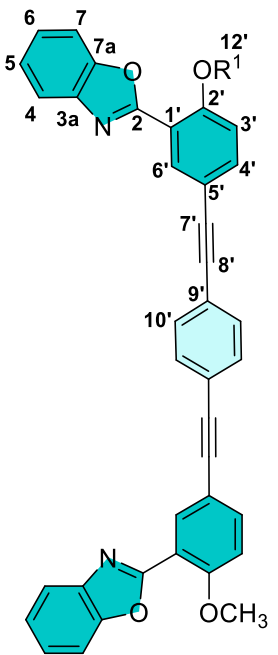


Esquema 26. Síntesis de 1,4-bis((4'-metoxifenil)etnil)benceno **32**.

4.6.2 Caracterización espectroscópica de BOEB's 30-31

La formación de los compuestos deseados se confirmó mediante su caracterización espectroscópica, empleando técnicas de RMN de una y dos dimensiones. En la **Tabla 13** se presentan los desplazamientos químicos de ¹H y ¹³C, asignados para los BOEB's 30-31.

Tabla 13 Desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C para los compuestos **30** y **31**.



δ (ppm)	30		31	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
2	-	160.77	-	160.94
3a	-	142.22	-	142.09
4	7.37 (m)	124.59	7.38 (m)	125.36
5	7.61 (m)	110.68	7.62 (m)	110.74
6	7.84 (m)	120.53	7.84 (m)	120.45
7	7.37 (m)	125.38	7.38 (m)	124.61
7a	-	150.51	-	150.76
1'	-	116.71	-	117.20
2'	-	158.55	-	156.09
3'	7.09 (d)	112.45	7.31 (d)	116.58
4'	7.67 (dd)	135.90	7.62 (d)	135.64
5'	-	115.88	-	117.91
6'	8.36 (d)	134.81	8.35 (d)	134.83
7'	-	90.30	-	90.24
8'	-	88.94	-	89.12
9'	-	123.19	-	122.98
10'	7.52 (s)	131.64	7.52 (s)	131.53
12'	4.07 (s)	56.61	5.40 (s)	95.24
14'	-	-	3.56 (s)	56.73

En la **Figura 43** y **Figura 44** se presentan los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C correspondientes al compuesto **30**, en los cuales se observan las señales características de este compuesto. Las asignaciones se realizaron con el apoyo de experimentos bidimensionales COSY, HSQC y HMBC, algo importante por mencionar, es que, debido a la simetría de la molécula, solo se observa la mitad de las señales tanto en los espectros de ^1H como en ^{13}C .

La señal doble de 8.36 ppm, que integra para un hidrógeno, se asignó a H-6', ya que en el espectro HMBC se observaron correlaciones con C-4' y C-7'. La señal múltiple en el intervalo de 7.85–7.83 ppm, que integra para dos hidrógenos, se asignó a H-6, debido a las correlaciones en HMBC con C-3a y C-5. La señal doble de dobles a 7.67 ppm, que integra para dos hidrógenos, se asignó a H-4,' en función de los acoplamientos observados y las correlaciones en HMBC con C-2', C-6' y C-7'. La señal múltiple en el

intervalo de 7.63–7.60 ppm, que integra para dos hidrógenos, se asignó a H-5, respaldado por las correlaciones en HMBC con C-6. La señal simple a 7.52 ppm, que integra para cuatro hidrógenos, se asignó a H-10', debido a las correlaciones observadas en HMBC con C-8' y C-9'. Finalmente, la señal simple en 4.07 ppm, que integra para seis hidrógenos, se asignó a los protones de los grupos metoxilo (H-12'), esta señal se encuentra en la región característica de estos grupos y en el espectro HMBC se observó correlación con C-2'.

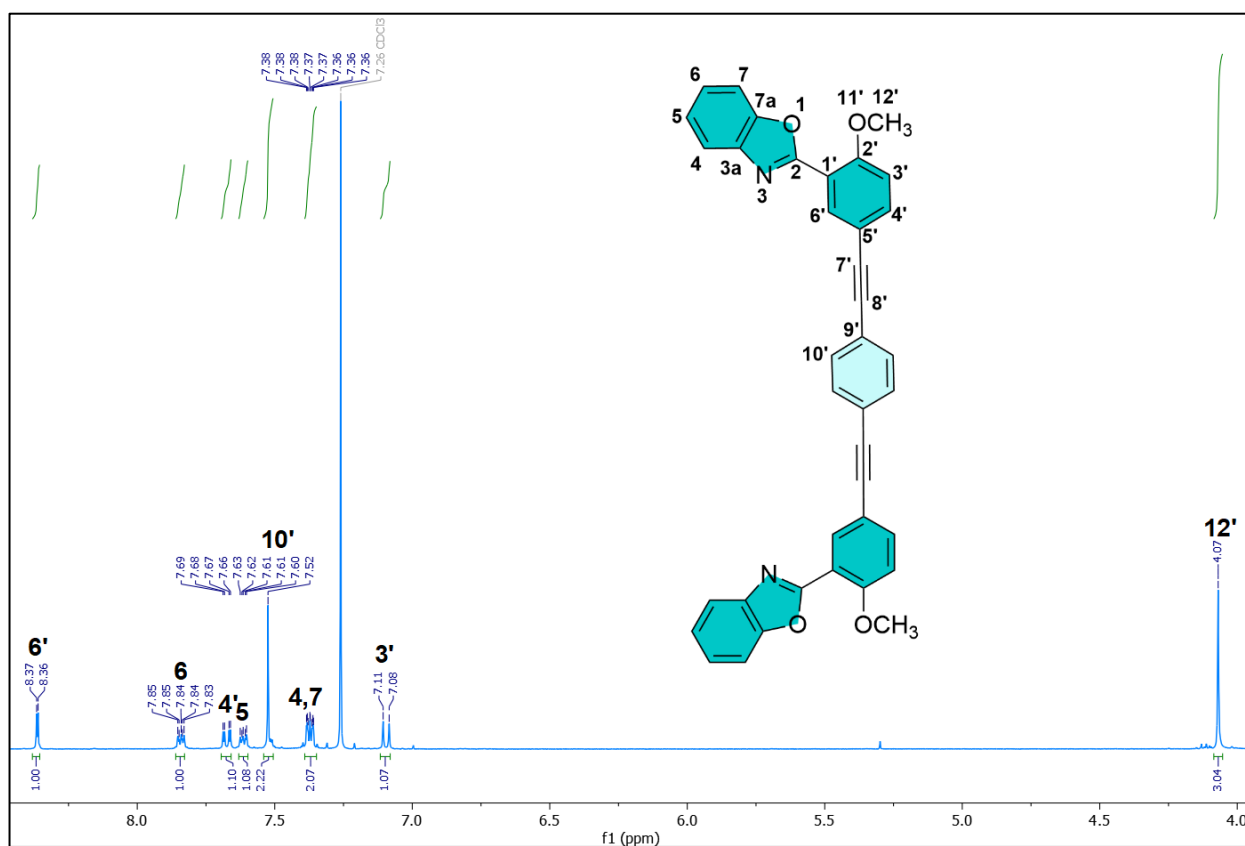


Figura 43 Espectro de ^1H en CDCl_3 de **30** (400 MHz).

Las señales en 160.77 y 158.55 ppm fueron asignadas a C-2 y C-2', respectivamente, ya que en el experimento HMBC presentaron correlaciones con 4' y 6'. La señal en 131.64 ppm se asignó a C-10', debido a su alta intensidad y porque

corresponde a los cuatro átomos de carbono equivalentes del fragmento de fenileno. Las señales del alquino se observaron en 90.30 y 88.94 ppm, asignándose a C-7' y C-8' respectivamente. Estas asignaciones se fundamentaron en las correlaciones detectadas en el experimento HMBC con H-4' y H-10'. Por último, la señal a 56.61 ppm se asignó al grupo metoxilo en la posición C-2', ya que se observó la correlación correspondiente en el experimento HSQC.

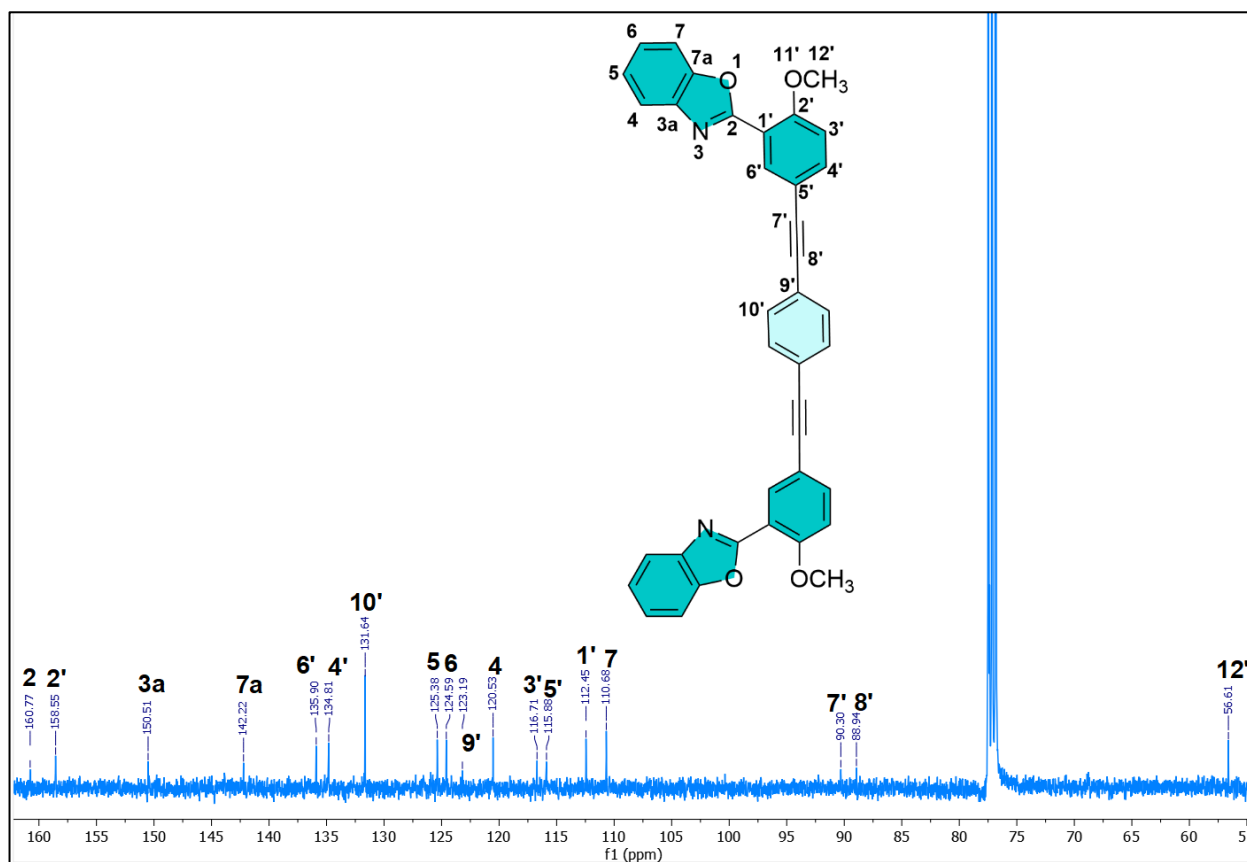


Figura 44 Espectro de ^{13}C en CDCl_3 de **30** (100 MHz).

4.6.3 Estudio de las propiedades ópticas en solución de BOEB's 30-31

Con el objetivo de evaluar las propiedades ópticas de los compuestos sintetizados **26-28**, se llevó a cabo un estudio para determinar sus espectros de UV-Vis y fluorescencia. Estos análisis se realizaron en una serie de disolventes con diferentes

polaridades, incluyendo hexano, cloroformo y acetonitrilo (**Figura 45-Figura 47**). Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 14**.

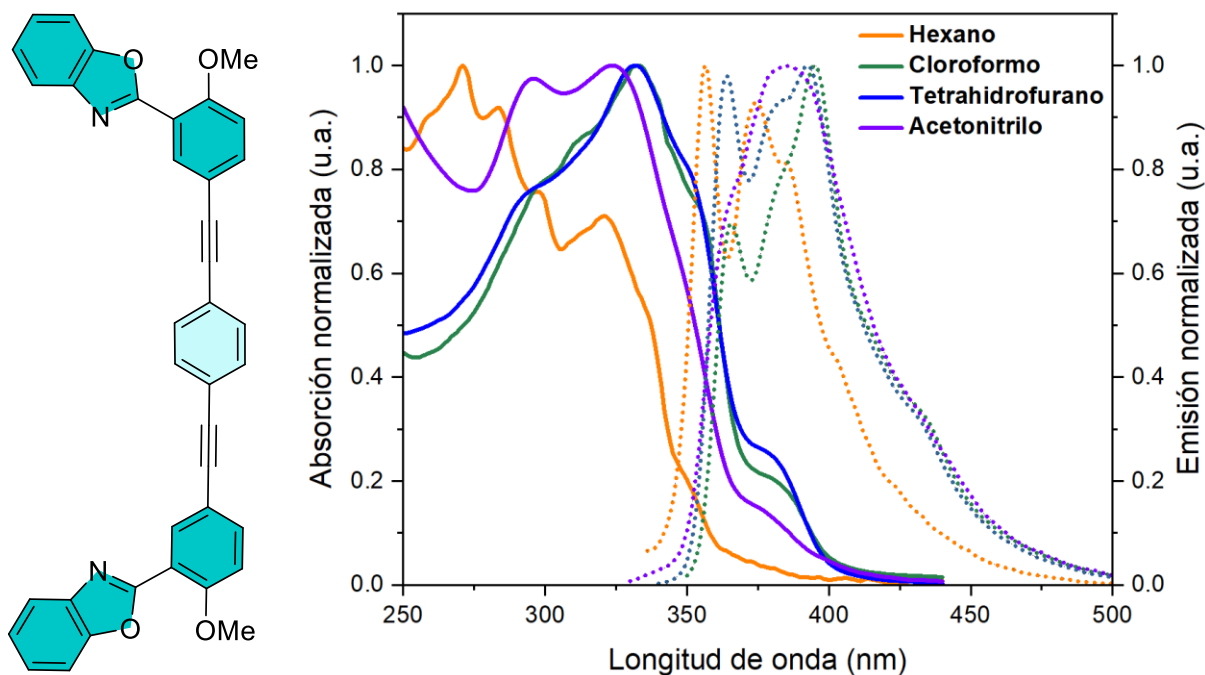


Figura 45 Espectros de UV-Vis (línea continua) y fluorescencia (línea punteada) en solución para el compuesto **30**.

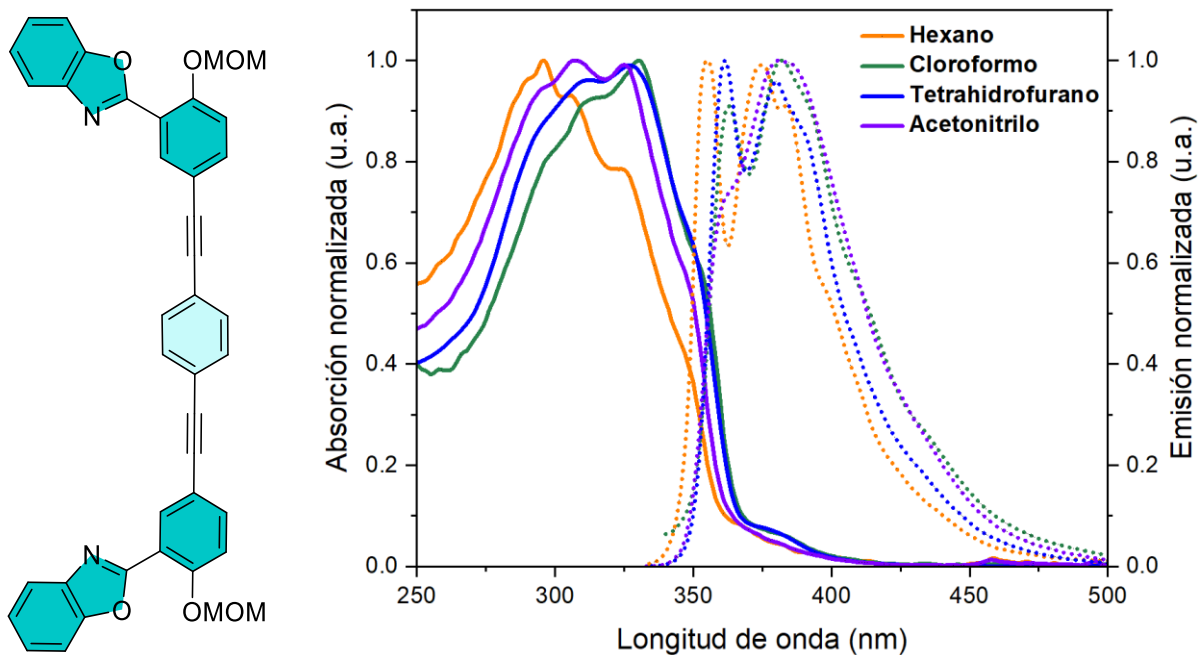


Figura 46 Espectros de UV-Vis (A) y emisión (B) en solución para el compuesto **31**.

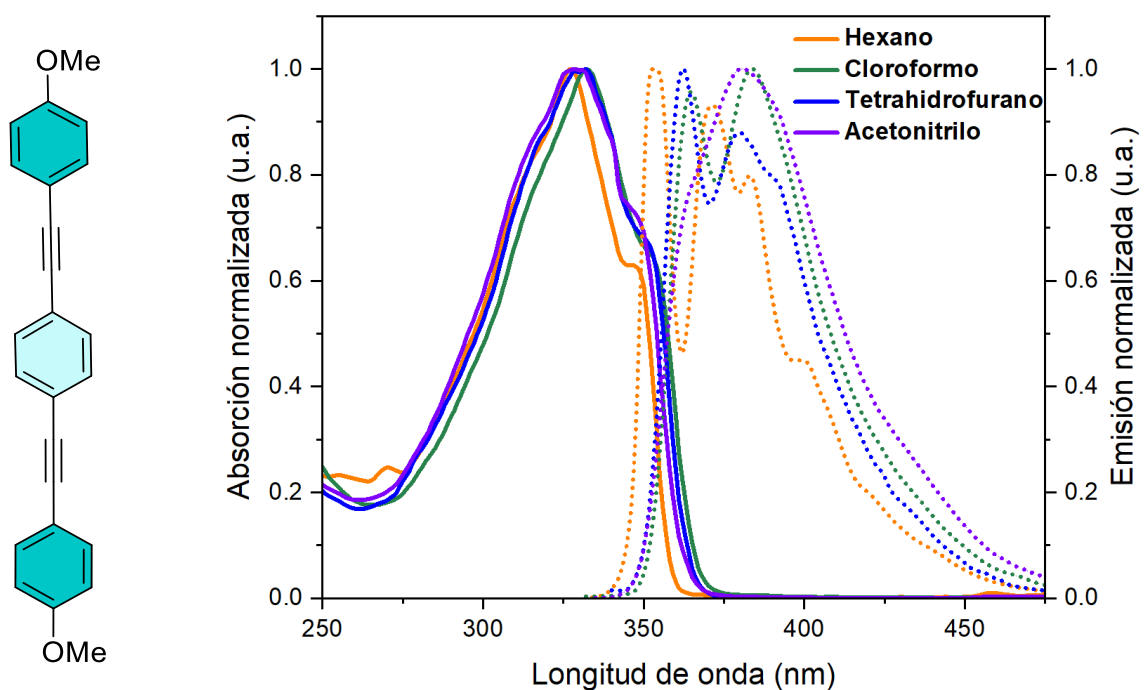


Figura 47 Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia (B) en solución para el compuesto **32**.

Tabla 14 Propiedades ópticas en solución para los BOEB's **30-32**.

	Disolvente	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (nm)	$\lambda_{\text{emi}}^{[a]}$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon (\text{M}^*\text{cm}^{-1})$	$\phi_{\text{F}}^{[b]}$	$E_{\text{gopt}}^{[c]}$ (eV)
30	Hexano	<u>271</u> , 321	<u>356</u> , 374, 386	5246	43834	0.62	3.43
	Cloroformo	312, <u>333</u>	365, <u>395</u>	6735	46579	0.52	3.23
	THF	294, <u>331</u>	364, 383, <u>393</u>	4476	45612	0.59	3.22
	Acetonitrilo	295, <u>324</u>	<u>384</u>	4823	46737	0.51	3.30
31	Hexano	<u>296</u> , 325	355, <u>375</u>	4103	56730	0.56	3.40
	Cloroformo	310, <u>320</u>	363, <u>382</u>	5072	59804	0.66	3.35
	THF	311, <u>328</u>	<u>361</u> , 380	4172	58147	0.59	3.36
	Acetonitrilo	307, <u>325</u>	361, <u>382</u>	4591	58965	0.50	3.39
32	Hexano	<u>327</u>	<u>353</u> , 371, 383	4472	56892	0.43	3.41
	Cloroformo	<u>332</u>	364, <u>384</u>	4079	57770	0.40	3.31
	THF	<u>331</u>	<u>362</u> , 380	3896	55636	0.38	3.36
	Acetonitrilo	<u>329</u>	<u>380</u>	4080	56798	0.37	3.38

^a La longitud de onda subrayada corresponde a λ_{max} .

^b Se uso antraceno en etanol como referencia ($\phi_{\text{F}} = 0.30$).

^c $E_{\text{gopt}} = hc/\lambda$, 1242/ λ_{onset} .

Los espectros de absorción de los compuestos mostraron un comportamiento de solvatocromismo, con variaciones en función de la polaridad del disolvente. En disolventes menos polares, se observó solvatocromismo negativo (desplazamiento a menores λ , mayor ΔE), mientras que en disolventes más polares se detectó solvatocromismo positivo (desplazamiento a mayores λ , menor ΔE).

Todos los compuestos presentaron máximos de absorción en el rango de 271 a 333 nm, atribuidos a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$. Los coeficientes de absorptividad (ϵ) fueron elevados, situándose entre 4.3×10^4 a $5.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, con el valor más alto registrado para el compuesto **31** (-MOM). En general, todos los compuestos exhibieron picos de absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético, confirmando su alta capacidad para absorber luz en este rango.

Los espectros de fluorescencia se adquirieron mediante excitación a 10 nm por debajo de las longitudes de onda de absorción máxima. Estos espectros abarcan un rango de 340 a 475 nm, con picos máximos entre 353-395 nm, lo que confirma que todos los compuestos emiten en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ_F) se encontraron en el rango de 0.37-0.66, siendo el compuesto **31** el que presentó el mejor rendimiento. Este comportamiento se atribuye a la presencia del grupo metoximetoxilo, un sustituyente electrodonador que aumenta la densidad electrónica en la parte lineal de los rotores, además de mejorar su solubilidad.

Al comparar los resultados el compuesto **32**, que represente la parte lineal de los rotores **30** y **31**, se observó una mejora en los rendimientos cuánticos al incorporar el anillo de benzoxazol en posición orto al grupo metoxilo. Esta modificación también resultó en una ligera disminución en los valores de band gap óptico, atribuible a la extensión de la conjugación. Sin embargo, esta variación no ocasionó desplazamientos significativos en los espectros de absorción ni en los de emisión.

Los BOEB's presentaron desplazamientos de Stokes (Δ_{ss}) en el rango de 3896 a 6735 cm^{-1} , lo que refleja la pérdida de energía durante el proceso de fluorescencia. Este fenómeno se atribuye a varios procesos, como relajación no-radiativa, disipación de energía a través de colisiones, conversión interna y cruce entre sistemas.

Además, se determinaron los valores de band gap óptico ($E_{g_{opt}}$), que se encontraron en el rango de 3.22-3.43 eV. Estos valores sugieren que los compuestos sintetizados poseen propiedades adecuadas para ser empleados como semiconductores orgánicos.

4.6.4 Estudio de las propiedades ópticas en película de BOEB's 30-32

Con el objetivo de analizar las propiedades ópticas en estado sólido de los compuestos **30-32**, se llevaron a cabo estudios en películas formadas sobre placas de cuarzo mediante goteo y evaporación de soluciones de cada compuesto disuelto en cloroformo.

En los espectros de absorción, los compuestos **30** y **32** mostraron un desplazamiento hipsocrómico en las longitudes máximas de absorción, mientras que el

compuesto **31** presento un pico de absorción similar al observado en solución. Por otro lado, en los espectros de emisión, los compuestos **31** y **32** exhibieron un desplazamiento batocrómico en las longitudes máximas de emisión, mientras que el compuesto **30** mostro un desplazamiento muy similar al obtenido en solución.

Los valores de band gap oscilaron entre 2.73 y 3.90 eV, siendo el compuesto **31** el que presento el mejor valor, lo cual se atribuye a su mayor rango de absorción (250-500 nm). Asimismo, se observó un aumento en los valores de desplazamiento de Stokes en comparación con los obtenidos en solución, lo que sugiere una mayor pérdida de energía mediante procesos no radiativos en el estado sólido (**Figura 48, Tabla 15**).

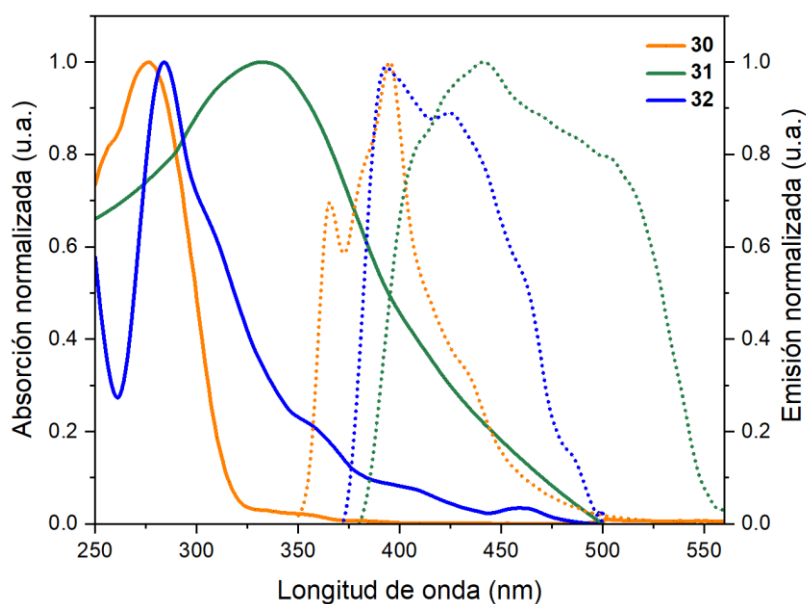


Figura 48. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia en película para BOEB's **30-32**.

Tabla 15 Propiedades ópticas en película para los BOEB's **30-32**.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{[a]}$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{gopt}}(\text{eV})^{[b]}$
30	284	<u>393</u> , 425	11682	3.90
31	276	365, <u>395</u>	10915	3.45
32	333	<u>441</u> , 504	10189	2.73

^a La longitud de onda subrayada corresponde a λ_{max} .

^b $E_{\text{gopt}} = hc/\lambda, 1242/\lambda_{\text{onset}}$.

4.6.5 Estudio computacional de BOEB's 30-32

Para una mejor comprensión de los resultados ópticos, se realizaron cálculos de Teoría del funcional de la densidad (DFT) y DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) utilizando el programa Gaussian 16. Los cálculos se llevaron a cabo el nivel CAM-B3LYP/6-31+G(d,p), con solvatación en cloroformo empleando el modelo continuo polarizable (PCM). Este funcional híbrido fue elegido por combinar el funcional B3LYP con el método de atenuación de Coulomb (CAM), lo que permite mejorar la descripción de interacciones a largo alcance.

El estudio comenzó con el cálculo de optimización de la geometría y frecuencias, con el objetivo de identificar los conformeros más estables y confirmar la ausencia de frecuencias imaginarias, lo cual asegura que las estructuras corresponden a mínimos. Para ello, se construyeron modelos moleculares iniciales utilizando el programa AVOGADRO 1.2, obteniendo las coordenadas XYZ necesarias para realizar los cálculos de optimización.

En el análisis se consideraron dos conformeros posibles: N–O y O–O, evaluando su estabilidad y propiedades electrónicas a partir de los resultados obtenidos (**Figura 49**).

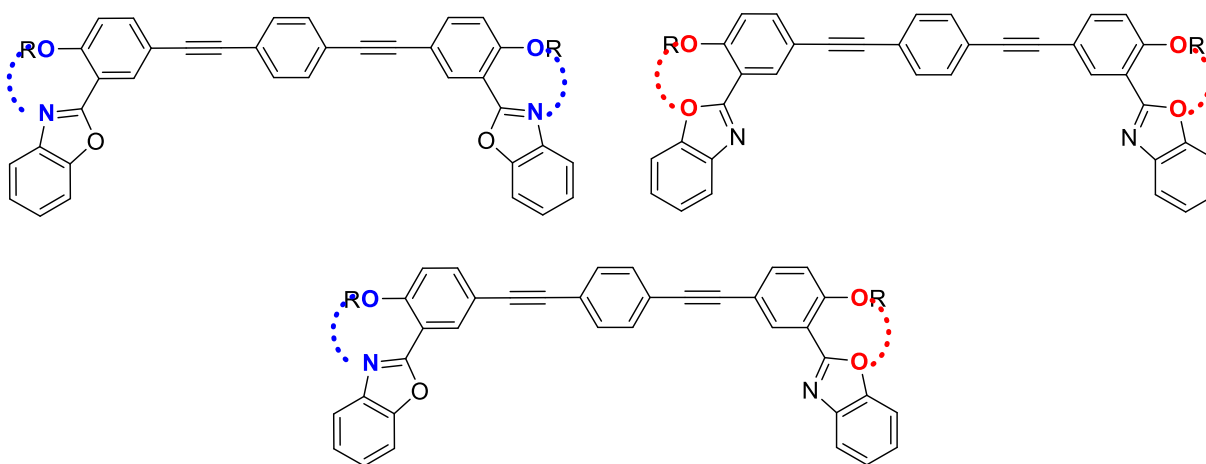


Figura 49. Confórmeros posibles para los compuestos **30** y **31**.

Los conformeros de mínima energía identificados para los compuestos **30** y **31** presentan una orientación O-O, la cual resulto ser más estable que la conformación N-O por 0.74 y 1.50 kcal/mol, respectivamente (**Figura 50**).

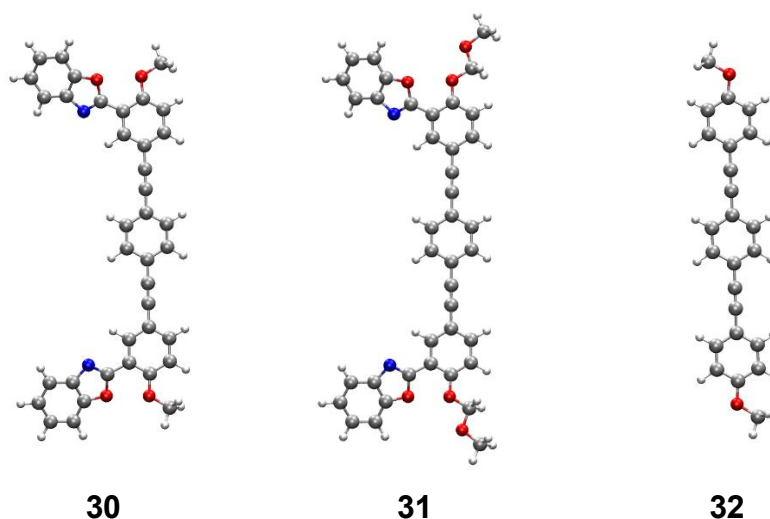


Figura 50. Estructuras optimizadas de los compuestos **30-32** con el nivel CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) con solvatación PCM en cloroformo.

Partiendo de las coordenadas obtenidas para las geometrías optimizadas de menor energía, se realizó un estudio TD-DFT para la simulación teórica de los espectros UV-Vis. Los resultados mostraron una buena aproximación a los datos experimentales, con un error absoluto medio (MAE) de 2 nm. Los compuestos **30** y **31** presentaron picos pronunciados de absorción en aproximadamente 295 y 332 nm, correspondientes a las transiciones electrónicas HOMO-2→LUMO+1, HOMO→LUMO+1 y HOMO→LUMO, respectivamente. Esto se asocia con las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema conjugado, siendo el tercer pico el máximo de absorción para estos compuestos.

Adicionalmente, se realizó la simulación de los espectros de emisión mediante un estudio TD-DFT enfocado en la optimización de la geometría en el primer estado excitado (S_1). Este análisis permitió obtener tanto la geometría optimizada en S_1 como los espectros teóricos de emisión, los cuales mostraron una buena congruencia con los

datos experimentales. De acuerdo con los resultados, los compuestos emiten siguiendo la regla de Kasha, lo que indica que la emisión ocurre desde el estado excitado de menor energía.

Los espectros teóricos de emisión presentan picos en el rango de 406 a 410 nm, asociados a la transición LUMO→HOMO. Los resultados teóricos se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales, con un error absoluto medio (MAE) de 21 nm (**Tabla 16**).

Tabla 16. Energías calculadas (en nm), fuerza del oscilador (f), transiciones asignadas para absorción y emisión, estado excitado (S_n) y gaps (en eV, Δ_{H-L}), de los compuestos **30-32** con solvatación en cloroformo.

	Absorción (nm)		f	Transición	Cij	Emisión (nm)		f	Transición	Cij	S_n	Δ_{H-L} (eV)
	Exp	Calc				Exp	Calc					
30	332	334		HOMO→LUMO	0.67	384 364	410	2.58	LUMO→HOMO	0.67	S_1	3.02
31	333	332 296 262		HOMO→LUMO HOMO→LUMO+1 HOMO-2→LUMO+1	0.65 0.50 0.43	395 366	407	2.71	LUMO→HOMO	0.68	S_1	3.04
32	330	332 293 263		HOMO→LUMO HOMO→LUMO+1 HOMO-2→LUMO+1	0.65 0.50 0.43	382 363	406	2.74	LUMO→HOMO	0.68	S_1	3.05

El análisis de los orbitales moleculares frontera de los compuestos **30-32** reveló que tanto el HOMO como el LUMO están localizados en el fragmento de 1,4-bis(feniletinil)benceno. Esta distribución electrónica sugiere una configuración similar a la de un sistema quinoide.

Con base en los resultados de optimización geométrica, se calcularon los valores de *band gap* para estos compuestos, obteniendo valores en el rango de 3.02 a 3.05 eV. Los resultados muestran una buena correlación con los datos experimentales, con un error absoluto medio (MAE) de 0.26 eV (**Figura 51**).

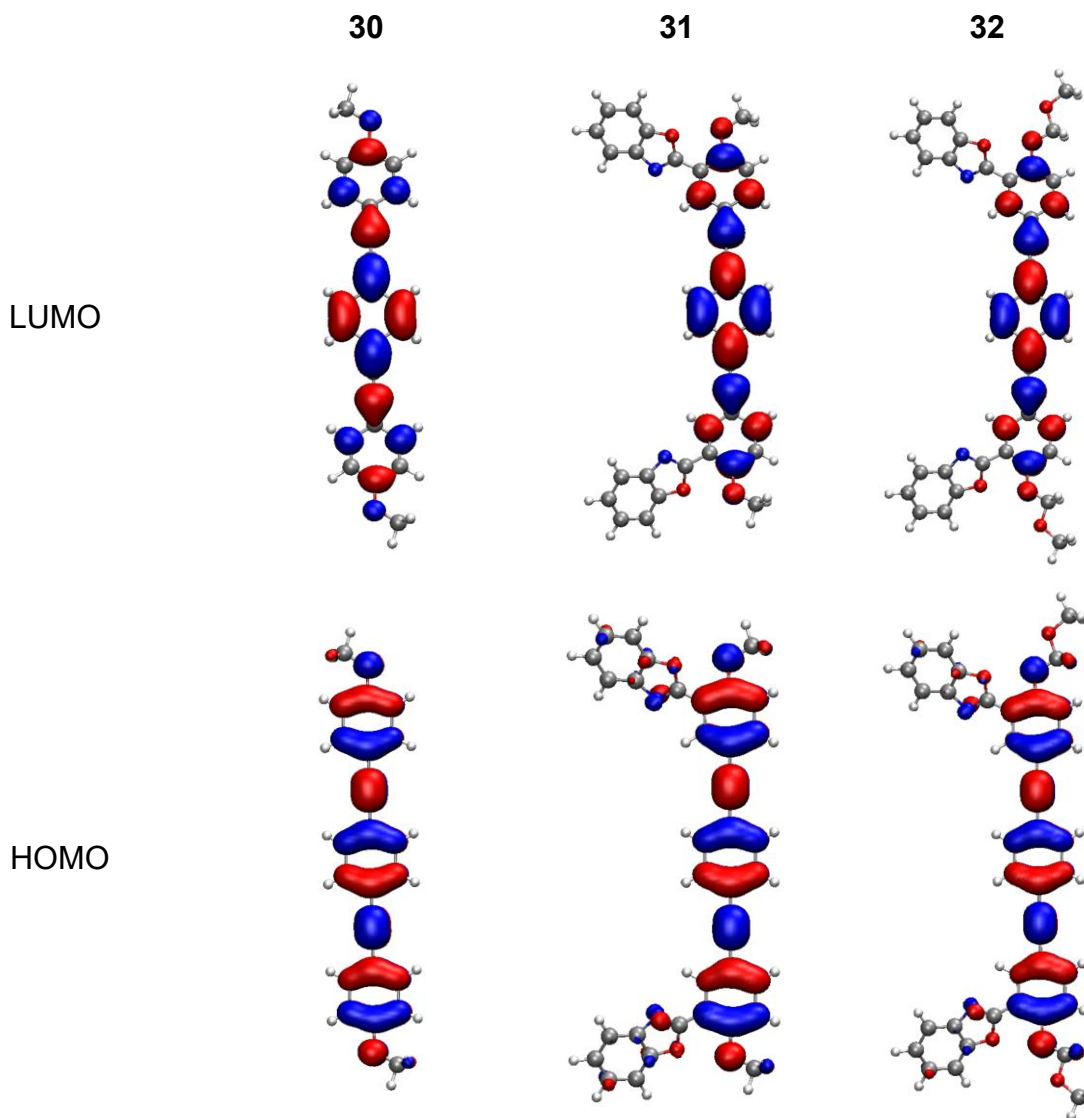


Figura 51. Orbitales moleculares frontera de **30-32**.

Los cambios más significativos en la geometría entre el estado basal y excitado se observan en el ángulo θ_{A-B} formado por los anillos de fenileno (A) y (B). En el caso del compuesto **30**, se detectó un aumento de 0.6° en este ángulo. Sin embargo, en los compuestos **31** y **32** no se observó ningún cambio; en el compuesto **31**, esto se atribuye a la presencia del grupo -MOM, mientras que en el compuesto **32**, se debe a la ausencia del anillo de benzoxazol.

De manera similar, el ángulo θ_{B-C} , formado por el fragmento de fenileno (B) y benzoxazol (C), mostró un aumento de 2.7 en los compuestos **30** y **31**. Además, se observó un ligero cambio en las distancias de enlace entre el átomo de carbono de la parte lineal de difenilacetileno y oxígeno de los grupos -OMe y -OMOM, con una reducción máxima de 0.01 Å. Esta reducción se atribuye a la formación de una estructura similar a la de una quinoide en el estado excitado (**Figura 52, Tabla 17**).

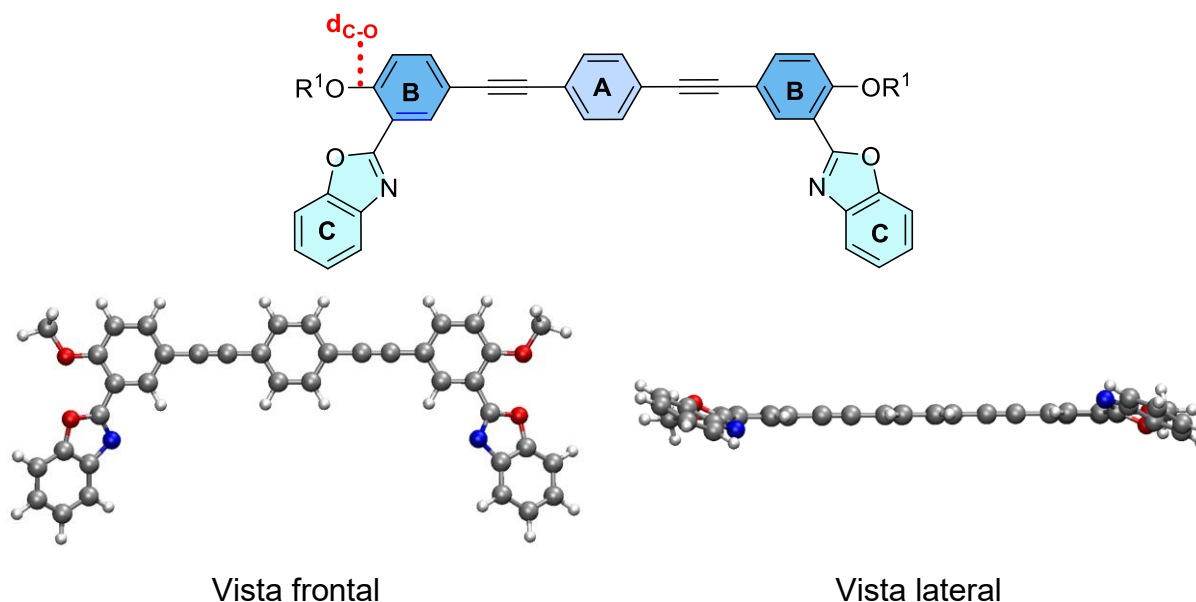


Figura 52 Ángulo diedro entre el fenileno A con el anillo de benceno B y con el anillo de benzoxazol C y distancias de enlace C-O para los compuestos **30-32**.

Tabla 17. Ángulo dihedral entre los anillos de fenileno A y B (θ_{A-B}), fenileno B y benzoxazol C (θ_{B-C}) y distancias de enlace C-O (en Å) para el estado basal (S_0) y excitado (S_1) de **30-32**.

	Estado basal			S_n	Estado excitado			Diferencia (S_0 y S_n)		
	$\theta_{A-B}(^\circ)$	$\theta_{B-C}(^\circ)$	$d_{C-O}(\text{Å})$		$\theta_{A-B}(^\circ)$	$\theta_{B-C}(^\circ)$	$d_{C-O}(\text{Å})$	$\Delta\theta_{A-B}(^\circ)$	$\Delta\theta_{B-C}(^\circ)$	$\Delta d_{C-O}(\text{Å})$
30	1.5	27.3	1.35	S_1	0.9	30.0	1.34	0.6	2.7	0.01
31	0.8	26.4	1.35	S_1	0.8	29.1	1.34	0	2.7	0.01
32	0	-	1.36	S_1	0	-	1.35	0	-	0.01

A partir de los cálculos de optimización de las moléculas en estudio, se obtuvo el diagrama de potencial electrostático molecular (MEP), el cual permite identificar las regiones con mayor densidad electrónica (regiones negativas), representadas en color rojo, que son susceptibles a ataques electrofílicos. Por otro lado, las regiones positivas, representadas en azul, indican una deficiencia electrónica y sugieren posibles sitios para ataques nucleofílicos.

El análisis del MEP reveló varios sitios potenciales para ataques nucleofílicos (en azul), localizados en los átomos de carbono de los grupos metoxilo (compuestos **30** y **32**) y metoximetoxilo (compuesto **31**), con un potencial electrostático positivo cercano a 0.054 a.u. Por el contrario, las regiones negativas, representadas en rojo, se localizan en los átomos de nitrógeno del anillo de benzoxazol (compuestos **30** y **31**) y en los fragmentos lineales de bis(feniletinil)benceno (compuestos **30** y **31**), mostrando un potencial electrostático negativo cercano a -0.054 u.a., esto sugiere que estas áreas son sitios potenciales para ataques electrofílicos (**Figura 53**).

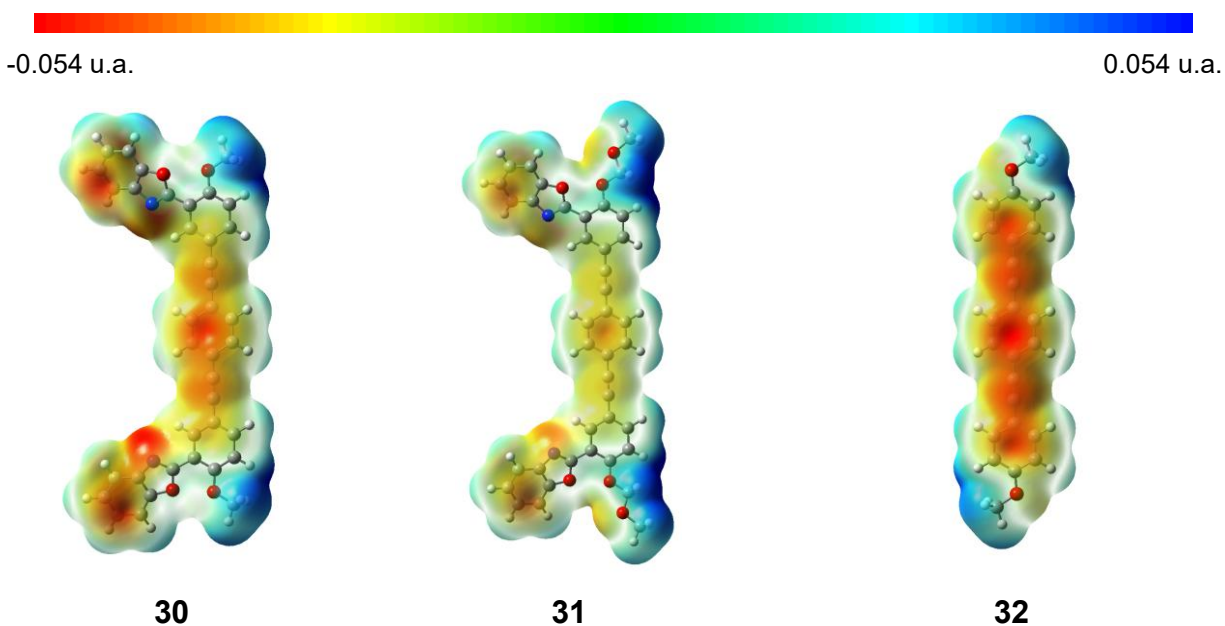


Figura 53. Superficies de potencial electrostático molecular (MEP) para los compuestos **30-32** calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-31G+(d,p) con solvatación en cloroformo.

4.7 2,2'-(((1,4-fenilen- d_4)bis(etin-2,1-diil))bis(6-(metoximetoxi)-3,1-fenilen))bis(benzoxazol) BOEB- d_4 (36)

Con el propósito de confirmar que las moléculas sintetizadas presentan movimiento rotacional, se llevó a cabo la síntesis del rotor molecular deuterado, utilizando las mismas condiciones que su análogo no deuterado (compuesto **31**). Este rotor deuterado se diseñó específicamente para realizar un análisis mediante RMN de ^2H en estado sólido, una técnica que permite cuantificar la frecuencia de rotación en este tipo de sistemas moleculares.

4.7.1 Síntesis de BOEB- d_4

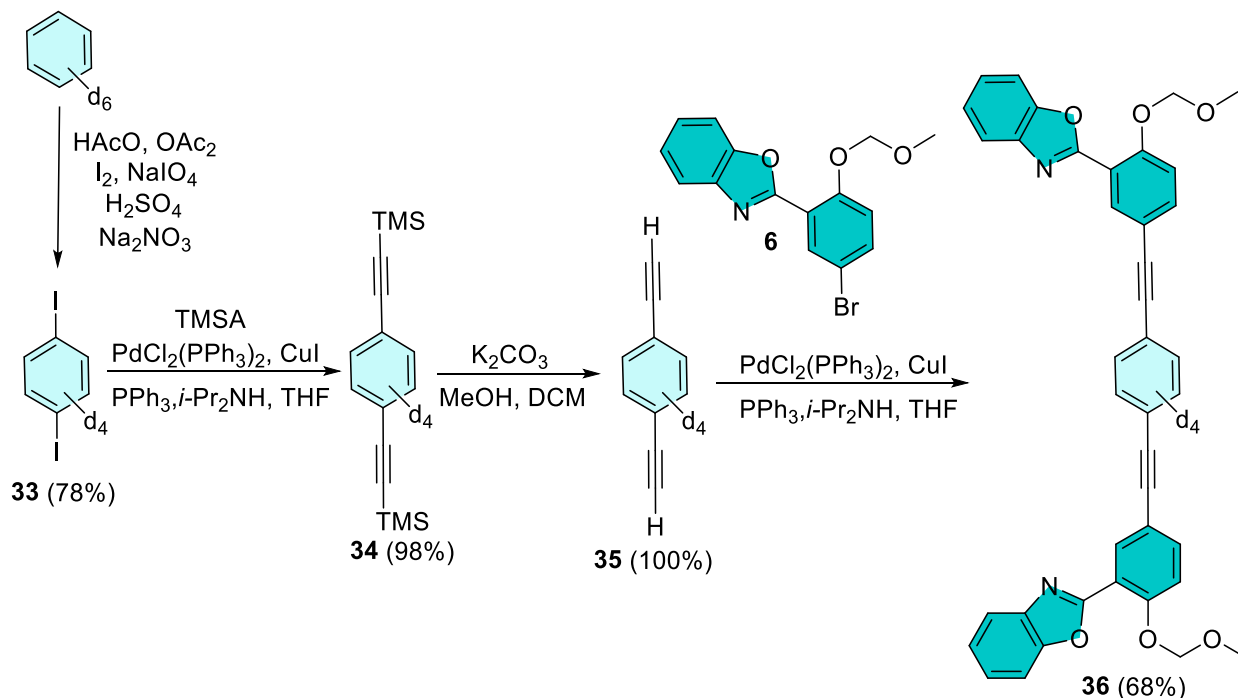
Con el objetivo de obtener el análogo del compuesto **31**, se diseñó y llevó a cabo la siguiente ruta sintética. El proceso comenzó con la preparación de 1,4-dietinilbenceno- d_4 (**35**), partiendo de benceno- d_6 , y mediante una sustitución electrofílica aromática utilizando I_2 y NaIO_4 como agente oxidante para generar el electrófilo I^+ , obteniéndose 1,4-diyodobenceno- d_4 (**33**) con un rendimiento de 78%.

Posteriormente, se sintetizó 1,4-bis(trimetilsililetilinil)benceno- d_4 (**34**) a través de una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre 1,4-diyodobenceno- d_4 (**33**) y trimetilsililacetileno, en una relación estequiométrica 1:2. La reacción se realizó en presencia de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , PPh_3 , $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ y THF, empleando irradiación de microondas (80 W, 100 °C) durante 1 hora. La purificación del producto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna, empleando una fase móvil de hexano al 100%, obteniéndose 1,4-bis(trimetilsililetilinil)benceno- d_4 (**34**) con un rendimiento de 98%.

La desprotección de **34** se realizó a cabo mediante tratamiento con K_2CO_3 , en una mezcla de MeOH y DCM, bajo agitación a temperatura ambiente durante 3 h. La reacción fue monitoreada en cromatografía en capa fina hasta observar la conversión completa del reactivo, obteniéndose 1,4-dietinilbenceno- d_4 (**35**) con un rendimiento cuantitativo.

Finalmente, se llevó a cabo una segunda reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, bajo las condiciones previamente mencionadas, utilizando 1,4-

dietinilbenceno- d_4 (**35**) y 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol (**6**). La purificación del compuesto se realizó mediante cromatografía en columna, obteniéndose el compuesto **36** en rendimiento del 68% (**Esquema 27**).



Esquema 27. Síntesis de 2,2'-(((1,4-fenilen- d_4))bis(etin-2,1-diil))bis(6-(metoximetoxi)-3,1-fenilen))bis(benzoxazol) (**36**).

4.7.2 Caracterización de BOEB- d_4

4.7.2.1 En solución.

Para confirmar la formación del compuesto deseado, se realizó su caracterización espectroscópica mediante RMN de una y dos dimensiones. En la **Tabla 18** se presentan los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C asignados al BBOEB- d_4 (**36**), comparándolos con su análogo no deuterado, el BBOEB **31**.

Tabla 18. Desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C para los compuestos **31** y **36**.

δ (ppm)	36		31	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C

$R_4^1 = 31, {}^1H$
 $36, {}^2H$

La señal doble de 8.35 ppm, que integra para un hidrógeno se asignó a H-6', ya que en el espectro HMBC se observaron correlaciones con C-2, C-2', C-4' y C-7'. La señal múltiple en el intervalo de 7.84-7.82 ppm que integra para un hidrógeno, se asignó a H-6, debido a correlaciones con C-4 y C-7 en el espectro HMBC. La señal doble en 7.31 ppm, que integra para un hidrógeno, se asignó a H-3', respaldada por las correlaciones en el espectro HMBC con C-2, C-2' y C-5'. La señal simple en 5.40 ppm, que integro para dos hidrógenos se asignó a los protones del grupo metileno (H-12'). La señal simple a 3.56 ppm, que integra para tres hidrógenos, se asignó a los protones del grupo metoxilo (H-14'), ya que esta región es característica de estos grupos, además,

en el experimento HMBC se observaron correlaciones con C-2' y C-12', respectivamente. Finalmente, en el espectro de **36** se observó la desaparición de la señal correspondiente a H-10' del rotador aromático, en comparación con su análogo no deuterado **31**, confirmando la incorporación de deuterio en esa posición.

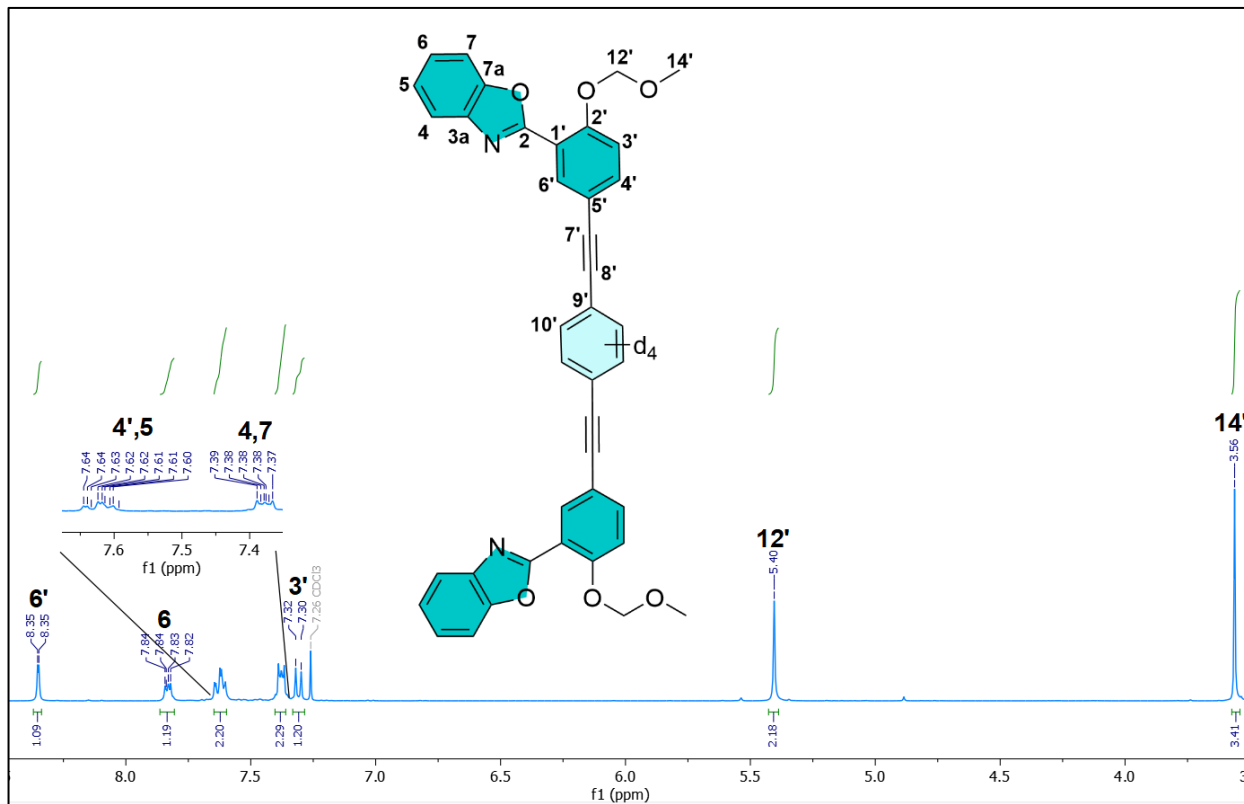


Figura 54. Espectro de ^1H en CDCl_3 de **36** (400 MHz).

Las señales en 160.94 y 156.08 ppm se asignaron a los carbonos C-2 y C-2' respectivamente, ya que en el experimento HMBC presentaron correlación con los protones H-3', H-4', H-6' y H-16'. Por otro lado, la señal tiple a 131.11 ppm se asignó al carbono C-10', esta multiplicidad se debe al acoplamiento con el spin del átomo de deuterio. Las señales características del alquino se detectaron a 90.23 y 89.12 ppm, las cuales fueron asignadas a C-7' y C-8', respectivamente, ya que se encuentran en la región típica para este grupo funcional. Además, la señal a 95.22 ppm se asignó al

carbono C-12', correspondiente al metileno en la posición 12', mientras que la señal a 56.73 se asignó al carbono C-14', confirmada mediante el experimento HSQC.

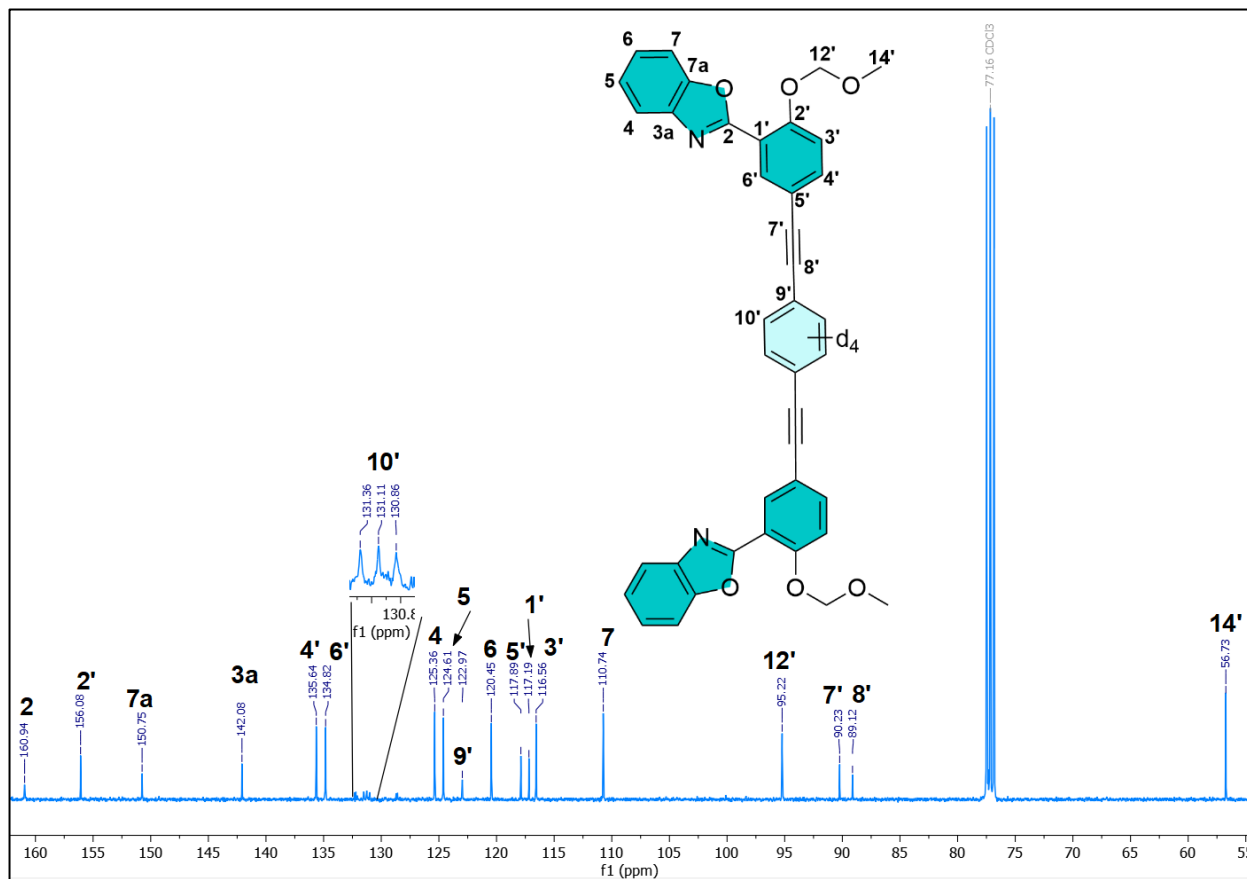


Figura 55. Espectro de ^{13}C en CDCl_3 de **36** (100 MHz).

4.7.3 Estudio de la dinámica molecular mediante RMN de ^2H en el estado sólido del compuesto **36**

Una de las herramientas más importantes para estudiar la dinámica rotacional en el estado sólido es la RMN de ^2H . A partir de esto, se sintetizó el compuesto BBOEB- d_4 (**36**) y se analizó mediante esta técnica. A partir de esto, se realizaron experimentos de RMN ^2H a diferentes temperaturas, para obtener más información y establecer un modelo de dinámica rotacional. En estos experimentos, se observó que la forma de la señal cambia, destacando que las señales de la periferia disminuyen con el incremento de la temperatura, mientras que las señales centrales aumentan (**Figura 56**).

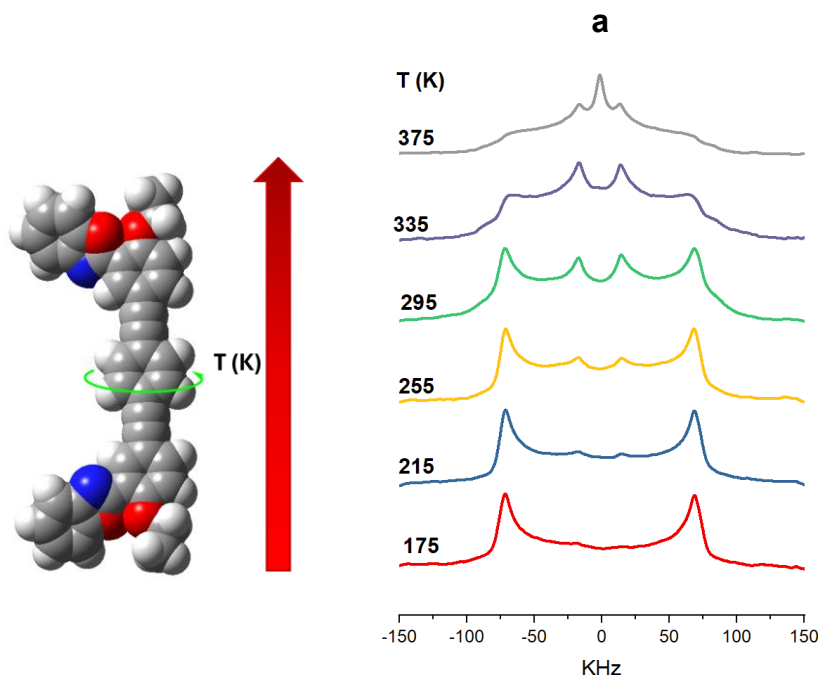


Figura 56. Espectros de RMN de ^2H para **36** obtenidos a diferentes temperaturas.

Se consideró que los fenilenos móviles podrían exhibir una dinámica rotacional caracterizada por desplazamientos angulares de 180° en un régimen de movimiento intermedio. Este parámetro se empleó para realizar simulaciones en el software en línea NMR WebLab (versión 7.1.7), donde se ajustó una contribución estática hasta alcanzar la mejor coincidencia con los espectros experimentales. Los resultados muestran que el modelo es coherente con una dependencia térmica, ya que, al aumentar la temperatura la contribución estática en el espectro disminuye. Esto se debe a que los fenilenos que inicialmente no rotaban adquieren la energía necesaria para superar la barrera energética que impedía su rotación. Un gráfico de Arrhenius utilizando LnKrot vs $1000/T$ permitió determinar los parámetros de activación del proceso dinámico. La energía de activación a la rotación ($E_a = 9.40$ kcal/mol) y el factor preexponencial ($A = 6.7$ KHz), estos valores indican que el rotor molecular presenta un movimiento relativamente restringido con una barrera de activación moderada. Su dinamismo está influenciado por la temperatura y su tasa de reorientación no es extremadamente alta, lo cual puede estar relacionado con un entorno restringido. (**Figura 57**).

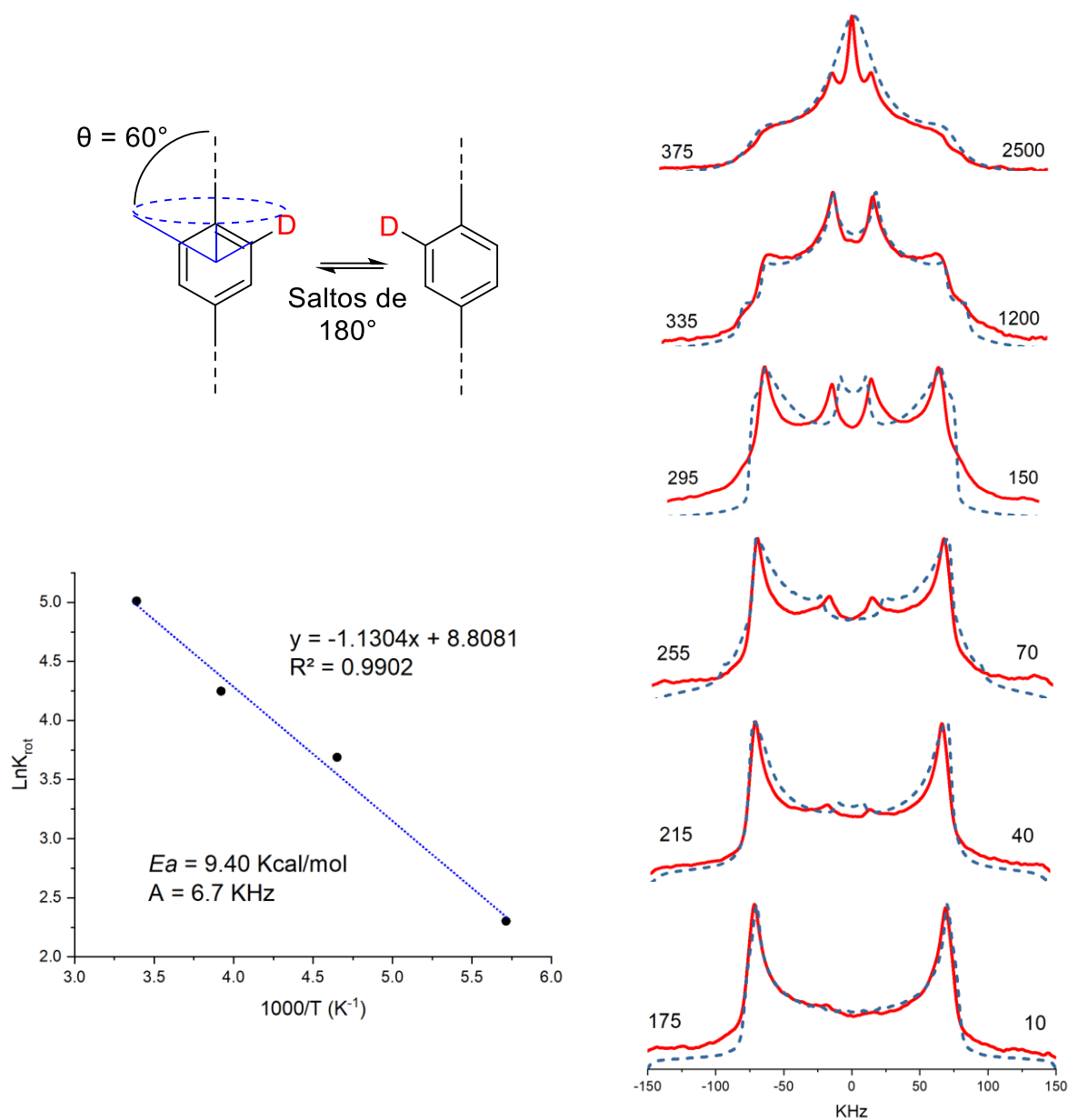


Figura 57. Espectros de RMN de ^2H para **36** (a) experimentales, (b) calculados con un modelo consistente en saltos de 180° y un ángulo de cono de 60° .

4.8 1,4-bis((3,5-bis(benzoxazol-2-il)-4-alcoxifenil)etnil)benceno *BisBOEB's* (**37** y **38**).

Con el objetivo de extender la conjugación en el fragmento del estator y obtener moléculas con alta simetría, se diseñó la síntesis de rotores moleculares lineales

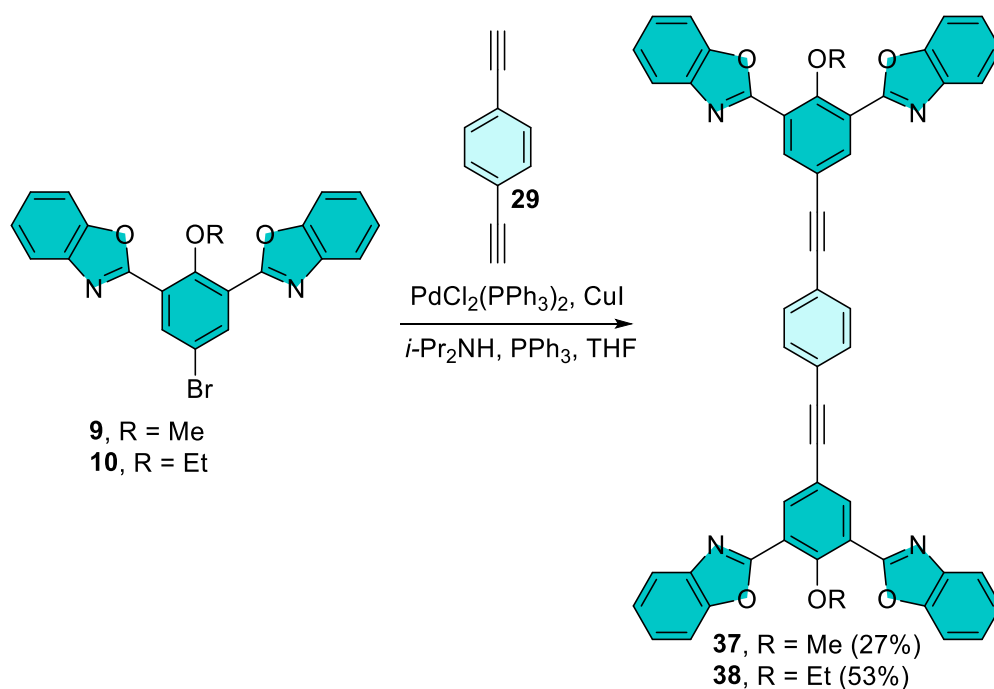
formados por dos estatores de 3,5-*bis*(benzoxazolil)benceno y un rotador de benceno, unidos mediante alquinos. Con lo cual se espera modificar las propiedades ópticas como longitud de onda de absorción, emisión, rendimiento cuántico, así como el gap óptico.

Es por esto por lo que se decidió llevar a cabo una extensión en la conjugación con fragmentos ricos en electrones, capaces de mantener un flujo electrónico eficiente en la molécula, promoviendo así una mayor conjugación y propiedades ópticas mejoradas.

4.8.1 Síntesis de *BisBOEB's* **37** y **38**.

Para la i. Síntesis de *BisBOEB's* **37** y **38**, se propuso la síntesis de *BisBBOEB's*. Para ello, se llevó a cabo una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre 2,2'-(5-bromo-2-metoxi-1,3-fenilen)bis(benzoxazol) (**9**) y 2,2'-(5-bromo-2-etoxi-1,3-fenilen)bis(benzoxazol) (**10**) con 1,4-dietinilbenceno (**29**). La reacción se realizó en presencia de PdCl₂(PPh₃)₂ como catalizador, CuI como cocatalizador, PPh₃ como ligante para prevenir la oxidación del catalizador, *i*-Pr₂NH como base y THF como disolvente, utilizando irradiación de microondas (80 W, 100 °C) durante 1 hora.

La purificación de los productos obtenidos se realizó mediante cromatografía en columna, empleando una fase móvil de hexano-acetato de etilo en proporción 1:1. Como resultado, se obtuvieron los compuestos **37** y **38**, con rendimientos de 27 y 53%, respectivamente (**Esquema 28**).



Esquema 28. Síntesis de BisBOEB's 37 y 38.

4.8.2 Caracterización espectroscópica

Para confirmar la formación de los compuestos deseados, se realizó su caracterización espectroscópica mediante RMN de una y dos dimensiones. En la **Tabla 19** se presentan los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C asignados para los BisBOEB's (37-38).

Tabla 19. Desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C para los compuestos 37 y 38.

	δ (ppm)	37		38	
		^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
	1	-	157.74	-	156.51
	2	-	124.90	-	125.05
	3	8.49 (s)	136.70	8.45 (s)	136.58
	4	-	117.33	-	117.11
	5	-	90.24	-	124.91
	6	-	89.36	-	89.66
	7	-	123.93	-	90.87
	8	7.57 (s)	130.73	7.53 (s)	129.57
	10	4.05 (s)	63.57	4.14 (c)	72.30

	2'	-	159.47	-	159.62
	3a'	-	141.86	-	141.71
	4'	7.85 (m)	120.76	7.82 (m)	120.59
	5'	7.43 (m)	125.03	7.40 (m)	124.91
	6'	7.43 (m)	126.02	7.40 (m)	125.87
	7'	7.65 (m)	110.98	7.61 (m)	110.81
	7a'	-	150.99	-	150.89

En la **Figura 58** y **Figura 59** se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C correspondientes a **37** en los cuales se muestran las señales de este compuesto, estas fueron asignadas con ayuda de los experimentos COSY, HSQC y HMBC. La señal simple de 8.49 ppm que integro para dos hidrógenos se asignó a H-3, ya que en HMBC se observan correlaciones con C-2 y C-4. La señal múltiple en 7.87-7.84 ppm que integro para dos hidrógenos se asignó a H-4', ya que en HMBC se observan correlaciones con C-6' y C-7a'. La señal múltiple en 7.66-7.64 ppm que integro para dos hidrógenos se asignó a H-7' debido a los acoplamiento mostrados en este átomo, además, en el espectro HMBC se observan correlaciones con C-5', C-3a' y C-7a'. La señal simple observada en 7.57 ppm que integro para dos hidrógenos se asignó a H-8, ya que en HMBC se observan correlaciones con C-7. La señal múltiple en 7.46-7.39 ppm que integro para cuatro hidrógenos se asignó a H-5' y H-6', ya que en HMBC se observan correlaciones con C-4' y C-7'. La señal simple en 4.05 ppm que integro para tres hidrógenos se asignó a los protones de los grupos metoxilo (H-10), ya que esta es la región característica para estos grupos.

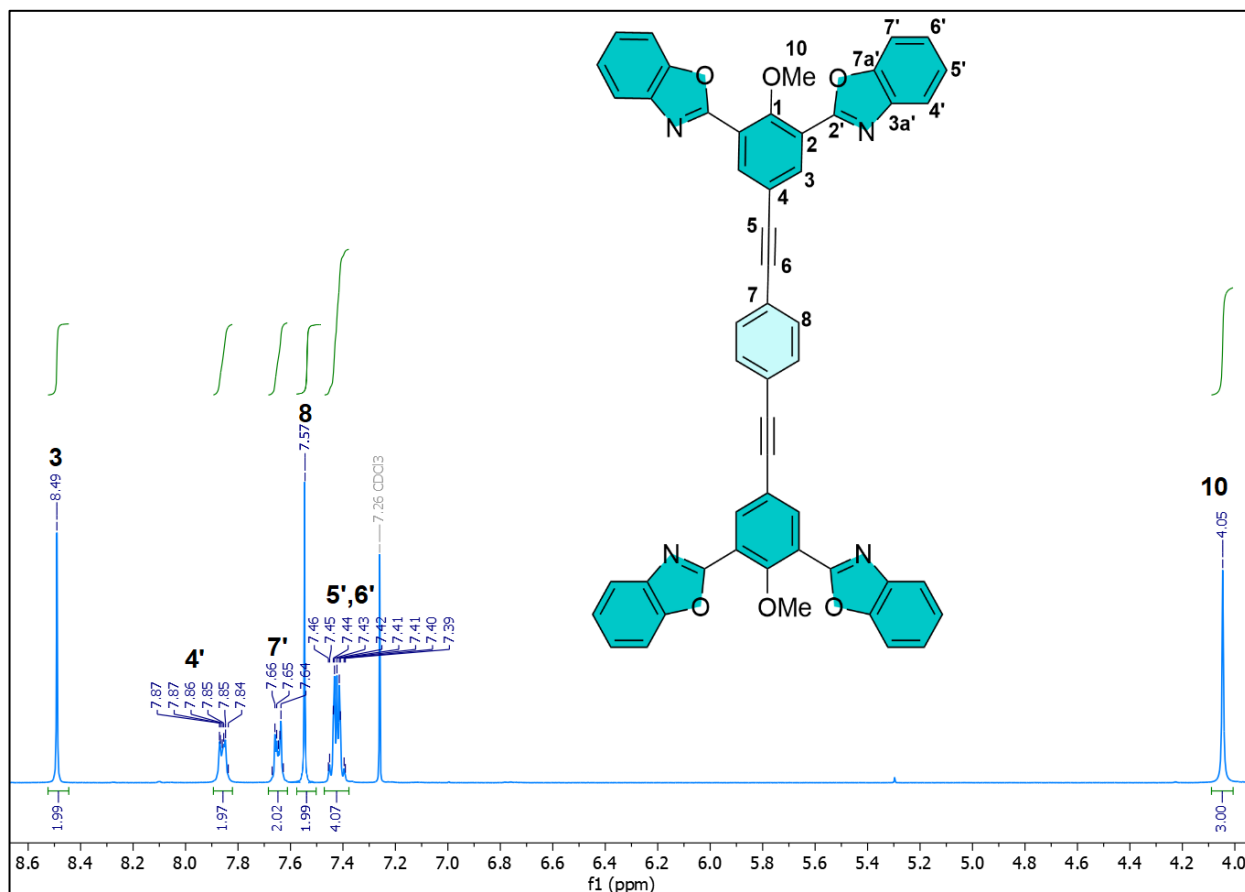


Figura 58. Espectro de ^1H en CDCl_3 de **38** (400 MHz).

Las señales en 159.47 y 157.74 ppm se asignaron a los C-2' y C-1, respectivamente, ya que en el experimento HMBC presentaron correlación con H-3. La señal en 130.73 ppm se asignó a C-8, debido a su correlación en el experimento HSQC con H-8. Las señales del alquino se encuentran en 90.24 y 89.36 ppm, las cuales fueron asignadas a C-5 y C-6, ya que esta región es característica de estos grupos. La señal en 63.57 ppm se asignó a C-10 del grupo metoxilo, ya que se observó la correlación en el HSQC.

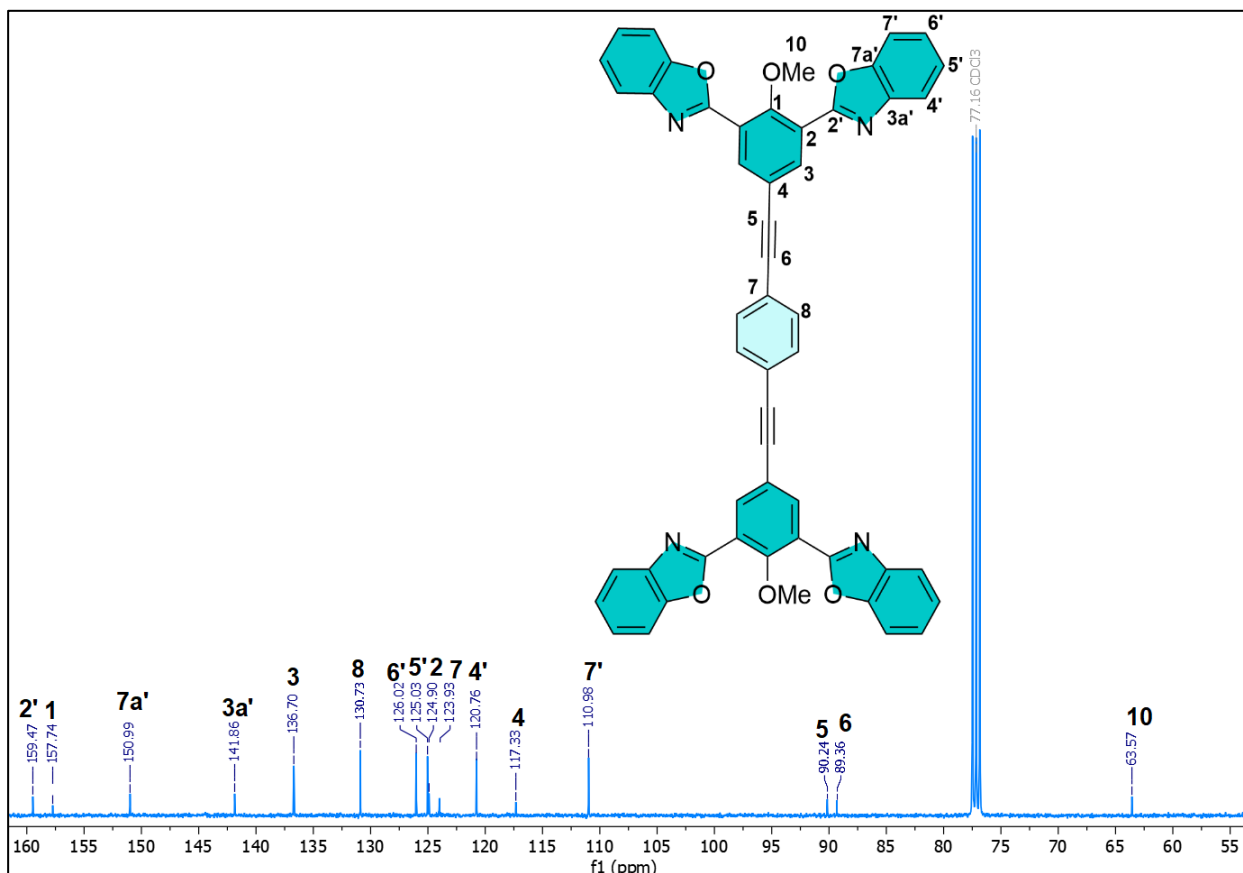


Figura 59. Espectro de ^{13}C en CDCl_3 de **37** (100 MHz).

4.8.3 Estudio de las propiedades ópticas en solución

Con la finalidad de conocer las propiedades fotofísicas de los compuestos sintetizados **37-38**, se llevó a cabo un estudio para determinar los espectros de UV-Vis y fluorescencia, en una serie de disolventes con diferente polaridad como son: hexano, cloroformo y acetonitrilo (**Figura 60** y **Figura 61**). En la **Tabla 20** se muestran los resultados obtenidos.

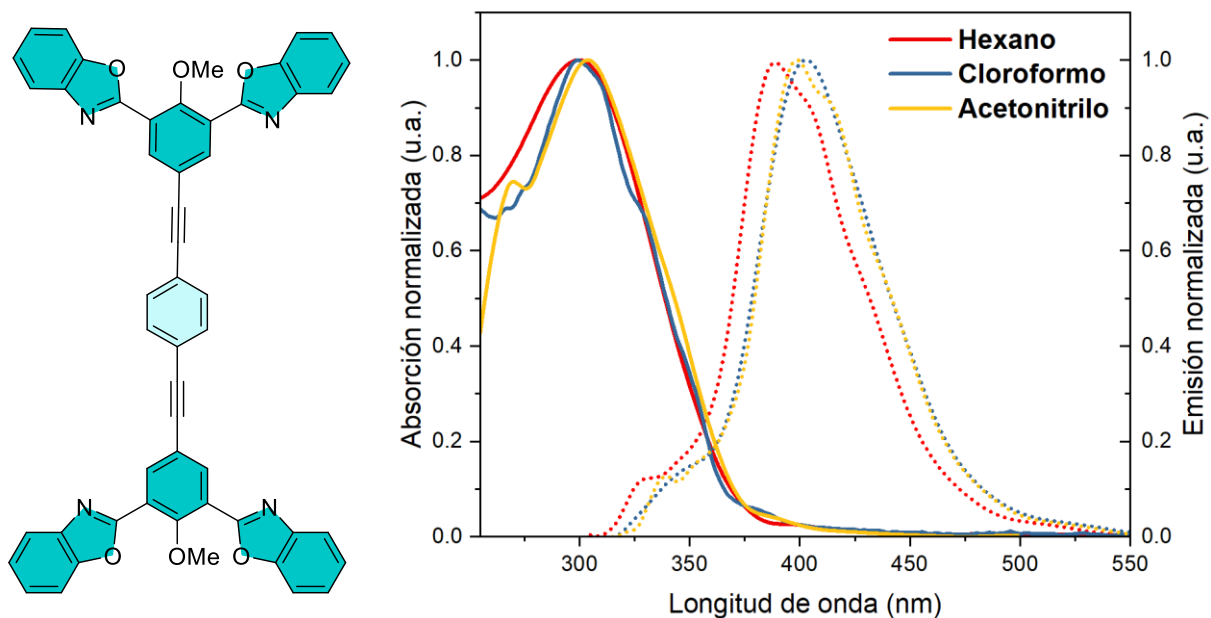


Figura 60. Espectros de UV-Vis (línea continua) y fluorescencia (línea punteada) en solución para el compuesto **37**.

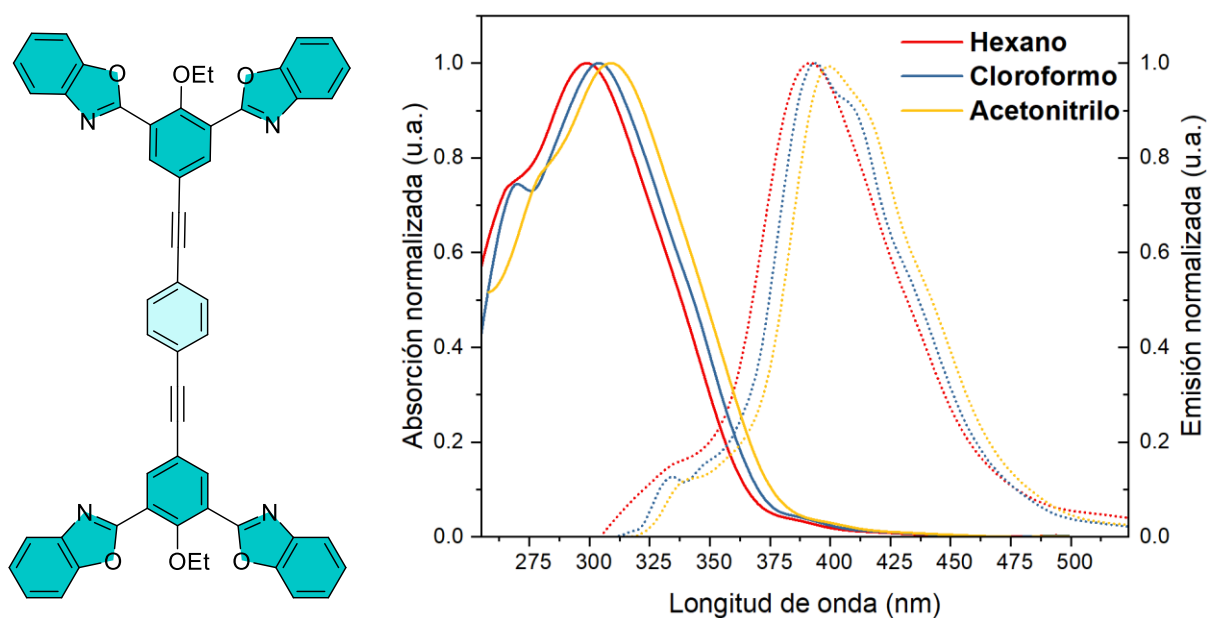


Figura 61. Espectros de UV-Vis (línea continua) y fluorescencia (línea punteada) en solución para el compuesto **38**.

Tabla 20. Propiedades ópticas en solución para los *BisBOEB*'s **37-38**.

	Disolvente	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (nm)	$\lambda_{\text{emi}}^{[a]}$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\Phi_{\text{F}}^{[b]}$	$E_{\text{gopt}}^{[c]}$ (eV)
37	Hexano	299	388	7672	24123	0.48	3.33
	Cloroformo	300	399	8270	24818	0.60	3.33
	Acetonitrilo	304	402	8019	25251	0.63	3.35
38	Hexano	298	392	7784	31990	0.50	3.34
	Cloroformo	303	393	7558	32157	0.51	3.35
	Acetonitrilo	310	399	7195	34387	0.54	3.38

^a La longitud de onda subrayada corresponde a λ_{max} .

^b Se uso antraceno en etanol como referencia ($\Phi_{\text{F}} = 0.30$).

^c El gap óptico fue calculado usando el método directo.

Todos los compuestos mostraron picos de máximos de absorción entre 298 a 310 nm los cuales se atribuyen a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del núcleo conjugado. Los coeficientes de absortividad (ϵ) son altos y se encuentran en el rango de 2.4×10^4 a $3.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ con el valor máximo observado para el compuesto **38** (-OEt). Todos los compuestos exhiben picos de absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

Los espectros de fluorescencia fueron adquiridos mediante excitación a 10 nm debajo de la longitud de onda de absorción. Los espectros se extienden en un rango de 310 a 525 nm con picos máximos entre 388-402 nm. Todos los compuestos emiten en la región morada del espectro visible. Los rendimientos cuánticos (Φ_{F}) observados para los compuestos se encuentran en el rango de 0.48-0.63, observando el mejor resultado para el compuesto **37** el cual contiene el grupo metoxilo. Tomando como referencia el compuesto **32**, el cual está presente en la parte lineal de los rotores **37** y **38**, se observa una mejoría en cuanto a rendimientos cuánticos al agregar los anillos de benzoxazol en posición orto al grupo metoxilo, también, se observa una ligera disminución en los valores de band gap óptico, propiciada por la extensión en la conjugación. Sin embargo, esta modificación no ocasiono desplazamientos significativos en cuanto a los espectros de absorción y emisión.

Los *BisBOEB*'s (**37** y **38**) exhiben desplazamientos de Stokes (Δ_{ss}) en el rango de $7195\text{-}8270 \text{ cm}^{-1}$, este valor refleja la pérdida de energía durante el proceso de fluorescencia la cual se lleva a cabo mediante procesos no radiativos. Adicionalmente, se determinaron los valores de *band gap* óptico (E_{gopt}) usando el método directo, dando

valores en el rango de 3.33-3.38 eV, lo cual indica que estos compuestos pueden ser empleados como semiconductores orgánicos.

4.8.4 Estudio de las propiedades ópticas en película

Con el objetivo de analizar las propiedades ópticas en estado sólido de los compuestos **37-38**, se llevaron a cabo estudios en películas formadas sobre placas de cuarzo mediante goteo y evaporación de soluciones de cada compuesto disuelto en cloroformo. En los espectros de absorción, los compuestos **37** y **38** mostraron un desplazamiento similar al observado en solución. Por otro lado, el espectro de emisión del compuesto **37** mostró un desplazamiento batocrómico en la longitud máxima de emisión, mientras que el compuesto **38** mostró un desplazamiento muy similar al obtenido en solución. Los valores de band gap oscilaron entre 3.32 y 3.33 eV. Asimismo, se observó un aumento en los valores de desplazamiento de Stokes en comparación con los obtenidos en solución, lo que sugiere una mayor pérdida de energía mediante procesos no radiativos en el estado sólido (**Figura 62, Tabla 21**).

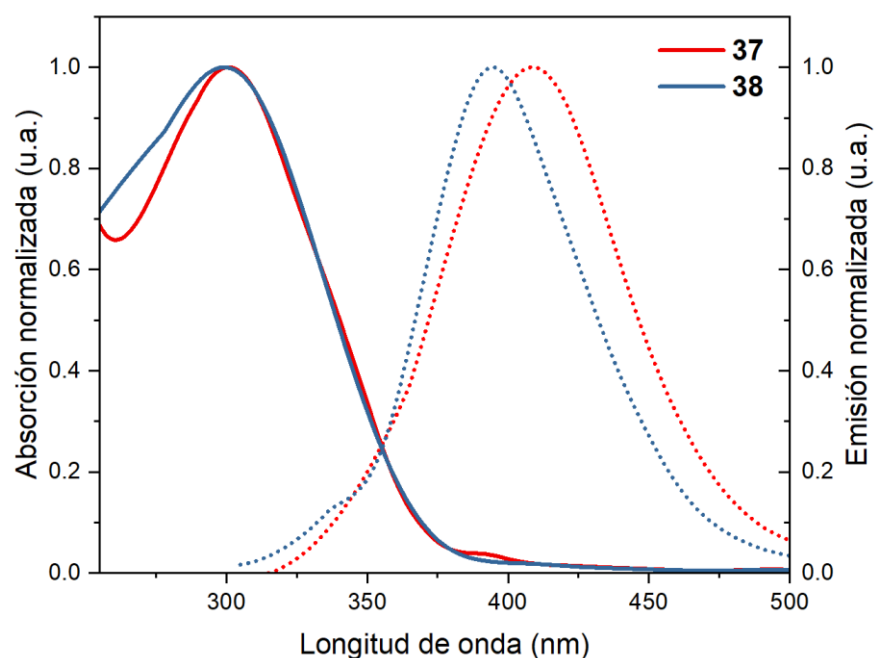


Figura 62. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia en película para BBOEB's 37-38.

Tabla 21 Propiedades ópticas en película para los BBOEB's 30-32.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{[a]}$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{gopt}}(\text{eV})^{[b]}$
37	301	409	8772	3.32
38	300	393	7888	3.33

^a La longitud de onda subrayada corresponde a λ_{max} .

^b $E_{\text{gopt}} = hc/\lambda, 1242/\lambda_{\text{onset}}$.

4.8.5 Estudio mediante cálculos teóricos

Para una mejor comprensión de los resultados ópticos, se llevó a cabo los cálculos DFT y TD-DFT utilizando el programa Gaussian16, empleando el nivel de cálculo CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) con solvatación en cloroformo, mediante el modelo continuo polarizable (PCM). Se eligió dicho funcional ya que es un híbrido utilizado en la teoría del funcional de la densidad (DFT); el cual combina el funcional B3LYP con el método de atenuación de Coulomb (CAM) el cual permite mejorar la descripción de las interacciones a largo alcance.

Se inició realizando la optimización y cálculo frecuencia con la finalidad de obtener los conformeros más estables, además de verificar que no existieran frecuencias imaginarias. Para ello, se inició con la construcción de un modelo de las moléculas a estudiar con ayuda del programa AVOGADRO 1.2, a partir de esto se obtuvieron las coordenadas XYZ, las cuales permitieron realizar el cálculo de optimización en el cual se analizaron dos conformeros posibles (N – O y O – O) (**Figura 63**).

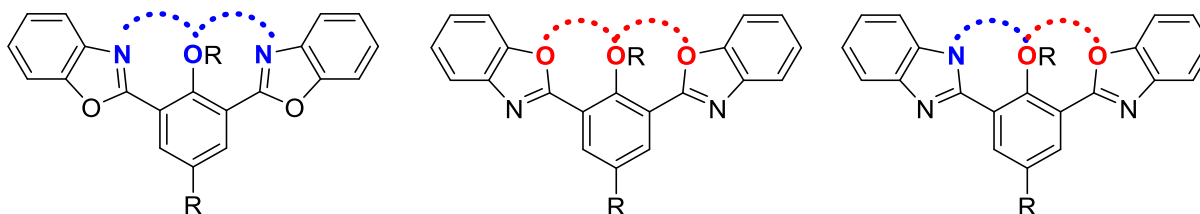


Figura 63. Conformeros posibles para los BisBOEB's.

Los conformeros de mínima energía encontrados para los compuestos sintetizados, muestran una orientación O-O cuando presentan el sustituyente -OMe y -OEt, mientras que cuando tienen -OH, la orientación preferida es O-N debido a la formación de un puente de hidrógeno el cual estabiliza dicha conformación (**Figura 64**).

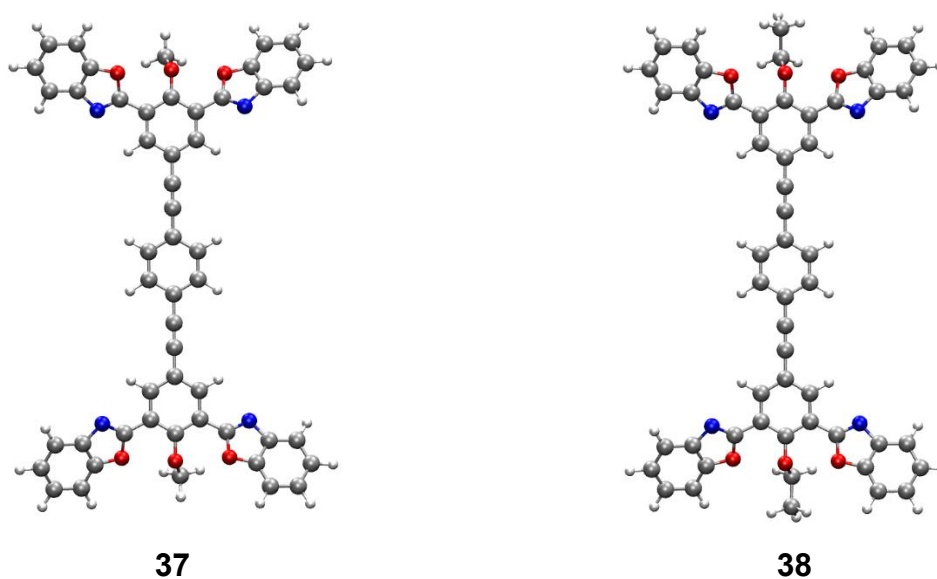


Figura 64. Estructuras optimizadas de los compuestos **37** y **38** con el nivel CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) con solvatación PCM en cloroformo.

A partir de los resultados de optimización fue posible calcular los valores de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) a través de los cuales se determinó el valor de band gap, observando valores en 3.08 eV (**Figura 65**).

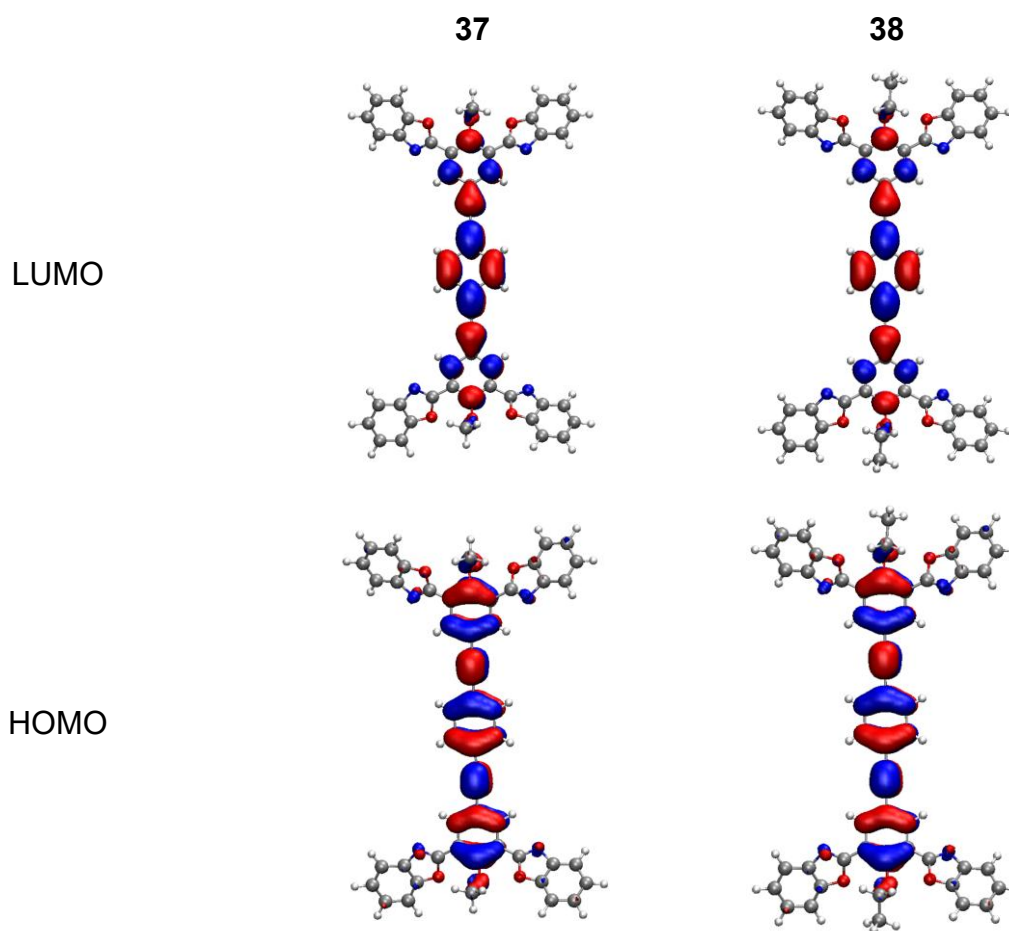


Figura 65. Orbitales moleculares frontera de **37** y **38**.

Partiendo de las coordenadas de las geometrías optimizadas de menor energía, se procedió a realizar un estudio TDDFT, el cual nos permitió realizar la simulación teórica de los espectros de UV-Vis, los cuales se aproximaron a los obtenidos de forma experimental, mostrando un error absoluto medio (MAE) de 28.5 nm. Los compuestos **37** y **38** exhiben cuatro picos pronunciados de absorción, aproximadamente en 265, 273, 297 y 330 nm, correspondientes a las transiciones electrónicas HOMO→LUMO,

HOMO→LUMO+1, HOMO→LUMO+2 y HOMO-2→LUMO+1, respectivamente, las cuales se asocian a las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema conjugado. Además, el cuarto pico representa al máximo de absorción para esos compuestos.

Por otra parte, la simulación de los espectros de emisión se llevó mediante un estudio TDDFT para el cálculo de optimización en el primer estado excitado (S_1) el cual nos permitió obtener la geometría optimizada, además de los gráficos de emisión. En estos se observa una congruencia con los obtenidos experimentalmente para esta serie de compuestos, los cuales de acuerdo con estos resultados muestran emisión siguiendo la regla de Kasha, esto nos dice que la emisión se lleva a cabo desde el estado excitado de menor energía. Los espectros teóricos de emisión muestran picos en el rango de 276 a 403 nm, correspondientes a las transiciones LUMO→HOMO, LUMO+1→HOMO y LUMO+2→HOMO. Los resultados se ajustan de manera satisfactoria a los experimentales, mostrando un error absoluto medio (MAE) de 7 nm (**Tabla 22**).

Tabla 22. Energías calculadas (en nm), fuerza del oscilador (f), transiciones asignadas para absorción y emisión, estado excitado (S_n) y gaps (en eV, Δ_{H-L}), de los compuestos **37-38** con solvatación en cloroformo.

	Absorción (nm)		f	Transición	Emisión (nm)		f	Transición	S_n	Δ_{H-L} (eV)
	Teórico	Exp			Teórico	Exp				
37	330	300	0.64	HOMO→LUMO	403	399	0.67	LUMO→HOMO	S_1	3.08
	297		0.51	HOMO→LUMO+1	310		0.55	LUMO+1→HOMO		
	273		0.51	HOMO→LUMO+2	276		0.30	LUMO+2→HOMO		
	267		0.33	HOMO-2→LUMO+1						
38	330	303	0.64	HOMO→LUMO	403	393	0.67	LUMO→HOMO	S_1	3.08
	298		0.51	HOMO→LUMO+1	312		0.55	LUMO+1→HOMO		
	273		0.38	HOMO→LUMO+2	276		0.29	LUMO+2→HOMO		
	265		0.29	HOMO-2→LUMO+1						

Por otra parte, los cambios más significativos en la geometría entre el estado basal y excitado se observan en el ángulo θ_{B-C} y θ_{B-D} formado por el anillo de fenileno (B) y los anillos de benzoxazol (C y D). Los compuestos **37** y **38** muestran un aumento en el ángulo en el estado excitado en comparación con el estado basal, para θ_{B-C} es de 2.1° (**37**) y 2.4° (**38**). Mientras que para θ_{B-D} el aumento en dicho ángulo es de 2.7° (**37**) y 2.3° (**38**). También se observa un ligero cambio en las distancias de enlace entre el átomo

de carbono de la parte lineal de difenilacetileno y el átomo de oxígeno de los grupos -OMe y -OEt, mostrando una reducción máxima de 0.01 Å, esta reducción es atribuida a la formación de una forma quinoide en el estado excitado (**Figura 66, Tabla 23**).

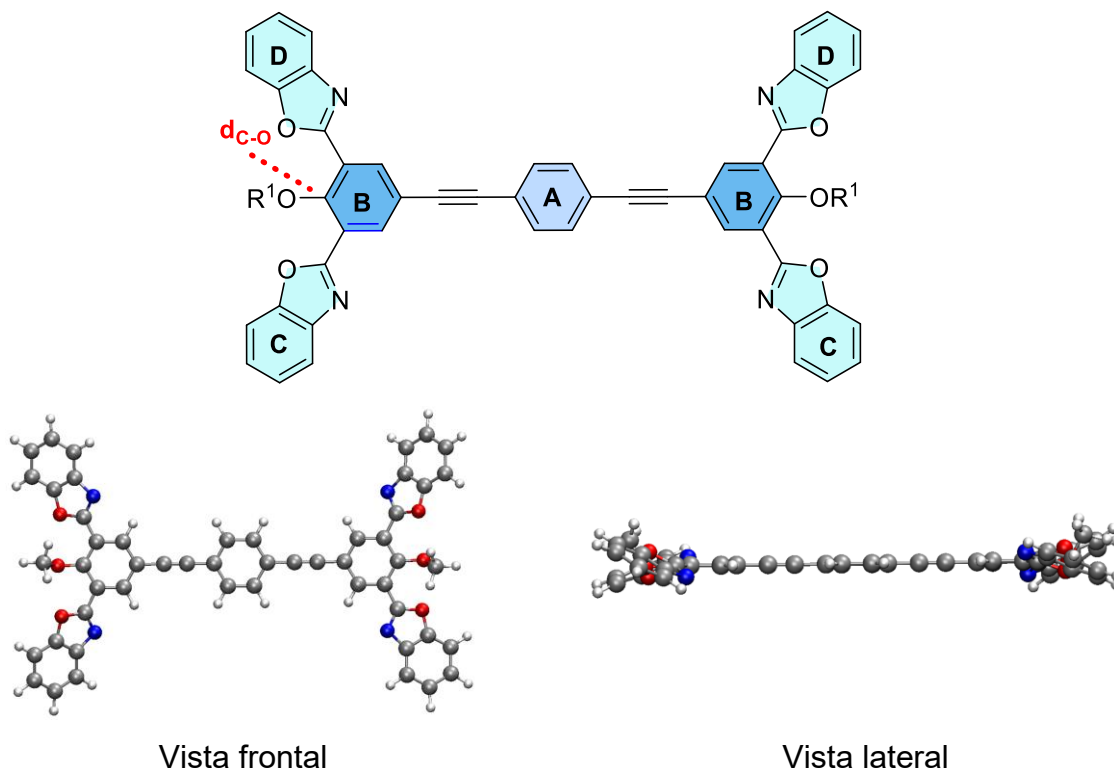


Figura 66. Ángulo diedro entre los anillos (A-B), (B-C) y (B-D) y distancias de enlace C-O para los compuestos **37-38**.

Tabla 23. Ángulo dihedral entre los anillos (A-B), (B-C) y (B-D) y distancias de enlace C-O (en Å) para el estado basal (S_0) y excitado (S_1) de 37-38.

	Estado basal					Estado excitado				Diferencia (S_0 y S_n)			
	$\theta_{A-B} (^{\circ})$	$\theta_{B-C} (^{\circ})$	$\theta_{B-D} (^{\circ})$	$d_{C-O} (\text{Å})$	S_n	$\theta_{A-B} (^{\circ})$	$\theta_{B-C} (^{\circ})$	$\theta_{B-D} (^{\circ})$	$d_{C-O} (\text{Å})$	$\Delta\theta_{A-B} (^{\circ})$	$\Delta\theta_{B-C} (^{\circ})$	$\Delta\theta_{B-D} (^{\circ})$	$\Delta d_{C-O} (\text{Å})$
37	1.0	29.0	21.5	1.36	S_1	0.8	31.1	24.2	1.35	0.2	2.1	2.7	0.01
38	0	28.3	20.6	1.36	S_1	0.4	30.7	22.9	1.35	0.4	2.4	2.3	0.01

Mediante el cálculo de optimización de las moléculas en estudio fue posible obtener el diagrama MEP el cual muestra las regiones negativas o con mayor densidad electrónica en rojo, también indica las áreas susceptibles a ataques electrofílicos. Por

otra parte, las regiones positivas, representadas en azul presentan deficiencia electrónica y sugieren que son sitios susceptibles a ataques nucleofílicos. Las figuras revelan varios sitios potenciales para ataques nucleofílicos en color azul, ubicados en los átomos de carbono del grupo metoxilo que exhibe un potencial electrostático positivo cercano a 0.054 a.u. Por el contrario, los átomos de carbono del anillo de benceno del benzoxazol muestran un potencial electrostático negativo cercano a -0.054 u.a., lo que indica que estos son sitios potenciales para ataques electrofílicos (**Figura 67**).

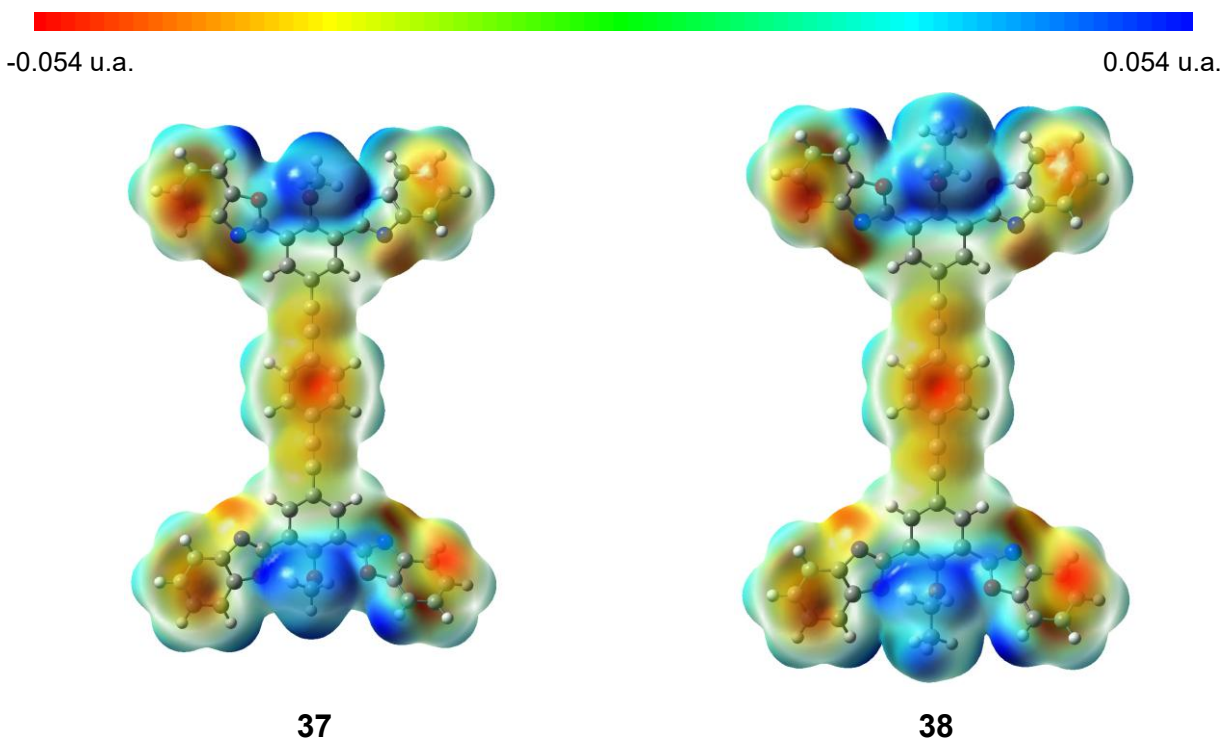


Figura 67. Superficies de potencial electrostático molecular (MEP) para los compuestos **37** y **38** calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-31G+(d,p) con solvatación en cloroformo.

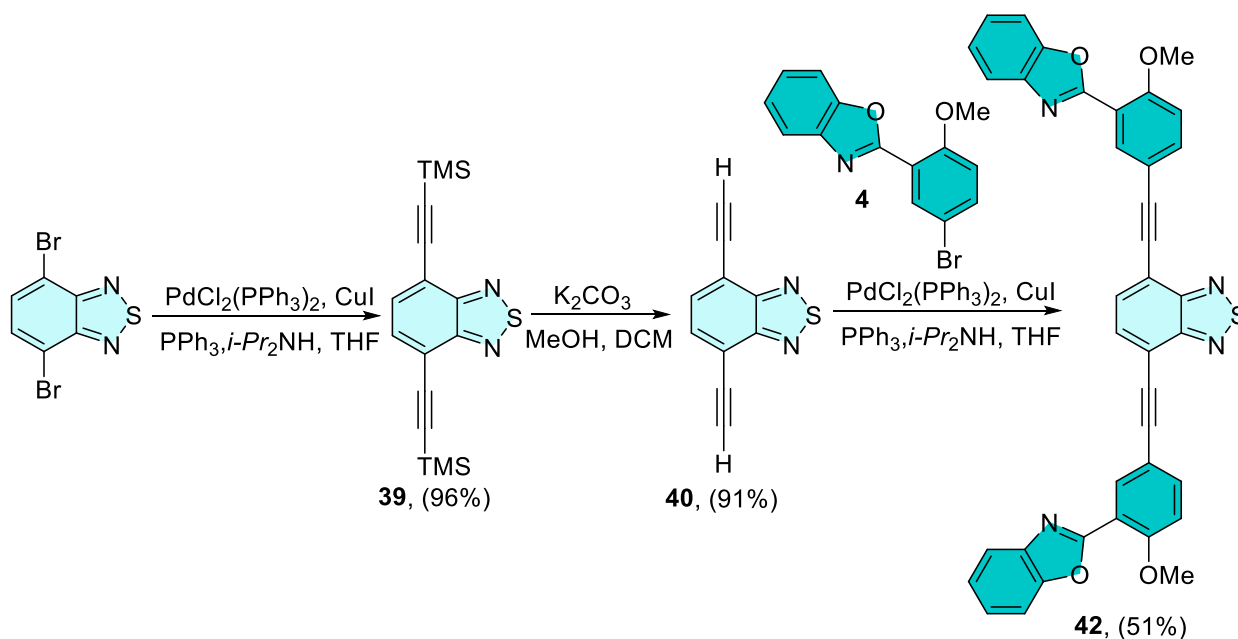
4.9 4,7-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etinil)benzotiadiazol **BOTDZ 42**

Se ha observado que los heteroátomos como el azufre, provocan cambios importantes en las propiedades fotofísicas, tales como: longitud de onda de absorción, emisión, desplazamientos de Stokes, así como los valores de gap óptico. Es por ello por

lo que se decidió llevara a cabo una funcionalización con el anillo de benzotiadiazol, con la finalidad de extender la conjugación y observar los cambios sobre las propiedades reportadas para los 2-arilbenzoxazoles.

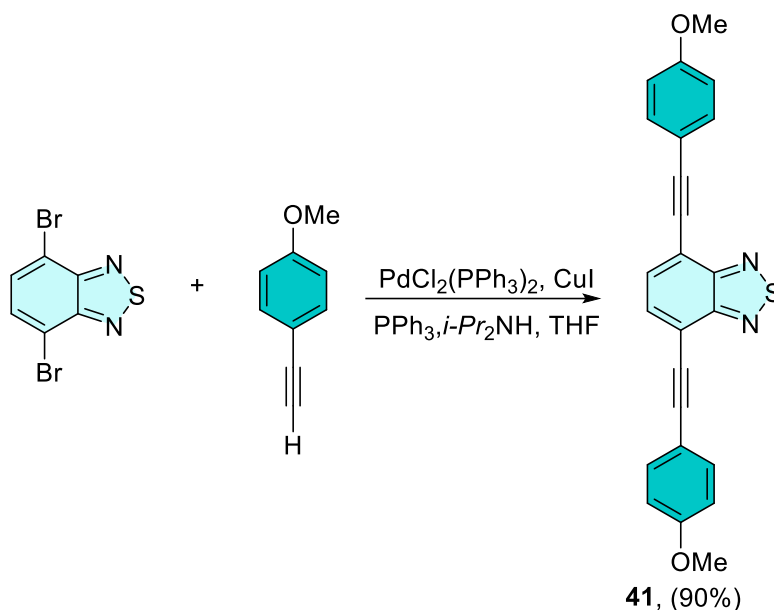
4.9.1 Síntesis de BOTDZ's (41-42).

Con la finalidad de llevar a cabo una funcionalización en los 2-arilbenzoxazoles se propuso realizar reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira empleando 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (**4**) con el 4,7-dietinilbenzotiadiazol (**40**), en presencia de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como catalizador, CuI como cocatalizador, PPh_3 como ligante para prevenir la oxidación del catalizador, $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ como base y THF como disolvente, empelando irradiación de microondas (80 W, 100 °C) durante 1 hora, la purificación del compuesto se logró mediante cromatografía en columna, obteniendo el compuesto **42** en rendimiento del 51% (**Esquema 29**).



Esquema 29 Síntesis de BOTDZ **42** .

Con la finalidad de comparar el efecto del anillo de benzoxazol sobre las propiedades ópticas del fragmento lineal se propuso llevar a cabo la síntesis de 4,7-bis((4-metoxifenil)etnil)benzotiadiazol (**41**) mediante una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, entre el 4,7-dibromobenzotiadiazol con el 4-etnilanisol bajo las condiciones ya mencionadas. La purificación del compuesto se logró mediante columna cromatográfica, empleando una mezcla hexano-acetato de etilo en proporción 8:2, obteniendo el compuesto **41** en un rendimiento de 90% (**Esquema 30**).

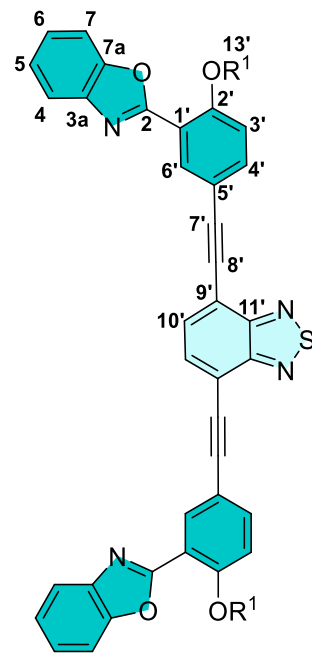


Esquema 30. Síntesis de 4,7-bis((4-metoxifenil)etnil)benzotiadiazol **41**.

4.9.2 Caracterización espectroscópica

Para confirmar la formación de los compuestos deseados, fue necesario llevar a cabo su caracterización espectroscópica mediante RMN de una y dos dimensiones. En la **Tabla 24** se muestran los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C asignados para el BOTDZ **42**.

Tabla 24 Desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C del compuesto **42**.

	δ (ppm)	42	
		^1H	^{13}C
2		8.30 (d)	163.53
3a		-	135.04
4		7.68 (m)	120.37
5		7.68 (m)	132.11
6		7.53 (m)	132.31
7		7.68 (m)	110.82
7a		-	137.12
1'		-	117.25
2'		-	159.29
3'		7.52 (d)	112.61
4'		7.85 (dd)	132.59
5'		-	125.96
6'		8.51 (d)	128.72
7'		-	85.42
8'		-	96.38
9'		-	115.46
10'		7.82 (s)	128.60
11'		-	154.52
12'		4.14 (s)	56.78

En la **Figura 68** y **Figura 69** se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C correspondientes a **42** en los cuales se muestran las señales de este compuesto, estas fueron asignadas con ayuda de los experimentos COSY, HSQC y HMBC. La señal doble de 8.51 ppm que integro para un hidrógeno se asignó a H-6', ya que en HMBC se observan correlaciones con C-8'. La señal simple en 7.82 ppm que integro para un hidrógeno se asignó a H-10', ya que en HMBC se observan correlaciones con C-11'. La señal doble en 7.15 ppm que integro para un hidrógeno se asignó a H-3', ya que en HMBC se observan correlaciones con C-1'. La señal simple en 4.14 ppm que integro para tres hidrógenos se asignó a los protones de los grupos metoxilo (H-12'), ya que esta es la región característica para estos grupos.

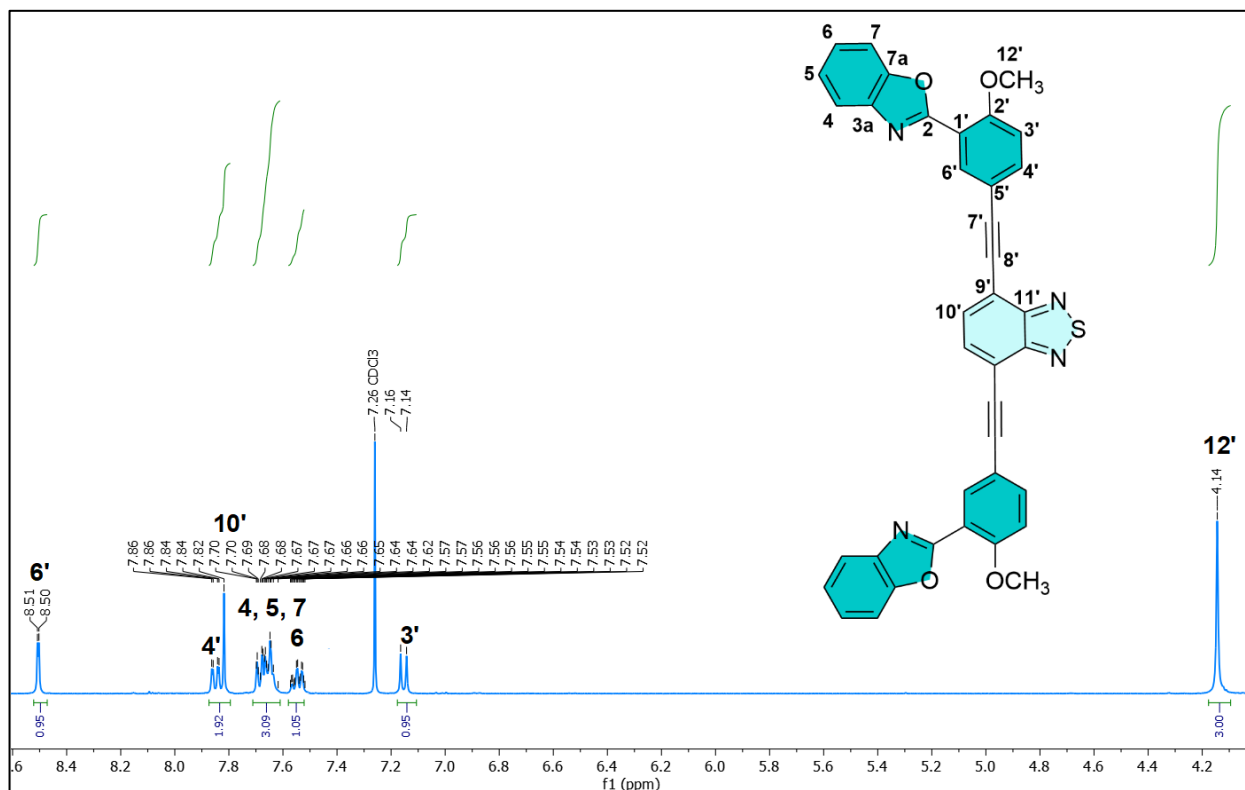


Figura 68. Espectro de ^1H en CDCl_3 de **42** (400 MHz).

Las señales en 163.53 y 159.29 ppm se asignaron a los C-2 y C-2', respectivamente, ya que en el experimento HMBC presentaron correlación con H-4'. La señal en 132.59 ppm se asignó a C-10', debido a su correlación en el experimento HSQC con H-10'. Las señales del alquino se encuentran en 96.38 y 85.42 ppm, las cuales fueron asignadas a C-8' y C-7', ya que esta región es característica de estos grupos. La señal en 56.78 ppm se asignó a C-12' del grupo metoxilo, ya que se observó la señal correspondiente en el HSQC.

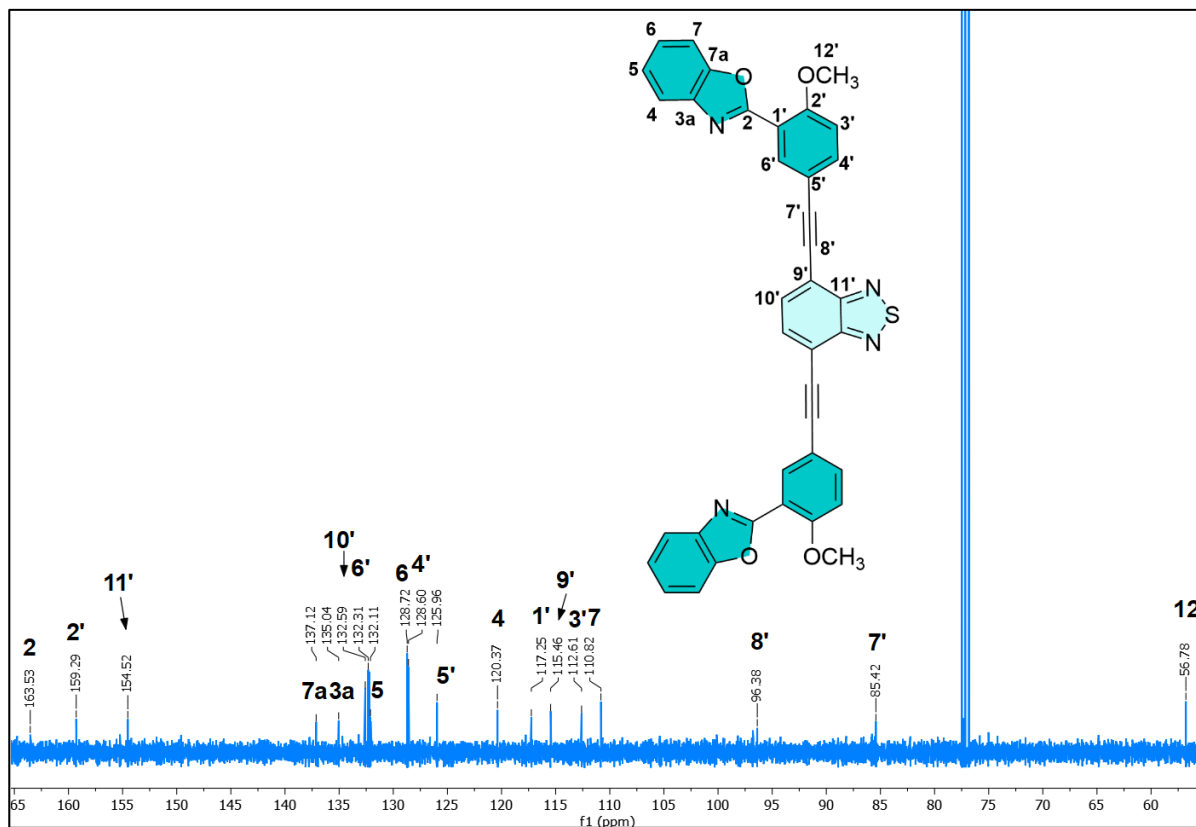


Figura 69. Espectro de ^{13}C en CDCl_3 de **42** (100 MHz).

4.9.3 Estudio de las propiedades ópticas en solución

Con la finalidad de conocer las propiedades ópticas de los compuestos sintetizados **41-42** se llevó a cabo un estudio para determinar los espectros de absorción y emisión en una serie de disolventes con diferente polaridad como son hexano, cloroformo, tetrahidrofurano y acetonitrilo (**Figura 70** y **Figura 71**). En la **Tabla 26** se muestran los resultados obtenidos.

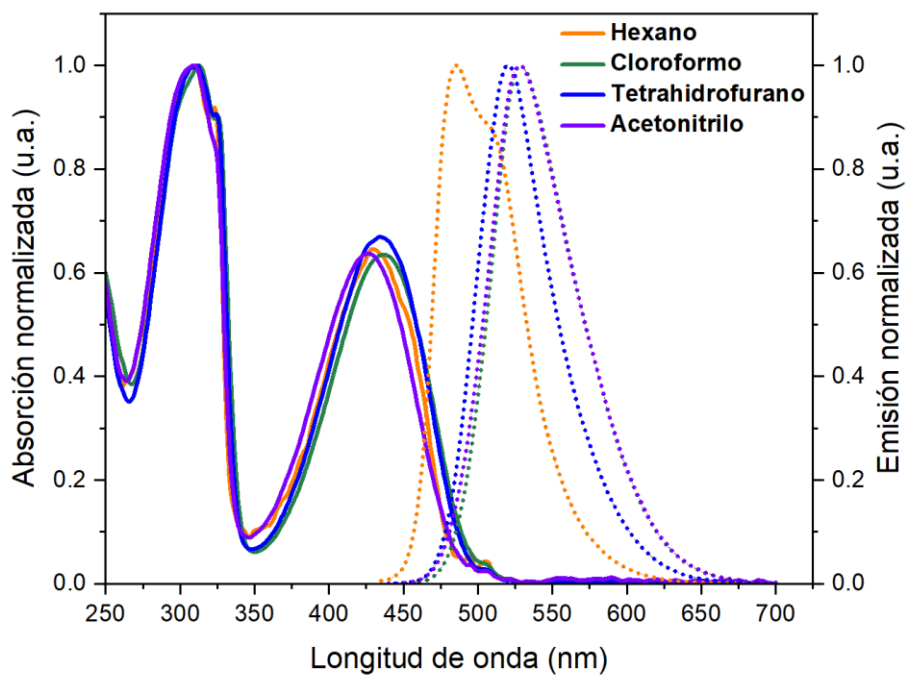
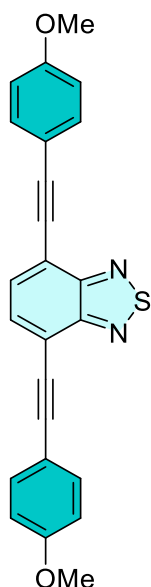


Figura 70 Espectros de UV-Vis (línea continua) y emisión (línea punteada) en solución para el compuesto **41**.

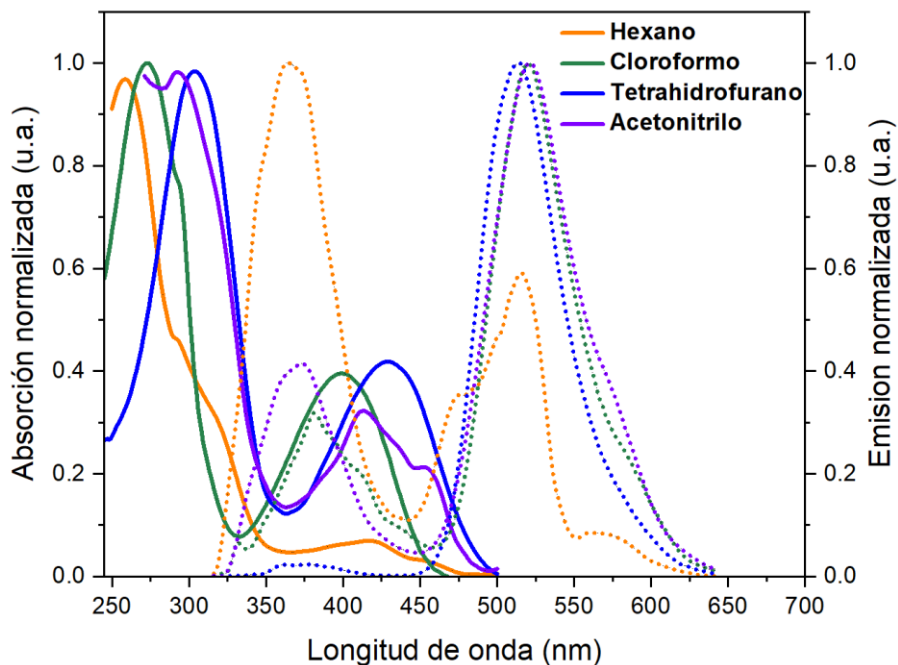
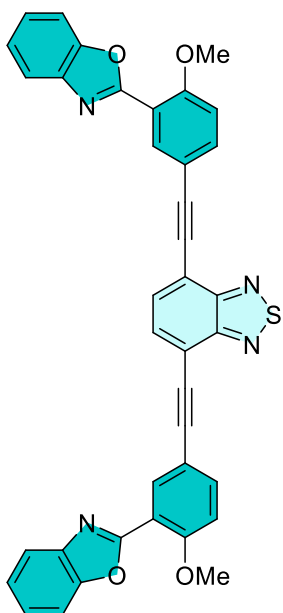


Figura 71 Espectros de UV-Vis (línea continua) y emisión (línea punteada) en solución para el compuesto **42**.

Tabla 25. Propiedades ópticas en solución para los BOTDZ's **41** y **43**.

	Disolvente	UV $\lambda_{\text{máx}}^a$ (nm)	Em $\lambda_{\text{máx}}^a$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon (\text{M}^*\text{cm}^{-1})$	Φ_F^b	E_{gopt}^c (eV)
41	Hexano	309, <u>429</u>	485	2961	23817	0.20	2.54
	Cloroformo	313, <u>437</u>	528	3943	24172	0.12	2.49
	THF	311, <u>434</u>	520	3810	24816	0.16	2.51
	Acetonitrilo	309, <u>426</u>	527	4498	24756	0.13	2.55
42	Hexano	<u>258</u> , 418	<u>363</u> , 515	4505	30945	0.56	2.58
	Cloroformo	<u>273</u> , 399	381, <u>521</u>	5868	31154	0.63	2.71
	THF	<u>303</u> , 429	375, <u>514</u>	3854	31213	0.57	2.52
	Acetonitrilo	<u>292</u> , 413	373, <u>521</u>	5019	31867	0.51	2.57

^a Las longitudes de onda subrayadas corresponden a la $\lambda_{\text{máx}}$.

^b Se usó sulfato de quinina en H_2SO_4 0.1M como referencia ($\Phi_F = 0.546$).

^c $E_{\text{gopt}} = hc/\lambda$, $1242/\lambda_{\text{onset}}$.

Los espectros de absorción del compuesto **42** mostraron solvatocromismo negativo (menor λ , mayor ΔE), al disminuir la polaridad del disolvente, mientras que al aumentar la polaridad de este se observaba un solvatocromismo positivo (mayor λ , menor ΔE). Todos los compuestos mostraron picos de máximos de absorción entre 258 a 437 nm los cuales se atribuyen a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Los coeficientes de absorptividad (ϵ) son altos y se encuentran en el rango de 2.4×10^4 a $3.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Los compuestos exhiben picos de absorción en la región morado del espectro electromagnético.

Los espectros de fluorescencia fueron adquiridos mediante excitación a 10 nm debajo de la longitud de onda de absorción. Los espectros se extienden de 300 a 650 nm con picos máximos entre 363-528 nm. Los compuestos emiten en la región morado a verde del espectro electromagnético. Los rendimientos cuánticos (Φ_F) observados para los compuestos se encuentran en el rango de 0.12-0.63, observando el mejor resultado para el compuesto **42** en cloroformo, el cual contiene el grupo metoxilo que es un grupo electrodonador, encargado de aumentar la densidad electrónica en la parte lineal del rotor, así como aumentar la solubilidad. Tomando como referencia el compuesto **41**, el cual está presente en la parte lineal de los rotores **42**, se observa una mejoría en cuanto a rendimientos cuánticos al agregar el anillo de benzoxazol en posición orto al grupo metoxilo.

Los BOTDZ's exhiben desplazamientos de Stokes (Δ_{ss}) en el rango de 2961-5868 cm^{-1} , este valor refleja la pérdida de energía durante el proceso de fluorescencia la cual se lleva a cabo mediante diferentes procesos, como: relajación no-radiativa, disipación de energía a través de colisiones, conversión interna y cruce entre sistemas. Adicionalmente, se determinaron los valores de band gap óptico ($E_{g_{opt}}$) usando el método directo, dando valores en el rango de 2.49-2.71 eV, lo cual indica que estos compuestos pueden ser empleados como semiconductores orgánicos.

4.9.4 Estudio de las propiedades ópticas en película

Con el propósito de analizar las propiedades ópticas en estado sólido del compuesto **42**, se realizaron estudios en películas, las cuales fueron formadas sobre una placa de cuarzo mediante el goteo y evaporación de soluciones de cada compuesto disuelto en cloroformo. En el espectro de absorción del compuesto **42**, se observó un desplazamiento hipsocrómico en las longitudes máximas de absorción comparado con el observado en solución. En el espectro de emisión del compuesto **42** se observó un ligero desplazamiento batocrómico en las longitudes máximas de emisión tomando como referencia el observado en solución. El valor de *band gap* se encuentra en 3.20 eV, este valor se encuentra dentro del rango de semiconductores orgánicos. (**Figura 72, Tabla 26**).

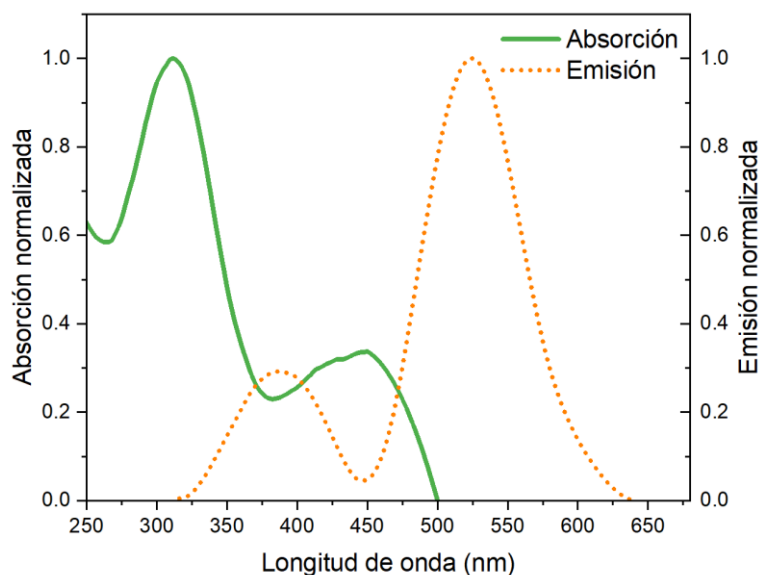


Figura 72. Espectros de UV-Vis (A) y fluorescencia en película para BOTDZ **42**

Tabla 26. Propiedades ópticas en película para BOTDZ **42**.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{[a]}$ (nm)	$\Delta_{\text{ss}}(\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{gopt}}(\text{eV})^{[b]}$
42	<u>311</u> , 450	387, <u>524</u>	3138	3.20

^a La longitud de onda subrayada corresponde a λ_{max} .

^b $E_{\text{gopt}} = hc/\lambda$, $1242/\lambda_{\text{onset}}$.

4.9.5 Estudio mediante cálculos teóricos.

Para una mejor comprensión de los resultados ópticos, se llevaron a cabo una serie de cálculos DFT y TD-DFT utilizando el programa Gaussian16, empleando el nivel de cálculo CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) con solvatación en cloroformo, mediante el modelo continuo polarizable (PCM). Se eligió dicho funcional ya que es un híbrido utilizado en la teoría del funcional de la densidad (DFT); el cual combina el funcional B3LYP con el método de atenuación de Coulomb (CAM) el cual permite mejorar la descripción de las interacciones a largo alcance.

Se inició realizando el cálculo de optimización y frecuencia con la finalidad de obtener los conformeros más estables, además de verificar que no existieran frecuencias imaginarias. Para ello, se inició por la construcción de un modelo de las moléculas a estudiar con ayuda del programa AVOGADRO 1.2, a partir de esto se obtuvieron las

coordenadas XYZ, las cuales permitieron realizar el cálculo de optimización en el cual se analizaron dos conformeros posibles (N–O y O–O) (**Figura 73**).

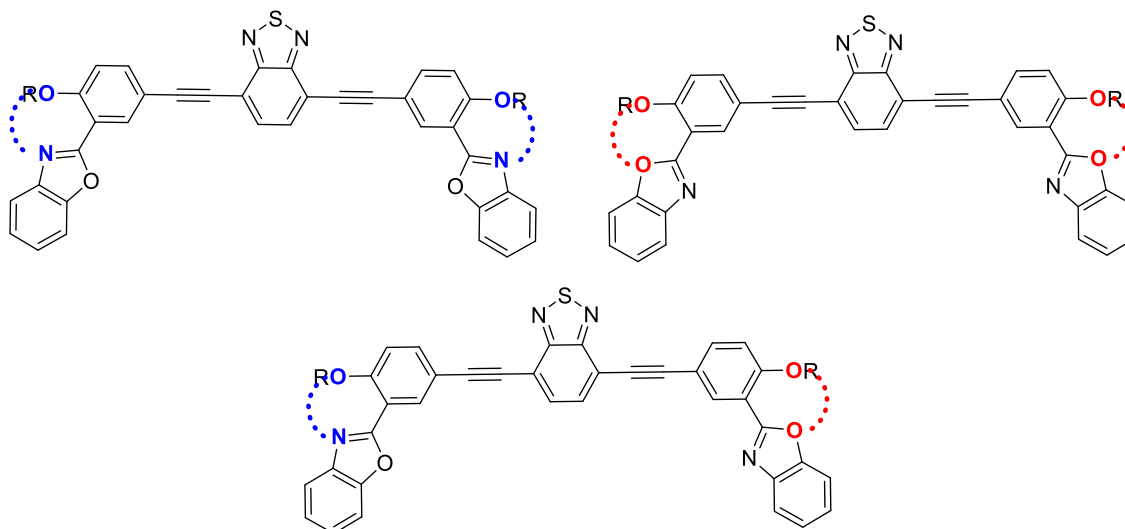


Figura 73. Conformeros posibles para los BOTDZ's 41-43.

Los conformeros de mínima energía encontrados para los compuestos sintetizados, muestran una orientación O–O cuando presentan el sustituyente -OMe y -OEt (**Figura 74**).

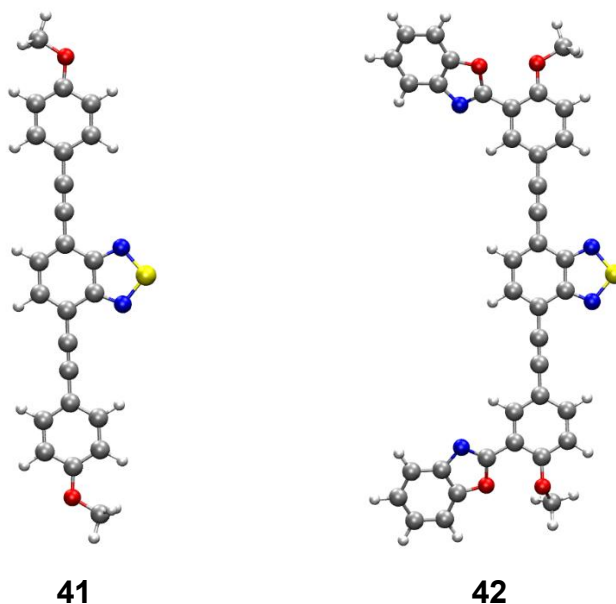


Figura 74. Estructuras optimizadas de los compuestos **41-42** con el nivel CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) con solvatación PCM en cloroformo.

A partir de los resultados de optimización fue posible calcular los valores de los orbitales moleculares frontera a través de los cuales se determinó el valor de gap, observando valores entre 2.23-2.47 eV (**Figura 75**).

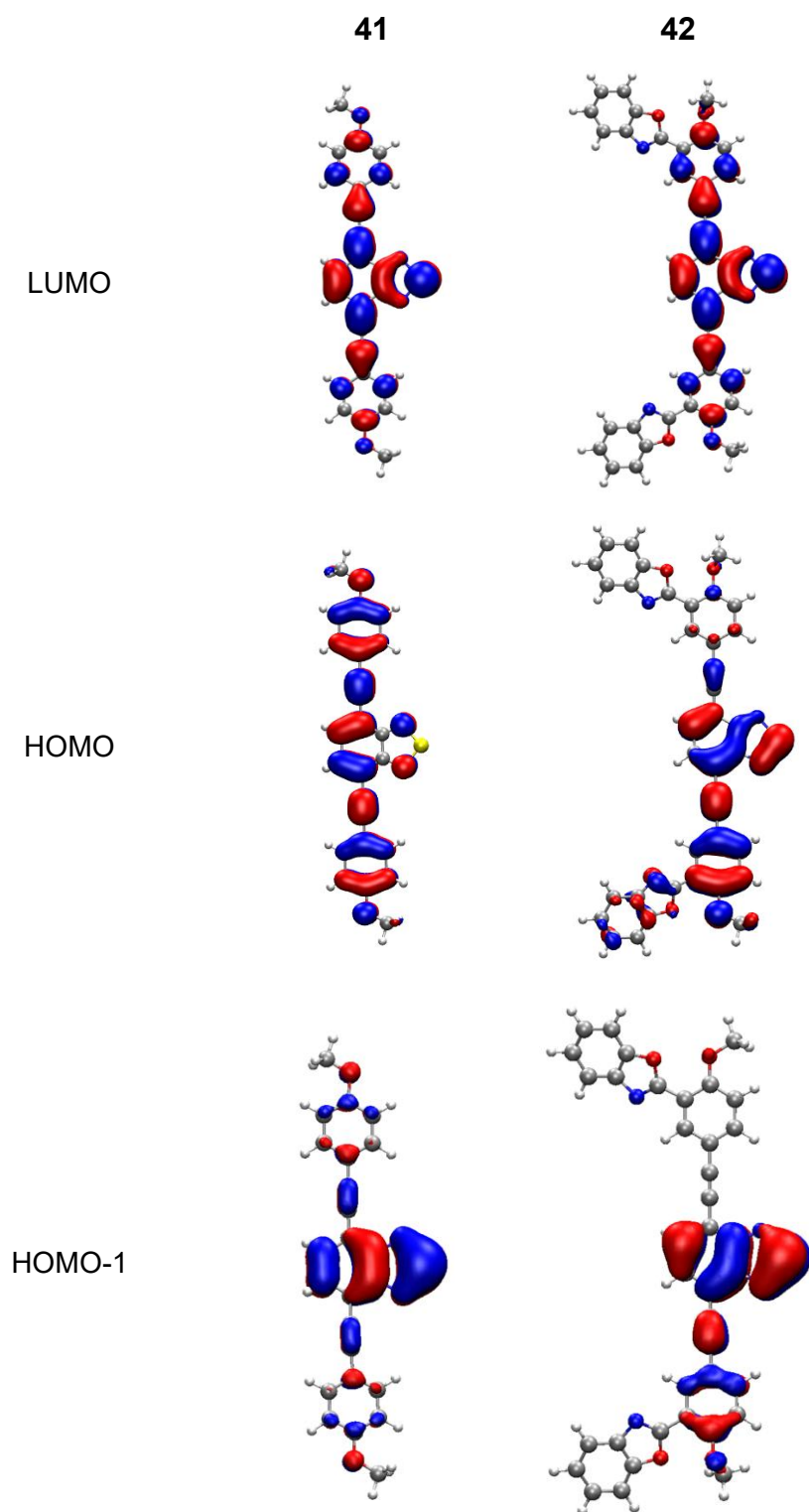


Figura 75. Orbitales moleculares de 41-42.

Partiendo de las coordenadas de las geometrías optimizadas de menor energía, se procedió a realizar un estudio TDDFT, el cual nos permitió realizar la simulación teórica de los espectros de UV-Vis, los cuales se aproximaron a los obtenidos de forma experimental, mostrando un error absoluto medio (MAE) de 15 nm. Los compuestos **41** y **42** exhiben dos picos pronunciados de absorción, aproximadamente en 290 y 430 nm, correspondientes a las transiciones electrónicas HOMO→LUMO y HOMO-1→LUMO, respectivamente, las cuales se asocian a las transiciones permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema conjugado. Además, el primer pico representa al máximo de absorción para esos compuestos.

Por otra parte, la simulación de los espectros de emisión se llevó a cabo mediante un estudio TDDFT para el cálculo de optimización en el segundo estado excitado (S_2) el cual nos permitió obtener la geometría optimizada, además de los gráficos de emisión. En estos se observa una congruencia con los obtenidos experimentalmente para esta serie de compuestos, los cuales de acuerdo con estos resultados muestran emisión anti-Kasha, esto dice que la emisión se lleva a cabo desde estados excitados de alta energía. Los espectros teóricos de emisión muestran picos en el rango de 334 a 516 nm, correspondientes a la transición LUMO→HOMO y LUMO-1→HOMO. Los resultados se ajustan de manera satisfactoria a los experimentales, mostrando un error absoluto medio (MAE) de 36 nm.

Tabla 27. Energías calculadas (en nm), fuerza del oscilador (f), transiciones asignadas para absorción y emisión, estado excitado (S_n) y gaps (en eV, Δ_{H-L}), de los compuestos **41-42** con solvatación en cloroformo.

	Absorción (nm)			Transición	Emisión (nm)			Transición	S_n	Δ_{H-L} (eV)
	Teórico	Exp	f		Teórico	Exp	f			
41	435	437	0.68	HOMO→LUMO	516	528	0.69	LUMO-1→HOMO	S_2	2.40
	291	313	0.66	HOMO-1→LUMO						
42	423	399	0.68	HOMO→LUMO	556	521	0.69	LUMO→HOMO	S_2	2.23
	287	273	0.48	HOMO-1→LUMO	334	381		LUMO→HOMO-1		

Por otra parte, los cambios más significativos en la geometría entre el estado basal y excitado se observan en el ángulo θ_{A-B} formado por el fragmento de tiadiazol (A) y fenileno (B). El compuesto **42** muestra un aumento en dicho ángulo de 0.2° . Sin embargo, el compuesto **41** no muestra ningún cambio, debido a la ausencia del anillo de benzoxazol. De manera similar, el ángulo θ_{B-C} formado por el fragmento de fenileno (B) y benzoxazol (C) muestran un aumento en hasta 0.3° . También se observa un ligero cambio en las distancias de enlace entre el átomo de carbono de la parte lineal de difenilacetileno y el átomo de oxígeno del grupo -OMe mostrando una reducción máxima de $0.02 \text{ \AA}$, esta reducción es atribuida a la formación de una forma quinoide en el estado excitado (**Figura 76, Tabla 28**).

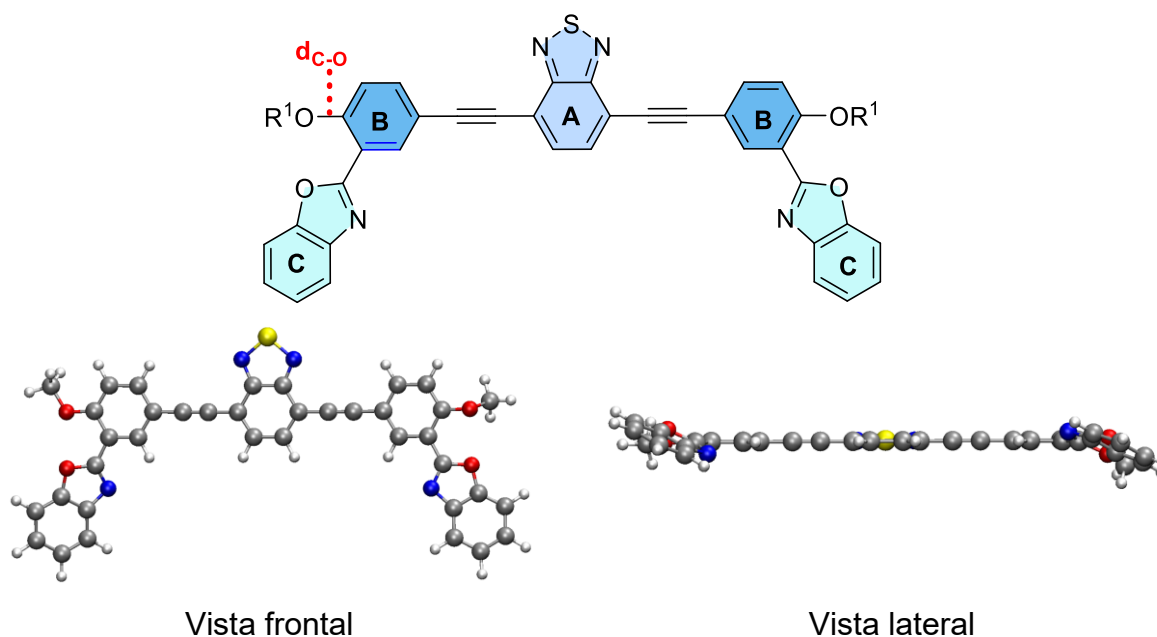


Figura 76. Ángulo diedro entre el tiadiazol A con el anillo de benceno B y con el anillo de benzoxazol C y distancias de enlace C-O para los compuestos **41-42**.

Tabla 28. Ángulo dihedral entre el anillo de tiadiazol A con fenileno B (θ_{A-B}), fenileno B y benzoxazol C (θ_{B-C}) y distancias de enlace C-O (en $\text{\AA}$) para el estado basal (S_0) y excitado (S_2) de **41-42**.

Estado basal	Estado excitado	Diferencia (S_0 y S_n)
--------------	-----------------	------------------------------

	$\theta_{A-B}(^\circ)$	$\theta_{B-C}(^\circ)$	$d_{C-O}(\text{\AA})$	S_n	$\theta_{A-B}(^\circ)$	$\theta_{B-C}(^\circ)$	$d_{C-O}(\text{\AA})$	$\Delta\theta_{A-B}(^\circ)$	$\Delta\theta_{B-C}(^\circ)$	$\Delta d_{C-O}(\text{\AA})$
41	0	-	1.36	S_2	0	-	1.34	0	-	0.02
42	0.6	26.9	1.35	S_2	0.8	27.2	1.34	0.2	0.3	0.01

Mediante el cálculo de optimización de las moléculas en estudio fue posible obtener el diagrama MEP el cual muestra las regiones negativas o con mayor densidad electrónica en rojo, también indica las áreas susceptibles a ataques electrofílicos. Por otra parte, las regiones positivas, representadas en azul presentan deficiencia electrónica y sugieren que son sitios susceptibles a ataques nucleofílicos. Las figuras revelan varios sitios potenciales para ataques nucleofílicos en color azul, ubicados en los átomos de azufre del anillo de tiadiazol (**41-42**), que exhibe un potencial electrostático positivo cercano a 0.054 a.u. Por el contrario, los átomos de carbono del anillo de fenileno y alquinos (**41-42**), muestran un potencial electrostático negativo cercano a -0.054 u.a., lo que indica que estos son sitios potenciales para ataques electrofílicos (**Figura 77**).

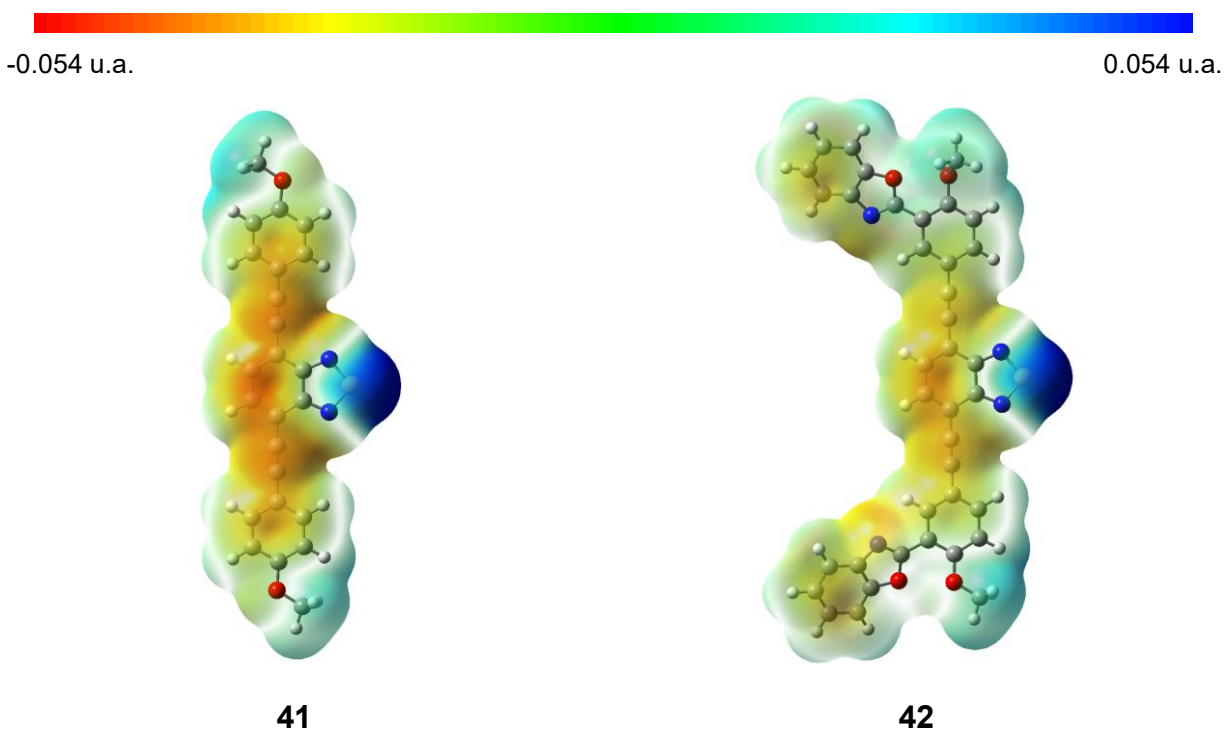


Figura 77. Superficies de potencial electrostático molecular (MEP) para los compuestos **41-42** calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-31G+(d,p) con solvatación en cloroformo.

5. Conclusiones

La presente investigación ha permitido el desarrollo y aplicación de una metodología de síntesis eficiente para la extensión del sistema π -conjugados en 2-arilbenzoxazoles mediante reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira asistidas por microondas. La implementación de esta estrategia, en conjunto con un diseño molecular dirigido, condujo a la obtención de derivados funcionalizados con sustituyentes electroattractores y electrodonadores. Estos compuestos sintetizados presentan características estructurales y electrónicas que los hacen candidatos prometedores para aplicaciones en materiales semiconductores orgánicos. La caracterización de los compuestos obtenidos fue realizada mediante análisis estructural mediante técnicas espectroscópicas como RMN, IR, y cuando fue posible, difracción de rayos X de monocristal.

Desde el punto de vista de las propiedades fotofísicas, los espectros de absorción y emisión obtenidos en diferentes medios han permitido evaluar el comportamiento de los compuestos. Se ha observado que la presencia de grupos funcionales electroattractores y electrodonadores tiene un impacto significativo en la longitud de onda de absorción y emisión, lo que sugiere un alto grado de ajuste molecular para aplicaciones optoelectrónicas. Adicionalmente, los cálculos DFT y TDDFT han proporcionado una explicación teórica coherente de los fenómenos experimentales observados, permitiendo explicar tendencias y comportamientos de los materiales estudiados.

En cuanto a la estabilidad estructural, los estudios de difracción de rayos X de los compuestos **17**, **18**, **20** y **26** han revelado la existencia de interacciones intermoleculares clave que pueden influir en la formación de empaques cristalinos eficientes. Dichos empaques juegan un papel determinante en la estabilidad y las propiedades optoelectrónicas de los materiales, lo que podría favorecer su incorporación en dispositivos optoelectrónicos.

Los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación abren nuevas perspectivas para el diseño y la síntesis de materiales funcionales basados en

benzoxazoles. La versatilidad de la metodología desarrollada permite la obtención de una amplia gama de derivados, lo que podría facilitar la adaptación de estos compuestos a aplicaciones específicas en el campo de la electrónica orgánica y la ciencia de materiales. Además, el conocimiento adquirido en la relación estructura-propiedad contribuirá al desarrollo futuro de estrategias de diseño molecular más eficientes.

Finalmente, esta investigación representa un avance significativo en la comprensión y optimización de las propiedades estructurales y electrónicas de los 2-arilbenzoxazoles funcionalizados. La combinación de metodologías experimentales y teóricas ha permitido establecer un marco sólido para el estudio de nuevos materiales con potencial en tecnologías emergentes. En este contexto, se plantea como una dirección futura la aplicación de estos compuestos en dispositivos reales, así como la exploración de nuevas estrategias de modificación molecular que permitan mejorar sus propiedades optoelectrónicas y de estabilidad térmica.

6. Parte experimental

6.1. Información general

Los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. El metanol, acetato de etilo y hexano fueron purificados mediante destilación. El THF utilizado en reacciones anhidras se secó con sodio metálico y benzofenona como indicador. El disolvente seco se transfirió con jeringas y cánulas secas, bajo atmósfera de nitrógeno. El material de vidrio, jeringas, cánulas y barras de agitación usados para las reacciones bajo condiciones anhidras fueron secados en una estufa a 100 °C por 12 horas antes de usarse. El avance de las reacciones se determinó por medio de cromatografía en capa fina con cromatoplasmas comerciales de gel de sílice 60 F₂₅₄, espesor 0.2 mm utilizando como revelador una lámpara de UV ($\lambda = 254$ nm, 365 nm). La purificación de los compuestos se realizó por cromatografía en columna utilizando columnas empacadas con gel de sílice Fluka 200-300 Mesh ASTM. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C, experimentos de dos dimensiones COSY, HMBC, HSQC fueron obtenidos en un equipo Bruker de 400 MHz utilizando CDCl₃ (D, 99.8%). Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR System 2000. Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo Büchi Melting Point B-540. Los espectros de UV-Visible se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer XLS. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS55. Las reacciones en microondas se realizaron en un equipo CEM modelo Discovery.

6.1.1. Rayos X de los compuestos obtenidos

La determinación estructural se realizó utilizando un difractómetro Oxford Diffraction Gemini A usando un monocromador de grafito (Mo α $\lambda = 0.710$ Å y Cu α $\lambda = 1.541$ Å) a 293 K. La colección e integración de datos se realizó utilizando el programa CrysAlisPro. La solución y el refinamiento de la estructura se llevaron a cabo utilizando el programa Olex2-1.5 con el modelo de refinamiento SHEL XL utilizando métodos directos y por mínimos cuadrados. Los átomos distintos a hidrógeno fueron tratados anisotrópicamente y los átomos de hidrógeno calculados geométricamente. Para la

determinación de las superficies de Hirshfeld y la cuantificación de las interacciones intermoleculares se utilizó el programa CrystalExplorer17.

6.1.2. Propiedades fotofísicas

Para llevar a cabo la determinación de las propiedades ópticas en fase líquida, se realizaron mediciones en disoluciones de cloroformo, THF, acetonitrilo y hexano. Estos experimentos fueron analizados en una celda de cuarzo de 1 cm de ancho. Para realizar las películas se tomó una muestra pequeña de los compuestos disueltos en cloroformo a una concentración de 5×10^{-3} M la cual fue colocada en una placa de cuarzo hasta la evaporación del disolvente y su formación.

El rendimiento cuántico de fluorescencia en disolución se realizó empleando como referencia antraceno en EtOH o sulfato de quinina en H_2SO_4 0.01 N. El desplazamiento de Stokes se calculó a partir de diferencia que existe entre el pico más desplazado del espectro de absorción y el espectro de fluorescencia. El *band gap* se midió experimentalmente utilizando los espectros de absorción, mediante el método directo. El coeficiente de extinción molar se determinó a partir de la medición de la absorbancia de distintas disoluciones con concentración conocida partiendo de una disolución inicial con una concentración conocida entre 1×10^{-3} y 5×10^{-3} M en cloroformo, a partir de la cual se prepararon un conjunto de diluciones en concentración decreciente, en donde el valor de la absorbancia de la primera dilución presentó valores cercanos a 1 y en el resto de los valores disminuyeron progresivamente.

6.1.3. Cálculos computacionales

Para la obtención de la geometría inicial se construyó un modelo de las moléculas a estudiar con el programa AVOGADRO 1.2, para obtener las coordenadas XYZ. El cálculo de optimización de la geometría, gap y frecuencias vibratorias se realizó mediante un estudio DFT con el programa Gaussian16, empleando el nivel de cálculo CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) con solvatación en cloroformo, mediante el modelo continuo polarizable (PCM). La simulación de los espectros de emisión se llevó mediante un estudio TD-DFT para el cálculo de optimización en el primer y segundo estado excitado

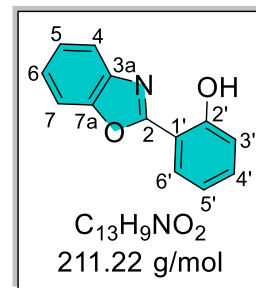
(S₁ y S₂). Los resultados fueron visualizados con el programa GaussView 6.0.16 y graficados mediante el software VMD.

6.2. Procedimiento general para la preparación de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazoles (1 y 2).

La obtención de 2-hidroxifenilbenzoxazoles se efectuó mediante la siguiente metodología descrita en nuestro grupo de trabajo¹⁹; en un matraz redondo de 100 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 1 equivalente de 5-bromobenzaldehído, 1 equivalente del correspondiente *o*-aminofenol, 10%mol de ácido fenilborónico disueltos en 50 mL de metanol, la reacción se dejó en agitación por 5 minutos y posteriormente se adiciono 1 equivalente de cianuro de sodio disuelto en 1 mL de agua destilada. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 horas a matraz abierto. Los sólidos obtenidos fueron purificados por filtración con metanol frío, obteniendo rendimientos moderados.

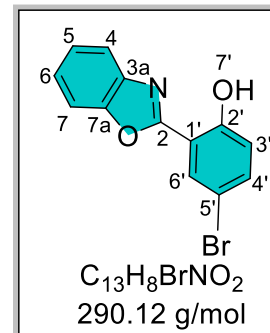
6.2.1. Síntesis de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (1).

Para la síntesis de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 100 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 4.58 mmol (550 mg) de salicilaldehído, 4.58 mmol (500 mg) de 2-aminofenol, 0.46 mmol (56 mg) de ácido fenilborónico disueltos en 50 mL de metanol, la reacción se dejó en agitación por 5 minutos y posteriormente se adicionó gota a gota 4.6 mmol (220 mg) de cianuro de sodio disuelto en 1 mL de agua destilada. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 horas a matraz abierto. El sólido obtenido fue purificado por filtración con metanol frío, obteniendo 504 mg del compuesto puro como un sólido color naranja con un rendimiento de 53% y p.f.= 124 – 126°C, literatura¹⁹ p.f.= 122 – 123°C.



6.2.2. Síntesis de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol (2).

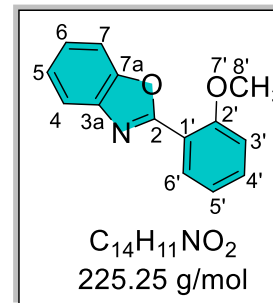
Para la síntesis de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 100 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 4.58 mmol (920 mg) de 5-bromosalicilaldehído, 4.58 mmol (500 mg) de 2-aminofenol, 0.46 mmol (60 mg) de ácido fenilborónico disueltos en 50 mL de metanol, la reacción se dejó en agitación por 5 minutos y posteriormente se adiciono gota a gota 4.6 mmol (224 mg) de cianuro de sodio disuelto en 1 mL de agua destilada. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 horas a matraz abierto. El sólido obtenido fue purificado por filtración con metanol frío, obteniendo 850 mg del compuesto como un sólido color morado con un rendimiento de 64% y p.f.= 172–175 °C, literatura¹⁹ p.f.= 177–178 °C.

**6.3. Procedimiento general para la alquilación de 2-(2'-alcoxifenil)benzoxazoles (3-5).**

En un matraz redondo de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 1 equivalente del correspondiente 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (**1** y **2**) y 35 mL de acetona, la mezcla se calentó a reflujo hasta disolver el compuesto, posteriormente se dejó que alcanzara la temperatura ambiente y se adicionó 1 equivalente de K_2CO_3 y 3 equivalentes de CH_3I . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 18 h. Al finalizar la reacción el disolvente se evaporó a presión reducida. El sólido obtenido se disolvió en acetato de etilo (50mL) y se lavó con 30 mL de una solución saturada de NaCl. La fase orgánica se separó, se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida.

6.3.1. Síntesis de 2-(2'-metoxifenil)benzoxazol (3).

Para la síntesis de 2-(2'-metoxifenil)benzoxazol se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 0.95 mmol (200 mg) de 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol **1** y 30 mL de acetona, la reacción se dejó en agitación durante 5 minutos (con la finalidad de disolver el compuesto), posteriormente se añadieron 1.42 mmol (196 mg) de K_2CO_3 y 2.85 mmol (0.18 mL) de CH_3I , la reacción se llevó a reflujo durante 18 horas. Al finalizar el tiempo de reacción se evaporó el solvente y el sólido obtenido fue redisoluto con acetato de etilo, la solución obtenida fue lavada con una solución saturada de NaCl (3x15 mL), la fase orgánica fue concentrada y secada con Na_2SO_4 anhidro, obteniendo 209 mg de un aceite color amarillo claro con un rendimiento de 98%.

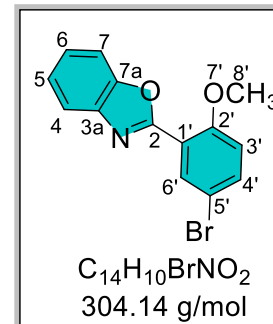


RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 8.12 (dd, $J = 8.0, 4.0$ Hz, 1H, H-6'), 7.84 – 7.81 (m, 1H, H-4), 7.58–7.55 (m, 1H, H-7), 7.49–7.44 (m, 1H, H-4'), 7.34–7.29 (m, 2H, H-5, H-6), 7.09–7.03 (m, 2H, H-3', H-5'), 3.98 (s, 3H, H-8')

RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 161.6 (C-2), 158.5 (C-2'), 150.33 (C-7a), 142.1 (C-3a), 132.8 (C-4'), 131.3 (C-6'), 124.9 (C-6), 124.3 (C-5), 120.7 (C-5'), 120.2 (C-4), 116.1 (C-1'), 112.1 (C-3'), 110.5 (C-7), 56.2 (C-8')

6.3.2. Síntesis de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (4).

Para la síntesis de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 1.72 mmol (500 mg) de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol **2**, 5.16 mmol (732 mg) de CH₃I y 2.58 mmol (356 mg) de K₂CO₃ en 30 mL de acetona. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 18 h. Al finalizar el tiempo de reacción se evaporó



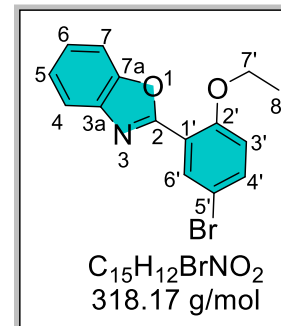
el solvente y el sólido fue redissuelto en 20 mL de acetato de etilo, posteriormente fue lavado con una solución saturada de NaCl (3x20mL), la fase orgánica fue secada con Na₂SO₄ anhidro y evaporada a presión reducida, obteniendo 518 mg del compuesto como un sólido color naranja en un rendimiento de 99% y p.f.= 113 – 116 °C.

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8.25 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H-6'), 7.81-7.79 (m, 1H, H-5), 7.57-7.52 (m, 2H, H-4', H-6), 7.35-7.31 (m, 1H, H-4), 6.91 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H-3'), 3.96 (s, 3H, H-8')

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 160.10 (C-2), 157.55 (C-2'), 150.37 (C-3a), 141.98 (C-7a), 135.25 (C-4'), 133.65 (C-6'), 125.37 (C-4), 124.54 (C-7), 120.40 (C-5), 117.96 (C-3'), 113.93 (C-5'), 112.87 (C-1'), 110.60 (C-6), 56.52 (C-8').

6.3.3. Síntesis de 2-(5'-bromo-2'-etoxifenil)benzoxazol (5).

Para la síntesis de 2-(5'-bromo-2'-etoxifenil)benzoxazol se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 1.72 mmol (500 mg) de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol **2** y 30 mL de acetona, la reacción se dejó en agitación durante 5 min (con la finalidad de disolver el compuesto), después se colocó 3.44 mmol (375 mg) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ y 2.58 mmol (356 mg) de K_2CO_3 .

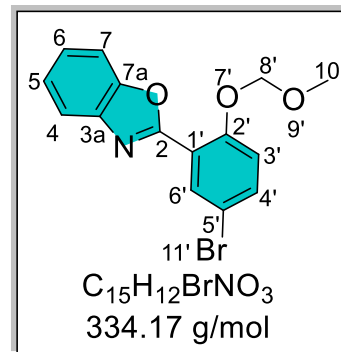


La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 18 horas. Al finalizar el tiempo de reacción se evaporó el solvente y el sólido fue redissuelto en 20 mL de acetato de etilo, posteriormente fue lavado con una solución saturada de NaCl (3x15mL), la fase orgánica fue secada con Na_2SO_4 anhidro y evaporada a presión reducida, obteniendo 531 mg del compuesto como un sólido color amarillo en un rendimiento de 97% y p.f.= 103–105 °C.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm:	8.25 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H-6'), 7.82–7.78 (m, 1H, H-5), 7.60–7.57 (m, 1H, H-6), 7.55 (dd, $J = 8, 4$ Hz, 1H, H-4'), 7.37–7.35 (m, 2H, H-7, H-4), 6.94 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H-3), 4.20 (c, 2H, H-7'), 1.51 (t, 3H, H-8').
RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:	160.7 (C-2), 157.1 (C-2'), 150.7 (C-7a), 141.8 (C-3a), 135.3 (C-4'), 133.9 (C-6'), 125.3 (C-7), 124.6 (C-4), 120.4 (C-5), 118.6 (C-1'), 115.40 (C-3'), 112.9 (C-5'), 110.7 (C-6), 65.4 (C-7'), 14.8 (C-8').
IR ν máx (ATR, cm^{-1}):	2978, 2930, 2878.4, 2770, 2536, 1952, 1843, 1769, 1573, 1527.6, 1454, 1248, 1143, 1038, 886, 793, 751.
Análisis Elemental (%):	Calc.: C: 56.63; H: 3.80. Exp.: C: 56.39, H: 3.68.

6.3.4. Síntesis de 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol (6).

Para la síntesis de 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 1.72 mmol (500 mg) de 2-(5'-bromo-2'-hidroxifenil)benzoxazol **2** y 15 mL de THF, la reacción se colocó en un baño de hielo hasta alcanzar una temperatura de 0 °C, posteriormente se adicionó 14.62



mmol (1889 mg) de DIPEA y 6.02 mmol (752 mg) de BrMOM gota a gota. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 24 horas. Al finalizar el tiempo de reacción se evaporó el solvente y el sólido fue redissuelto en 20 mL de acetato de etilo, posteriormente fue lavado con una solución saturada de NaCl (3x15mL), la fase orgánica fue secada con Na_2SO_4 anhidro y evaporada a presión reducida, obteniendo 564 mg del compuesto como un sólido color amarillo en un rendimiento de 98% y p.f.= 153–156 °C.

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 8.27 (d, $J = 4$ Hz, 1H, H-6'), 7.87–7.85 (m, 1H, H-5), 7.61–7.59 (m, 1H, H-6), 7.57 (dd, $J = 8, 4$ Hz, 1H, H-4'), 7.41–7.36 (m, 2H, H-4, H-7), 7.21 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H-3'), 5.37 (s, 2H, H-8'), 3.54 (s, 3H, H-10').

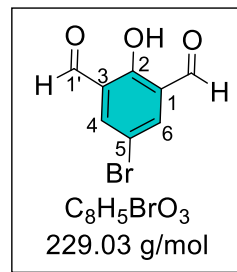
RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 160.2 (C-2), 155.4 (C-2'), 150.6 (C-7a), 141.4 (C-3a), 135.6 (C-4'), 133.8 (C-6'), 125.7 (C-4), 124.9 (C-7), 120.4 (C-5), 119.1 (C-1'), 118.5 (C-3'), 114.6 (C-5'), 110.8 (C-6), 95.5 (C-8'), 56.7 (C-10').

IR v máx (ATR, cm^{-1}): 3051, 2883, 2808, 2331, 2218, 1903, 1774, 1715, 1632, 1547, 1498, 1356, 1250, 1050, 954, 888.91, 740, 685.

Análisis Elemental (%):
Calc.: C: 53.91; H: 3.62.
Exp.: C: 53.68, H: 3.49

6.3.5. Síntesis de 5-bromo-2-hydroxiisofthalaldehido (7).

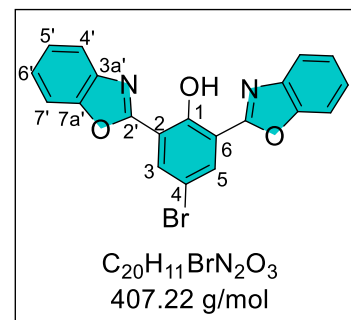
Para la síntesis de 5-bromo-2-hydroxiisofthalaldehido se siguió la siguiente metodología. En un tubo Schlenk provisto de una barra de agitación se colocaron 3 mmol (519 mg) de 4-bromofenol, 24 mmol (3360 mg) de hexametilentetramina y se añadieron 15 mL de TFA, se purgó el sistema con N₂ durante 2 minutos y se selló el tubo. La reacción se dejó en agitación a una temperatura de 110 –



120 °C durante 48 horas. Al finalizar, se llevó a temperatura ambiente, se añadieron 50 mL de una solución 4 N de HCl, la reacción se dejó en agitación durante 12 horas. El sólido precipitado fue filtrado a vacío y lavado con agua, obteniendo 688 mg de un sólido color amarillo en un rendimiento de 92 % y p.f.= 130–133 °C.

6.3.6. Síntesis de 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-bromofenol (8).

Para la síntesis de 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-bromofenol se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 2.18 mmol (500 mg) de 5-bromo-2-hydroxiisofthalaldehido **7**, 4.36 mmol (475 mg) de 2-aminofenol, 0.65 mmol (79 mg) de ácido fenilborónico disueltos en 50 mL de metanol, la reacción se dejó en agitación por 5 minutos y

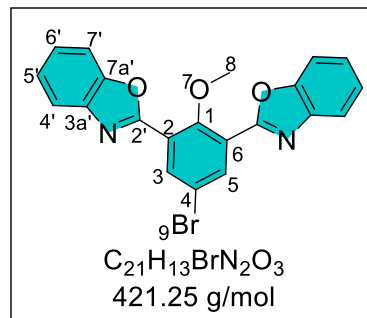


posteriormente se adicionó gota a gota 4.36 mmol (214 mg) de cianuro de sodio disuelto en 1 mL de agua destilada. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 horas a matraz abierto. El sólido obtenido fue purificado por filtración con metanol frío, obteniendo 358 mg del compuesto con un rendimiento de 80%, el cual no funde al alcanzar una temperatura de 325 °C.²⁵

²⁵ Segovia-Pérez, R., Alvarado-Rodríguez, J. G., Rojas-Lima, S., López-Ruiz, H., Andrade-López, N., Jancik, V., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Otero, D., *J. Coord. Chem.*, **2018**, 71(22), 3790-3805. DOI: 10.1080/00958972.2018.1528498

6.3.7. Síntesis de 2,2'-(5-bromo-2-metoxi-1,3-fenilen)bis(benzoxazol) (9).

Para la síntesis de 2,2'-(5-bromo-2-metoxi-1,3-fenilen)bis(benzoxazol) se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 0.74 mmol (300 mg) de 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-bromofenol **8**, 3.7 mmol (525 mg) de CH₃I y 1.11 mmol (153 mg) de K₂CO₃ en 50 mL de acetona. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 18 h. Al finalizar el tiempo de reacción se evaporó el solvente y el sólido fue redissuelto en 20 mL de acetato de etilo, posteriormente fue lavado con una solución saturada de NaCl (3x20mL), la fase orgánica fue secada con Na₂SO₄ anhidro y evaporada a presión reducida, obteniendo 307 mg del compuesto como un sólido color amarillo en un rendimiento de 99% y p.f.= 226–229 °C.



RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8.49 (s, 2H, H-3, H-5), 7.87 – 7.84 (m, 2H, H-4'), 7.67 – 7.63 (m, 2H, H-7'), 7.45 – 7.39 (m, 2H, H-5', H-6'), 4.05 (s, 3H, H-8).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 159.7 (C-2'), 157.7 (C-1), 150.9 (C-7a'), 141.8 (C-3a'), 136.6 (C-3, C-5), 126.1 (C-6'), 125.1 (C-5'), 124.9 (C-2, C-6), 120.7 (C-4'), 117.3 (C-4), 110.9 (C-7'), 63.6 (C-8).

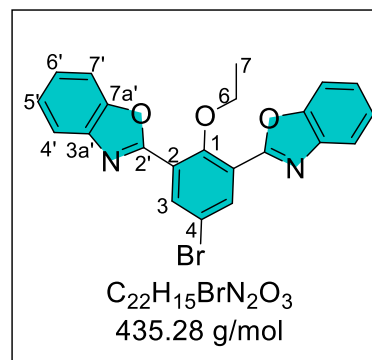
IR v máx (ATR, cm⁻¹): 3076, 2929, 2859, 1726.1, 1601, 1459, 1380, 1271, 1121, 1072.9, 744.54.

Análisis Elemental (%): Calc.: C: 59.88; H: 3.11.
Exp.: C: 59.69, H: 3.01

6.3.8. Síntesis de 2,2'-(5-bromo-2-etoxi-1,3-fenilen)bis(benzoxazol) (10).

Para la síntesis de 2,2'-(5-bromo-2-etoxi-1,3-fenilen)bis(benzoxazol) se siguió la siguiente metodología. En un matraz balón de 50 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 0.49 mmol (200 mg) de 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-bromofenol **8**, 0.98 mmol (139 mg) de CH₃CH₂Br y 0.73 mmol (101 mg) de K₂CO₃ en 30 mL de acetona.

La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a reflujo durante 18 horas. Al finalizar el tiempo de reacción se evaporó el solvente y el sólido fue redissuelto en 20 mL de acetato de etilo, posteriormente fue lavado con una solución saturada de NaCl (3x20mL), la fase orgánica fue secada con Na₂SO₄ anhidro y evaporada a presión reducida, obteniendo 202 mg del compuesto como un sólido color amarillo en un rendimiento de 94% y p.f.= 174–177 °C.



RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8.45 (s, 2H, H-3), 7.83-7.81 (m, 2H, H-4'), 7.62-7.60 (m, 2H, H-7'), 7.42-7.37 (m, 4H, H-5', H-6'), 4.14 (c, 2H, H-6), 1.48 (t, 3H, H-7).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 159.6 (C-2'), 156.5 (C-1), 150.9 (C-7a'), 141.7 (C-3a'), 136.6 (C-3), 125.9 (C-6'), 125.1 (C-2), 124.9 (C-5'), 120.6 (C-4'), 117.1 (C-4), 110.8 (C-7'), 72.3 (C-6), 15.4 (C-7).

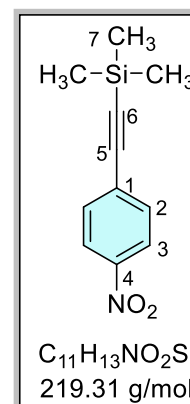
IR v máx (ATR, cm⁻¹): 3076, 2923.841, 2854, 1724, 1611, 1534, 1454, 1391, 1238, 1158, 1104, 1027, 926, 838, 740.

Análisis Elemental (%): Calc.: C: 60.71; H: 3.47.
Exp.: C: 60.63, H: 3.29.

6.3.9. Síntesis de trimetil((4-nitrofenil)etnil)silano (11)

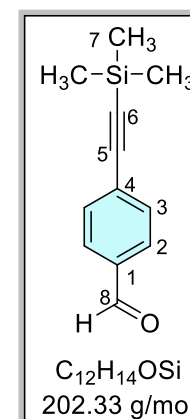
En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 1 mmol (202 mg) de 4-bromonitrobenceno, 0.05 mmol (35 mg) de PdCl₂(PPh₃)₂, 0.10 mmol (19 mg) de CuI, 0.05 mmol (13 mg) de PPh₃ y se colocó atmosfera de N₂ (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco, 2 mmol (0.28 mL) de TMSA y 1 mL de *i*-Pr₂NH, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones T=100 °C, t= 60 minutos, μ= 80 watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y

el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de 100% hexano, obteniendo 206 mg del compuesto como un sólido café en un rendimiento de 94% y p.f.=100-102 °C.⁵³



6.3.10. Síntesis de 4-((trimetilsilil)etinil)benzaldehido (12)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 1.35 mmol (250 mg) de 4-bromonitrobenzaldehído, 0.07 mmol (49 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.14 mmol (27 mg) de CuI , 0.07 mmol (18 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco, 2.7 mmol (0.37 mL) de TMSA y 1 mL de *i*- Pr_2NH , la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100^\circ\text{C}$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de 100% hexano, obteniendo 200 mg del compuesto como un aceite café en un rendimiento de 73%.

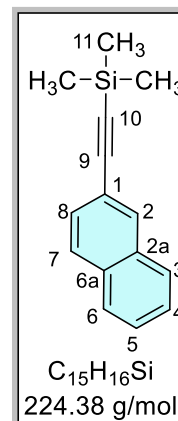


6.3.11. Síntesis de trimetil(naftalen-2-iletinil)silano (13)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 1.45 mmol (300 mg) de 1-bromonaftaleno, 0.07 mmol (49 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.14 mmol (27 mg) de CuI , 0.07 mmol (18 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco, 2.9 mmol (0.40 mL) de TMSA y 1 mL de *i*- Pr_2NH , la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes

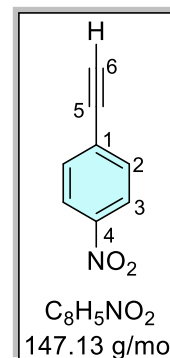
⁵³ Millican, J. N., Fronczek, F. R., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.*, **2012**, 8(68), DOI: 10.1107/S1600536812034034

condiciones $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t= 60$ minutos, $\mu= 80$ watts. Al finalizar se evaporo el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de 100% hexano, obteniendo 297 mg del compuesto como un aceite café en un rendimiento de 91%.



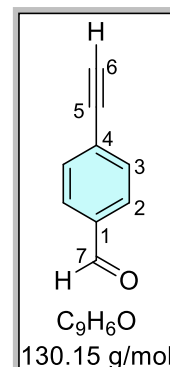
6.3.12. Síntesis de Síntesis de 1-etinil-4-nitrobenceno (14)

En un matraz balón de 25 mL provisto de una barra de agitación se colocaron 0.45 mmol (100 mg) de trimetil((4-nitrofenil)etinil)silano **11**, 0.67 mmol (92 mg) de K_2CO_3 , 13 mL de DCM y 2 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 2 h. Al finalizar la reacción se realizaron lavados con una solución saturada de NaCl (3x10), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y el solvente se evaporo a presión reducida, obteniendo 67 mg del compuesto como un aceite café en un rendimiento de 100%.



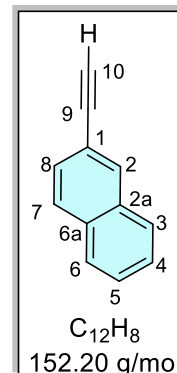
6.3.13. Síntesis de 4-etinilbenzaldehído (15)

En un matraz balón de 25 mL provisto de una barra de agitación se colocaron 0.74 mmol (150 mg) de 4-((trimetilsilil)etinil)benzaldehído **12**, 1.11 mmol (153 mg) de K_2CO_3 , 13 mL de DCM y 2 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 2 horas. Al finalizar la reacción se realizaron lavados con una solución saturada de NaCl (3x10), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y el solvente se evaporo a presión reducida. El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase 100% hexano, obteniendo 96 mg del compuesto como un aceite café en un rendimiento de 100%.



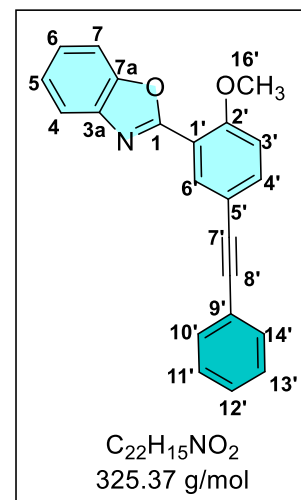
6.3.14. Síntesis de 1-etinilnaftaleno (16)

En un matraz balón de 25 mL provisto de una barra de agitación se colocaron 0.89 mmol (200 mg) de trimetil(naftalen-2-iletinil)silano **13**, 1.33 mmol (184 mg) de K_2CO_3 , 13 mL de DCM y 2 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 2 horas. Al finalizar la reacción se realizaron lavados con una solución saturada de NaCl (3x10), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida, obteniendo 135 mg del compuesto como un aceite café en un rendimiento de 99%.



6.3.15. Síntesis de 2-(2'-metoxi-5'-(feniletinil)fenil)benzoxazol (17)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.49 mmol (150 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.03 mmol (21 mg) de $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0.05 mmol (9 mg) de CuI, 0.03 mmol (8 mg) de PPh_3 y se colocó atmósfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco, 0.59 mmol (0.06 mL) de fenilacetileno y 1 mL de *i*-Pr₂NH, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100\text{ }^{\circ}C$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 .



El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 138 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 86% y un p.f. de $135 - 138\text{ }^{\circ}C$.

RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 8.38 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H-6'), 7.89 – 7.86 (m, 1H, H-7), 7.67 (dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, 1H, H-4'), 7.65 – 7.60 (m, 1H, H-4), 7.57 (dd, $J = 8, 4$ Hz, 2H, H-10'', H-14'), 7.40 – 7.36 (m, 5H, H-5, H-6, H-11', H-12', H-13'), 7.07 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H-3'), 4.05 (s, 3H, H-16').

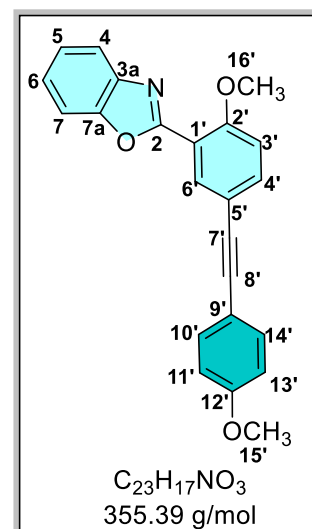
RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 160.73 (C-2), 158.28 (C-2'), 150.39 (C-7a), 142.09 (C-3a), 135.79 (C-4'), 134.63 (C-6'), 131.60 (C-10', C-14'), 128.44 (C-11', C-13'), 128.30 (C-12'), 125.27 (C-6), 124.49 (C-5), 123.30 (C-1'), 120.39 (C-7), 116.47 (C-9'), 116.00 (C-5'), 112.31 (C-3'), 110.59 (C-4), 89.09 (C-8'), 88.32 (C-7'), 56.46 (C-8').

IR v máx (ATR, cm^{-1}): 3057, 2933, 2838, 2219, 2211, 1595, 1504, 1452, 1277, 1185, 1137, 1021, 745, 690

Análisis Elemental (%): Calc. C: 81.21 H: 4.65
Exp. C: 81.06, H: 4.40

6.3.16. Síntesis de 2-(2'-metoxi-5'-((4'-metoxifenil)etnil)fenil)benzoxazol (18)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.49 mmol (150 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.49 mmol (65 mg) de 4-etnilanisol, 0.03 mmol (21 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.05 mmol (9 mg) de CuI, 0.03 mmol (8 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100^\circ\text{C}$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 .



El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 114 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 65% y un p.f. de $117 - 121^\circ\text{C}$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.32 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H-6'), 7.85 – 7.81 (m, 1H, H-7), 7.62 (dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, 2H, H-4,

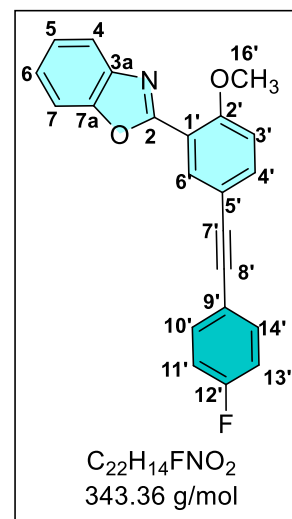
	H-4'), 7.47 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-10', H-14'), 7.36 – 7.34 (m, 2H, H-5, H-6), 7.04 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-3'), 6.88 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-11', H-13'), 4.03 (s, 3H, H-16'), 3.81 (s, 3H, H-15').
RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:	159.7 (C-12'), 158.1 (C-2'), 150.4 (C-3a), 142.2 (C-7a), 135.6 (C-4'), 134.5 (C-6'), 133.1 (C-10', C-14'), 128.6 (C-2), 125.3 (C-6), 124.5 (C-5), 120.4 (C-7), 116.5 (C-1'), 116.4 (C-5'), 115.4 (C-9'), 114.1 (C-11', C-13'), 112.3 (C-3'), 110.6 (C-4), 89.1 (C-8'), 86.9 (C-7'), 56.5 (C-16'), 55.4 (C-15').
IR v máx (ATR, cm^{-1}):	2955, 2927, 2031, 1718, 1606, 1509, 1455, 1239, 1172, 1031, 815, 739
Análisis Elemental (%):	Calc. C: 77.73 H: 4.82 Exp. C: 77.56, H: 4.61

6.3.17. Síntesis de 2-(5'-((4'-fluorofenil)etinil)-2'-metoxifenil)benzoxazol (19)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.49 mmol (150 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.49 mmol (59 mg) de 1-fluoro-4-etinilbenceno, 0.03 mmol (21 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.05 mmol (9 mg) de CuI , 0.03 mmol (8 mg) de PPh_3 y se colocó atmósfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100$ °C, $t= 60$ minutos, $\mu= 80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 .

El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase

móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 139 mg del compuesto en un rendimiento de 82% y un p.f. de 128 - 131 °C.



RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 8.34 (d, $J = 3.0$, 1H, H-6'), 7.85 – 7.81 (m, 1H, H-7), 7.64 (dd, $J = 8.7$, 3 Hz, 1H, H-4'), 7.61 – 7.59 (m, 1H, H-4), 7.53 – 7.49 (m, 2H, H-10', H-14'), 7.39 – 7.35 (m, 2H, H-5, H-6), 7.07 (d, $J = 8.7$ Hz, 3H, H-3', H-11', H-13'), 4.05 (s, 3H, H-16').

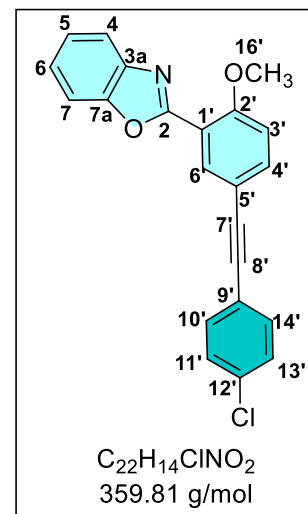
RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 162.6 (d, $J = 249.6$ Hz, C-12'), 160.8 (C-2), 158.4 (C-2'), 150.5 (C-7a), 142.2 (C-3a), 135.8 (C-4'), 134.7 (C-6'), 133.7 (C-14'), 133.5 (d, $J = 9$ Hz, C-10'), 125.3 (C-6), 124.6 (C-5), 120.5 (C-7), 119.5 (C-1'), 119.5 (d, $J = 3$ Hz, C-9'), 116.2 (d, $J = 72$ Hz, C-5'), 115.8 (d, $J = 22$ Hz, C-11'), 115.7 (C-13'), 112.4 (C-3'), 110.6 (C-4), 88.1 (C-7'), 88.0 (C-7'), 56.5 (C-16').

IR v máx (ATR, cm^{-1}): 3046, 2941, 2843, 2206, 1605, 1506, 1277, 1220, 1016, 833, 739

Análisis Elemental (%):
Calc. C: 76.96 H: 4.10
Exp. C: 76.72, H: 3.98

6.3.18. Síntesis de 2-(5'-((4'-clorofenil)etnil)-2'-metoxifenil)benzoxazol (20)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.49 mmol (150 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.49 mmol (67 mg) de 1-cloro-4-etnilbenceno, 0.03 mmol (21 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.05 mmol (9 mg) de CuI , 0.03 mmol (8 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de *i*- Pr_2NH , la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100^\circ\text{C}$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL



de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 85 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 48% y un p.f. de $164 - 169^\circ\text{C}$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.34 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-6'), 7.86 – 7.81 (m, 1H, H-7), 7.64 (dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz, 1H, H-4'), 7.61 – 7.59 (m, 1H, H-4), 7.46 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H-10', H-14'), 7.33 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H-5, H-6, H-11', H-13'), 7.07 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H-3'), 4.05 (s, 3H, H-16')

RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 160.74 (C-2), 158.51 (C-2'), 150.49 (C-7a), 142.17 (C-3a), 135.82 (C-4'), 134.76 (C-6'), 134.37 (C-12'), 132.86 (C-10', C-14'), 128.86 (C-11', C-13'), 125.36 (C-6), 124.58 (C-5), 121.88 (C-1'), 120.49 (C-7), 116.67 (C-9'), 115.72 (C-5'), 112.41 (C-3'), 110.65 (C-4), 89.33 (C-8'), 88.02 (C-7'), 56.56 (C-16').

IR v máx (ATR, cm^{-1}): 3082, 2938, 2839, 1936, 1547, 1479, 1451, 1263, 1193, 1026, 804, 738.

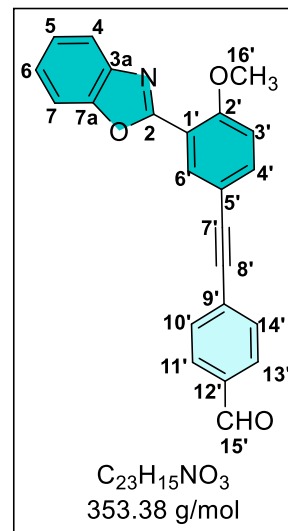
Análisis Elemental (%):

Calc. C: 73.44 H: 3.92

Exp. C: 73.21, H: 3.79

6.3.19. Síntesis de 4-((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etnil)benzaldehído (21)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.49 mmol (150 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.49 mmol (64 mg) de 4-etnilbenzaldehído **15**, 0.03 mmol (21 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.05 mmol (9 mg) de CuI , 0.03 mmol (8 mg) de PPh_3 y se colocó atmósfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de *i*- Pr_2NH , la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100^\circ\text{C}$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 .



El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 143 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 82% y un p.f. de $174 - 176^\circ\text{C}$.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 10.01 (s, 1H, H-15'), 8.37 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-6'), 7.87 – 7.84 (m, 3H, H-7, H-11', H-13'), 7.68 – 7.65 (m, 3H, H-4', H-10', H-14'), 7.61 – 7.59 (m, 1H, H-4), 7.37 – 7.35 (m, 2H, H-5, H-6), 7.08 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-3'), 4.05 (s, 3H, H-16').

RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 191.5 (C-15'), 160.6 (C-2), 158.8 (C-2'), 150.5 (7a), 142.1 (C-3a), 136.0 (C-4'), 135.5 (C-12'), 134.9 (C-6'), 132.1 (C-10', C-14'), 129.7 (C-11', C-13'), 129.7 (C-9'), 125.4 (C-6), 124.6 (C-5), 120.5 (C-7), 116.7 (C-1'),

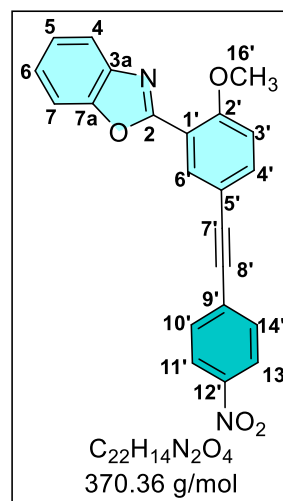
115.2 (C-5'), 112.4 (C-3'), 110.6 (C-4), 92.5 (C-8'), 88.4 (C-7'), 56.6 (C-16').

IR v máx (ATR, cm⁻¹): 2956, 2885, 2107, 1720, 1440, 1364, 1178, 1063, 1035, 922, 849

Analysis Elemental (%): Calc. C: 78.18, H: 4.28
Exp. C: 77.94, H: 4.12

6.3.20. Síntesis de Síntesis de 2-(2'-metoxi-5'-((4''-nitrofenil)etnil)fenil)benzoxazol (22)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.49 mmol (150 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.49 mmol (72 mg) de 1-etinil-4-nitrobenceno **14**, 0.03 mmol (21 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.05 mmol (9 mg) de CuI , 0.03 mmol (8 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100^\circ\text{C}$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 .



El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 82 mg del compuesto como un sólido naranja en un rendimiento de 45% y un p.f. de 178 - 180 °C.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.38 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-6'), 8.25 – 8.22 (m, 2H, H-10'. H-14'), 7.86 – 7.83 (m, 1H, H-7), 7.69 (dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz, 3H, H-4', H-11', H-13'), 7.63 – 7.60 (m, 1H, H-4), 7.41 – 7.37 (m, 2H, H-5, H-6), 7.11 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-3'), 4.08 (s, 3H, H-16').

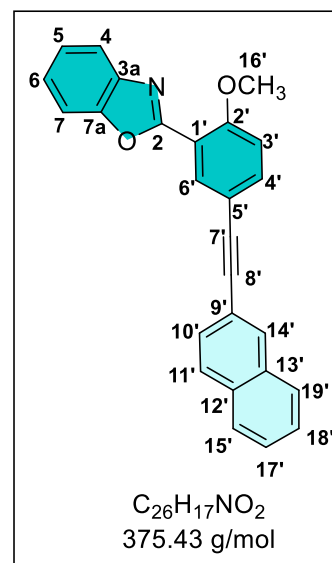
RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 160.5 (C-2), 159.1 (C-2'), 150.5 (C-7a), 147.1 (C-12'), 142.1 (C-3a), 136.1 (C-4'), 135.1 (C-6'), 132.3 (C-11', C-13'), 130.4 (C-1'), 125.5 (C-6), 124.7 (C-5), 123.9 (C-10', C-14'), 120.5 (C-7), 116.8 (C-9'), 114.8 (C-5'), 112.5 (C-3'), 110.7 (C-4), 93.9 (C-8'), 87.5 (C-7'), 56.5 (C-16').

IR v máx (ATR, cm^{-1}): 2955, 2924, 2853, 2212, 1716, 1591, 1508, 1342, 1245, 1179, 1039, 854, 748

Análisis Elemental (%): Calc. C: 71.35, H: 3.81
Exp. C: 71.18, H: 3.64

6.3.21. Síntesis de 2-(2'-metoxi-5'-(naftalen-2''-iletinil)fenil)benzoxazol (23)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.49 mmol (150 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.49 mmol (74 mg) de 2-etinilnaftaleno **16**, 0.03 mmol (21 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.05 mmol (9 mg) de CuI , 0.03 mmol (8 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100^\circ\text{C}$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 62 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 62% y un p.f. de $137 - 139^\circ\text{C}$.

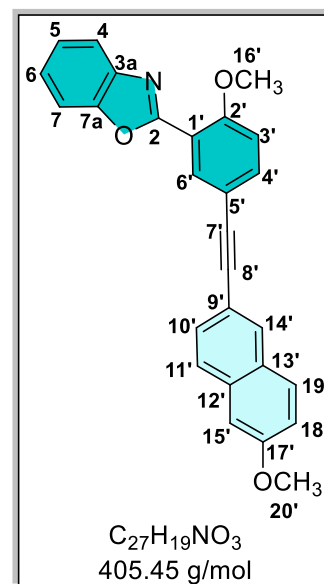


RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm:	8.41 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-6'), 8.07 (s, 1H, H-14'), 7.89 – 7.87 (m, 1H, H-7), 7.82 – 7.79 (m, 3H, H-11', H-15', H-19'), 7.66 (dd, $J = 8.7, 2.0$ Hz, 1H, H-4'), 7.62 – 7.59 (m, 2H, H-4, H-10'), 7.50 – 7.46 (m, 2H, H-17', H-18'), 7.37 – 7.35 (m, 2H, H-5, H-6), 7.00 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-3'), 3.99 (s, 3H, H-16').
RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:	160.7 (C-2), 158.2 (C-2'), 150.3 (C-7a), 142.1 (C-3a), 135.7 (C-4'), 134.6 (C-6'), 133.0 (C-12'), 132.8 (C-13'), 131.3 (C-14'), 128.3 (C-10'), 128.0 (C-11'), 127.8 (C-15'), 126.6 (C-17'), 126.6 (C-18'), 125.2 (C-6), 124.4 (C-5), 120.5 (C-9'), 120.3 (C-7), 116.4 (C-1'), 115.9 (C-5'), 112.2 (C-3'), 110.5 (C-4), 89.5 (C-7'), 88.7 (C-8'), 56.3 (C-16').
IR v máx (ATR, cm^{-1}):	3052, 2924, 2853, 2207, 1710, 1594, 1505, 1453, 1264, 1180, 1021, 815, 742, 691
Análisis Elemental (%):	Calc. C: 83.18, H: 4.56 Exp. C: 82.98, H: 4.39

6.3.22. Síntesis de 2-(2'-metoxi-5'-((6''-metoxnaftalen-2''-I)etnil)fenil)benzoxazol (24)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.49 mmol (150 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.49 mmol (89 mg) de 2-etnil-6-metoxinaftaleno, 0.03 mmol (21 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.05 mmol (9 mg) de CuI , 0.03 mmol (8 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas) , posteriormente se añadieron

2 mL de THF seco y 1 mL de *i*-Pr₂NH, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones T = 100 °C, t = 60 minutos, μ = 80 watts. Al finalizar, se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH₂Cl₂. El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 140 mg del compuesto como un sólido café en un rendimiento de 70% y un p.f. de 191 - 194 °C.



RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm:

8.39 (s, 1H, H-6'), 7.99 (s, 1H, H-14'), 7.74 – 7.68 (m, 3H, H-4, H-11', H-19'), 7.63 – 7.53 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 7.38 – 7.35 (m, 2H, H-4', H-10'), 7.19 – 7.16 (m, 1H, H-18'), 7.09 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-15', H-3'), 4.07 (s, 3H, H-20'), 3.93 (s, 3H, H-16').

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ ppm:

158.5 (C-17'), 158.5 (C-2), 158.3 (C-2'), 135.8 (C-4), 134.9 (C-3a), 134.7 (C-7a), 134.3 (C-6'), 131.3 (C-14'), 130.0 (C-12'), 129.5 (C-19'), 129.1 (C-6), 128.7 (C-10'), 128.0 (C-13'), 127.0 (C-11'), 125.4 (C-5), 124.5 (C-4'), 120.5 (C-9'), 119.6 (C-18'), 118.2 (C-1'), 116.3 (C-5'), 112.4 (C-3'), 110.7 (C-7), 106.0 (C-15'), 89.7 (C-7'), 88.0 (C-8'), 56.6 (C-20'), 55.5 (C-16').

IR v máx (ATR, cm⁻¹):

2959, 2918, 2199, 1769, 1724, 1617, 1456, 1265, 1165, 1034, 921, 854, 751, 723, 695

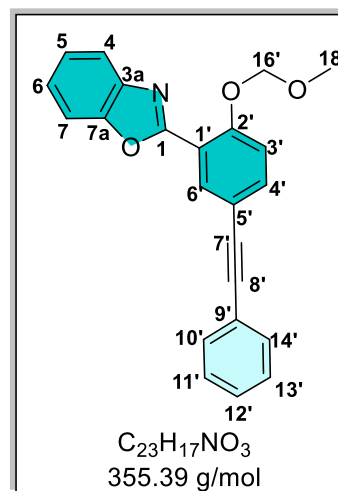
Análisis Elemental (%):

Calc. C: 79.98, H: 4.72

Exp. C: 79.79, H: 4.61

6.3.23. Síntesis de 2-(2'-metoximetoxi-5'-(feniletinil)fenil)benzoxazol (25)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.90 mmol (300 mg) de 2-(5'-bromo-2'-(metoximetoxi)fenil)benzoxazol (**6**), 0.05 mmol (35 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.1 mmol (19 mg) de CuI , 0.05 mmol (24 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco, 1.08 mmol (0.12 mL) de fenilacetileno y 1 mL de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100^\circ\text{C}$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 237 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 74% y un p.f. de $135 - 138^\circ\text{C}$.



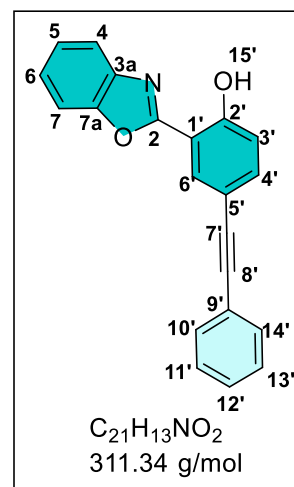
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.35 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-6'), 7.84 – 7.82 (m, 1H, H-7), 7.65 – 7.60 (m, 3H, H-4', H-4, H-10') 7.39 – 7.37 (m, 3H, H-14', H-5, H-6), 7.31 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-3'), 5.41 (s, 2H, H-16'), 3.56 (s, 3H, H-18').

RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 160.7 (C-2), 158.3 (C-2'), 150.4 (C-7a), 142.1 (C-3a), 135.8 (C-4'), 134.6 (C-6'), 131.6 (C-10', C-14'), 128.4 (C-11', C-13'), 128.3 (C-12'), 125.3 (C-6), 124.5 (C-5), 123.3 (C-9'), 120.4 (C-7), 116.5 (C-1'),

	112.3 (C-3'), 110.6 (C-4), 95.2 (C-16'), 89.1 (C-8'), 88.3 (C-7'), 55.7 (C-18').
IR v máx (ATR, cm ⁻¹):	3055, 2902, 2828, 1750, 1596, 1498, 1454, 1241, 1142, 1082, 973, 825, 751, 693
Analisis Elemental (%):	Calc. C: 77.73 H: 4.82 Exp. C: 77.58, H: 4.59

6.3.24. Síntesis de 2-(benzoxazol-2-il)-4-(feniletinil)fenol (**26**)

En un matraz balón de 25 mL provisto de una barra de agitación se colocó 0.56 mmol (200 mg) de 2-(2'-metoximetoxi-5'-(feniletinil)fenil)benzoxazol **25**, 5 mL de DCM, 5 mL de ACN y 0.13 mL de TFA. La mezcla de reacción se llevó a reflujo durante 20 horas. Al finalizar el tiempo de reacción se añadió NaOH hasta llegar a un pH de 7 y se evaporó el solvente a presión reducida. El sólido obtenido fue redissuelto con 10 mL de acetato de etilo y lavado con agua (3x10mL), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y evaporada a presión reducida, obteniendo 171 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 98% y un p.f. de 156-159 °C.



RMN de ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) δ ppm:	8.25 (d, <i>J</i> = 2.3 Hz, 1H, H-6'), 7.77 - 7.74 (m, 1H, H-7), 7.64 - 7.62 (m, 1H, H-4), 7.60 (dd, <i>J</i> = 8.7, 2.3 Hz, 1H, H-4'), 7.56 - 7.54 (m, 2H, H-10', H-14'), 7.42 - 7.40 (m, 2H, H-11', H-13'), 7.37 - 7.35 (m, 3H, H-5, H-6, H-12'), 7.12 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1H, H-3').
RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm:	11.51 (s, 1H), 8.21 (d, <i>J</i> = 2.2 Hz, 1H), 7.91 (ddd, <i>J</i> = 7.0, 2.4, 0.9 Hz, 2H), 7.72 (dd, <i>J</i> = 8.6, 2.2 Hz, 1H), 7.63 - 7.60 (m, 2H), 7.56-

7.49 (m, 3H), 7.48 – 7.45 (m, 2H), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 1H)

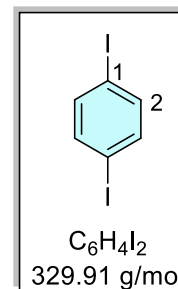
RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 162.3 (C-2), 158.8 (C-2'), 149.3 (C-7a), 143.4 (C-3a), 140.0 (C-12'), 136.8 (C-4'), 131.7 (C-10', C-14'), 130.6 (C-6'), 128.5 (C-11', C-13'), 128.3 (C-6), 125.9 (C-9'), 125.3 (C-5), 123.4 (C-5'), 119.5 (C-7), 117.9 (C-3'), 114.9 (C-1'), 110.9 (C-4), 88.6 (C-8'), 88.6 (C-7').

IR v máx (ATR, cm^{-1}): 3050, 2876, 2216, 1633, 1588, 1547, 1500, 1283, 1250, 1050, 800, 760, 683.

Análisis Elemental (%): Calc. C: 81.01 H: 4.21
Exp. C: 80.85, H: 4.02

6.3.25. Síntesis de 1,4-diyodobenceno (27)

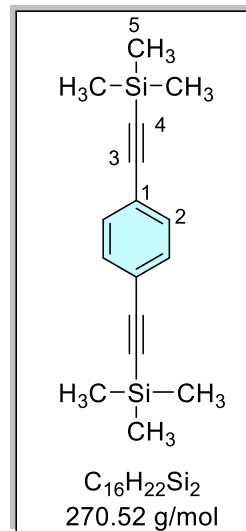
En un matraz balón de dos bocas de 125 mL provisto de una barra de agitación se colocó 12.61 mmol (3202 mg) de I_2 y 5.61 mmol (1201 mg) de NaIO_4 , posteriormente se purgo el sistema con N_2 (gas) durante 5 minutos y se añadieron 15 mL de ácido acético y 10 mL de anhídrido acético, la mezcla se agito durante 15 minutos a una temperatura de 0°C . Después de este tiempo se añadieron 2.5 mL de ácido sulfúrico gota a gota durante 1 hora (cuidando que la temperatura no excediera los 10°C), posteriormente se añadió 1 mL de benceno y se dejó en agitación durante 4 horas, una vez terminado el tiempo de reacción se añadió gota a gota una solución saturada de sulfito de sodio y se agito durante 15 minutos, el producto obtenido fue filtrado a vacío y el sólido fue cristalizado con etanol, obteniendo 1.8543 g del compuesto como un sólido blanco en un rendimiento de 50% y un p.f. $130\text{--}133^\circ\text{C}$, reportado p.f= $129\text{--}132^\circ\text{C}$.⁵⁴



⁵⁴ Heinz, H. C., Ermert, J., *Tetrahedron.*, **2012**, 68, 4112-4116. DOI:10.1016/j.tet.2012.03.113.

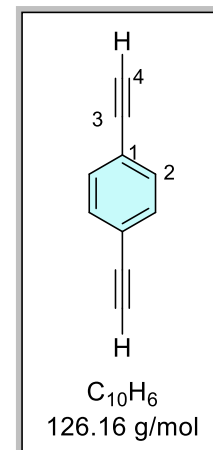
6.3.26. Síntesis de 1,4-bis((trimetilsilil)etnil)benceno (**28**)

En un matraz balón de 50 mL provisto de una barra magnética se colocó 1.51 mmol (500 mg) de 1,4-diyodobenceno **27**, 0.07 mmol (49 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.15 mmol (28 mg) de CuI , 0.07 mmol (18 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 20 mL de THF seco, 4.53 mmol (0.6 mL) de TMSA y 3 mL de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, la reacción se mantuvo en agitación durante 6 horas. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 20 mL de CH_2Cl_2 , se realizaron lavados con una solución saturada de NaCl (3x20mL), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y evaporada a presión reducida, obteniendo 378 mg del compuesto como un sólido café en un rendimiento de 91% y p.f.= 118-120 °C.⁵⁵



6.3.27. Síntesis de 1,4-dietnilbenceno (**29**)

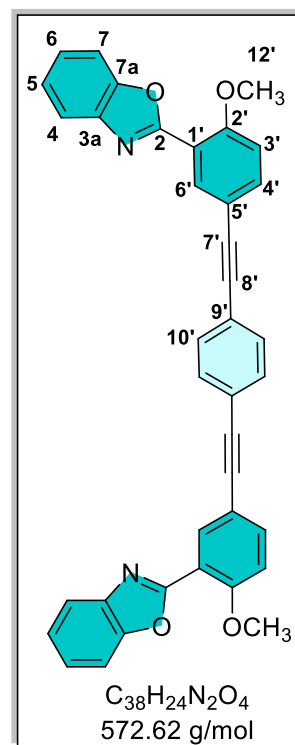
En un matraz balón de 25 mL provisto de una barra de agitación se colocaron 0.37 mmol (100 mg) de 1,4-bis((trimetilsilil)etnil)benceno **28**, 1.11 mmol (153 mg) de K_2CO_3 , 8 mL de DCM y 2 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 6 horas. Al finalizar la reacción se realizaron lavados con una solución saturada de NaCl (3x10), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida, obteniendo 49 mg del compuesto como un sólido café en un rendimiento de 100% y p.f.= 92-95 °C.



⁵⁵ Lydon D. P., Porres, L., Beeby, A., *New. J. Chem.*, **2005**, 29(7), 972-976, DOI: 10.1039/B502950C

6.3.28. Síntesis de 1,4-bis((3'-(benzoxazol-2''-II)-4'-metoxifenil)etnil)benceno (30)

En un matraz balón provisto de una barra magnética se colocó 0.52 mmol (66 mg) de 1,4-dietnilbenceno **28**, 1.15 mmol (350 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.026 mmol (18 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.052 mmol (10 mg) de CuI , 0.016 mmol (7 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de *i*- Pr_2NH , la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100^\circ\text{C}$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporo el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 1:1, obteniendo 162 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 54% y p.f. $261\text{--}263^\circ\text{C}$.



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.36 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H-6'), 7.85–7.83 (m, 1H, H-6), 7.68 (dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, 1H, H-4'), 7.63–7.60 (m, 1H, H-5), 7.52 (s, 2H, H-10'), 7.38 – 7.36 (m, 2H, H-4, H-7), 7.10 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H-3'), 4.07 (s, 6H, H-12').

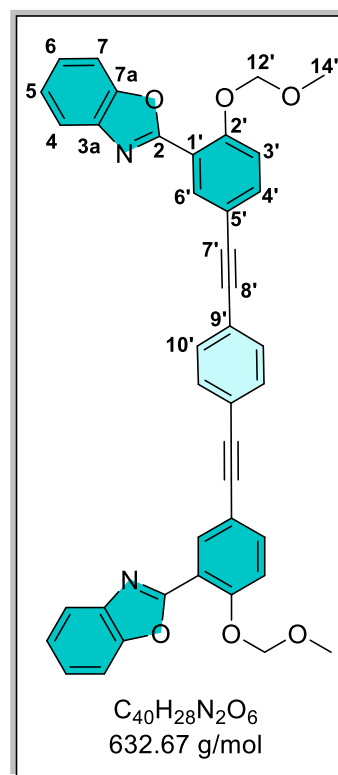
RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 160.7 (C-2), 158.5 (C-2'), 150.5 (C-7a), 144.2 (C-3a), 135.9 (C-4'), 134.8 (C-6'), 131.6 (C-10'), 125.4 (C-7), 124.6 (C-4), 123.2 (C-9'), 120.5 (C-6), 116.7 (C-1'), 115.9 (C-5'), 112.4 (C-3'), 110.7 (C-5), 90.3 (C-7'), 88.9 (C-8'), 56.6 (C-12').

IR v máx (ATR, cm^{-1}): 3054, 2925, 2853, 2232, 2205, 1716, 1608, 1510, 1454, 1277, 1181, 1119, 1018, 936, 887, 836, 749.

Analisis Elemental (%): Calc.: C: 79.71; H: 4.22.
Exp.: C: 79.59, H: 4.08

6.3.29. Síntesis de 1,4-bis((3'-(benzoxazol-2''-il)-4'-(metoximetoxi)fenil)etilnil)benceno (31)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.34 mmol (43 mg) de 1,4-dietinilbenceno **29**, 0.75 mmol (250 mg) de 2-(5'-bromo-2'-(metoximetoxi)fenil)benzoxazol **6**, 0.017 mmol (12 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.034 mmol (16mg) de CuI, 0.017 mmol (4 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas) , posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 60$ minutos, $\mu = 80$ watts. Al finalizar, se evaporo el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 7:3, obteniendo 159 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 67% y p.f. $212\text{--}215^\circ\text{C}$.



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.35 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-6'), 7.85 – 7.82 (m, 1H, H-6), 7.62 (dd, $J = 8.7, 2.0$ Hz, 1H, H-4'), 7.52 (s, 2H, H-10'), 7.40 – 7.35 (m, 2H, H-7, H-4), 7.31 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-3'), 5.40 (s, 2H, H-12'), 3.56 (s, 3H, H-14').

RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 160.9 (C-2), 156.1 (C-2'), 150.8 (C-7a), 142.1 (C-3a), 135.6 (C-4'), 134.8 (C-6'),

131.5 (C-10'), 125.3 (C-4), 124.6 (C-7),
 122.9 (C-9'), 120.4 (C-6), 117.9 (C-5'),
 117.2 (C-1'), 116.5 (C-3'), 110.7 (C-5),
 95.2 (C-12'), 90.2 (C-7'), 89.1 (C-8'), 56.7
 (C-14').

IR v máx (ATR, cm⁻¹):

3061, 2959, 1721, 1666, 1617, 1489,
 1246, 1140, 1082, 976, 822, 744.

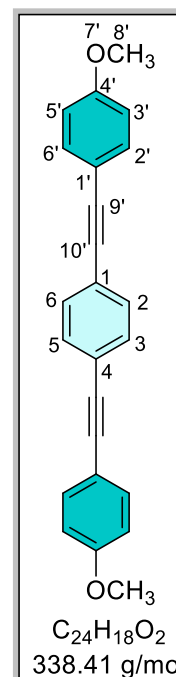
Análisis Elemental (%):

Calc.: C: 75.94; H: 4.46.

Exp.: C: 75.69, H: 4.28.

6.3.30. Síntesis de 1,4-bis((4'-metoxifenil)etnil)benceno (32)

En un matraz balón provisto de una barra magnética se colocó 0.60 mmol (200 mg) de 1,4-diyodobenceno **27**, 1.20 mmol (158 mg) de 4-etinilanisol, 0.03 mmol (21 mg) de PdCl₂(PPh₃)₂, 0.06 mmol (11 mg) de CuI, 0.03 mmol (8 mg) de PPh₃ y se colocó atmosfera de N₂ (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de *i*-Pr₂NH, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones T=100 °C, t= 60 minutos, μ= 80 watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH₂Cl₂. El compuesto fue purificado mediante cristalización fraccionada en acetato de etilo, obteniendo 201 mg del compuesto cristalino de color blanco en un rendimiento de 98% y un p.f. de 215-217 °C.



RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm:

7.47 (dd, *J* = 8, 2.3 Hz, 2H, H-2', H-6'),
 7.47 (s, 2H, H-2, H-6), 6.88 (dd, *J* = 8, 2.3
 Hz, H2, H-3', H-5').

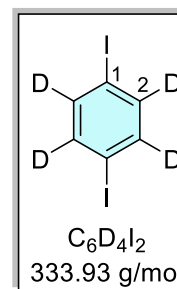
RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ ppm:

159.9 (C-4'), 133.2 (C-2', C-6'), 131.4 (C-
 2, C-3, C-5, C-6), 123.2 (C-1, C-4), 115.3

	(C-1'), 114.2 (C-3', C-5'), 91.3 (C-9'), 88.1 (C-10'), 55.4 (C-8').
IR v máx (ATR, cm ⁻¹):	2921, 2851, 1903, 1656, 1603, 1519, 1247, 1180, 1108, 102, 837, 759.
Analisis Elemental (%):	Calc.: C: 85.18; H: 5.36. Exp.: C: 84.98, H: 5.21.

6.3.31. Síntesis de 1,4-diiodobenceno-2,3,5,6-d₄ (33)

En un matraz balón de dos bocas de 125 mL provisto de una barra de agitación se colocó 12.61 mmol (3202 mg) de I₂ y 5.61 mmol (1201 mg) de NaIO₄, posteriormente se colocó atmosfera de N₂ (gas) y se añadieron 15 mL de ácido acético y 10 mL de anhídrido acético, la mezcla se agito durante 15 minutos a una temperatura de 0° C. Después de este tiempo se añadieron 2.5 mL de ácido sulfúrico gota a gota durante 1 hora (cuidando que la temperatura no excediera los 10 °C), posteriormente se añadió 1 mL de benceno-d₆ y se dejó en agitación durante 4 horas, una vez terminado el tiempo de reacción se añadió gota a gota una solución saturada de sulfito de sodio y se agito durante 15 minutos, el producto obtenido fue filtrado a vacío y el sólido fue cristalizado con etanol, obteniendo 1.8543 g del compuesto como un sólido color blanco en un rendimiento de 78% y un p.f. 115–118 °C.⁵⁶

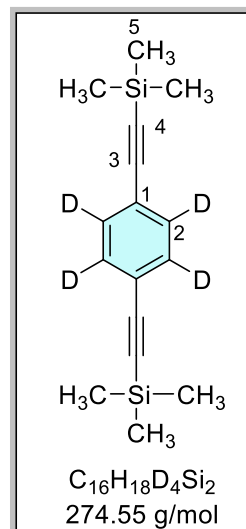


6.3.32. 1,4-bis((trimetilsilil)etnil)benceno-2,3,5,6-d₄ (34)

En un matraz balón de 50 mL provisto de una barra magnética se colocó 1.51 mmol (500 mg) de 1,4-diiodobenceno-2,3,5,6-d₄, 0.07 mmol (49 mg) de PdCl₂(PPh₃)₂, 0.15 mmol (28 mg) de CuI, 0.07 mmol (18 mg) de PPh₃ y se colocó atmosfera de N₂ (gas), posteriormente se añadieron 20 mL de THF seco, 4.53 mmol (0.6 mL) de TMSA y 3 mL de *i*-Pr₂NH, la reacción se mantuvo en agitación durante 6 horas. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 20 mL de CH₂Cl₂,

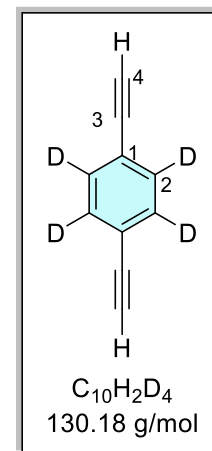
⁵⁶ National Library of medicine (2026), compound: 1,4-Diiodobenzene-d₄, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2_4_5-tetradeuterio-3_6-diiodobenzene

se realizaron lavados con una solución saturada de NaCl (3x20mL), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y evaporada a presión reducida. El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de 100% hexano, obteniendo 405 mg del compuesto como un sólido color blanco en un rendimiento de 98% y un p.f. 115–118 °C.



6.3.33. Síntesis de 1,4-dietinilbenceno- d_4 (35)

En un matraz balón de 25 mL provisto de una barra de agitación se colocaron 0.36mmol (100 mg) de 1,4-bis((trimetilsilil)etinil)benceno- d_4 , 1.08 mmol (149 mg) de K_2CO_3 , 8 mL de DCM y 2 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 3 horas. Al finalizar la reacción se realizaron lavados con una solución saturada de NaCl (3x10), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida, obteniendo 440 mg del compuesto como un sólido blanco en un rendimiento de 99% y un p.f. 86–88 °C.⁵⁷

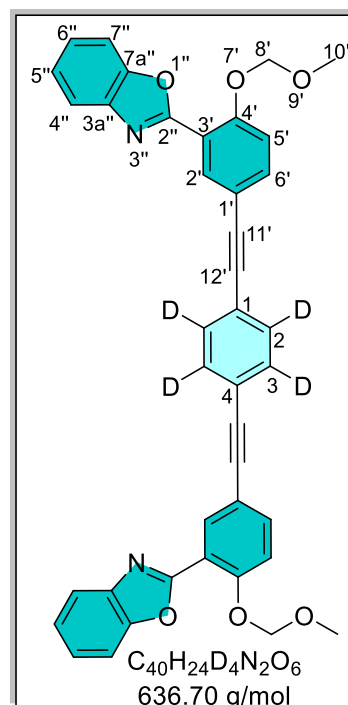


6.3.34. Síntesis de 1,4-bis((3'-(benzoxazol-2''-il)-4'-metoxifenil)etinil)benceno- d_4 (36)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.54 mmol (70 mg) de 1,4-dietinilbenceno- d_4 , 1.20 mmol (400 mg) de 2-(5'-bromo-2'-(metoximetoxi)fenil)benzoxazol, 0.027 mmol (20 mg) de $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0.054 mmol (10mg) de CuI, 0.027 mmol (7 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas) ,

⁵⁷ Torres-Huerta, A., Galicia-Badillo, D., Uribe-Romo, F. J., *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 11579-11583, DOI: 10.1039/D0SC04432F

posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de *i*-Pr₂NH, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones T=100 °C, t= 60 minutos, μ = 80 watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH₂Cl₂. El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 7:3, obteniendo 236 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 68% y p.f. de 205 – 208 °C.



RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm:

8.35 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H-2'), 7.82 (dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, 1H, H-6'), 7.64 – 7.60 (m, 2H, H-5'', H-6''), 7.39 – 7.37 (m, 2H, H-4'', H-7''), 7.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-5'), 5.40 (s, 2H, H-12'), 3.56 (s, 3H, H-14').

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ ppm:

160.9 (C-2), 156.0 (C-2'), 150.7 (C-7a), 142.0 (C-3a), 135.6 (C-4'), 134.8 (C-6'), 131.1 (t, *J* = 25 Hz, C-10'), 125.3 (C-4), 124.6 (C-7), 122.9 (C-9'), 120.4 (C-6), 117.8 (C-5'), 117.1 (C-1'), 116.5 (C-3'), 110.7 (C-5), 95.2 (C-12'), 90.2 (C-7'), 89.1 (C-8'), 56.7 (C-14').

IR v máx (ATR, cm⁻¹):

3196, 2963, 2898, 2827, 2322, 1666, 1617, 1506, 1456, 1388, 1248, 1145, 1084, 975, 824, 745.

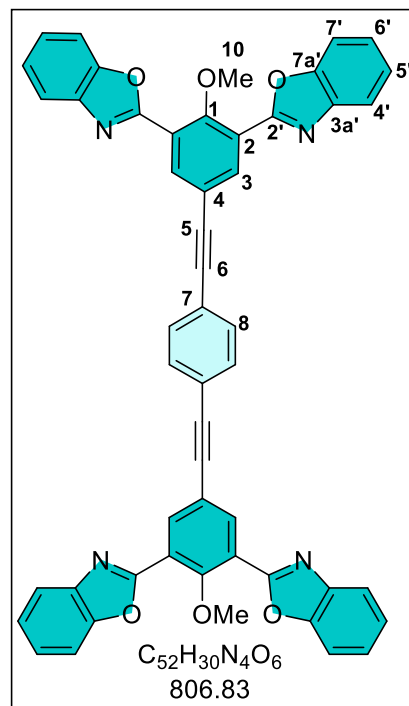
Análisis Elemental (%):

Calc.: C: 75.46; H: 5.06.

Exp.: C: 75.29, H: 4.91

6.3.35. Síntesis de 1,4-bis((3',5'-bis(benzoxazol-2''-il)-4-metoxifenil)etinil)benceno (37)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.19 mmol (19 mg) de 1,4-dietinilbenceno **29**, 0.33 mmol (140 mg) de 2,2-(5'-bromo-2'-metoxi-1',3'-fenilen)bis(benzoxazol) **9**, 0.007 mmol (5 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.014 mmol (3mg) de CuI , 0.007 mmol (2 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t=60$ minutos, $\mu=80$ watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 1:1, obteniendo 121 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 27% y p.f. (medir).



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.49 (s, 2H, H-3), 7.87 – 7.84 (m, 2H, H-4'), 7.66 – 7.64 (m, 2H, H-7'), 7.57 (s, 2H, H-8), 7.46 – 7.39 (m, 4H, H-5', H-6'), 4.05 (s, 3H, H-10).

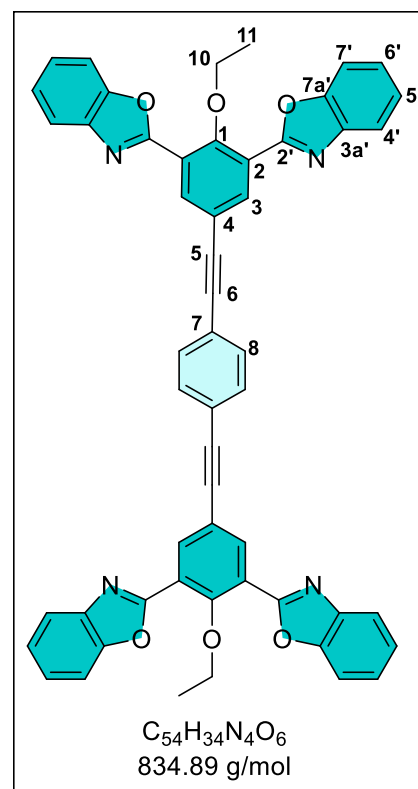
RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 159.4 (C-2'), 157.7 (C-1), 150.9 (C-7a'), 141.8 (C-3a'), 136.7 (C-3), 130.7 (C-8), 126.0 (C-6'), 125.0 (C-5'), 124.9 (C-2), 123.9 (C-7), 120.7 (C-4'), 117.3 (C-4), 110.9 (C-7'), 90.2 (C-5), 89.3 (C-6), 63.5 (C-10).

IR v máx (ATR, cm⁻¹): 3054, 2925, 2853, 2232, 2205, 1716, 1608, 1510, 1454, 1277, 1181, 1119, 1018, 936, 887, 836, 749.

Analisis Elemental (%): Cal.: C: 77.41; H: 3.75.
Exp.: C: 77.28, H: 3.61

6.3.36. Síntesis de 1,4-bis((3',5'-bis(benzoxazol-2''-il)-4-etoxifenil)etnil)benceno (38)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.10 mmol (13 mg) de 1,4-dietinilbenceno **29**, 0.23 mmol (100 mg) de 2,2-(5'-bromo-2'-etoxi-1',3'-fenilen)bis(benzoxazol) **9**, 0.005 mmol (4 mg) de PdCl₂(PPh₃)₂, 0.010 mmol (2mg) de CuI, 0.002 mmol (2 mg) de PPh₃ y se colocó atmosfera de N₂ (gas) , posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de *i*-Pr₂NH, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones T=100 °C, t= 60 minutos, μ = 80 watts. Al finalizar se evaporo el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH₂Cl₂. El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 1:1, obteniendo 49 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 53% y p.f. (medir).



RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8.45 (s, 2H, H-3), 7.83-7.81 (m, 2H, H-4'), 7.62-7.60 (m, 2H, H-7'), 7.53 (s, 2H, H-8), 7.42-7.38 (m, 4H, H-5', H.6'), 4.14 (c, 2H, H-6), 1.48 (t, 3H, H-7).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 159.6 (C-2'), 156.5 (C-1), 150.8 (C-7a'), 141.7 (C-3a'), 136.5 (C-3), 129.5 (C-8),

125.8 (C-6'), 125.0 (C-2), 124.9 (C-5'),
 123.1 (C-7), 120.5 (C-4'), 117.1 (C-4),
 110.8 (C-7'), 90.8 (C-5), 89.6 (C-6), 72.3
 (C-10), 15.3 (C-11).

IR v máx (ATR, cm⁻¹):

3051, 2925, 2853, 2232, 2205, 1719,
 1601, 1512, 1454, 1277, 1184, 1120,
 1018, 935, 887, 836, 750.

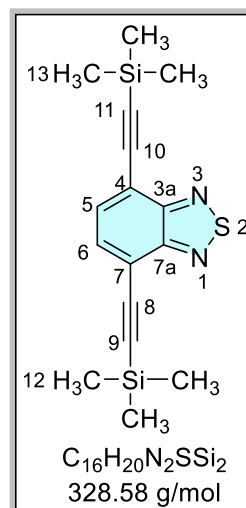
Analisis Elemental (%):

Cal.: C: 77.69; H: 4.10.

Exp.: C: 77.53, 4.01

6.3.37. Síntesis de 4,7-bis((trimetilsilil)etnil)benzotiadiazol (39)

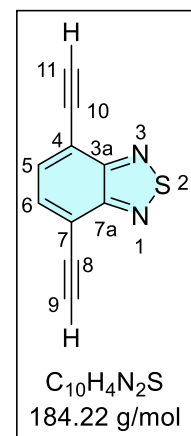
En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 1.02 mmol (300 mg) de 4,7-dibromobenzotiadiazol, 0.05 mmol (35 mg) de PdCl₂(PPh₃)₂, 0.10 mmol (19 mg) de CuI, 0.05 mmol (13 mg) de PPh₃ y se colocó atmosfera de N₂ (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco, 3.06 mmol (0.42 mL) de TMSA y 1 mL de *i*-Pr₂NH, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones T=100 °C, t= 60 minutos, μ= 80 watts. Al finalizar, se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH₂Cl₂. El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de 100% hexano, obteniendo 323 mg del compuesto como un aceite café en un rendimiento de 96%.



6.3.38. Síntesis de 4,7-dietnilbenzotiadiazol (40)

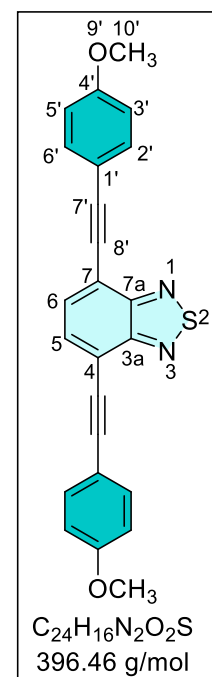
En un matraz balón de 25 mL provisto de una barra de agitación se colocaron 0.30 mmol (100 mg) de 4,7-bis((trimetilsilil)etnil)benzotiadiazol **39**, 0.90 mmol (124 mg) de K₂CO₃, 8 mL de DCM y 2 mL de metanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 6 horas. Al finalizar la reacción se realizaron lavados con una solución

saturada de NaCl (3x10), la fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y el solvente se evaporó a presión reducida, obteniendo 51 mg del compuesto como un aceite café en un rendimiento de 91%.



6.3.39. Síntesis de 4,7-bis((4'-metoxifenil)etnil)benzotriazol (41)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.85 mmol (250 mg) de 4,7-dibromobenzotriazol, 1.78 mmol (235 mg) de *p*-etnilanisol, 0.04 mmol (28 mg) de $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0.08 mmol (15mg) de CuI, 0.04 mmol (10 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de *i*-Pr₂NH, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones T=100 °C, t= 60 minutos, μ = 80 watts. Al finalizar se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 304 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 90% y p.f. de 198 – 200 °C.



RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 7.75 (s, 2H, H-5, H-6), 7.62 – 7.60 (d, J = 8 Hz, 4H, H-2', H-6'), 6.93 – 6.91 (d, J = 8 Hz, 4H, H-3', H-5'), 6.09 (s, 6H, H-10').

RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 160.4 (C-4'), 154.5 (C-3a, C-7a), 133.7 (C-2', C-6'), 132.2 (C-5, C-6), 117.2 (C-1'), 114.8 (C-4, C-7), 114.2 (C-3', C-5'), 97.8 (C-7'), 84.5 (C-8'), 55.5 (C-10').

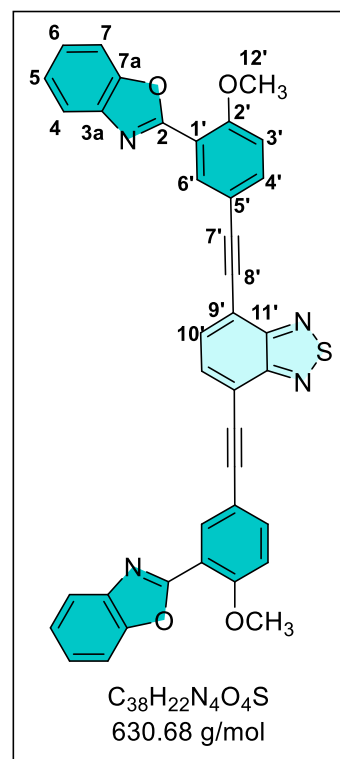
IR v máx (ATR, cm^{-1}): 2920, 2850, 2206, 1735, 1603, 1513, 1463, 1377, 1248, 1167, 1029, 833, 722.

Analisis Elemental (%): Calc.: C: 72.71; H: 4.07.

Exp.: C: 72.59; H: 3.97.

6.3.40. Síntesis de 4,7-bis((3'-(benzoxazol-2'-il)-4'-metoxifenil)etnil)benzotiadiazol (42)

En un tubo para microondas provisto de una barra magnética se colocó 0.3 mmol (55 mg) de 4,7-dietnilbenzotiadiazol **40**, 0.66 mmol (200 mg) de 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol **4**, 0.015 mmol (10 mg) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0.03 mmol (6 mg) de CuI , 0.015 mmol (4 mg) de PPh_3 y se colocó atmosfera de N_2 (gas), posteriormente se añadieron 2 mL de THF seco y 1 mL de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, la reacción se colocó en el equipo de microondas con las siguientes condiciones $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 60$ minutos, $\mu = 80$ watts. Al finalizar, se evaporó el solvente a presión reducida y el sólido fue disuelto con 10 mL de CH_2Cl_2 . El compuesto fue purificado mediante columna cromatográfica empleando una fase móvil de hexano-etilacetato 8:2, obteniendo 188 mg del compuesto como un sólido amarillo en un rendimiento de 51% y p.f. de $195\text{--}198^\circ\text{C}$.



RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.51 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-6'), 7.85 (dd, $J = 8.0, 2.0$ 1H, H-4'), 7.82 (s, 1H, H-10'), 7.70-7.62 (m, 3H, H-4, H-5, H-7), 7.57-7.52 (m, 1H, H-6), 7.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-3'), 4.14 (s, 3H, H-12').

RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 163.5 (C-2), 159.2 (C-2'), 154.5 (C-11'), 137.1 (C-7a), 135.0 (C-3a), 132.5 (C-4'), 132.3 (C-6), 128.7 (C-6'), 128.6 (C-10'),

	125.9 (C-5), 120.3 (C-4), 117.2 (C-1'), 115.4 (C-9'), 112.6 (C-3'), 110.8 (C-7), 96.3 (C-8'), 85.4 (C-7'), 56.7 (C-12').
IR v máx (ATR, cm⁻¹):	3056, 2920, 2850, 2209, 1721, 1617, 1507, 1454, 1281, 1177, 1119, 1038, 891, 722.
Análisis Elemental (%):	Cal.: C: 72.37; H: 3.52. Cal.: C: 72.26; H: 3.38.

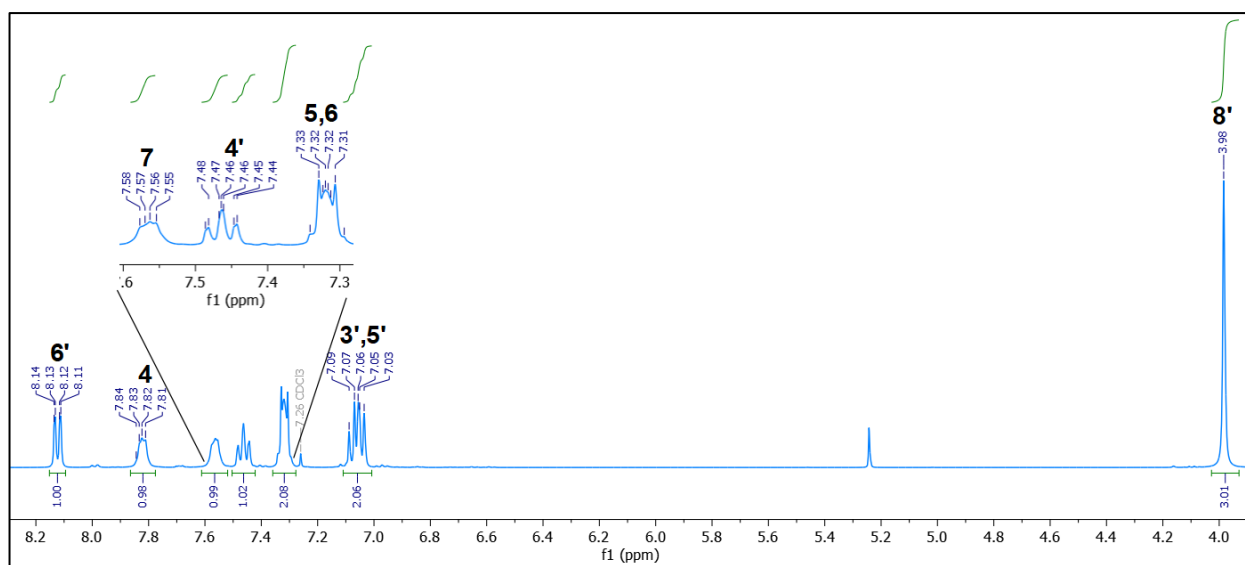
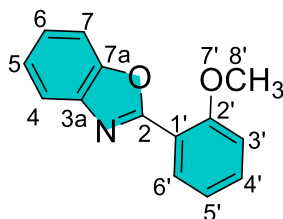
7. Anexos**7.1. RMN.****7.1.1. 2-(2'-metoxifenil)benzoxazol (3).**

Figura 78. Espectro de RMN de ¹H de **3** en CDCl₃ a 400 MHz.

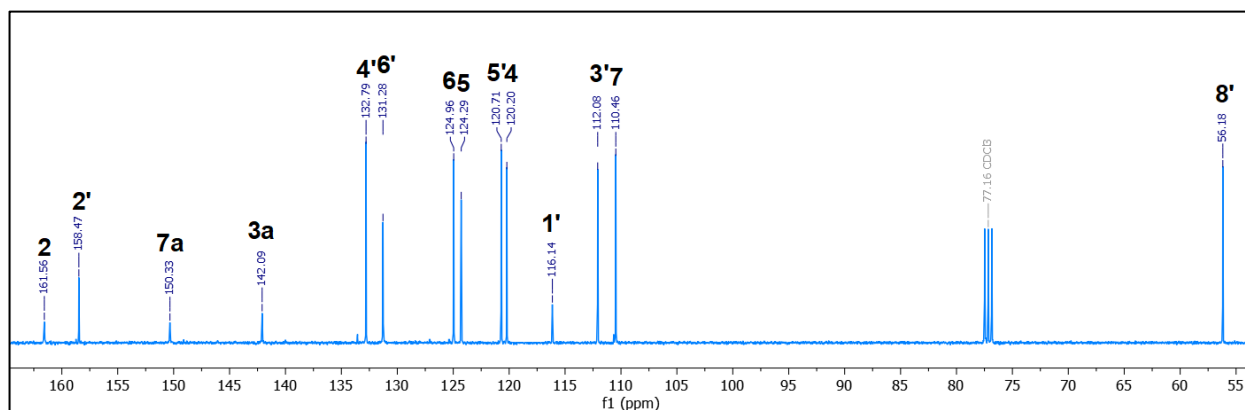


Figura 79. Espectro de RMN de ¹³C de **3** en CDCl₃ a 100 MHz.

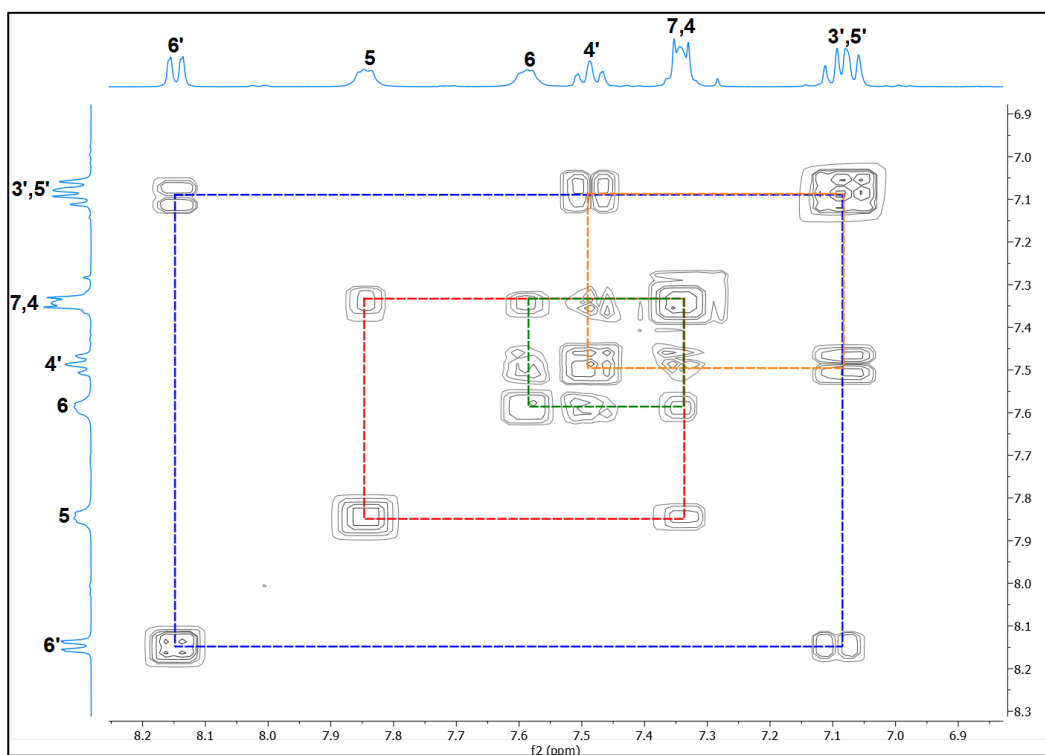


Figura 80. Experimento COSY de **3** en CDCl_3 .

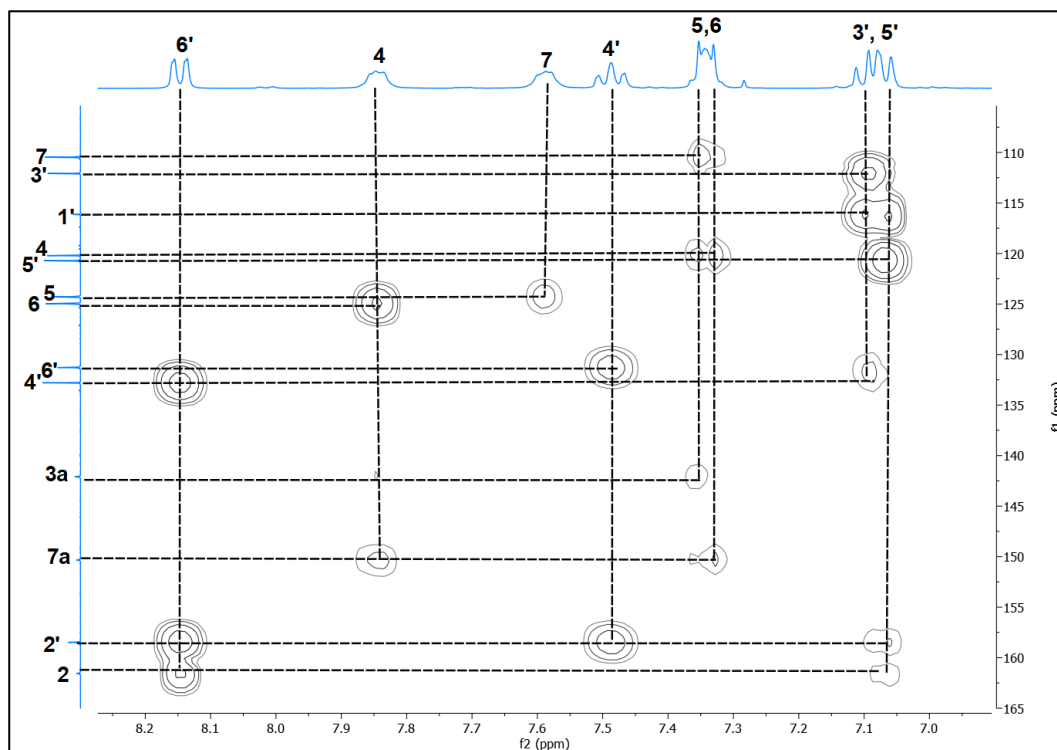


Figura 81. Experimento HMBC de **3** en CDCl_3 .

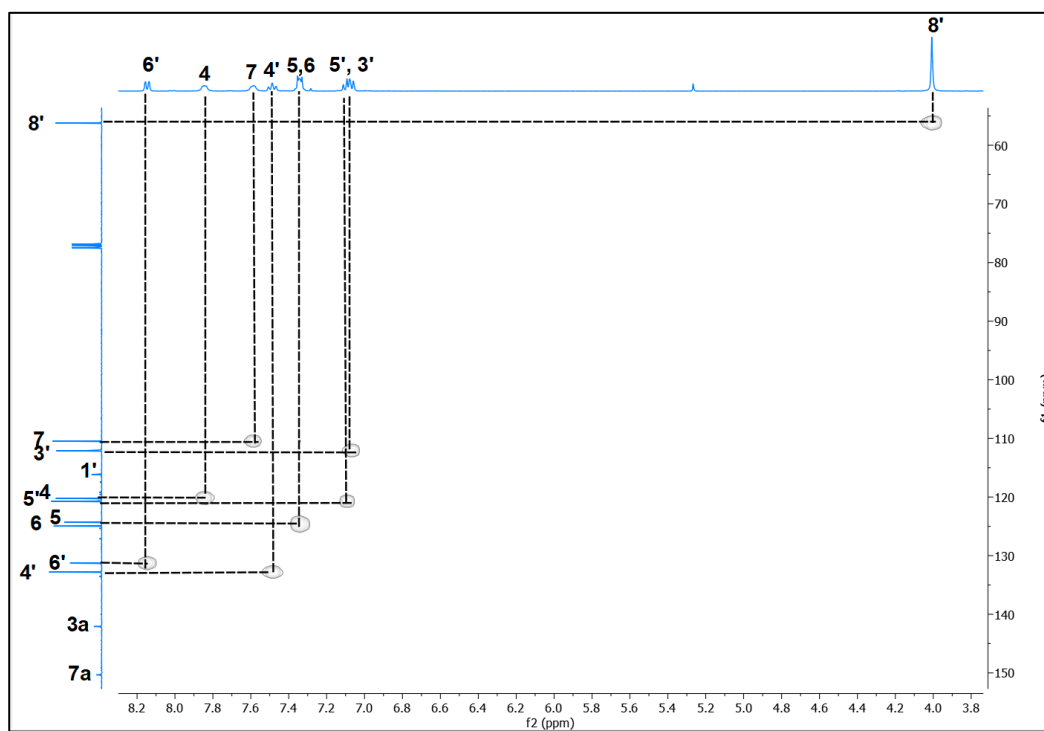
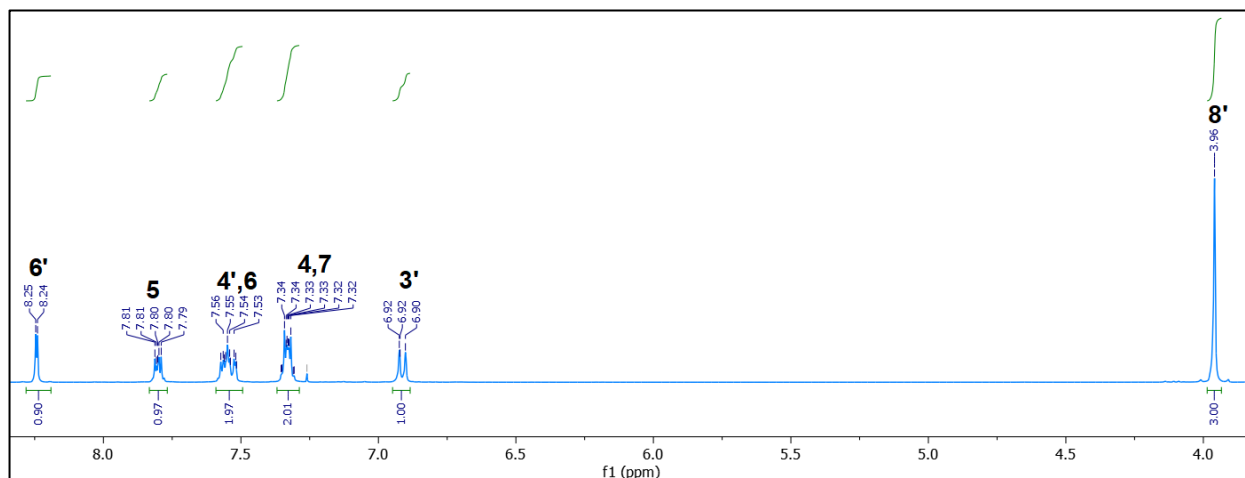
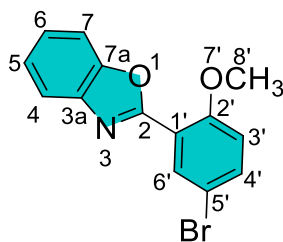
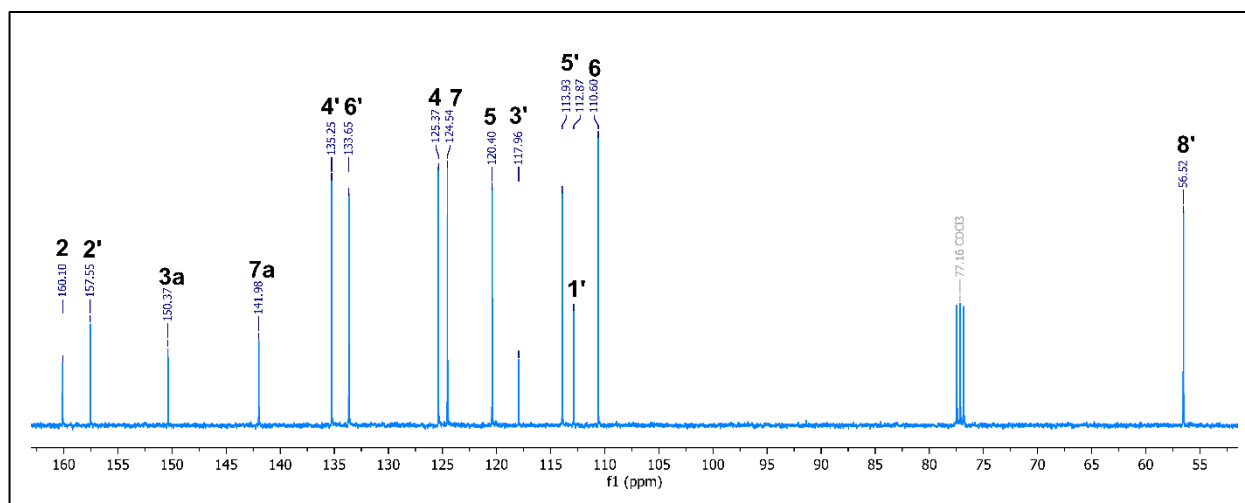


Figura 82. Experimento HSQC de **3** en CDCl_3 .

7.1.2. 2-(5'-bromo-2'-metoxifenil)benzoxazol (4).**Figura 83.** Espectro de RMN de ^1H de **4** en CDCl_3 a 400 MHz.**Figura 84** Espectro de RMN de ^{13}C de **4** en CDCl_3 a 100 MHz.

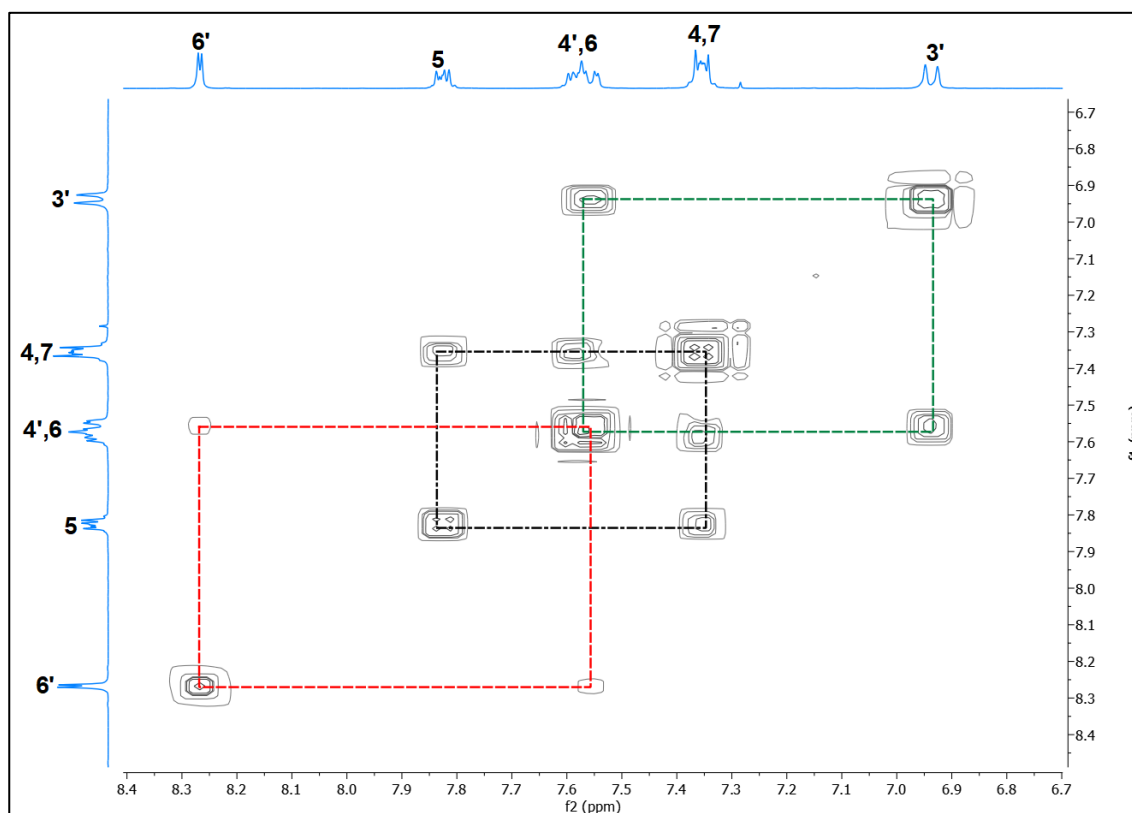
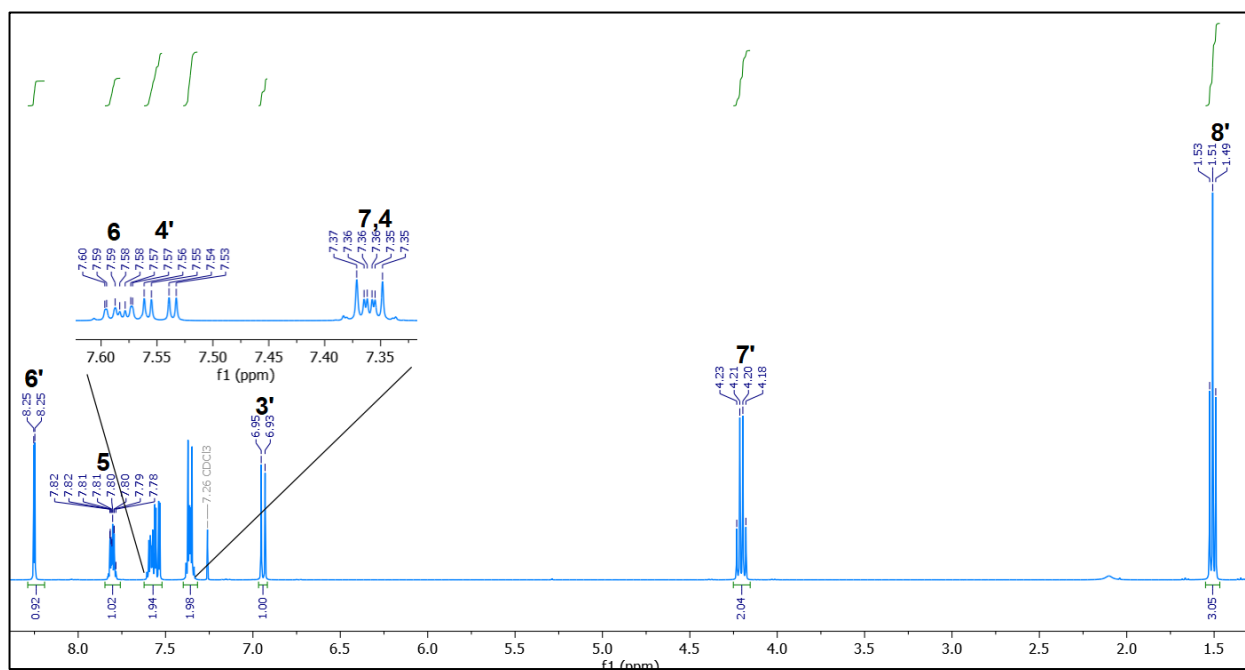
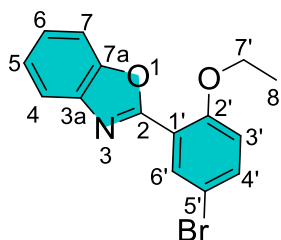


Figura 85. Experimento COSY de **4** en CDCl_3 .

7.1.3. 2-(5'-bromo-2'-etoxifenil)benzoxazol (5).**Figura 86** Espectro de RMN de ¹H de **5** en CDCl₃ a 400 MHz.

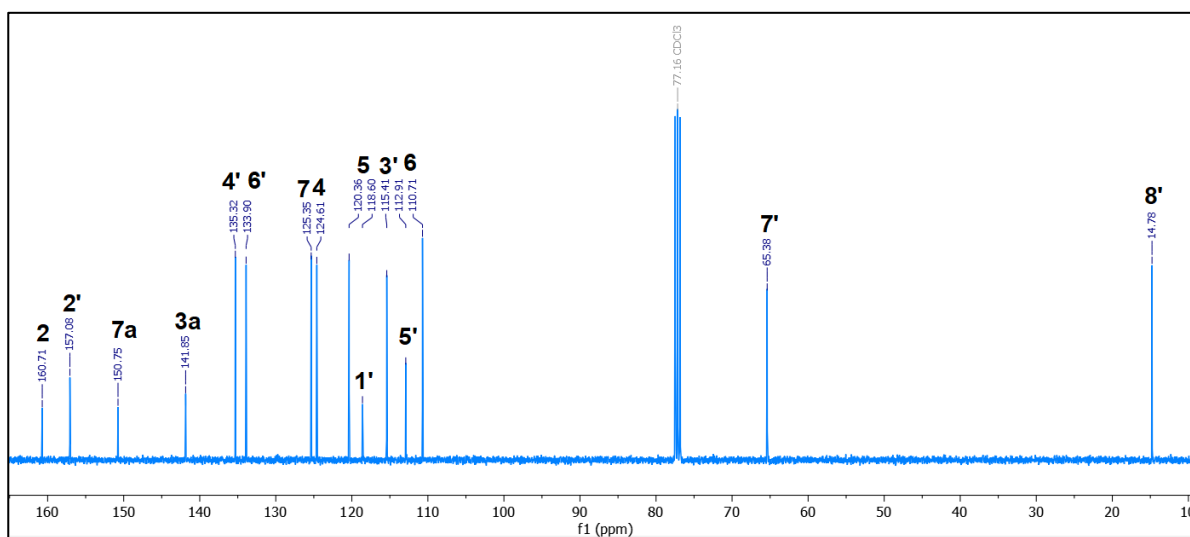


Figura 87. Espectro de RMN de ^{13}C de **5** en CDCl_3 a 100 MHz.

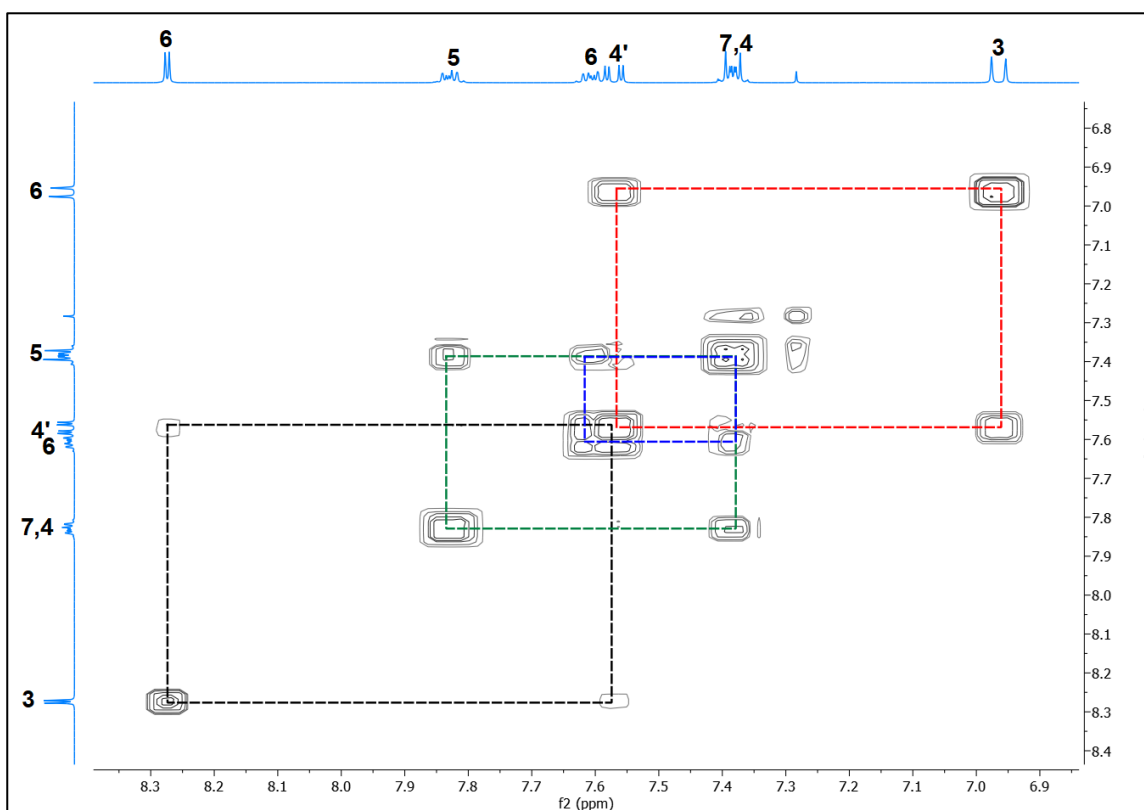


Figura 88. Experimento COSY de **5** en CDCl_3 .

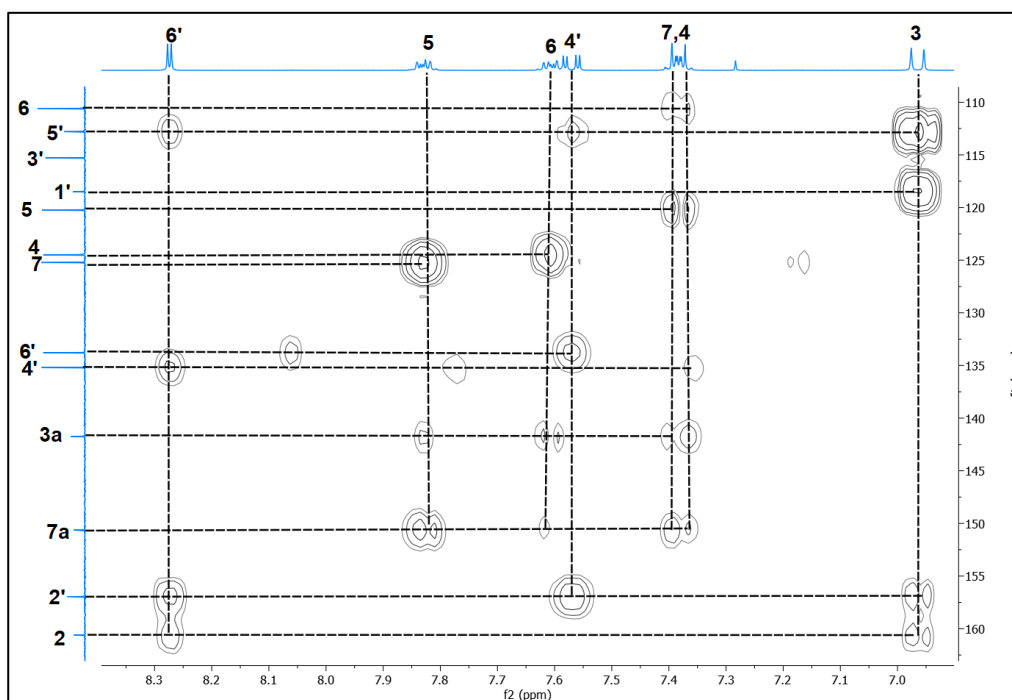


Figura 89. Experimento HMBC de **5** en CDCl_3 .

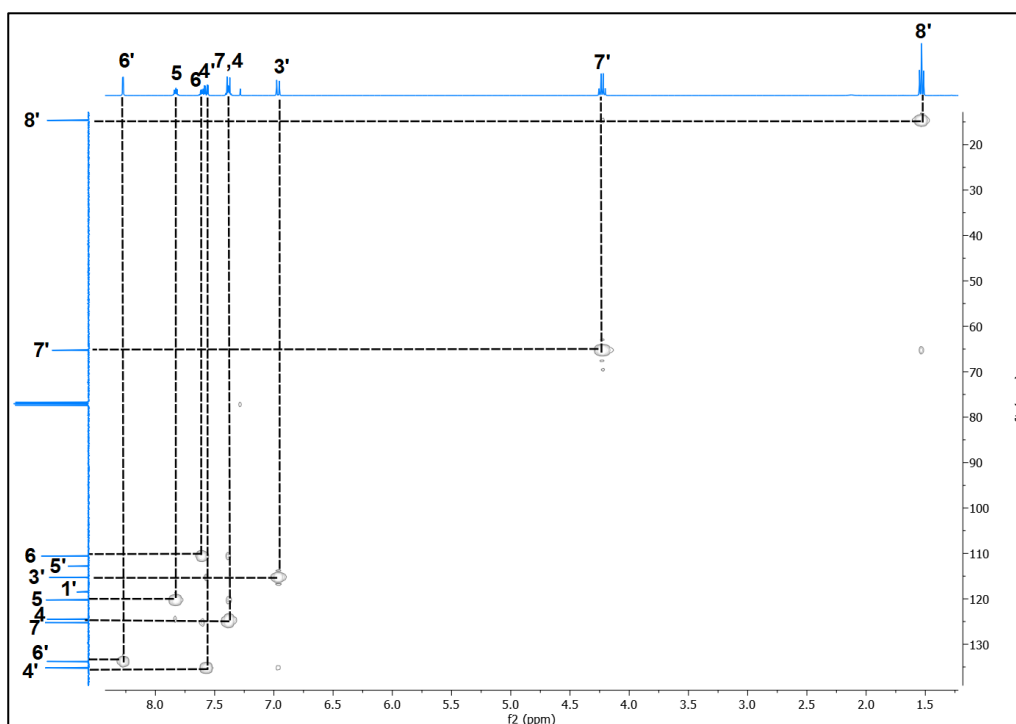
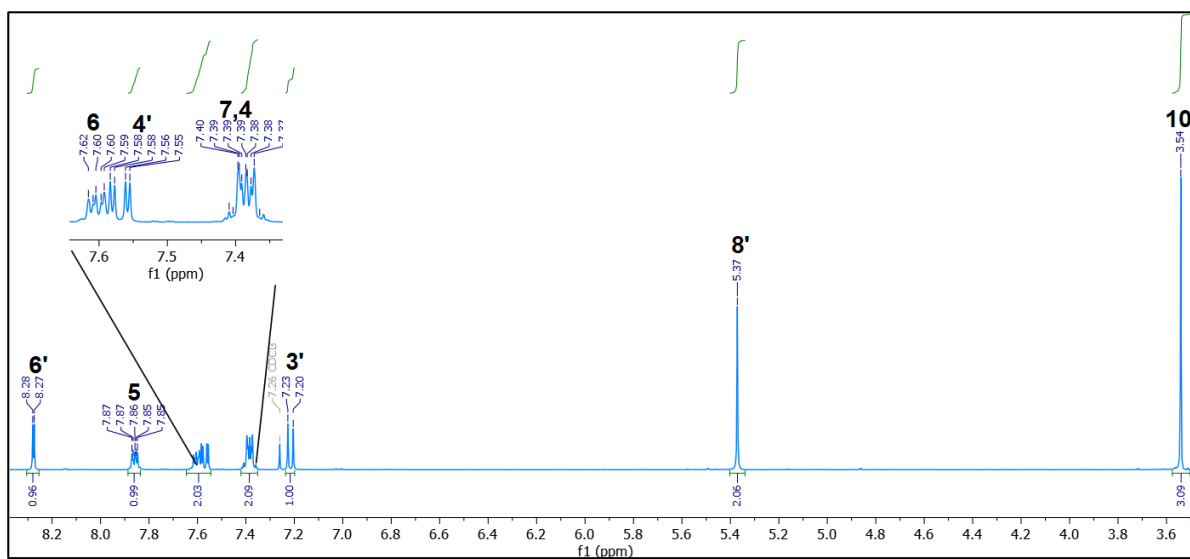
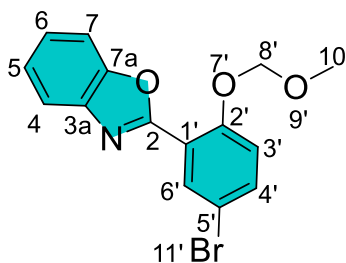


Figura 90. Experimento HSQC de **5** en CDCl_3 .

7.1.4. 2-(5'-bromo-2'-metoximetoxifenil)benzoxazol (6).**Figura 91.** Espectro de RMN de ^1H de **6** en CDCl_3 a 400 MHz.

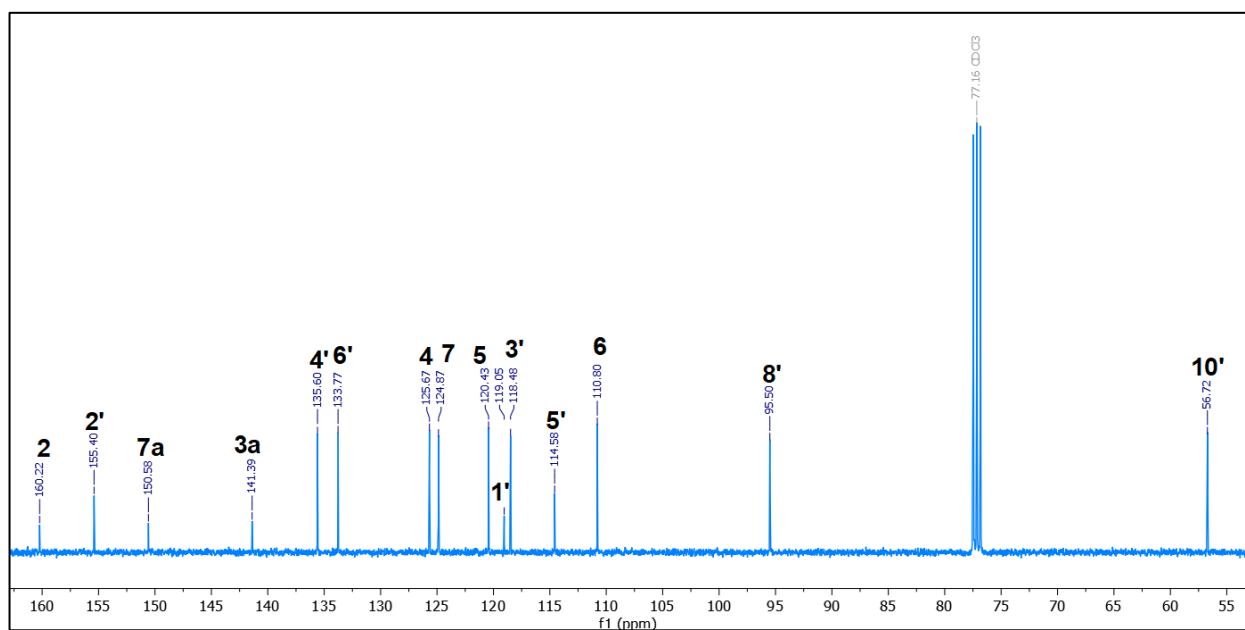


Figura 92. Espectro de RMN de ^{13}C de **6** en CDCl_3 a 100 MHz.

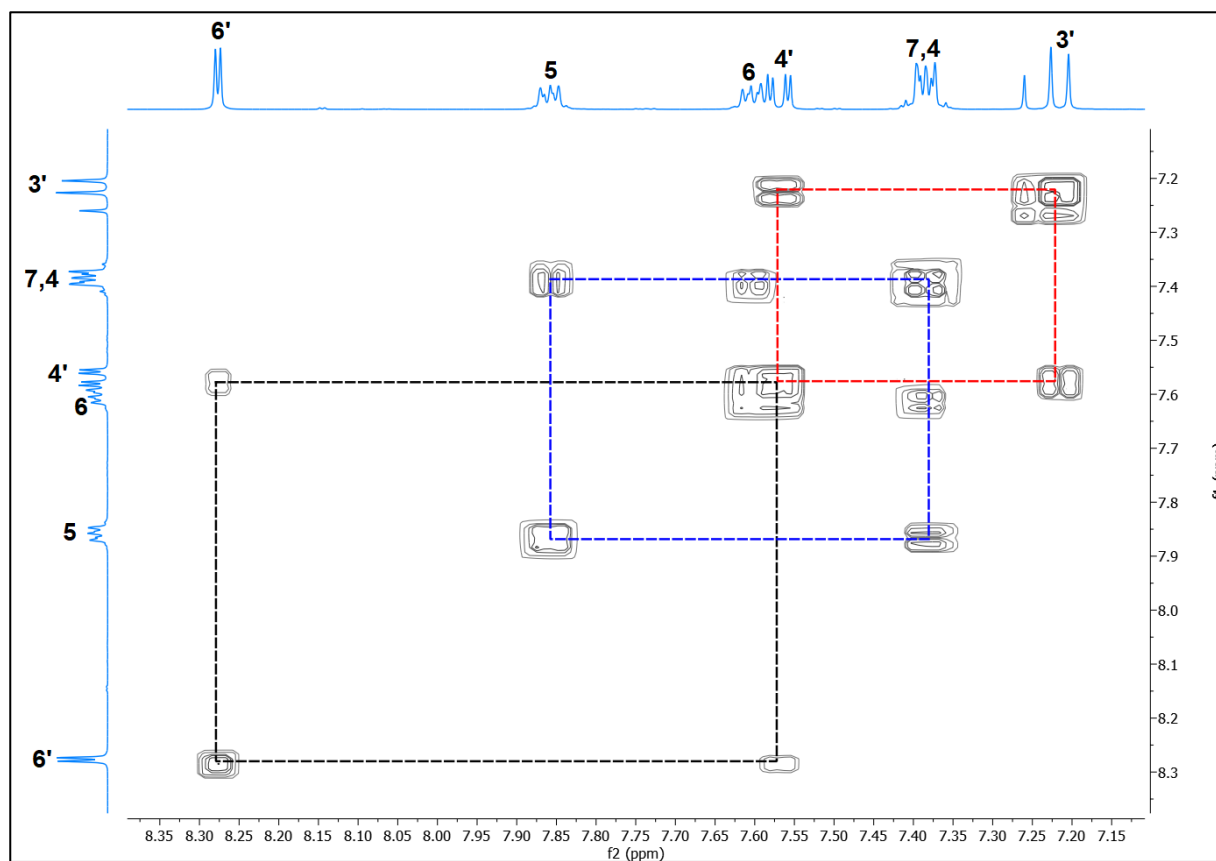


Figura 93. Experimento COSY de **6** en CDCl_3 .

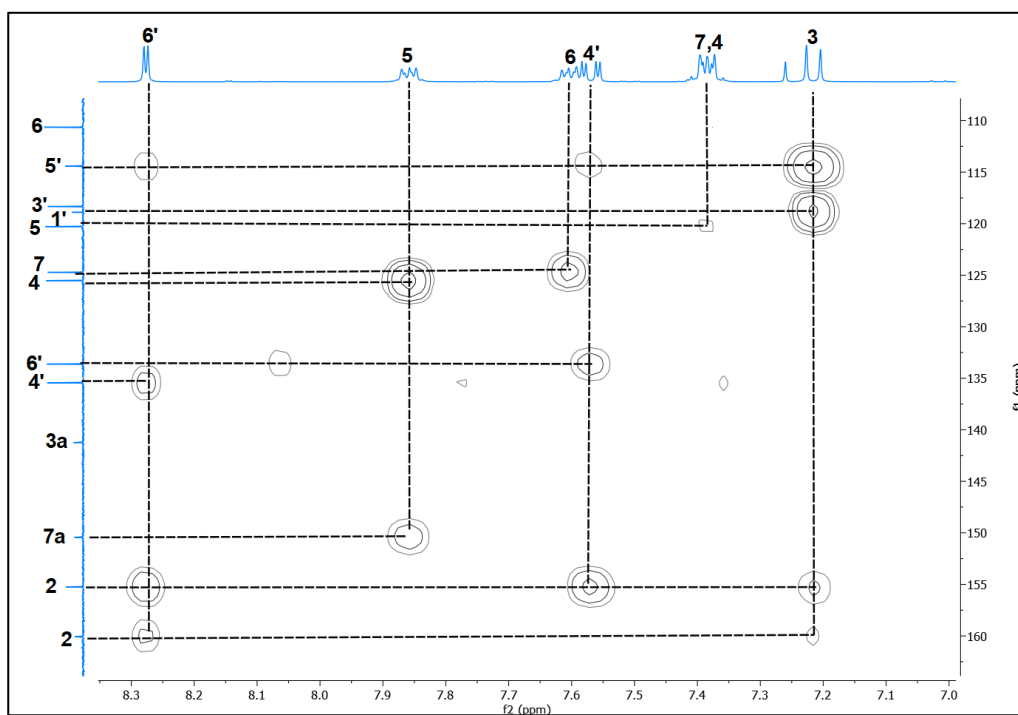


Figura 94. Experimento HMBC de **6** en CDCl_3 .

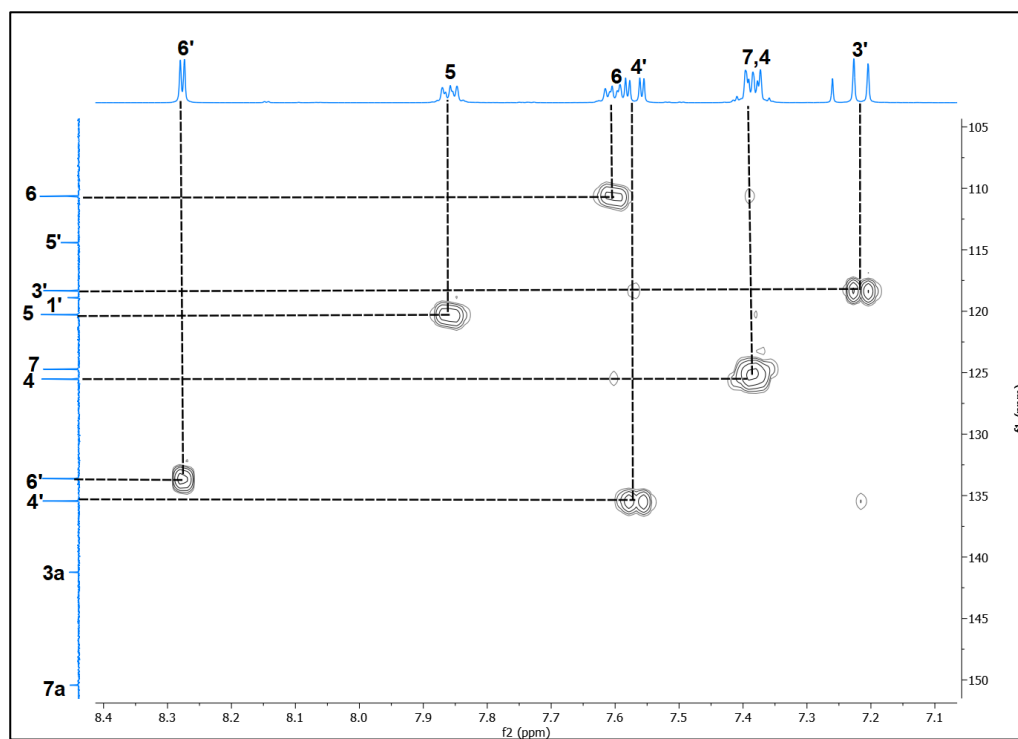
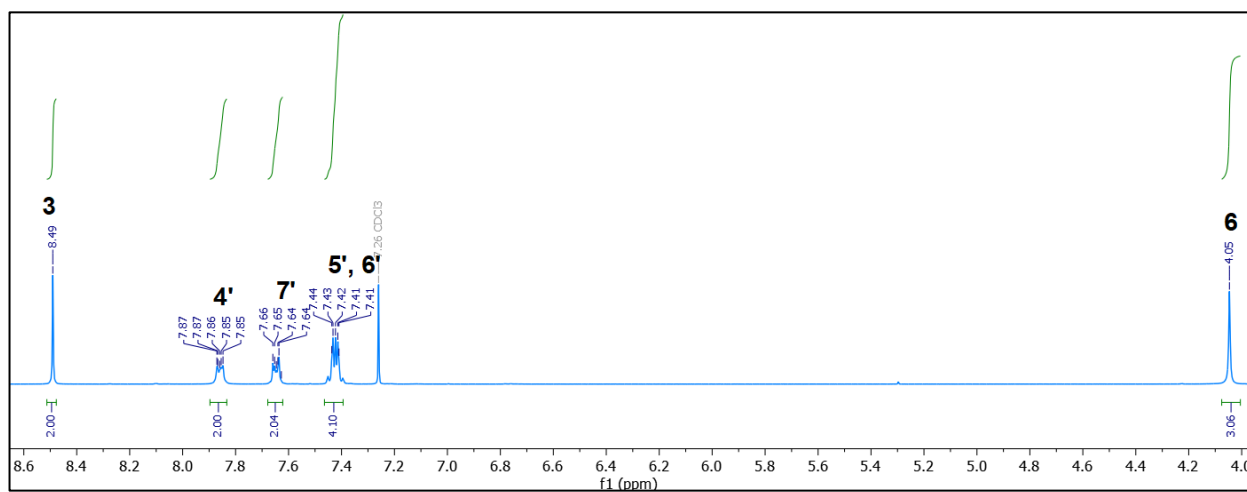
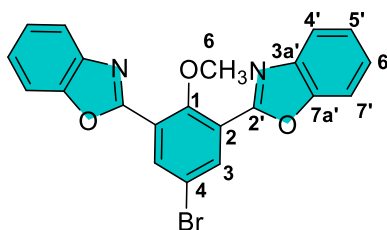
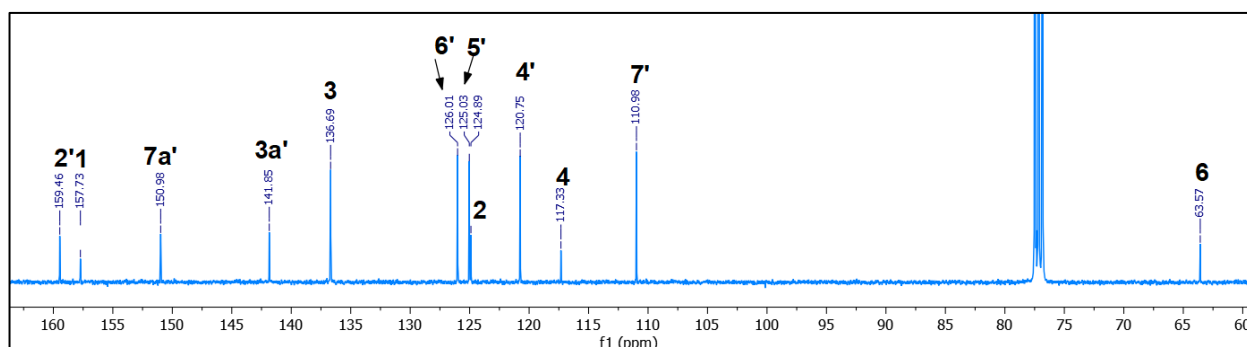


Figura 95 Experimento HSQC de **6** en CDCl_3 .

7.1.5. 2,2'-(5-bromo-2-metoxi-1,3-fenilen)bis(benzoxazol) (9).**Figura 96.** Espectro de RMN de ^1H de **9** en CDCl_3 a 400 MHz.**Figura 97.** Espectro de RMN de ^{13}C de **9** en CDCl_3 a 100 MHz.

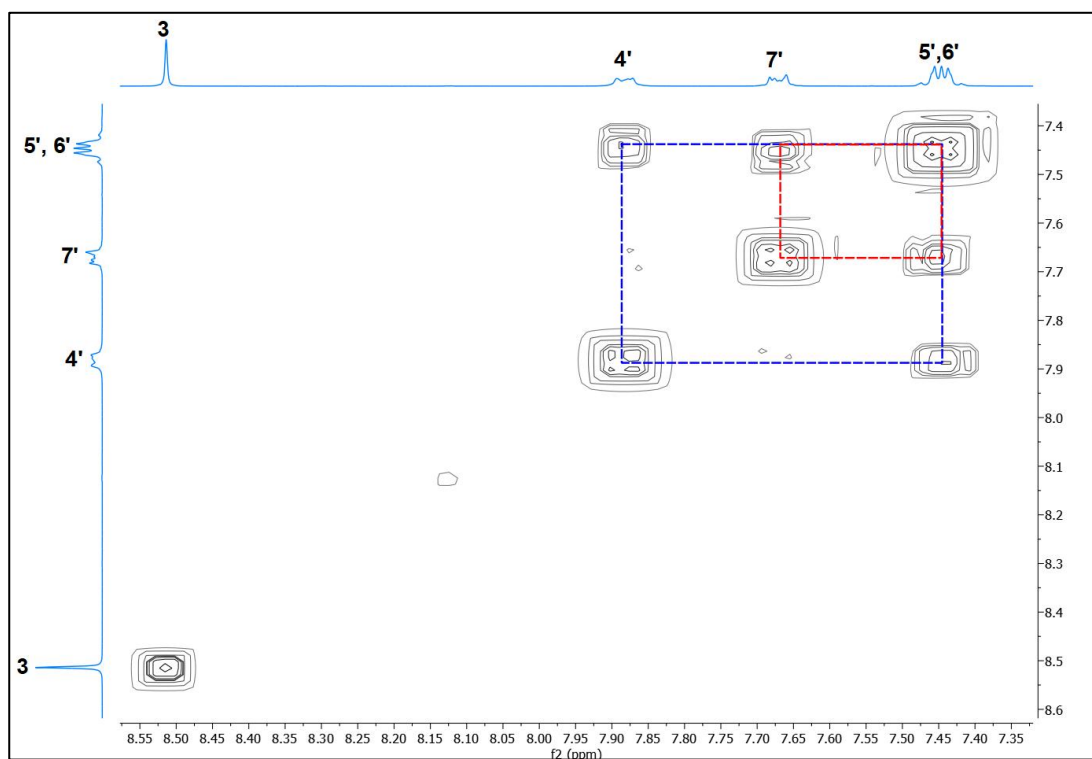


Figura 98. Experimento COSY de **9** en CDCl_3 .

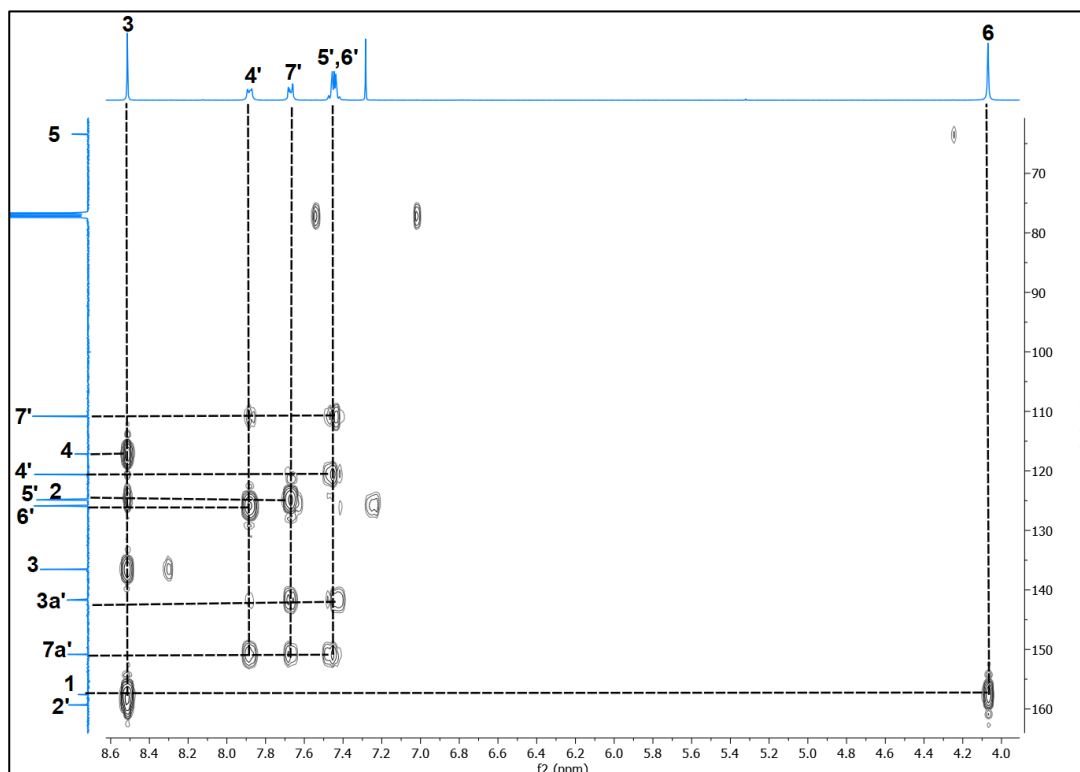


Figura 99. Experimento HMBC de **9** en CDCl_3 .

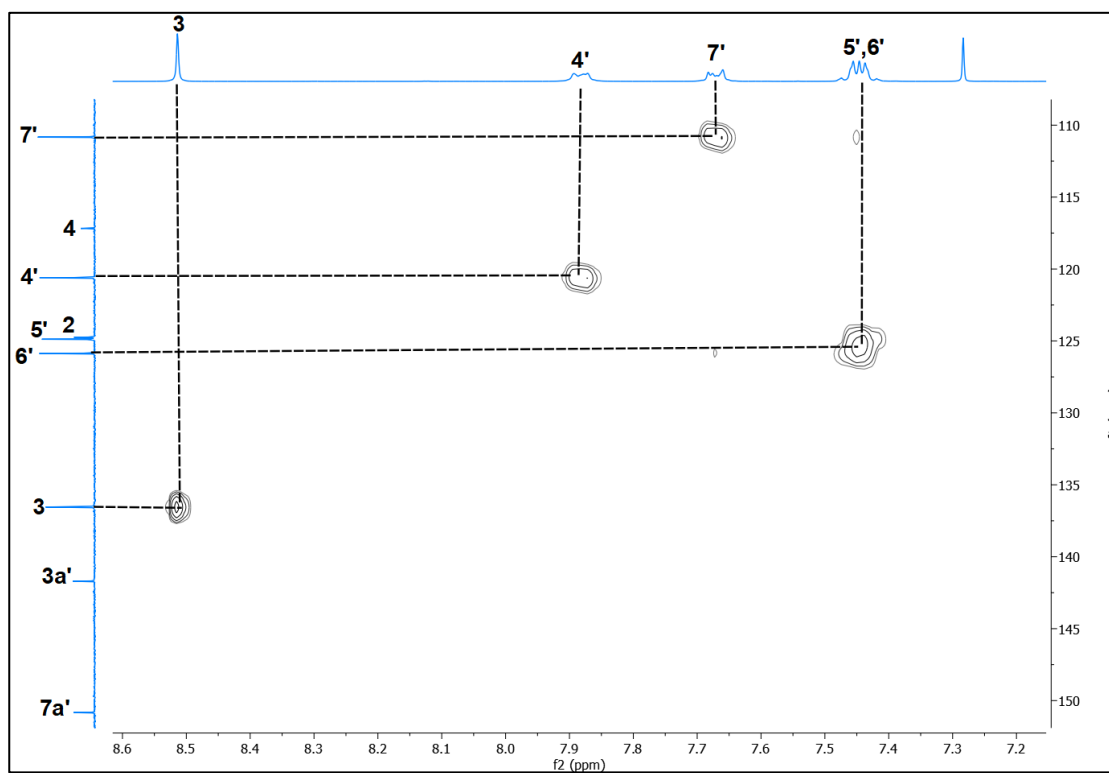
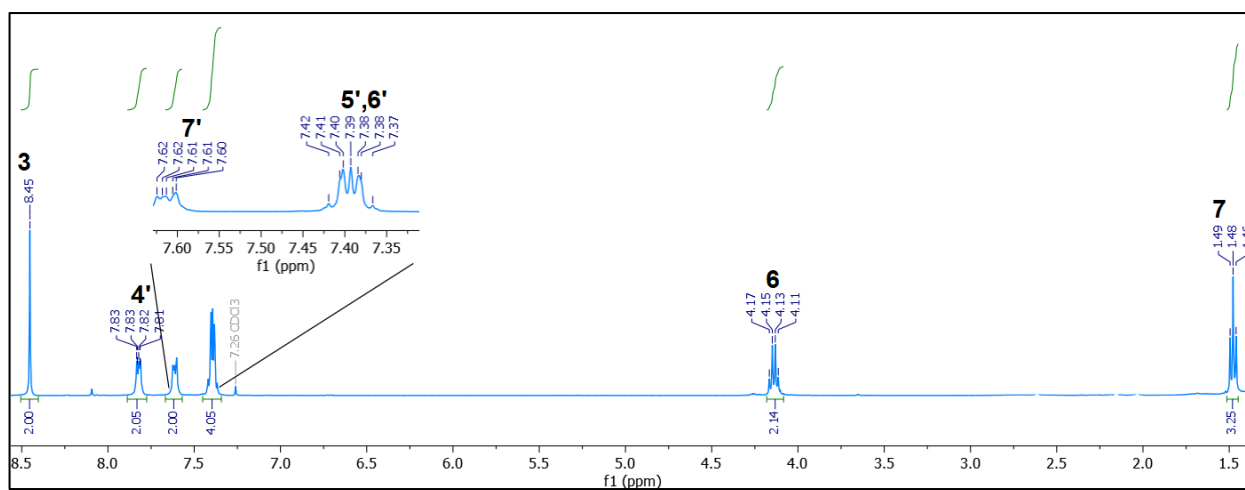
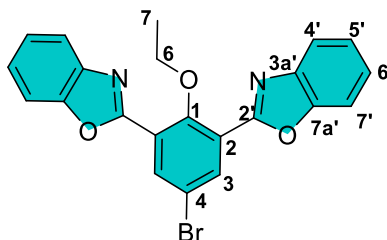
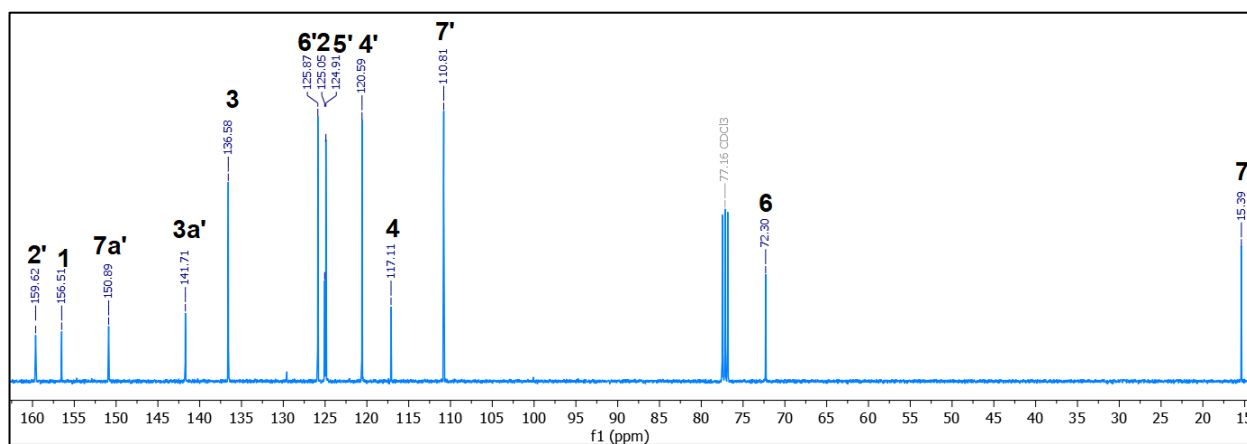


Figura 100. Experimento HSQC de **9** en CDCl_3 .

7.1.6. 2,2'-(5-bromo-2-etoxi-1,3-fenilen)bise(benzoxazol) (10).**Figura 101.** Espectro de RMN de ^1H de **10** en CDCl_3 a 400 MHz.**Figura 102.** Espectro de RMN de ^{13}C de **10** en CDCl_3 a 100 MHz.

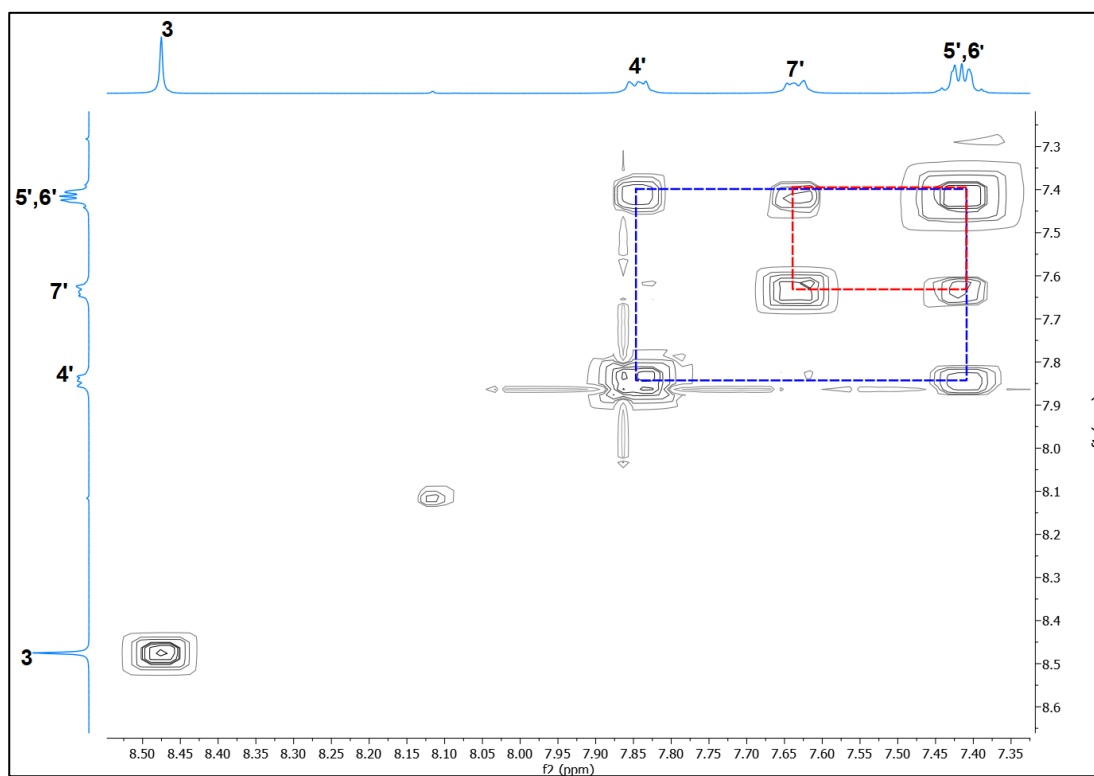


Figura 103. Experimento COSY de **10** en CDCl_3 .

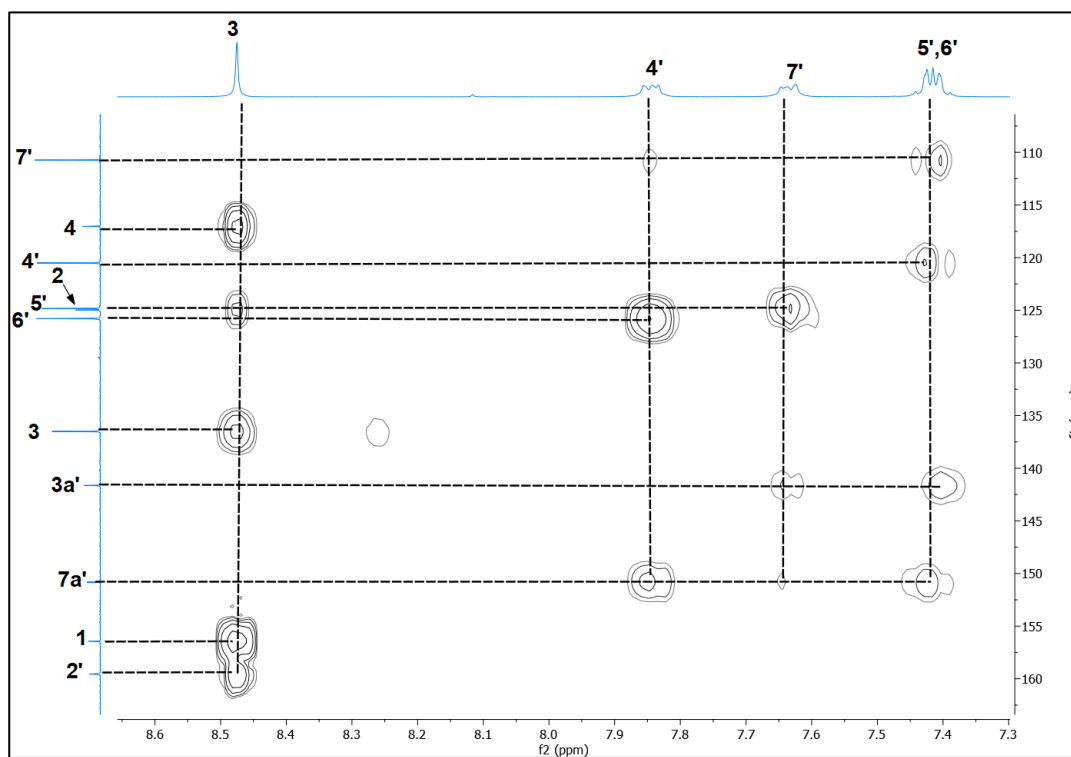


Figura 104. Experimento HMBC de **10** en CDCl_3 .

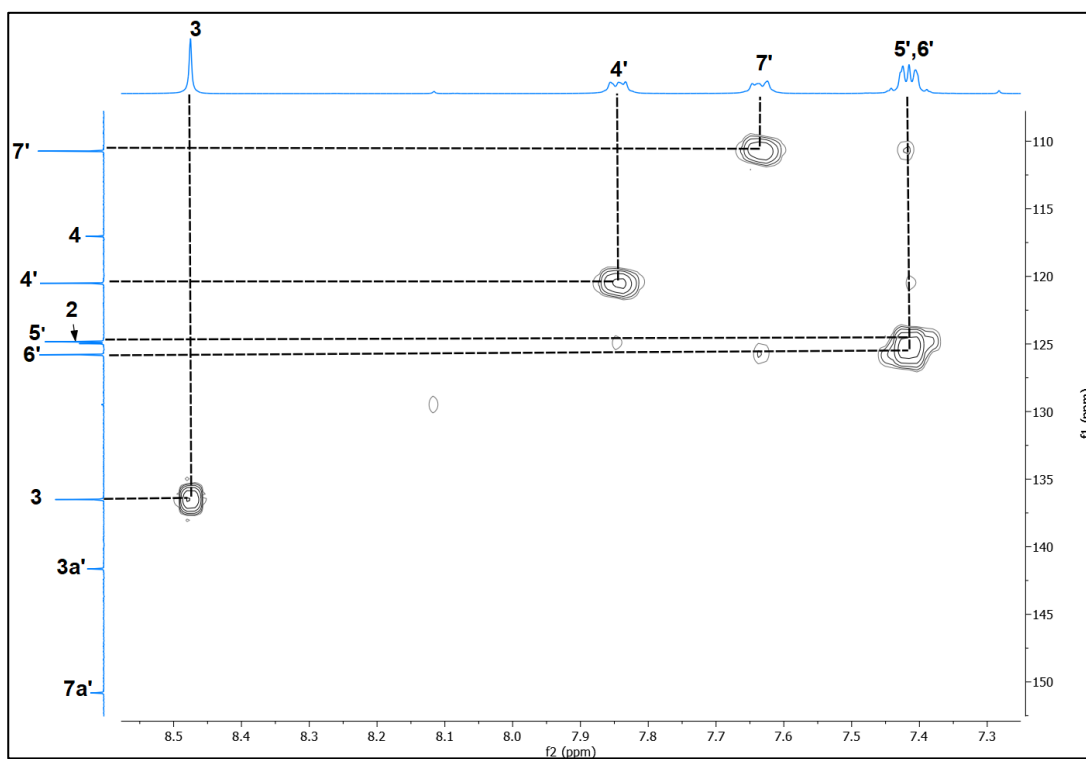
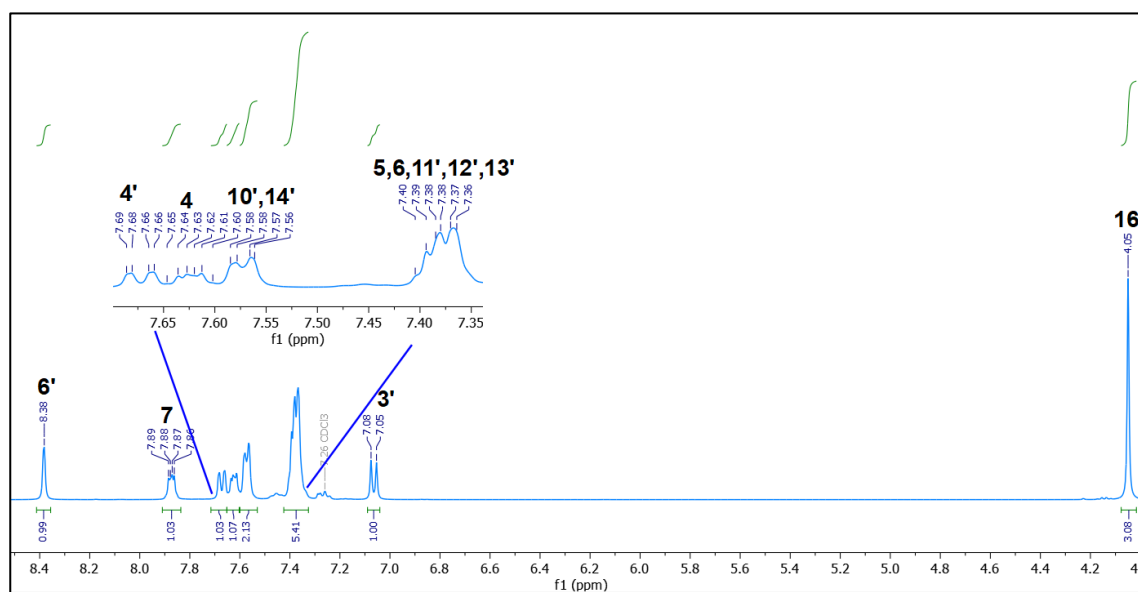
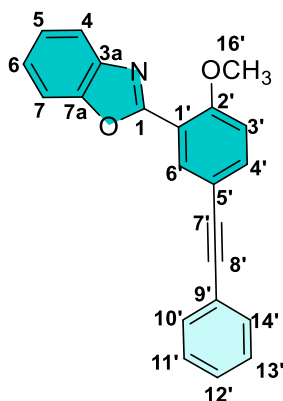


Figura 105. Experimento HSQC de **10** en CDCl_3 .

7.1.7. 2-(2-metoxi-5-(feniletinil)fenil)benzoxazol (17)**Figura 106.** Espectro de RMN de ¹H de **17** en CDCl₃ a 400 MHz.

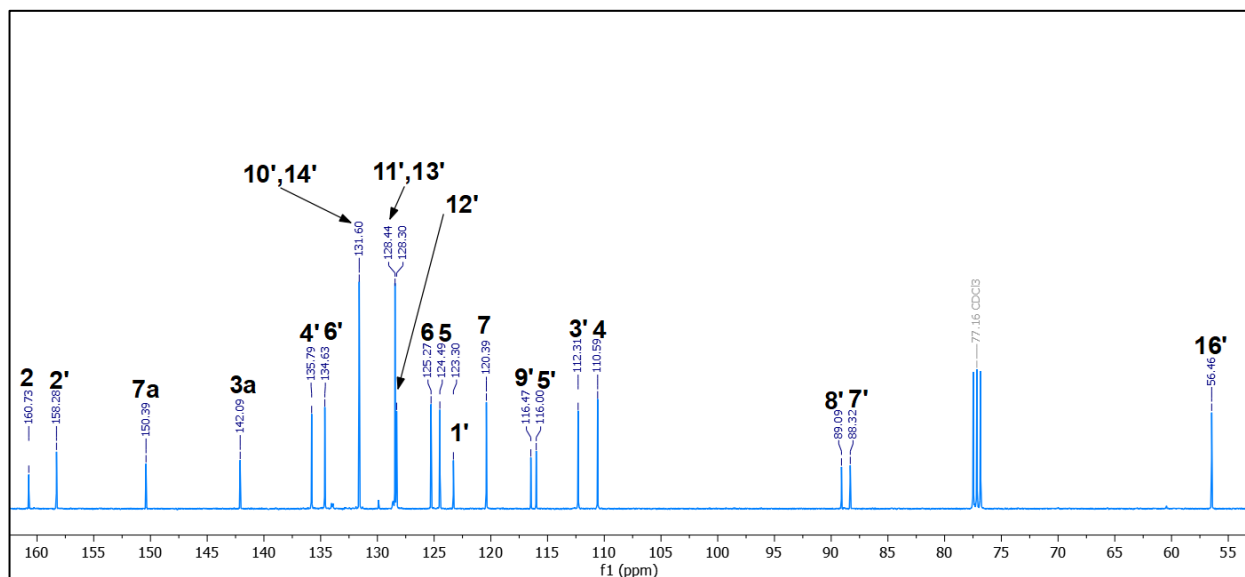


Figura 107. Espectro de RMN de ^{13}C de **17** en CDCl_3 a 100 MHz.

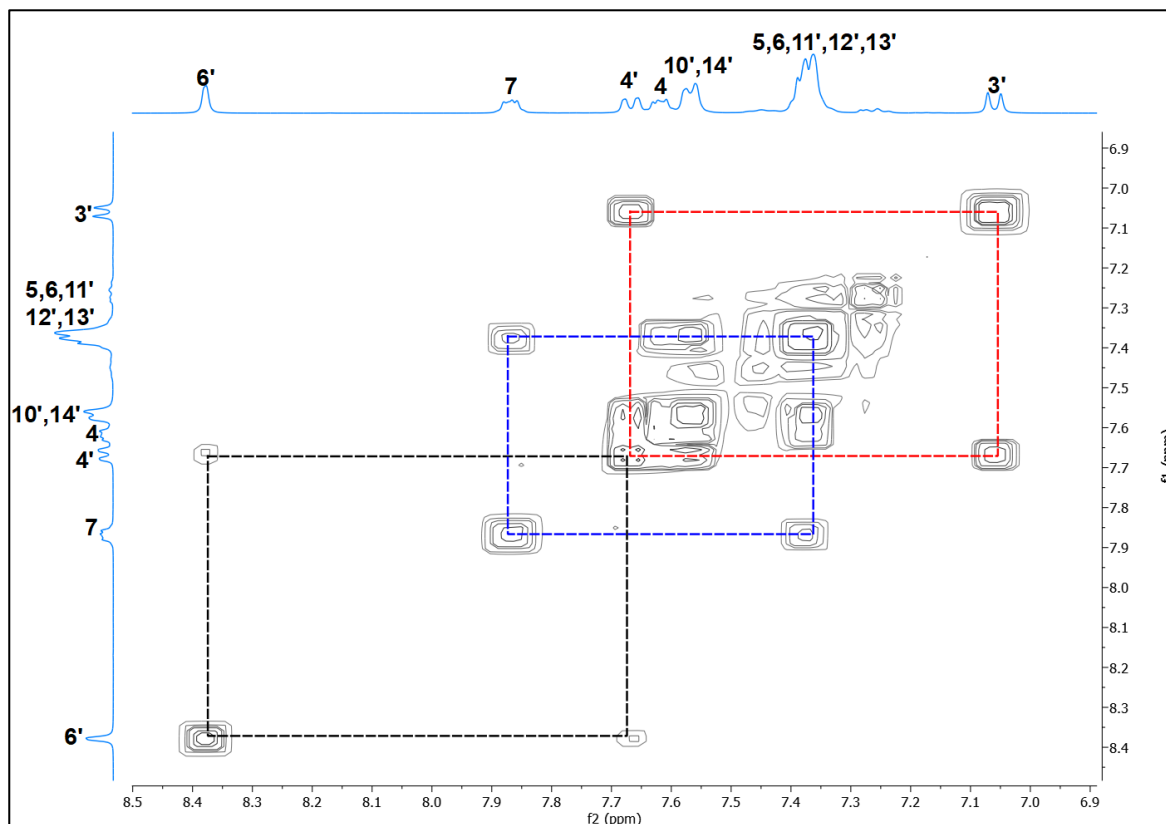


Figura 108. Experimento COSY de **17** en CDCl_3 .

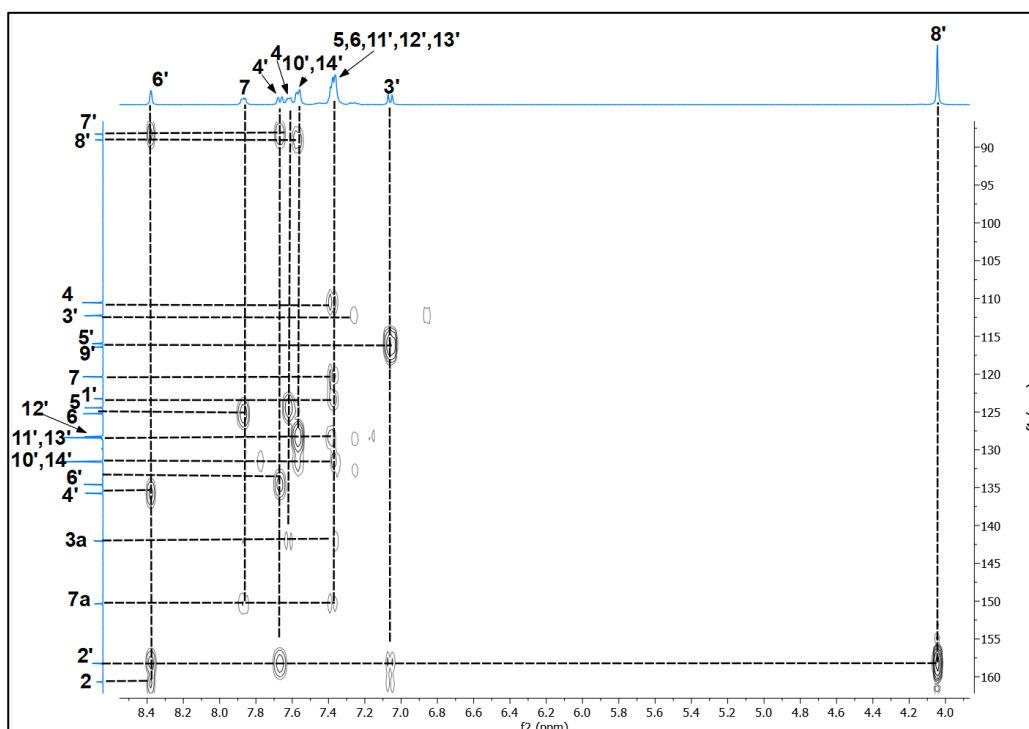


Figura 109. Experimento HMBC de **17** en CDCl_3 .

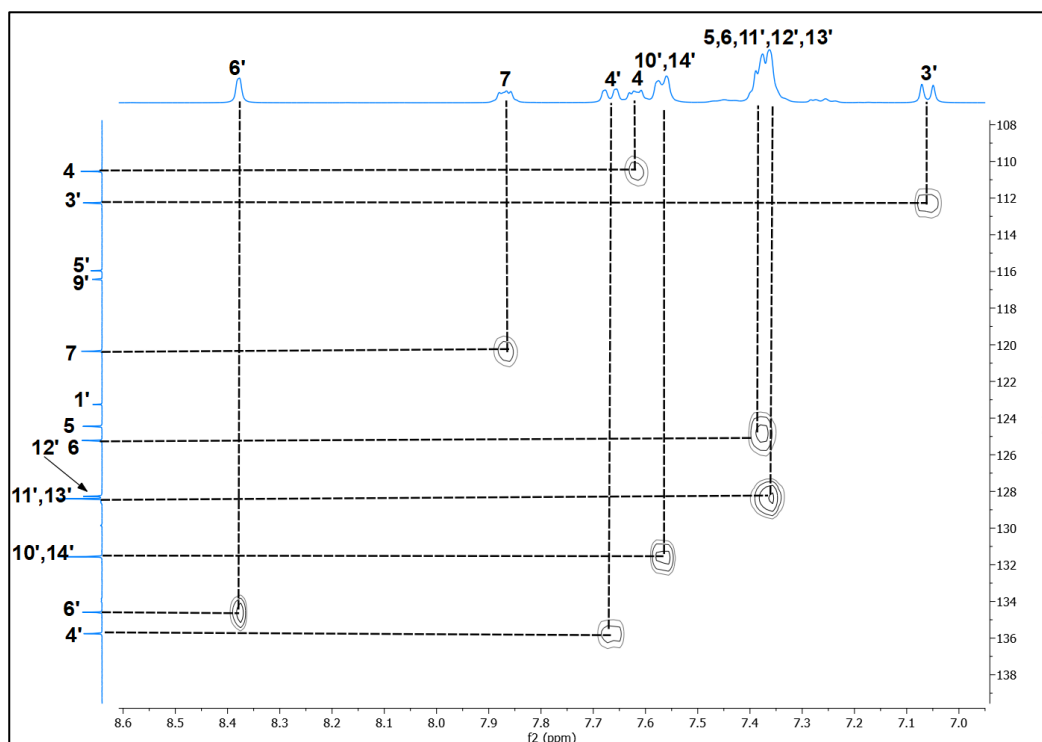
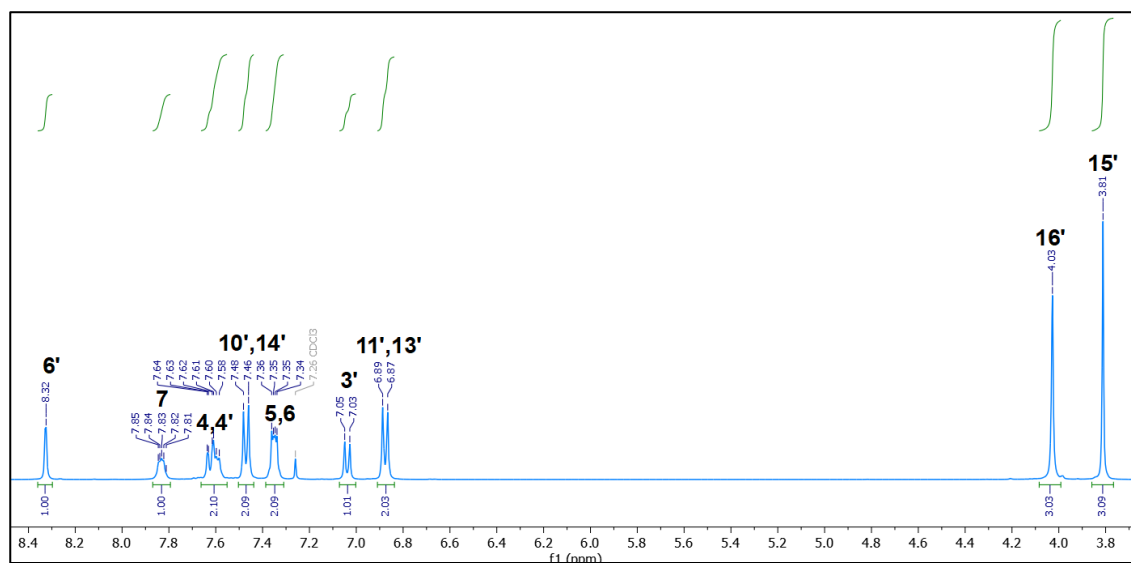
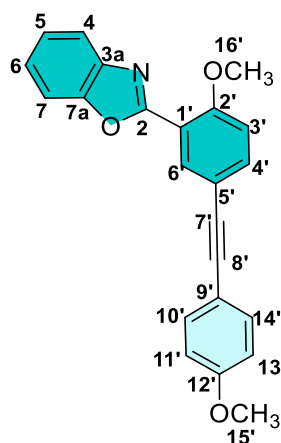


Figura 110. Experimento HSQC de **17** en CDCl_3 .

7.1.8. 2-(2-metoxi-5-((4-metoxifenil)etnil)fenil)benzoxazol (18)

Figura 111. Espectro de RMN de ^1H de **18** en CDCl_3 a 400 MHz.

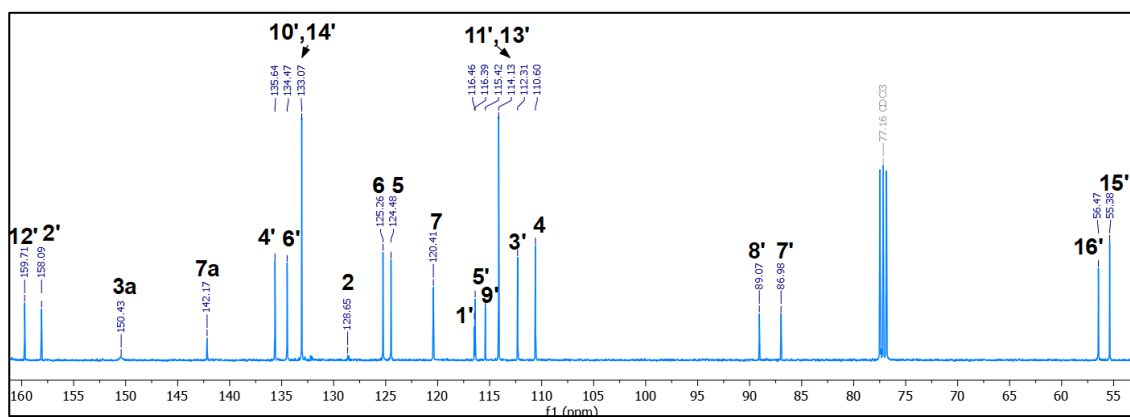


Figura 112. Espectro de RMN de ^{13}C de **18** en CDCl_3 a 100 MHz.

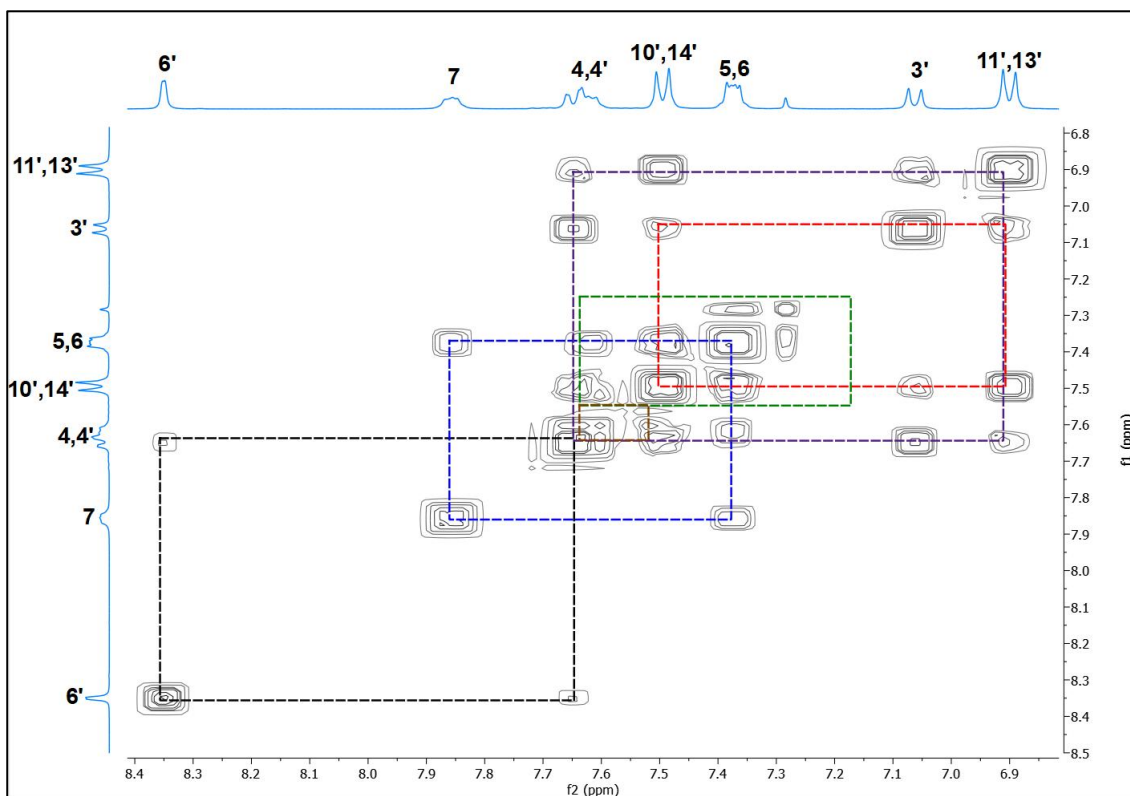


Figura 113. Experimento COSY de **18** en CDCl_3 .

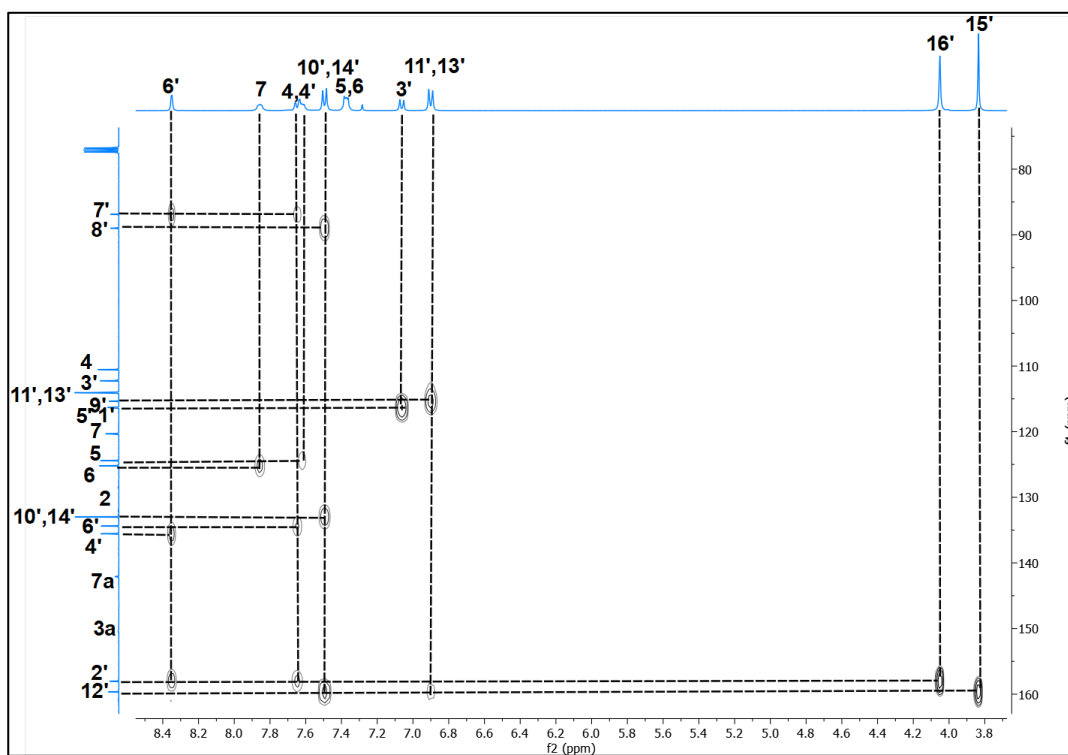


Figura 114. Experimento HMBC de **18** en CDCl_3 .

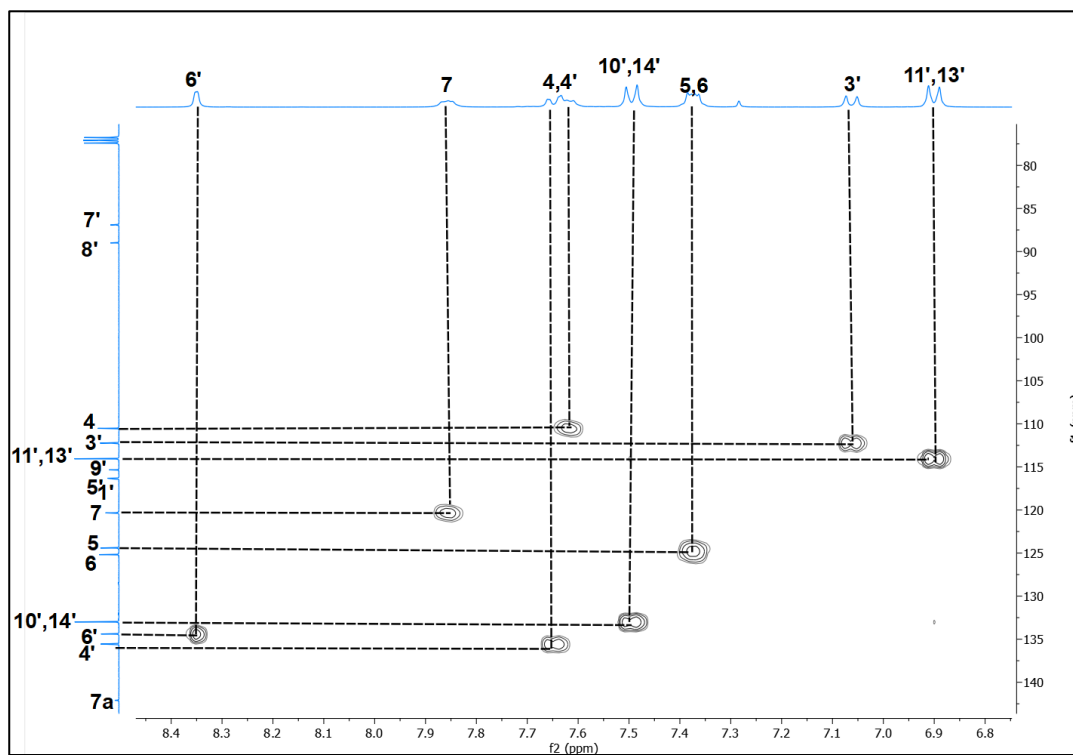


Figura 115. Experimento HSQC de **18** en CDCl_3 .

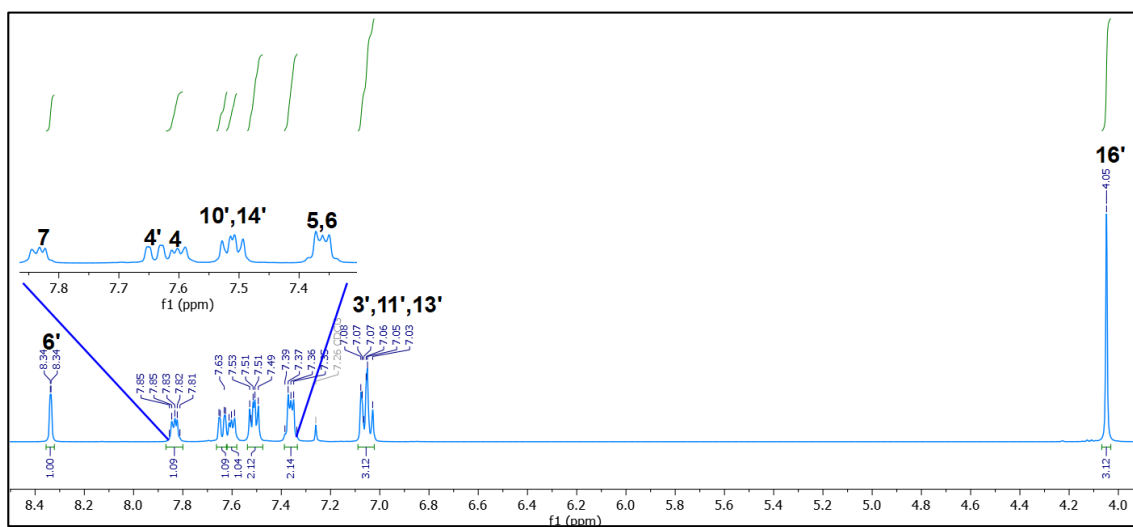
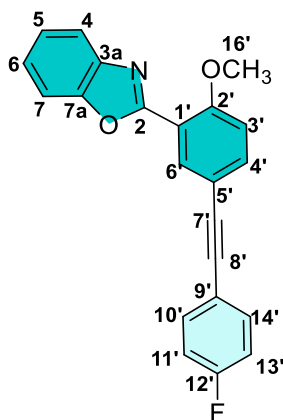
7.1.9. 2-(5-((4-fluorofenil)etnil)-2-metoxifenil)benzoxazol (19)

Figura 116. Espectro de RMN de ^1H de **19** en CDCl_3 a 400 MHz.

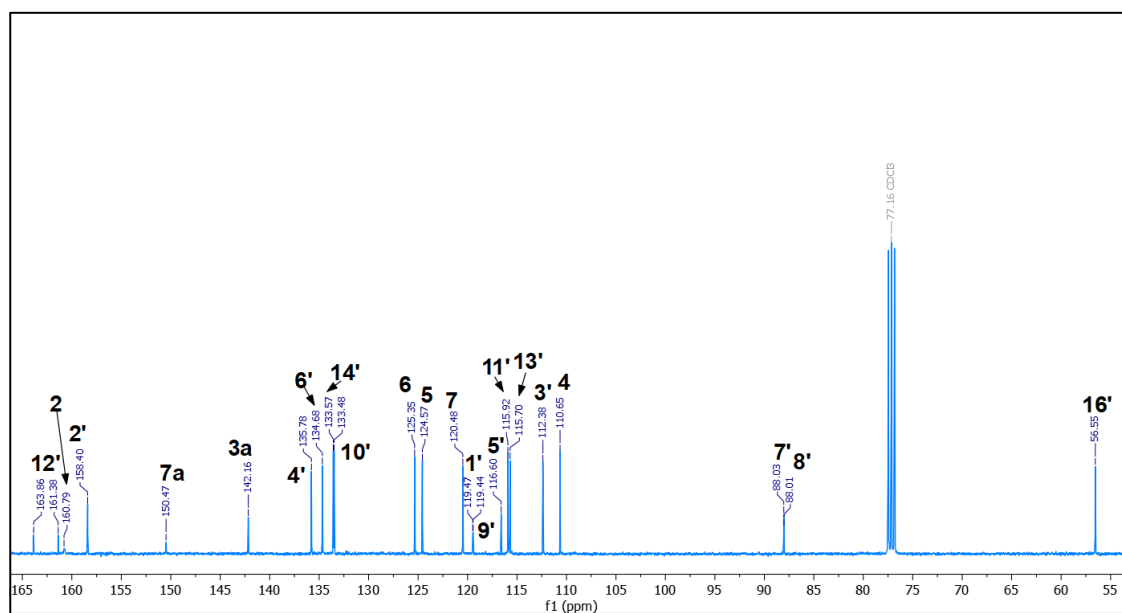


Figura 117. Espectro de RMN de ^{13}C de **19** en CDCl_3 a 100 MHz.

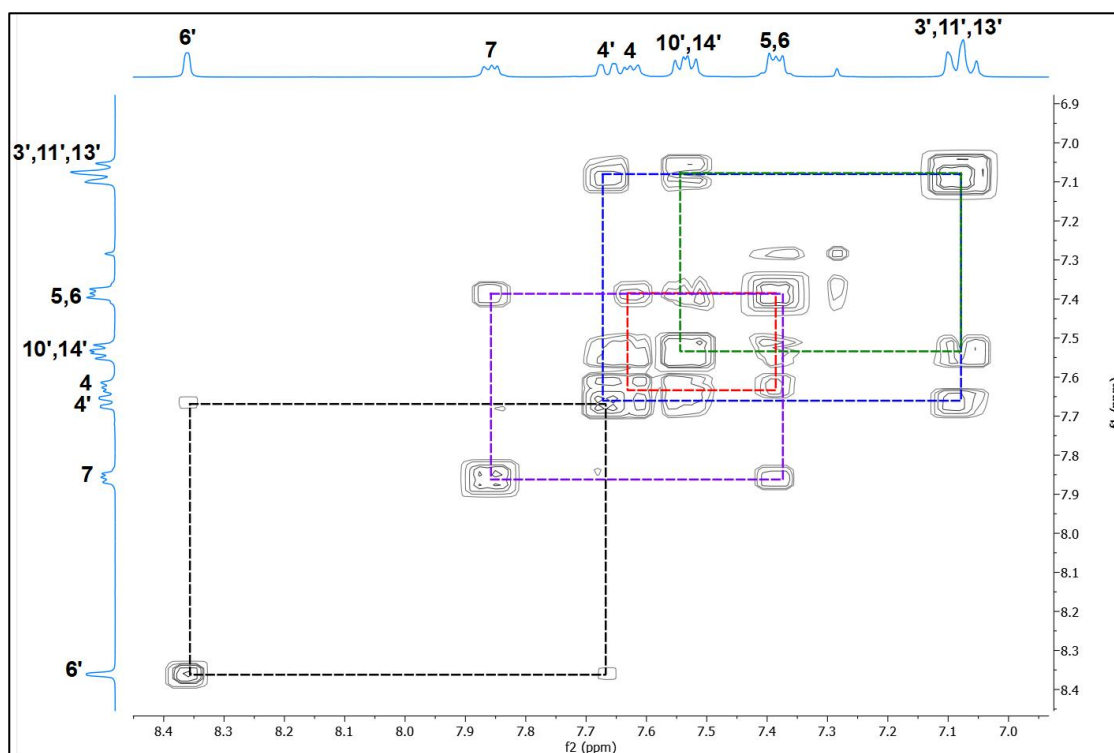


Figura 118. Experimento COSY de **19** en CDCl_3 .

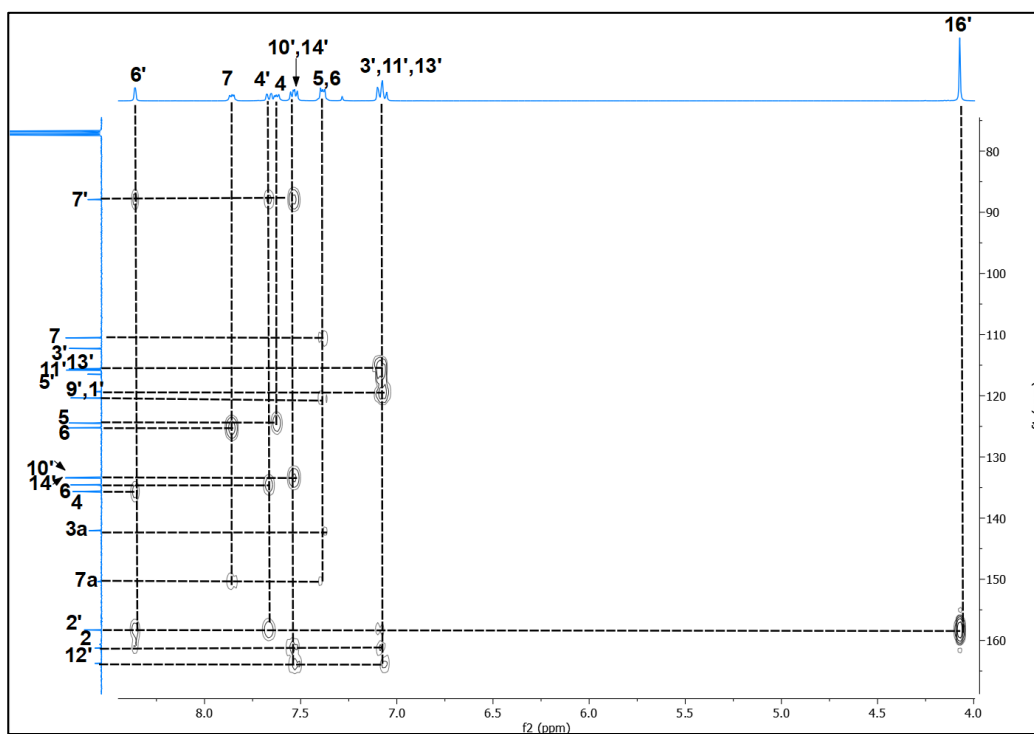


Figura 119. Experimento HMBC de **19** en CDCl_3 .

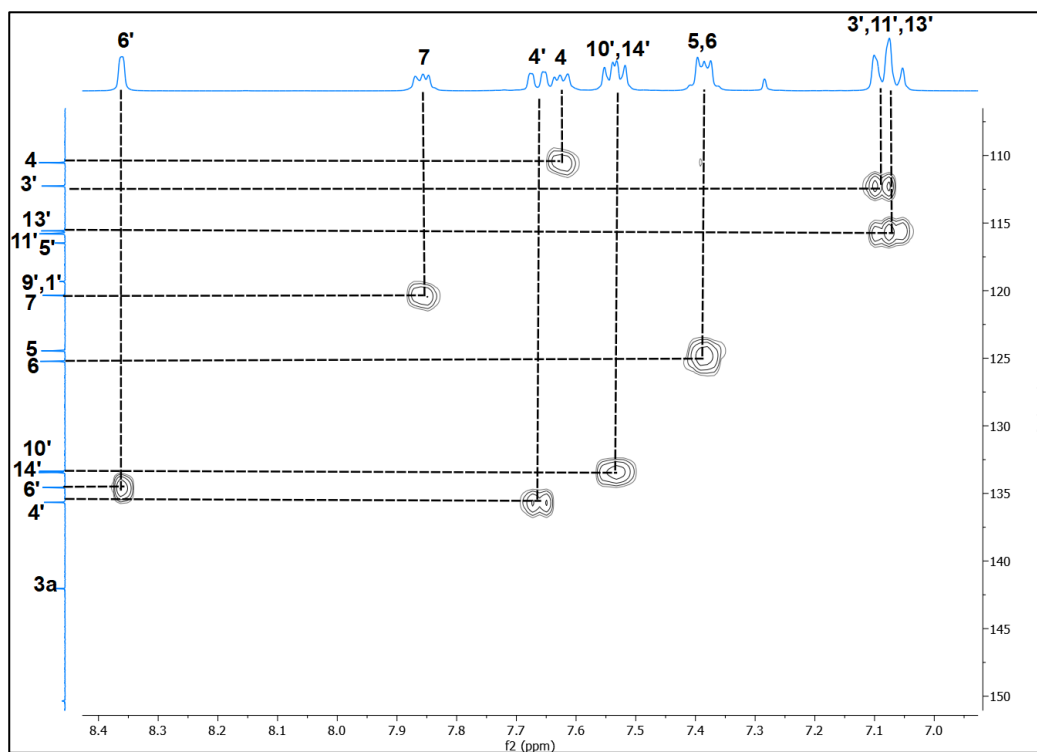


Figura 120. Experimento HSQC de **19** en CDCl_3 .

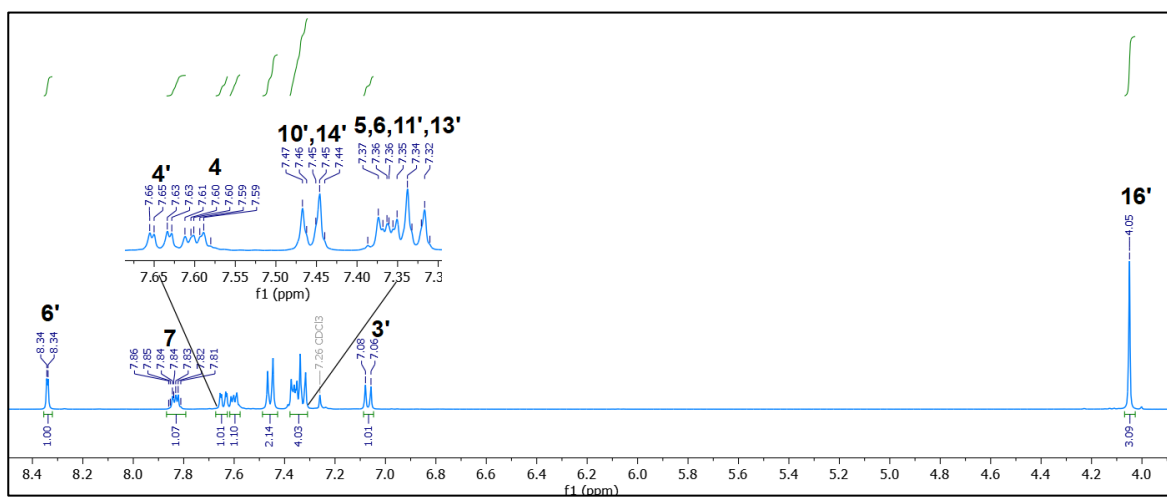
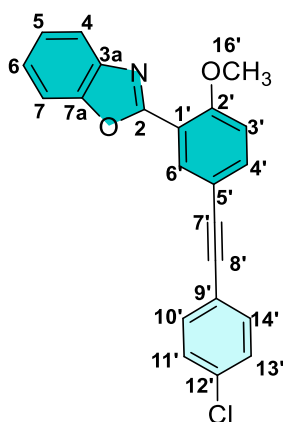
7.1.10. 2-(5-((4-clorofenil)etinil)-2-metoxifenil)benzoxazol (20)

Figura 121. Espectro de RMN de ^1H de **20** en CDCl_3 a 400 MHz.

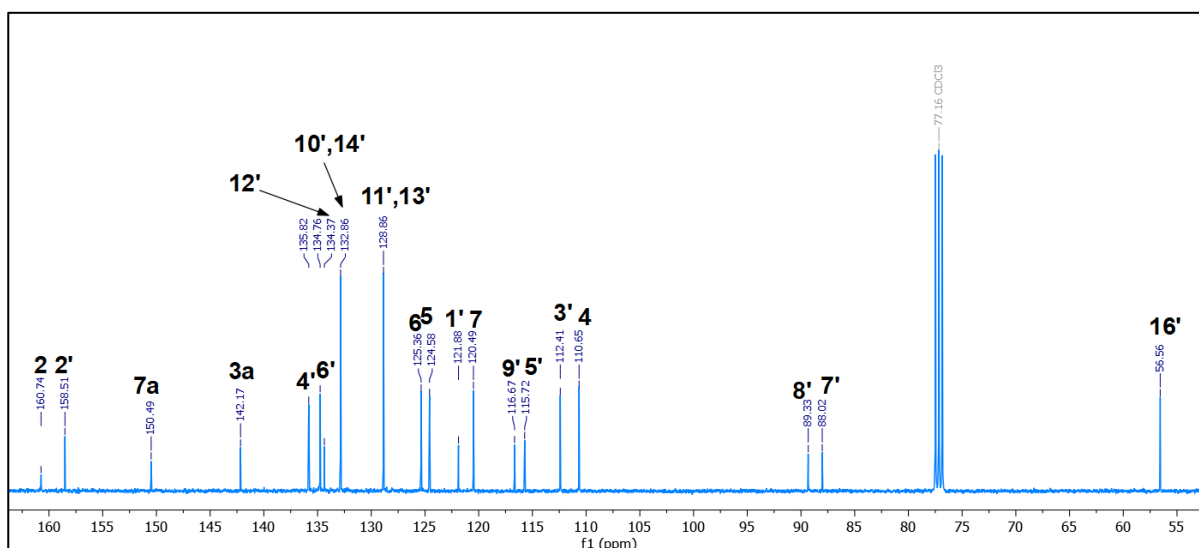


Figura 122. Espectro de RMN de ^{13}C de **20** en CDCl_3 a 100 MHz.

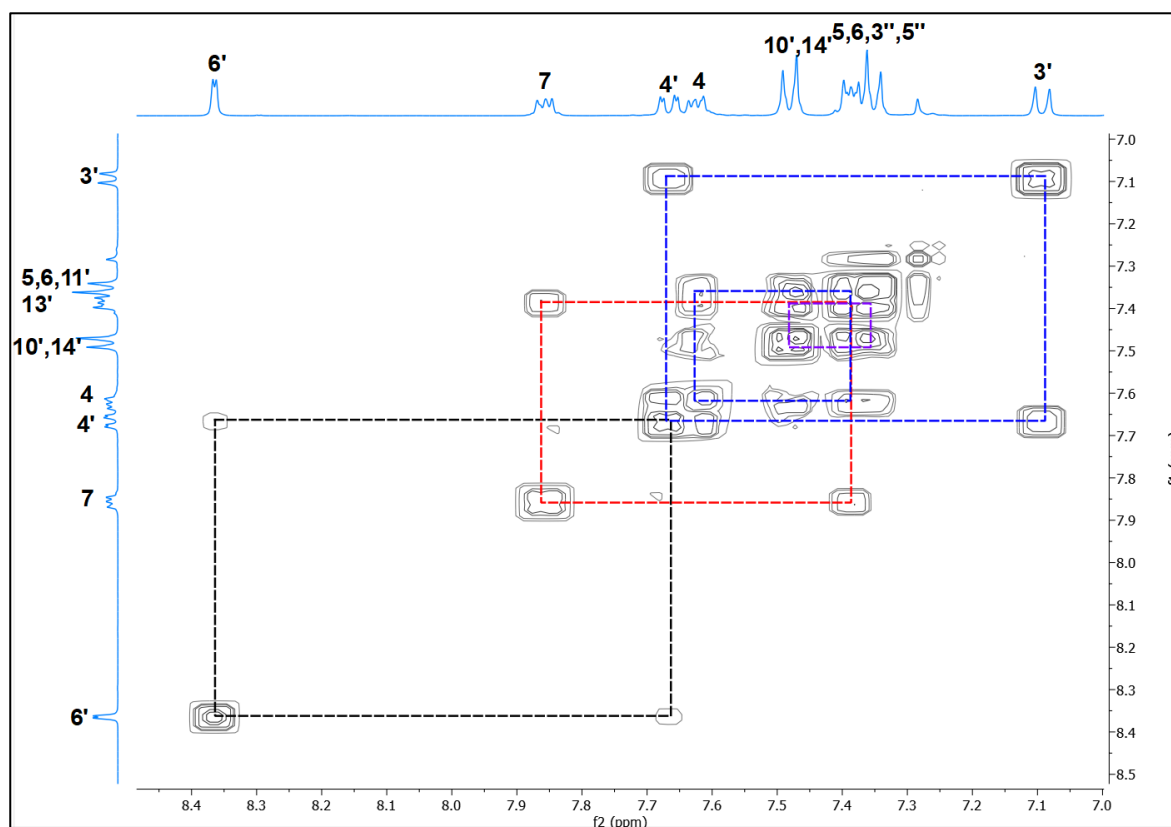


Figura 123. Experimento COSY de **20** en CDCl_3 .



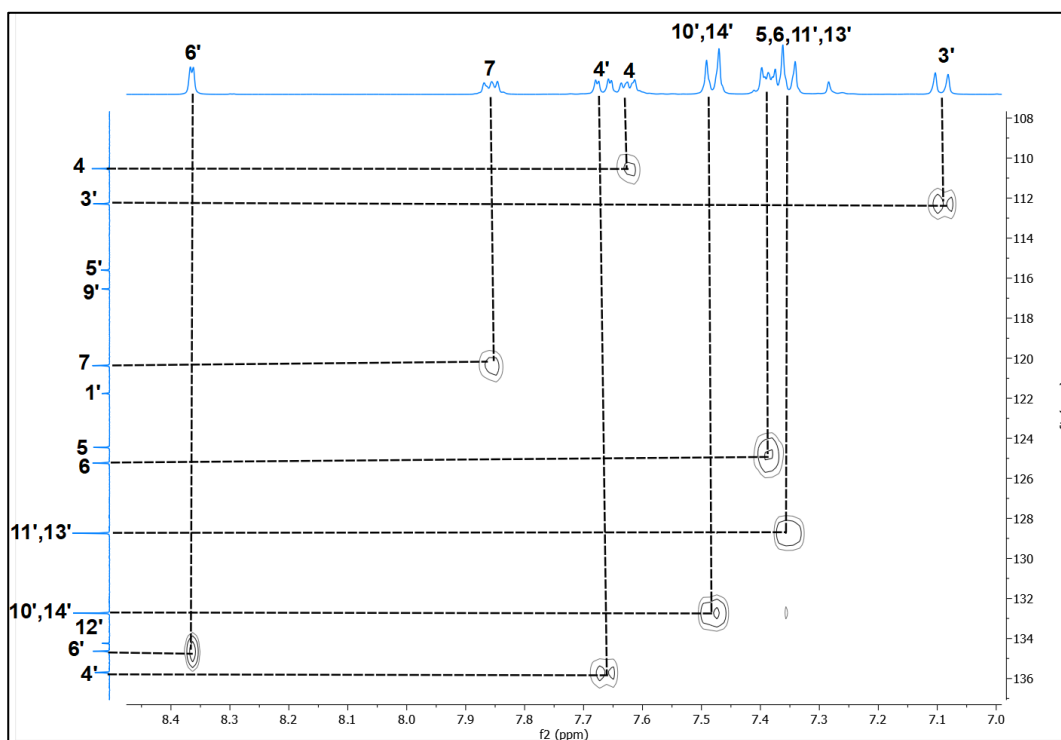
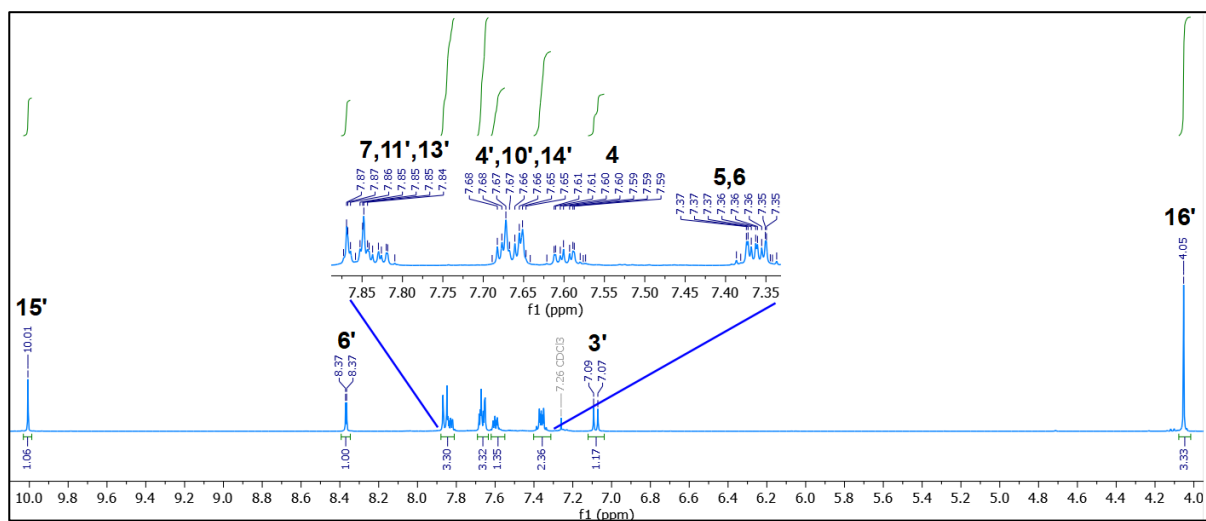
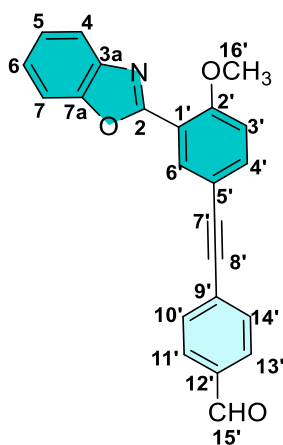


Figura 125. Experimento HSQC de **20** en CDCl_3 .

7.1.11. 4-((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etnil)benzaldehído (21)

Figura 126. Espectro de RMN de ^1H de **21** en CDCl_3 a 400 MHz.

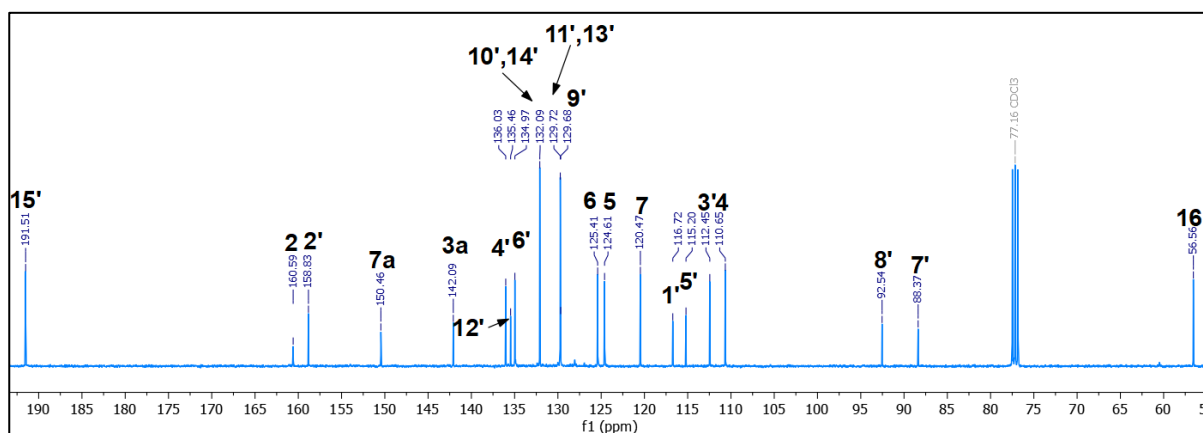


Figura 127. Espectro de RMN de ^{13}C de **21** en CDCl_3 a 100 MHz.

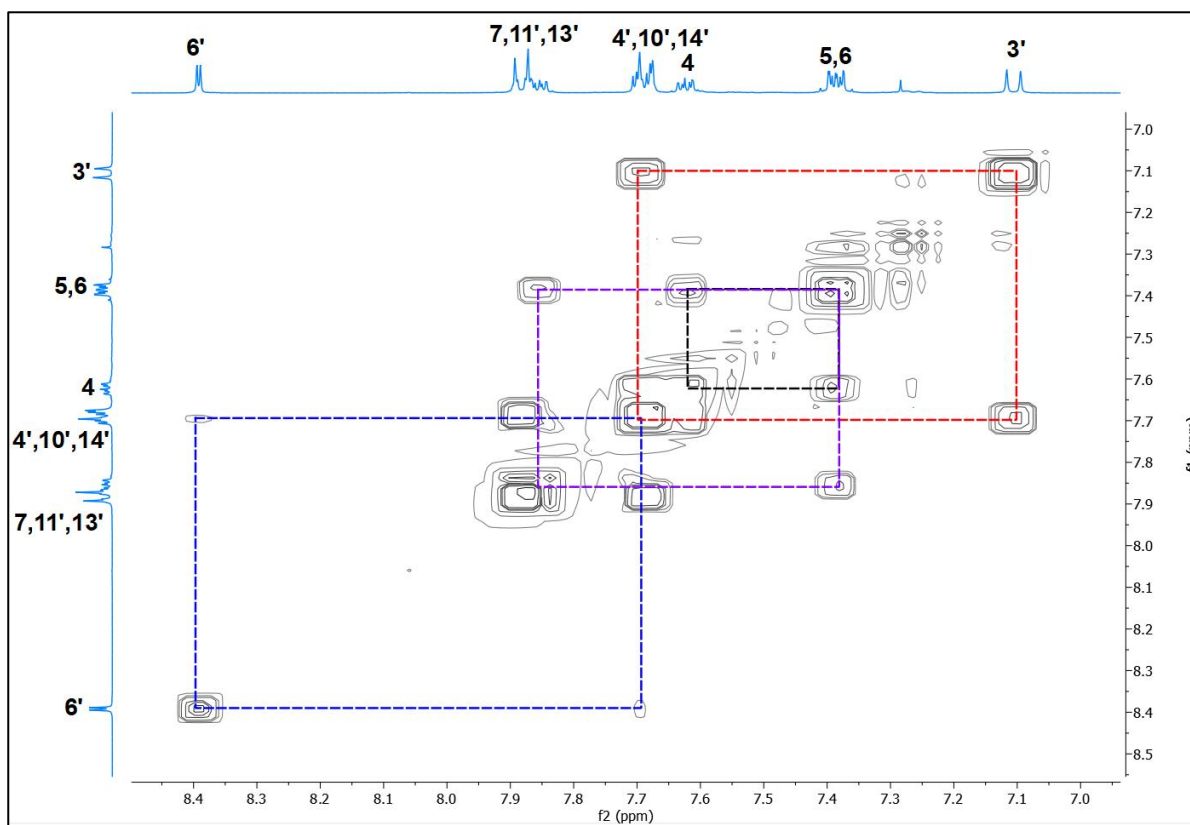


Figura 128. Experimento COSY de **21** en CDCl_3 .

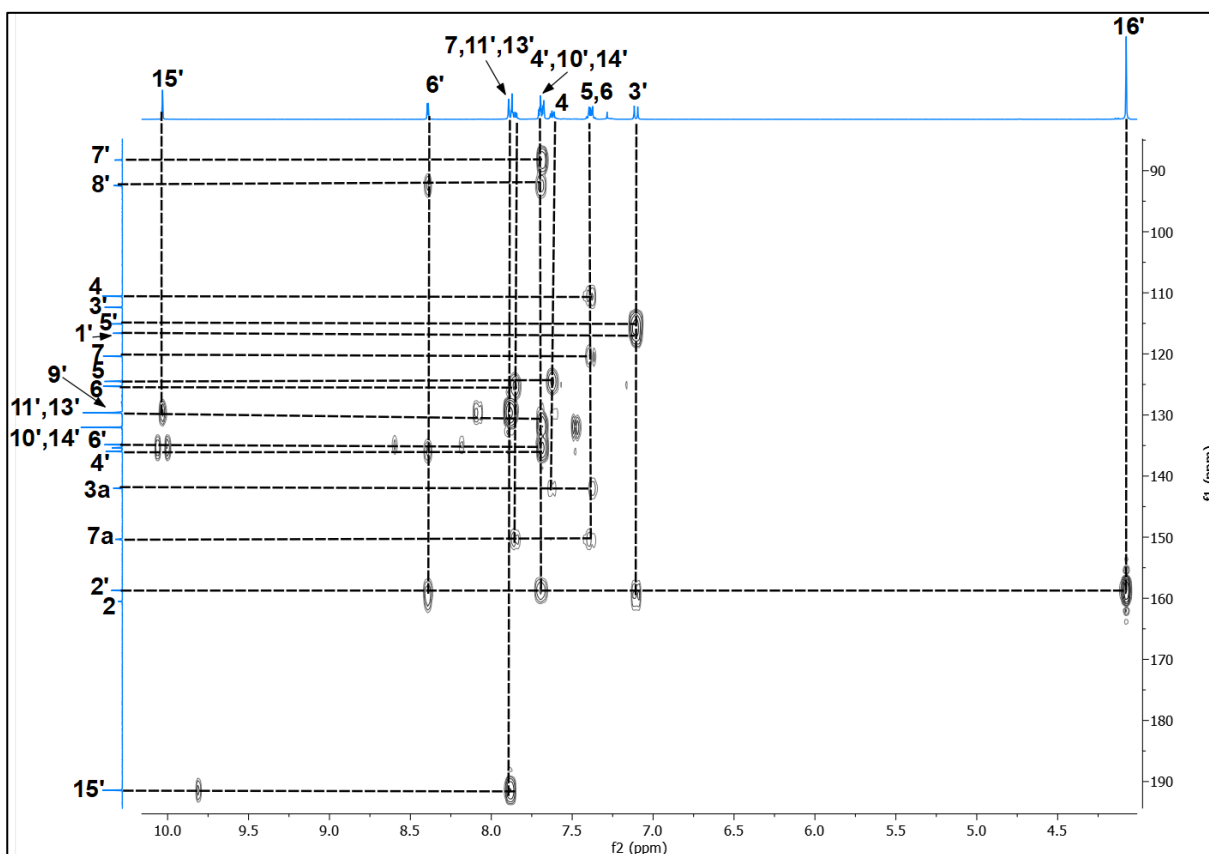


Figura 129. Experimento HMBC de **21** en CDCl_3 .

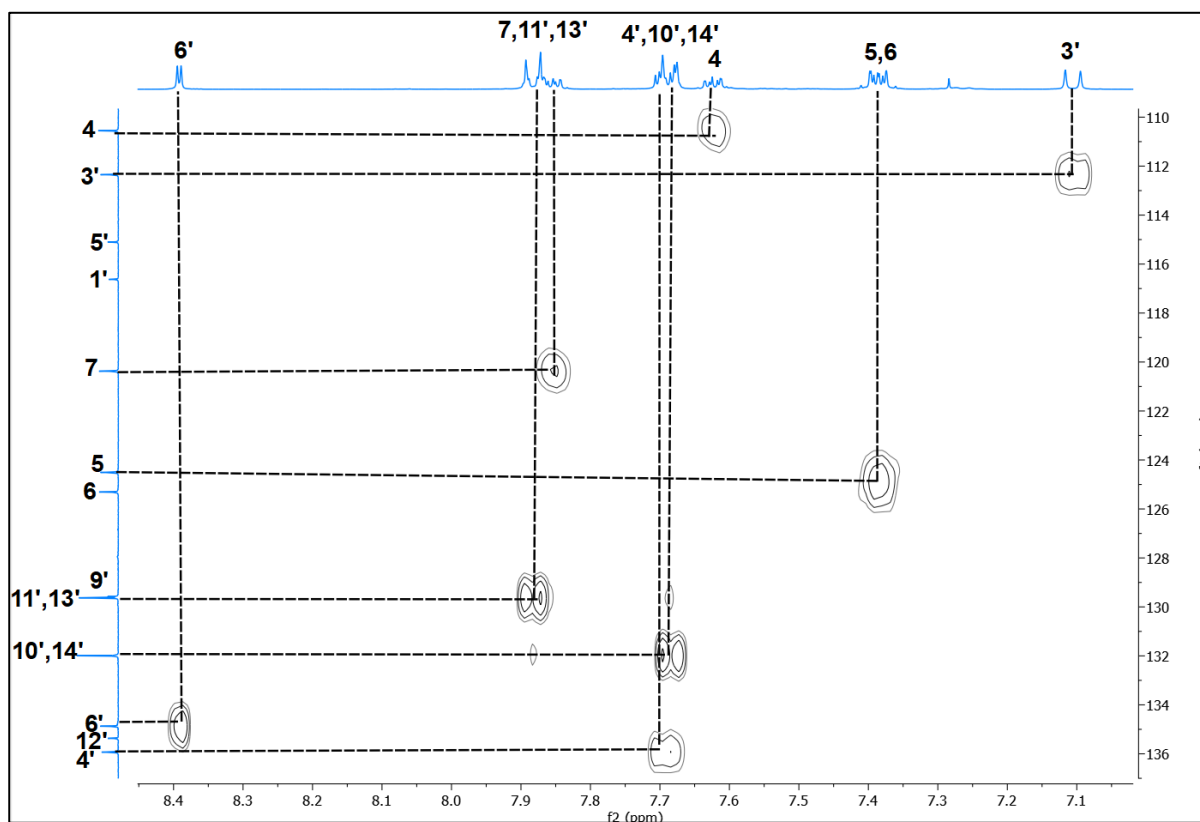


Figura 130. Experimento HSQC de **21** en CDCl_3 .

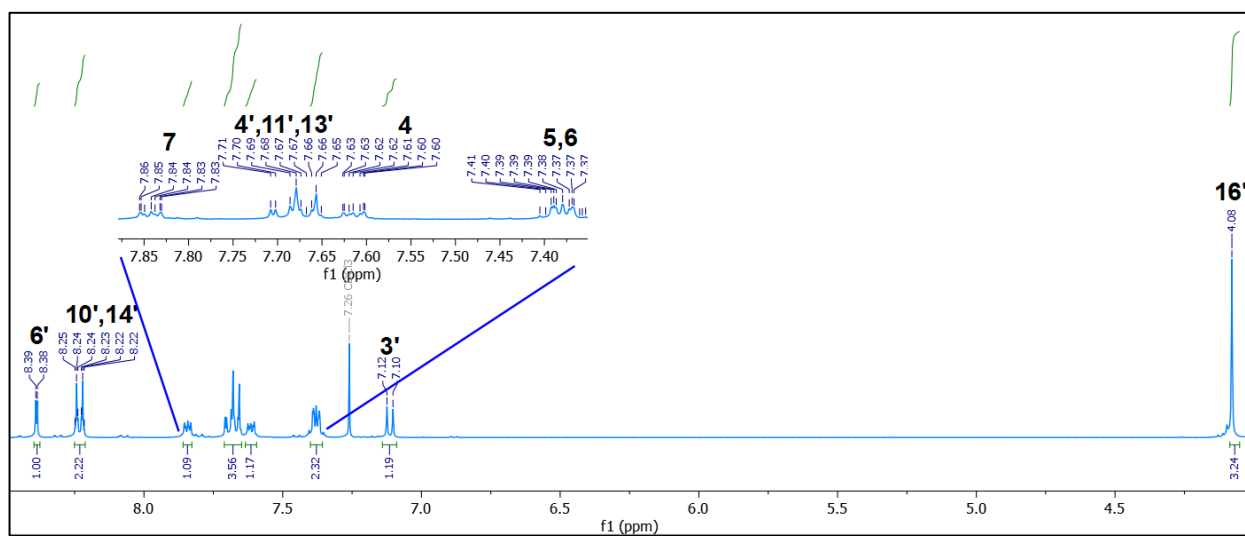
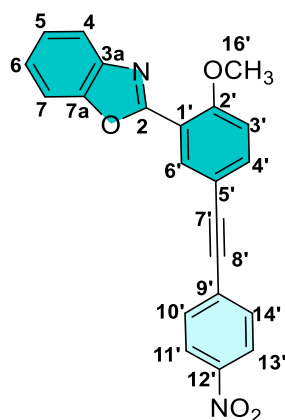
7.1.12. 2-(2-metoxi-5-((4-nitrofenil)etnil)fenil)benzoxazol (22)

Figura 131. Espectro de RMN de ^1H de **22** en CDCl_3 a 400 MHz.

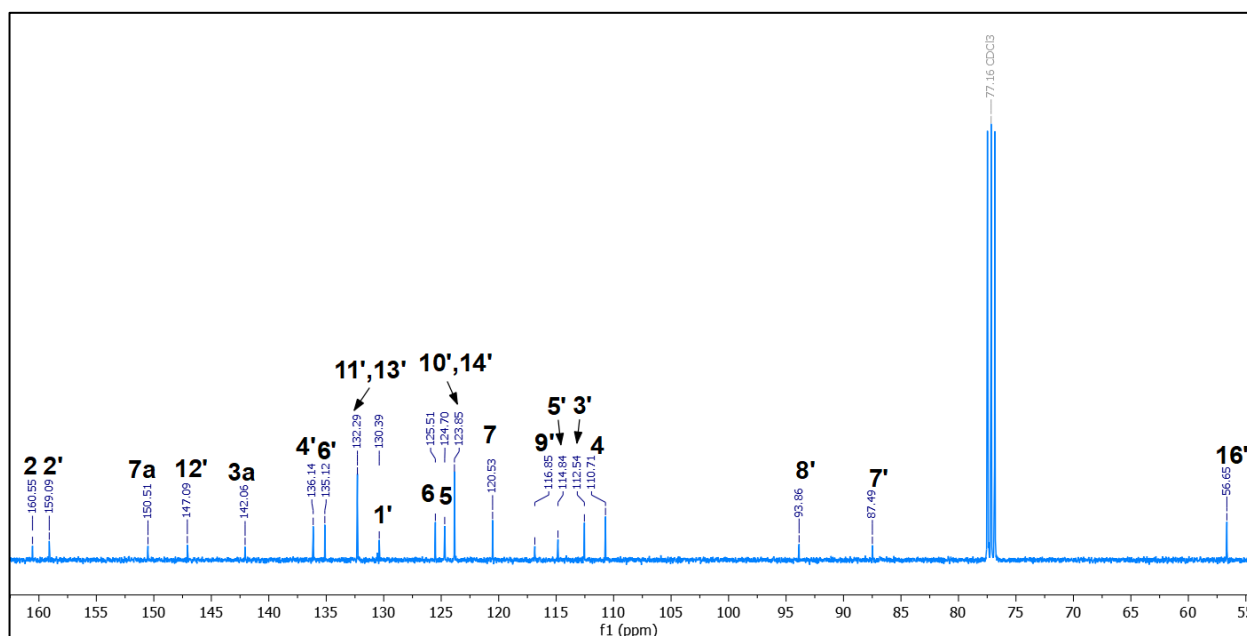


Figura 132. Espectro de RMN de ^{13}C de **22** en CDCl_3 a 100 MHz.

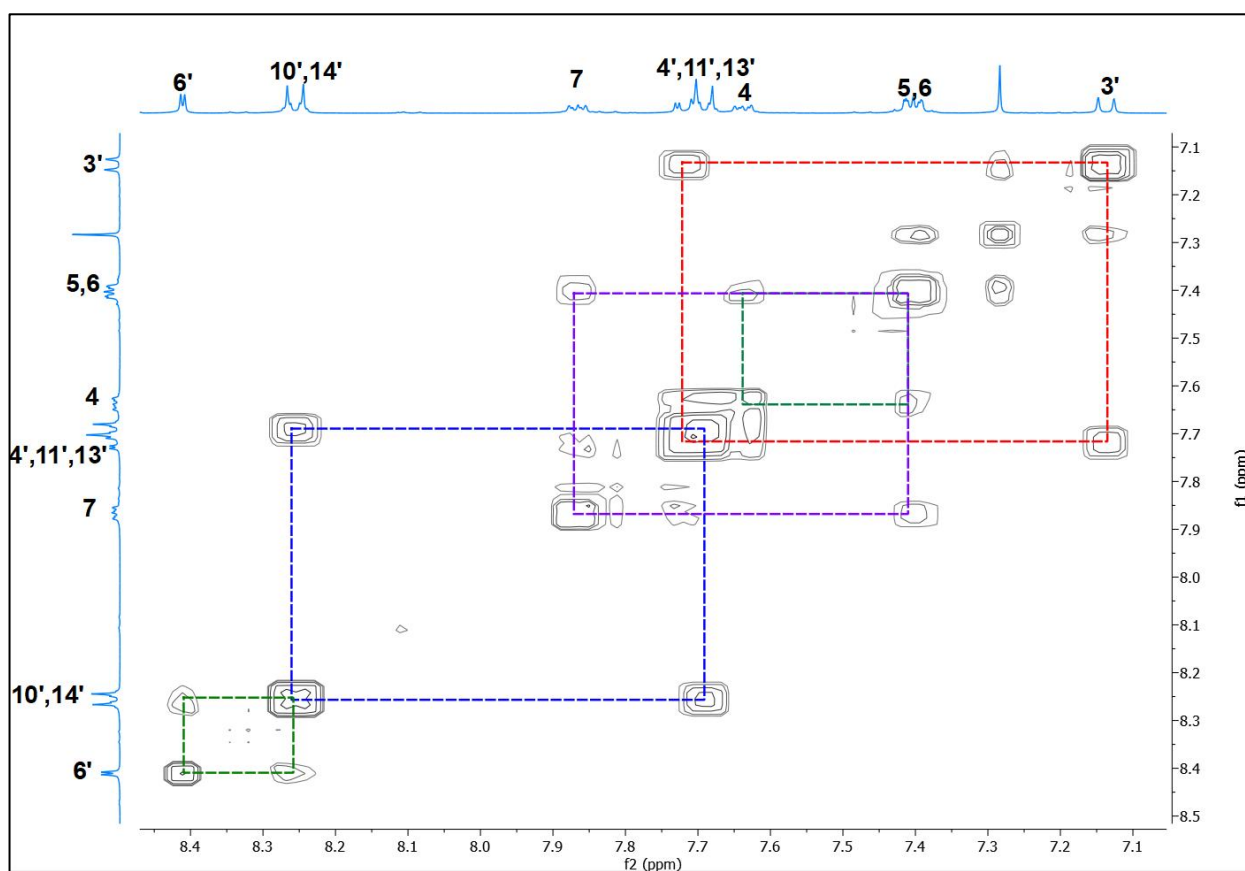


Figura 133. Experimento COSY de **22** en CDCl_3 .

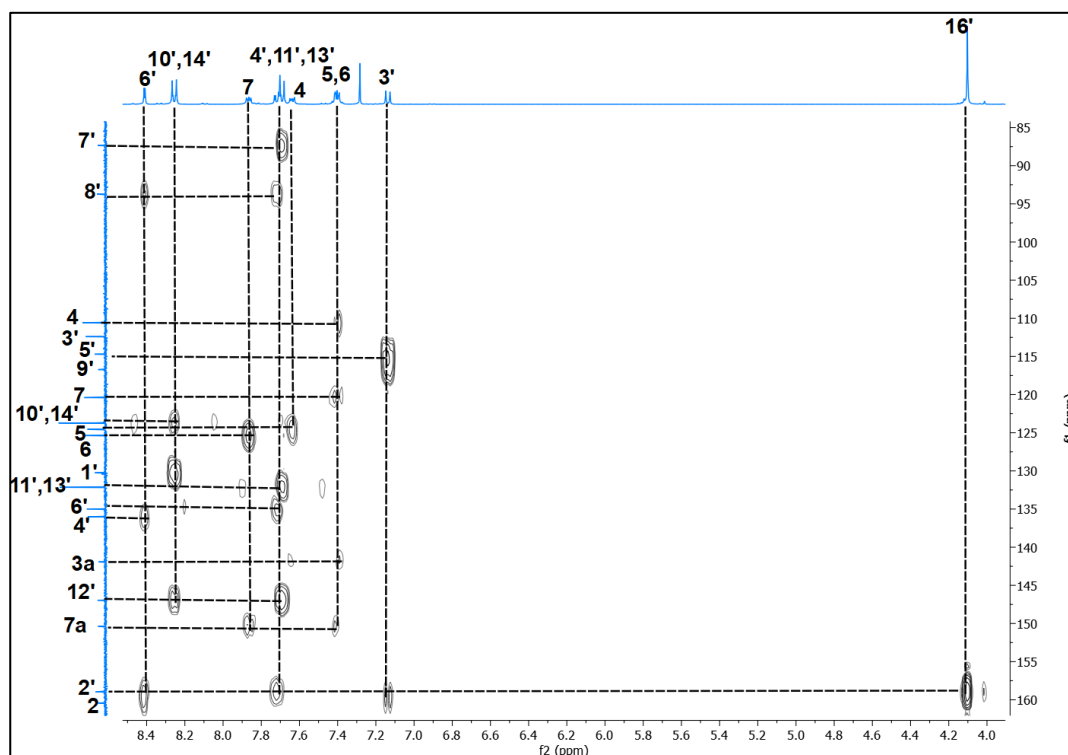


Figura 134. Experimento HMBC de **22** en CDCl_3 .

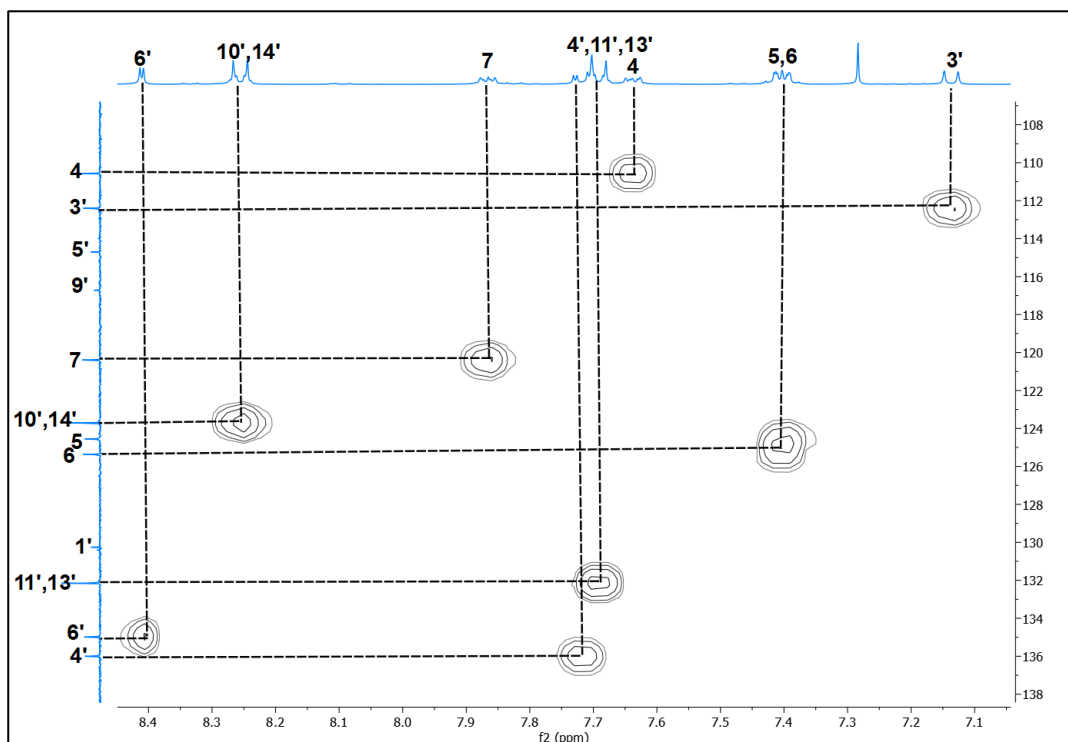


Figura 135. Experimento HSQC de **22** en CDCl_3 .

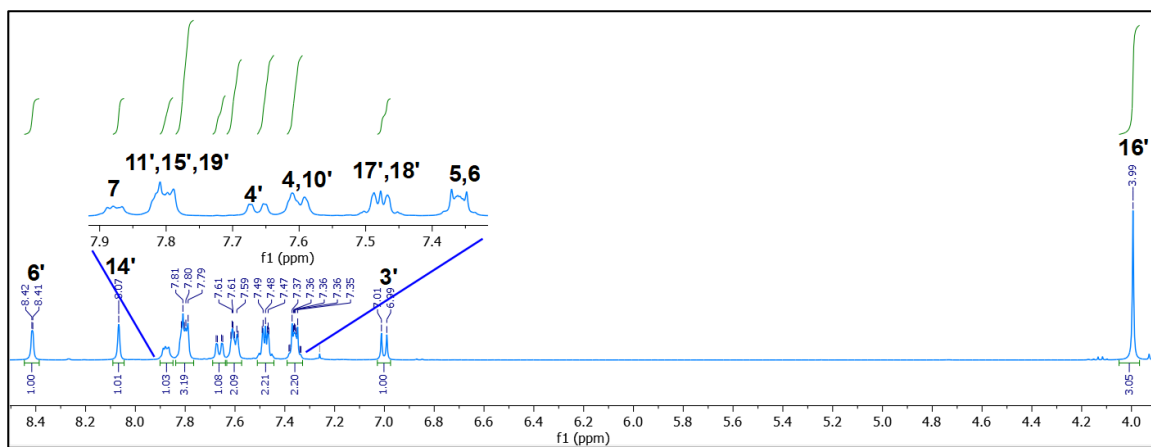
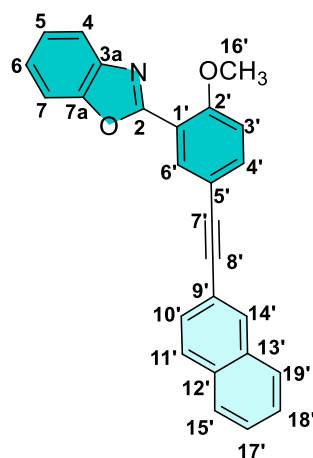
7.1.13. 2-(2-metoxi-5-(naftalen-2-iletinil)fenil)benzoxazol (23)

Figura 136. Espectro de RMN de ¹H de **23** en CDCl₃ a 400 MHz.

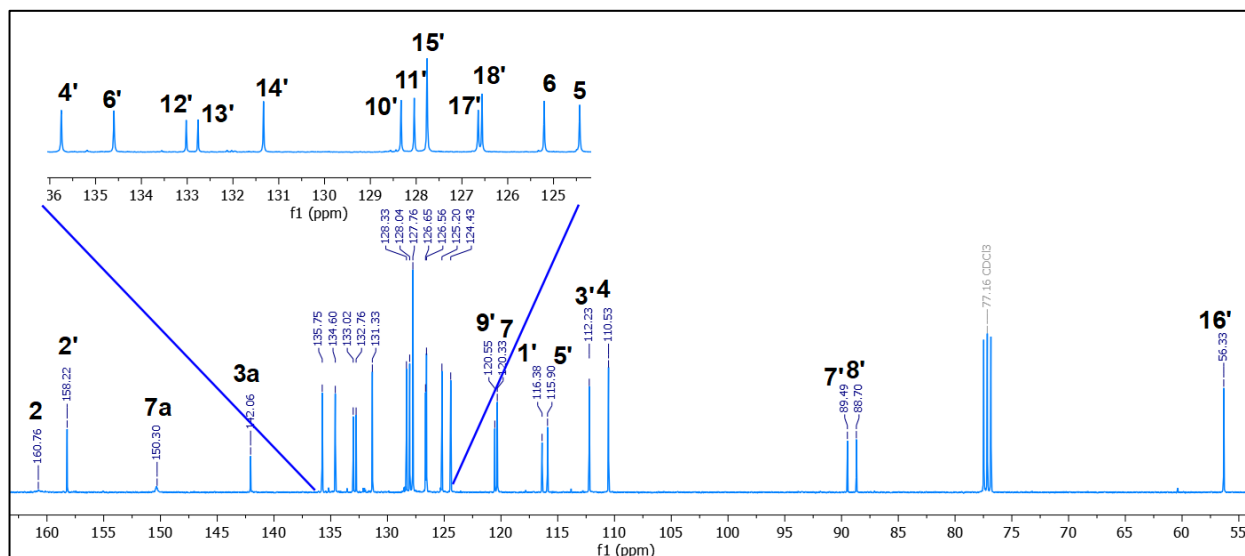


Figura 137. Espectro de RMN de ^{13}C de **23** en CDCl_3 a 100 MHz.

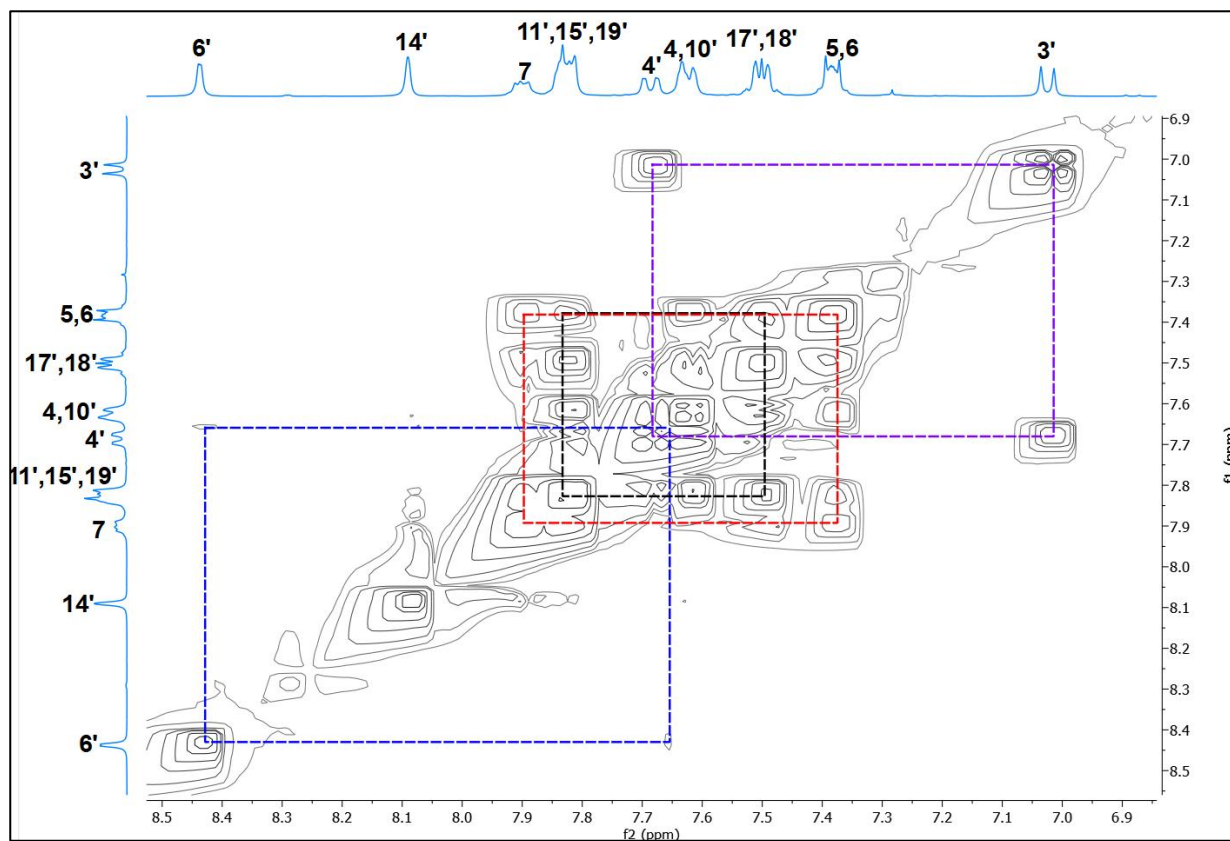


Figura 138. Experimento COSY de **23** en CDCl_3 .

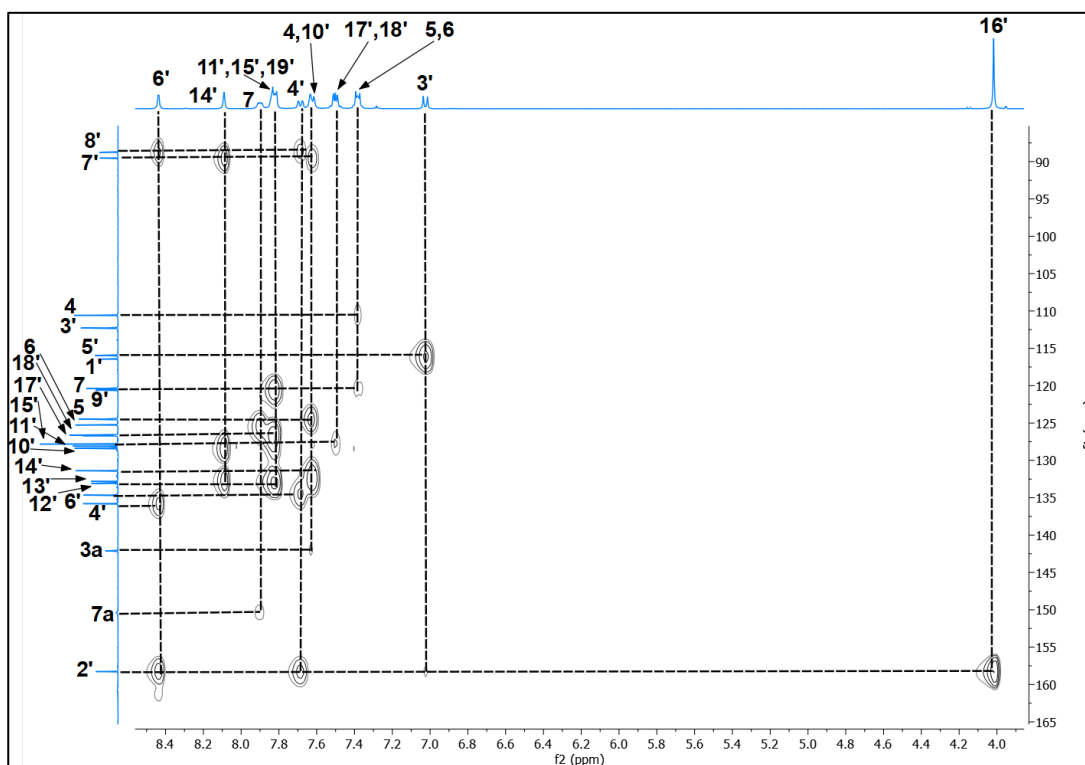


Figura 139. Experimento HMBC de **23** en CDCl_3 .

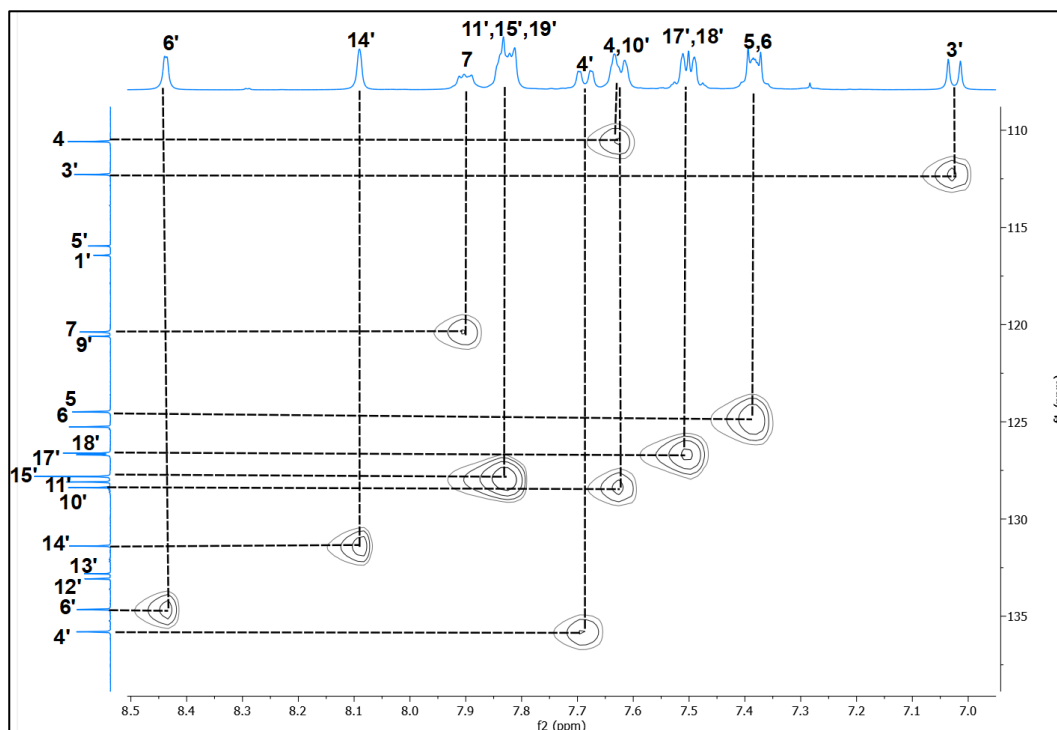
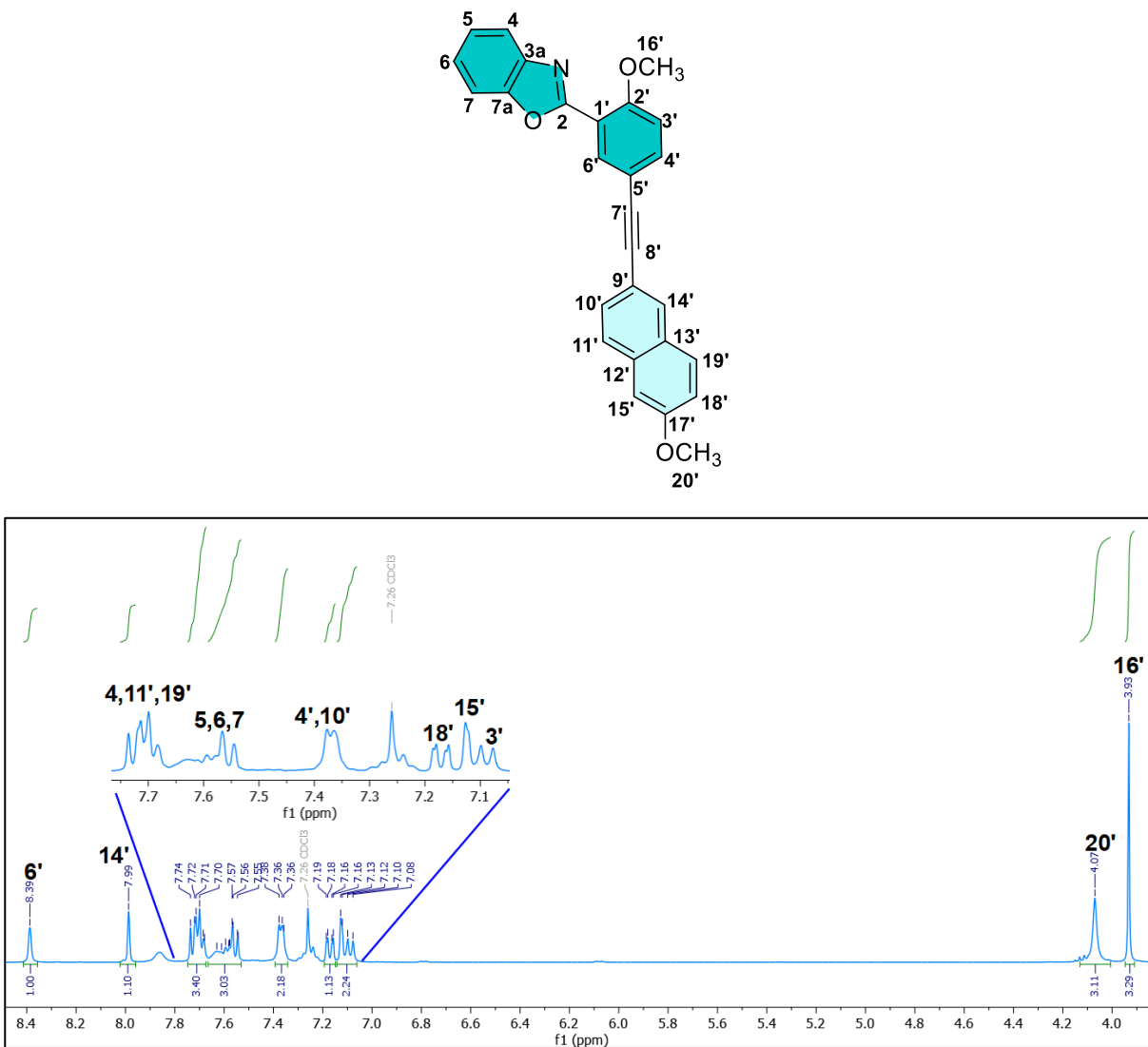


Figura 140. Experimento HSQC de **23** en CDCl_3 .

7.1.14. 2-(2-metoxi-5-((6-metoxinaftalen-2-il)etnil)fenil)benzoxazol (24)

Figura 141. Espectro de RMN de ¹H de 24 en CDCl₃ a 400 MHz.

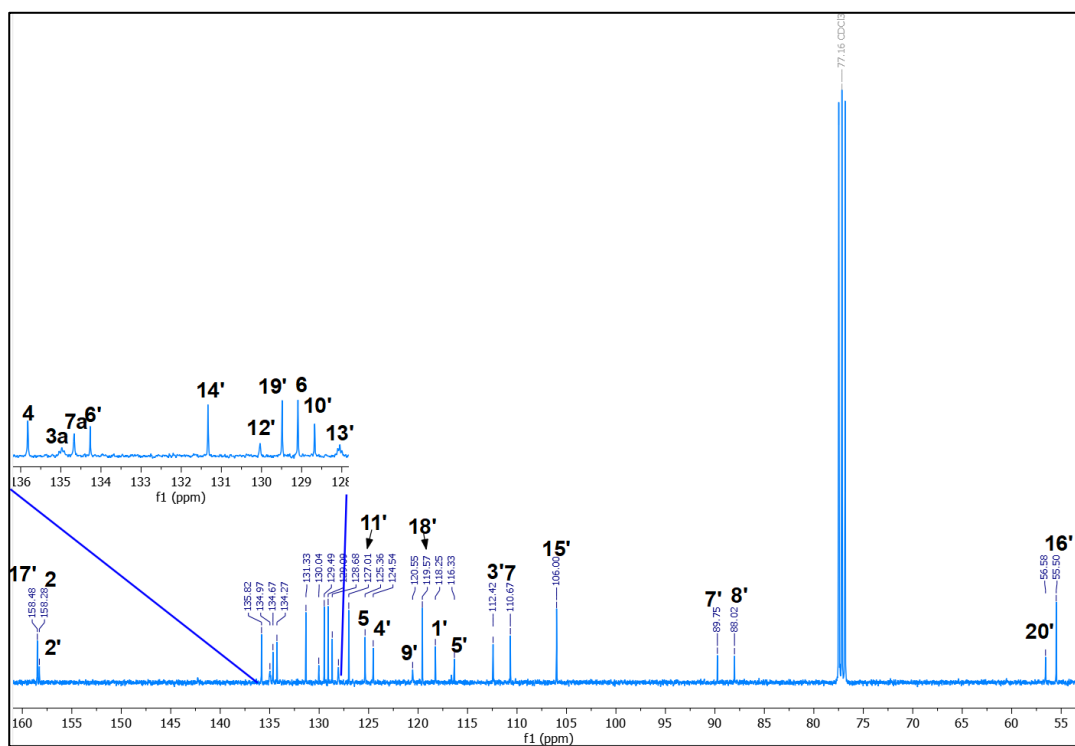


Figura 142. Espectro de RMN de ^{13}C de **24** en CDCl_3 a 100 MHz.

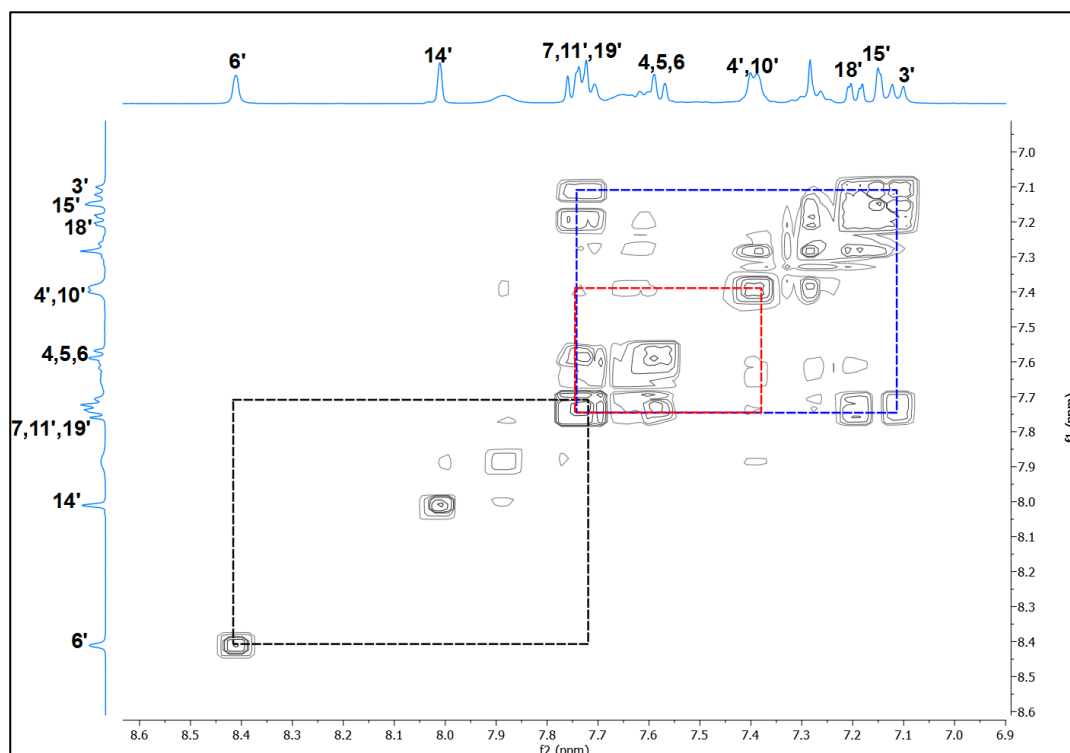


Figura 143. Experimento COSY de **24** en CDCl_3 .

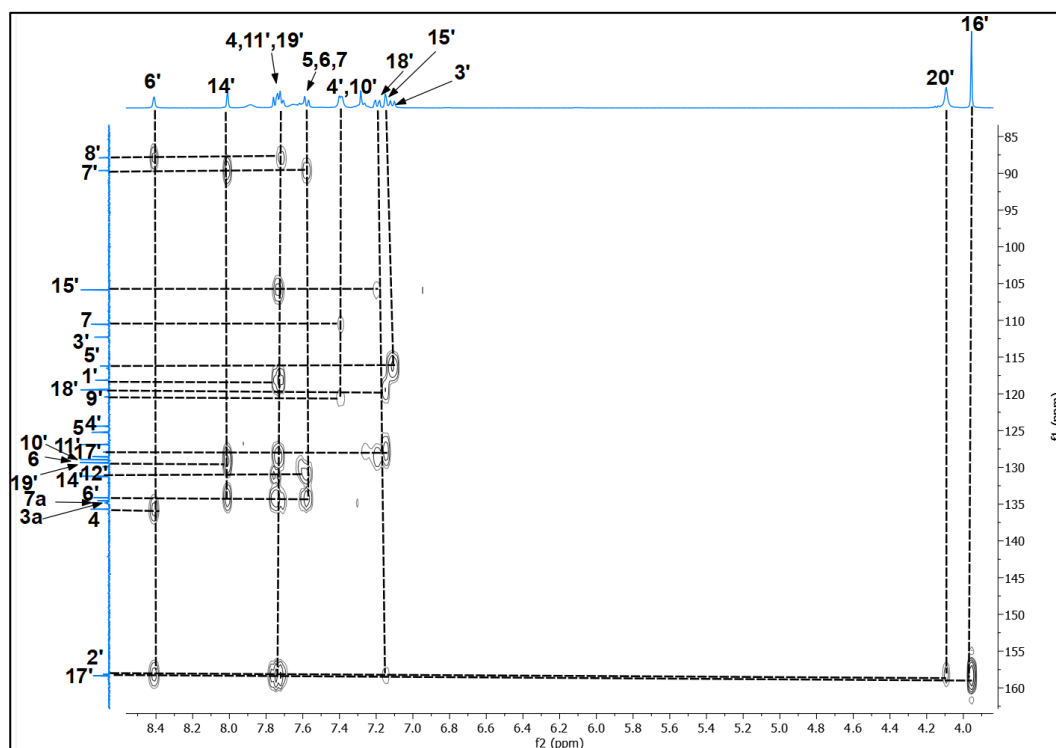


Figura 144. Experimento HMBC de **24** en CDCl_3 .

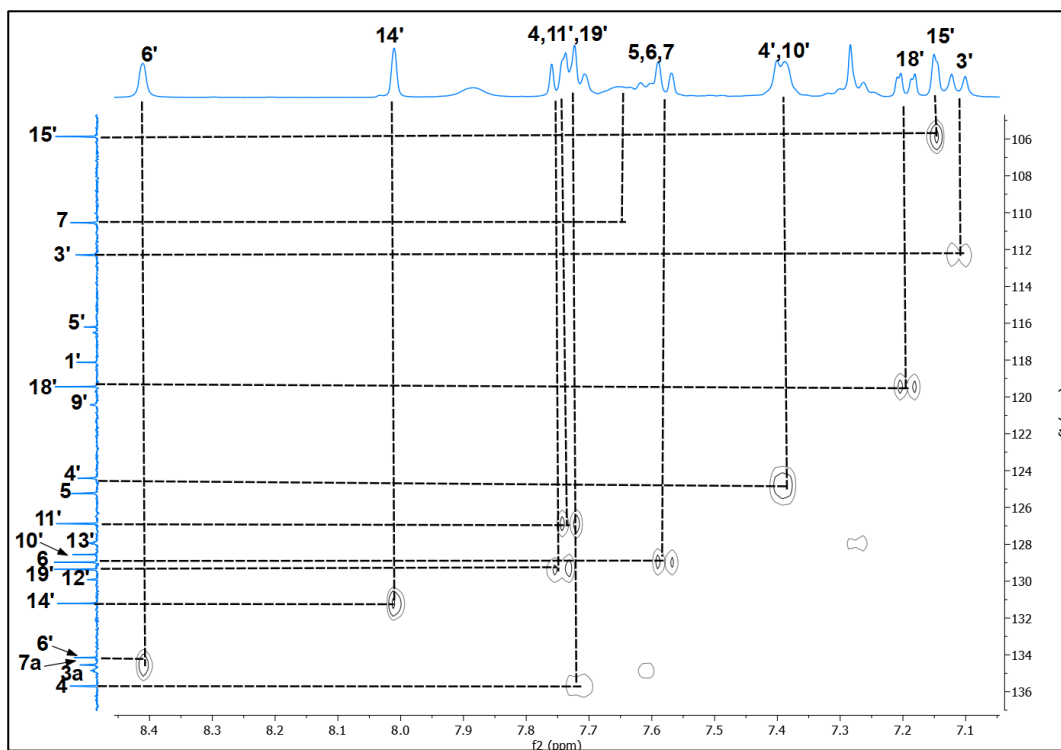
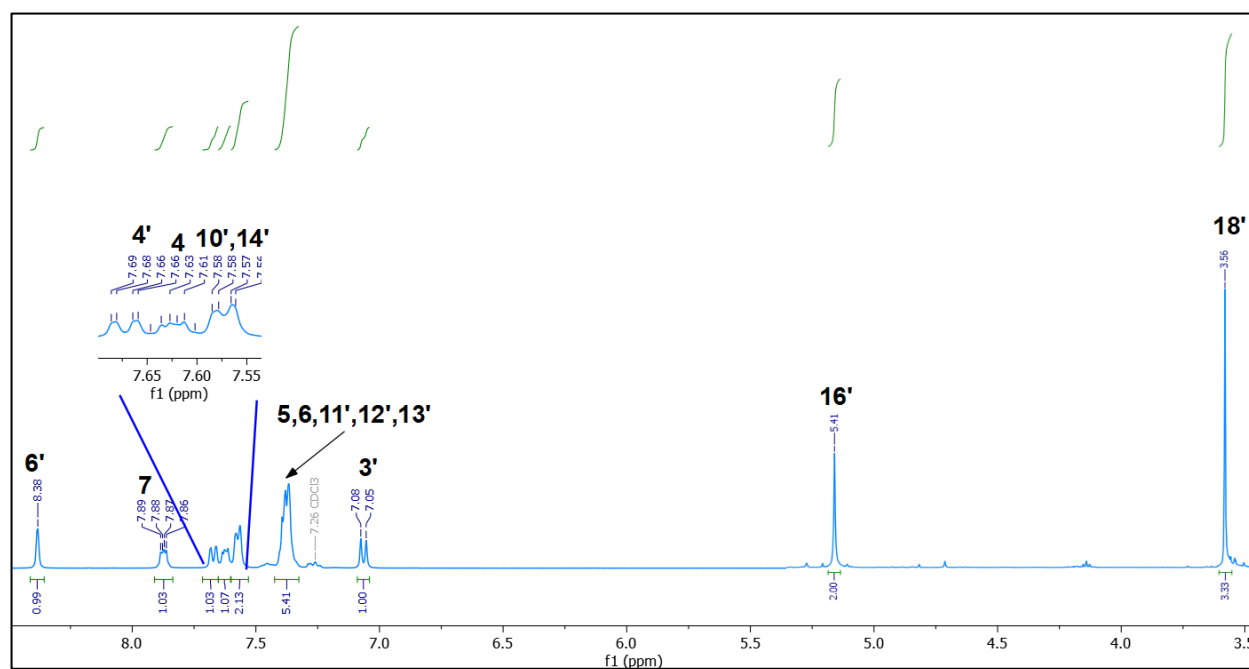
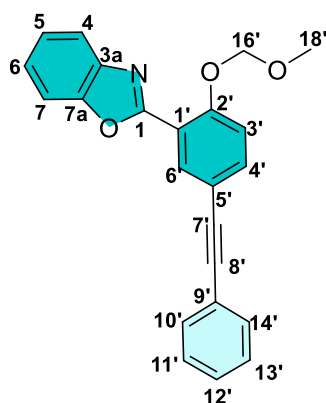


Figura 145. Experimento HSQC de **24** en CDCl_3 .

7.1.15. 2-(2-(metoximetoxi)-5-(feniletinil)fenil)benzoxazol (25)**Figura 146.** Espectro de RMN de ¹H de **25** en CDCl₃ a 400 MHz.

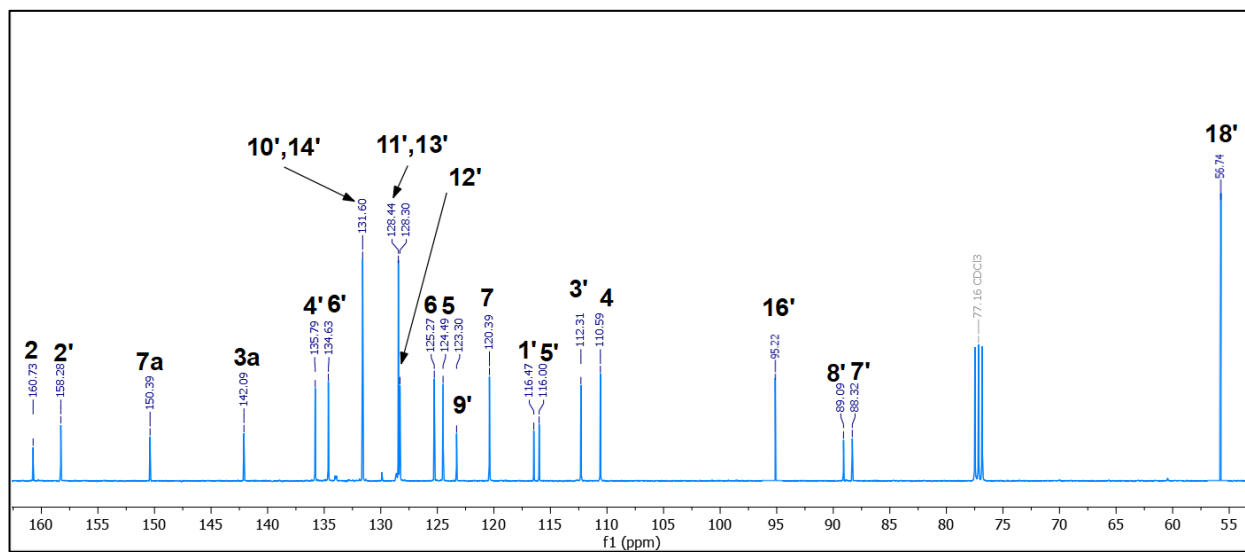


Figura 147. Espectro de RMN de ^{13}C de **25** en CDCl_3 a 100 MHz.

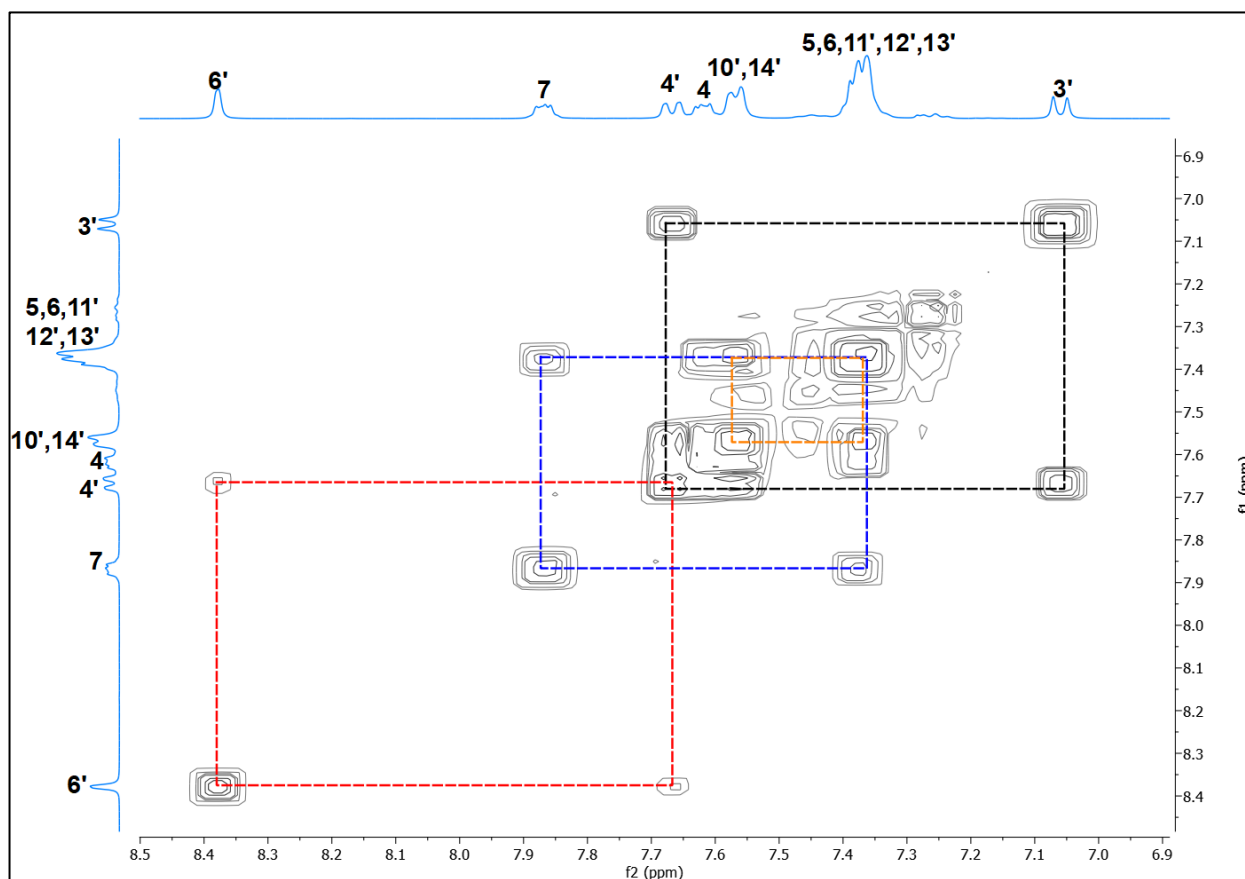


Figura 148. Experimento COSY de **25** en CDCl_3 .

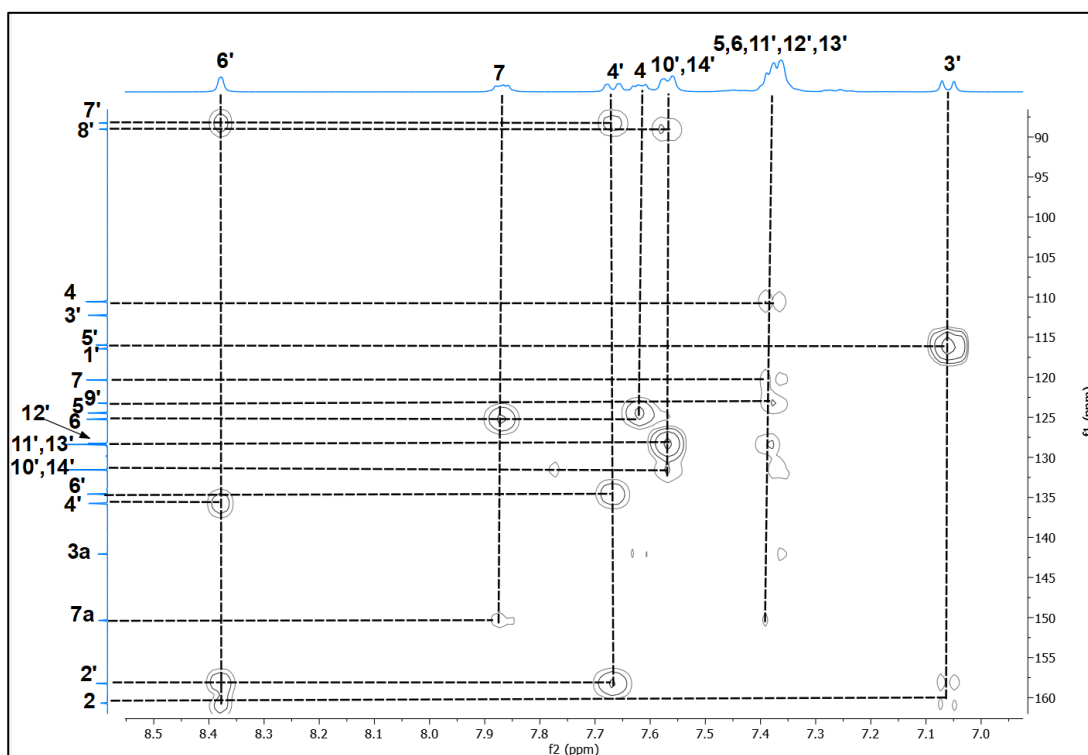


Figura 149. Experimento HMBC de **25** en CDCl_3 .

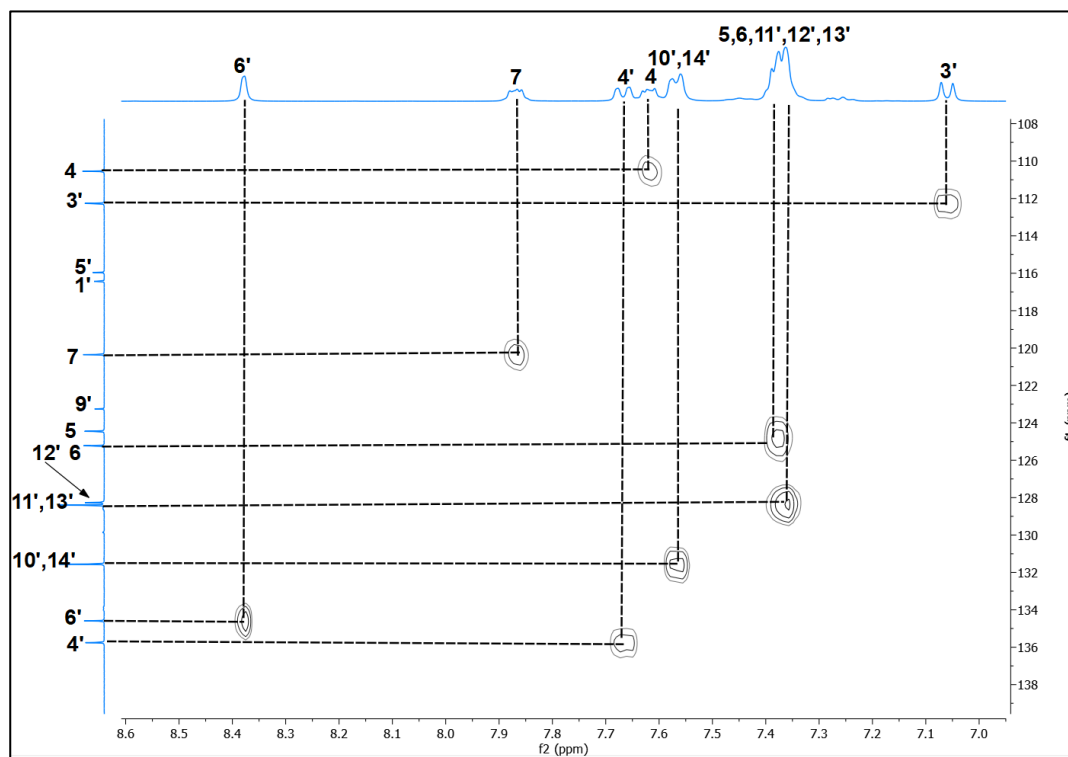
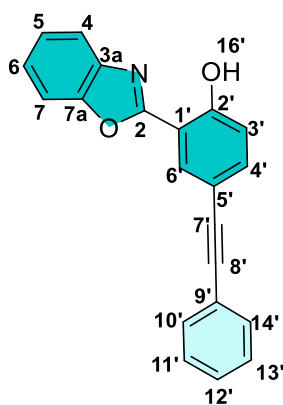


Figura 150. Experimento HSQC de **25** en CDCl_3 .

7.1.16. 2-(benzoxazol-2-il)-4-(feniletinil)fenol (26).

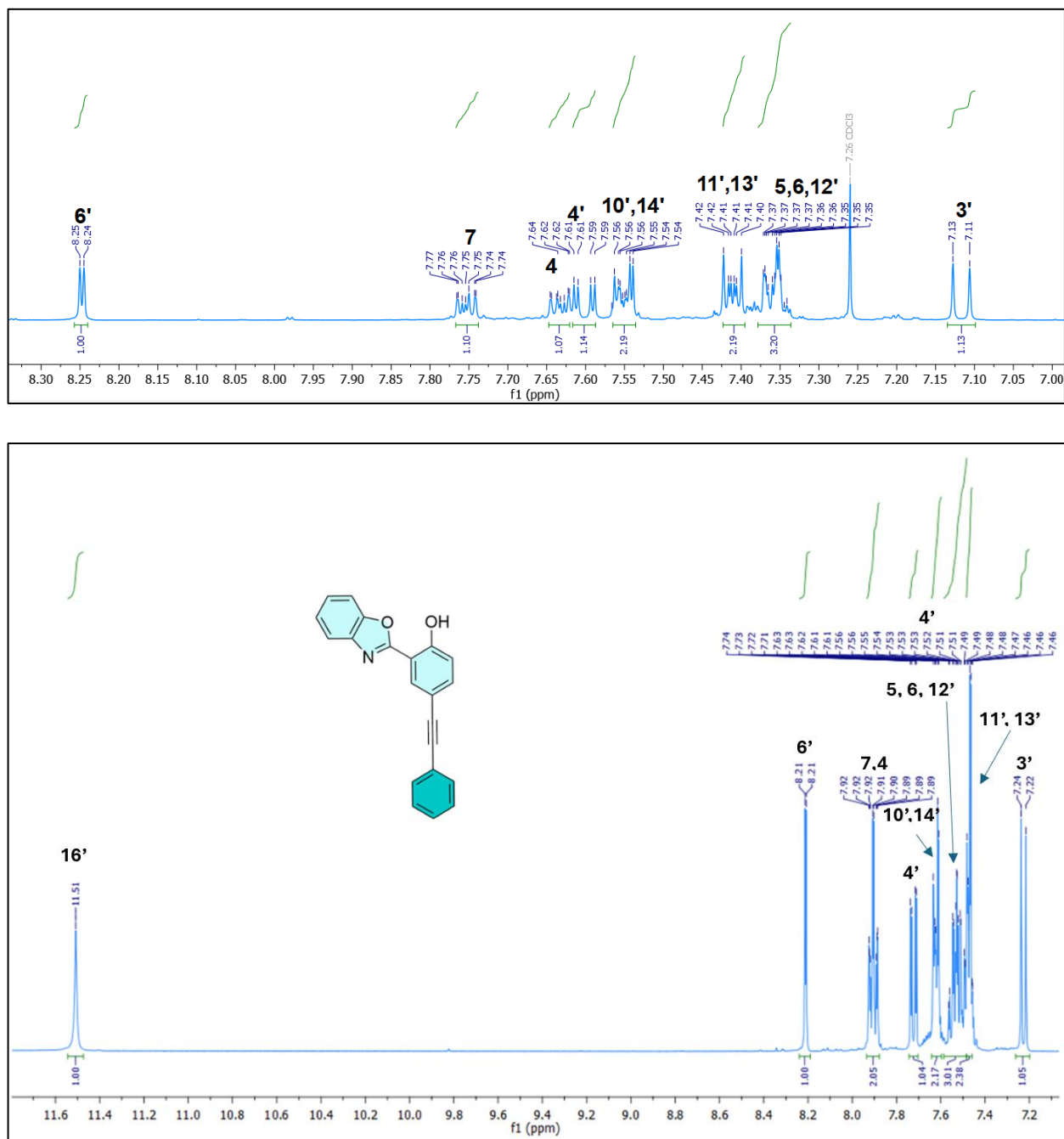


Figura 151. Espectro de RMN de ¹H de **26**, superior en CDCl₃ e inferior en DMSO-d₆ a 400 MHz.

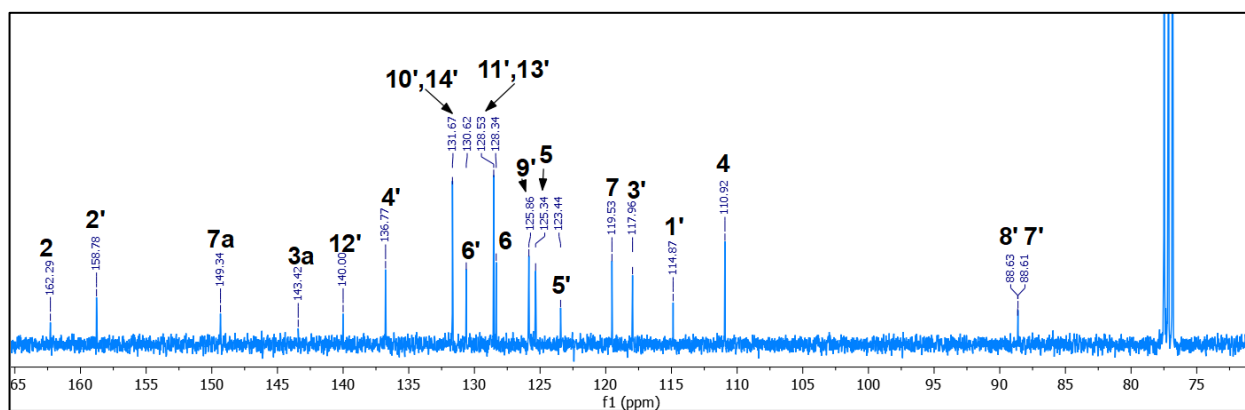


Figura 152. Espectro de RMN de ¹³C de **26** en CDCl₃ a 100 MHz.

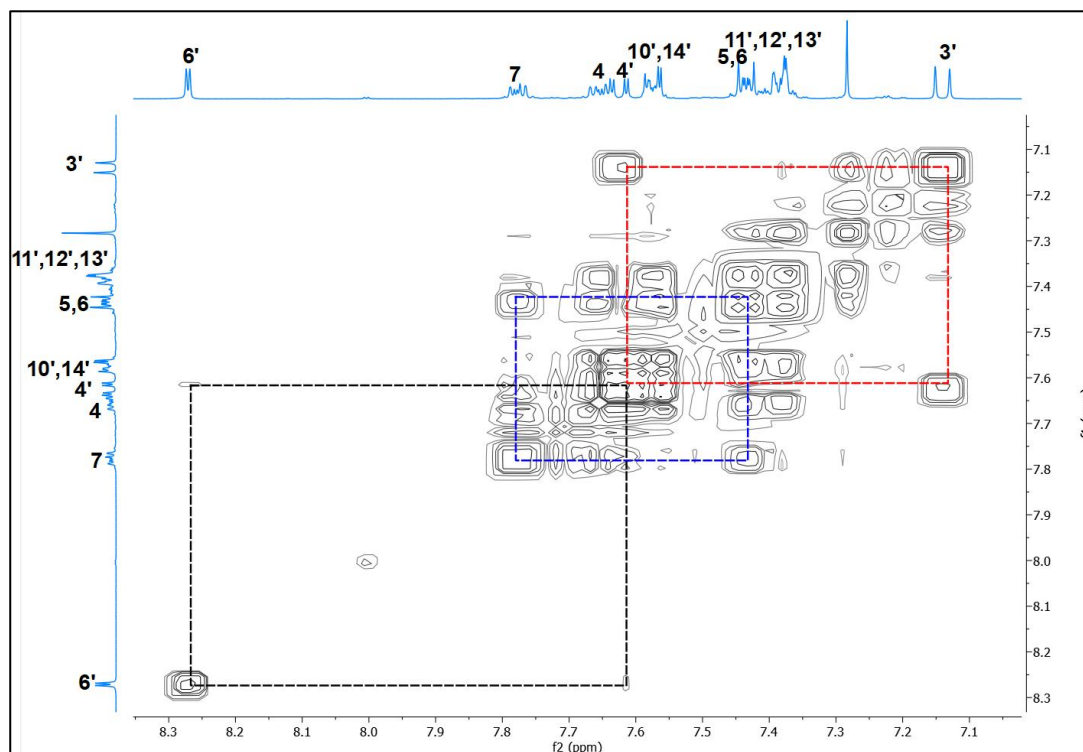


Figura 153. Experimento COSY de **26** en CDCl₃.

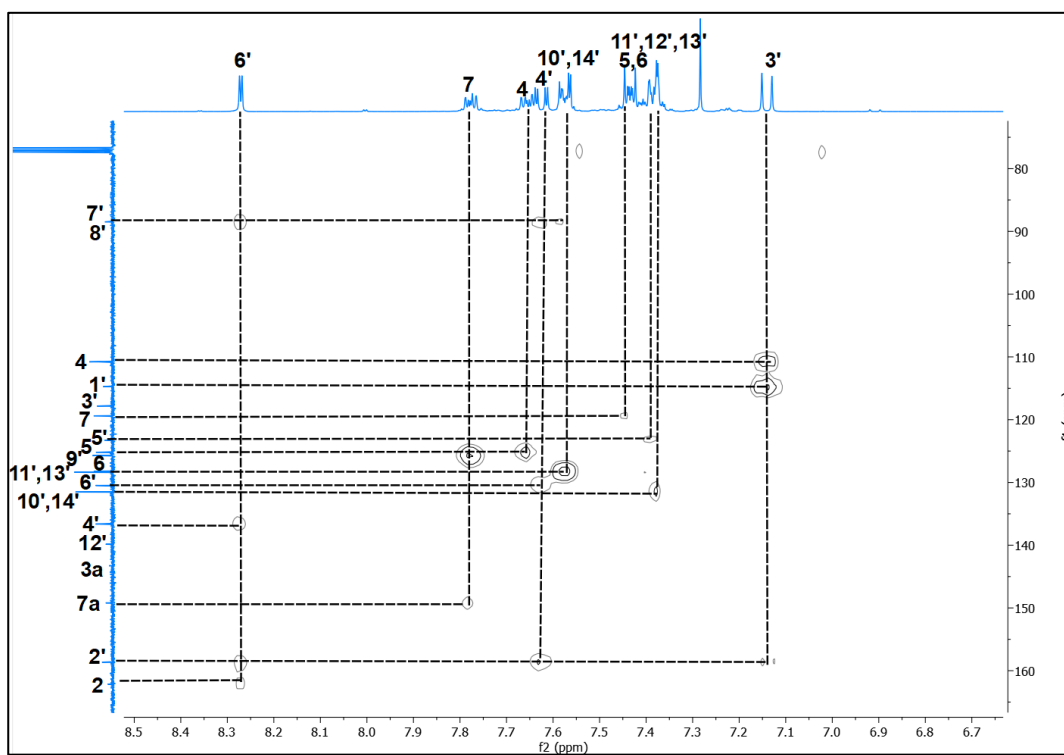


Figura 154. Experimento HMBC de **26** en CDCl_3 .

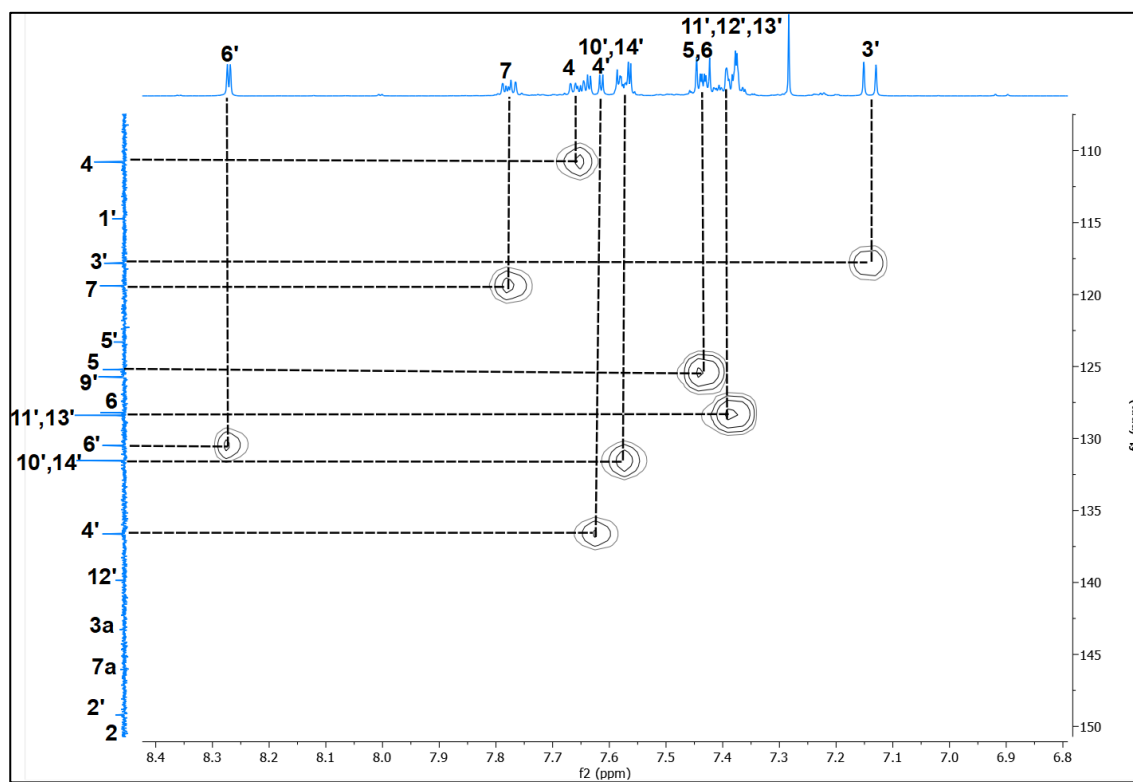
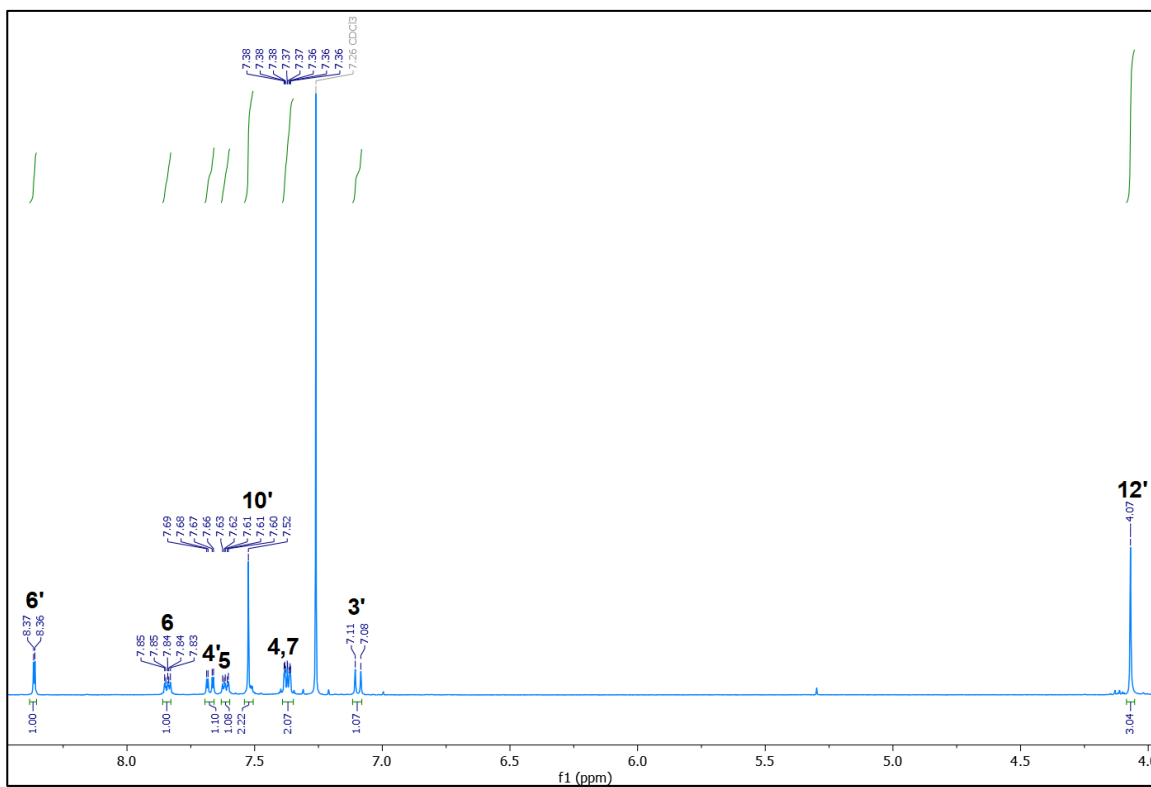
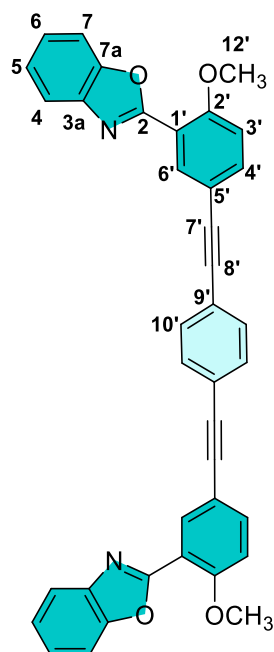


Figura 155. Experimento HSQC de **26** en CDCl_3 .

7.1.17. 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etnil)benceno (30)

Figura 156. Espectro de RMN de ^1H de **30** en CDCl_3 a 400 MHz.

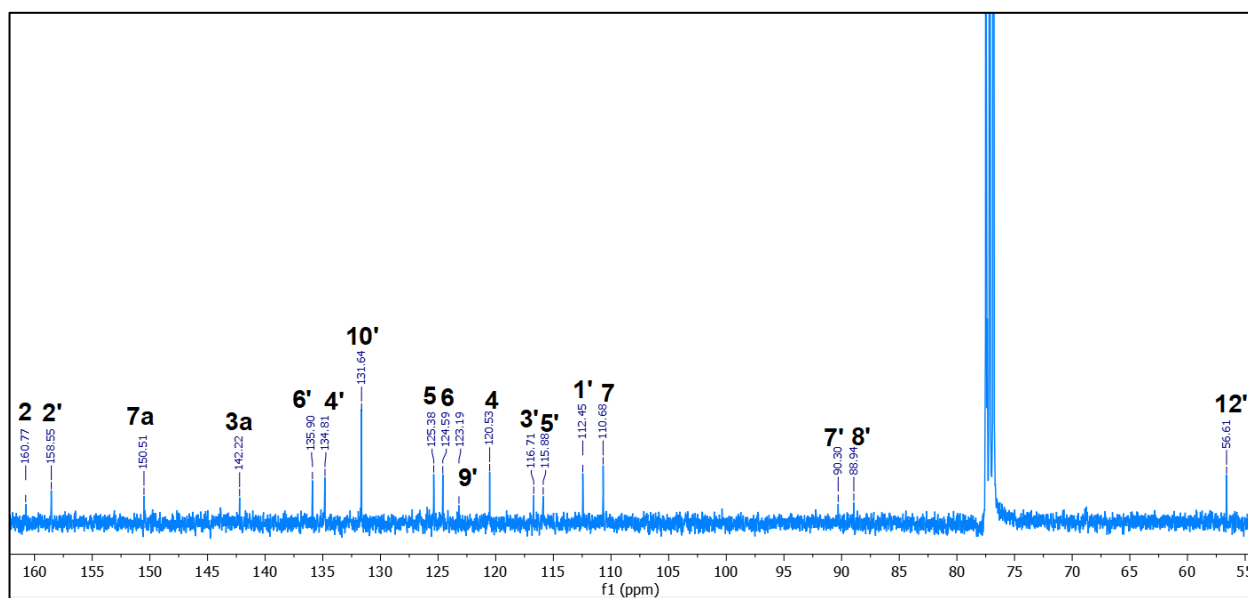


Figura 157. Espectro de RMN de ^{13}C de **30** en CDCl_3 a 100 MHz.

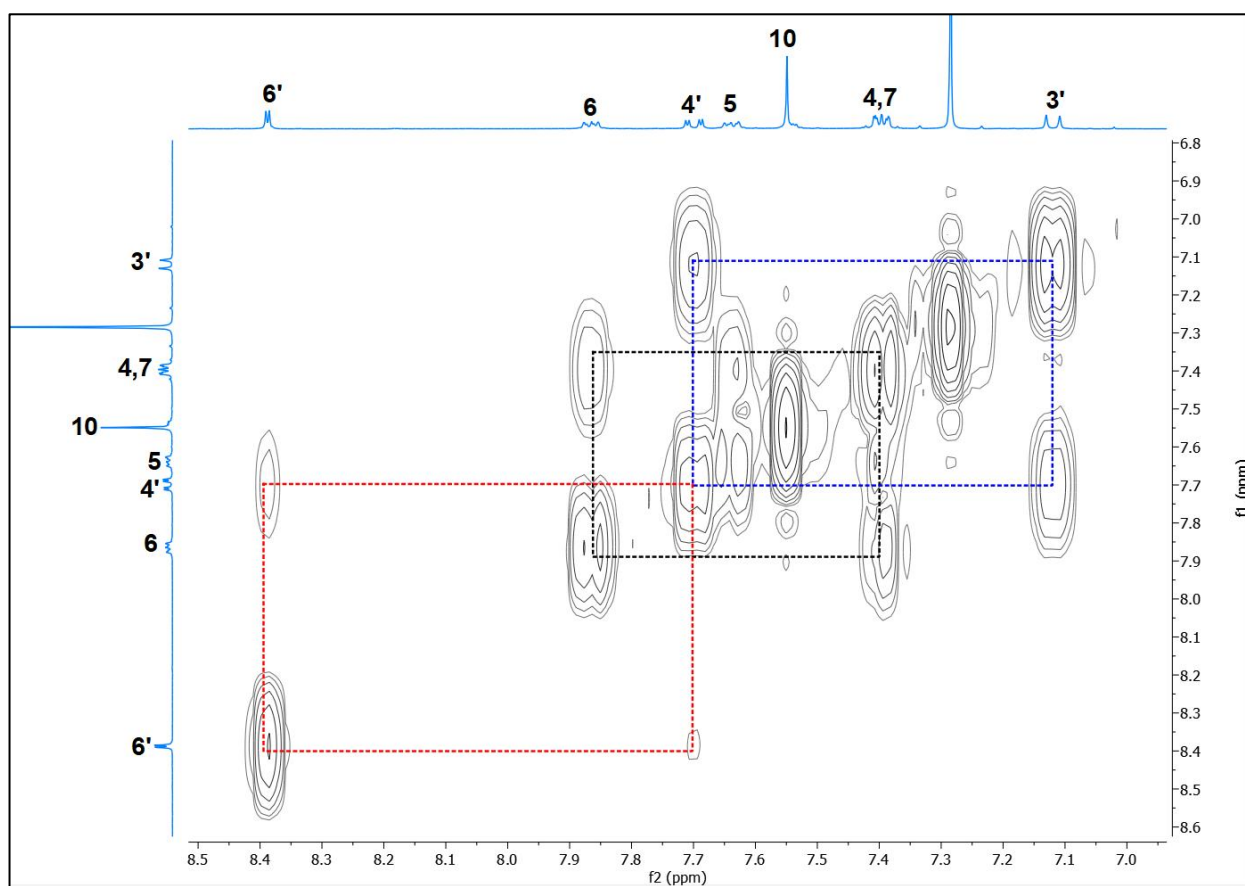


Figura 158. Experimento COSY de **30** en CDCl_3 .

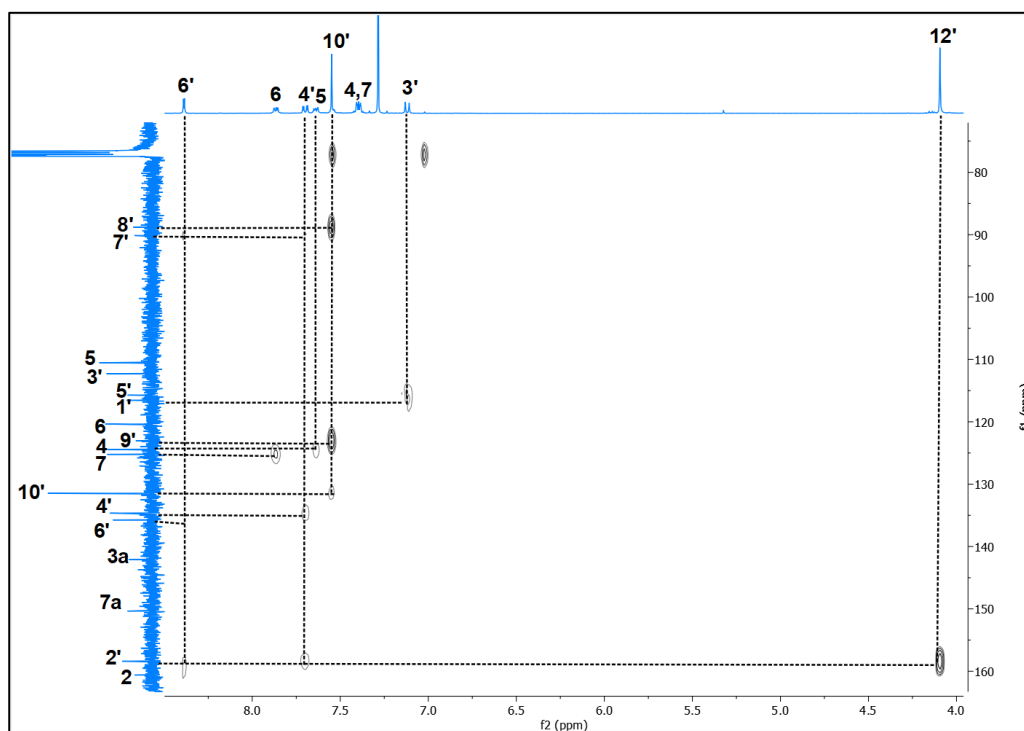


Figura 159. Experimento HMBC de **30** en CDCl_3 .

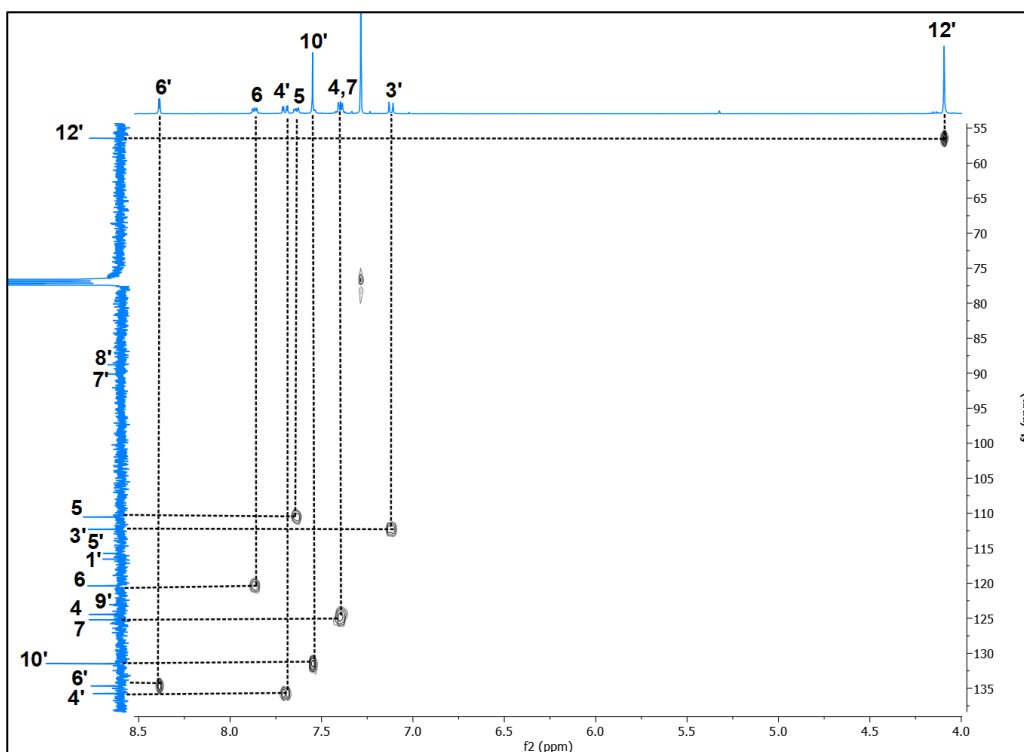


Figura 160. Experimento HSQC de **30** en CDCl_3 .

7.1.18. 1,4-bis((3-(benzoxazol-2-il)-4-(metoximetoxi)fenil)etnil)benceno (31)

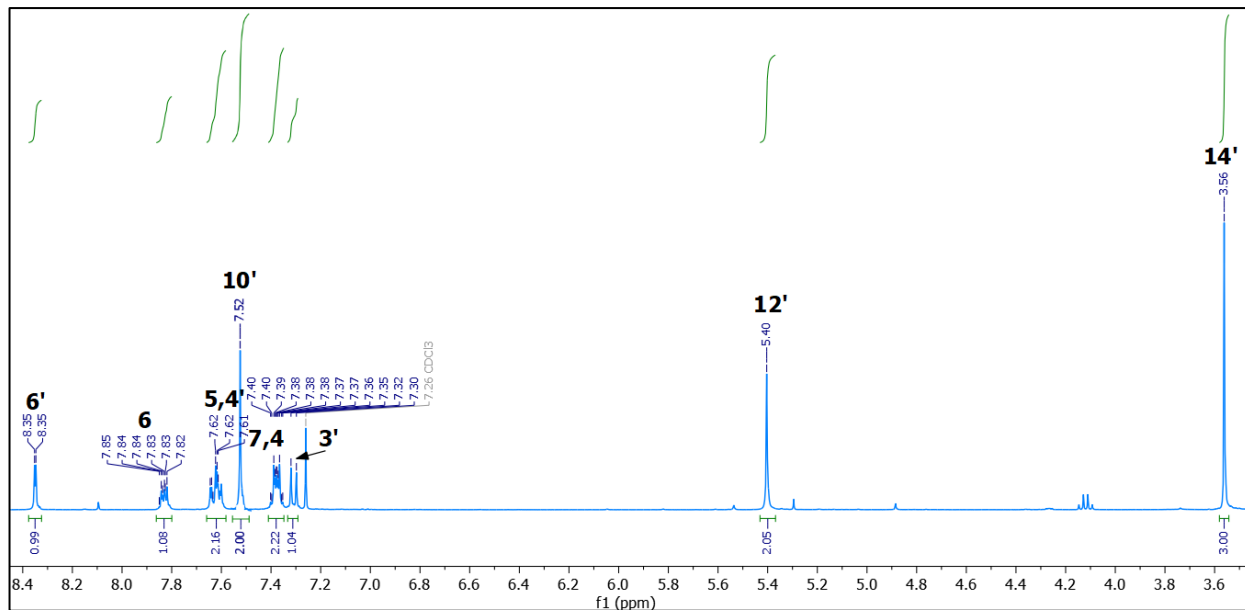
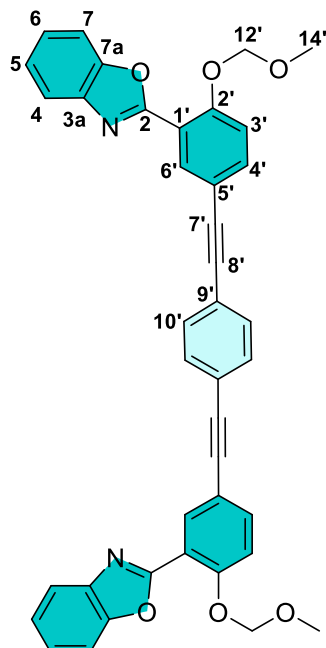


Figura 161. Espectro de RMN de ^1H de **31** en CDCl_3 a 400 MHz.

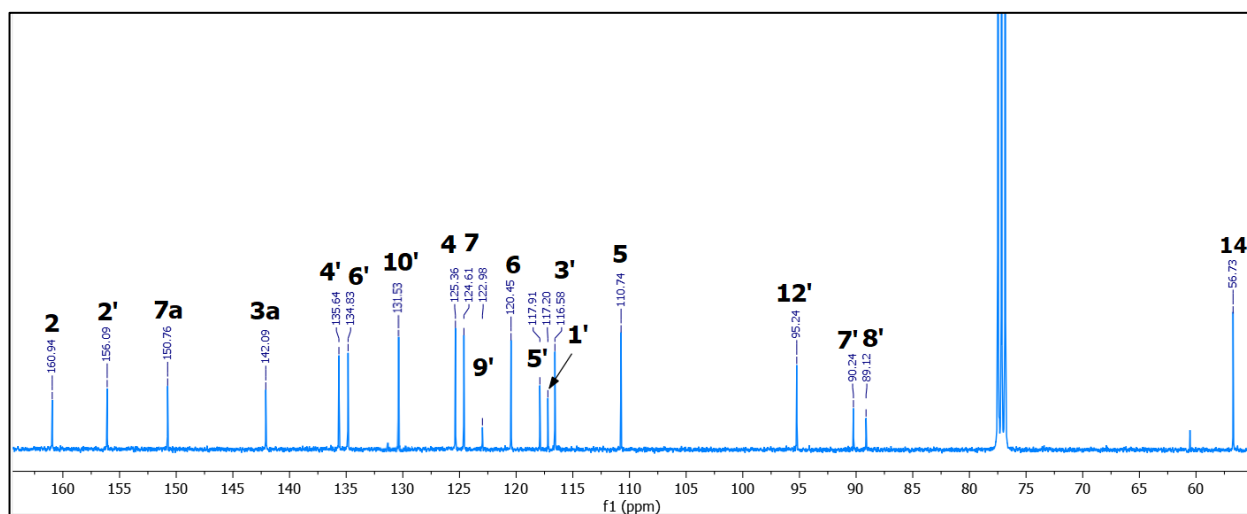


Figura 162. Espectro de RMN de ^{13}C de **31** en CDCl_3 a 100 MHz.

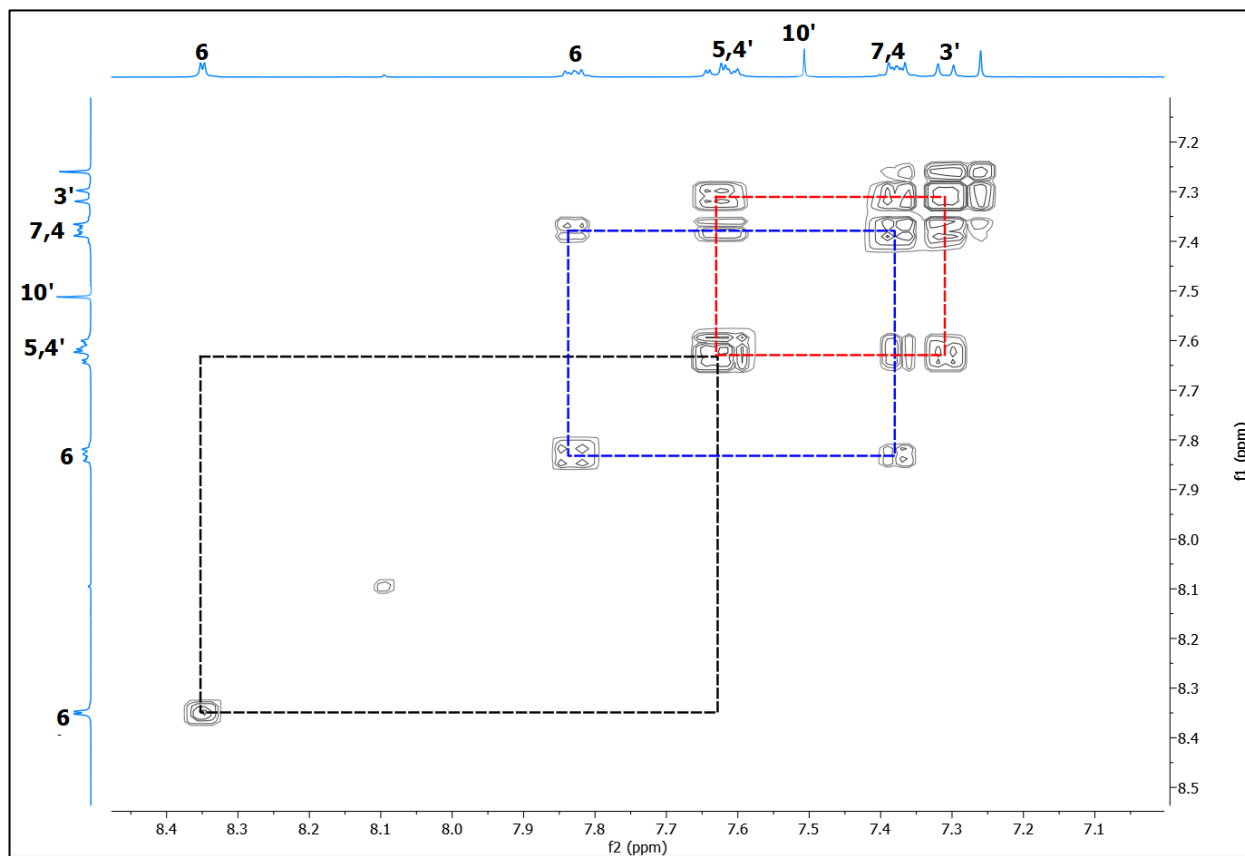


Figura 163. Experimento COSY de **31** en CDCl_3 .

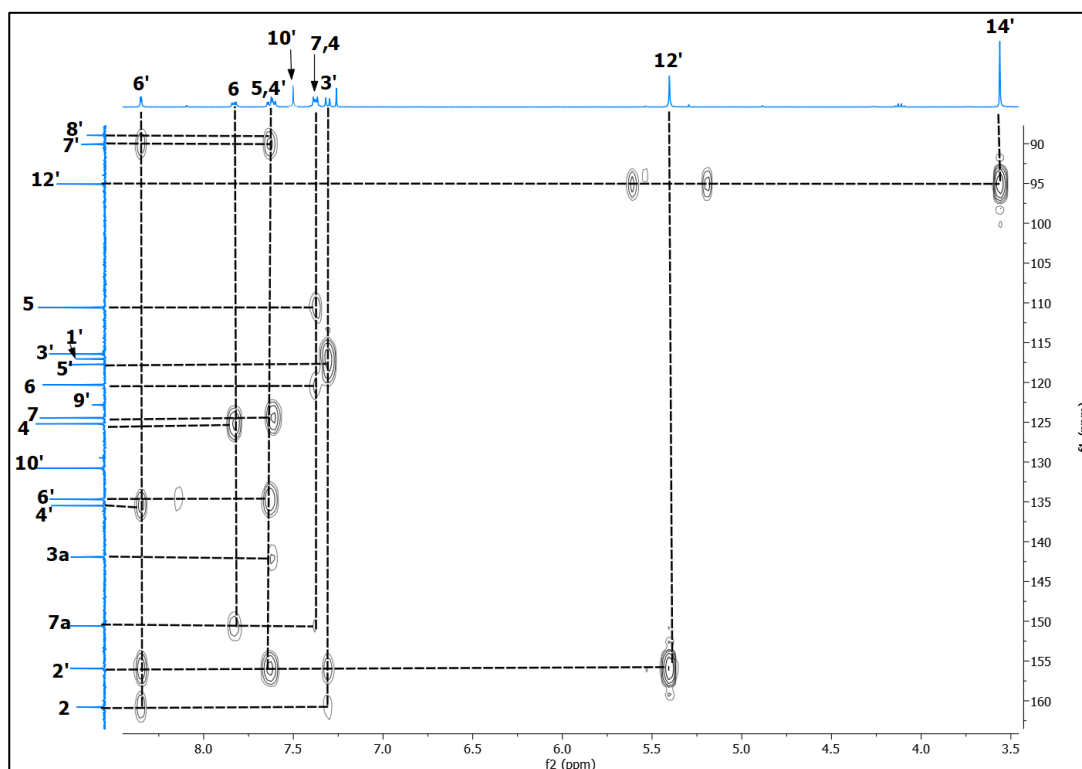


Figura 164. Experimento HMBC de **31** en CDCl_3 .

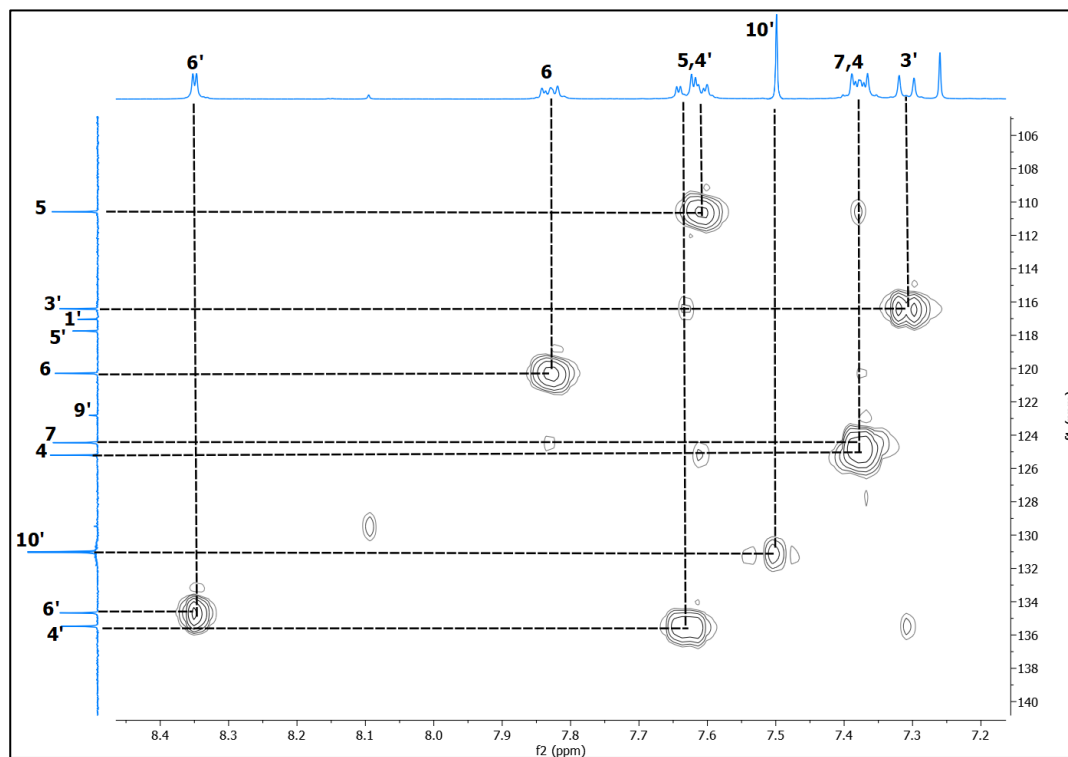
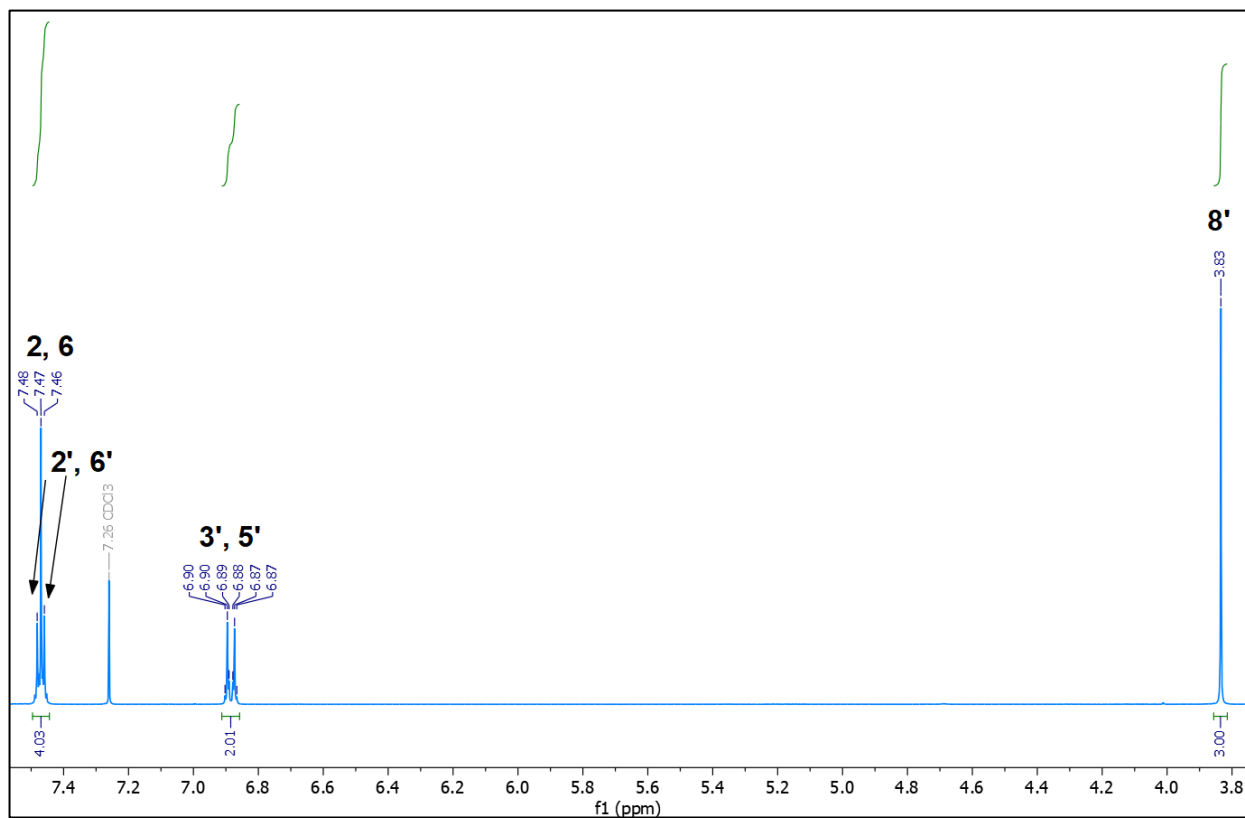
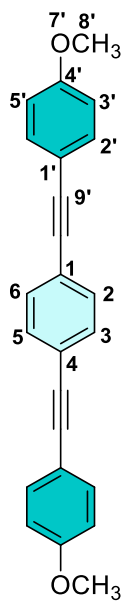


Figura 165. Experimento HSQC de **31** en CDCl_3 .

7.1.19. 1,4-bis((4-metoxifenil)etnil)benceno (32).**Figura 166.** Espectro de RMN de ^1H de **32** en CDCl_3 a 400 MHz.

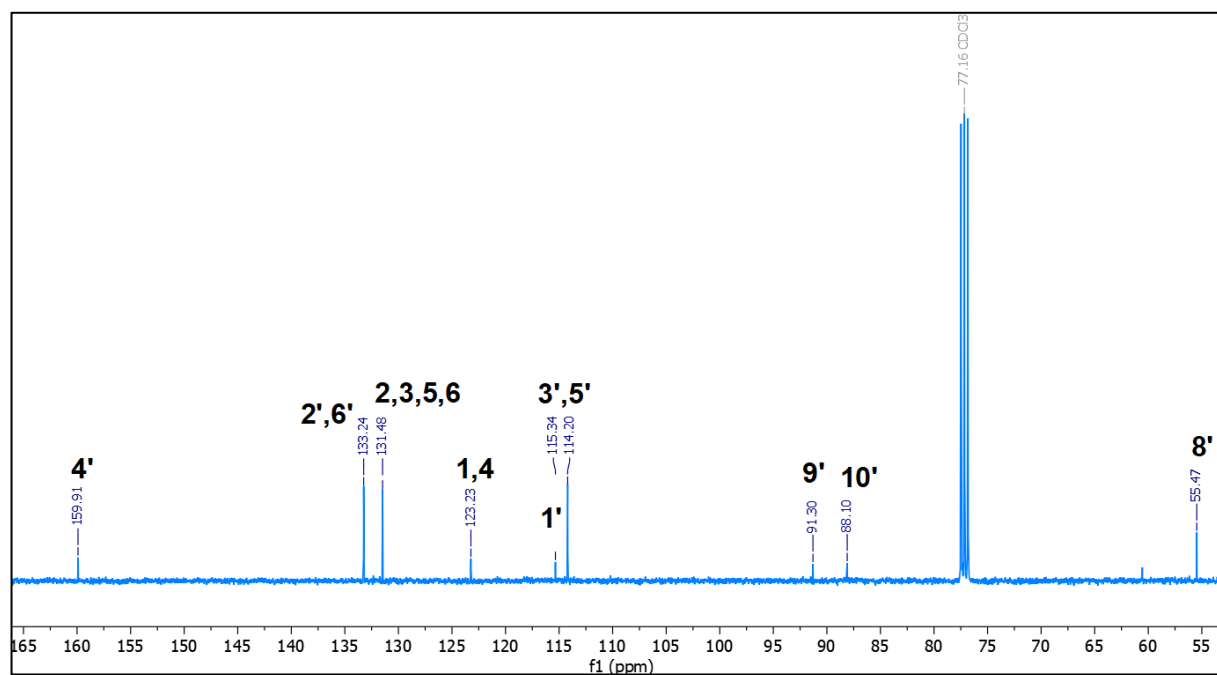


Figura 167. Espectro de RMN de ^{13}C de **32** en CDCl_3 a 100 MHz.

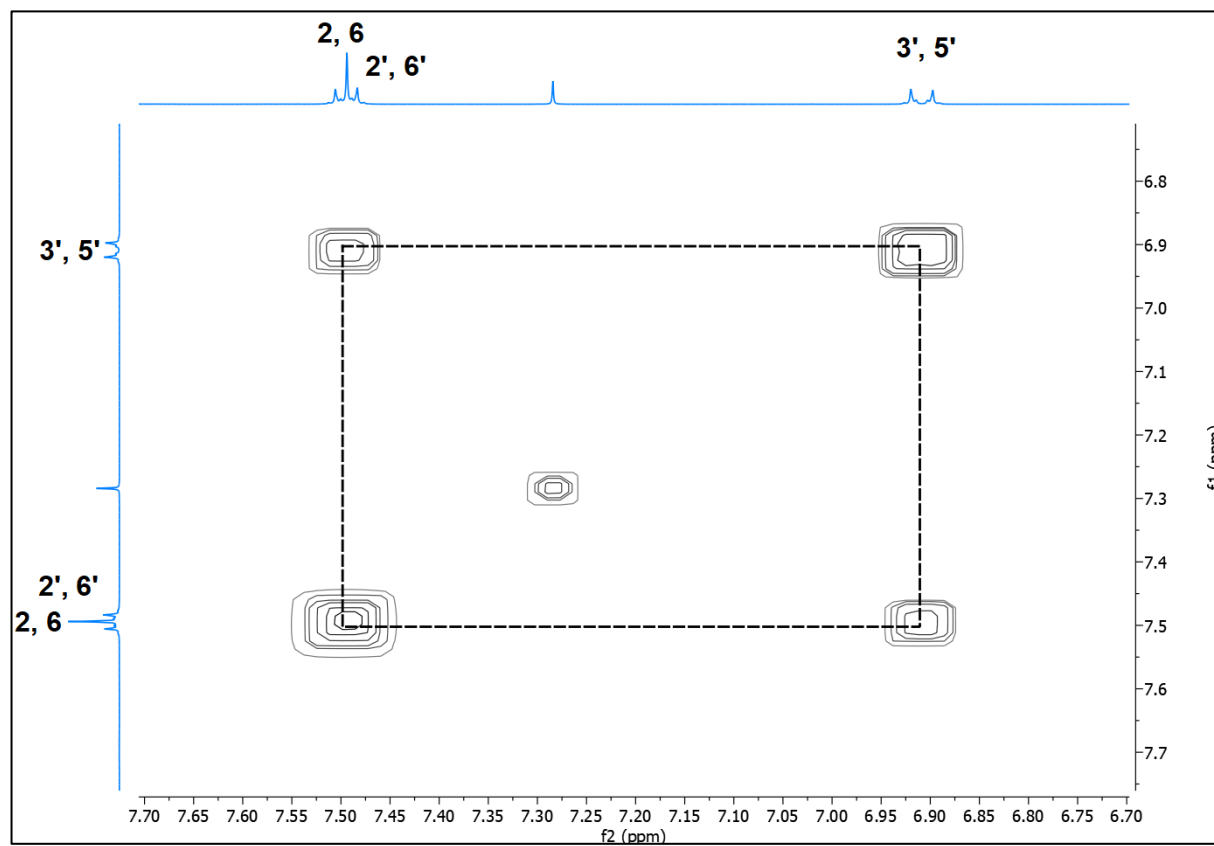


Figura 168. Experimento COSY de **32** en CDCl_3 .

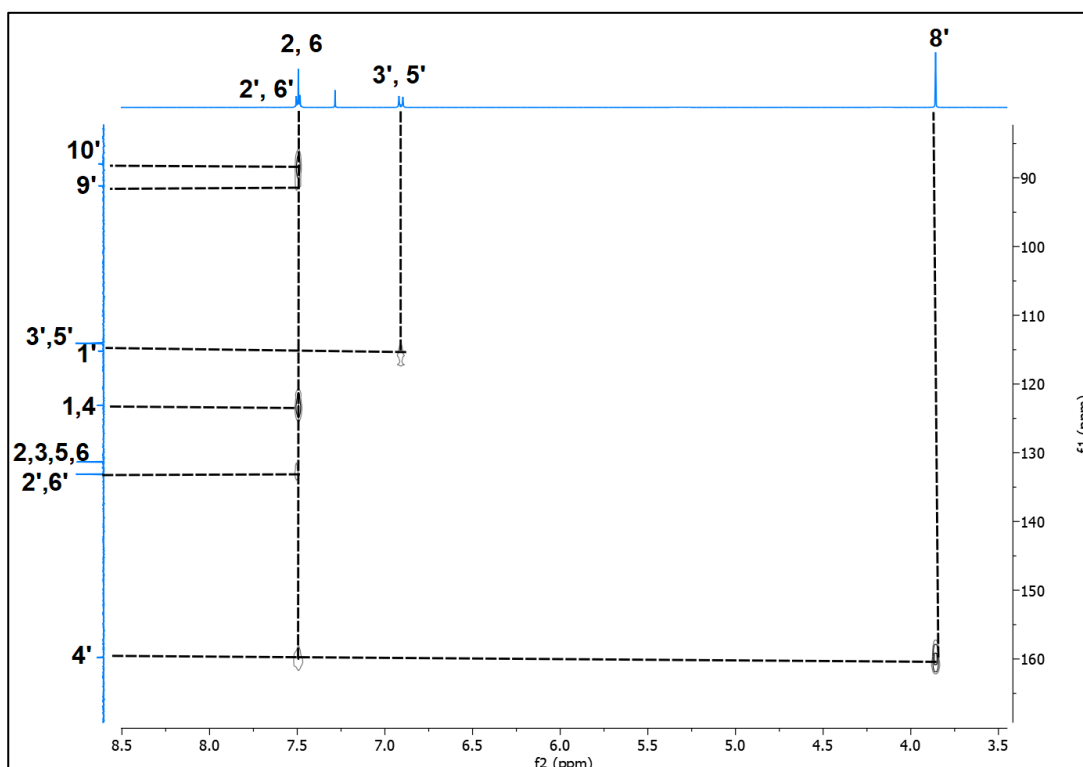


Figura 169. Experimento HMBC de **32** en CDCl_3 .

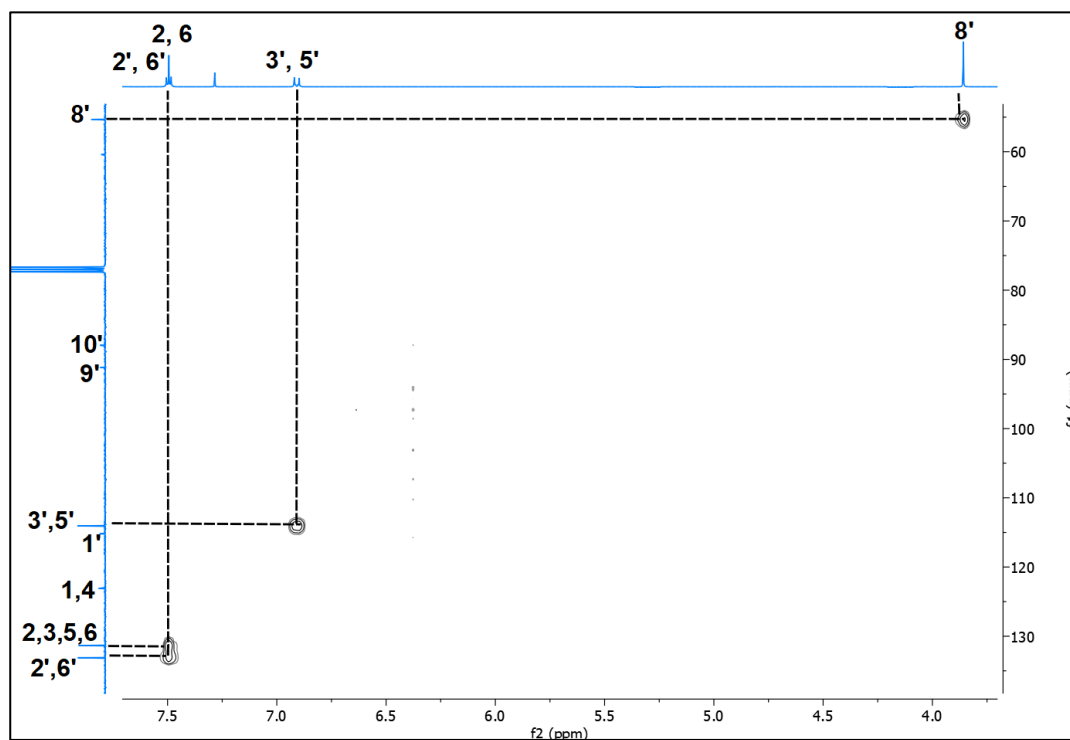


Figura 170. Experimento HSQC de **32** en CDCl_3 .

7.1.20. 2,2'-(((1,4-fenilen-d4)bis(etin-2,1-diil))bis(6-(metoximetoxi)-3,1-fenilen))bis(benzoxazol) (36)

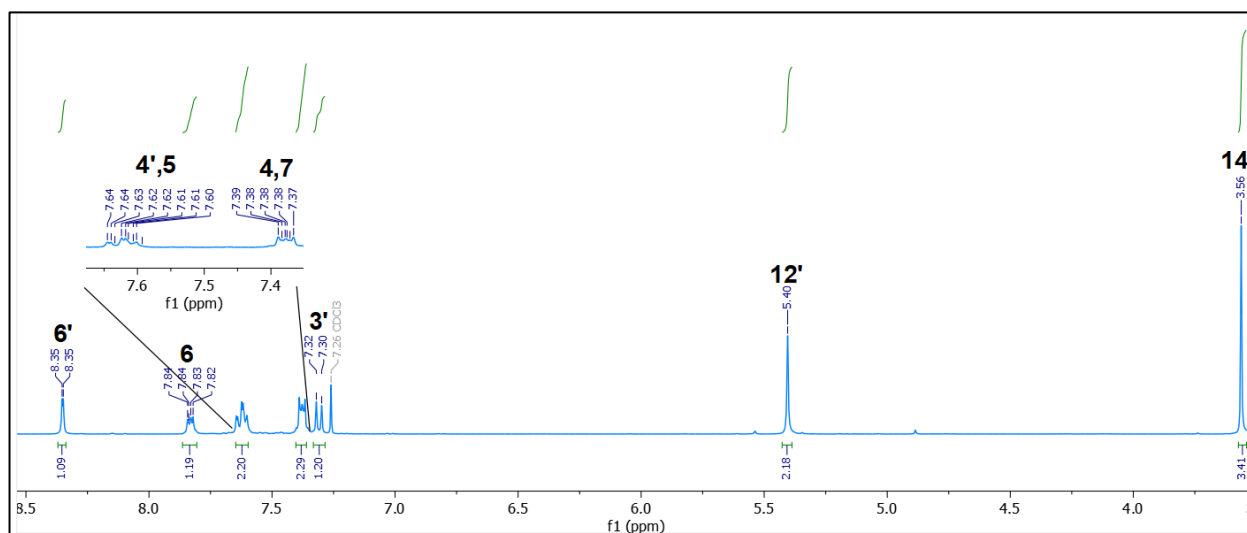
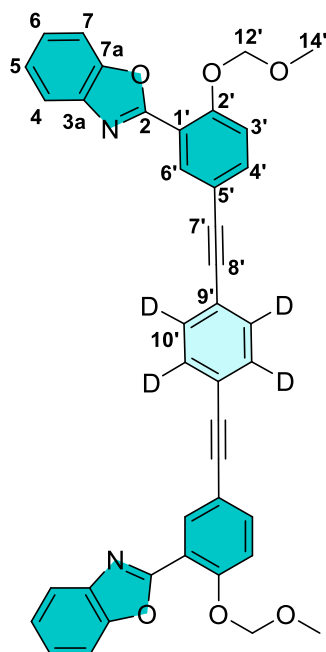


Figura 171. Espectro de RMN de ¹H de **36** en CDCl₃ a 400 MHz.

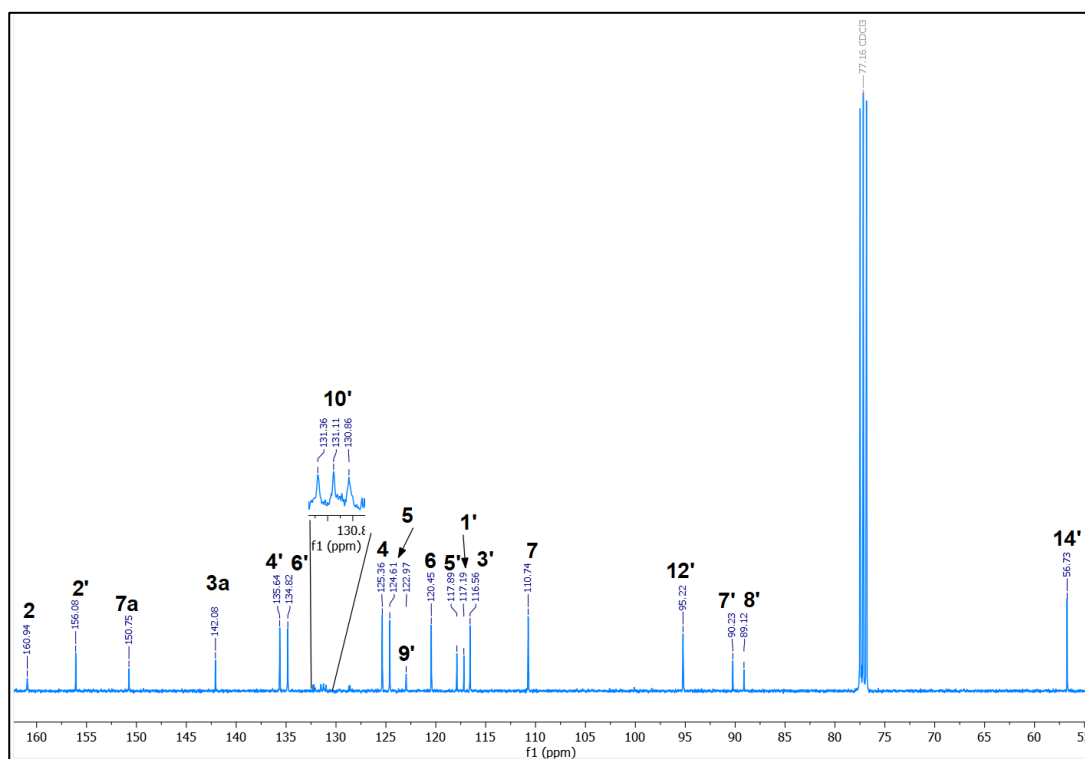


Figura 172. Espectro de RMN de ^{13}C de **36** en CDCl_3 a 100 MHz.

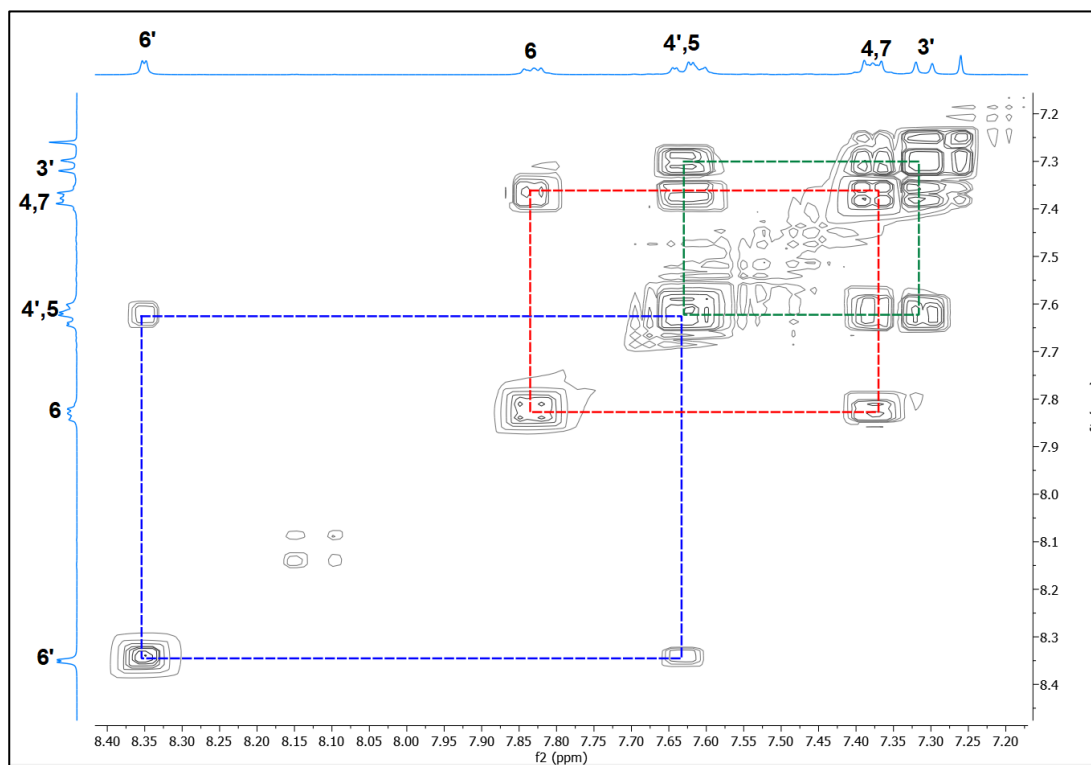


Figura 173. Experimento COSY de **36** en CDCl_3 .



7.1.21. 1,4-bis((3,5-bis(benzoxazol-2-il)-4-metoxifenil)etnil)benceno

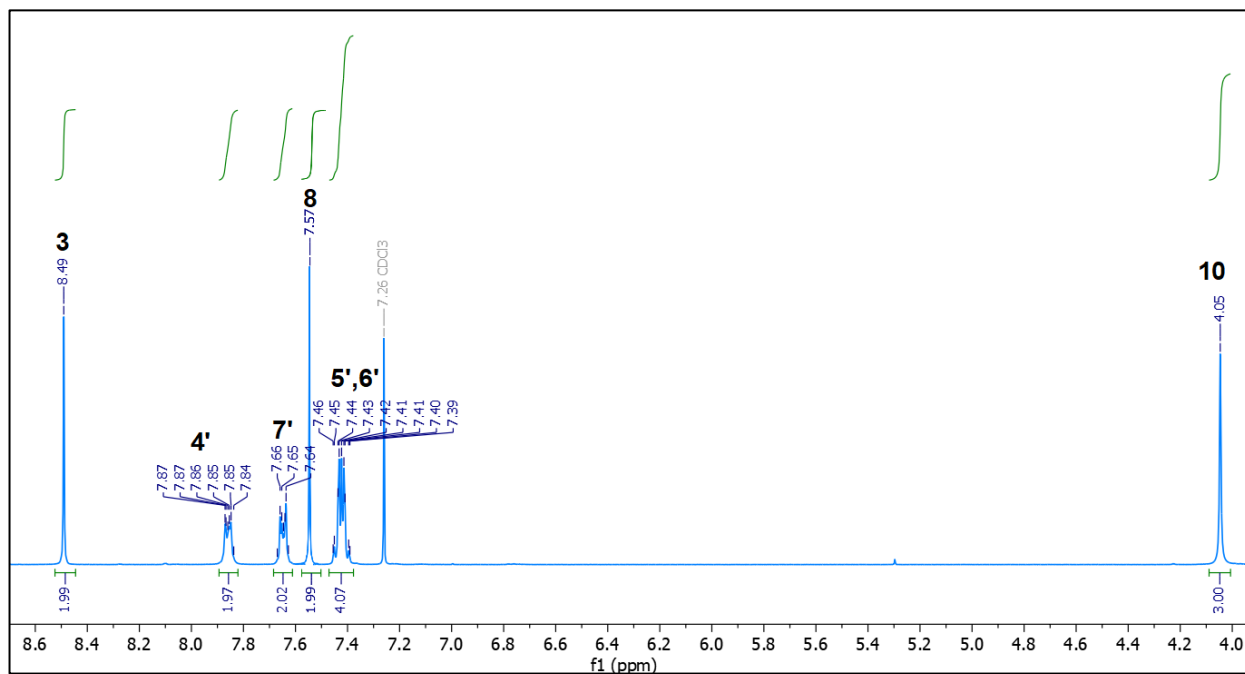
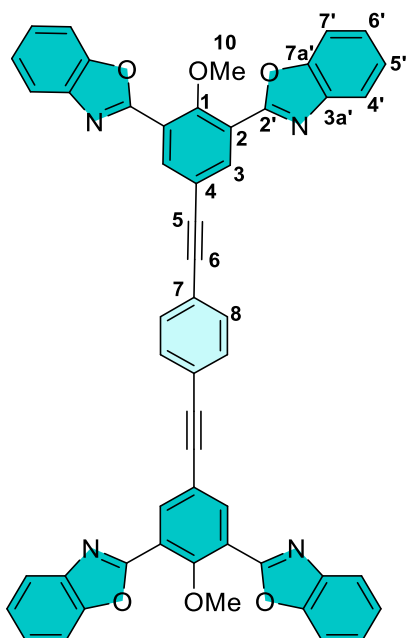


Figura 176. Espectro de RMN de ^1H de **37** en CDCl_3 a 400 MHz.

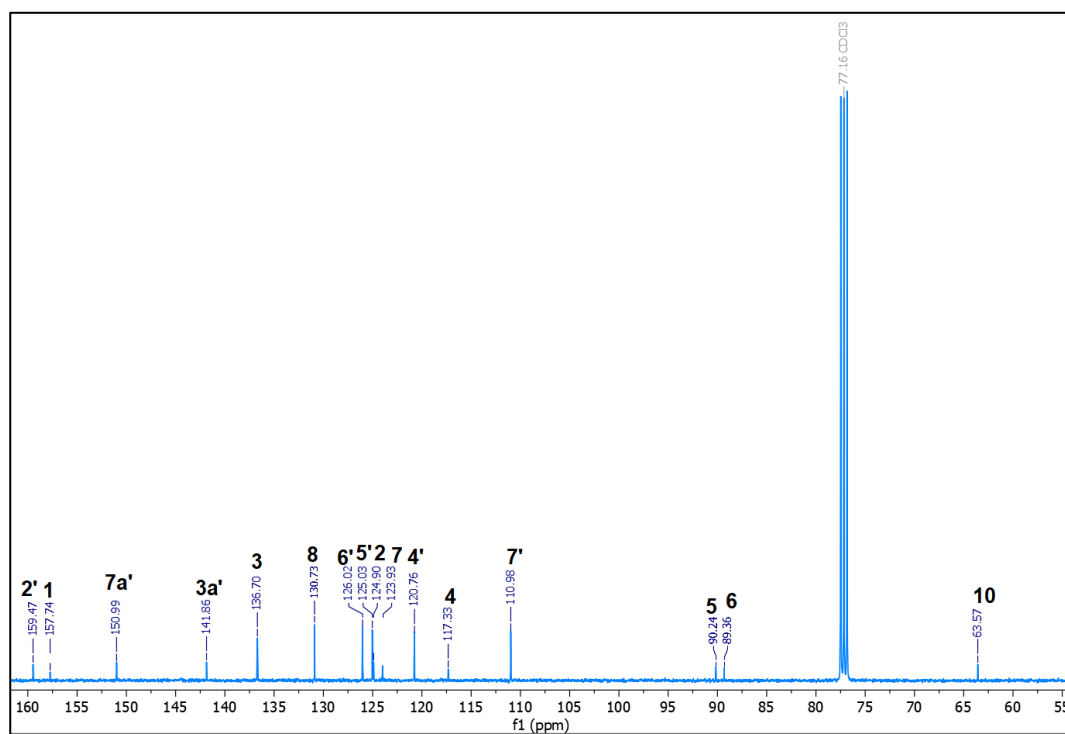


Figura 177. Espectro de RMN de ^{13}C de **37** en CDCl_3 a 100 MHz.

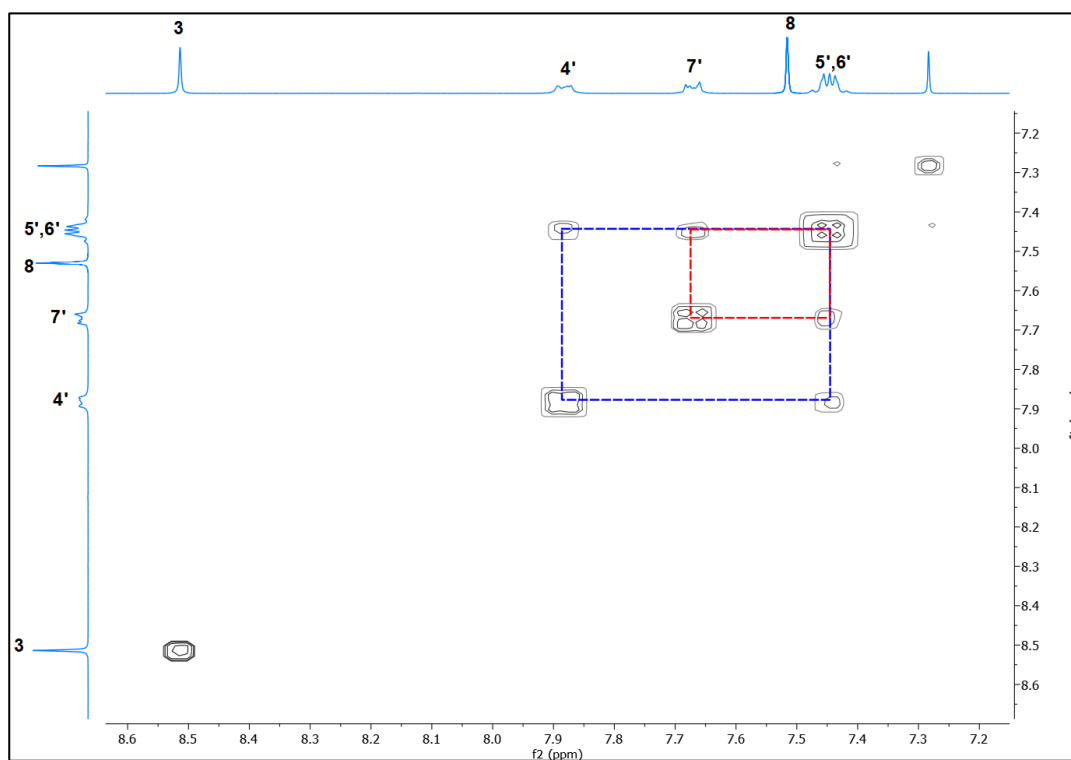


Figura 178. Experimento COSY de **37** en CDCl_3 .

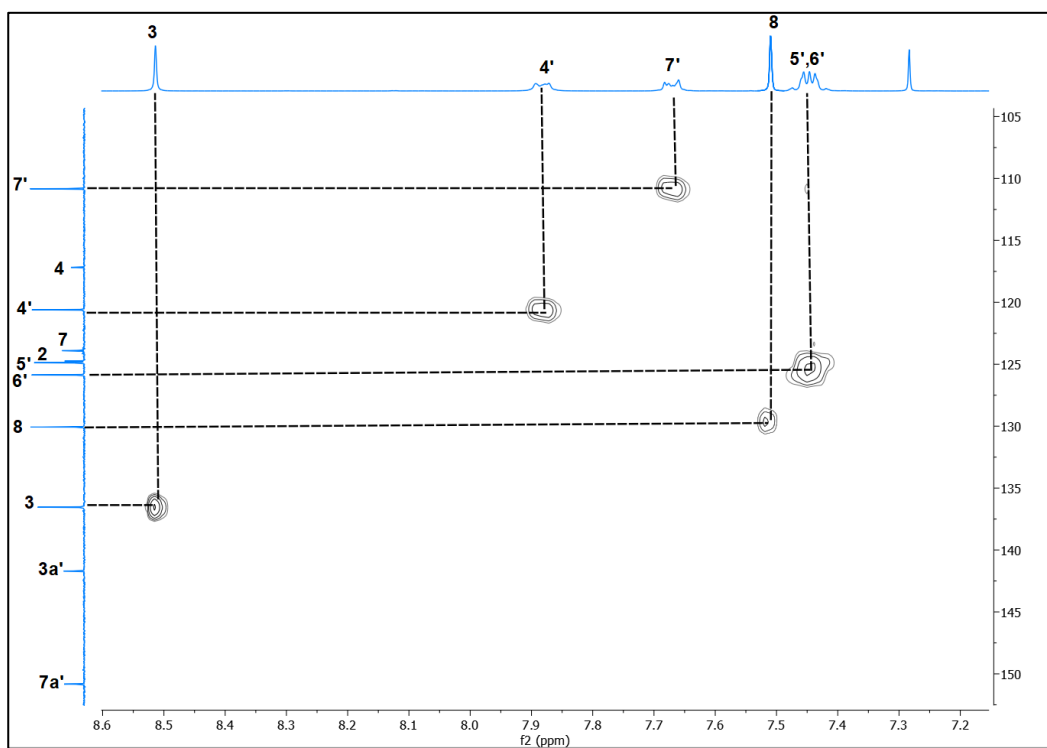


Figura 179. Experimento HSQC de **36** en CDCl_3 .

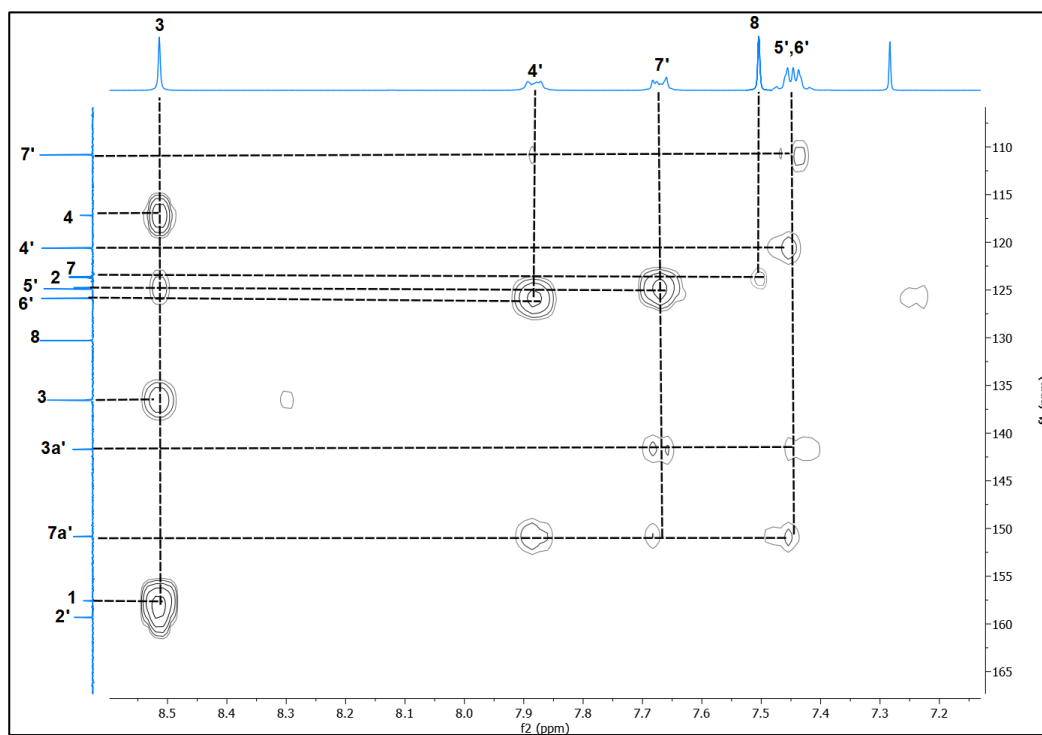


Figura 180. Experimento HMBC de **37** en CDCl_3 .

**7.1.22. 1,4-bis((3,5-bis(benzoxazol-2-il)-4-
etoxifenil)etinil)benceno**

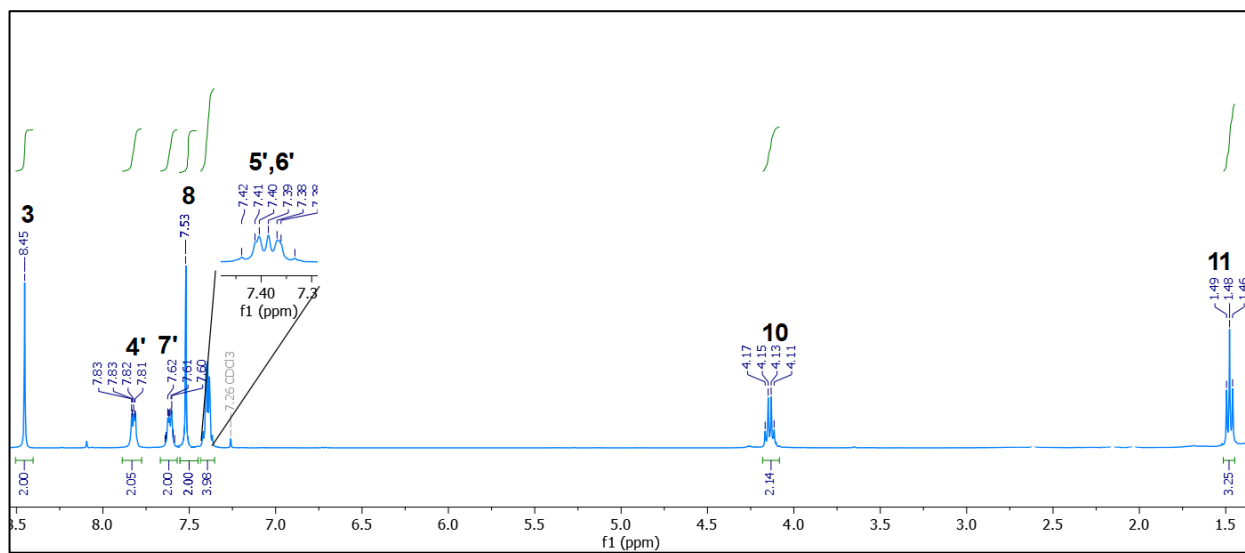
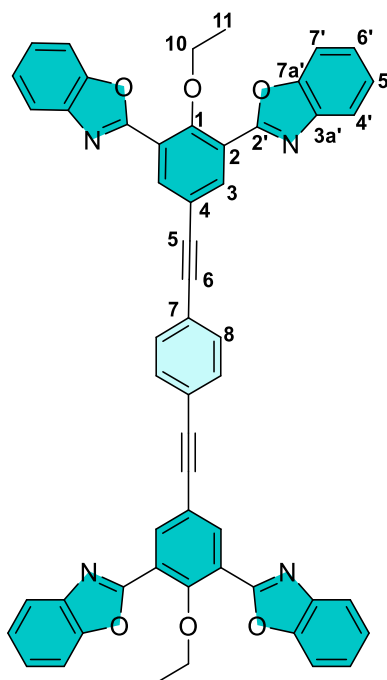


Figura 181. Espectro de RMN de ^1H de **38** en CDCl_3 a 400 MHz.

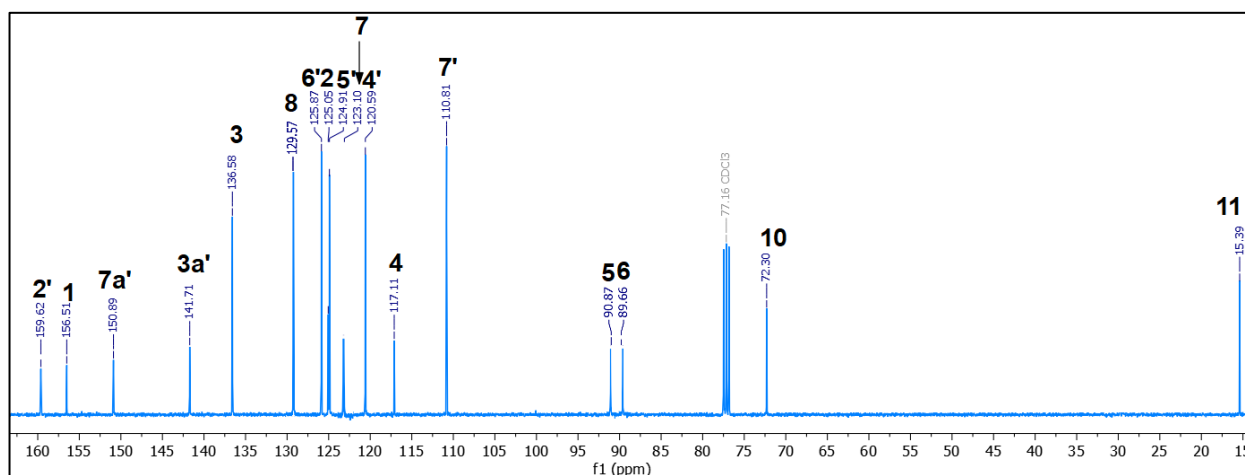


Figura 182. Espectro de RMN de ^{13}C de **38** en CDCl_3 a 100 MHz.

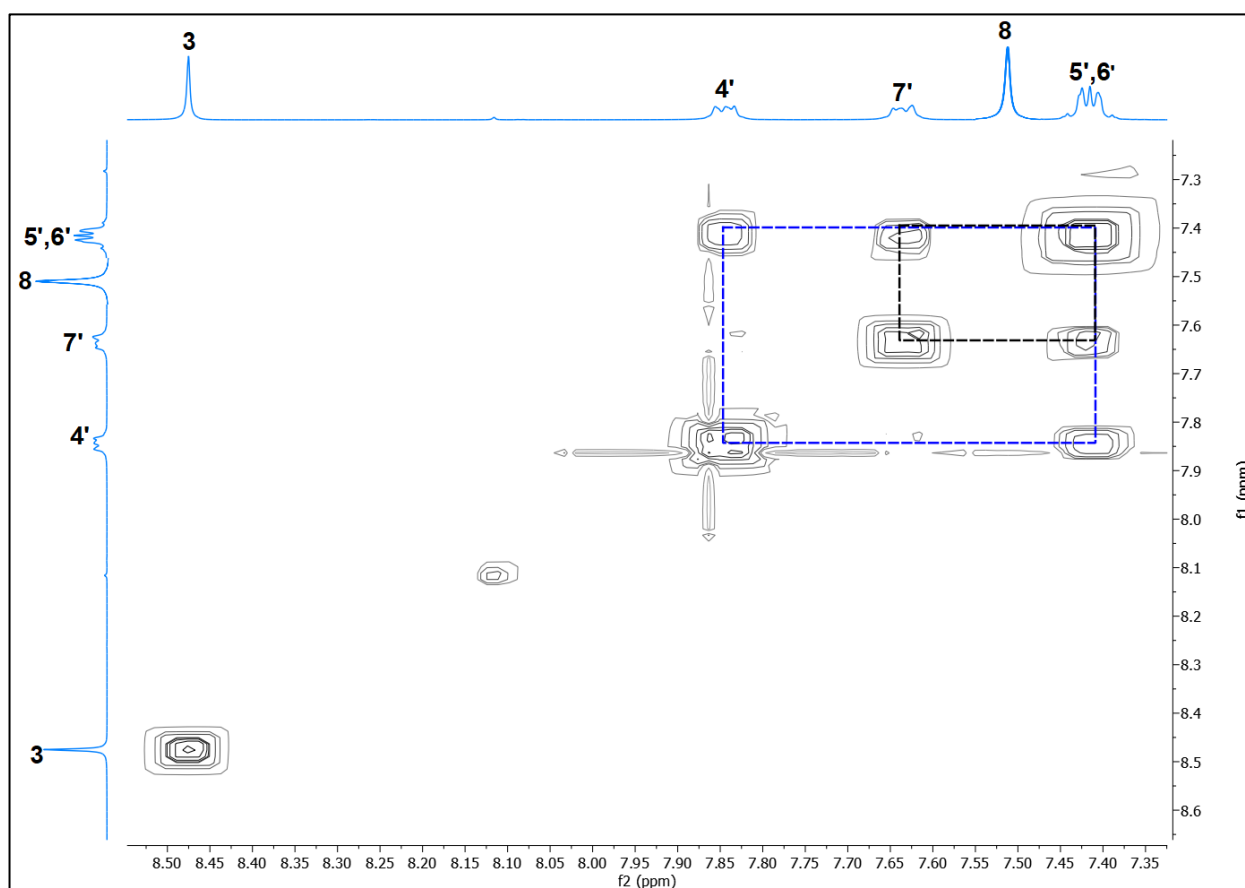


Figura 183. Experimento COSY de **38** en CDCl_3 .

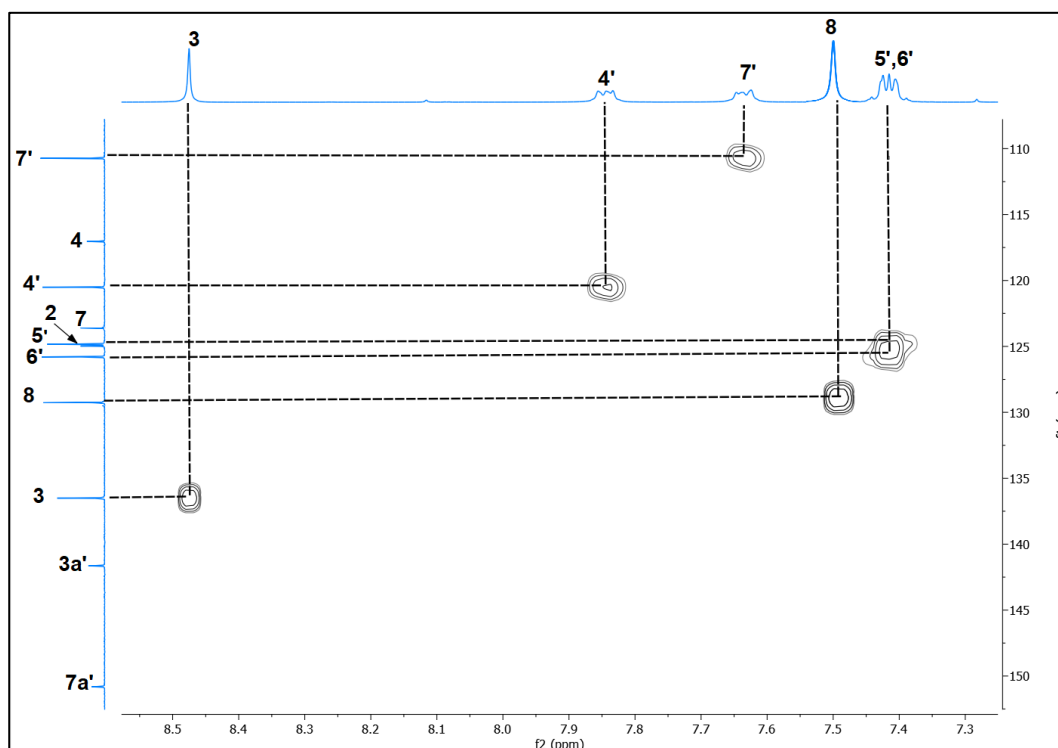


Figura 184. Experimento HSQC de **37** en CDCl_3 .

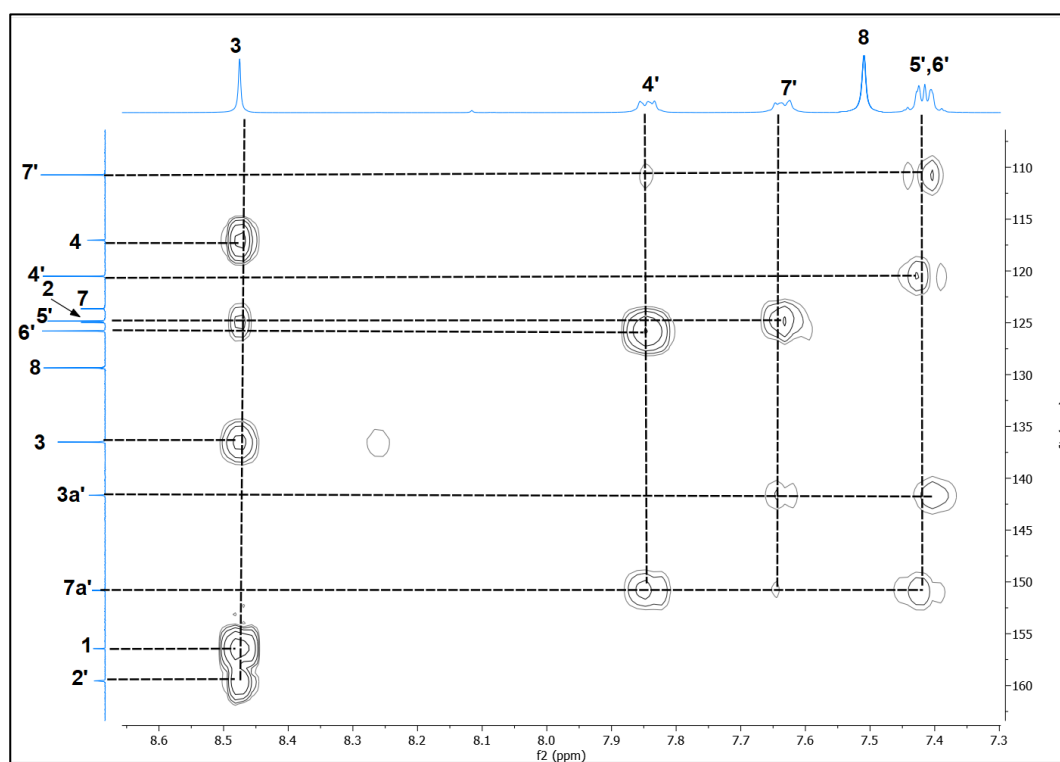
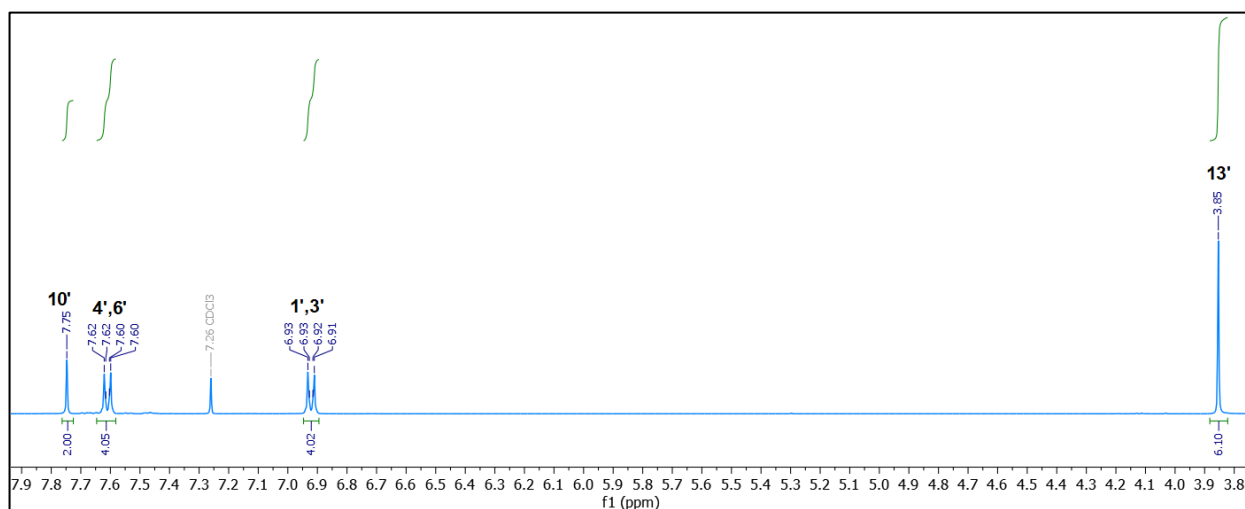
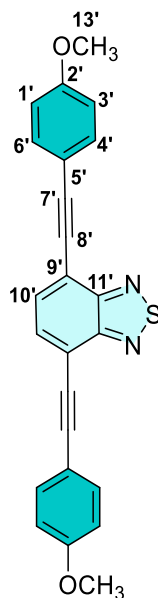


Figura 185. Experimento HMBC de **38** en CDCl_3 .

7.1.23. 4,7-bis((4-metoxifenil)etnil)benzotiadiazol (41)**Figura 186.** Espectro de RMN de ¹H de **41** en CDCl₃ a 400 MHz.

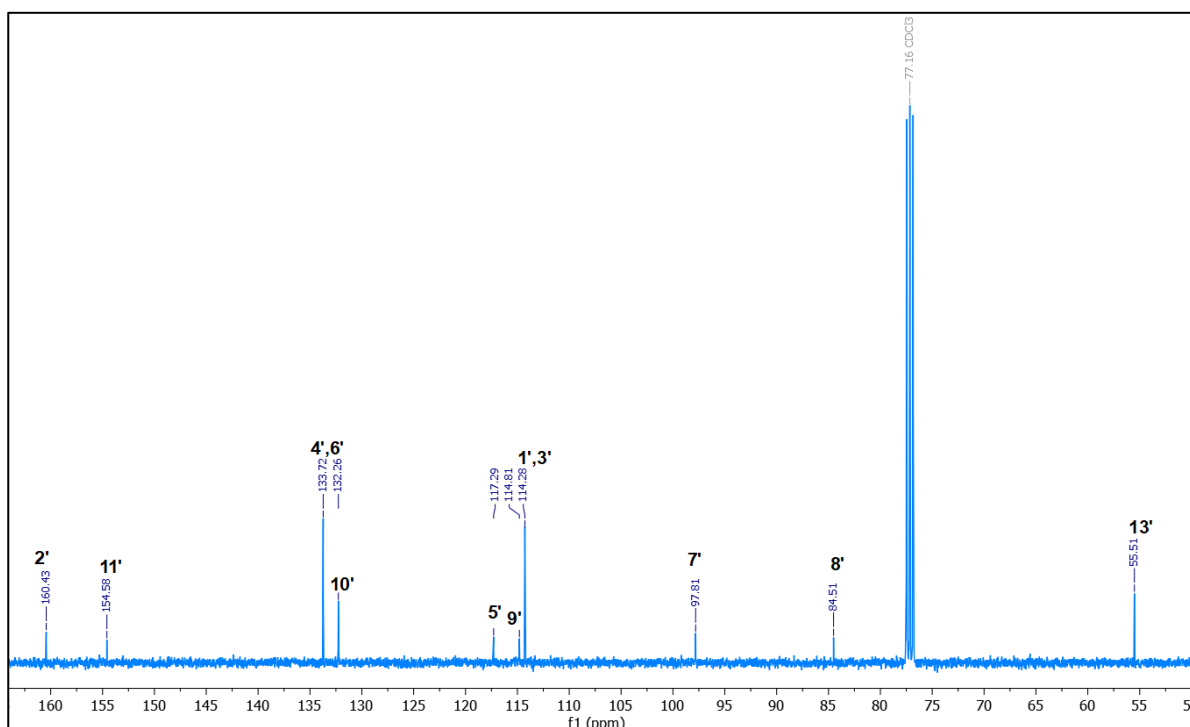


Figura 187. Espectro de RMN de ^{13}C de **41** en CDCl_3 a 100 MHz.

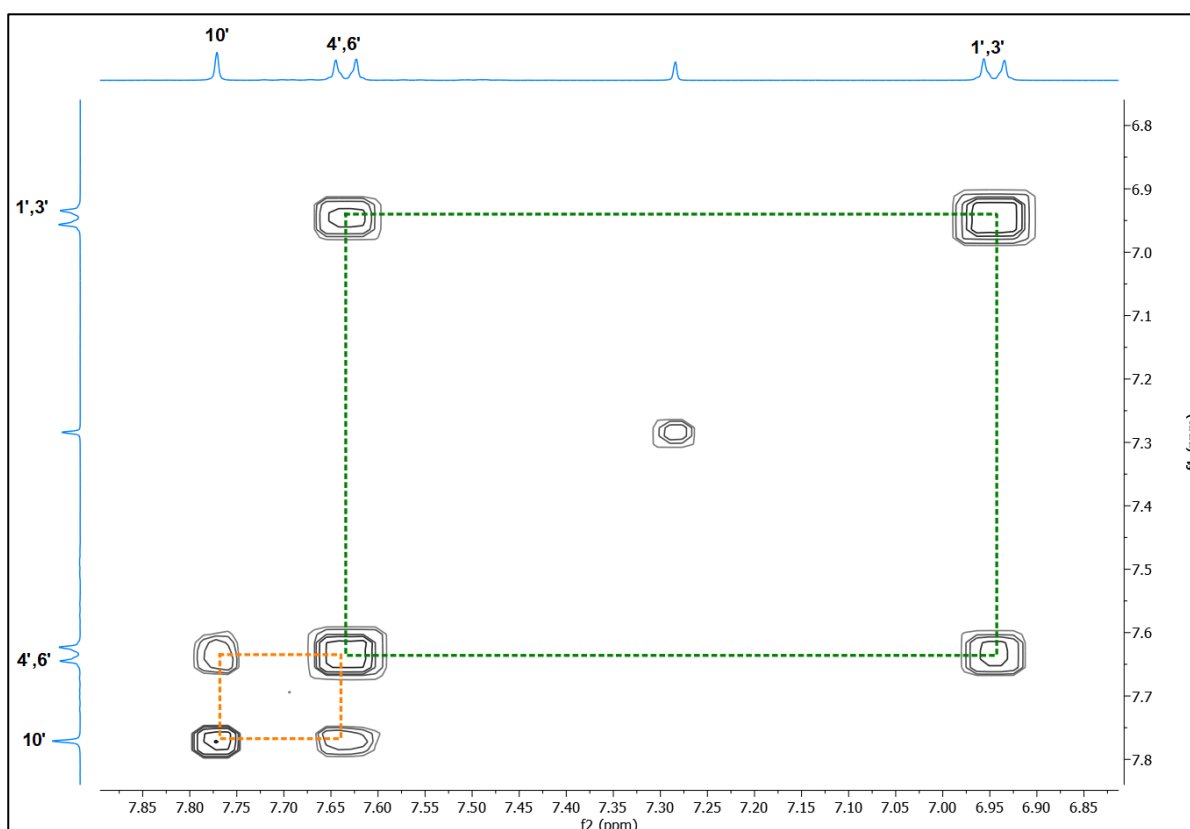


Figura 188. Experimento COSY de **41** en CDCl_3 .

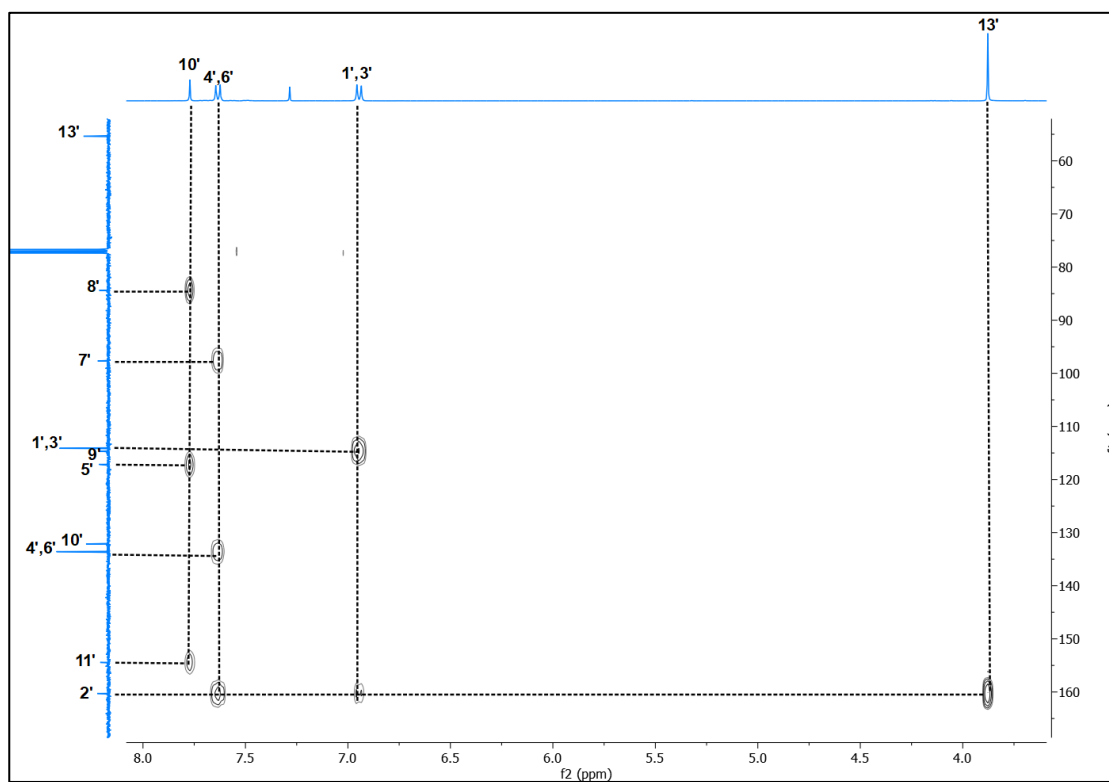


Figura 189. Experimento HMBC de **41** en CDCl_3 .

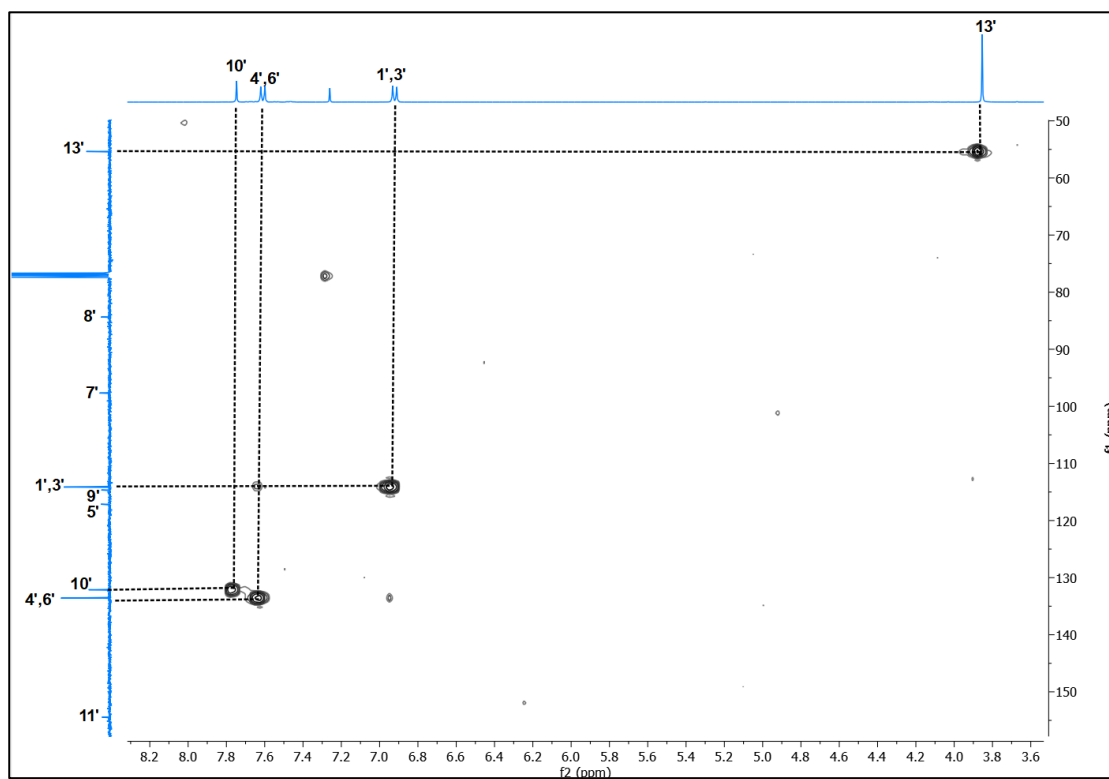


Figura 190. Experimento HSQC de **41** en CDCl_3 .

7.1.24. 4,7-bis((3'-(benzoxazol-2'-il)-4'-metoxifenil)etnil)benzotiadiazol (42)

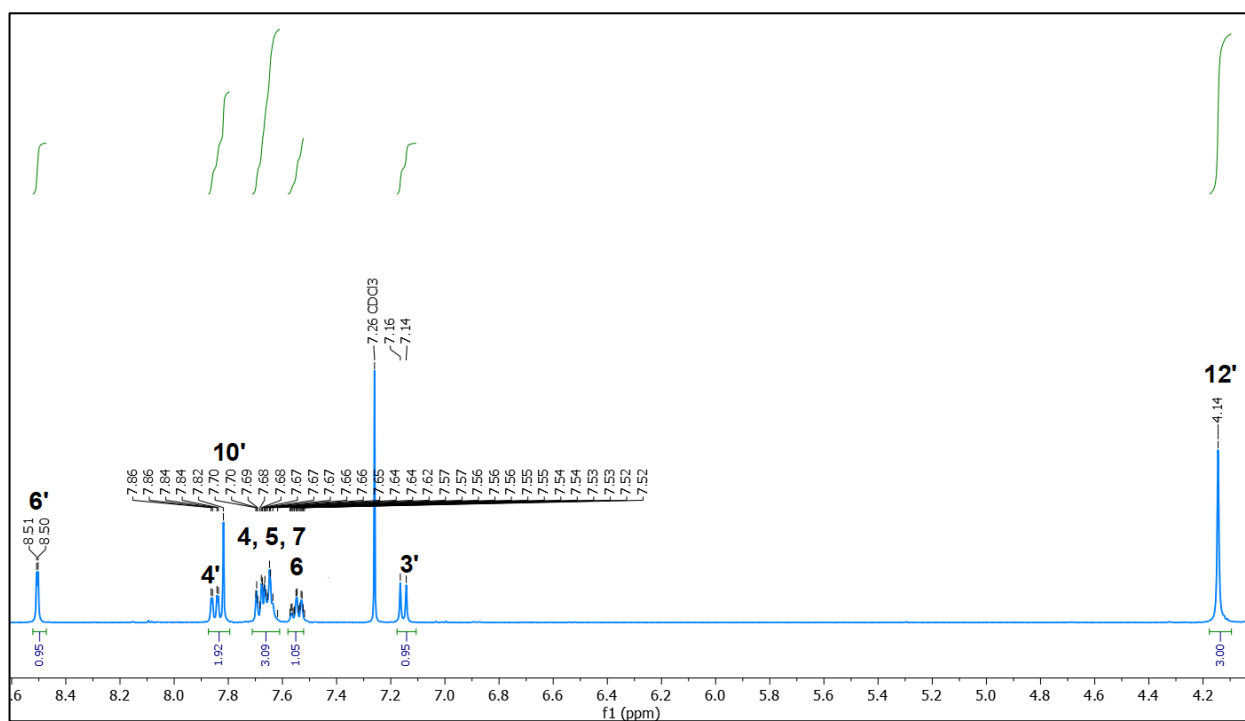
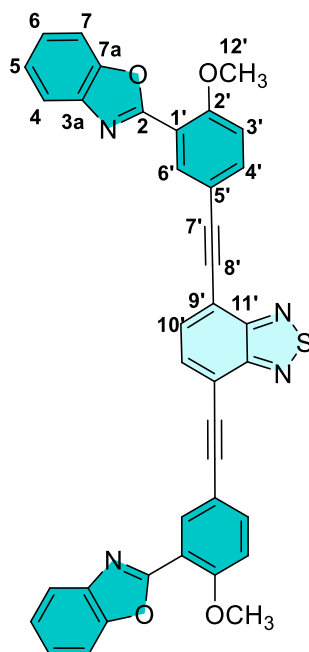


Figura 191. Espectro de RMN de ¹H de **42** en CDCl₃ a 400 MHz.

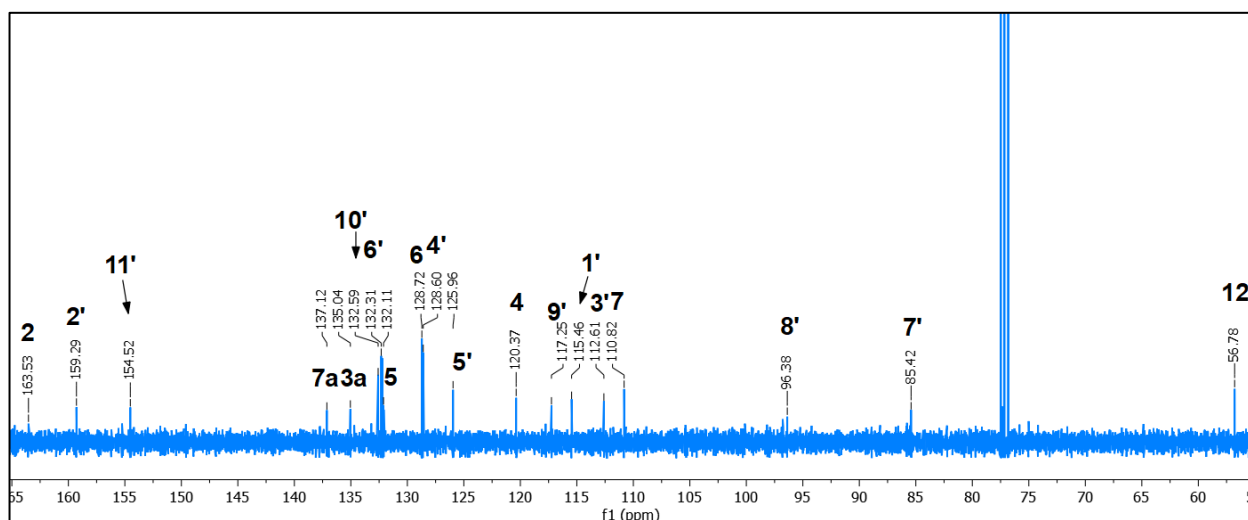


Figura 192. Espectro de RMN de ^{13}C de **42** en CDCl₃ a 100 MHz.

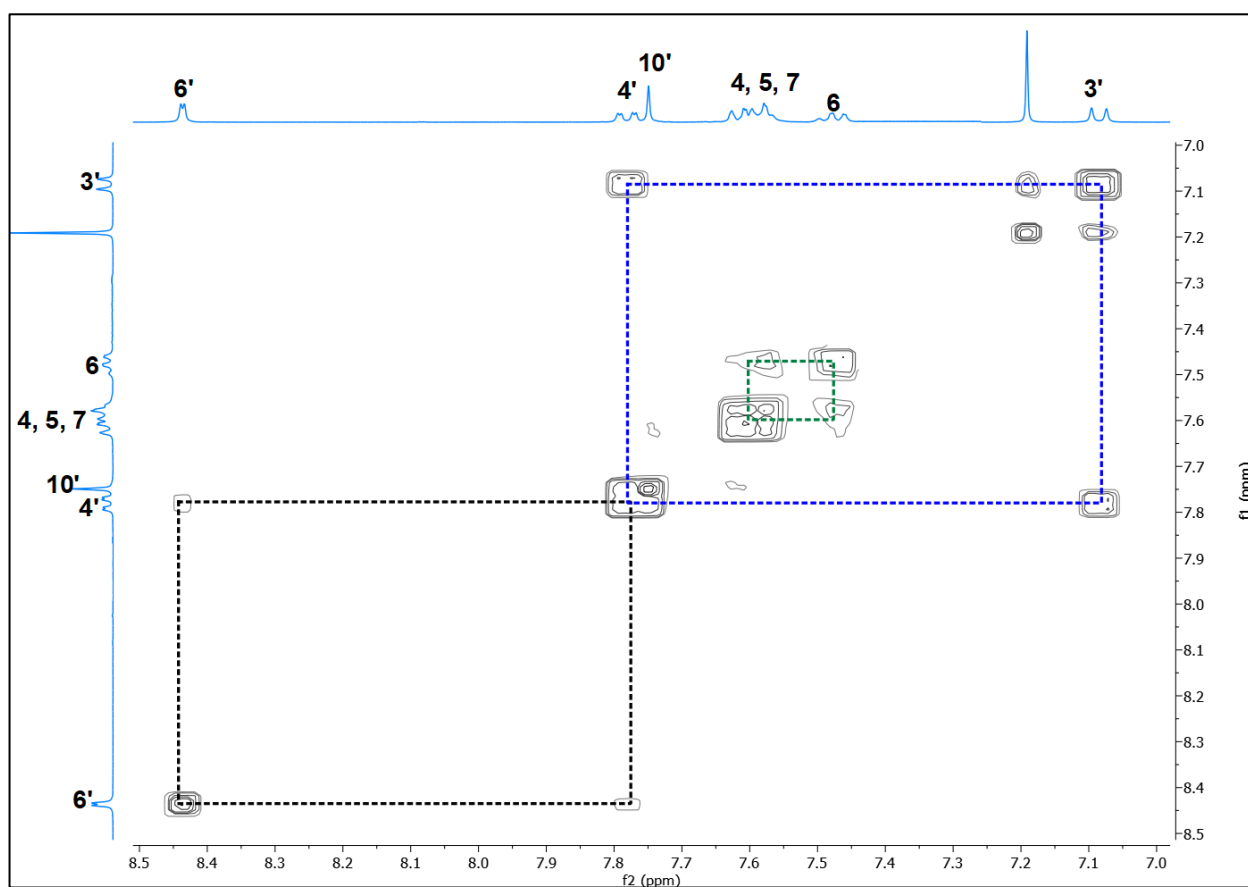


Figura 193. Experimento COSY de **42** en CDCl₃.

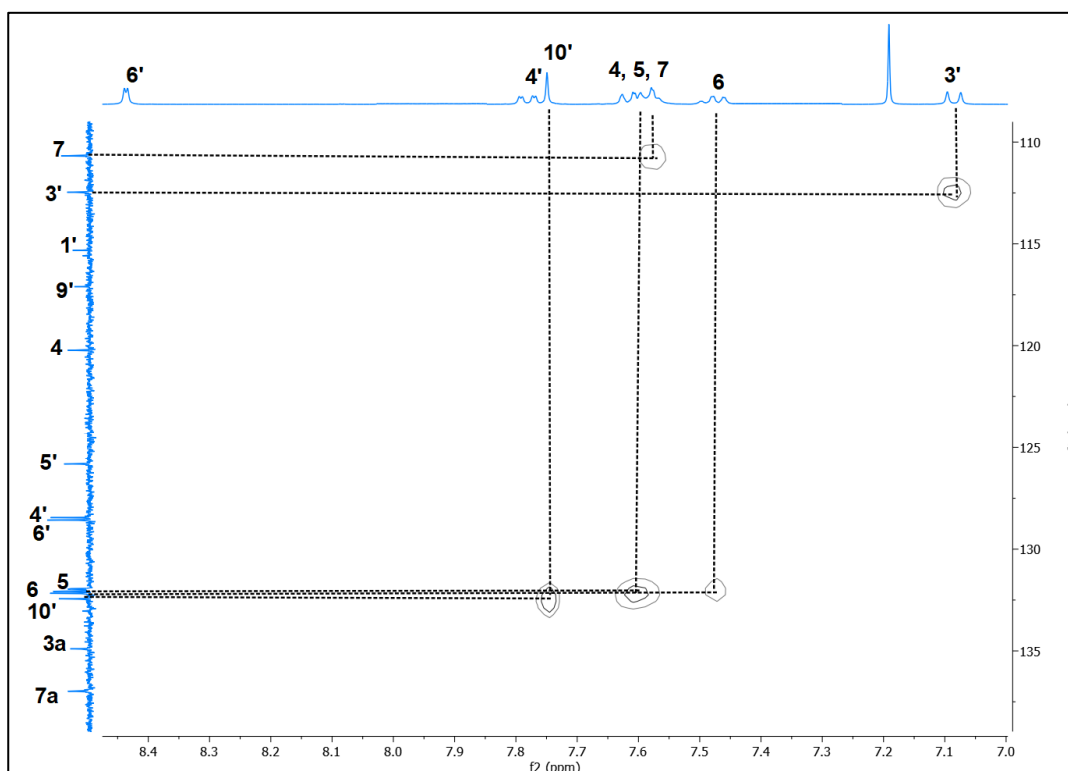


Figura 194. Experimento HSQC de **42** en CDCl_3 .

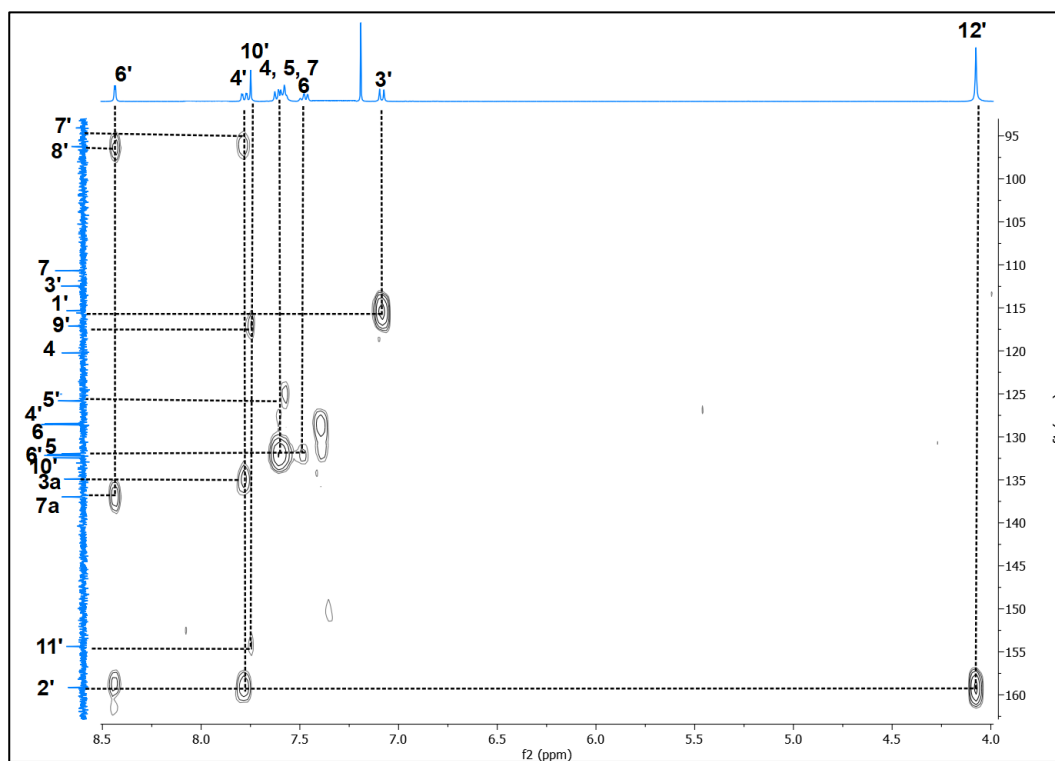


Figura 195. Experimento HMBC de **42** en CDCl_3 .

7.2CEM

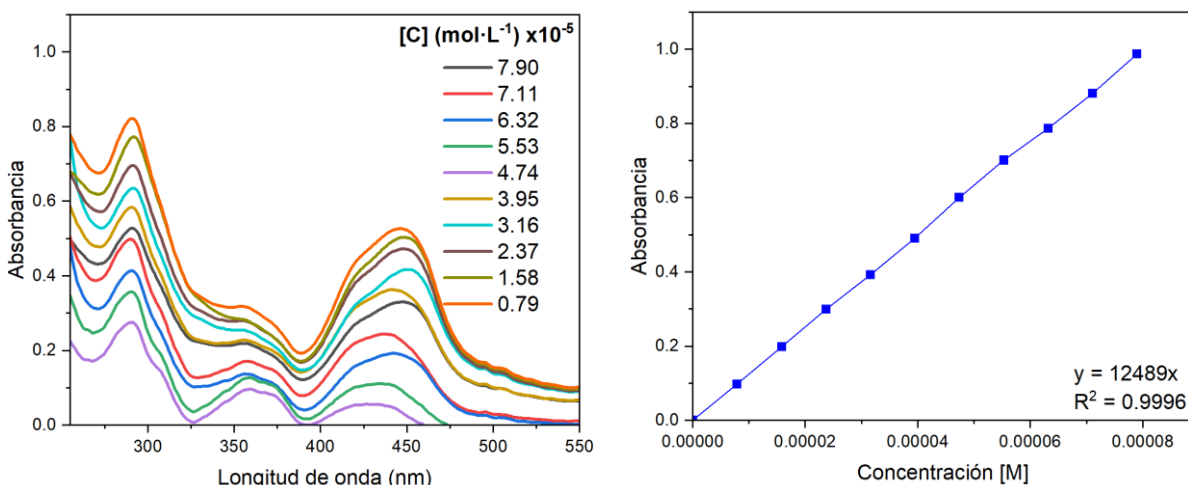


Figura 196. Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **8**.

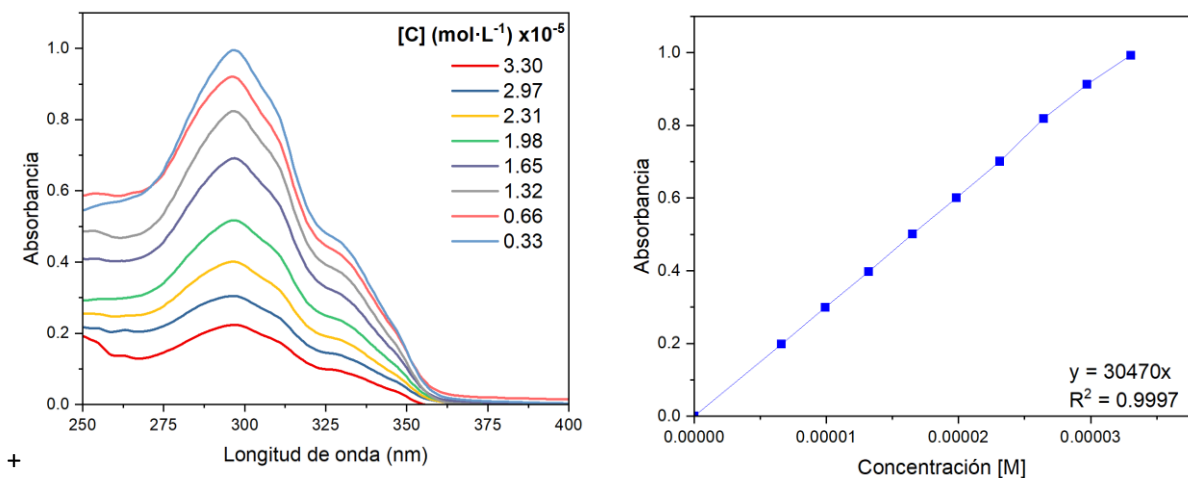


Figura 197. Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **9**.

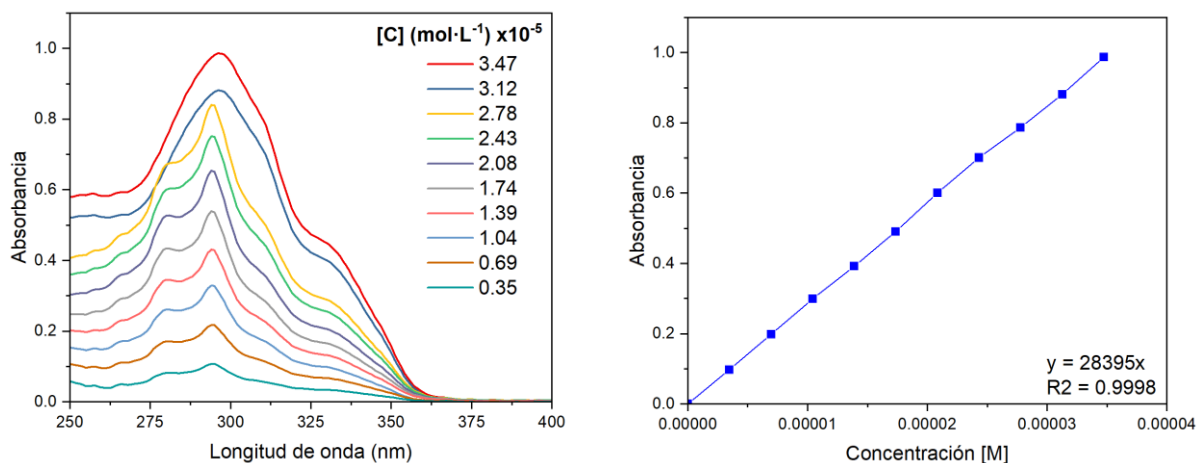


Figura 198. Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **10**.

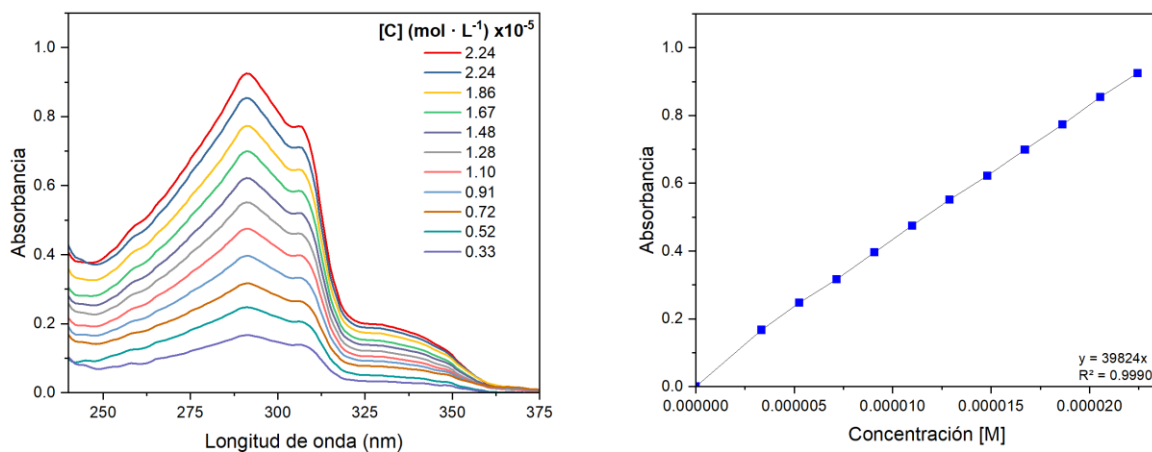


Figura 199 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **17**.

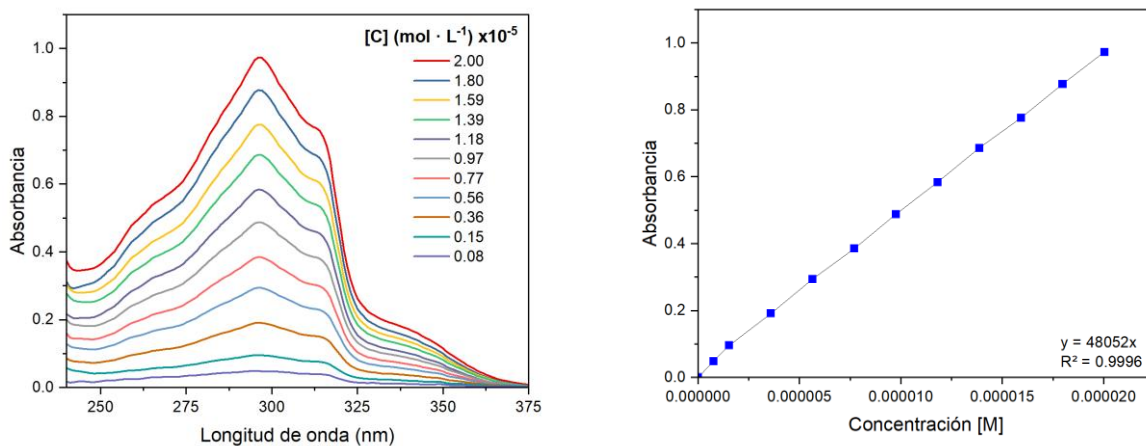


Figura 200 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **18**.

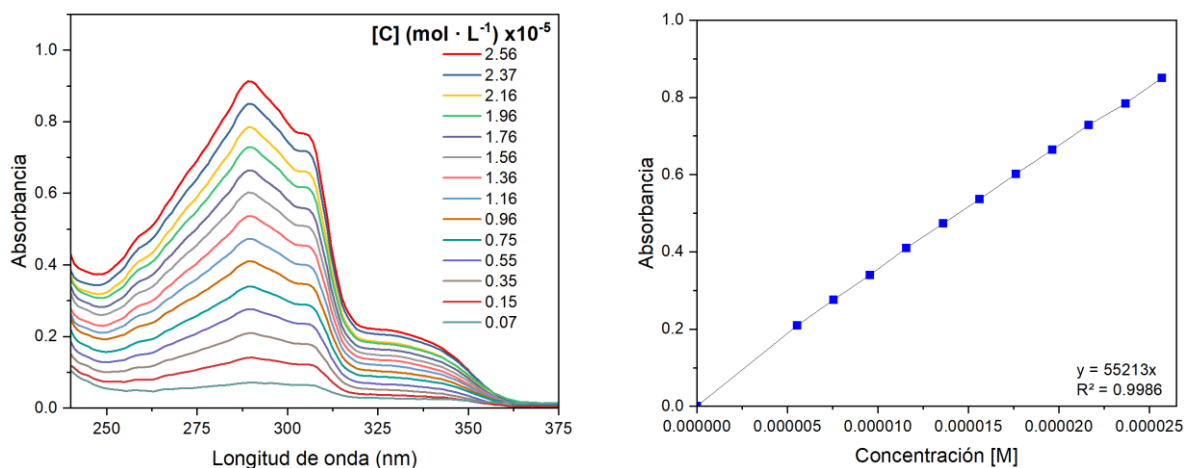


Figura 201 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **19**.

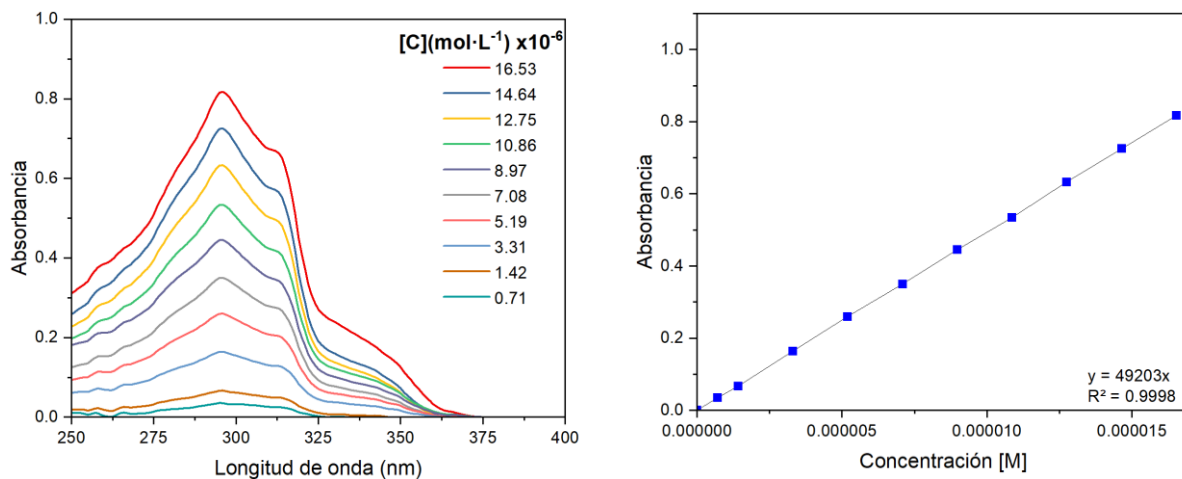


Figura 202 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **20**.

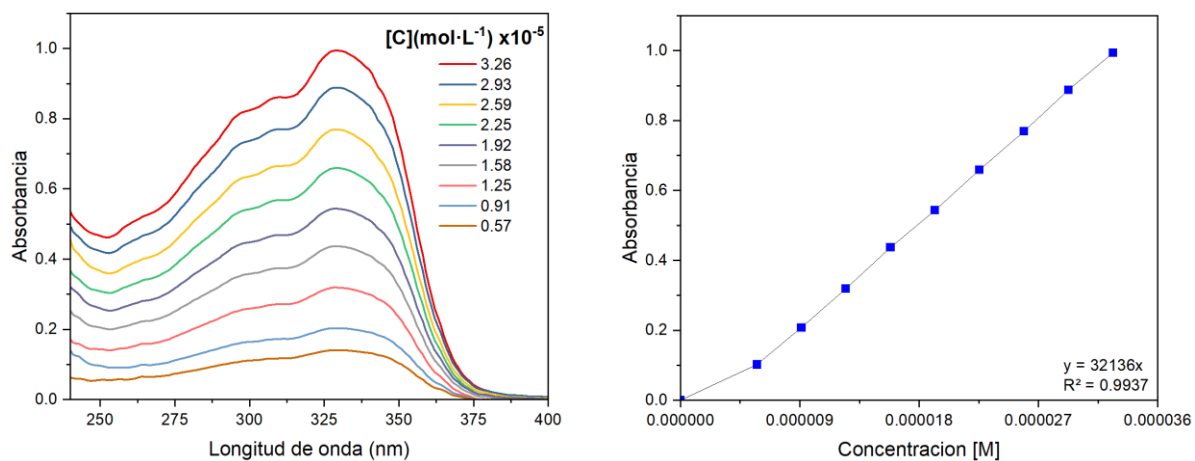


Figura 203 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **21**.

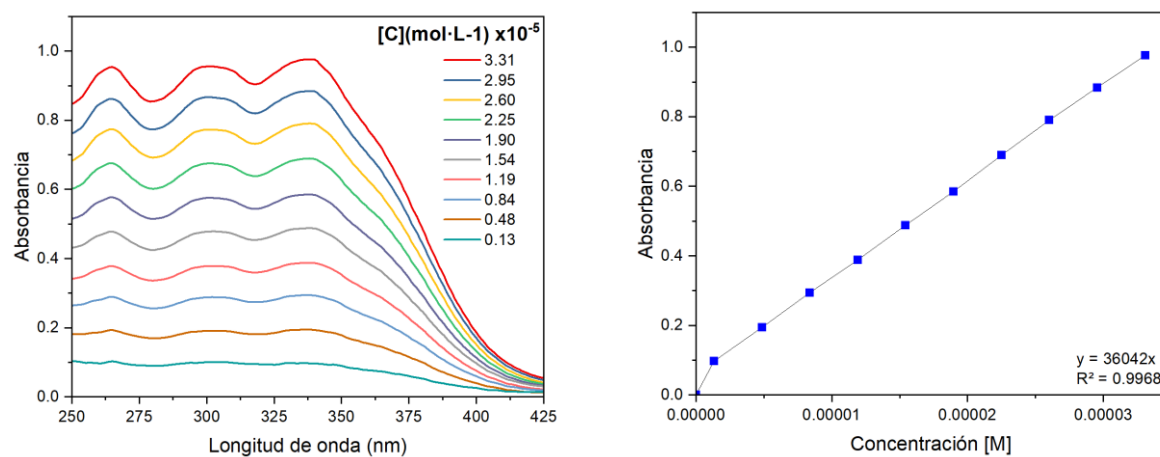


Figura 204 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **22**.

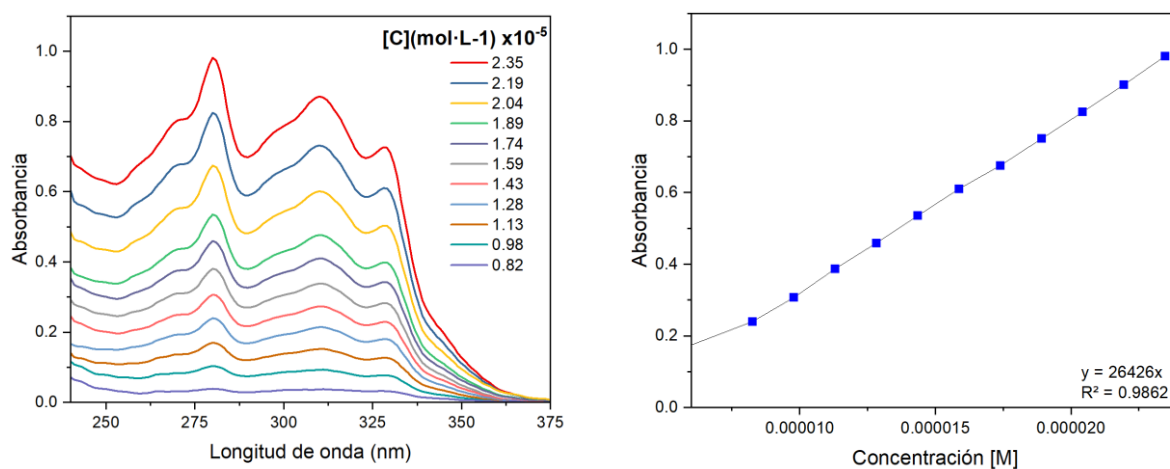


Figura 205 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl₃ (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **23**.

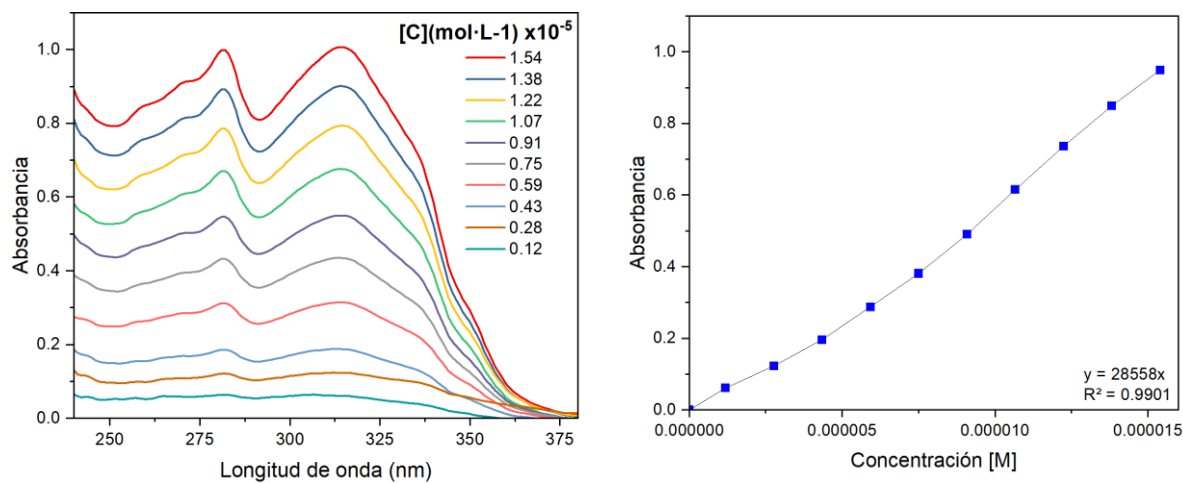


Figura 206 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl₃ (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **24**.

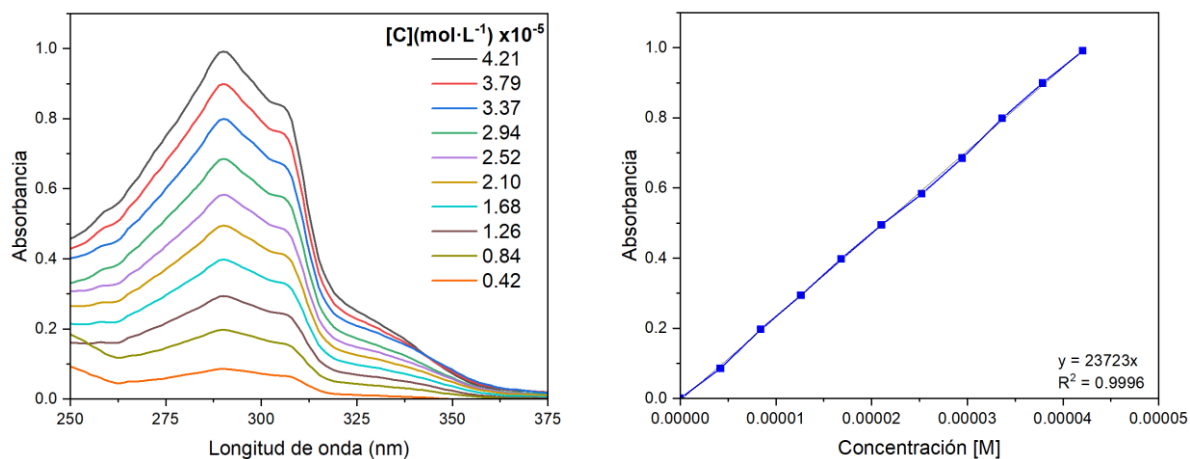


Figura 207 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **25**.

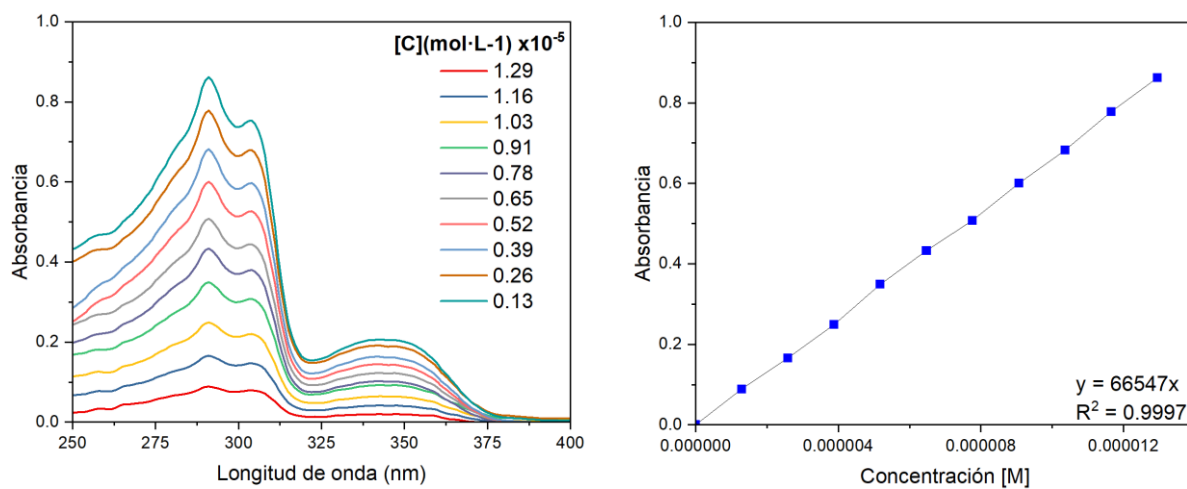


Figura 208 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **26**.

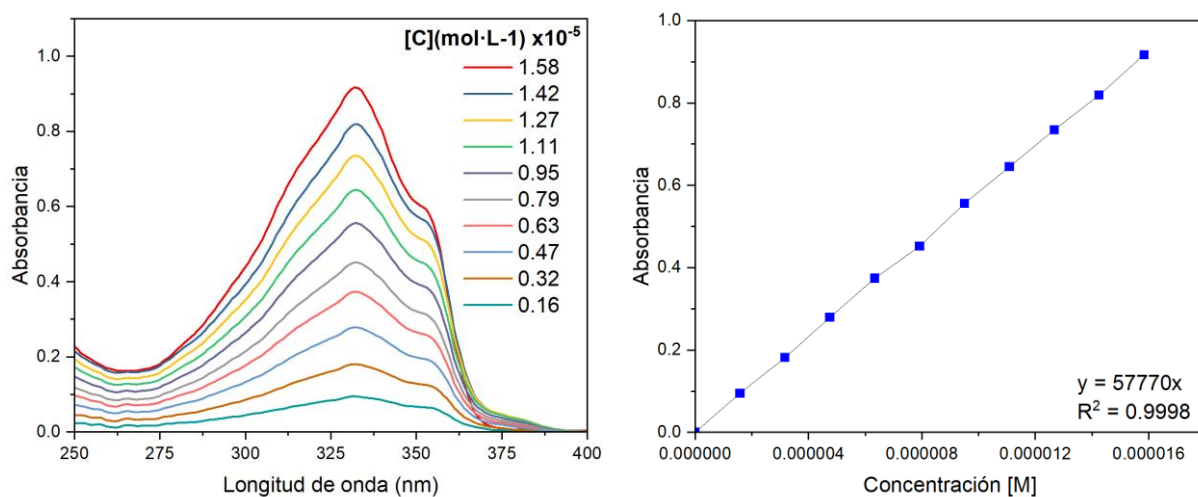


Figura 209 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **26**.

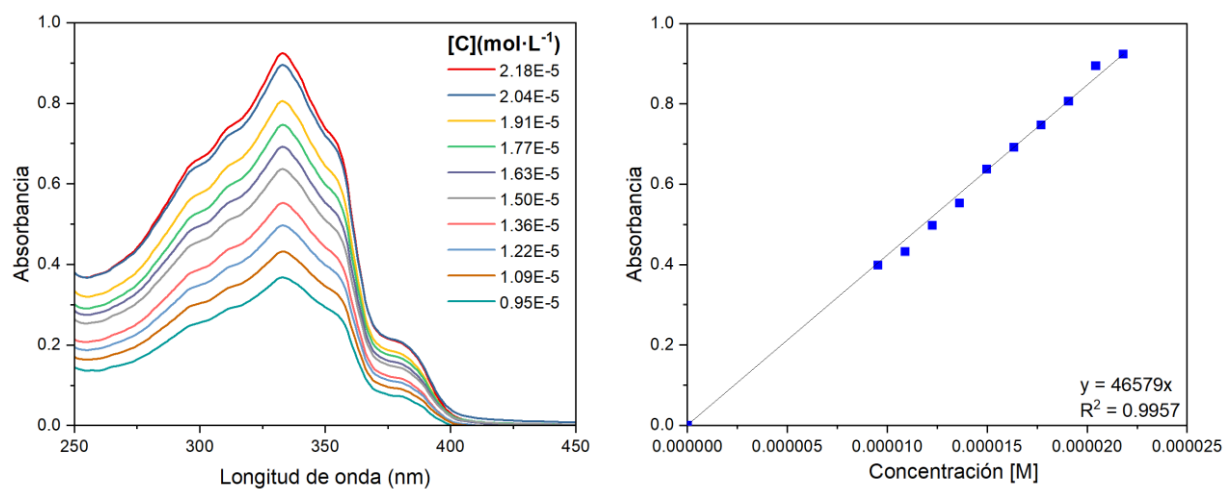


Figura 210 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **27**.

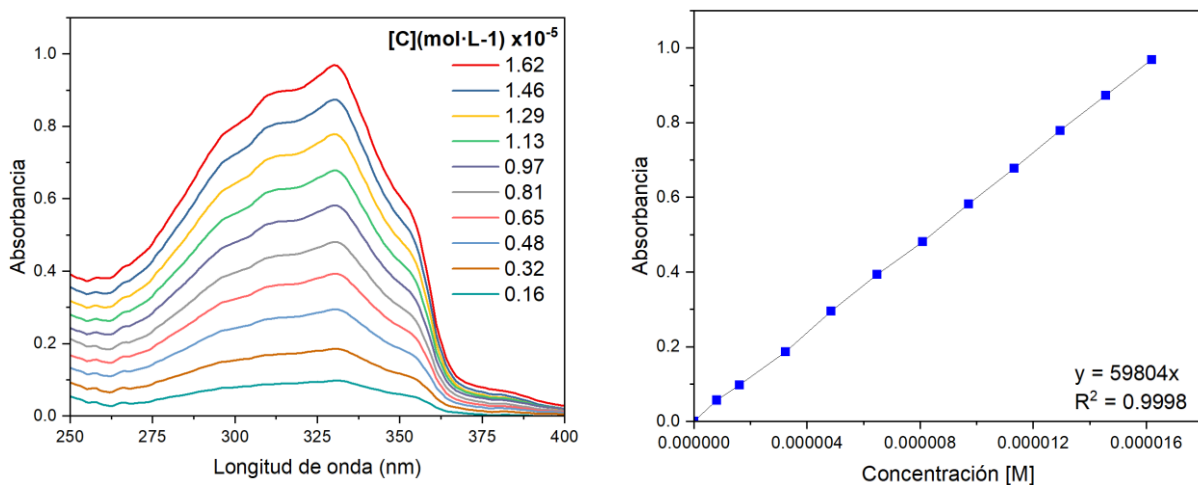


Figura 211 Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **28**.

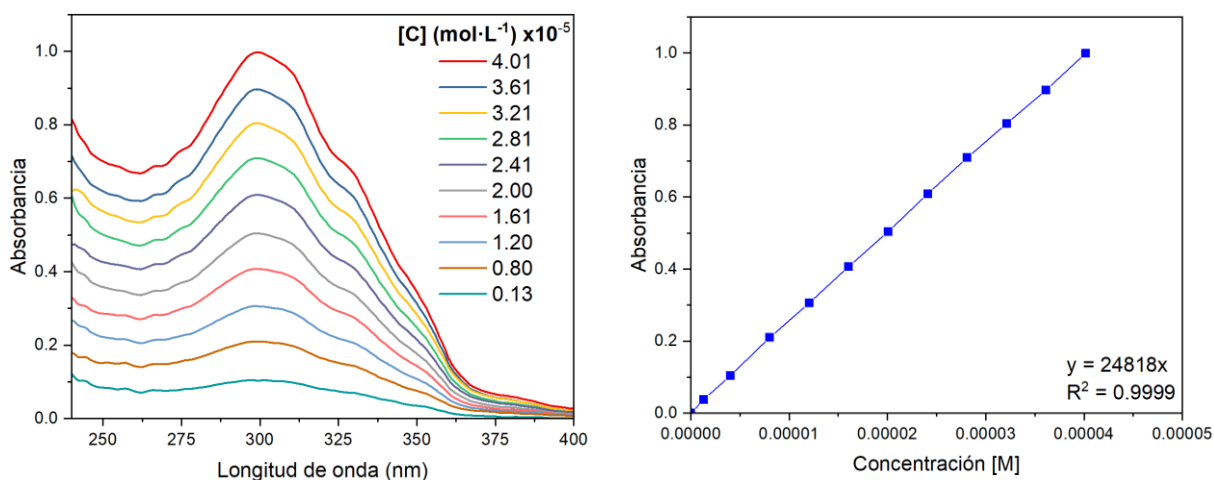


Figura 212. Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **37**.

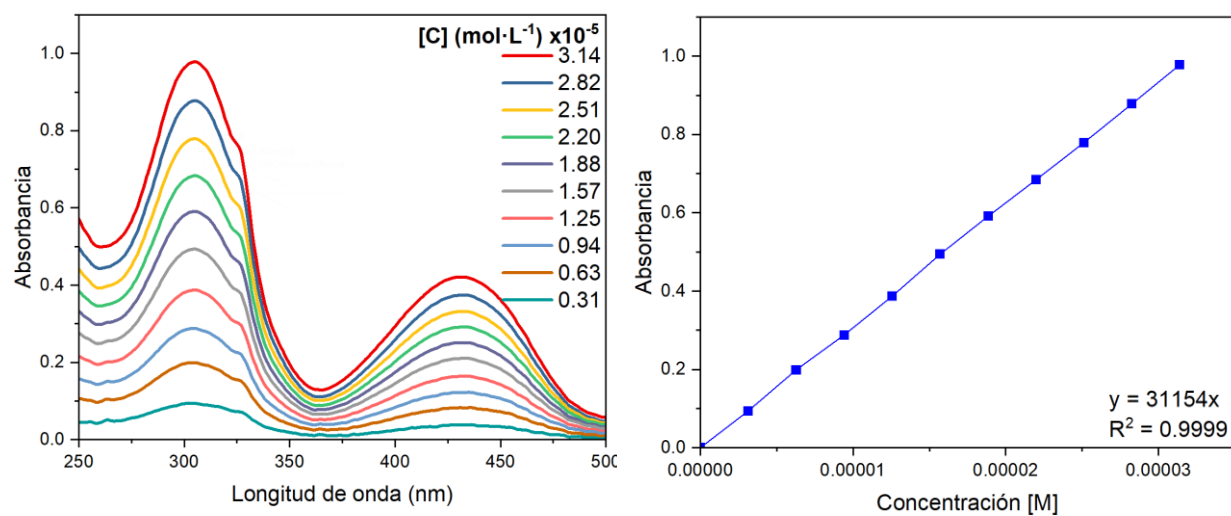


Figura 213. Espectros de absorción a diferentes concentraciones en CHCl_3 (izquierda) y ajuste lineal de los datos de absorción vs concentración (derecha) del compuesto **42**.