

Universidad de Costa Rica  
Facultad de Ciencias

Escuela de Química

## **Síntesis de Oligo (fenilén-etinilenos)**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al grado de  
Licenciatura en Química

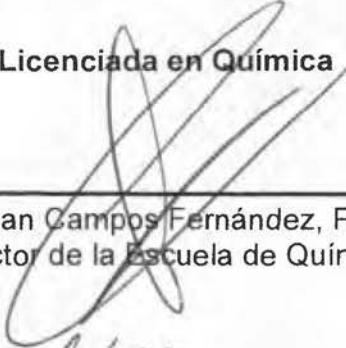
**Nicole Segura Salas**

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

**2018**

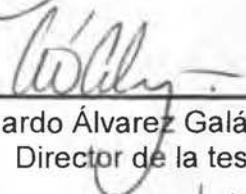
Esta tesis ha sido aceptada en su forma presente por la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado de:

**Licenciada en Química**



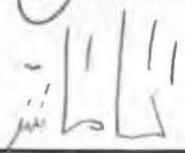
---

Cristian Campos Fernández, Ph.D  
Director de la Escuela de Química



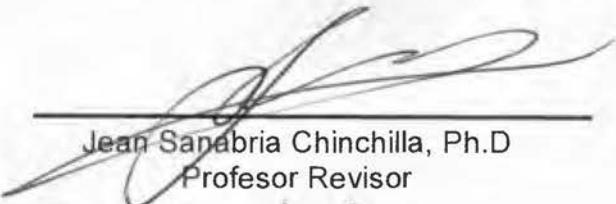
---

Leonardo Álvarez Galán, Ph.D  
Director de la tesis



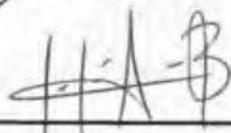
---

Cristopher Camacho Leandro, Ph.D  
Profesor Revisor



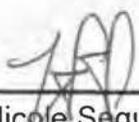
---

Jean Sanabria Chinchilla, Ph.D  
Profesor Revisor



---

Juan José Araya Barrantes, Ph.D  
Miembro del Tribunal



---

Nicole Segura Salas,  
Postulante.

Fecha de Presentación: 31 de mayo del 2018

## Dedicatoria

A todas aquellas mujeres que abrieron camino,  
A las mujeres fuertes de mi familia que me acompañaron en el mío,  
Y a los amigos que encontré en el proceso: Luis y Leonardo, gracias por ser soporte,  
maestros y compañeros.

## Agradecimientos

Agradezco con el corazón a todas y todos los que me acompañaron en este importante proceso de mi carrera profesional. Especialmente quisiera agradecer a:

- Dr. Leonardo Álvarez por compartir su conocimiento sin reparo, por acompañarme y ayudarme a crecer como química.
- Dr. Víctor Hugo Soto por abrirme las puertas de su laboratorio con tanto cariño y por sus consejos.
- Unidad de RMN de la Escuela de Química, Universidad de Costa Rica.
- Eduardo Valerio por la colaboración en el uso de los equipos de caracterización.
- Unidad de Proveeduría, Escuela de Química, Universidad de Costa Rica
- Luis Castillo G. por colaborar desde el diseño de sistemas de vidrio.

# Índice de contenidos

Agradecimientos.....	iv
Índice de contenidos.....	v
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Esquemas.....	vii
Lista de Abreviaturas.....	viii
Resumen.....	ix
1. Introducción.....	1
2. Metodología.....	13
Materiales y equipo.....	13
Detalles computacionales.....	13
Preparación de reactivos de partida y Síntesis de intermediarios.....	14
3. Discusión y resultados.....	21
Cálculo de propiedades espectroscópicas.....	21
Estudio de propiedades electrónicas de OPE A y OPE B.....	26
Síntesis de cables moleculares.....	31
4. Conclusiones y Perspectivas.....	38
5. Referencias.....	40
6. Anexos.....	45

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> Estructuras de algunos polímeros orgánicos con propiedades eléctricas. <sup>12-14</sup> .....	2
<b>Figura 1.2</b> Modelo propuesto por Aviram y Ratner como rectificador molecular <sup>19</sup> .....	5
<b>Figura 1.3</b> Modificación con unidad organometálica de OPEs estudiadas por Liu et al. <sup>27</sup> .....	6
<b>Figura 1.4.</b> Estructuras tipo OPEs propuestas para sintetizar. ....	11
<b>Figura 2.1.</b> Estructuras tipo OPEs estudiadas con cálculos basados en DFT. ¡Error! Marcador no definido.	
<b>Figura 3.1</b> Estructuras geométricas optimizadas con DFT para a) OPE A y b) OPE B en su estado basal $S_0$ . Para los cálculos se utilizó B3LYP/Def2-TZVP a nivel teórico con el programa Turbomole. ....	21
<b>Figura 3.4.</b> Espectro de UV-Vis obtenido con el cálculo de TD-DFT usando B3-LYP/def2-TZVP a nivel teórico para OPE A y OPE B a partir de las geometrías moleculares optimizadas $S_0$ .....	22
<b>Figura 3.2</b> Superposición del espectro infrarrojo de <b>2a</b> obtenido en KBr y el obtenido por el cálculo de DFT usando a nivel teórico B3LYP/def2-TZVP para las geometrías optimizadas $S_0$ . ....	24
<b>Figura 3.3</b> Superposición del espectro infrarrojo de <b>3a</b> obtenido en KBr y el calculado con DFT usando una curva gaussiana. ....	25
<b>Figura 3.5.</b> Estructura molecular de ácido 4,4'-[1,4-fenilénbis(etin-2,1-diil)]dibenzoico ( <b>1c</b> ) .....	26
<b>Figura 3.6</b> Diagrama de orbitales moleculares de frontera A) LUMO y B )HOMO de la molécula OPE A obtenidos por DFT (utilizando B3LYP/def2-TZVP a nivel teórico) a partir de las geometrías optimizadas $S_0$ .....	27
<b>Figura 3.7</b> Diagrama de orbitales moleculares de frontera A) LUMO y B )HOMO de la molécula OPE B obtenidos por DFT (utilizando B3LYP/def2-TZVP a nivel teórico) a partir de las geometrías optimizadas $S_0$ .....	27
<b>Figura 3.8.</b> Espectros RMN-1H y RMN 13-C del producto obtenido de la reacción de <b>7a</b> con KOH en tolueno. ....	31
<b>Figura 3.9.</b> Análisis 1H RMN y 13 C RMN para la fracción purificada de la reacción de acoplamiento de Sonogashira entre 1,4-dibromobenceno y <b>5a</b> . ....	36
<b>Figura 6.1</b> Superposición de espectros infrarrojos obtenidos en KBr y la curva gaussiana modelada para el espectro calculado de <b>4a</b> . ....	45
<b>Figura 6.2</b> Superposición de espectros infrarrojos obtenidos en KBr y la curva gaussiana modelada para el espectro calculado de <b>5a</b> . ....	46
<b>Figura 6.3</b> Distribución de orbitales moleculares para OPE A sc A) LUMO y B) HOMO .....	46
<b>Figura 6.4</b> Distribución de orbitales moleculares para OPE B sc A) LUMO y B) HOMO .....	46
<b>Figura 6.5</b> Distribución de LUMO para estructuras aniónicas de A) OPE A y B) OPE B .....	47

## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1.1</b> Reacción de acoplamiento de Sonogashira .....	8
<b>Esquema 1.2</b> Ruta sintética de molécula tipo OPE utilizando acoplamientos de Sonogashira. ...	8
<b>Esquema 1.3.</b> Ruta de síntesis propuesta por Tour et al. para modelo de OPE <sup>45</sup> .....	9
<b>Esquema 1.4.</b> Ruta de síntesis propuesta para diodo molecular. <sup>45</sup> .....	9
<b>Esquema 1.5.</b> Ruta de síntesis propuesta para OPE con grupo amino de anclaje. <sup>46</sup> .....	10
<b>Esquema 1.6.</b> Ruta sintética propuesta para OPE A. Condiciones: a) 2-metil-3-butin-2-ol, PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CuI, Et <sub>3</sub> N, THF b) KOH, tolueno c) N-bromosuccinimida, AgNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> Cl d) PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CuI, Et <sub>3</sub> N, THF e) KOH, tolueno. ....	11
<b>Esquema 1.7.</b> Ruta sintética propuesta para OPE B. Condiciones: a) N-bromosuccinimida, AgNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> Cl b) 2-metil-3-butin-2-ol, PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CuI, Et <sub>3</sub> N, THF c) KOH, tolueno d) PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CuI, Et <sub>3</sub> N, THF e) KOH, tolueno .....	12
<b>Esquema 3.1.</b> Ruta sintética como alternativa a la propuesta inicial.A) 2-metil-3-butin-2-ol, 2% molar PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4% molar CuI, (1:1) Et <sub>3</sub> N:THF B) 20% molar NaH, tolueno C) 4-bromo-2-metilbut-3-in-2-ol, 2% molar PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4% molar CuI, (1:1) Et <sub>3</sub> N:THF D) 20% molar NaH, tolueno E) 4% molar PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 8% molar CuI, (1:1) Et <sub>3</sub> N:THF. ....	32
<b>Esquema 3.3</b> Mecanismo propuesto por Havens et al. para la desprotección del grupo 2-hidroxipropil. <sup>54</sup> .....	34
<b>Esquema 3.4</b> Acoplamiento de Sonogashira como método de síntesis de 4a .....	35

## Lista de Abreviaturas

$\delta$	Desplazamiento químico positivo-negativo
p-n	Por sus siglas en inglés de orbital molecular ocupado de más energía
HOMO	Por sus siglas en inglés. Orbital molecular no ocupado de más baja energía
LUMO	
OPE	Oligo fenilén-etinilenos
MEBYNOL	2-metil-3-butin-2-ol
DFT	Por sus siglas en inglés, teoría de densidad funcional
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimida
RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de Hidrógeno 1
RMN- <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de Carbono 13
ppm	Partes por millón
s	Singulete
CCF	Cromatografía de capa fina
IR	Infrarrojo
mL	mililitros
THF	Tetrahidrofurano
TZVP	Triple- $\zeta$ valence polarization
$\Delta E$	Energía de banda

## Resumen

*Los sistemas  $\pi$ -conjugados del tipo Oligo-Fenilén-Etílenos (OPEs) se han propuesto para la elaboración de materiales con uso potencial en dispositivos óptico-electrónicos. Mediante un diseño molecular es posible modular las propiedades electrónicas los compuestos OPEs según los fines de esta, de aquí la importancia de desarrollar metodologías para la síntesis de estos compuestos. En este estudio se propuso una metodología de síntesis para la preparación de oligo fenilén-etílenos utilizando catálisis homogénea. Como herramienta de estudio se realizaron cálculos basados en DFT sobre las moléculas propuestas para entender el efecto de la estructura química en sus propiedades electrónicas.*

*Se logró sintetizar con éxito los intermediarios necesarios para la síntesis de moléculas tipo OPE. Además, el estudio de las propiedades electrónicas usando DFT permitió identificar ambas moléculas planteadas como posibles conductores y se postula como una técnica útil para corroborar la caracterización de los intermediarios y de las moléculas finales.*

## Abstract

*$\pi$ -conjugated system has been studied as promising materials for the construction of opto-electronic devices. With an intended molecular design, the properties of the molecules can be tuned according to its final purpose, therefore developing synthetic routes to accomplish these designs are still important. In this study a synthetic methodology is proposed for the construction of OPE-type molecules by using homogenous catalysis. As a useful tool DFT calculations were used to understand the effect of the chemical structure on its electronic properties.*

*The intermediates necessary for the OPE molecular wires construction were successfully synthesized. Besides this, the results obtained from the DFT calculations let us propose these molecules as possible conductors. This tool is also proposed as way of confirming the characterization of the final molecules as well as the intermediates.*

# 1. Introducción

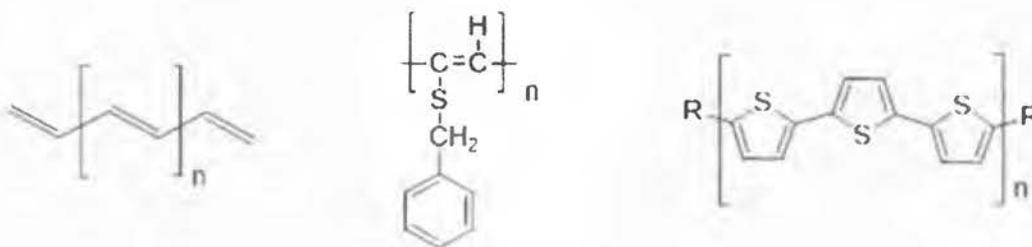
Nuestra época se ha caracterizado por la promesa de miniaturizar y optimizar los procesos electrónicos que rigen nuestra cotidianidad. Los esfuerzos por comprender la naturaleza de los fenómenos electrónicos son cada vez mayores y se impulsan por nuevas estrategias interdisciplinarias y herramientas novedosas. Éstos han sido consecuentes con la ley de Moore<sup>i</sup> hasta el momento la cual indica que el número de transistores que pueden ser fabricados en un circuito integrado de silicio se dobla cada 18 a 24 meses, y con esto también se dobla su velocidad de transmisión.<sup>1,2</sup> Con estas limitaciones físicas empiezan a intervenir en la miniaturización de un sistema electrónico que utiliza semiconductores inorgánicos. Por ejemplo fenómenos de electromigración (movimiento de átomos por las fuerzas eléctricas) o una separación energética en los orbitales a esta escala nanométrica comienzan a alterar las propiedades de conducción del material.<sup>1,3</sup> Otra de las limitantes se encuentra en el ámbito económico ya que por cada generación de microprocesadores el factor de costo aumenta el doble a medida que se disminuye su tamaño. Estas limitantes impulsaron nuevos planteamientos sobre la escogencia de los materiales conductores que se estaban utilizando y aquí surgen los primeros intentos por fundar la electrónica molecular como un área de investigación interdisciplinaria.

Paralelo a la búsqueda de nuevas escalas en la industria electrónica, el visionario planteamiento de Richard Feynman en su seminario "*There is plenty of room at the bottom*" fue uno de los tantos discursos catalizadores que invitaban a investigar más sobre los fenómenos a nivel nanométrico.<sup>4</sup> Junto con otros aportes como los de Von Hippel del MIT,<sup>5</sup> Aviram y Ratner de la compañía de IBM,<sup>6,7</sup> Forrest Carter, químico organometálico de Caltech y del Laboratorio Naval de los Estados Unidos<sup>8,9</sup> fue posible a lo largo de casi 3 décadas fundar las bases teóricas de la electrónica molecular. Ésta se consolida como un área de investigación y desarrollo la cual se define como el estudio

---

<sup>i</sup> La primera ley de Moore establece que el número de transistores en un microprocesador se doblará cada dos años (aproximadamente) y con esto el rendimiento en la transmisión.<sup>2</sup>

de procesos eléctricos y electrónicos medidos o controlados en una escala molecular,<sup>10</sup> algunos autores la definen respecto a la organización espacial de estas moléculas quienes por tanto definirán las propiedades macroscópicas del dispositivo.<sup>11</sup> Incluye desde el desarrollo de modelos teóricos hasta la síntesis de nuevas moléculas y el diseño de sus dispositivos, la primera siendo el eje de investigación del presente estudio. Los principales quehaceres en esta disciplina se derivan de la construcción del dispositivo, el control sobre el transporte electrónico a través de la molécula y la arquitectura molecular.



**Figura 1.1** Estructuras de algunos polímeros orgánicos con propiedades eléctricas.<sup>12-14</sup>

Los materiales orgánicos han sido considerados como sustituyentes de los óxidos metálicos por la versatilidad en la modificación estructural para obtener nuevas funcionalidades.<sup>15</sup> Los más populares son los polímeros conductores (**Figura 1.1**) como los poliacetilenos, y politiofenos,<sup>14</sup> y que son materiales con propiedades novedosas como fue demostrado por quienes obtuvieron del premio nobel en química del año 2000, Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger y Hideki Shirakawa.<sup>12</sup> Estos poseen muchas ventajas no solo por su bajo costo de fabricación sino también por la flexibilidad que puede aportar el material aunque son poco solubles lo cual limita la manipulación y la elaboración de los dispositivos. También han demostrado tener propiedades electroluminiscentes, efectividad en baterías y están siendo investigados por compañías como Samsung, DuPont, 3M y Philips para poder ser incorporados en dispositivos.<sup>16</sup>

Por otro lado, los conductores moleculares de bajo peso molecular son también atractivos para dispositivos electrónicos debido a que son más fáciles de manipular una vez sintetizados. Las monocapas de sales de cobalto de ácidos grasos fueron de los primeros sistemas orgánicos estudiados en términos de conductividad; Hans Kuhn y

Bernhard Mann en 1971 reportaron una disminución en la conductividad conforme el grosor de la monocapa aumentaba demostrando propiedades interesantes únicamente alcanzadas en escalas nanométricas.<sup>17</sup> A partir de este experimento se comenzó a estudiar las capacidades de varios materiales orgánicos en estructuras de capas ultradelgadas para mejorar el rendimiento de algunas superficies conductoras así como también buscar nuevos diseños de moléculas para estudiar sus propiedades conductoras.<sup>18</sup>

Como herramienta de estudio los cálculos mecano-cuánticos permiten entender las propiedades electrónicas de la molécula para entender su función en el dispositivo. La teoría del funcional de la densidad, o DFT por sus siglas en inglés *density functional theory*, es la más utilizada debido a que es capaz de brindar soluciones cuánticas exactas para una estructura electrónica, a diferencia de la teoría de onda aplicada a un sistema multielectrónico.<sup>19</sup> En electrónica molecular su ventaja se muestra mayoritariamente en la capacidad de realizar estudios sobre transferencia de carga (intramolecular o intermolecular) además de que permite obtener valores de conductancia que, a pesar de presentar desviaciones con los datos experimentales, son de gran ayuda para evaluar las propiedades de una molécula.

Generalmente el transporte electrónico (en moléculas con menos de 3 nm de longitud) se ve dictado por efectos de túnel resonante (el cual a su vez depende de la longitud de la cadena) y por las energías de sus orbitales de frontera HOMO y LUMO. Este último define la eficiencia de la conducción cuando la molécula funciona como puente entre dos electrodos metálicos la cual se describe mediante la ecuación Landauer-Büttiker (ecuación [1]).<sup>20-22</sup>

$$G = \frac{2e^2}{h} \frac{4\Gamma^2}{(E_f - E_{MO})^2 + 4\Gamma^2} \quad [1]$$

Donde  $G$  corresponde a la función de no-equilibrio de Green,  $e$  representa la carga eléctrica del electrón,  $h$  la constante de Planck y  $E_f$  es la energía del nivel de fermi del

electrodo metálico. A medida que la diferencia entre ambos factores disminuye aumenta la conductividad.

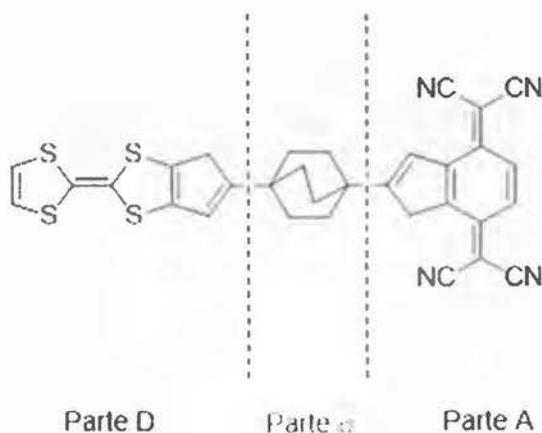
Otro acercamiento hacia el estudio de las propiedades electrónicas es mediante la determinación la polarizabilidad estática de la molécula. Este método permite mediante un cálculo sencillo permite entender mediante la inferencia de Mujica *et al* el comportamiento del cable molecular como un material dieléctrico entre un donador y un aceptor (electrodos).<sup>23</sup> Este principio conceptual se valida a partir de la ecuación de Clausius-Mossotti (ecuación [2]), la cual permite establecer una conexión entre la polarizabilidad estática y la susceptibilidad de un material molecular tridimensional.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_0 + 2\gamma\alpha}{\epsilon_0 - \gamma\alpha} \text{ donde } \gamma = \frac{N_A d}{3M} \quad [2]$$

Donde  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica de una interface electrificada,  $\alpha$  es la polarizabilidad molecular,  $N_A$  el número de Avogadro,  $M$  la masa molar y  $d$  su densidad. La premisa consiste en asumir que en un campo eléctrico uniforme cada molécula se representa como un punto dipolar polarizable que experimenta este estímulo externo como una respuesta en su polarización. Esta herramienta permite establecer mediante tendencias una manera para seleccionar el tipo de moléculas previo a su síntesis y previo a la elaboración de un dispositivo. Esta herramienta ha sido utilizada para estudiar la validez de la relación en cables moleculares los cuales han sido estructuras ampliamente estudiadas dentro de la electrónica moleuclar.<sup>24,25</sup>

La síntesis de estas moléculas requiere de un proceso de traducción entre un lenguaje físico y uno molecular, el diseño sintético sería la herramienta para construir el dispositivo que representará a algún constituyente de un circuito integrado. Los rectificadores, por ejemplo, se componen de uniones p-n y para que una molécula orgánica pueda cumplir estas funciones debe tener una estructura en concepto similar a la molécula mostrada en la **figura 1.2**. Esa molécula presenta diferentes densidades electrónicas que permiten que un extremo de la misma sea pobre en electrones (A de aceptor) y que otra sea rica en electrones (D por donador) tal y como fue descrito por Aviram y Ratner en 1971.<sup>26</sup> Cuando ambas unidades se encuentran en la misma molécula se pueden separar mediante enlaces sigma para que así las regiones estén

separadas al igual que en un rectificador y exista corriente eléctrica por una diferencia de potencial.<sup>27,28</sup>

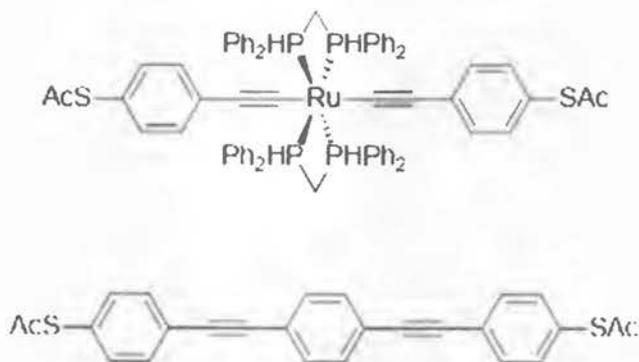


**Figura 1.2** Modelo propuesto por Aviram y Ratner como rectificador molecular<sup>26</sup>

El diseño de moléculas como por ejemplo los cables moleculares sigue siendo un tema activo para la investigación científica ya que todavía existen retos para poder entender no solo el transporte electrónico sino para definir las condiciones experimentales utilizadas en la creación y evaluación de los dispositivos. Como primer requerimiento para el diseño de estos cables moleculares están las estructuras elongadas y conjugadas en donde exista un flujo de electrones entre diferentes niveles de energía, es decir una molécula con orbitales vacíos de baja energía (orbitales  $\pi$ ) que permitan el libre movimiento de los electrones, tal como en la corriente eléctrica.<sup>29</sup> Los oligotiofenos, oligotiofén-etinilenos, oligoinos y los oligo-fenilén-etinilenos OPEs (por sus siglas en inglés oligo-phenylene-ethynylenes)<sup>14,30</sup> se han convertido en los modelos más comúnmente utilizados para realizar modificaciones estructurales y construir nuevos sistemas. Esta última familia de moléculas (OPEs) será la estudiada en este trabajo.

El transporte electrónico en estos sistemas  $\pi$ -conjugados pueden ser modulados dependiendo de los sustituyentes que se introduzcan en el sistema: anillos aromáticos, grupos de anclaje, la intercalación con otras unidades orgánicas o inorgánicas e incluso la longitud de la molécula.

Los grupos de anclaje son estratégicamente posicionados al extremo de la molécula para propiciar el contacto con un electrodo metálico. Estos pueden modular el transporte electrónico según sean donadores o extractores de carga, su tipo y número de enlace por molécula con la superficie y su geometría de enlace. El fin de los grupos de anclaje es lograr que los orbitales de frontera de la molécula (HOMO-LUMO) estén alineados con el valor de energía de Fermi del electrodo para propiciar un transporte efectivo.<sup>31</sup> Los grupos azufrados son muy utilizados para electrodos metálicos de oro como los tioles,<sup>32</sup> ditiocarboxil debido al enlace covalente que se forma entre Au-S, también algunos grupos nitrogenados como los isotiocianatos, las piridinas,<sup>33</sup> los diazonios y los ciano. Otros grupos como los carboxilos y los nitro que son bidentados pueden ser utilizados en superficies de óxidos como TiO<sub>2</sub> o SiO<sub>2</sub>. Estos grupos también pueden influenciar el acomodo espacial de estas moléculas cuando se forman monocapas a la hora de construir dispositivos electrónicos.



**Figura 1.3** Modificación con unidad organometálica de OPEs estudiadas por Liu et al.<sup>34</sup>

Entre algunos de los OPEs que se han estudiado están los modelos sencillos de Liu et al.<sup>34</sup> (figura 1.3) y Marqués-González et al.<sup>35</sup> donde se han introducido otras variantes no solo en las unidades inorgánicas sino también en los grupos de anclaje. Grupos de anclaje como el (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si- permiten mayor versatilidad en la geometría de enlace una vez que la molécula ha sido anclada al electrodo metálico. Este grupo demostró propiedades electrónicas similares a los grupos amino sin embargo por ser un

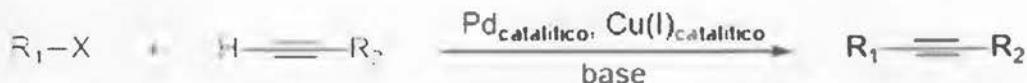
grupo voluminoso bloquea algunos sitios activos en la superficie y permite una mejor reproducibilidad en las mediciones de conductancia.<sup>35</sup>

La eficiencia del transporte electrónico puede ser también dependiente de la longitud de la molécula, se ha reportado que a medida que aumenta el número de unidades insaturadas el transporte electrónico es menos eficiente.<sup>36,37</sup> La longitud de un cable molecular no solo interviene en la conductividad sino también en la estabilidad de la molécula. Por ejemplo, para prevenir fenómenos de polimerización o descomposición en cadenas de más de ocho carbonos acetilénicos se han desarrollado estrategias como la inclusión de sustituyentes voluminosos en las terminales de la molécula, complejos organometálicos o el uso de grupos protectores en la cadena poliacetilénica.<sup>38</sup>

El efecto de los heteroátomos es otro de los factores que definen la eficiencia de las moléculas conductoras en la transferencia de carga.<sup>39,40</sup> Similar a la situación de dopaje de un semiconductor la introducción de heteroátomos, dependiendo de su densidad electrónica puede variar la energía de banda (*bandgap*) de los orbitales moleculares y por lo tanto afectar la conducción en la molécula. En esto se busca que la modificación logre energías altas para el HOMO y bajas para el LUMO para que estas puedan coincidir con las energías de Fermi de los electrodos. Zhang *et al*<sup>41</sup> por ejemplo estudiaron el efecto del heteroátomo en oligotiofenos cambiando el átomo de S por Se y B. Sus resultados, respaldados por cálculos computacionales, demostraron que la barrera de inyección disminuía, así como la movilidad de cargas aumentaba cuando era sustituido por un átomo de B.

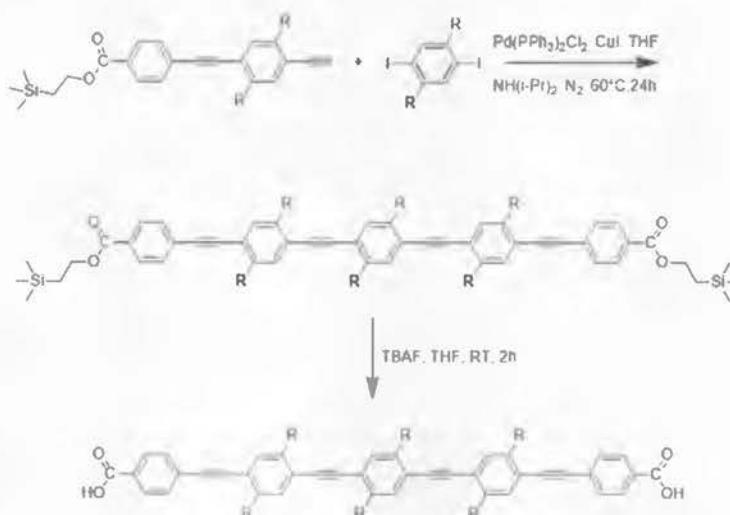
Existen múltiples metodologías que se han desarrollado para la construcción de OPEs sin embargo la más tradicional es el acoplamiento C-C catalizado por metales de transición.<sup>42</sup> De los métodos más comunes para la síntesis de OPEs mediante acoplamiento de alquinos terminales se encuentra la reacción de Glaser-Hay catalizada por Cu,<sup>43,44</sup> el acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz<sup>45</sup> y la variante de esta última reacción agregando el uso de catalizadores de paladio que se conoce como el acoplamiento de Sonogashira (**Esquema 1.1**).<sup>46</sup> Estos permiten la creación de enlaces entre carbonos sp-sp o sp-sp<sup>2</sup> con altos rendimientos y bajo condiciones amigables con

el medio ambiente y dependiendo de la estrategia que se desee alquinos simétricos o asimétricos.<sup>47</sup>



**Esquema 1.1** Reacción de acoplamiento de Sonogashira.

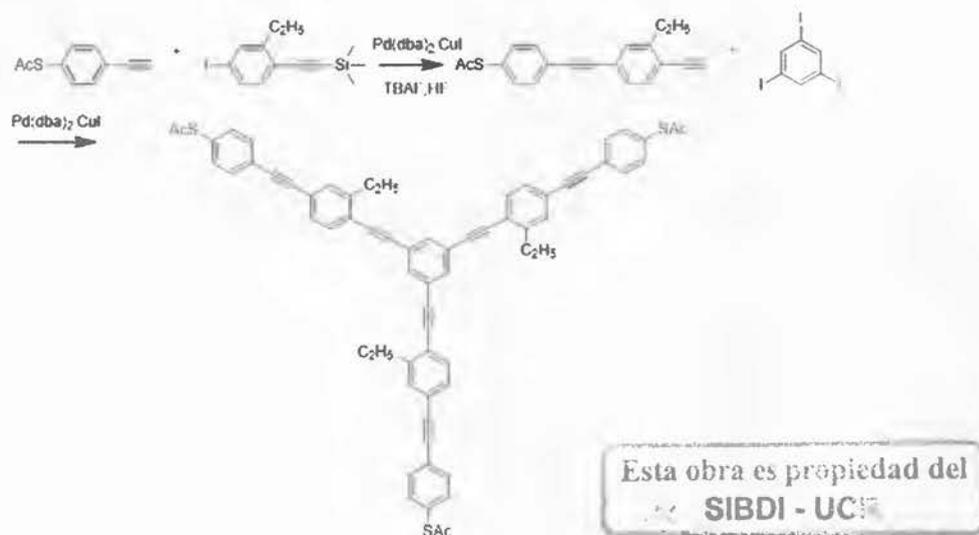
El acoplamiento de Sonogashira ha sido el método más común para moléculas poliacetilénicas por las condiciones de reacción nobles, así como tratamientos posteriores sencillos. Por ejemplo, algunos OPEs modificados con grupos -COOH fueron sintetizados por Mu *et al.*<sup>48</sup> las cuales fueron adsorbidas sobre soportes de grafito y estudiadas por medio de la técnica de STM (microscopia de efecto túnel quienes permiten estudiar la conducción unimolecular) (**Esquema 1.2**).



**Esquema 1.2** Ruta sintética de molécula tipo OPE utilizando acoplamientos de Sonogashira.

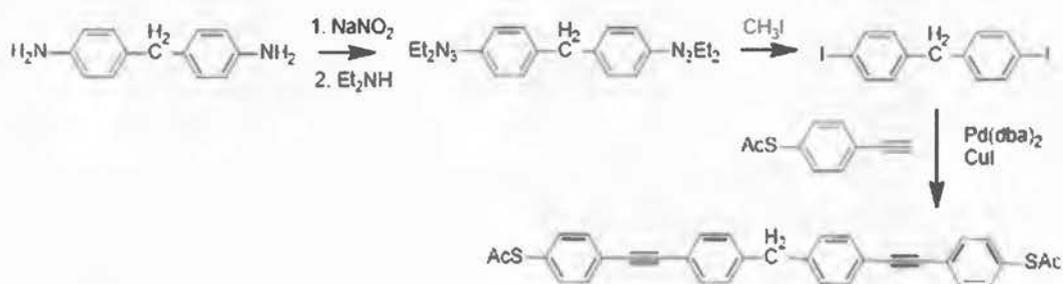
James Tour, uno de los mayores contribuyentes en la síntesis de OPEs para fines electrónicos, utilizó este método para crear una molécula con tres terminales para evitar

el uso de múltiples transistores en un solo dispositivo,<sup>49</sup> su síntesis se muestra en el **Esquema 1.3**



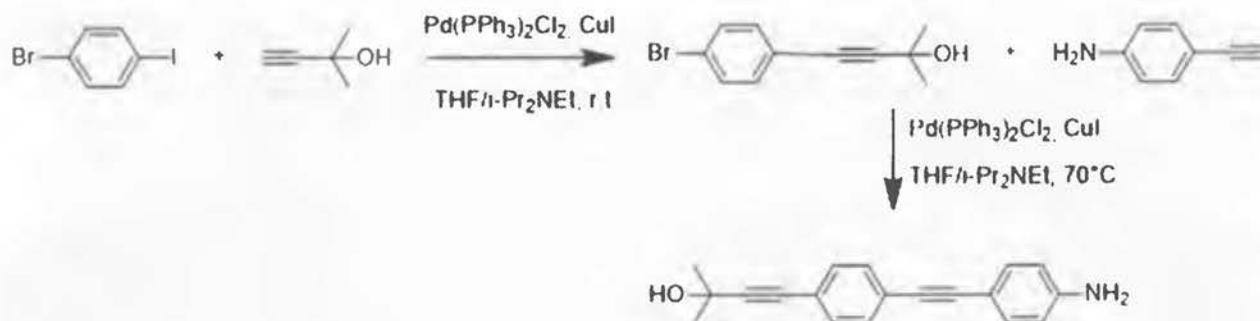
**Esquema 1.3.** Ruta de síntesis propuesta por Tour et al. para modelo de OPE<sup>49</sup>.

En este mismo estudio reporta también una molécula que utiliza unidades OPEs y un puente de metileno para crear una barrera conductora por la resistencia a la corriente (**Esquema 1.4**). Estas moléculas son denominadas como diodos de efecto túnel resonante.<sup>49</sup>



**Esquema 1.4.** Ruta de síntesis propuesta para diodo molécula reportada por Tour et al.<sup>49</sup>

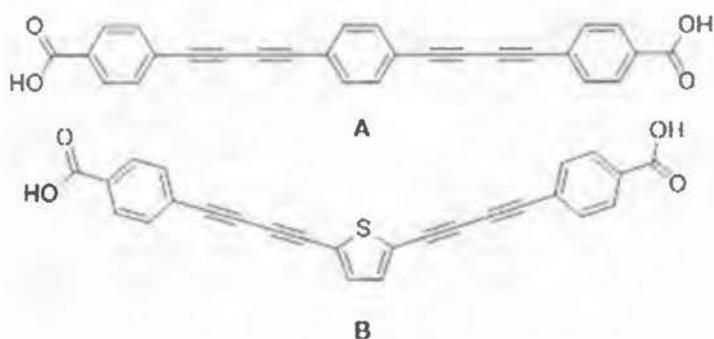
Lu et al. reportaron la síntesis de OPEs utilizando acoplamiento Castro-Stephens-Sonogashira las cuales tienen grupos amino como grupos de anclaje (**Esquema 1.5**).<sup>50</sup>



**Esquema 1.5.** Ruta de síntesis propuesta para OPE con grupo amino de anclaje.<sup>50</sup>

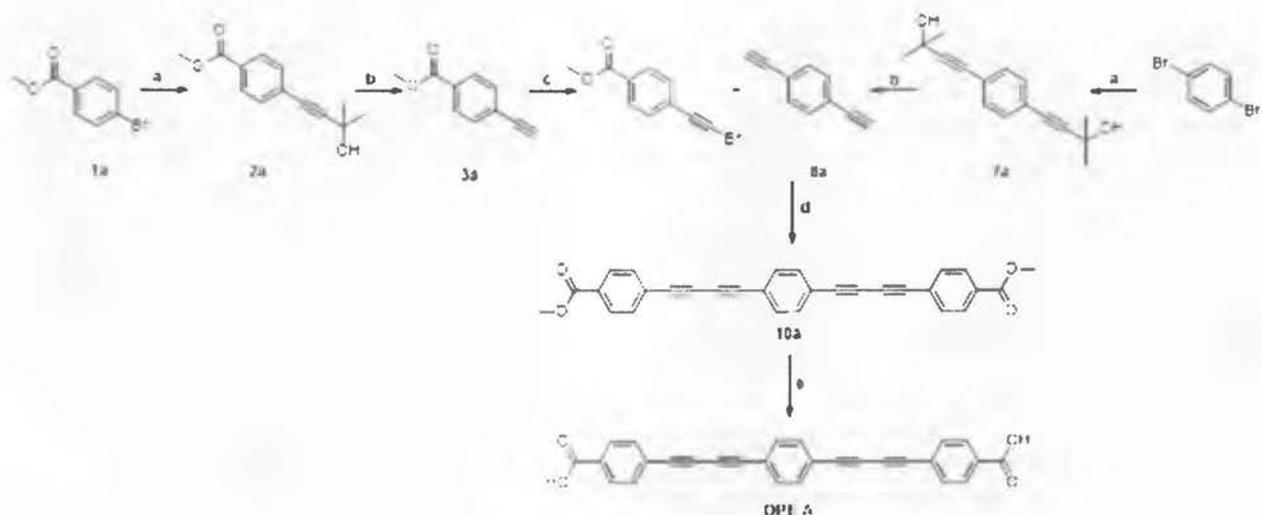
Utilizando experimentos de corriente vs voltaje, estos autores lograron observar la dependencia de la longitud de la molécula en la resistencia en donde a partir de 3 unidades aromáticas es posible que, gracias al *bandgap* de energía entre HOMO y LUMO se dé la transferencia electrónica.<sup>50</sup> Algo importante a recalcar es el uso de grupos protectores como en este caso el 2-metil-3-butin-2-ol el cuál es ampliamente utilizado por su bajo costo, fácil separación de los reactivos de partida por la diferencia en polaridad con los haluros de arilo y por sus resultados cuantitativos.<sup>51</sup> Similarmente, los grupos  $\text{R}_3\text{Si-}$  también son muy utilizados como protectores de alquinos terminales sin embargo su alto costo los hace menos accesibles para algunas rutas sintéticas.<sup>52,53</sup>

Tomando en cuenta la amplitud del campo investigativo de la electrónica molecular, en este trabajo nos daremos a la tarea de sintetizar dos cables moleculares que presenten un sistema de electrones  $\pi$  conjugados y un grupo funcional en los extremos de la molécula que permita hacer un posible anclaje a un electrodo como los ya mencionados. Las estructuras propuestas se muestran en la figura 1.4 y la preparación de las mismas se realizará utilizando MEBYNOL como equivalente sintético de las unidades acetilénicas y la modificación de Álvarez *et al.*<sup>54</sup> sobre el acoplamiento de Sonogashira (Esquema 1.6).

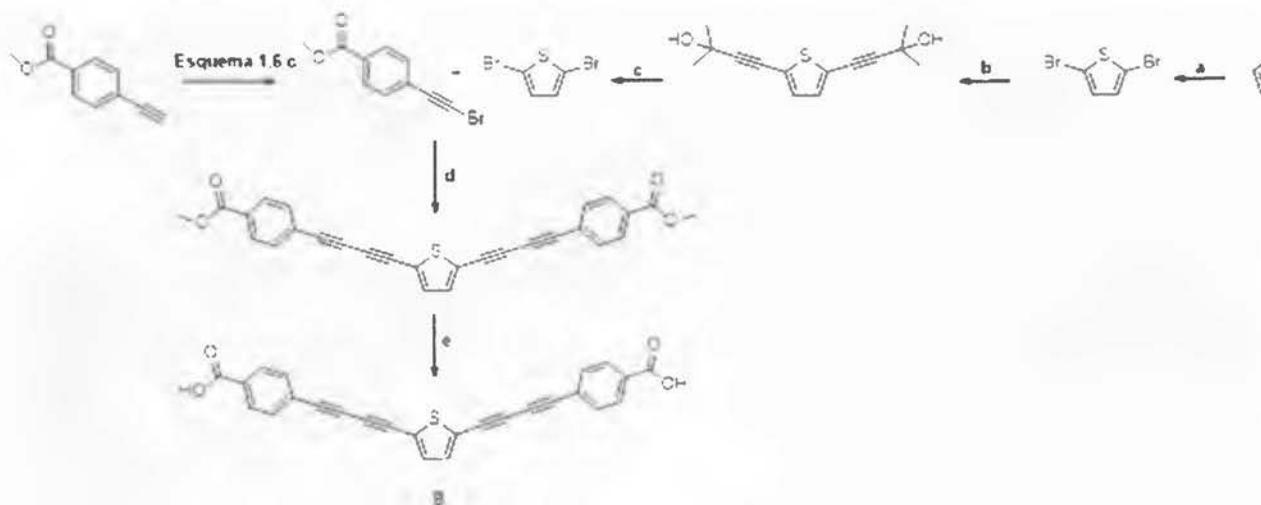


**Figura 1.4.** Estructuras tipo OPEs propuestas para sintetizar.

Paralelo al proceso de síntesis de las moléculas A y B (**Esquema 1.6** y **Esquema 1.7**) se realizarán modelizaciones moleculares para estimar la factibilidad de dicha síntesis además de que se estudiará el efecto de la presencia de un heteroátomo mediante el uso de DFT. Estos cálculos también nos permitirán confirmar la estructura de los compuestos preparados ya que se realizará una comparación de las propiedades espectroscópicas teóricas con las experimentales. Finalmente, una vez sintetizadas las moléculas se realizará una caracterización electroquímica con el fin de determinar el rendimiento electrónico de las mismas.



**Esquema 1.6.** Ruta sintética propuesta para OPE A. Condiciones: a) 2-metil-3-butin-2-ol,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ , THF b)  $\text{KOH}$ , tolueno c) *N*-bromosuccinimida,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  d)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ , THF e)  $\text{KOH}$ , tolueno.



**Esquema 1.7.** Ruta sintética propuesta para OPE B. Condiciones: a) N-bromosuccinimida,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$   
 b) 2-metil-3-butin-2-ol,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ , THF c)  $\text{KOH}$ , tolueno d)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ , THF e)  $\text{KOH}$ , tolueno

## 2. Metodología

### Materiales y equipo

Los espectros infrarrojos fueron tomados en un espectrómetro Perkin Elmer modelo FT-IR Spectrum 1000 usando KBr para preparar las muestras. Los espectros  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  RMN se obtuvieron en un espectrómetro Bruker AMX-400 a 400.13 y 100.0 MHz respectivamente. Los puntos de fusión se tomaron en con un equipo Melt-Temp y se reportan sin corregir. El 2-metilbut-3-in-2-ol (MEBYNOL) se obtuvo de Sigma Aldrich y se utilizó sin ninguna purificación previa. El ácido 4-bromobenzoico, el *p*-dibromobenceno y el tiofeno fueron obtenidos de la proveeduría de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica y en los casos en los que fue necesario, fueron purificados utilizando los métodos reportados en la literatura.<sup>55</sup> El  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  fue preparado según el método reportado por Oskooie *et al*<sup>56</sup> los otros reactivos fueron purificados tal y como se describe a continuación:

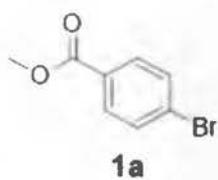
- **THF:** Se mantuvo 24 h sobre KOH y se destiló a presión atmosférica utilizando una columna de fraccionamiento. Después se reflujo sobre sodio metálico bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$  utilizando como indicador la formación del ión cetilo de la benzofenona para determinar el grado de sequedad del disolvente.<sup>57</sup>
- **Trietilamina:** se destiló en un sistema simple bajo  $\text{N}_2$  y se almacenó bajo  $\text{N}_2$ .
- **Tiofeno:** Se destiló sobre KOH y se almacenó protegido de la luz y a baja temperatura bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$ .
- **Fosfato de potasio:** se secó al vacío utilizando  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- **N-bromosuccinimida:** Se sigue el procedimiento propuesto por Armarego *et al*.<sup>55</sup>
- **Nitrógeno:** Se pasó a través de una columna para gases con drierita.

### Detalles computacionales.

La optimización geométrica por DFT y los cálculos por TD-DFT se realizaron con el programa Turbomole (V7.0.1)<sup>58</sup>, utilizando B3-LYP<sup>59-61</sup>/def2-TZVP como funcional y set de bases a nivel teórico. El análisis de las frecuencias armónicas vibracionales para el

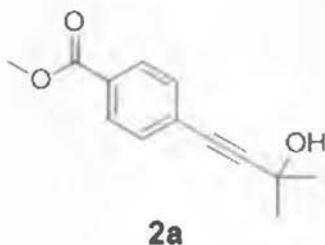
estado basal de la geometría de ambas moléculas y de los intermediarios de síntesis 2a, 3a, 4a, y 5a en el mínimo global  $S_0$  se llevó a cabo usando la segunda derivada de la energía implementada por Turbomole, con B3LYP/def2-TZVP después de la reoptimización.

## Preparación de reactivos de partida y Síntesis de intermediarios



CAS 619 42 1

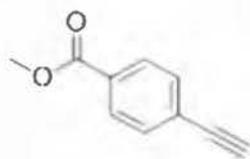
**4-bromobenzoato de metilo:** En un balón de 250 mL, se adicionaron 100 mL de metanol destilado, 10 mmoles de ácido *p*-bromobenzoico y 10 mmoles de  $H_2SO_4$  concentrado. La mezcla se refluxó por 4 horas y se eliminó el disolvente utilizando un rotavapor. El sólido resultante se lavó 3x25 mL de disolución saturada de  $Na_2CO_3$  y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó con  $Na_2SO_4$  anhidro y se eliminó el disolvente en rotavapor. Al final de la reacción se obtuvo un sólido blanco en un rendimiento del 93%. IR (KBr): 2951, 1707, 1396, 1269, 1104, 757  $cm^{-1}$ .



CAS 33577-98-9

**4-(3-hidroxi-3-metil-1-butilil)benzoato de metilo** Se utilizó una modificación del método propuesto por Álvarez *et al.*<sup>54</sup> : En un sistema constituido por un balón de 100 mL y un condensador de Liebig presecado bajo  $N_2$  se agregaron 5 mmoles de

4-bromobenzoato de metilo, 2% molar de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4% molar de CuI y 30 mL de mezcla (1:1) de THF:Et<sub>3</sub>N. La disolución formada se agitó por 20 min a temperatura ambiente y después se agregó gota a gota una disolución de 5,5 mmoles de MEBYNOL en 30 mL de la misma mezcla de disolventes. Una vez terminada la adición, la mezcla se dejó reflujar por 24 h. Posteriormente, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente, filtrada y tratada con una disolución 0,1 N de HCl hasta alcanzar un pH ácido. La mezcla acidificada se extrajo con éter etílico y la fase orgánica fue secada con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Luego de la filtración el disolvente fue eliminado utilizando un rotavapor. El producto fue purificado mediante una columna de silica utilizando una mezcla (7:3) de hexano: acetato de etilo como eluyente. El producto se recrystalizó en hexano y se obtuvo un sólido de color blanco con un rendimiento del 73%. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,98 (d, J= 8,5 MHz, 2H, Ar-H), 7,47 (d, J= 8,5 MHz, 2H, Ar-H), 3,93 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 2,39 (s, 1H, OH), 1,64 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-) ppm. **RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 166,5; 131,5; 129,5; 129,4; 127,5; 81,3; 96,8; 67,8; 52,2; 31,4 ppm. **IR** (KBr): 3455, 2993, 2952, 1715, 1601, 1278, 1165, 1109 cm<sup>-1</sup>. **Punto de Fusión** (°C): 84-88.



**3a**

CAS 3034-86-4

**4-etinilbenzoato de metilo** Se utilizó una modificación al método reportado por Havens *et al.*<sup>62</sup>: A una disolución de **2a** en tolueno se agregó un 20% molar de NaH. La reacción se monitoreó por CCF hasta la desaparición de todo el reactivo de partida (aprox. 40 min). Una vez finalizada la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró el crudo de reacción. Se eliminó el disolvente en un rotavapor y se redisolvió en diclorometano. Posteriormente se trató con una disolución 5% en masa de NaHCO<sub>3</sub>, se extrajo y se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. El producto se purificó mediante sublimación para obtener un sólido blanco en un rendimiento del 69%. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,01

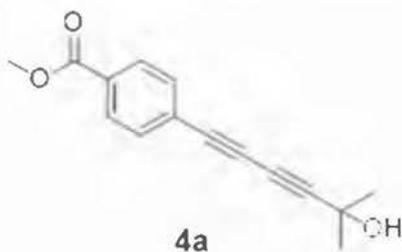
(d,  $J = 8,6$  MHz, 2H, Ar-H), 7,57 (d,  $J = 8,6$  MHz, 2H, Ar-H), 3,94 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 3,25 (s, 1H, C≡C-H) ppm. **RMN** <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 132,2; 129,6; 80,2; 82,9; 166,6; 52,4$  ppm. **IR** (KBr): 3239, 2954, 2103, 1712, 1610, 1282, cm<sup>-1</sup>. **Punto Fusión** (°C): 91-98.

- Otros métodos utilizados en la desprotección:

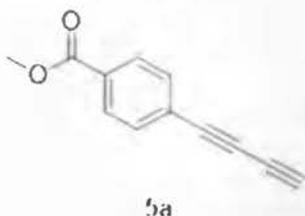
**Base KOH/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**<sup>63</sup>: En un sistema constituido por un balón de 50 mL y un condensador de Liebig presecado bajo N<sub>2</sub> se colocaron 1 mmol de **2a**, 1 mmol de KOH y 1 mmol de K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en 20 mL de tolueno. La mezcla se llevó a reflujo y la reacción se monitoreó por CCF. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró y se eliminó el disolvente en un rotavapor. El producto fue purificado mediante una columna de silica utilizando una mezcla (6:4) de hexano: éter etílico como eluyente. El producto fue aislado en un rendimiento del 26%.

**Base TBAH**<sup>51</sup>: En un sistema constituido por un balón de 50 mL y un condensador de Liebig presecado bajo N<sub>2</sub> se disolvieron 250 mg de **2a** (1,1 mmol) en 20 mL de tolueno y se llevó a 75 °C. Posteriormente se agregaron 150  $\mu$ L de una disolución de 30% en masa de (Bu<sub>4</sub>N)OH en metanol. La reacción se mantuvo 15 min a 75 °C y después se llevó 15 min a 95 °C. Luego de esto la reacción se dejó enfriar y se lavó con 3x25 mL de 0,1 N de HCl y 3x10 mL de salmuera. Se extrajo la fase orgánica, se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se eliminó el disolvente en un rotavapor. No se aisló producto final.

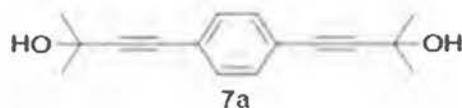
**Base Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**: A una disolución de 100 mg de **2a** (0,5 mmol) en 10 mL de tolueno se agregó 1 equivalente molar de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se dejó en reflujo por 24 h. al enfriarse la mezcla de reacción se filtró y se eliminó el disolvente en un rotavapor. El producto fue purificado mediante una columna de silica utilizando una mezcla (6:4) de hexano: éter etílico como eluyente y fue aislado en rendimiento de 35%.



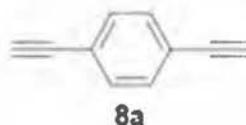
**4-(5-hidroxi-5-metil-1,3-hexadiinil)benzoato de metilo:** El procedimiento para el acoplamiento de Sonogashira es el mismo que el utilizado en la síntesis de **2a**.<sup>54</sup> El producto fue purificado mediante una columna de silica utilizando una mezcla (8:2) de hexano:acetato de etilo como eluyente. El producto se recristalizó de hexano y se obtuvo un sólido blanco en un rendimiento del 53%. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,00 (d, *J*= 8,7 MHz, 2H, Ar-H), 7,55 (d, *J*= 8,7 MHz, 2H, Ar-H), 3,94 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 1,61 (s, 6H, C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. **RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 166,3; 132,4; 130,3; 129,5; 126,2; 88,2; 81,8; 76,2; 65,7; 66,7; 52,3; 31,0 ppm. **IR** (KBr): 3500, 2983, 2937, 1700, 1602, 1292 cm<sup>-1</sup>. **Punto de Fusión** (° C): 97-100.



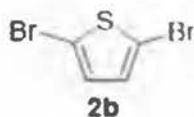
**4-(1,3-butadiinil) benzoato de metilo:** Se utilizó el mismo método empleado en la síntesis de **3a**. La reacción fue monitoreada por TLC (aprox. 3 horas). La mezcla se trató según lo propuesto por Havens *et al.*<sup>62</sup> y se purificó mediante cromatografía de columna (SiO<sub>2</sub>) utilizando una mezcla (9:1) de hexano:EtOAc como eluyente. El producto fue obtenido con un rendimiento del 25%. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,02 (d, *J*= 8,7 MHz, 2H), 7,6 (d, *J*= 8,7 MHz, 2H), 3,95 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 2,58 (s, 1H, C≡C-H) ppm. **RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 166,2; 132,7; 130,7; 129,5; 125,6; 77,2; 76,1; 74,2; 72,7; 67,7; 52,3 ppm. **IR** (KBr): 3222, 2960, 2057, 1718, 1282, cm<sup>-1</sup>. **Punto de Fusión** (° C): 92-94.



**4-4'-(1,4-fenilen)bis(2-metilbut-3-in-2-ol):** Se adaptó el método de Álvarez *et al.*<sup>54</sup> Bajo una atmósfera de nitrógeno se disolvieron 5 mmoles de 1,4-dibromobenceno, 2% molar de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y 4% molar de CuI en 30 mL de una mezcla (1:1) de THF:Et<sub>3</sub>N. Posteriormente, se agregó poco a poco una disolución de 11 mmoles de MEBYNOL en 30 mL de la misma mezcla. Una vez terminada la adición, la reacción se mantuvo 24 h en reflujo. Pasado este tiempo la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente, filtrada y tratada con una disolución 0,1 N de HCl hasta alcanzar un pH ácido. la mezcla se extrajo con éter etílico y se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. El producto fue purificado mediante una columna de silica utilizando una mezcla (3:1) de diclorometano: acetato de etilo como eluyente. El producto se obtuvo con un rendimiento del 27%. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,35 (s, 4H), 2,21 (s, 2H) 1,65 (s, 12H) ppm. **RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 131,5; 122,6; 95,4; 81,7; 66,3; 31,5 ppm. **IR (KBr):** 3340, 2980, 2927, 2232, 1359, 1273, 1144, 961 cm<sup>-1</sup>.

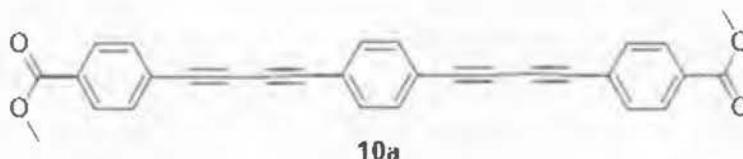


**1,4-dietinilbenceno:** En un sistema de balón y condensador de Liebig presecados bajo N<sub>2</sub> se colocaron 2,5 mmoles de KOH y 2,5 mL de tolueno bajo una atmósfera de nitrógeno. Se calentó suavemente la reacción y poco a poco se agregaron 1,25 mmoles de **7a**. Luego de la adición, la mezcla se reflujo por una hora. El crudo de reacción se trató con una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl y se extrajo con hexano. Se obtuvo un líquido amarillo, sin embargo, el análisis de RMN no fue concluyente.



CAS 3141-27-3

**2,5-dibromotiofeno:** Se modificó el método de Fan *et al.* <sup>66</sup>: En un balón de con 100 mL de cloroformo se agregó 4,3 mL de tiofeno y 20 mL de ácido acético y se introdujo en un baño a 0 ° C. A esta mezcla se le agregó gota a gota 20 mL de una suspensión de *N*-bromosuccinimida en cloroformo. La mezcla se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. El crudo de reacción se lavó 5x25 mL con una disolución saturada de bisulfito de sodio y se extrajo con 3x25 mL de cloroformo. La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evaporó el disolvente. El crudo se purificó mediante una cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>) usando hexano como eluente. El producto fue obtenido en forma líquida en un rendimiento del 21%. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 6,86 (2H, s) ppm. **RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 111,5; 130,4 ppm.



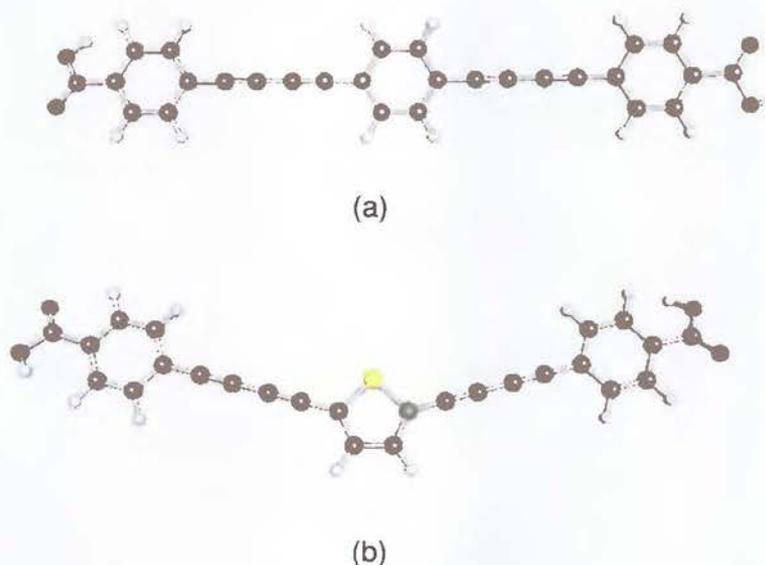
**4,4'-(1,4-fenilénbis(buta-1,3-diino-4,1-dinil))dibenzoato de dimetilo:** Se utilizó la modificación del método propuesto por Álvarez *et al.* <sup>54</sup> : En un sistema constituido por un balón de 100 mL y un condensador de Liebig presecado y bajo N<sub>2</sub> se agregaron 0,32 mmoles de 1,4-dibromobenceno, 4% molar de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y 8% molar de CuI en 30 mL de una mezcla (1:1) de THF:Et<sub>3</sub>N. La mezcla se agitó por 30 min a temperatura ambiente y después se agregó gota a gota una disolución de 0,76 mmoles (2,3 eq) de **5a** en 30 mL de la misma mezcla de disolventes por un periodo de 1 hora. Una vez finalizada la adición la mezcla se reflujo por 48 h. Posteriormente, una vez a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue filtrada y tratada con una disolución 0,1 N de HCl hasta un pH ácido. Se extrajo la reacción con éter etílico y la fase orgánica fue secada con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y finalmente el disolvente fue eliminado utilizando un rotavapor. El crudo se purificó mediante una cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>) usando una mezcla (8:2) de hexano: acetato de etilo.

### 3. Discusión y resultados

#### Cálculo de propiedades espectroscópicas

Los resultados de estas modelizaciones indicaron que el mínimo de energía libre de Gibbs para cada uno de los cables se encuentra a  $\Delta G^{\circ} = 941.2$  kJ/mol y  $\Delta G^{\circ} = 851.9$  kJ/mol para el cable A y B respectivamente; datos que indican la estabilidad de ambas en condiciones ambientales (STP).

La geometría molecular optimizada obtenida para OPE A muestra una molécula lineal con dos ángulos de torsión distintos para cada anillo respecto a la unidad central que son  $3,6^{\circ}$  y  $0,9^{\circ}$ . La inclusión del anillo de tiofeno provoca en la molécula OPE B un ángulo de  $154^{\circ}$  entre ambas cadenas aromáticas (**Figura 3.1**) y los ángulos de torsión respecto a la unidad aromática central son de  $0,78^{\circ}$  y  $0,30^{\circ}$ .



**Figura 3.1** Estructuras geométricas optimizadas con DFT para a) OPE A y b) OPE B en su estado basal  $S_0$ . Para los cálculos se utilizó B3LYP/Def2-TZVP a nivel teórico con el programa Turbomole.

Para comprobar que la optimización fue correcta se calculó el espectro infrarrojo y el UV-Vis para ambas moléculas, se analizó la veracidad de los cálculos al corroborar que todas las frecuencias y longitudes de onda eran positivas. En la Tabla 3-I se muestran las frecuencias vibracionales fundamentales obtenidas para la molécula OPE A y OPE B las cuales concuerdan con lo reportado para los grupos funcionales en las moléculas.

Tabla 3-I. Asignación de frecuencias vibracionales fundamentales calculadas para las moléculas OPE A y OPE B.

OPE A		OPE B	
Asignación	Frecuencia calculada (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Frecuencia calculada (cm <sup>-1</sup> )
-OH	3735	-OH	3781
-C≡C-	2298	-C≡C-	2283
-C=O	1813 y 1781	-C=O	1813
-C=C-	1641	-C=C-	1640
-C-O	1306	-C-O	1314 y 1305
		Tiofeno	823 y 736

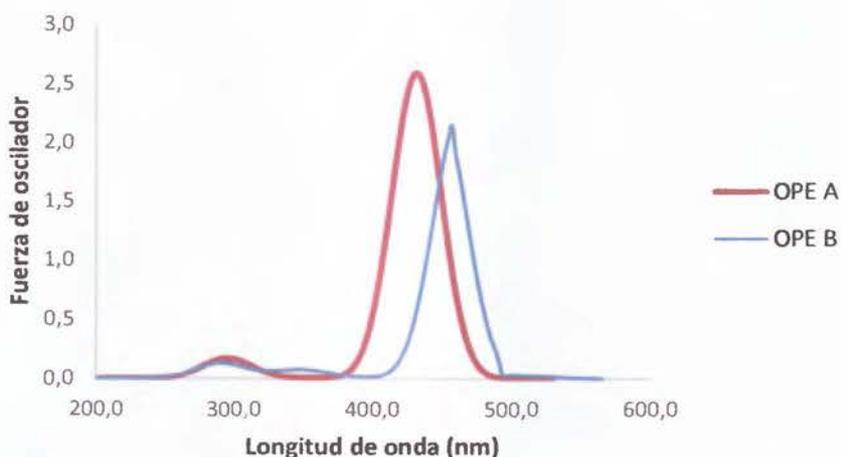


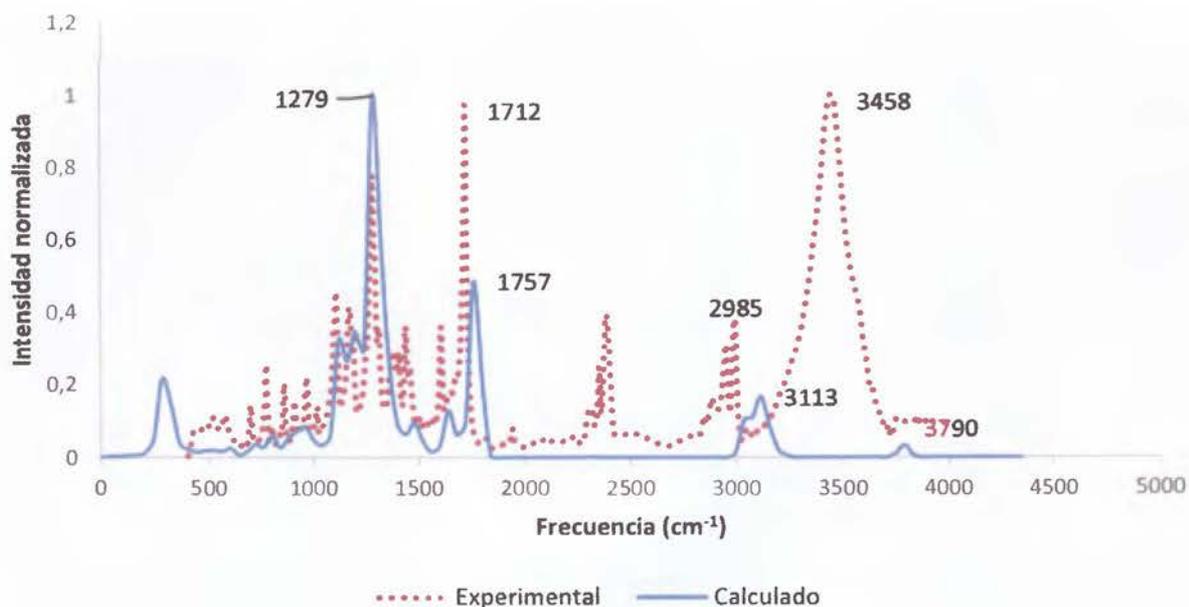
Figura 3.2. Espectro de UV-Vis obtenido con el cálculo de TD-DFT usando B3-LYP/def2-TZVP a nivel teórico para OPE A y OPE B a partir de las geometrías moleculares optimizadas S<sub>0</sub>.

También se obtuvo el espectro ultravioleta de ambas moléculas mediante el cálculo de sus estados excitados por TD-DFT, únicamente aquellas transiciones permitidas (singuletes  $S_0 \rightarrow S_1$ ) (**Figura 3.2**). Para la molécula OPE A se observan las dos transiciones más probables  $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi_{LUMO+2}^*$  en 298 nm y la transición prohibida  $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi_{LUMO}^*$  en 431 nm. Para la molécula OPE B la transición  $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi_{LUMO+2}^*$  se encuentra en 291 nm y la transición  $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi_{LUMO}^*$  en 456 nm. Aparece una segunda transición que corresponde a dos transiciones que se originan en el anillo heteroaromático la primera en 349 nm por  $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi_{LUMO+3}^*$  y la segunda en 373 nm por  $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi_{LUMO+1}^*$ .

Las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  debido a que son prohibidas por reglas de selección su fuerza de oscilación es baja y por tanto no se observan en el espectro calculado. Para la molécula OPE A aparecerían en 359 y 353 nm cuyas transiciones corresponden a las excitaciones de  $\pi_{HOMO-2} \rightarrow \pi_{LUMO}^*$  y  $\pi_{HOMO-3} \rightarrow \pi_{LUMO}^*$  respectivamente.

La introducción de la unidad de tiofeno en la molécula produce una disminución en la energía de transición  $\pi_{HOMO} \rightarrow \pi_{LUMO}^*$ , esto se refleja en la disminución de la energía de banda en comparación con la molécula A. Para la molécula OPE A la energía de banda corresponde a 3.182 eV mientras que para OPE B es de 2.954 eV, esto puede implicar mayor reactividad por la polarizabilidad del tiofeno,<sup>67</sup> que también se observa en la disminución de la entalpía estándar ( $\Delta H_{OPEA} = 943.67$  kJ/mol,  $\Delta H_{OPEB} = 854.38$  kJ/mol).

Se aprovechó esta misma herramienta para obtener los espectros de los intermediarios de la síntesis para confirmar los espectros obtenidos experimentalmente. En la **Figura 3.3** se pueden observar los espectros IR (calculado y experimental) para el compuesto **2a** el cual fue preparado mediante un acoplamiento de Sonogashira entre el 4-bromobenzoato de metilo y el MEBYNOL (ver sección experimental) y en la Tabla 3-II la lista las frecuencias más representativas para este compuesto.



**Figura 3.3** Superposición del espectro infrarrojo de **2a** obtenido en KBr y el obtenido por el cálculo de DFT usando a nivel teórico B3LYP/def2-TZVP para las geometrías optimizadas  $S_0$ .

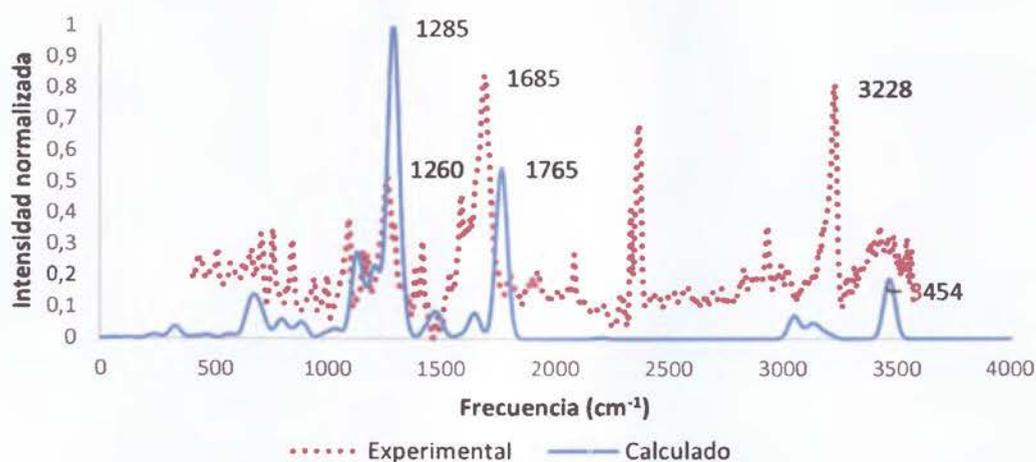
*Tabla 3-II. Frecuencias vibracionales obtenidas experimental y teóricamente para intermediario 2a.*

Asignación	Frecuencia experimental (cm <sup>-1</sup> )	Frecuencia calculada (cm <sup>-1</sup> )
O-H	3435	3785
C-H (estiramiento antisimétrico)	2983	3118
C≡C	2252	2313
C=O	1714	1763
C=C	1603	1646
C-O (éster)	1275	1287
C-O (OH)	1165	1122

Las desviaciones de las frecuencias fundamentales calculadas se encuentran entre un 10% y un 3% con respecto a las frecuencias en el infrarrojo obtenido experimentalmente. Estos porcentajes son comunes para cálculos realizados con DFT y se debe a efectos anarmónicos en los osciladores que no son contemplados en el método

de cálculo.<sup>68,69</sup> Además, el método no considera una esfera de solvatación alrededor de la molécula que afecta su potencial externo, esto provoca por ejemplo que la frecuencia de vibración del enlace O-H en el espectro experimental sea menor debido a que la constante de fuerza del oscilador varía por la interacción con otros grupos O-H cerca por puentes de hidrógeno, según Silverstein la diferencia entre un grupo hidroxilo libre y uno con estas interacciones puede ser de  $300\text{ cm}^{-1}$ .<sup>70</sup> El mismo caso se da para la molécula **4a** (ver Anexos). También la ausencia de ruido en el espectro calculado se debe a que no se consideran los sobretonos o frecuencias complementarias en el cálculo. Sin embargo, en la Figura 3.3 se observa que el espectro calculado es muy similar al obtenido en KBr especialmente en la región de  $1000$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

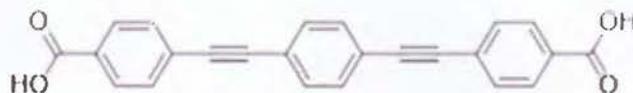
Continuando con la síntesis de OPE A, el alcohol **2a** fue transformado en el arilacetileno **3a** luego de realizar la remoción del grupo 2-hidroxipropilo. La **Figura 3.4** muestra los espectros IR (teórico y experimental) para el producto de la reacción de desprotección. El efecto de la disminución de la fuerza del oscilador por interacción también sucede para el triple enlace terminal pues se calcula una frecuencia de  $2204\text{ cm}^{-1}$  mientras que se obtiene  $2100\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 3.4**). Esta señal para la molécula 5a es de  $2059\text{ cm}^{-1}$  y se calcula de  $2157\text{ cm}^{-1}$  (Ver Anexos).



**Figura 3.4** Superposición del espectro infrarrojo de **3a** obtenido en KBr y el calculado con DFT usando una curva gaussiana.

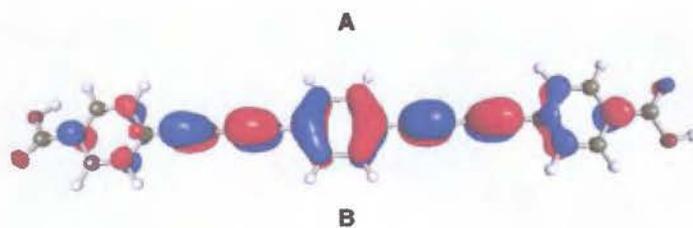
## Estudio de propiedades electrónicas de OPE A y OPE B

Los métodos experimentales para determinar la conductancia de uniones electrodo-molécula-electrodo son, además de costosas, complejos en su ejecución y en la interpretación de resultados. Por otro lado, los modelos computacionales basados en el modelo de no equilibrio de Green requieren de conocimientos avanzados para su ejecución y de una inversión de tiempo más del que se esperaría de una herramienta de decisión *a priori*.<sup>71</sup> Estas vicisitudes llevaron a buscar otras estrategias que permitan análisis similares a los obtenidos por estos métodos. Para dicho análisis en este estudio se escogieron los valores de polarizabilidad y momento dipolar como respuesta electrónica propia de las moléculas y los orbitales energéticos tanto su distribución como su energía de banda. Adicional a OPE A y OPE B se modelan las propiedades de sus formas radical aniónicas para simular el transporte electrónico entendiendo al proceso como una reducción del puente molecular y se utilizan otras estructuras como sus estructuras no conjugadas y la molécula ácido 4,4'-[1,4-fenilénbis(etin-2,1-diil)]dibenzoico (**1c**) que ya ha sido experimentalmente probada como conductor molecular como punto de referencia (**Figura 3.5**).<sup>72,73</sup>

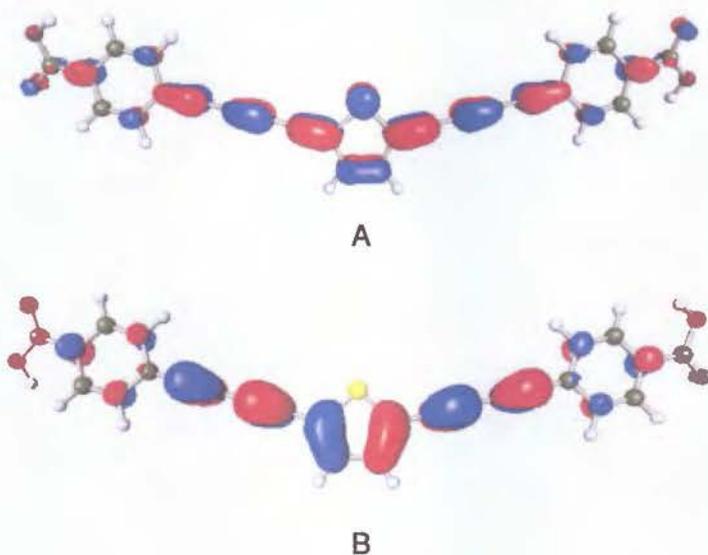


**Figura 3.5.** Estructura molecular de ácido 4,4'-[1,4-fenilénbis(etin-2,1-diil)]dibenzoico (**1c**)

Para entender el transporte de carga es necesario analizar los niveles energéticos que permiten la inyección de carga de una molécula a un electrodo mediante las energías y distribuciones espaciales del HOMO y el LUMO. Esta discusión depende del electrodo que se escoja debido a que el  $\Delta E$  de la molécula debe ser similar al nivel de Fermi del electrodo para poder garantizar un buen transporte electrónico. En la **Figura 3.6** y **Figura 3.7** se muestran los diagramas de orbitales para las moléculas OPE A y OPE B.



**Figura 3.6** Diagrama de orbitales moleculares de frontera A) LUMO y B) HOMO de la molécula OPE A obtenidos por DFT (utilizando B3LYP/def2-TZVP a nivel teórico) a partir de las geometrías optimizadas  $S_0$ .



**Figura 3.7** Diagrama de orbitales moleculares de frontera A) LUMO y B) HOMO de la molécula OPE B obtenidos por DFT (utilizando B3LYP/def2-TZVP a nivel teórico) a partir de las geometrías optimizadas  $S_0$ .

Un transporte electrónico efectivo requiere de la distribución espacial homogénea de los orbitales HOMO y LUMO, que se presenta tanto en OPE A como en OPE B. Esta distribución, por ejemplo, no se encuentra en la estructura análoga no conjugada de las moléculas anteriores (ver Anexos). Otra de las observaciones sobre estos diagramas es sobre el efecto del heteroátomo, en este es clara la centralización del LUMO en el átomo de azufre, orbital que es indicador de admitancia molecular y por tanto muestra la influencia directa del heteroátomo en la conductancia molecular. En esta molécula se

presenta una desestabilización del LUMO lo cual se puede justificar en la interacción entre los pares de electrones libres en el átomo de azufre con los orbitales  $\pi^*$  del butadieno.<sup>74</sup>

Para las moléculas análogas radicales se optimiza la geometría de la misma manera que para las moléculas neutras. La geometría muestra que los enlaces simples entre  $C_{sp}-C_{sp}$  disminuyen en longitud (cambio de 0,02 Å) y los enlaces triples aumentan (0,01 Å). Los ángulos diedros entre las unidades aromáticas de OPE A son correspondientes mientras que para OPE B disminuyen. Los ángulos diedros de OPE A pasan de ser 3,6° y 0,9° a 2,90° y 2,20°, para OPE B los cambios son de 0,68° a 0,66° y de 0,2° a 0,3°.

En ambos casos de las moléculas ionizadas OPE A y OPE B no existe cambio observable en la distribución espacial del LUMO, pero sí hay diferencia en cuanto a sus energías (ver Anexos). Los niveles energéticos de las moléculas en estudio y sus análogas no conjugadas, ionizadas y la molécula **1c** de Ballesteros *et al.* se muestran en la Tabla 3-III.

Tabla 3-III. Energías de orbitales HOMO y LUMO y energía de banda para las geometrías optimizadas  $S_0$  de las moléculas estudiadas calculadas con DFT usando a nivel teórico B3LYP/def2-TZVP

	OPE A	OPE B	OPE A <sup>-</sup>	OPE B <sup>-</sup>	OPEA sc*	OPEB sc*	1c
<b>LUMO</b>	-2,89	-3,05	-0,36	-0,047	-1,5	-1,59	-2,76
<b>HOMO</b>	-6,08	-6	-1,18	-1,32	-6,54	-6,17	-6,24
<b><math>\Delta E</math></b>	3,18	2,95	0,82	1,10	5,03	4,58	3,49

- Las siglas sc corresponden a sin conjugación, se refiere a que la molécula contiene las unidades aromáticas o heteroaromáticas mas no los triples enlaces entre ellas.

La energía de banda permite predecir la estabilidad de las moléculas de manera que entre mayor sea más estable es, sin embargo, para el análisis del transporte de cargas es difícil predecir rendimientos ya que depende del electrodo al cual se esté acoplando y de otros factores. En cuanto a la estabilidad molecular de OPE A y OPE B se reafirma los resultados de entalpías obtenidas en la sección anterior, según sus energías de banda la estabilidad de OPE B es mayor. Al comparar OPE A con 1c, debido a su mayor efecto de conjugación, tiene un menor  $\Delta E$  que la molécula 1c, lo cual puede ser un indicador de un mejor rendimiento electrónico en una transferencia vertical.

Respecto al transporte electrónico de dichas moléculas cabe resaltar que los  $\Delta E$  obtenidos para los aniones de las moléculas respectivas son mucho menores a los de sus análogas neutras. Se puede decir también que el efecto de la estabilización energética de la conjugación es evidente al comparar los  $\Delta E$  de OPE A y OPE A sc y OPE B con su análogo.

Los OPEs, por comportarse como materiales dieléctricos, muestran la tendencia de que la conductancia sea mayor en sistemas con bajas polarizabilidades, de manera que el electrón no se ve parcialmente apantallado por la molécula.<sup>75,23</sup> Esta tendencia fue comprobada por Shobeir *et al.* quienes lograron establecer la relación entre ambas propiedades mediante dos modelos matemáticos: el modelo de Simmons y el de Claussius-Mossotti.<sup>24,76</sup> Aunque el modelo sea confiable se debe tener en cuenta que la conducción depende de muchos otros factores como la eficiencia del contacto del OPE con el electrodo y de efectos no lineares que no se pueden predecir las polarizabilidades y momentos dipolares, sin embargo se aplicó la relación para entender el comportamiento de las moléculas OPE A y OPE B respecto a 1c.<sup>75</sup> Los resultados se muestran en la Tabla 3-IV.

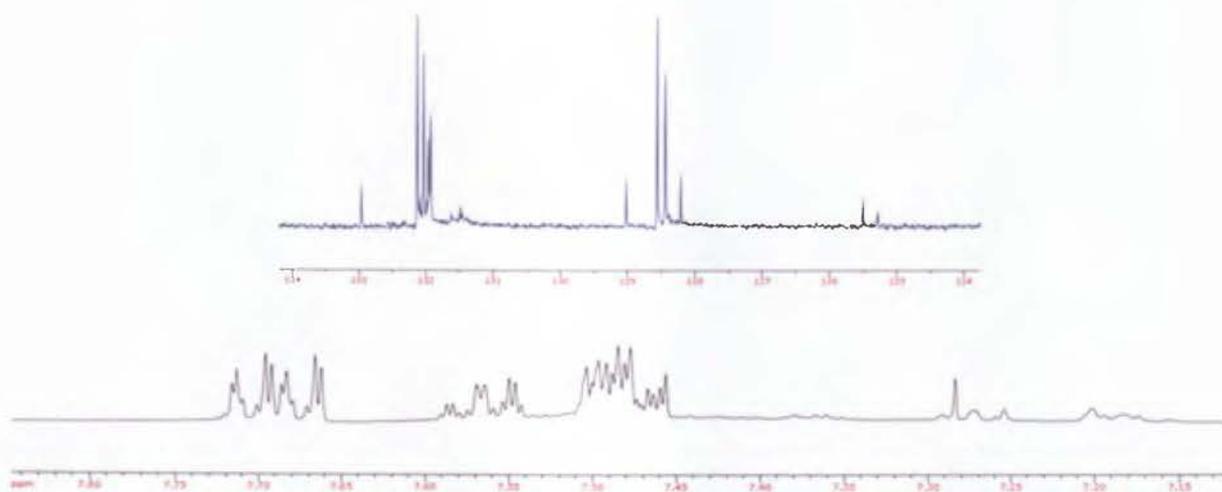
Tabla 3-IV. Resultados de polarizabilidad para moléculas estudiadas calculadas con DFT usando B3LYP/def2-TZVP a nivel teórico.

Molécula	OPE A	OPE B	1c
$\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ )	586	599	422
$\mu$ (D)	3,47	3,04	4,41

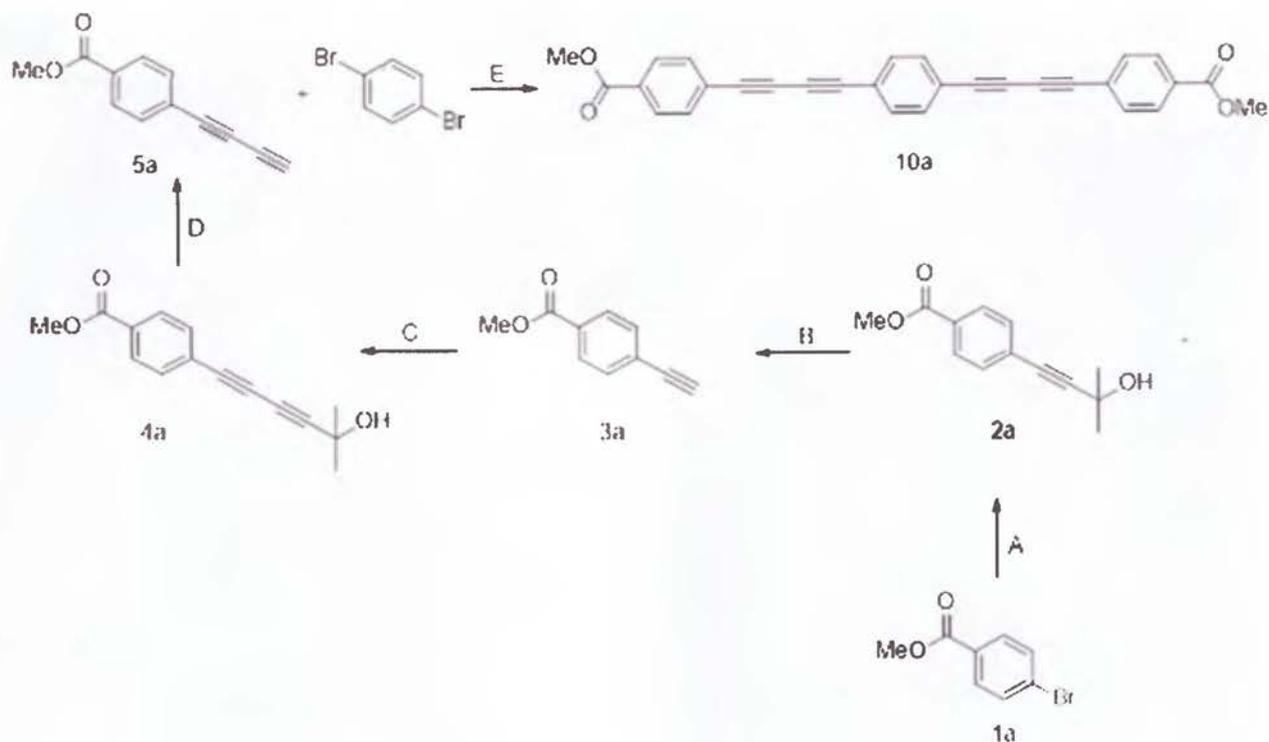
La unidad de tiofeno, por su naturaleza donadora y por su aporte en densidad electrónica, muestra una mayor polarizabilidad. La diferencia con la polarizabilidad de OPE A puede indicar, según las tendencias reportadas y por el modelo de Clausius-Mossoti, una menor capacidad de admitancia molecular. Esto también lo confirma el bajo momento dipolar de OPE B, el cual refleja una menor asimetría en la distribución de la carga y por ende menor susceptibilidad a un cambio bajo un campo eléctrico externo. Respecto a **1c** se esperaría, según esta teoría, que ambas moléculas planteadas sean menos eficientes que **1c** para conducir electricidad.

## Síntesis de cables moleculares

Inicialmente se optó por seguir la ruta sintética mostrada en el **Esquema 1.6** la cual requería la síntesis de 1,4-dietinilbenceno **8a** mediante la desprotección de **7a** sin embargo, la reacción con KOH en tolueno no dio los resultados esperados. Los productos de la reacción no pudieron ser distinguidos por el análisis de  $^1\text{H}$  RMN debido a las señales en la región comprendida entre 7,45-7,75 ppm y entre 128-133 ppm por el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN las cuales podrían ser atribuidas a estructuras poliaromáticas generadas luego de una posible polimerización de **8a** (**Figura 3.8**). Por esta razón se descartó la síntesis de este intermediario y propuso la siguiente variación en la ruta. (**Esquema 3.1**).



**Figura 3.8.** Espectros RMN- $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  del producto obtenido de la reacción de **7a** con KOH en tolueno.



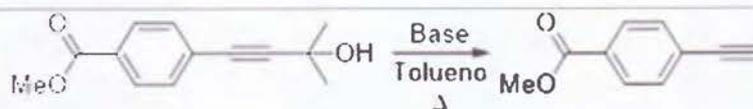
**Esquema 3.1.** Ruta sintética como alternativa a la propuesta inicial. A) 2-metil-3-butin-2-ol, 2% molar  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 4% molar  $\text{CuI}$ , (1:1)  $\text{Et}_3\text{N}:\text{THF}$  B) 20% molar  $\text{NaH}$ , tolueno C) 4-bromo-2-metilbut-3-in-2-ol, 2% molar  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 4% molar  $\text{CuI}$ , (1:1)  $\text{Et}_3\text{N}:\text{THF}$  D) 20% molar  $\text{NaH}$ , tolueno E) 4% molar  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 8% molar  $\text{CuI}$ , (1:1)  $\text{Et}_3\text{N}:\text{THF}$ .

El sistema catalítico reportado por Álvarez *et al.*<sup>54</sup> muestra buenos resultados para el acoplamiento de Sonogashira utilizado para la síntesis de **2a** y de **4a**. Para propiciar la formación de la especie activa del catalizador  $\text{Pd}^0$  se deja reaccionar el haluro de arilo correspondiente durante 20 minutos a temperatura ambiente antes de agregar el alquino terminal, el cual, se adiciona lentamente para evitar homoacoplamientos.<sup>77</sup> El oscurecimiento de la mezcla durante los 20 min de reacción a temperatura ambiente indican la formación de especies activas.<sup>78</sup>

El segundo paso de la síntesis, la desprotección del 4-(3-hidroxi-3-metil-1-butinil) benzoato de metilo, presentó retos en cuanto a la escogencia de la base. Comúnmente se utilizan hidróxidos de sodio o potasio en tolueno o butanol sin embargo al utilizar dichos agentes y por la presencia del éster, los productos saponificados fueron los

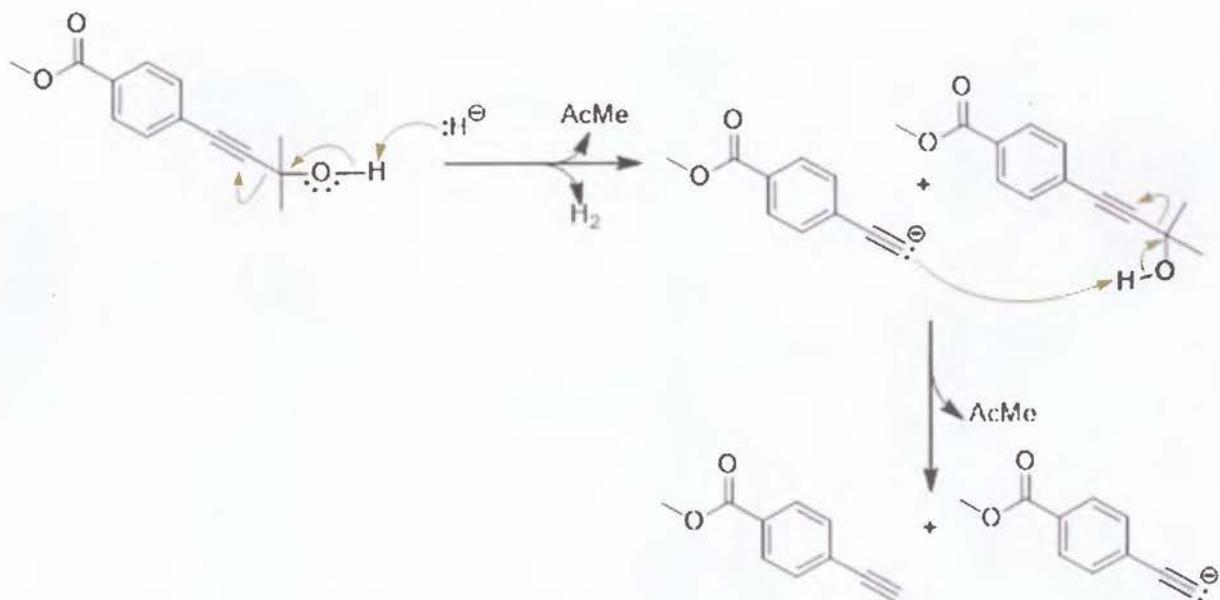
mayoritarios. Otros agentes de desprotección se utilizaron con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción y en la Tabla 3-V se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 3-V. Condiciones para la desprotección de **2a** en tolueno.



Entrada	Base	Equivalentes	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	KOH	2	1	0
2	KOH/K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1	0,5	26
3	TBAH/ MeOH	0,1	5	-
4	NaH (reflujo)	3	1	28
5	NaH (destilado)	2	1	56
6	NaH (destilado)	20% molar	0,5	69
7	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	12	36

El mecanismo conocido para esta reacción ha sido propuesto por Havens *et al.* en el cual se muestra que el agente desprotector es tan solo el iniciador (**Esquema 3.2**),<sup>62</sup> por esta razón se utilizaron bajas cantidades de base y sin embargo los subproductos fueron mayoritarios en la mayoría de los casos. Respecto a la entrada 1, el hidróxido de potasio, a pesar de ser el método más común para la desprotección del grupo 2-hidroxipropil dio como producto principal el ácido p-etinilbenzoico, resultado también reportado por Havens *et al.*<sup>62</sup> Como alternativa se utilizó el sistema combinado propuesto por Smeyanov *et al.* el cual a diferencia de lo reportado dio un bajo rendimiento.<sup>63</sup> Para éste método es necesario contar con K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> seco lo cual implicó semanas para lograr tener el reactivo libre de agua, este por añadir costos a la síntesis se descartó (**entrada 2**).

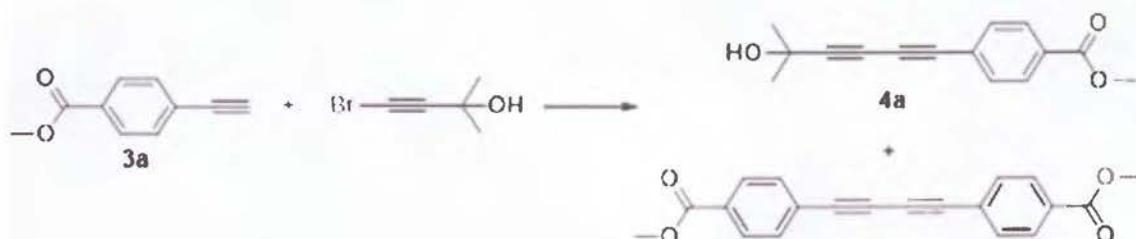


**Esquema 3.2** Mecanismo propuesto por Havens *et al.* para la desprotección del grupo 2-hidroxiopropil.<sup>62</sup>

El método propuesto por Li *et al.* (**entrada 3**) es un sistema de transferencia de fase el cual propone usar una menor temperatura de reacción.<sup>51</sup> El sistema consiste en dos fases heterogéneas donde una de ellas contiene el generador de aniones, en este caso hidróxido de tetrabutilamonio (TBAH) y en la otra fase se encuentra el reactivo a desprotegerse. La reacción se monitoreó por CCF y adoptando las condiciones propuestas el reactivo de partida no había sido consumido en los primeros 30 min. Al aumentar el tiempo de reacción se generaron subproductos en mayor porcentaje al producto deseado. El rendimiento no fue cuantificado debido a que se descartó el método.

Según los métodos propuestos por Smeyanov *et al.* y por Li *et al.* mencionados anteriormente, no es necesario eliminar la acetona producida por el reordenamiento del grupo 2-hidroxiopropil mediante destilación, pero mejores resultados son obtenidos cuando el sistema tiene la habilidad de desplazarla, aunque en nuestras condiciones nunca se observó la destilación de acetona sino de tolueno. Por ejemplo al utilizar el método de Havens *et al.* con NaH el rendimiento aumenta cuando la reacción se lleva a cabo en un sistema de destilación (**entrada 4, 5 y 6**).<sup>62</sup> Con este método el reactivo de

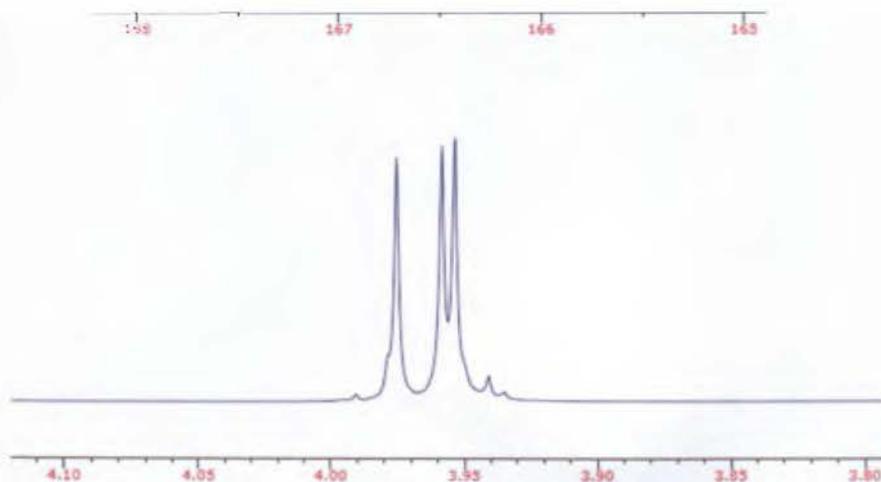
partida se consume en menos de 1 hora y se generan pocos subproductos. Al utilizar pocas cantidades de NaH es posible alcanzar mejores resultados que al utilizar cantidades equimolares, esto se explica con el mecanismo de iniciación propuesto por el autor ya mencionado (**Esquema 3.2**).<sup>62</sup>



**Esquema 3.3** Acoplamiento de Sonogashira como método de síntesis de 4a

El segundo acoplamiento de Sonogashira de la ruta sintética muestra bajos rendimientos respecto al primer paso de síntesis debido a la formación del producto de acoplamiento de Hay que sería entre dos arilacetilenos (**Esquema 3.3**) dicho efecto puede ser producido por la presencia de oxígeno en el sistema. La ausencia de oxígeno se probó utilizando una mezcla de disolventes desgasificada bajo  $N_2$ , de este experimento el rendimiento de la reacción aumentó en un 13% (de 40% a 53%) que es un resultado significativo. Las condiciones anaeróbicas disminuyen la probabilidad de homoacoplamiento al evitar la re-oxidación de la especie de paladio (de  $Pd^0$  a  $Pd^{II}$ ), según la propuesta de mecanismo de Elangovan *et al.*, y la abundancia de esta especie da una mayor probabilidad de coordinación con dos alquinos terminales desprotonados y por una eliminación reductiva dar el producto de homoacoplamiento.<sup>78</sup>

Respecto al acoplamiento final para la obtención de la molécula 10a la reacción transcurrió durante 48 horas mas no se obtuvo la molécula esperada. Al realizar la purificación por columna cromatográfica de silica las fracciones separadas contenían tres productos. En la Figura 3.9 se muestra una porción de los espectros RMN para los compuestos obtenidos de esta reacción y en donde se observan tres singuletes atribuibles a tres grupos carboximetilo ( $^1H$  RMN) y tres señales en el  $^{13}C$  RMN asignables a tres grupos carbonilo diferentes.



**Figura 3.9.** Análisis  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  RMN para la fracción purificada de la reacción de acoplamiento de Sonogashira entre 1,4-dibromobenceno y 5a.

De ambos análisis se concluye que se obtuvo una mezcla entre el producto de acoplamiento monosustituido, el producto monoacoplado y reducido y un tercer compuesto cuya identidad no pudo ser definida. Estos resultados demuestran que el tiempo de la reacción fue insuficiente puesto que dichos productos se forman al momento de hidrolizar la mezcla de reacción. Por otro lado, este resultado podría mejorarse luego de un estudio de optimización de este acoplamiento en específico (cantidad de catalizador, duración de la reacción) y mediante la utilización de *p*-1,4-diyodotiofeno o *p*-1,4-fenilénditri-flato como sustrato para el acoplamiento.

Para realizar síntesis del OPE B, el cable molecular con tiofeno como unidad aromática central se comenzó desde la halogenación. Se realizaron pruebas utilizando yodo molecular y peróxido de hidrógeno en medio acuoso por ser métodos de bajo impacto ambiental. El primer método reportado por Gallo *et al.* que requiere de condiciones de reflujo a 50. °C durante 24 horas presentó dificultades a nivel

experimental.<sup>53</sup> Debido a que se utiliza yodo molecular gran parte del reactivo sublima sin formar el ion yoduro (especie que se presume es la responsable de la adición electrofílica). Para evitar el problema de la pérdida del yodo molecular en el condensador se utilizó otra fuente de energía como son las ondas ultrasónicas<sup>60</sup> Este método tampoco dio buenos resultados y por ende se descartó la yodación del tiofeno.

Como alternativa se optó por la bromación del tiofeno utilizando *N*-bromosuccinimida (NBS) y ácido acético según el método reportado por Fan *et al.*<sup>79</sup> La reacción puede llevarse a cabo con o sin la presencia de ácido acético en el medio sin embargo se optó por utilizar el ácido quien no solo cataliza la reacción sino que mejora la solubilidad del NBS en el medio.<sup>80</sup> Esto porque según mecanismos propuestos la reacción puede ser catalizada por ácido o bien por luz para una ruta radicalaria.<sup>81</sup> Otra de las alternativas es utilizar otros disolventes no clorados que propicien la solubilidad del NBS para evitar pérdidas a la hora de agregar la disolución. El acetato de etilo por ejemplo no solo solubiliza la NBS sino que también es capaz de actuar como acido de Lewis para solvatar el bromo molecular que se forma *in situ* que aumenta la selectividad de la reacción para ocurrir vía radicalaria.<sup>82</sup>

Otra alternativa al método fue llevar a cabo la separación de la mezcla mediante una columna cromatográfica sin embargo los resultados con este método son menores debido a que componentes como el ácido acético remanentes en el crudo de reacción pueden descomponerse en la columna y esto puede tener efectos negativos en la separación. Una vez obtenido el 2,5-dibromotiofeno debe ser almacenado a baja temperatura y protegido de la luz ya que se descompone en un sólido negro. Por estas dificultades el cable con la variación heteroaromática no pudo ser sintetizado.

## 4. Conclusiones y Perspectivas

La minimización energética de los cables moleculares por DFT permitió corroborar la estabilidad de las moléculas a 298 K y a 1 atm, por ende, la posibilidad de sintetizar ambas. Este cálculo, que se acompaña de la obtención de los espectros infrarrojos y de ultravioleta-visible permiten también ser utilizados como herramienta para verificar los espectros que se obtienen de manera experimental. Al demostrar la similitud entre espectros experimentales y calculados para los intermediarios es de esperar que el modelo sea también aplicable para las moléculas OPE A y OPE B.

Al comparar las propiedades electrónicas de ambos cables moleculares se puede observar que el efecto del heteroátomo en este tipo de moléculas no afecta la estructura de los orbitales de frontera de la molécula, implicados en la conducción electrónica, mas sí tiene efectos en la energía de banda. Se demostró que al introducir la unidad de tiofeno como átomo donador es posible reducir el  $\Delta E$ , hecho que permitiría afinar la energía de la molécula en función del electrodo que se pretenda utilizar desde el diseño molecular.

La ruta inicial de síntesis (**Esquema 1.6**) arrojó resultados no concluyentes al preparar el intermediario 1,4-dietinilbenceno lo que condujo a un replanteo de la ruta sintética (**Esquema 3.1**). Esta permitió la obtención de la molécula 5a quien permite la síntesis de los cables OPE A y OPE B en un solo acoplamiento de Sonogashira sin tener que intervenir otras moléculas. Esto también permite la futura versatilidad del sistema en cuanto a la escogencia de la unidad aromática central. También permite seguir utilizando las mismas condiciones de catálisis para un acoplamiento de Sonogashira que en un inicio se utilizan para los mismos intermediarios.

Se optimizó la obtención de **3a** y de **5a** quienes son intermediarios sintéticos importantes. Además, la purificación de **3a** mediante sublimación fue exitosa y capaz de brindar el intermediario con un alto grado de pureza lo cual también es un beneficio para eliminar las reacciones parásitas en la catálisis.

Seguido a la formación del intermediario **5a**, la separación de los productos de reacción no es exitosa ya que se obtuvieron en una misma fracción tres subproductos de los cuales ninguno coincide con la estructura de OPE A mas sí con algunos productos del acoplamiento. Una posible manera de resolver este problema tiene que ver con la optimización de condiciones como la cantidad de catalizador utilizada, temperatura y tiempo de reacción. También existe la posibilidad de utilizar 1,4-diyodobenceno o bien 1,4-fenilénditriplato como sustratos más activos que el 1,4-dibromobenceno para promover la reacción de acoplamiento.

Otra de las caracterizaciones adicionales a las espectroscópica es la voltamperometría cíclica. Esta permitiría verificar la eficiencia de las moléculas además de dar información acerca de los mecanismos de conducción que llevaría a una mejor comprensión del efecto del heteroátomo en la estructura del cable.

## 5. Referencias

- (1) Petty, M. C. *Molecular Electronics*; Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2007.
- (2) Waldrop, M. M. *Nature* **2016**, *530* (7589), 144–147.
- (3) Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (11), 791–804.
- (4) Feynman, R. P. *J. Microelectromechanical Syst.* **1992**, *1* (1), 60–66.
- (5) Choi, H.; Mody, C. C. M. *Soc. Stud. Sci.* **2009**, *39* (1), 11–50.
- (6) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29* (2), 277–283.
- (7) Aviram, A.; Joachim, C.; Pomerantz, M. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146* (6), 490–495.
- (8) Choi, J.; Harcup, J.; Yee, A. F.; Zhu, Q.; Laine, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (46), 11420–11430.
- (9) Carter, F. L. *Molecular electronic devices*; M. Dekker, 1982; Vol. 1.
- (10) Metzger, R. M. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (9), 3803–3834.
- (11) Ratner, M. A. *Mater. Today* **2002**, *5* (2), 20–27.
- (12) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, No. 16, 578.
- (13) Gal, Y. S.; Park, J. H.; Jin, S. H.; Lim, K. T.; Lee, C. J.; Park, J. W.; Lee, W. C.; Kim, S. Y. *Curr. Appl. Phys.* **2007**, *7* (5), 480–484.
- (14) Magoga, M.; Joachim, C. *Phys. Rev. B* **1996**, *56* (8), 4722–4729.
- (15) Zhang, X.; Bäuerle, P.; Aida, T.; Skabara, P.; Kagan, C. *A White Pap. from Chem. Sci. Soc. Summit* **2012**, No. September, 34.
- (16) Klauk, H. *Organic Electronics*; Klauk, H., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2006.
- (17) Mann, B.; Kuhn, H. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42* (11), 4398–4405.
- (18) Tour, J. M.; Jones, L.; Pearson, D. L.; Lamba, J. J. S.; Burgin, T. P.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Atre, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (37), 9529–9534.
- (19) Reimers, J. R.; Cai, Z.-L.; Bilic, A.; Hush, N. S. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *1006* (1), 235–251.

- (20) Tanaka, Y.; Kiguchi, M.; Akita, M. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (20), 4740–4740.
- (21) Tada, T.; Kondo, M.; Yoshizawa, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (16), 8050–8057.
- (22) Reimers, J. *Computational Methods for Large Systems*; 2011.
- (23) Mujica, V.; Roitberg, A. E.; Ratner, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (15), 6834–6839.
- (24) Mazinani, S. K. S.; Meidanshahi, R. V.; Palma, J. L.; Tarakeshwar, P.; Hansen, T.; Ratner, M. A.; Mujica, V. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (45), 26054–26060.
- (25) Moore, A. M.; Yeganeh, S.; Yao, Y.; Claridge, S. A.; Tour, J. M.; Ratner, M. A.; Weiss, P. S. *ACS Nano* **2010**, *4* (12), 7630–7636.
- (26) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29* (2), 277–283.
- (27) Elbing, M.; Ochs, R.; Koentopp, M.; Fischer, M.; von Hänisch, C.; Weigend, F.; Evers, F.; Weber, H. B.; Mayor, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102* (25), 8815–8820.
- (28) Tsuji, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (3), 2575–2580.
- (29) Reed, M. a; Tour, J. M. *Sci. Am.* **2000**, *18* (June), 53–58.
- (30) Tour, J. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (1), 537–554.
- (31) Leary, E.; La Rosa, A.; González, M. T.; Rubio-Bollinger, G.; Agraït, N.; Martín, N. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (4), 920–942.
- (32) Mao, J.-C.; Peng, L.-L.; Li, W.-Q.; Chen, F.; Wang, H.-G.; Shao, Y.; Zhou, X.-S.; Zhao, X.; Xie, H.-J.; Niu, Z. *J. Phys. Chem. C* **2017**, acs.jpcc.6b10925.
- (33) Krempe, M.; Lippert, R.; Hampel, F.; Ivanovi??-Burmazovi??, I.; Jux, N.; Tykwinski, R. R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (47), 14802–14806.
- (34) Liu, K.; Wang, X.; Wang, F. **2008**, *2* (11), 2315–2323.
- (35) Marqués-González, S.; Yufit, D. S.; Howard, J. a. K.; Martín, S.; Osorio, H. M.; García-Suárez, V. M.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; Cea, P.; Low, P. J. *Dalt. Trans.* **2013**, No. 111, 338–341.
- (36) Moreno-García, P.; Gulcur, M.; Manrique, D. Z.; Pope, T.; Hong, W.; Kaliginedi, V.; Huang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Lambert, C.; Wandlowski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (33), 12228–12240.
- (37) Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; García-Suárez, V. M.; Lambert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (43), 15647–15654.
- (38) Movsisyan, L. D.; Kondratuk, D. V.; Franz, M.; Thompson, A. L.; Tykwinski, R. R.;

- Anderson, H. L. *Org. Lett.* **2012**, *14* (13), 3424–3426.
- (39) Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (48), 16866–16881.
- (40) McCullough, R. D.; Williams, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (24), 11608–11609.
- (41) Zhang, Y.; Cai, X.; Bian, Y.; Li, X.; Jiang, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (13), 5148–5159.
- (42) Jevric, M.; Nielsen, M. B. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4* (4), 286–295.
- (43) Glaser, C. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1869**, *2* (1), 422–424.
- (44) Hay, a. S. *J. Org. Chem.* **1960**, *296* (25), 1275.
- (45) Cadiot, P.; Chodkiewicz, W.; Viehe, H. G. *by Viehe HG, Marcel Dekker, New York* **1969**, 597–648.
- (46) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16* (50), 4467–4470.
- (47) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (3), 874–922.
- (48) Mu, Z.; Yang, X.; Wang, Z.; Zhang, X.; Zhao, J.; Bo, Z. *Langmuir* **2004**, *20* (20), 8892–8896.
- (49) Tour, J. M.; Kozaki, M.; Seminario, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (33), 8486–8493.
- (50) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. *ACS Nano* **2009**, *3* (12), 3861–3868.
- (51) Li, J.; Huang, P. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 426–431.
- (52) Stiegman, A. E.; Graham, E.; Perry, K. J.; Khundkar, L. R.; Perry, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *7* (100), 7658–7666.
- (53) Nagy, A.; Novák, Z.; Kotschy, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (20), 4453–4461.
- (54) Alvarez, L. X.; Bessières, B.; Einhorn, J. *Synlett* **2008**, No. 9, 1376–1380.
- (55) Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth Heinemann, 1997.
- (56) Oskooie, H. A.; Heravi, M. M.; Behbahani, F. K. *Molecules* **2007**, *12* (7), 1438–1446.
- (57) Simas, A. B. C.; Pereira, V. L. P.; Barreto, C. B.; De Sales, D. L.; De Carvalho, L. L. *Quim. Nova* **2009**, *32* (9), 2473–2475.

- (58) Turbomole-V7.0.1. 2015, p desarrollado por Universidad de Karlsruhe y Forsch.
- (59) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (12), 9173–9177.
- (60) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (61) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623–11627.
- (62) Havens, S. J.; Hergenrother, P. M. *J. Org. Chem.* **1985**, *50* (10), 1763–1765.
- (63) Smeyanov, A.; Schmidt, A. *Synth. Commun.* **2013**, *43* (20), 2809–2816.
- (64) Ferreira, I. M.; Casagrande, G. A.; Pizzuti, L.; Raminelli, C. *Synth. Commun.* **2014**, *44* (14), 2094–2102.
- (65) Gallo, R. D. C.; Ferreira, I. M.; Casagrande, G. A.; Pizzuti, L.; Oliveira-silva, D.; Raminelli, C. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53* (40), 5372–5375.
- (66) Fan, Q.; Li, M.; Yang, P.; Liu, Y.; Xiao, M.; Wang, X.; Tan, H.; Wang, Y.; Yang, R.; Zhu, W. *Dye. Pigment.* **2015**, *116*, 13–19.
- (67) Mahmood, A.; Khan, S. U. D.; Rana, U. A.; Janjua, M. R. S. A.; Tahir, M. H.; Nazar, M. F.; Song, Y. *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28* (6), 418–422.
- (68) Gupta, V. P. *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, 2015.
- (69) Matsuura, H.; Yoshida, H. *Handb. Vib. Spectrosc.* **2006**, *3* (1–6), 216–234.
- (70) Silverstein, R. *Spectrometric identification of organic compounds*, 7th ed.; 1976.
- (71) Xue, Y.; Datta, S.; Ratner, M. A. *Chem. Phys.* **2002**, *281* (2–3), 151–170.
- (72) Martín, S.; Ballesteros, L. M.; González-Orive, A.; Oliva, H.; Marqués-González, S.; Lorenzoni, M.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Cea, P. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (38), 9036–9043.
- (73) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (17), 5352–5363.
- (74) Delaere, D.; Nguyen, M. T.; Vanquickenborne, L. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (9), 1522–1530.
- (75) Bumm, L. A. *ACS Nano* **2008**, *2* (3), 403–407.
- (76) Simmons, J. G. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34* (6), 1793–1803.
- (77) Thorand, S.; Krause, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (23), 8551–8553.
- (78) Elangovan, A.; Wang, Y. H.; Ho, T. I. *Org. Lett.* **2003**, *5* (11), 1841–1844.
- (79) Fan, Q.; Li, M.; Yang, P.; Liu, Y.; Xiao, M.; Wang, X.; Tan, H.; Wang, Y.; Yang, R.;

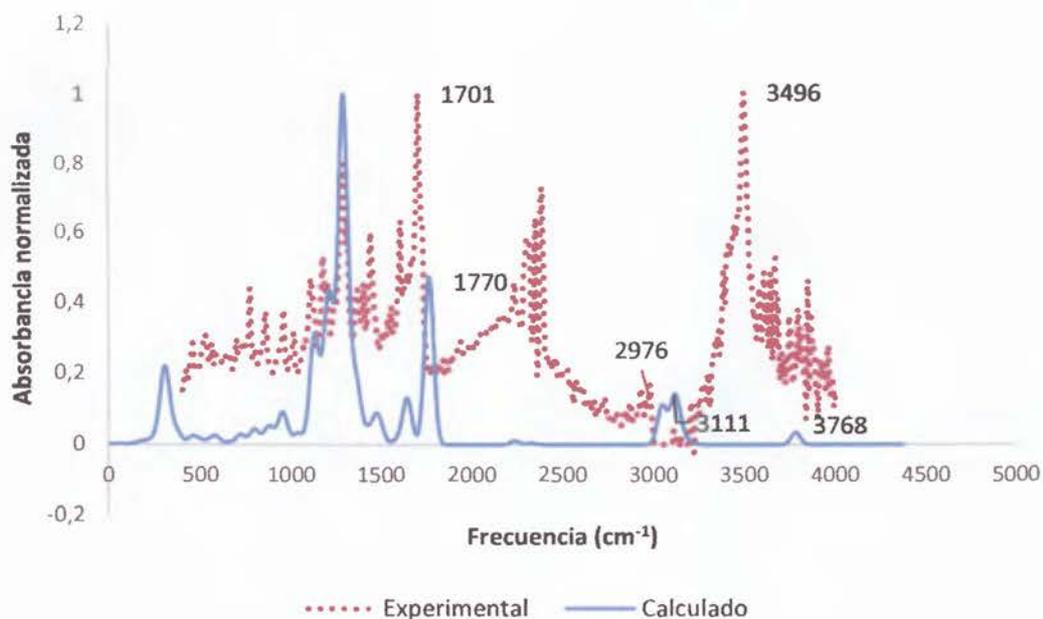
Zhu, W. *Dye. Pigment.* **2015**, *116*, 13–19.

(80) Hoffmann, K. J.; Carlsen, P. H. J. *Synth. Commun.* **1999**, *29* (9), 1607–1610.

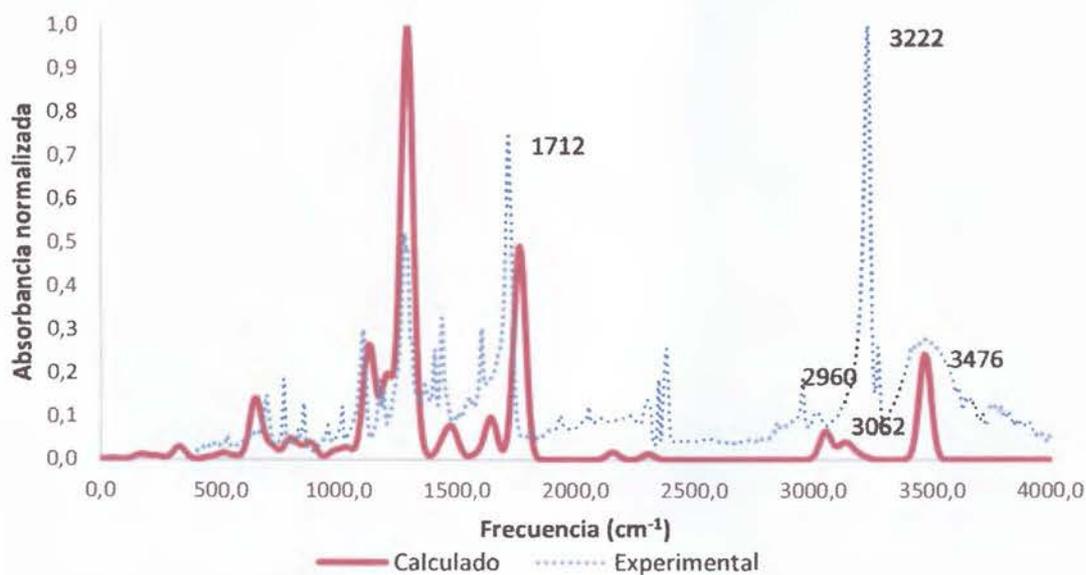
(81) Walling, C.; Rieger, A. L.; Tanner, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (20), 3129–3134.

(82) Offermann, W.; Vögtle, F. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1980**, *19* (6), 464–465.

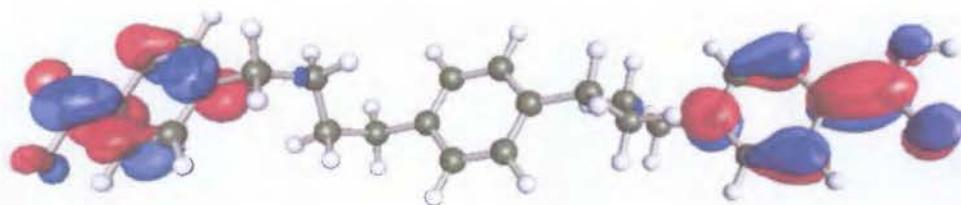
## 6. Anexos



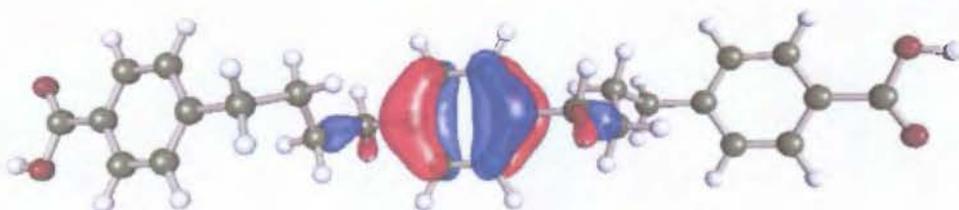
**Figura 6.1** Superposición de espectros infrarrojos obtenidos en KBr y la curva gaussiana modelada para el espectro calculado de 4a.



**Figura 6.2** Superposición de espectros infrarrojos obtenidos en KBr y la curva gaussiana modelada para el espectro calculado de 5a.

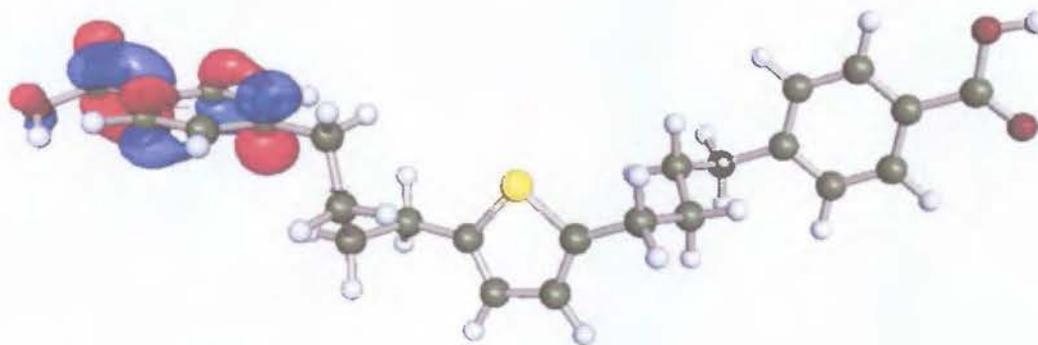


A

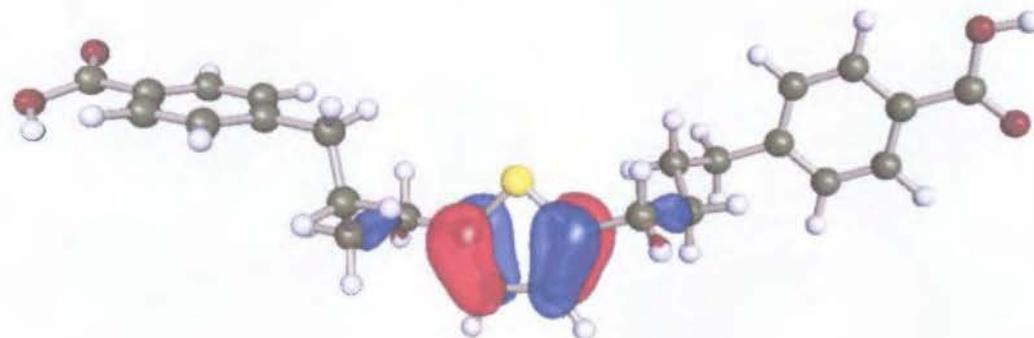


B

**Figura 6.3** Distribución de orbitales moleculares para OPE A sc A) LUMO y B) HOMO para las geometrías moleculares optimizadas  $S_0$ , calculadas por DFT utilizando b3LYP/def2-TZVP a nivel teórico.

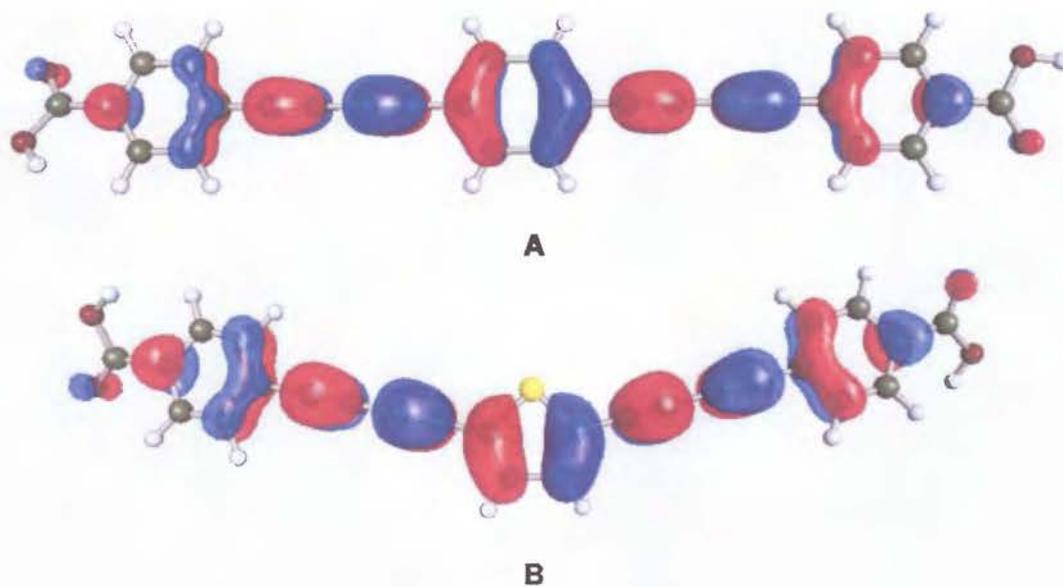


A



B

**Figura 6.4** Distribución de orbitales moleculares para OPE B sc A) LUMO y B) HOMO para las geometrías moleculares optimizadas  $S_0$ , calculadas por DFT utilizando b3LYP/def2-TZVP a nivel teórico.



**Figura 6.5** Distribución de LUMO para estructuras catiónicas de A) OPE A y B) OPE B para las geometrías moleculares optimizadas  $S_0$ , calculadas por DFT utilizando b3LYP/def2-TZVP a nivel teórico.