



Centro de Investigación en Química Aplicada

TESIS

Síntesis y Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de Materiales π -Conjugados del Tipo Benzoato de Colesteril Etileno

Presentada por:

Griselda Castruita de León

Para obtener el grado de:

Maestría en Tecnología de Polímeros

Asesor:

Dr. Eduardo M. Arias Marín

Índice General

	página
Índice de figuras	v
Índice de tablas	vii
Resumen	1
1.- Introducción	2
2.- Antecedentes	
2.1.- El fenómeno de la electroluminiscencia	3
2.2.- Los polímeros conjugados	4
2.3.- Teoría de bandas	7
2.4.- Estados excitados	8
2.5.- Conductividad en materiales orgánicos conjugados	10
2.6.- Diodos electroluminiscentes orgánicos	11
2.6.1.- El ánodo	11
2.6.2.- El cátodo	12
2.6.3.- Materiales orgánicos emisores	12
2.7.- La reacción de Sonogashira-Heck	14
2.8.- Estado del arte	20
2.9.- Los cristales líquidos	24
2.9.1.- Tipos de cristales líquidos	27
2.9.2.- Clasificación de los cristales líquidos termotrópicos	29
2.9.3.- Fases de los cristales líquidos termotrópicos	30
2.9.4.- Cristales líquidos quirales	32
2.10.- Una nueva alternativa: polímeros conjugados con propiedades de cristal líquido	33
3.- Objetivos	
3.1.- Objetivo general	36
3.2.- Objetivos específicos	36
4.- Justificación	38

5.- Hipótesis	39
6.- Metodología experimental	
6.1.- Reactivos	40
6.1.1.- Disolventes	41
6.2.- Material	41
6.3.- Equipo	42
6.4.- Síntesis de monómeros bifuncionales benzoato de colesterilo	43
6.4.1.- Síntesis del ácido 2-tetrafluoroborato de diazonio-5-yodo benzoico	43
6.4.2.- Síntesis del ácido 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoico	44
6.4.3.- Síntesis del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo	45
6.4.4.- Procedimiento general de acoplamiento de un halogenuro de arilo con un acetileno terminal	46
6.4.5.- Procedimiento general de desprotección del grupo acetileno	46
6.4.6.- Síntesis del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo	47
6.4.7.- Síntesis del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo	48
6.4.8.- Síntesis del 2,5-dibromo benzoato de colesterilo	49
6.4.9.- Síntesis del 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo	50
6.4.10.- Síntesis del 2,5-dietinil benzoato de colesterilo	51
6.5.- Síntesis bidireccional de oligómeros benzoato de colesteril etinileno	52
6.5.1.- Síntesis del trímero con terminación triazeno	52
6.5.2.- Síntesis del trímero con terminación yodo	53
6.5.3.- Síntesis del pentámero con terminación triazeno	55
6.5.4.- Síntesis del pentámero con terminación yodo	56
6.5.5.- Síntesis del heptámero con terminación triazeno	58
6.5.6.- Síntesis del heptámero con terminación yodo	60

6.6.- Síntesis del poli(benzoato de colesteril etinileno)	61
7.- Resultados y discusiones	
7.1.- Síntesis de monómeros bifuncionales benzoato de colesterilo	63
7.1.1.- Rutas de síntesis	63
7.1.2.- Mecanismos de reacción	65
7.1.2.1.- Síntesis del ácido 2-tetrafluoroborato de diazonio-5-yodo benzoico	65
7.1.2.2.- Síntesis del ácido 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoico	66
7.1.2.3.- Mecanismo general de esterificación	67
7.1.2.4.- Mecanismo general de acoplamiento	68
7.1.2.5.- Mecanismo general de desprotección del grupo acetileno	69
7.1.3.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	70
7.1.4.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C	78
7.2.- Síntesis bidireccional de oligómeros benzoato de colesteril etinileno	83
7.2.1.- Ruta de síntesis bidireccional	83
7.2.2.- Mecanismos de reacción	84
7.2.2.1.- Mecanismo general de acoplamiento	84
7.2.2.2.- Mecanismo general de yodación	84
7.2.3.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	85
7.2.4.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C	90
7.3.- Síntesis del poli(benzoato de colesteril etinileno)	94
7.3.1.- Ruta de síntesis	94
7.3.2.- Mecanismo de reacción	95
7.3.3.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	95
7.4.- Caracterización por espectroscopia de UV-Vis y Fluorescencia	96
8.- Conclusiones	99
9.- Perspectivas a futuro	101
10.- Referencias bibliográficas	102

Índice de figuras

figura		página
2.1.	OLED compuesto de capas moduladoras de huecos y electrones que permiten eficientar y alargar la vida media de la capa emisora	4
2.2.	Formación de un enlace σ a partir de dos orbitales sp^3	5
2.3.	Formación de un enlace σ y un enlace π a partir de dos orbitales sp^2	5
2.4.	Formación de un triple enlace C-C	6
2.5.	Sobrelapamiento de los orbitales p_z en un anillo bencénico	7
2.6.	Conductores, semiconductores y aislantes desde el punto de vista de la teoría de bandas	8
2.7.	Configuración electrónica en el estado basal y en el estado excitado	9
2.8.	Estados electrónicos excitados singulete y triplete	10
2.9.	Representación esquemática de un diodo electroluminiscente simple	11
2.10.	Mecanismo propuesto por Sonogashira-Heck para el acoplamiento de acetilenos terminales con halogenuros de arilo	15
2.11.	Ciclo catalítico del paladio propuesto por Amatore para el acoplamiento de acetilenos terminales con halogenuros de arilo	16
2.12.	Algunos poli(fenilene-tinilenos) sintetizados por Le Moigne y col.	22
2.13.	Ruta divergente/convergente que involucra el acoplamiento catalizado por Pd (0) de un acetileno terminal con un arilyoduro	23
2.14.	Ruta paso a paso bidireccional catalizada por Pd (0) entre un acetileno terminal y un haluro de arilo	24
2.15.	Orden molecular en a) un sólido cristalino, b) en un líquido, c) en un cristal líquido	25
2.16.	Ejemplos de cristales líquidos calamíticos	27
2.17.	Algunos mesógenos discóticos	28

2.18.	Algunos CL liotrópicos, a) jabón, b) fosfolípido	28
2.19.	a) Cristal líquido polimérico de cadena principal, b) Cristal líquido de cadena lateral unido un extremo, b.1.) Unidad mesogénica calamítica, b.2.) Unidad mesogénica discótica	29
2.20.	Cristales líquidos calamíticos y discóticos	29
2.21.	Mesofases nemática y esméctica	30
2.22.	Mesofase colestérica	31
2.23.	Mesofases discóticas nemática y columnar	31
2.24.	Algunos polímeros conjugados sustituidos con grupos mesógenos	34
7.1.	Ruta de síntesis del monómero bifuncional 6 requerido para la preparación de oligómeros	63
7.2.	Ruta de síntesis para obtener los monómeros bifuncionales 8 y 10 requeridos para la preparación de oligómeros y polímero, respectivamente	65
7.3.	Espectros de RMN ¹ H correspondientes al ácido (2-amino-5-yodo) benzoico (1) y del ácido (2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo) benzoico (3)	72
7.4.	Región ampliada correspondiente al espectro del ácido (2-amino-5-yodo) benzoico (1). La banda ancha a 8.8 ppm es la señal de los protones del grupo amino	73
7.5.	Espectros de RMN ¹ H correspondientes al 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (4), 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (5) y 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (6)	74
7.6.	Espectros de RMN ¹ H correspondientes al ácido (2,5-dibromo) benzoico (7), 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (8), 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (9) y 2,5-dietinil benzoato de colesterilo (10)	76
7.7.	Espectros de RMN ¹³ C correspondientes al ácido (2-amino-5-yodo) benzoico (1) y del ácido (2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo) benzoico (3)	79
7.8.	Espectros de RMN ¹³ C correspondientes al 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (4), 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (5) y 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de	80

	colestonilo (6)	
7.9.	Espectros de RMN ¹³ C correspondientes al ácido (2,5-dibromo) benzoico (7), 2,5-dibromo benzoato de colestonilo (8), 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colestonilo (9) y 2,5-dietinil benzoato de colestonilo (10)	82
7.10.	Ruta de síntesis bidireccional empleada para la preparación de oligómeros benzoato de colestonil etinileno	83
7.11.	Espectros de RMN ¹ H correspondientes al trímero terminación triazeno (11), trímero terminación yodo (12), pentámero terminación triazeno (13), pentámero terminación yodo (14), heptámero terminación triazeno (15), heptámero terminación yodo (16)	89
7.12.	Espectros de RMN ¹³ C correspondientes al trímero terminación triazeno (11), trímero terminación yodo (12), pentámero terminación triazeno (13), pentámero terminación yodo (14), heptámero terminación triazeno (15), heptámero terminación yodo (16)	91
7.13.	Ruta de síntesis empleada para la preparación del poli(benzoato de colestonil etinileno)	94
7.14.	Espectro de RMN ¹ H correspondiente al poli(benzoato de colestonil etinileno)	96
7.15.	Espectros de UV-Vis correspondientes al monómeros (8), trímero (12), pentámero (14) y heptámero (16) con terminación yodo y al polímero (17). Figura insertada: Dependencia de la λ _{max} de absorción en función del número de unidades repetitivas	97
7.16.	Espectros de emisión del trímero (12), pentámero (14) y heptámero (16) con terminación yodo y del polímero (17)	98

Índice de tablas

tabla		página
6.1.	Reactivos empleados durante la síntesis de monómeros, oligómeros y del polímero	40
6.2.	Disolventes empleados durante la síntesis de monómeros, oligómeros y del polímero	41
7.1.	Longitud máxima de absorción y coeficientes de extinción molar en CHCl ₃ del monómero (8), trímero (12), pentámero (14) y heptámero (16) con terminación yodo y del polímero (17)	97

Resumen

En este trabajo de tesis se describe la síntesis paso a paso de oligómeros conjugados del tipo benzoato etinileno con 3, 5 y 7 unidades repetitivas sustituidas con grupos colesterilo, en donde la longitud de la cadena conjugada crece de forma bidireccional. Las etapas claves para llevar a cabo la preparación de los oligómeros son dos: 1) El acoplamiento de Sonogashira-Heck por la acción catalítica del Pd (0) entre un acetileno terminal y un halogenuro de arilo y 2) La sustitución de un grupo triazeno por un átomo de yodo. Se presenta la caracterización espectroscópica por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C de cada uno de los oligómeros y sus intermediarios confirmando así su estructura química.

1.- Introducción

En los últimos años, la síntesis de nuevos polímeros conjugados semiconductores ha llamado mucho la atención de científicos e industriales, ya que se ha demostrado que estos materiales tienen propiedades optoelectrónicas con un gran potencial de aplicación en la industria electrónica, de telecomunicaciones y del sector salud, para la fabricación de diodos electroluminiscentes para pantallas planas de computadoras, relojes y teléfonos celulares, así como de biosensores para el reconocimiento de virus, bacterias y otros microorganismos.

Entre los materiales conjugados más promisorios destacan los poli(arilenetilenos) (PAE), los cuales son polímeros de particular interés debido a la elevada conjugación de los electrones π de su cadena principal. Los PAE's tienen la capacidad de cubrir toda la región visible del espectro electromagnético si se alternan los etilenos con diferentes grupos arilos tales como fenilos, piridinas, carbazoles, tiofenos, antracenos, etc.

Sin embargo, estos materiales presentan serias limitaciones tales como la escasa solubilidad debido a la fuerte interacción π - π intermolecular, lo cual provoca la formación de agregados y por consiguiente una mala calidad morfológica y estructural de las nanopelículas.

Este problema se ha solucionado mediante la síntesis de oligómeros de tamaño y estructura definida, así como introduciendo cadenas flexibles sustituidas en el esqueleto principal. Los oligómeros presentan ciertas ventajas sobre sus polímeros homólogos: 1) Son materiales monodispersos, característica que los hace ser materiales puros desde el punto de vista de sus propiedades optoelectónicas, 2) Presentan una amplia gama de emisión de colores, incluso las propiedades ópticas de moléculas con 7 unidades repetitivas compiten con las de un polímero, 3) Presentan buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, lo que se traduce en un fácil procesamiento.

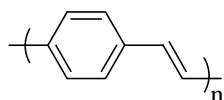
En este contexto, los materiales conjugados son para los grupos de investigación un área del conocimiento con un importante campo de aplicación en el que se espera que continuamente se diseñen, propongan y sinteticen nuevas moléculas mediante rutas de síntesis que sean prácticas y sencillas.

2.- Antecedentes

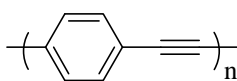
2.1.- El fenómeno de la electroluminiscencia

La electroluminiscencia consiste en la emisión de luz proveniente de materiales orgánicos que poseen una alta densidad electrónica y es una respuesta a la aplicación de una corriente eléctrica. Desde su descubrimiento en la década de los 60's, cuando un grupo de científicos encabezado por Pope¹ observó por primera vez la electroluminiscencia a partir de monocristales de antraceno, este fenómeno ha causado un gran revuelo en el ámbito científico y tecnológico. Prueba de ello es que en años posteriores se empezaron a aplicar los polímeros conjugados, los cuales constituyeron una nueva clase de materiales orgánicos que poseen una elevada deslocalización de electrones π en su esqueleto principal, lo que les brinda interesantes propiedades optoelectrónicas con un evidente potencial de aplicación en el desarrollo de dispositivos de alta tecnología. Tal importancia han adquirido los compuestos conjugados que el Premio Nóbel de Química del año 2000 fue otorgado a los científicos Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirikawa por sus logros obtenidos en el estudio de polímeros conductores empleando poliacetilenos dopados con halógenos.

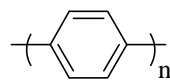
Actualmente, entre las moléculas conjugadas de más relevancia y que han sido objeto de numerosas investigaciones se encuentran los poli(fenilenvinilidenos) (PPV), poli(arilenetinilenos) (PAE) y los poli(*p*-fenilenos) (PP), así como los poli(tiofenos) (PT). De hecho, algunos científicos se atreven a pronosticar que a mediano y largo plazo estos materiales remplazarán a los metales y a los monocristales inorgánicos en la construcción de diodos electroluminiscentes y paneles luminosos de gran superficie entre otros dispositivos electrónicos. Incluso, se ha pensado que esta alternativa podría sustituir a los dispositivos de cristal líquido que hoy en día se encuentran en el mercado.



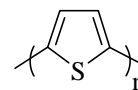
PPV



PAE



PP



PT

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales dispositivos electrónicos en los cuales pueden emplearse los polímeros conjugados son los diodos electroluminiscentes.

Los diodos electroluminiscentes orgánicos (OLED's, por sus siglas en inglés) son dispositivos en forma de “sandwich” que están constituidos por una o más capas nanométricas construidas a base de materiales orgánicos conjugados semiconductores y depositadas por técnicas especiales una sobre otra, colocadas entre dos electrodos, uno de los cuales debe ser transparente (**Figura 2.1**). Además con el fin de aumentar el rendimiento cuántico (luz) de los diodos, se alternan también capas de diferente naturaleza química, de modo que algunas son eficientes en inyectar electrones y otras en inyectar huecos minimizando al mismo tiempo el contacto directo de los electrodos con la materia orgánica emisora. En la sección 2.6. se hablará con más detalle acerca de los diodos electroluminiscentes.

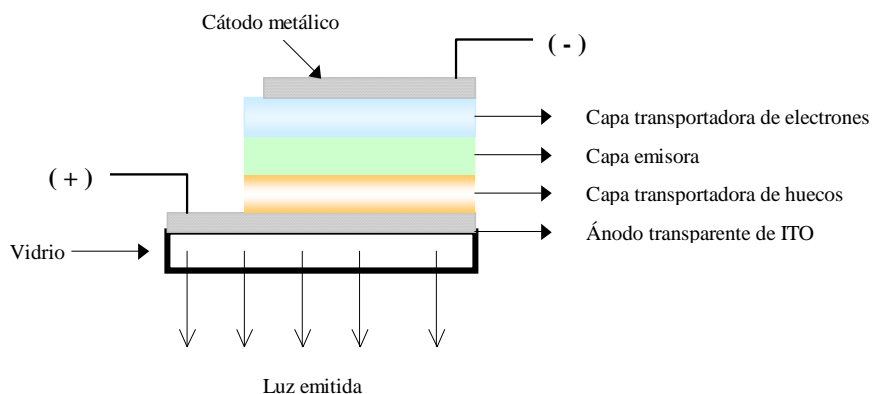


Figura 2.1. OLED compuesto de capas moduladoras de huecos y electrones que permiten eficientar y alargar el tiempo de vida media de la capa emisora

2.2.- Los polímeros conjugados

Para comprender mejor el comportamiento semiconductor que poseen los polímeros conjugados, debemos adentrarnos en su configuración electrónica, la cual es la base para el entendimiento de las transiciones entre estados electrónicos responsables del proceso de emisión de luz.

La estructura electrónica del carbono permite que presente tres tipos de hibridación sp^3 , sp^2 y sp . En las moléculas orgánicas, los electrones ubicados en los orbitales atómicos externos forman enlaces covalentes carbono-carbono conocidos como enlaces σ , los cuales tienen la

función de mantener unida a la molécula, estos enlaces permiten que los electrones se encuentren localizados únicamente entre dos átomos. En resumen, los enlaces σ se forman al combinarse dos orbitales con hibridación sp^3 como se muestra en la **figura 2.2**.

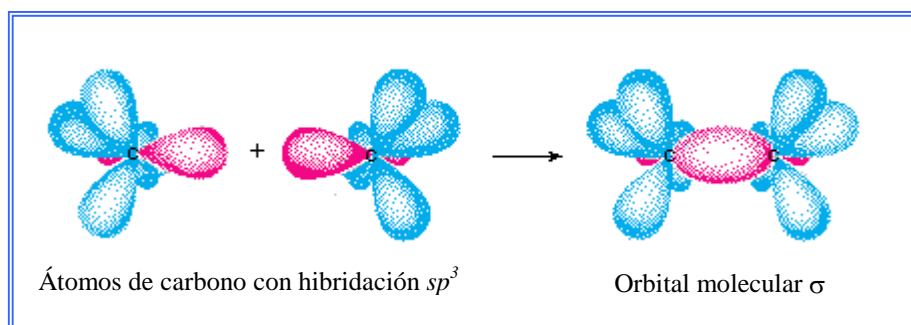


Figura 2.2. Formación de un enlace σ a partir de dos orbitales sp^3

Ahora bien, un segundo electrón proveniente de cada átomo puede ser usado para formar un segundo enlace. Cuando el orbital p de un carbono con hibridación sp^2 está lo suficientemente cerca de otro orbital p de otro átomo de carbono, éstos se traslapan produciéndose así un doble enlace C-C. Los electrones en este enlace conocido como enlace π están deslocalizados, recorriendo la molécula completa. Conforme el tamaño de la molécula aumenta y más dobles enlaces son añadidos, los enlaces π se sobrelapan y se combinan.

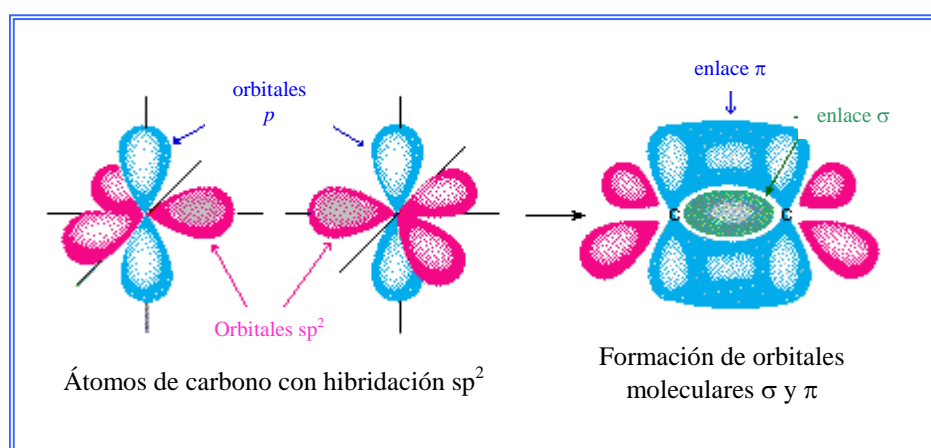


Figura 2.3. Formación de un enlace σ y un enlace π a partir de dos orbitales sp^2

El traslapamiento de dos pares de orbitales p paralelos pertenecientes a dos átomos de carbono con hibridación sp conduce a una densidad electrónica π cilíndricamente simétrica con respecto del enlace σ carbono-carbono, dando lugar a un triple enlace C-C.

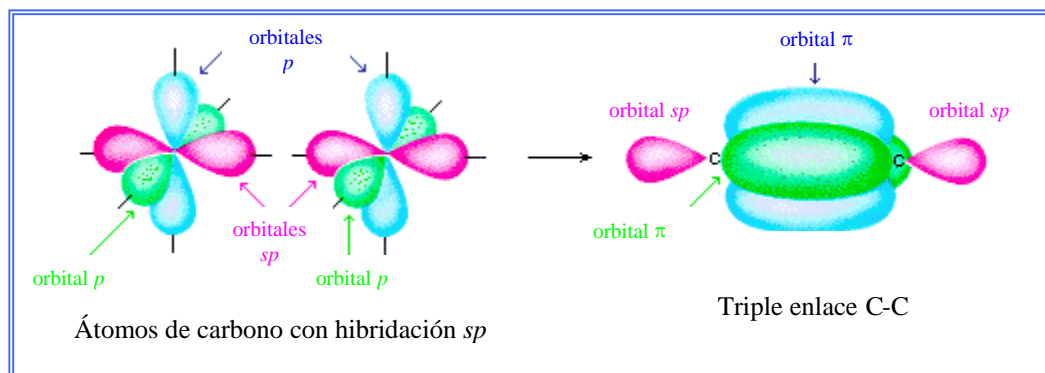
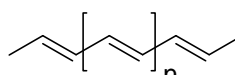


Figura 2.4. Formación de un triple enlace C-C

Un polímero conjugado está conformado por largas cadenas hidrocarbonadas que alternan enlaces simples con enlaces dobles o triples a lo largo de su estructura principal, siendo el poliacetileno el polímero conjugado más simple.



Poliacetileno

Sin embargo, estos polímeros también pueden incluir en su esqueleto principal anillos aromáticos tales como fenilos, antracenos, piridinas, carbazoles, tiofenos, etc. alternados con enlaces dobles o incluso triples. Gracias a la existencia de estos elementos aromáticos, la deslocalización electrónica continúa a través de ellos debido al traslape de los orbitales p_z (**Figura 2.5**). De esta manera, los electrones π restringen los grados de libertad de la molécula, limitando su libre rotación y confiriendo cierta rigidez a la molécula lo cual contribuye a la obtención de sistemas moleculares lineales.

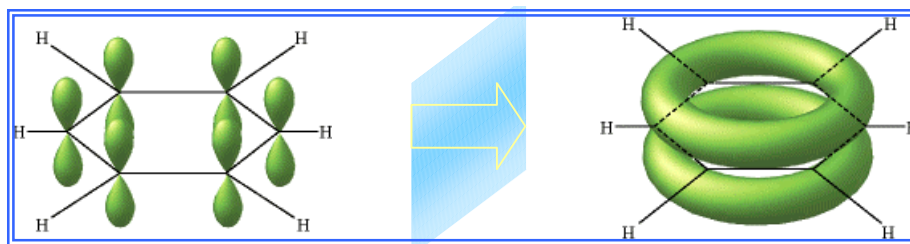


Figura 2.5. Sobrelapamiento de orbitales p_z en un anillo bencénico

2.3.- Teoría de bandas

Las propiedades de conducción de un material se pueden relacionar directamente con su estructura electrónica. La teoría cuántica nos enseña que los átomos tienen niveles de energía discretos, los cuales se rellenan sistemáticamente. Cada nivel se divide en un número determinado de subniveles energéticos llamados *bandas*, estos subniveles se encuentran espaciados casi continuamente dentro de una banda. Las bandas de energía, llamadas *bandas permitidas* se encuentran separadas unas de otras por brechas denominadas *bandas prohibidas* o *banda gap* (E_g) en donde el ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y del tipo de enlace. Las bandas se designan por las letras s , p , d , etc. de acuerdo al valor del momentum angular orbital del nivel energético al cual están asociadas. Considerando el principio de exclusión de Pauli, cada banda podrá acomodar un máximo de $2(2l + 1)n$ electrones correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $2l + 1$ orientaciones del momentum angular orbital, dichos electrones rellenan progresivamente las bandas de menor a mayor energía.

Las bandas asociadas con las capas completas internas tienen las cuotas exactas de electrones que permite el principio de exclusión de Pauli, así que estas bandas llenas no colaboran con el transporte de carga eléctrica pues no existe la posibilidad de excitar un electrón a otro nivel vacío.

La última banda de orbitales electrónicos que contenga electrones se denomina *banda de valencia* y la primera banda de orbitales electrónicos que contenga niveles de energía vacíos (no ocupados) se denomina *banda de conducción*.

Ahora bien, bajo estas condiciones se pueden definir los distintos tipos de materiales de acuerdo a sus propiedades de transporte de corriente eléctrica (**Figura 2.6**).

Un material *conductor* posee una banda parcialmente llena de niveles de energía lo que permite que los electrones se muevan libremente entre ellos y por tanto, por todo el material. Por el contrario, un *aislante* tiene una banda completamente llena y por consecuencia una gran brecha energética (E_g) que la separa de la siguiente banda vacía más baja.

En cambio, un *semiconductor* tiene bandas llenas, como sucede con los aislantes, pero en este caso la banda gap (E_g) con respecto a los niveles vacíos más bajos es relativamente pequeña. Así, algunos electrones pueden alcanzar la energía necesaria para tener movilidad. De esta manera, un aporte de energía adicional ya sea mediante la excitación térmica o por la aplicación de un potencial eléctrico externo, puede excitar algunos de los electrones ubicados en la *banda de valencia* promoviéndolos hasta la *banda de conducción*. De esta forma la carga eléctrica podrá ser transportada por los electrones de la banda de conducción o por los huecos dejados en la banda de valencia.

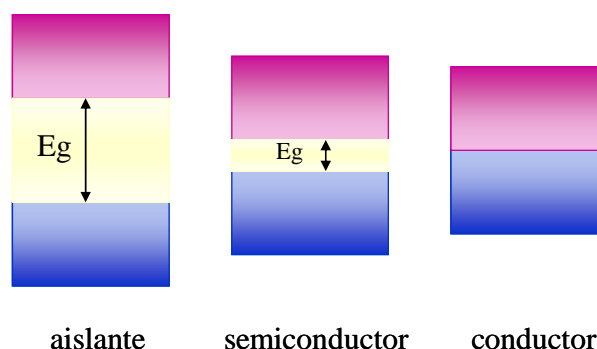


Figura 2.6. Conductores, semiconductores y aislantes desde el punto de vista de la teoría de bandas

2.4.- Estados electrónicos

En el caso de las moléculas conjugadas existen estados electrónicos de mayor y menor energía. El orbital molecular más alto ocupado es conocido como HOMO por sus siglas en inglés (highest occupied molecular orbital) así como también el orbital molecular más bajo no ocupado, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Si se le proporciona la energía suficiente a la molécula, por ejemplo por medio de radiación UV, un electrón puede ser removido del nivel HOMO (proceso químico de oxidación) dejando la molécula cargada positivamente como un catión y teniendo en términos de conductividad un hueco en el nivel HOMO. Si por el contrario, un electrón es añadido al nivel LUMO (proceso químico de reducción) la molécula se cargará

negativamente como un anión teniendo en términos de conductividad un electrón en el nivel LUMO. Estos niveles HOMO y LUMO son conceptualmente similares a los estados en las *bandas de valencia* y *bandas de conducción* descritos por la teoría de bandas (sección 2.3.). Debido a que el electrón en el nivel LUMO y el hueco en el nivel HOMO están localizados en la misma molécula, son capaces de formar una especie neutra excitada llamada excitón, la cual al volver a su estado fundamental desprende energía en forma de luz (**Figura 2.7**).

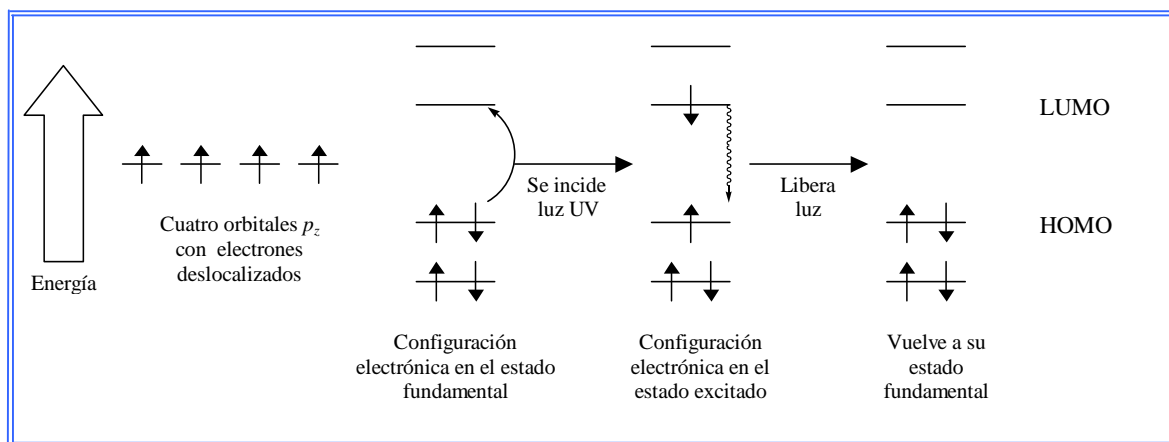


Figura 2.7. Configuración electrónica en el estado basal y en el estado excitado

Como fue descrito anteriormente, cuando un átomo absorbe energía ocurre una transición electrónica desde un estado basal a un estado excitado lo cual se ve reflejado en una nueva configuración electrónica. Cuando una molécula es excitada, los electrones acceden a orbitales moleculares desocupados y de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles pueden formarse diversos estados excitados.

Si los electrones toman la misma orientación del espín existente en el estado basal, es decir los electrones son de espines opuestos (apareados), el excitón que se forma es llamado *singlete*, siendo el espín resultante igual a cero ($S=0$). Si por el contrario, los espines son idénticos, se forma el estado excitado llamado *triplete* en donde $S=1$, (**Figura 2.8**). Cabe señalar que los excitones singletes son los responsables de la fluorescencia, ya que los excitones tripletes no presentan emisión fotónica sino más bien calorífica.

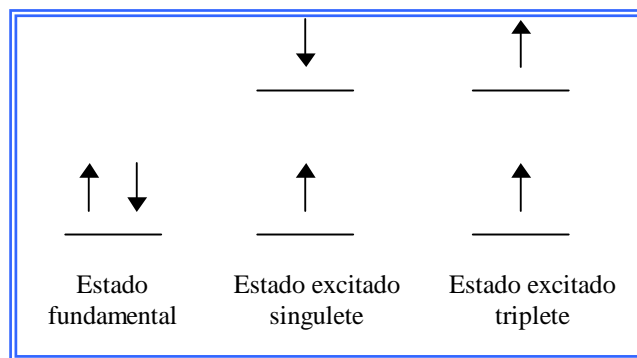


Figura 2.8. Estados electrónicos excitados singlete y triplete

2.5.- Conductividad en materiales orgánicos conjugados

En los últimos años, las moléculas orgánicas conjugadas han sido usadas como materiales activos en una amplia gama de dispositivos entre los que se encuentran copadoras e impresoras, baterías, transistores, diodos electroluminiscentes y celdas fotovoltaicas. En todos estos dispositivos se requiere de un eficiente transporte de carga eléctrica a través del material así como de la inyección y/o remoción de carga en la interfase, por tal motivo, es imprescindible que las moléculas que conforman estos dispositivos exhiban propiedades semiconductoras.

Dicho transporte de carga es posible gracias a las cargas negativas (tipo n) y las cargas positivas (tipo p), las cuales presentan diferente movilidad así como densidad de portadores de carga. Así pues, la conductividad de cualquier material depende fuertemente de estos dos factores.

Es bien sabido que las propiedades eléctricas de un material están determinadas por su estructura electrónica, de esta manera, según lo anteriormente descrito en la sección 2.3, los polímeros conjugados son considerados como materiales semiconductores debido a que sus electrones π se encuentran deslocalizados a lo largo del esqueleto principal gracias al traslape de orbitales formando una larga nube electrónica.

2.6.- Diodos electroluminiscentes orgánicos

Para entender mejor el proceso de construcción y funcionamiento de un dispositivo electroluminiscente es necesario definir primeramente los diferentes componentes que lo integran. Un diodo electroluminiscente simple (**Figura 2.9**) está constituido principalmente por cuatro partes, teniendo cada una un rol específico: 1) Un sustrato rígido que generalmente es vidrio o un polímero flexible como el poli(carbonato) o el poli(etilen tereftalato), 2) Un electrodo transparente y conductor del tipo ITO (óxido de indio y estaño) por el cual se inyectan huecos y el cual se polariza positivamente cuando el diodo se pone bajo corriente eléctrica, 3) Una película nanométrica constituida del material orgánico semiconductor y finalmente 4) Un electrodo que inyecta electrones, constituido normalmente por un metal, por ejemplo magnesio, calcio o aluminio que se deposita sobre la película emisora por evaporación a alto vacío.

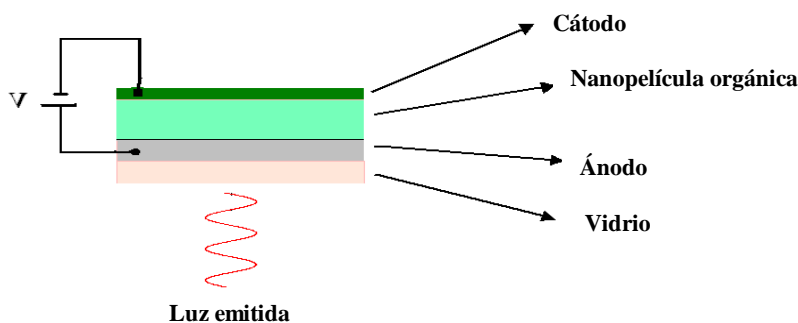


Figura 2.9. Representación esquemática de un diodo electroluminiscente orgánico simple

Al aplicarle un cierto voltaje a través de los electrodos, los electrones (por parte del cátodo) y los huecos (por parte del ánodo) se mueven en el interior de la película orgánica formando especies neutras excitadas capaces de emitir fotones^{2,3}.

2.6.1.- El Ánodo

El ánodo está compuesto de óxido de indio y estaño (ITO) el cual es estable, transparente, altamente conductor y con una alta actividad o alta función de trabajo (W_f de 4.5 – 5.3 eV), valores que son muy cercanos a los niveles HOMO de los polímeros y oligómeros conjugados semiconductores. Además, se moldea fácilmente usando técnicas litográficas para definir y

diseñar diferentes regiones de emisión en un sustrato. Las películas de ITO evitan la migración de iones del vidrio a la materia orgánica.

2.6.2.- El Cátodo

El cátodo es preferentemente un metal o una aleación de dos metales con baja actividad o baja función de trabajo (W_f) que permiten una eficiente inyección de electrones al interior del material orgánico. Entre los metales que más se han usado se encuentran el magnesio (W_f de 3.7 eV), el calcio (2.9 eV) y el aluminio (4.3 eV), sin embargo todos ellos son muy reactivos a las condiciones atmosféricas y requieren de un proceso de encapsulación rigurosa después de ser depositados en la película.

Tang y colaboradores encontraron que el magnesio es un material difícil de depositar y los resultados son poco reproducibles en muchos de los compuestos orgánicos, sin embargo, al evaporar simultáneamente una pequeña cantidad de plata de una segunda fuente durante la evaporación del magnesio (co-evaporación), los rendimientos cuánticos de la película emisora se mejoran en gran medida y los resultados son reproducibles. De esta forma, una de las aleaciones más utilizadas es la de Mg:Ag con una proporción de 10:1. Por otra parte, estudios realizados por Murayama y col.⁴ reportan que electrodos de Al:LiF con una concentración de 0.1% de litio proporcionan una reducción en el voltaje aplicado al diodo y simultáneamente se incrementa la eficiencia de la electroluminiscencia. Estos resultados explican el por que en numerosos artículos de la literatura los diodos se fabrican preferentemente con estos dos metales combinados y no individualmente.

2.6.3.- Materiales orgánicos emisores

Existen dos grandes categorías de compuestos orgánicos utilizados para la construcción de OLED's: materiales de bajo peso molecular (LMM) los cuales se depositan sobre el ITO por sublimación a ultra alto vacío y los polímeros conjugados depositados a partir de una solución. Los sistemas poliméricos ofrecen la ventaja de ser producidos a bajos costos, aunado a una buena

estabilidad térmica. Sin embargo, una de las limitaciones de los polímeros conjugados es su poca solubilidad debido a fuertes interacciones de Van der Waals entre las nubes electrónicas de las cadenas poliméricas adyacentes y a la pobre entropía de mezclado asociada con la naturaleza rígida del polímero⁵, fenómeno que provoca la formación de agregados y en consecuencia la obtención de películas con mala calidad morfológica y estructural, lo que se traduce en un deficiente o nulo funcionamiento del dispositivo. Al afectarse las propiedades ópticas de los materiales en el caso de los OLED's, se reduce la eficiencia de luminiscencia. Por tal motivo, en los últimos 10 años la comunidad científica relacionada con el área ha buscado diversas alternativas que pongan fin parcial o totalmente a este inconveniente. La sustitución de cadenas alifáticas o fragmentos flexibles sobre el esqueleto principal del polímero ha dado buenos resultados, ya que se han publicado numerosos documentos que más adelante se detallarán, en donde poli(*p*-fenilenos), poli(*p*-fenilenvinilidenos), así como poli(fenilnetinilenos) y poli(tiofenos) han sido sintetizados y estudiados con el fin de encontrar materiales que presenten las propiedades optoelectrónicas óptimas para alguna aplicación en especial.

Ahora bien, una segunda opción ha sido la de dispersar moléculas de bajo peso molecular (que por si solas no forman películas) en matrices poliméricas, como poli(carbonato), poli(acrílico), poli(vinil carbazol), inertes a efectos electrónicos, generando dispositivos híbridos⁶ con excelentes propiedades de emisión. Cabe señalar que hay estudios muy interesantes sobre materiales de bajo peso molecular y polímeros conjugados utilizados en estudios de electroluminiscencia realizados por Chen y col.⁷ y Kraft y col.⁸

Por otra parte, una alternativa bastante atractiva y muy prometedora ha sido la síntesis de oligómeros conjugados que presentan la ventaja de ser moléculas con un tamaño de cadena controlado y estructura definida, lo cual los convierte en materiales monodispersos, característica que los hace ser considerados como materiales puros desde el punto de vista de sus propiedades optoelectrónicas. Así mismo, presentan una amplia gama de emisión de colores, incluso las propiedades ópticas de una molécula con 7 unidades repetitivas compite con las de un polímero y por si fuera poco exhiben una buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, lo que permite procesarlos fácilmente por diversas técnicas.

De esta manera, se pueden sintetizar oligómeros y polímeros conjugados que cubran todo el espectro de emisión, desde el azul hasta el rojo, en donde la condición primordial es que los

materiales deben poseer estructuras que permitan la deslocalización de electrones para proporcionar una fuerte fluorescencia a la longitud de onda deseada.

A manera de conclusión, para que una molécula pueda ser considerada candidata para emplearse en la elaboración de un diodo electroluminiscente debe reunir los siguientes requisitos:

- ☛ Debe presentar una elevada conjugación.
- ☛ Debe exhibir altos rendimientos cuánticos o alta fluorescencia.
- ☛ Debe ser soluble en algún disolvente orgánico que le permita depositarla sobre los sustratos por alguna técnica y que genere películas homogéneas y de espesor controlado, generalmente entre 5 y 200 nm.
- ☛ Debe ser capaz de formar películas sobre sustratos de ITO.
- ☛ No deben degradarse por efectos de la temperatura, mínimo debe ser estable a 150°C.
- ☛ Las películas deben mantener sus propiedades por periodos largos de tiempo. Muchos materiales tienden a cristalizar después de un tiempo y este proceso puede acelerarse cuando aumenta la temperatura durante la operación del dispositivo.

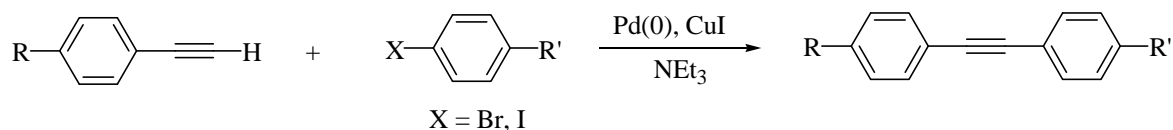
Como se puede ver, tanto la morfología de las películas como la pureza de los materiales orgánicos es de gran importancia, de ahí que se requiera una exhaustiva caracterización química y fisicoquímica de ellos para que el transporte de cargas y la emisión sean eficientes.

2.7.- La reacción Sonogashira-Heck

Aproximadamente hace 30 años, un grupo de investigadores japoneses y norteamericanos diseñaron y ejecutaron simultáneamente reacciones de acoplamiento catalizadas por especies de paladio entre un halogenuro de arilo y acetilenos terminales. Estos investigadores demostraron con diversos experimentos que esta reacción es de gran utilidad en el campo de la síntesis orgánica y en los últimos 15 años se ha convertido en una poderosa herramienta para la formación de enlaces C-C en la síntesis de acetilenos internos.

Específicamente en 1975, Sonogashira y col.⁹ reportaron que un acetileno terminal puede ser fácilmente acoplado a un bromuro o yoduro de arilo por la acción catalítica del complejo

dicloro bis(trifenilfosfina) paladio II en presencia de trietilamina como disolvente, bajo condiciones de reacción medias ($\sim 60^\circ\text{C}$).



Estos investigadores japoneses sugieren que el mecanismo de catálisis implica inicialmente la formación de un bis(trifenilfosfina) dialquinil paladio (II) (**1**), el cual se genera a partir de PdCl_2 y trifenilfosfina (PPh_3), posteriormente se produce la especie catalítica bis(trifenilfosfina) paladio (0) por la reducción del Pd(II) a Pd(0) con la eliminación reductiva de un dímero de diacetileno (**2**). La subsecuente adición oxidativa del halogenuro de arilo (**3**), seguida por una alquinilación del aducto genera una especie coordinada Pd-(PPh_3)₂-aril-alquinil (**4**). Mediante una eliminación reductiva se obtiene el aril-acetileno y se regenera el complejo bis(trifenilfosfina) paladio (0) (**5**).

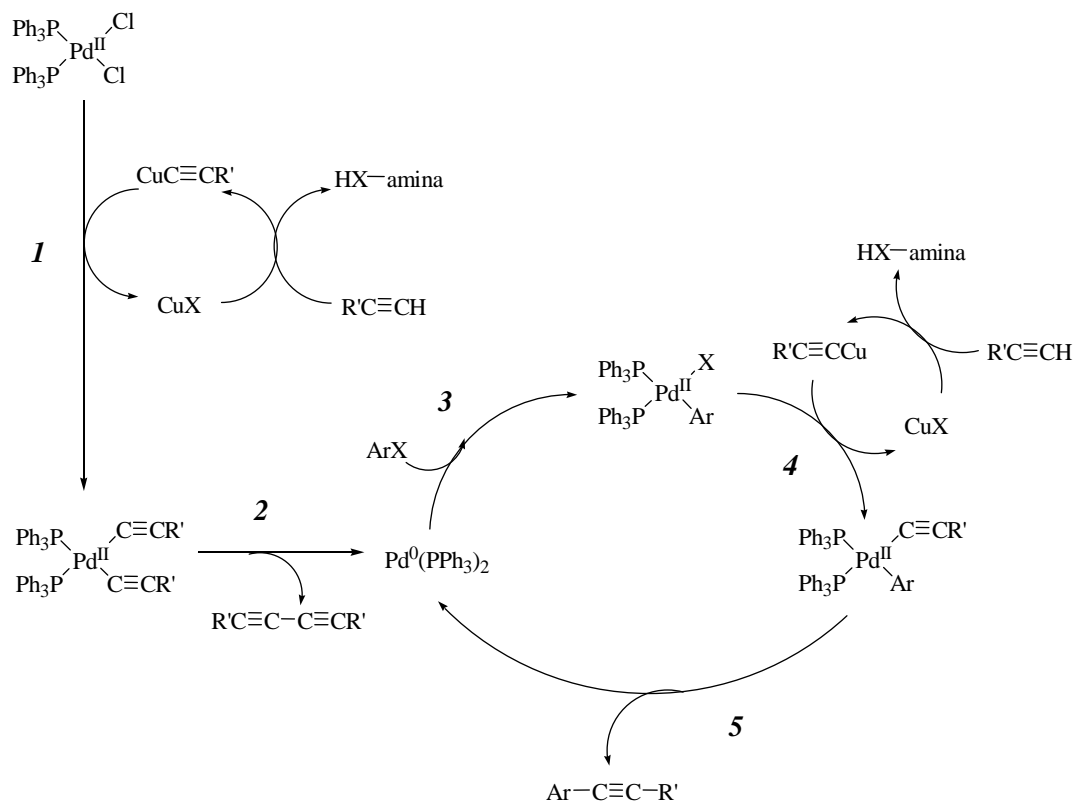


Figura 2.10. Mecanismo propuesto por Sonogashira-Heck para el acoplamiento de acetilenos terminales con halogenuros de arilo

El mecanismo propuesto por Heck y col.¹⁰ concuerda con el de Sonogashira, sólo difieren en que éste último emplea CuI como co-catalizador, pues establece que la etapa de reducción de Pd(II) a Pd(0) así como la sustitución del acetileno al complejo de paladio es catalizada por el CuI en forma de acetiluros de cobre(II), proceso conocido como transmetalación (**Figura 2.10**)

Amatore¹¹, en 1993, publicó un trabajo referente a las sustituciones aromáticas nucleofílicas catalizadas por complejos de paladio cero-valente y propuso un mecanismo simplificado que procede a través de una secuencia que involucra cuatro etapas las cuales fueron investigadas por resonancia magnética nuclear de ³¹P y por técnicas electroquímicas (**Figura 2.11**).

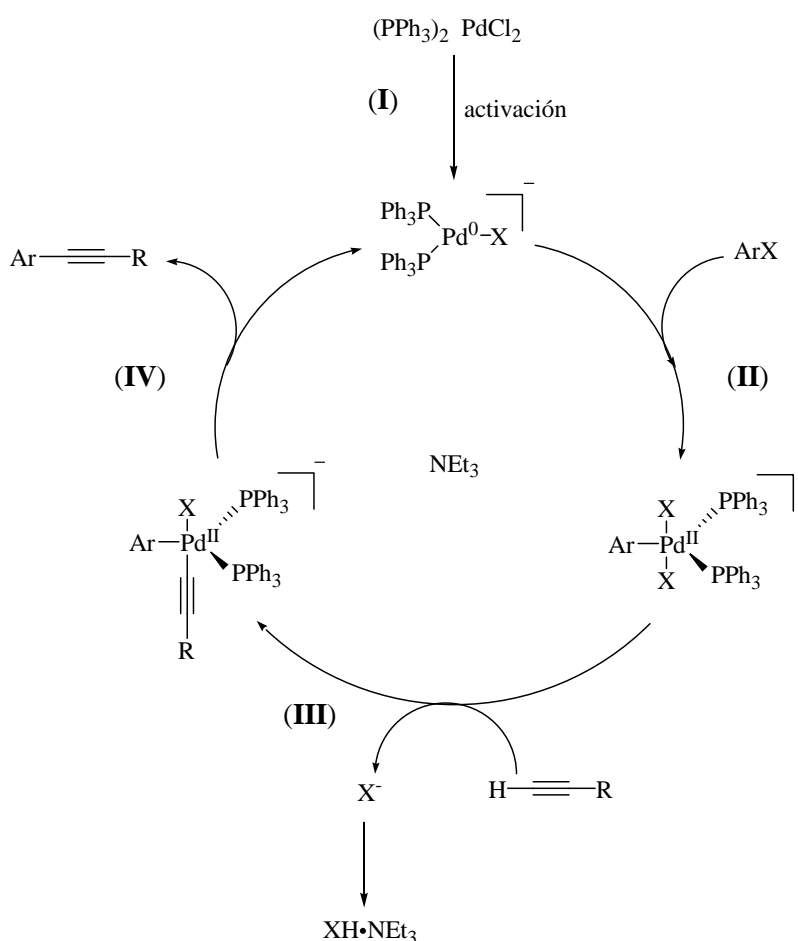
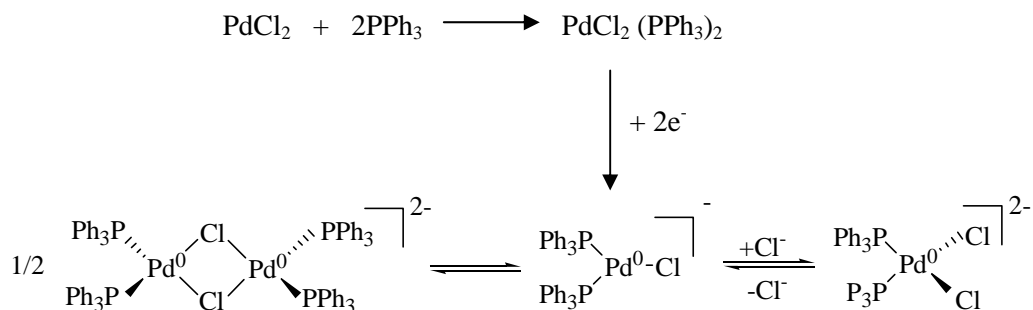
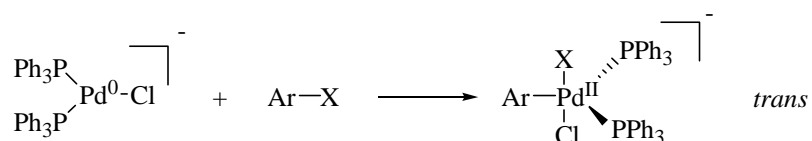


Figura 2.11. Ciclo catalítico del paladio propuesto por Amatore para el acoplamiento de acetileno terminal con halogenuros de arilo

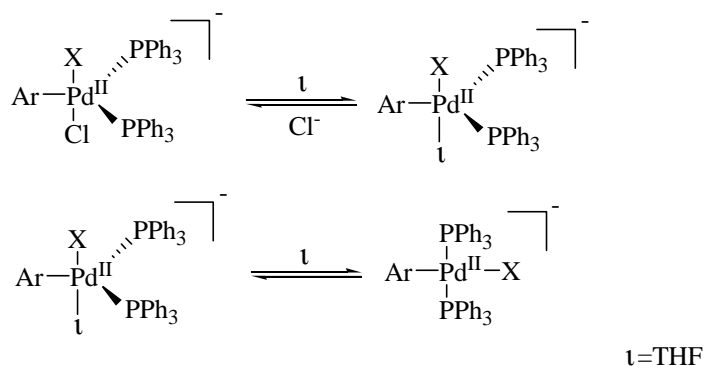
- I. La reducción del paladio (II) a paladio (0), en esta primer etapa la presencia de cationes producto del CuI actúan como reductores contribuyendo a la formación de pares de iones a partir del $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. En el medio se forman en realidad especies aniónicas en equilibrio.



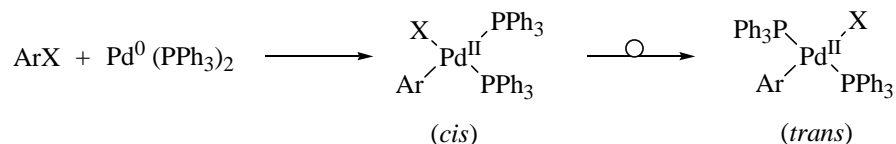
- II. La segunda etapa consiste en una rápida adición oxidativa de un halogenuro de arilo a un complejo de paladio cero-valente. Amatore deduce que se forma un complejo aniónico pentacoordinado aril-paladio(II)-*trans*, el cual es susceptible de reaccionar con el nucleófilo formado a partir del acetileno.



En esta etapa se produce inmediatamente una rápida pero reversible eliminación de un ion haluro de dicho complejo pentacoordinado, posiblemente a través de su sustitución por moléculas de disolvente (THF).



Mediante una isomerización, el intermediario *cis* producido sufre un rearrreglo que concluye en el producto *trans*-aril paladio (II) que es termodinámicamente estable.



III. El ciclo catalítico continúa con la sustitución nucleofílica del acetileno sobre el paladio (II), dando lugar a la formación de un nuevo complejo aniónico pentacoordinado de paladio. Cabe señalar que en esta etapa, tanto el protón acetilénico como el halógeno sustituido en el paladio son capturados por el disolvente, normalmente la trietilamina formándose una sal insoluble que precipita.

IV. La cuarta y última etapa consiste en una eliminación reductiva de los sustituyentes arilo y acetiluro, obteniéndose el producto final del acoplamiento y regenerándose la especie de paladio (0). Esta etapa sólo puede proceder partir de complejos *cis*, por lo que el derivado *trans* termodinámicamente estable formado en la sustitución nucleofílica debe isomerizarse antes de que esta etapa pueda ocurrir.

Cabe señalar que este ciclo propuesto por Amatore es el que ha tenido una mejor aceptación en el ambiente científico, sin embargo el mérito de la reacción se le sigue dando a Sonogashira-Heck, por haber sido ellos los primeros en utilizar el paladio con tal fin y por proponer un primer mecanismo de reacción.

En lo referente a las condiciones de reacción, es importantísima la exclusión del oxígeno¹² para evitar la desactivación del catalizador y minimizar el homoacoplamiento de acetilenos catalizado por sales de cobre para formar diacetilenos indeseables (dimerización oxidativa de acetilenos), los cuales pueden competir con la reacción deseada. Por esta razón, el acoplamiento es conducido bajo flujo de nitrógeno, sin embargo, hay que considerar que Sonogashira propone en su mecanismo que dichas estructuras diacetilénicas son formadas inevitablemente durante el acoplamiento

Existen varios factores¹³ importantes que se deben considerar en esta reacción de acoplamiento, tales como la elección del halogenuro de arilo, el efecto electrónico de los sustituyentes sobre dicho halogenuro de arilo, el tipo de catalizador, así como el disolvente.

➤ Elección del halogenuro de arilo

La reactividad del halogenuro de arilo está directamente relacionada con su electronegatividad, de forma que el más reactivo es el yodo y el menos reactivo es el flúor de acuerdo al siguiente orden: $I > Br > Cl > F$. De hecho, los fluorarilos son prácticamente inertes a esta reacción de acoplamiento Sonogashira-Heck. El acoplamiento de los cloroarilos con alquinos depende de la naturaleza electrónica de los sustituyentes, así por ejemplo con arilos sustituidos con grupos electroattractores, particularmente nitro¹⁴, se pueden obtener rendimientos de hasta un 20%. Los compuestos más reactivos son los bromo y los yodoarilos, sin embargo existe una diferencia de reactividad entre los dos halógenos, mientras que las reacciones con bromoarilos requieren de energía de activación mediante calentamiento $\sim 50^{\circ}\text{C}$, el acoplamiento con yoduros de arilo se puede llevar a cabo a 0°C . Estas diferencias energéticas permiten realizar el acoplamiento de forma muy selectiva de un halógeno sobre otro sustituido en el mismo arilo.

➤ Sustituyentes en el halogenuro de arilo

Considerando que el complejo de paladio (0) es rico en electrones, la adición oxidativa del halogenuro de arilo al complejo de paladio (0) estará influenciada por esta propiedad. Entre más electroattractor es el halogenuro de arilo, más rápida es su adición al complejo de Pd (0) y por tanto entre más electrodonador sea el haloareno, más lenta es la adición oxidativa.

➤ Tipo de catalizador

El complejo tetracoordinado se puede formar *in situ* partiendo del cloruro de paladio (PdCl_2) y un exceso de trifenilfosfina (PPh_3). La presencia de una sal de cobre como el CuI permite la reducción a paladio (0). Sin embargo, existen comercialmente, complejos previamente formados, del cual destaca el dicloro bis(trifenilfosfina) paladio (II), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, como el más

utilizado debido a su estabilidad al aire y relativo bajo costo en relación a otros catalizadores como $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, el $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y el $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.

➤ **Disolvente**

El disolvente debe cumplir con ciertos requisitos fundamentales para que se lleve a cabo la reacción, éste debe estar compuesto principalmente de una base capaz de sustraer el protón del acetileno terminal para realizar la sustitución nucleofílica del alquino a la especie de Pd (II). En su mayoría, son las aminas quienes tienen un buen desempeño, de las cuales destacan la trietilamina, la dietilamina y la diisopropilamina. Además, se pueden emplear co-solventes como el tetrahidrofurano (THF), el tolueno, la N,N dimetilformamida (DMF), etc. Su función radica en difundir el compuesto organometálico en el medio y el de mantener las especies monoméricas, oligoméricas o macromoleculares en solución. Cabe señalar que el THF es el más utilizado ya que tiene buenas propiedades de solvatación para los complejos metálicos y promueve la solubilidad de las cadenas laterales.

2.8.- Estado del arte

La electroluminiscencia fue observada por primera vez por Pope y col.¹ a partir de monocristales de antraceno, ellos construyeron un dispositivo empleando electrodos de plata y al aplicarle un voltaje observaron la emisión de luz de color azul brillante. Sin embargo Pope observó que se requerían voltajes muy altos para iluminar el diodo (~120 V), voltaje bajo el cual el monocristal de antraceno se degradaba a los dos segundos.

Posteriormente, en 1982 Vincent y col.¹⁵ fabricaron dispositivos basados en películas evaporadas de antraceno, las cuales fueron mucho más delgadas que los monocristales utilizados por Pope ya que el uso de películas muy delgadas aumenta considerablemente la eficiencia del dispositivo, trabajando a voltajes mucho más bajos.

Hacia 1983, fue reportado por Patridge¹⁶ el uso de dispositivos poliméricos electroluminiscentes basados en poli(9-vinilcarbazol) dopado con relativamente mejor éxito, y en ese mismo año, Lakmikantham¹⁷ desarrolló por primera vez las primeras moléculas con cadenas conjugadas del tipo fenilnetileno vía un acetiluro cuproso.

En 1989, un grupo de investigadores de Cambridge¹⁸ descubrió que el polímero conjugado del tipo poli(*p*-fenilvinilideno) (PPV) presentaba excelentes propiedades electroluminiscentes al depositarlo entre electrodos en forma de nanopelícula, y observaron que el dispositivo incrementaba su rendimiento cuántico a voltajes de aplicación muy bajos. A partir de entonces, los polímeros conjugados semiconductores han llamado la atención debido a la perfecta combinación entre propiedades ópticas y electrónicas brindadas por su carácter semiconductor y las ventajas en cuanto a procesamiento y propiedades mecánicas de los polímeros.

En un principio, al igual que el PPV, el poli(tiofeno)^{19, 20} y el poli(*p*-fenileno) (PPP)^{21, 22} eran los compuestos base para el estudio y construcción de dispositivos electroluminiscentes. Inclusive, han sido estudiadas moléculas que conjuntan segmentos fenilvinilidenos y *p*-fenilenos²³ con la finalidad de estudiar su comportamiento óptico, electrónico y electroluminiscente.

Algunos años después se encontró que, los poli(arilnetinilenos) (PAE) basados en unidades alternadas de arilos y acetilenos, particularmente los poli(fenilnetinilenos) (PPE), exhiben propiedades foto y electroluminiscentes excelentes²⁴, sin embargo, debido a su baja solubilidad y pobre procesabilidad, los PAE recibieron poca atención. Hasta que tiempo después se logró aumentar su solubilidad sustituyendo cadenas flexibles en los arilos o mediante la alternancia de dichos arilos con piridinas²⁵. Se ha encontrado que estos materiales, debido a su conjugación y remarcada rigidez, imparten atractivas propiedades ópticas y de cristal líquido²⁶, de forma que se han sintetizado oligómeros desde dímeros, trímeros, pentámeros, etc., con el fin de comprender mejor sus propiedades.

Los oligo(fenilnetinilenos) (OPE) nacen como estructuras llamadas “cables moleculares”²⁷ con aplicación potencial en dispositivos de transporte electrónico, fotónico y de óptica no lineal, es decir, dispositivos nanoelectrónicos. Además, gracias a que los oligómeros presentan sistemas bien definidos en cuanto a tamaño, peso molecular y longitud precisa, su campo de aplicación se abre grandemente hacia el área biológica, optoelectrónica y de almacenamiento y transmisión de datos, lo que los conduce hacia el dominio de la nanotecnología.

Los métodos de síntesis han experimentado una evolución continua, siempre con la meta primordial de obtener altos rendimientos a costa de rutas sencillas y eficientes. A la fecha se han

realizado una gran cantidad de trabajos relacionados con estos compuestos fenileneitínicos. Su síntesis se basa principalmente en el acoplamiento catalizado por paladio entre un haluro de arilo y un acetileno terminal (Acoplamiento de Sonogashira-Heck) de acuerdo a lo mencionado en la sección 2.7.

Diversos polímeros con unidades repetitivas de tipo fenileneitínico²⁸ han sido sintetizados mediante policondensación catalizada por especies de Pd. Estos poli(fenileneitínicos) frecuentemente se ven sustituidos en las unidades repetitivas por cadenas alquílicas y alquílicas, con la intención de observar su efecto donador y atractor, respectivamente. Dicho efecto contribuye indudablemente a la deslocalización electrónica a lo largo de la cadena, ya que al ser modificada la transferencia de carga intramolecular en el segmento conjugado también se ven afectadas las propiedades ópticas. Al mismo tiempo, las cadenas alquílicas del éter o del éster incrementan la solubilidad del polímero evitando parcialmente el fenómeno de agregación debido a las interacciones electrónicas π .

Al respecto, trabajos muy fructíferos han sido publicados por Le Moigne y su equipo^{29,30} en donde presentan una completa caracterización y estudio de propiedades ópticas, térmicas y estructurales de PPE sustituidos con grupos alcoxi y alquílicas con cadenas hidrocarbonadas de 10 y 12 átomos (**Figura 2.12**).

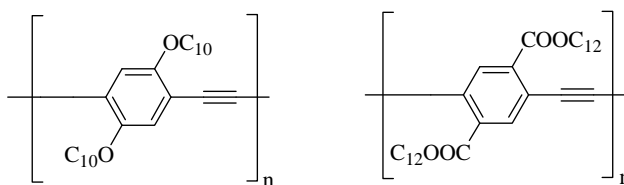


Figura 2.12. Algunos poli(fenileneitínicos) sintetizados por Le Moigne y col.

Por otra parte, es bien sabido que la preparación de oligómeros de longitud de cadena precisa sustituidos con cadenas alquílicas es una opción que resulta muy atractiva y que puede brindar información valiosa acerca de las propiedades ópticas y de emisión relacionadas con la estructura molecular. Las metodologías sintéticas modernas prueban ser extremadamente poderosas para la obtención directa de los compuestos deseados mediante secuencias a pasos. Las secuencias a pasos toman diversas formas entre las que destacan la química iterativa divergencia/convergencia y la química paso a paso (mono o bidireccional).

La química iterativa divergencia/convergencia³¹ ha sido ampliamente utilizada para sintetizar oligómeros fenilnetinileno pues asegura la obtención de secuencias oligoméricas bien definidas ya que el crecimiento de la cadena sigue un patrón progresivo, además, se lleva un control total respecto a la secuencia de los monómeros y la funcionalidad del grupo terminal. En la **figura 2.13** se presenta una secuencia representativa, la cual comienza con la desprotección selectiva de uno de los extremos del monómero di-prottegido obteniéndose así dos monómeros mono-prottegidos, de esta manera están listos para ser acoplados y dar un dímero protegido en la misma forma que el monómero original, pudiéndose repetir este proceso n veces para proporcionar series de longitud 2^n .

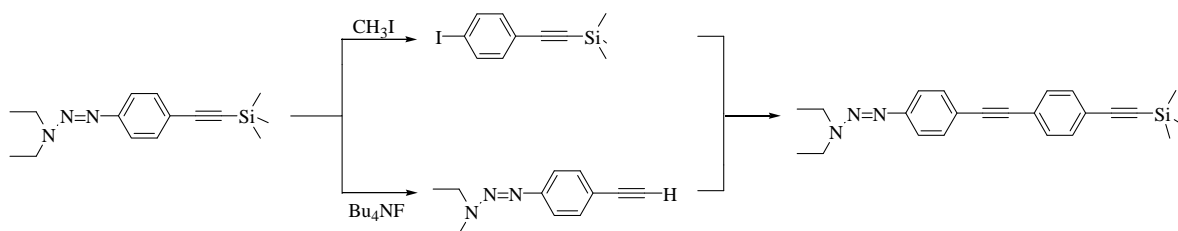


Figura 2.13. Ruta divergente/convergente que involucra el acoplamiento catalizado por Pd (0) de un acetileno terminal con un arilyoduro

Como se puede observar, el acoplamiento se realiza entre un yoduro de arilo y un acetileno terminal. El trimetilsililacetileno y el 3,3 dietil triazeno son utilizados comúnmente como grupos protectores del acetileno y el yodoarilo, respectivamente, con la ventaja de que cada uno de estos grupos puede ser removido selectivamente en presencia del otro y son estables a las condiciones del acoplamiento.

En lo que respecta a la química paso a paso, este proceso involucra un método selectivo protección-desprotección seguido por el acoplamiento catalizado por paladio (0) (**figura 2.14**). En el caso de una ruta paso a paso bidireccional, que constituye la metodología utilizada en este trabajo de tesis, un haluro de arilo es acoplado a un acetileno terminal para formar un trímero, el cual presenta grupos protectores en los extremos que al ser activados permiten el acoplamiento de dos nuevas unidades monoméricas con función acetileno, permitiendo el crecimiento del oligómero en ambos sentidos. Los grupos protectores que se utilizan generalmente son el trimetilsililacetileno y el 3,3 dietil triazeno.

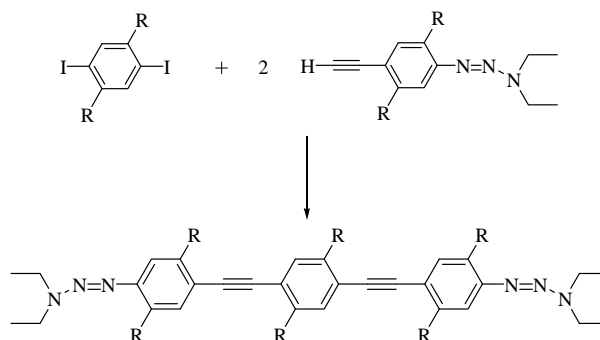


Figura 2.14. Ruta paso a paso bidireccional catalizada por Pd (0) entre un acetileno terminal y un haluro de arilo

Muchas investigaciones han sido reportadas respecto a la síntesis de OPE vía química iterativa divergencia/convergencia y paso a paso³² entre las que destaca un documento realizado por Godt y col.³³ cuya estrategia sintética está basada en la selectividad del halógeno (Br-I) durante el acoplamiento.

Esto es tan sólo una muestra de la gran cantidad de investigaciones que hasta la fecha se han desarrollado en el campo de los polímeros y oligómeros conjugados semiconductores, los cuales se perfilan como la base para el diseño de nanoestructuras con una amplia gama de aplicaciones en nanotecnología, área científica que está en pleno auge en la actualidad.

2.9.- Los cristales líquidos

En los últimos treinta años el área referente a los cristales líquidos (CL) ha experimentado un rápido crecimiento, entre otras causas, debido a su evidente aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Actualmente podemos encontrar un gran número de artículos comerciales que emplean esta tecnología, entre los más comunes destacan las pantallas de televisores, computadoras portátiles, relojes, calculadoras y termómetros. Año con año, la tecnología va evolucionando y la demanda en el mercado de dichos materiales lleva a los grupos de investigadores de todo el mundo a desarrollar materiales atractivos que presenten una amplia gama de propiedades fisicoquímicas que satisfagan los requerimientos establecidos por el sector empresarial.

Un cristal líquido es considerado como un estado de la materia intermedio entre un líquido isotrópico y un sólido cristalino, está conformado por estructuras que tienen la capacidad

de autoensamblarse adquiriendo diversas organizaciones características resultado de las interacciones moleculares particulares del material propiciando un cierto grado de orden a larga distancia³⁴. Se le considera como un fluido que forma estructuras continuas sin interfase, sin embargo, a diferencia de un líquido isotrópico, un cristal líquido presenta un cierto grado de orden, lo cual le brinda propiedades anisotrópicas. Está claro que la diferencia entre un líquido verdadero y un sólido cristalino consiste en que las moléculas de un cristal están ordenadas orientacional y posicionalmente, ubicándose cada molécula en un sitio específico, en cambio, en un líquido, las moléculas se encuentran desordenadas, situadas al azar en la muestra. En un cristal líquido, las moléculas mantienen cierto grado de orden orientacional y algunas veces, orden posicional. El grado de orden presente en un CL es ciertamente muy pequeño comparado con el orden en un cristal, por ende, dicho orden se refiere específicamente a que las moléculas tienden a alinearse con respecto a una dirección preferencial, conocida como director (**Figura 2.15**).

El proceso que conlleva a la fusión no es tan simple, puesto que presentan procesos multifase que involucran la fusión del sólido a un estado intermedio conocido como mesofase hasta finalmente convertirse en un líquido isotrópico. Esta mesofase es fluida como si fuera un líquido, característica conocida típicamente como fluidez, que junto con el orden molecular y las propiedades anisotrópicas hacen de los cristales líquidos materiales fascinantes y de gran interés con un extenso y variado campo de aplicación³⁵.

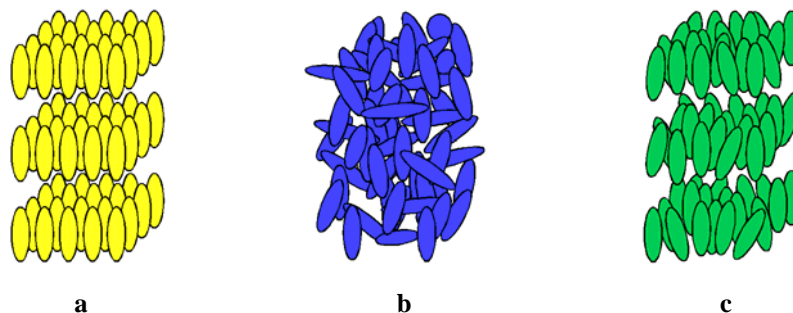


Figura 2.15. Orden molecular en **a)** un sólido cristalino, **b)** un líquido, **c)** un cristal líquido

El descubrimiento de los cristales líquidos data de 1888 y se le atribuye a un botánico australiano llamado Fredrich Reinitzer, el cual trabajaba determinando las propiedades físicas de una sustancia derivada del colesterol³⁶ (benzoato de colesterilo) y encontró que mostraba dos puntos de fusión así como una serie de coloraciones inusuales durante el proceso de enfriamiento.

Posteriormente informó de sus descubrimientos a un colega alemán llamado Otto Lehmann, el cual colaboró con el estudio de las propiedades de cristalización que exhibían las muestras proporcionadas por Reinitzer. Estas sustancias fueron llamadas por primera vez con el nombre de cristales suaves que posteriormente cambió al término de fluidos cristalinos. Todos los estudios realizados por ambos investigadores dieron frutos y culminaron con la clasificación de los cristales líquidos hecha por George Friedel en 1922.

En el transcurso de las siguientes décadas, se desarrollaron diversas investigaciones aisladas y de poca trascendencia debido a su pobre difusión además de que aún no se les encontraba aplicación alguna. Cerca de los 60's, grupos de investigadores norteamericanos, británicos y soviéticos comenzaron a trabajar en el área, descubriéndose el primer cristal líquido moderadamente estable a temperatura ambiente.

Fue hasta 1970-1980 que el interés por los cristales líquidos tomó renovada fuerza, recobrando el interés del ámbito científico, y desde entonces se han desarrollado numerosas investigaciones, siendo en la actualidad un área del conocimiento en constante progreso, que compite con otras tecnologías de pantallas planas en cuanto a durabilidad, consumo de energía, costos, eficiencia, brillantez, entre otras características.

Precisamente a mediados de la década de 1970 fue introducido el primer reloj digital de pulsera así como la primera calculadora que emplearon la tecnología de CL y posteriormente en los años 80's los dispositivos de cristal líquido fueron incorporados por vez primera en una computadora portátil. Hoy en día, es típico que las laptops incluyan dispositivos de cristal líquido, los cuales presentan en general una buena resolución, sin embargo tienen una baja eficiencia de corriente puesto que requieren de una alimentación constante de energía para poder mantener la imagen. Es cierto que con la ayuda de baterías este problema se resuelve de forma parcial, no obstante la energía que proporcionan solamente puede mantenerse por un lapso de dos horas, además el brillo de la imagen producida se ve disminuido de forma importante por el uso necesario de los polarizadores. Como se puede observar, esta tecnología ha sido muy útil para el ser humano, sin embargo su persistente ideal de progreso provoca que día con día dicha tecnología se vea modificada con el fin de encontrar mejores opciones que satisfagan sus expectativas. Es por eso que se prevé que a mediano plazo los dispositivos de cristal líquido usados en electrónica, tal y como los conocemos en la actualidad, se vean modificados e incluso sustituidos por otros desarrollos tecnológicos.

2.9.1.- Tipos de cristales líquidos

Existen diferentes tipos de moléculas que forman fases cristal líquido, las cuales se conocen con el nombre de mesógenos, sin embargo todas ellas presentan dos características en común que son indispensables: deben poseer cierta rigidez además ser anisotrópicas. Cualquiera que sea su forma, siempre presentarán un eje molecular diferente a los otros dos o en otros casos diferentes partes de la molécula exhibirán diferentes propiedades de solubilidad. En ambos materiales, las interacciones entre las moléculas anisotrópicas promueven el orden orientacional y algunas veces posicional existente en la fase fluida.

Los mesógenos se dividen en dos grupos, dependiendo de la forma de las moléculas. El tipo más común de molécula en CL presenta forma de rodillo, tales compuestos son conocidos como cristales líquidos *calamíticos*. Por otra parte, moléculas de forma discoidal conforman los cristales líquidos *discóticos*. Ambos CL se ubican en la clasificación de cristales líquidos *termotrópicos*, llamados así ya que la fase cristal líquido es estable en un cierto intervalo de temperatura (**Figuras 2.16 y 2.17**).

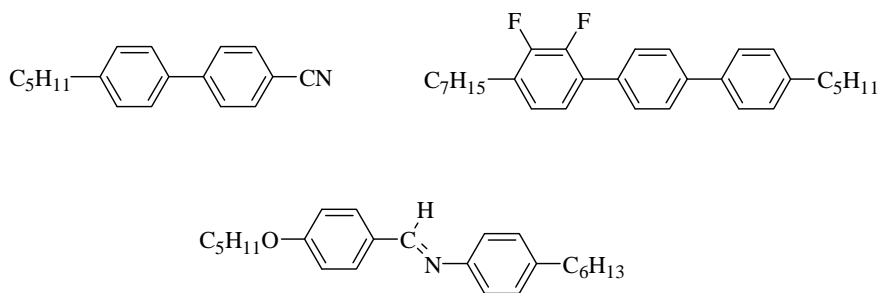


Figura 2.16. Ejemplos de cristales líquidos calamíticos

Existe otro tipo de moléculas, las cuales forman fases CL solamente cuando se mezclan con algún disolvente, siendo la concentración de la solución un factor importante. Estos cristales líquidos se conocen con el nombre de *liotrópicos*. Los compuestos que se encuentran en esta clasificación combinan grupos hidrófobos en un extremo con grupos hidrófilos en el otro. Tales moléculas anfifílicas forman estructuras ordenadas tanto en disolventes polares como no polares, excelentes ejemplos son los jabones y algunos fosfolípidos (**Figura 2.18**). Cuando se disuelven en un disolvente polar, los extremos hidrófobos se colocan juntos dejando los extremos hidrófilos hacia el disolvente formándose así micelas o vesículas, según sea el caso. El proceso contrario

ocurriría al emplear un disolvente no polar, en donde la parte hidrófoba se colocaría en contacto con el disolvente.

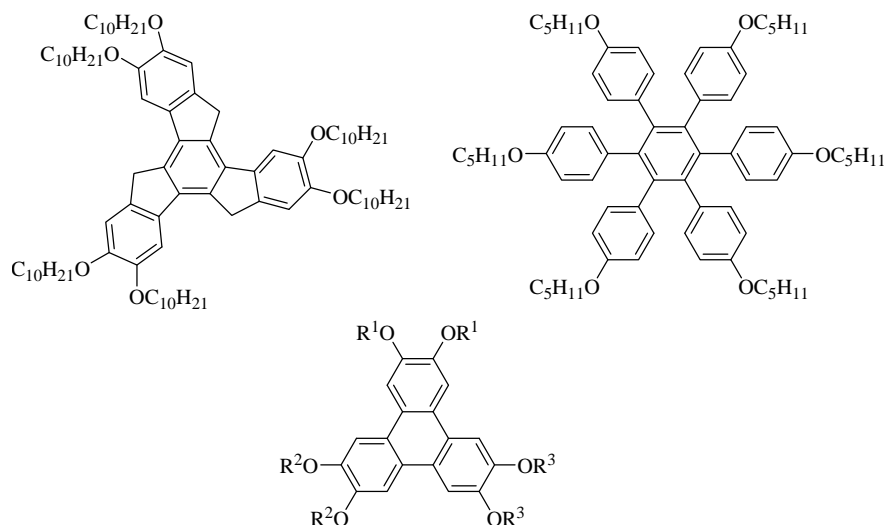


Figura 2.17. Ejemplos representativos de mesógenos discóticos

El último tipo de molécula que forma fases CL son los polímeros, en donde se requiere que ciertas secciones del polímero sean rígidas. En algunos casos, la cadena principal del polímero está constituida por unidades estructurales rígidas parecidas a moléculas calamíticas separadas por cadenas hidrocarbonadas flexibles, siendo las zonas rígidas las responsables del orden orientacional y algunas veces posicional característico de los cristales líquidos. Por otro lado, en los polímeros con cadenas laterales, las secciones rígidas están unidas a un polímero flexible por medio de cadenas cortas también flexibles (**Figura 2.19**).

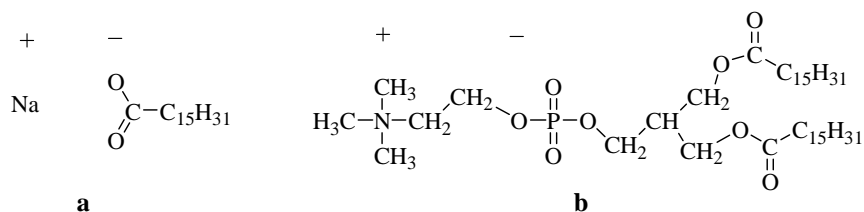


Figura 2.18. Algunos CL liotrópicos, **a)** Jabón, **b)** Fosfolípido

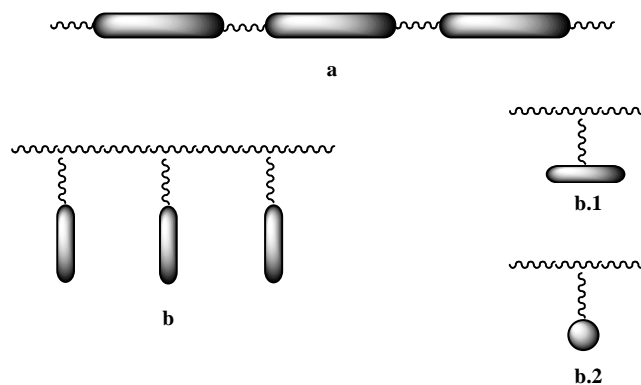


Figura 2.19. a) Cristal líquido polimérico de cadena principal, b) Cristal líquido de cadena lateral unido por un extremo, b.1.) Unidad mesogénica calamítica, b.2.) Unidad mesogénica discótica

El campo de estudio de los cristales líquidos es muy amplio, por lo que debido a la orientación de este trabajo de tesis sólo se profundizará en el tema referente a los cristales líquidos termotrópicos.

2.9.2.- Clasificación de los cristales líquidos termotrópicos

Los cristales líquidos termotrópicos están formados principalmente por moléculas de dos tipos: moléculas con forma de rodillo y moléculas con forma de disco (**Figura 2.20**). Ambas presentan una característica en común, son anisotópicas, ya que su forma es tal que uno de sus ejes moleculares es muy diferente a los otros dos³⁷.

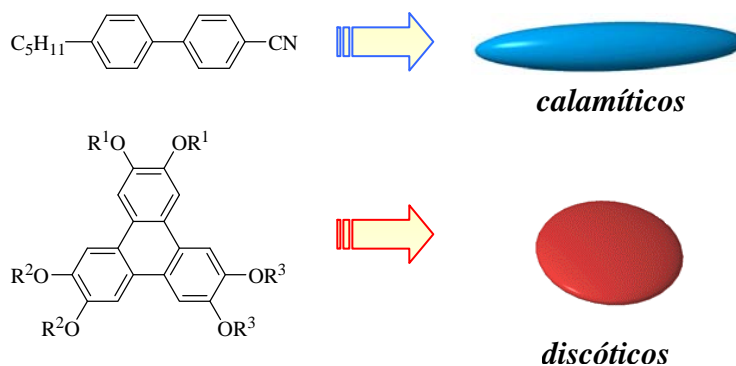


Figura 2.20. Cristales líquidos calamíticos y discóticos

El tipo más común está conformado por las moléculas con forma de rodillo que poseen un eje molecular mucho más largo comparado con los otros dos, tales compuestos son conocidos como cristales líquidos calamíticos.

Es de vital importancia que la molécula sea lo suficientemente rígida para conservar su forma y promover interacciones que favorezcan su alineación.

Por otra parte, las moléculas con forma de disco tienen un eje molecular más corto que los otros dos y los materiales que están formados por ellas se les nombra cristales líquidos discóticos. De igual forma que en los CL calamíticos, es indispensable una parte rígida que mantenga la forma molecular. Estos centros rígidos son generalmente moléculas aromáticas tales como bencenos, trifenilenos, truxenos, ftalocianinas, etc.

2.9.3.- Fases de los cristales líquidos termotrópicos

Los cristales líquidos termotrópicos exhiben diversas fases que se caracterizan por el tipo de orden que presentan. Se puede observar orden orientacional, en el cual las moléculas están colocadas con respecto a una dirección preferencial y orden posicional en donde las moléculas se ubican en capas unas con respecto a otras.

Cada tipo de cristal líquido presenta fases específicas. Los cristales líquidos calamíticos presentan tres fases: nemática, esméctica y nemática quiral, ésta última frecuentemente llamada colestérica. La más simple de todas es la fase nemática, en la cual las moléculas se mantienen orientadas con respecto a una dirección, conocida como director, sin embargo, no presenta orden posicional. Así, las moléculas fluyen y se distribuyen como en un líquido, pero siempre apuntando en la misma dirección.

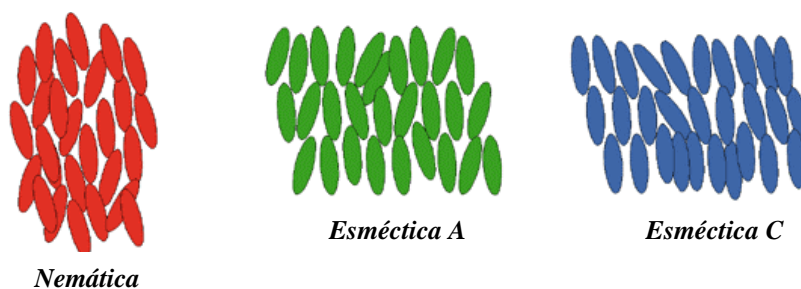


Figura 2.21. Mesofases nemática y esméctica

En lo que se refiere a la fase esméctica, además de orden orientacional muestra también orden posicional, ya que los centros de masa se arreglan en capas. Dependiendo de la posición del director con respecto a las capas, se pueden identificar varios tipos de fases esmécticas. Por ejemplo, en la fase esméctica A, las moléculas apuntan perpendicularmente al plano de las capas, en la esméctica C, las moléculas están inclinadas con respecto al plano de las capas. Cabe destacar que se han descubierto otros tipos de fases esmécticas, siendo en total alrededor de doce diferentes fases (**Figura 2.21**).

Si las moléculas que forman la fase nemática son quirales, se obtiene la fase colestérica, en la cual el director rota en espiral formando una hélice, que refleja la luz visible en diferentes colores dependiendo de la temperatura (**Figura 2.22**).

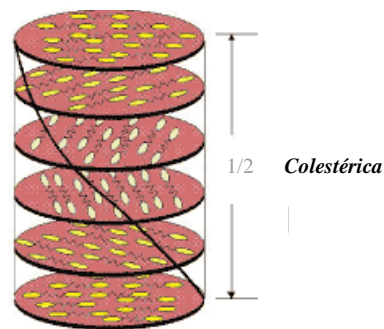


Figura 2.22. Mesofase colestérica

Para los cristales líquidos de tipo discótico se presenta la fase nemática y la fase columnar (**Figura 2.23**). La fase nemática es la más simple y no presenta orden posicional, en cambio, si los discógenos se ordenan posicionalmente, se arreglan de tal manera que forman columnas ya sea en forma rectangular o hexagonal. Según el arreglo molecular dentro de las columnas se pueden observar fases discóticas ordenadas o desordenadas. A esta fase se le conoce con el nombre de mesofase columnar

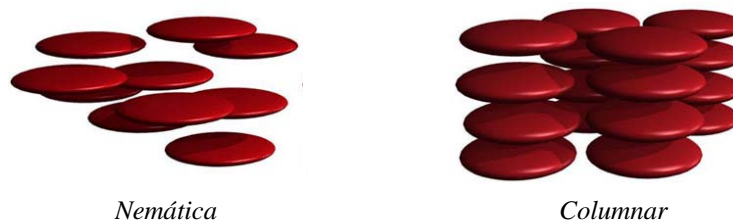
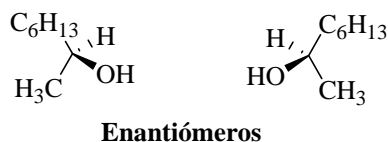


Figura 2.23. Mesofases discóticas nemática y columnar

2.9.4.- Cristales líquidos quirales

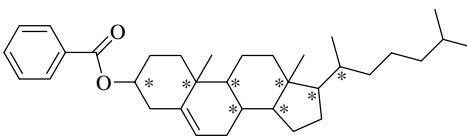
Una molécula quiral es aquella que presenta una imagen especular y que no es superponible. En términos químicos denota que una estructura molecular es asimétrica. En muchos casos tal quiralidad es generada por la existencia de cuatro sustituyentes diferentes estructuralmente unidos a un átomo de carbono tetraédrico (sp^3). Estas cuatro unidades diferentes pueden arreglarse en dos formas, produciendo dos compuestos llamados enantiómeros, que son imagen especular uno del otro.



Ambos enantiómeros son idénticos excepto por la forma en la cual los sustituyentes están arreglados en el espacio. Este arreglo diferente de los grupos funcionales en el espacio es el responsable de la actividad óptica, siendo que uno de los enantiómeros rotará el plano de la luz polarizada hacia la derecha y el otro a la izquierda.

La quiralidad de las moléculas causa la quiralidad en la fase cristal líquido, ya que las moléculas quirales se organizan en una estructura que toma la forma de una hélice.

El primer material termotrópico descubierto en 1888 por Reitnitzer, el benzoato de colesterilo, exhibe la fase nemática quiral o colestérica, de ahí proviene el nombre dado a esta mesofase.



Benzoato de colesterilo

La estructura de una fase nemática quiral consiste de mesógenos arreglados paralelamente al director, como ocurre en la fase nemática, sin embargo, la asimetría de las moléculas constituyentes causa una ligera y gradual rotación del director. Este cambio gradual hace que el director describa una hélice que posee una longitud específica dependiente de la temperatura, de esta forma la fase nemática gira a lo largo de un eje. Generalmente, a mayor temperatura las moléculas tienen una mayor energía térmica por lo que el ángulo al cual el director rota es más

grande y como resultado la longitud de la hélice es más estrecha. Conforme la temperatura disminuye la longitud de la hélice se incrementa.

La estructura helicoidal de estos cristales líquidos tiene la habilidad de reflejar selectivamente la luz de una longitud de onda igual a la longitud de la hélice. Sin embargo, los materiales nemáticos quirales deben ser alineados de tal forma que los ejes helicoidales estén en forma paralela a la dirección de propagación de la luz. Como la longitud de la hélice es dependiente de la temperatura, también lo será el color de la luz reflejada. Este es el principio básico empleado en termómetros termocrómicos y otros dispositivos que cambian de color con la temperatura.

2.10.- Una nueva alternativa: polímeros conjugados con propiedades de cristal líquido

En las últimas décadas, los polímeros y oligómeros conjugados han jugado un papel muy importante en el ámbito científico y tecnológico extendiendo su campo de aplicación hacia áreas biológicas, electrónicas, ópticas y computacionales, principalmente en biosensores, diodos electroluminiscentes, transistores, celdas solares, etc.

Recientemente, los polímeros conjugados con propiedades de cristal líquido han abierto nuevos horizontes prácticamente inexplorados al emerger como una nueva clase de moléculas que prometen exhibir propiedades excepcionales. Si se conjunta en una sola molécula la capacidad única que poseen los cristales líquidos para autoorientarse molecularmente de forma espontánea y las excelentes propiedades foto y electroluminiscentes de los polímeros conjugados, se crea un material con un importante potencial de aplicación en optoelectrónica. La solubilidad adquirida con la sustitución de cadenas alquílicas sobre los arilos de los PPE y mejor aún, la síntesis de oligo(fenilene-tinilenos) sustituidos ha permitido la construcción de películas de alta calidad a escala nanométrica. Por lo tanto, su procesabilidad y sus propiedades anisotrópicas pueden proporcionar emisión linealmente polarizada la cual es necesaria en dispositivos CL con lo que se eliminaría el uso de un polarizador redituando en un proceso de manufactura más simple y en una significativa reducción de costos.

Estudios con polímeros conjugados nemáticos y esmécticos, los cuales presentan un arreglo molecular uniaxial y estratificado, respectivamente, han demostrado que son capaces de exhibir foto y electroluminiscencia linealmente polarizada.

Por sí solos, los sistemas conjugados de tipo fenilenvinilideno, fenilnetileno y fenileno muestran propiedades de cristal líquido, las cuales ya han sido estudiadas anteriormente^{24, 38, 39}. Sin embargo, se han realizado diversas investigaciones en torno a la síntesis de PPV sustituidos lateralmente con grupos mesogénicos tales como bifeniloxi, ciclohexilfeniloxi, cianobifenil, entre otros, confirmándose la presencia de una mesofase de tipo nemática con una emisión en la región verde-azul⁴⁰, colocándolos como materiales potenciales para la construcción de OLED's (**figura 2.24**). Por otra parte, los polímeros conjugados que exhiben fase nemática quiral en donde los segmentos conjugados se autoensamblan en el apilamiento helicoidal han sido poco explotados.

El colesterol ha sido el grupo mesogénico quiral más comúnmente utilizado para impartir mesofases de tipo colestérica⁴¹. Numerosas investigaciones se han enfocado al estudio del comportamiento térmico y propiedades mesomórficas que presentan dímeros simétricos y asimétricos que contienen grupos colesterol unidos a centros mesogénicos aromáticos^{42, 43} con el fin de establecer la relación entre estructura molecular-propiedades de cristal líquido que servirá como modelo para cristales líquidos poliméricos^{44, 45}.

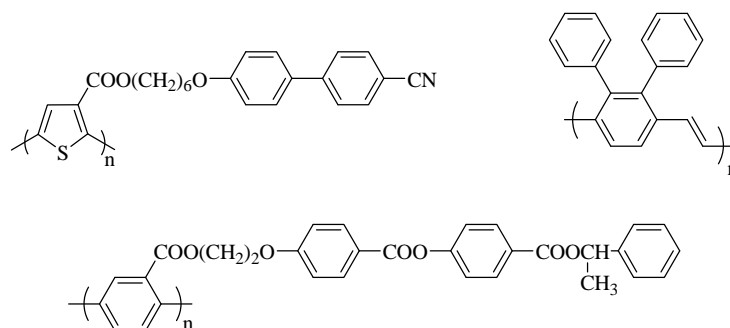


Figura 2.24. Algunos polímeros conjugados sustituidos con grupos mesógenos

La sustitución del colesterol como grupo mesogénico lateral también ha sido aplicada en el área de polímeros conjugados^{46, 47}, en donde primeramente es necesario sintetizar por diversos métodos los monómeros precursores que contienen el grupo colesterol.

Importantes investigaciones llevadas a cabo por Chen y su equipo incluyen la síntesis y propiedades ópticas de poli(fenilenos)⁴⁸ y poli(tiofenos)⁴⁹ sustituidos lateralmente con colesterol y otros grupos colgantes⁵⁰ los cuales confieren una conducta mesomórfica colestérica. Ellos encontraron que las moléculas sintetizadas generan un ensamble espontáneo de los esqueletos conjugados promovido por el mesomorfismo existente en los segmentos colgantes, en donde el esqueleto y el grupo lateral están orientados paralelamente a lo largo del director formando una

hélice. Este arreglo helicoidal ha mostrado que es capaz de generar altos grados de fotoluminiscencia lineal y circularmente polarizada.

En resumen, los sistemas híbridos que comprenden un esqueleto π -conjugado al cual están unidos químicamente sustituyentes laterales con propiedades de cristal líquido representan una nueva clase de materiales orgánicos multifuncionales con propiedades ópticas y electrónicas muy novedosas.

Bajo este contexto, surge el interés por desarrollar oligómeros conjugados del tipo benzoato etinileno, los cuales presenten propiedades electroluminiscentes que puedan combinarse con la capacidad de autoorientación molecular espontánea promovida por grupos colesterilo sustituidos sobre las unidades repetitivas. Una de las perspectivas a futuro para estos nuevos materiales es su potencial aplicación en la construcción de diodos electroluminiscentes orgánicos.

3.- Objetivos

3.1.- Objetivo general

Establecer una ruta de síntesis que permita obtener monómeros bifuncionales con los cuales se pueda construir una serie de oligómeros conjugados del tipo benzoato etinileno de tamaño controlado de forma rápida y selectiva en cada etapa, así mismo, sintetizar el polímero homólogo a dicha serie. Los oligómeros y el polímero deben ser portadores de grupos colesterilo que permitan realizar estudios posteriores acerca de sus propiedades mesomórficas.

3.2.- Objetivos específicos

Para cumplir con el objetivo planteado es necesario cumplir con una serie de objetivos específicos como son:

- Sintetizar un monómero bifuncional benzoato de colesterilo que contenga como grupos funcionales en los extremos un acetileno y un grupo triazeno.
- Sintetizar un monómero bifuncional benzoato de colesterilo portador de dos átomos de bromo.
- Sintetizar un monómero bifuncional benzoato de colesterilo sustituido con dos grupos acetileno.
- Sintetizar una familia de oligómeros benzoato de colesteril etinileno con 3, 5 y 7 unidades repetitivas vía química paso a paso.
- Sintetizar un homopolímero del tipo benzoato de colesteril etinileno homólogo a la serie de los oligómeros.

- Caracterizar por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C cada uno de los productos intermediarios así como los monómeros bifuncionales, los oligómeros y el poli(benzoato de colesteril etinileno).
- Caracterizar por espectroscopia de UV-Vis y fluorescencia los oligo(benzoato de colesteril etinileno) con terminación yodo así como el homopolímero.
- Tener un claro dominio de los mecanismos de reacción involucrados en las diferentes etapas de la síntesis.
- Interpretar los espectros y resultados obtenidos por las técnicas de caracterización espectroscópica.

4.- Justificación

Actualmente, la industria optoelectrónica constituye uno de los sectores empresariales más competitivos y de mayor desarrollo científico y tecnológico que se hace evidente al encontrar en el mercado innovadores sistemas de cómputo, televisores y teléfonos celulares, entre otros dispositivos, que van desplazando continuamente a sus predecesores ya obsoletos, lo cual habla de una constante renovación y una incesante búsqueda de nuevas alternativas tecnológicas que satisfagan la demanda de un consumidor cada día más exigente.

Las excelentes propiedades optoelectrónicas que presentan los polímeros conjugados han motivado a un gran número de científicos a desarrollar e investigar nuevos materiales que exhiban altos rendimientos cuánticos de emisión y bajos voltajes de aplicación así como la capacidad de formar películas de excelente calidad morfológica para su aplicación en diversos dispositivos.

La síntesis de oligómeros conjugados de tipo arilnetinileno cuya longitud de cadena es precisa y controlada constituye una opción muy interesante y con un amplio campo de desarrollo para futuras investigaciones. En CIQA, han sido desarrollados diversos trabajos basados en este tipo de moléculas demostrando que presentan excelentes propiedades electroluminescentes así como una buena solubilidad. Lo anterior se traduce en la formación de nanopelículas homogéneas, de espesor controlado y elevada calidad óptica, requisitos indispensables para la construcción de dispositivos optoelectrónicos tales como los diodos electroluminescentes orgánicos (OLED's). Una de las expectativas para los OLED's es su aplicación en la tecnología tradicional de las pantallas de cristal líquido. La posibilidad de obtener un diodo anisotrópico permitiría eliminar los polarizadores necesarios en un dispositivo CL y por consiguiente aumentar su luminosidad y brillantez.

Bajo este contexto, se contempla la posibilidad de obtener materiales que presenten orientación molecular espontánea y además sean capaces de emitir luz al aplicarles un campo eléctrico, esto permitiría conjuntar las dos tecnologías al construir un dispositivo optoelectrónico. Por tanto, la síntesis, caracterización y estudio de moléculas conjugadas emisoras de luz que contengan grupos que imparten carácter mesomórfico permitiría enriquecer el conocimiento actual en el área de diodos orgánicos electroluminescentes así como de los cristales líquidos, lo que se traducirá en futuras investigaciones relacionadas con esta área del conocimiento.

5.- Hipótesis

La química paso a paso constituye una ruta de síntesis mediante la cual es posible sintetizar una serie de oligómeros conjugados de tipo benzoato etinileno con 3, 5 y 7 unidades repetitivas portadoras de grupos colesterilo.

A pesar del impedimento estérico, tales grupos colesterilo no representarían algún problema que pudiera afectar el rendimiento de las diversas reacciones involucradas en las rutas sintéticas sino que por el contrario, impartirían muy buena solubilidad tanto a los oligómeros como al polímero homólogo.

6.- Metodología experimental

6.1.- Reactivos

En la **tabla 6.1** se presentan los diversos reactivos empleados durante la síntesis tanto de los monómeros bifuncionales como de los oligómeros y el polímero, además se incluyen las principales constantes físicas de dichos compuestos. Todos los reactivos aquí nombrados fueron adquiridos en Aldrich Chemical Company y fueron empleados tal y como se recibieron, sin alguna purificación adicional.

Nombre	Fórmula	P.M. (g/mol)	P. eb. (°C)	P.f. (°C)	Densidad (g/mL)
1,3-diciclohexil carbodiimida	$C_6H_{11}N=C=NC_6H_{11}$	206.33	122-124	34-35	-
4-dimetil amino piridina	$C_7H_{10}N_2$	122.17	-	108-110	-
Ácido 2,5-dibromo benzoico	$Br_2C_6H_3CO_2H$	279.91	-	156-159	-
Ácido 2-amino-5-yodo benzoico	$H_2NC_6H_3ICO_2H$	263.03	-	219-221	-
Carbonato de potasio	K_2CO_3	138.21	-	891	2.290
Colesterol	$C_{27}H_{46}O$	386.65	360	147-149	1.067
Diclorobis(trifenil)fosfina paladio II	$[(C_6H_5)_3P]_2 PdCl_2$	701.89	-	-	-
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	93.14	55	-50	0.707
Dietileterato de trifluoruro de boro	$(C_2H_5)_2 O. BF_3$	141.93	126	-58	1.120
Fluoruro de tetrabutil amonio	$[CH_3(CH_2)_3]_4NF$	261.47	-	-	0.903
Sílica gel	Malla 70-230				
<i>t</i> -butil nitrito	$(CH_3)_3 CONO$	103.12	61-63	-	0.867
Trimetilsilil acetileno	$C_5H_{10}Si$	98.22	53	-	0.695
Yodometano	CH_3I	141.94	42.5	-66.5	2.28
Yoduro cuproso	CuI	190.44	-	605°C	5.62

Tabla 6.1. Reactivos empleados durante la síntesis de monómeros, oligómeros y del polímero

6.2.1.- Disolventes

En la **tabla 6.2** se presentan los disolventes empleados durante la síntesis orgánica, todos ellos suministrados por J.T. Baker. Cabe señalar que en casos especiales ciertos disolventes requirieron de un tratamiento especial antes de ser utilizados, para información más detallada, ver la sección sobre metodología experimental para cada reacción en particular.

Nombre	Fórmula	P.M. (g/mol)	P. eb. (°C)	P.f. (°C)	Densidad (g/mL)
Cloroformo	CHCl ₃	119.38	60.5-61.5	-63	1.492
Cloruro de metileno	CH ₂ Cl ₂	84.93	39.8-40	-97	1.325
Eter etílico	(C ₂ H ₅) ₂ O	74.12	34.6	-116	0.706
Hexanos	C ₆ H ₁₄	86.18	68-70	-95	0.672
Metanol	CH ₃ OH	32.04	64.7	-98	0.791
N,N dimetilformamida	(CH ₃) ₂ NCHO	73.09	153	-61	0.944
Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	72.11	65-67	-108	0.889
Trietilamina	(C ₂ H ₅) ₃ N	101.19	88.8	-115	0.726

Tabla 6.2. Disolventes empleados durante la síntesis de monómeros, oligómeros y del polímero

6.2.- Material

La lista que se muestra a continuación reúne el material de laboratorio empleado durante el trabajo experimental para la síntesis y purificación de los monómeros bifuncionales, oligómeros y del polímero

- Adaptador de 90° con junta cónica a llave de teflón con salida para manguera
- Agitador magnético
- Cánula
- Columnas para cromatografía de diferentes diámetros y longitudes
- Embudo Buchner

- Embudo de adición de 100 mL
- Embudo de filtración
- Embudo de separación de 500 mL
- Espátula
- Jeringa de vidrio de 5 y 10 mL
- Manta de calentamiento
- Matraz de dos bocas fondo redondo de 250 mL y 500 mL
- Matraz de fondo redondo de 100mL y 250 mL
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL
- Matraz Schlenk
- Parrilla de agitación
- Pipetas Pasteur
- Probeta de 100 mL
- Reostato
- Termómetro
- Trampa de humedad
- Vasos de precipitado de 100 mL y 250 mL
- Viales

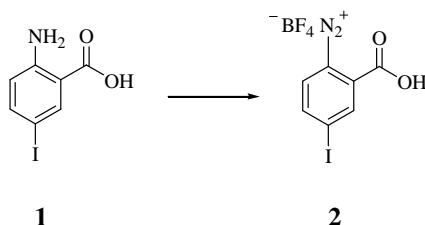
6.3.- Equipo

Enseguida se presentan los equipos utilizados durante la síntesis química de los compuestos así como los equipos empleados para su caracterización.

- Fusiómetro Electrothermal Mel-Tem
- Liofilizador Freeze Dry System/Freezone 4.5
- Rotavapor Buchi
- Resonancia Magnética Nuclear Jeol Eclipse (300 MHz)
- Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401
- Espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B

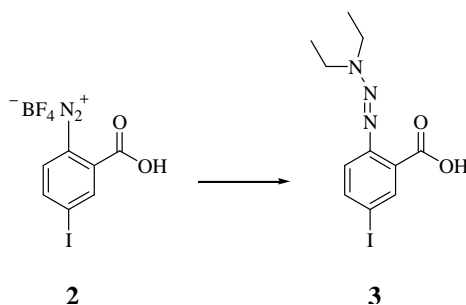
6.4.- Síntesis de monómeros bifuncionales benzoato de colesterilo

6.4.1.- Síntesis del ácido 2-tetrafluoroborato de diazonio-5-yodo benzoico (2)



Un matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL, provisto de un embudo de adición con una llave de teflón con salida para manguera, un termómetro y un agitador magnético fue previamente purgado con vacío y nitrógeno, enseguida fue colocado en un baño de hielo seco/acetona (aprox. -15°C). A este matraz fueron vertidos 8.3384 g (58.8 mmoles, 7.4 mL) de dietil eterato de trifluoruro de boro utilizando una jeringa de vidrio. Posteriormente se agregó vía cánula una solución del ácido 2-amino-5-yodo benzoico (**1**) al embudo de adición, la cual fue preparada de la siguiente manera: en un matraz de fondo redondo de 250 mL se colocaron 6.1893 g (23.5 mmoles) del ácido 2-amino-5-yodo benzoico (**1**) y 70 mL de tetrahidrofurano (THF) anhidro (secado con hidróxido de potasio seguido de sodio metálico/benzofenona y bajo atmósfera de nitrógeno). Una vez terminado de añadir al matraz de reacción la solución del compuesto (**1**), fueron agregados lentamente mediante el embudo de adición 6.0583 g (58.8 mmoles, 7 mL) de *tert*-butil nitrito en 5 mL de THF anhidro. La reacción se mantuvo a -15°C dentro del baño de hielo seco/acetona durante una hora. Transcurrido este tiempo, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y enseguida se añadieron 70 mL de hexano frío para luego filtrar la solución empleando un embudo Buchner. El sólido recuperado fue lavado con éter etílico y secado a vacío para eliminar el disolvente. Finalmente se obtuvieron 8.2391 g (97%) de la sal de diazonio (**2**) en forma de un sólido de color amarillo claro cuyo punto de descomposición es de 112°C .

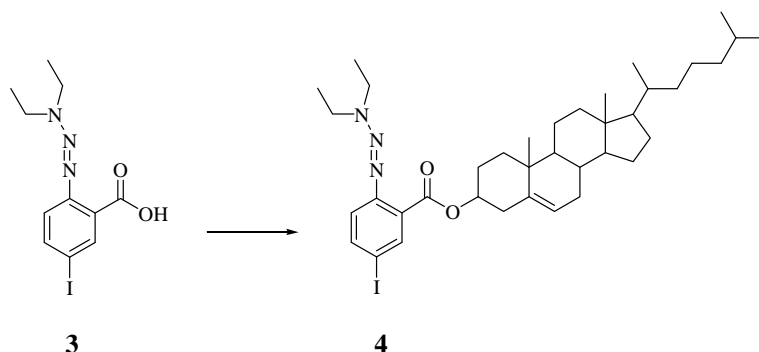
6.4.2.- Síntesis del ácido 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoico (3)



Un matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL provisto de un termómetro y un agitador magnético fue colocado en un baño de hielo seco/acetona (aprox. -15°C). A este matraz se le agregaron 100 mL de N, N-dimetilformamida seguido de 3.9464 g (39.0 mmoles, 5.44 mL) de dietilamina y 7.1869 g (52.0 mmoles) de carbonato de potasio y se dejó en agitación por 5 minutos. A esta mezcla, le fueron adicionados 9.4110 g (26.0 mmoles) del ácido 2-tetrafluoroborato de diazonio-5-yodo benzoico (**2**). Después de la adición, la reacción se dejó a la misma temperatura por espacio de 30 minutos y posteriormente se le dejó que alcanzara la temperatura ambiente. A continuación se le adicionaron 100 mL de agua, al adicionar el agua hubo liberación de calor por lo que la mezcla de reacción fue puesta en un baño con hielo. Enseguida, el pH de la mezcla de reacción fue ajustado a 3 empleando una solución diluida de ácido clorhídrico. El producto fue extraído con porciones de 35 mL de éter etílico. Las fases orgánicas fueron secadas con sulfato de magnesio anhidro y rotaevaporadas, posteriormente, el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna empacada con sílica gel utilizando como eluente una mezcla (50:1) de cloroformo:metanol para dar 5.9497 g (66%) de un sólido amarillo con punto de fusión de $63\text{-}66^{\circ}\text{C}$.

Rf = 0.7 (50:1, cloroformo:metanol). **RMN** ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.26 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-}\beta\text{-N}$), 1.40 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-}\beta\text{-N}$), 3.73 (c, 2H, $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$), 3.90 (c, 2H, $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$), 7.39 (d, 1H, Ar-H-3), 7.69 (d, 1H, Ar-H-4), 8.47 (s, 1H, Ar-H-6). **RMN** ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 10.2 (C- $\beta\text{-N}$), 14.2 (C- $\beta\text{-N}$), 43.6 (C- $\alpha\text{-N}$), 51.3 (C- $\alpha\text{-N}$), 89.6 (C5), 117.8 (C3), 123.0 (C1), 140.8 (C6), 142.2 (C4), 148.4 (C2), 166.4 (O=C-OH)

6.4.3.- Síntesis del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (4)



En un matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL provisto de una trampa de humedad y un agitador magnético, se le agregaron 3 g (8.64 mmoles) del ácido 2-(3,3 dietil triazenil)-5-yodo benzoico (**3**), 3.3414 g (8.64 mmoles) de colesterol y 100 mg de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) los cuales se disolvieron con 70 mL de cloruro de metileno. Por otra parte, en un matraz de fondo redondo de 250 mL se disolvieron 1.7831 g (8.64 mmoles) de 1,3 dicitclohexilcarbodiimida (DCC) en 10 mL de cloruro de metileno. Posteriormente, la DCC fue vertida lentamente al matraz de reacción. Al terminar de vaciar la DCC, se dejó reaccionar por espacio de 15 horas a temperatura ambiente. Cuando concluyó el tiempo de reacción, se observó la formación de urea, un subproducto de la reacción, por lo cual se filtró para luego rotaevaporar el líquido filtrado. El producto fue purificado por cromatografía en columna empacada con sílica gel empleando cloroformo como eluyente. Se obtuvieron 4.1843g (67%) del producto (**4**) que es un sólido amarillo claro con punto de fusión de 102-106°C.

Rf = 0.87 (cloroformo) **RMN** ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.67 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85 (d, 3H, *gem*-CH₃), 0.87 (d, 3H, *gem*-CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 35H, 1x CH₃, 10 x CH₂, 6 x CH, 2x CH₃-β-N), 2.44 (d, 2H, CH₂-β-O-C=O), 3.77 (c, 4H, 2 x CH₂-α-N), 4.82 (m, 1H, CH-α-O-C=O), 5.40 (d, 1H, CH=C_{colesterilo}), 7.19 (d, 1H, Ar-H-3), 7.65 (d, 1H, Ar-H-4), 7.85 (s, 1H, Ar-H-6). **RMN** ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz) δ: 0.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 (C_{colesterilo}), 11.0 (C-β-N), 14.1 (C-β-N), 41.0 (C-α-N), 49.8 (C-α-N), 77.3 (C-α-O-C=O), 87.8 (C5), 121.0 (C1), 122.8 (CH=C_{colesterilo}), 129.3 (C6), 137.5 (C4), 139.9 (CH=C_{colesterilo}), 149.4 (C2), 166.7 (O=C-O).

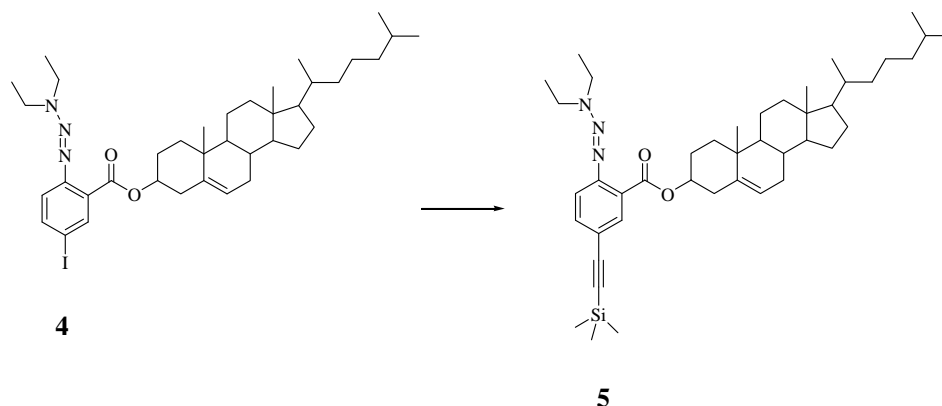
6.4.4.- Procedimiento general de acoplamiento de un halogenuro de arilo con un acetileno terminal

Un matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL provisto con una llave de teflón con adaptador para gas inerte, un septum y un agitador magnético fue purgado con vacío y llenado con nitrógeno. Se vierte por medio de una cánula la trietilamina previamente secada con hidróxido de potasio así como THF seco si el caso lo requiere. El disolvente es desgasificado con tres ciclos sucesivos de vacío-nitrógeno. Una porción del disolvente se emplea para disolver los compuestos a acoplar que se encuentran en otros matraces de fondo redondo. Posteriormente, al matraz de reacción se le agregan los catalizadores seguido del compuesto halogenado y se calienta a ~50°C por alrededor de 10 minutos. Por último se agrega el compuesto acetilénico, mediante una jeringa de vidrio previamente purgada con nitrógeno y libre de oxígeno. La reacción se deja en agitación y calentamiento bajo atmósfera de nitrógeno por 17 horas. Transcurrido este tiempo, se deja que alcance la temperatura ambiente, se filtra para eliminar la sal de amonio producida y ésta se lava con tetrahidrofurano. El disolvente se elimina por rotaevaporación y el producto crudo es purificado por cromatografía en columna empacada con sílica gel empleando como eluente la mezcla de disolventes que sea conveniente para cada caso en particular.

6.4.5.- Procedimiento general de desprotección del grupo acetileno

A un matraz de fondo redondo de 250 mL provisto de un agitador magnético se le agrega el compuesto acetilénico protegido con el grupo trimetilsilil, se añade tetrahidrofurano como disolvente y 2 ó 3 gotas de agua destilada. Mediante una jeringa de vidrio se adiciona la solución de fluoruro de tetrabutilamonio en THF. La mezcla se deja reaccionar a temperatura ambiente durante una hora, posteriormente toda la mezcla de reacción se vierte en un tapón de sílica gel usando tetrahidrofurano como eluente. El disolvente se elimina por rotaevaporación y se recupera el producto puro que posteriormente se seca a vacío para eliminar el residuo de disolvente.

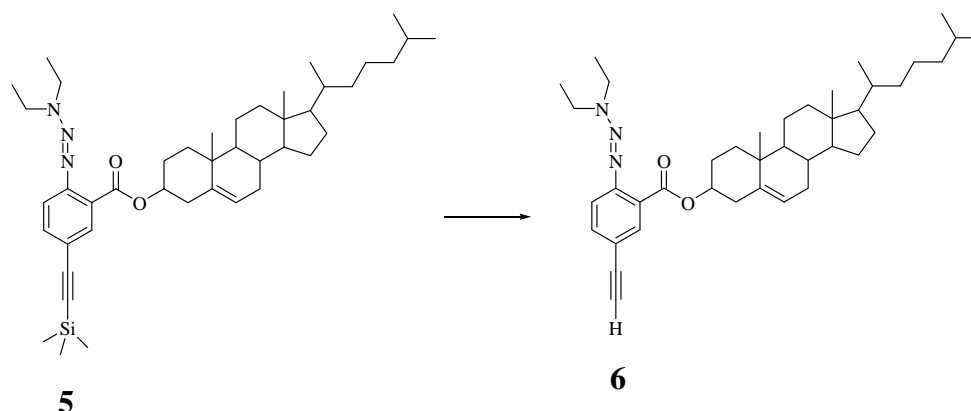
6.4.6.- Síntesis del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (5)



De acuerdo al procedimiento general de acoplamiento descrito en el apartado 6.4.4, al matraz de dos bocas de fondo redondo de 250 mL se le adicionaron aproximadamente 70 mL de trietilamina seca. Enseguida se le agregó la mezcla de catalizadores: 105.9 mg (0.151 mmoles) de dicloro bis(trifenil)fosfina paladio II y 28.7 mg (0.151 mmoles) de yoduro cuproso. Mediante una jeringa de vidrio se le añadieron 3.599 g (5.028 mmoles) del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (**4**) previamente disuelto en trietilamina desgasificada. Después de 10 minutos, se le agregaron 0.7408 g (7.54 mmoles, 1.1 mL) de trimetilsilil acetileno (TMSA) el cual se inyectó dentro de la mezcla de reacción y se dejó por 17 horas en calentamiento y agitación. El producto se purificó por columna empacada con sílica gel utilizando cloruro de metileno como eluente para obtener 3.3026 g (96%) de un sólido de color amarillo claro cuyo punto de fusión es de 112-114°C.

Rf = 0.74 (cloruro de metileno). **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.25 (s, 9H, Si-(CH₃)₃), 0.67 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85 (d, 3H, *gem*-CH₃), 0.87 (d, 3H, *gem*-CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 35H, 1x CH₃, 10 x CH₂, 6 x CH, 2x CH₃-β-N), 2.44 (d, 2H, CH₂-β-O-C=O), 3.77 (c, 4H, 2 x CH₂-α-N), 4.82 (m, 1H, CH-α-O-C=O), 5.40 (d, 1H, CH=C_{colesterilo}), 7.38 (d, 1H, Ar-H-3), 7.45 (d, 1H, Ar-H-4), 7.67 (s, 1H, Ar-H-6). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ: 0.1 (Si-CH₃) 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 (C_{colesterilo}), 11.5 (C-β-N), 14.5 (C-β-N), 41.6 (C-α-N), 49.2 (C-α-N), 74.7 (C-α-O-C=O), 94.4 (Si-C≡C), 104.8 (Si-C≡C), 118.8 (C3), 119.1 (C5), 122.7 (CH=C_{colesterilo}), 127.5 (C1), 132.9 (C6), 134.4 (C4), 139.8 (CH=C_{colesterilo}), 149.4 (C2), 167.5 (O=C-O).

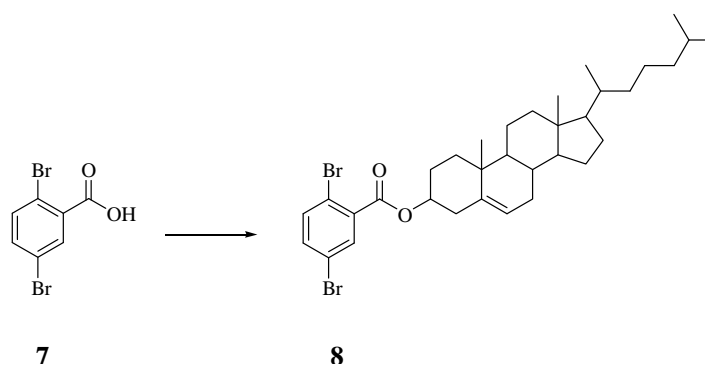
6.4.7.- Síntesis del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (6)



La reacción se llevó a cabo siguiendo el procedimiento general de desprotección del grupo acetilénico descrito en el apartado 6.4.5. Se agregaron 3.7 g (5.39 mmoles) del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil)etinilen] benzoato de colesterilo (**5**) con 50 mL de tetrahidrofurano y 3 gotas de agua destilada. Posteriormente se adicionaron 1.806 g (6.91 mmoles, 2 mL) de fluoruro de tetrabutil amonio. Se obtuvieron 3.28 g (99%) del producto (**6**) que es un líquido viscoso color café oscuro.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.67 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85 (d, 3H, *gem*-CH₃), 0.87 (d, 3H, *gem*-CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 35H, 1x CH₃, 10 x CH₂, 6 x CH, 2x CH₃-β-N), 2.44 (d, 2H, CH₂-β-O-C=O), 3.1 (s, 1H, CH≡C), 3.77 (c, 4H, 2x CH₂-α-N), 4.82 (m, 1H, CH-α-O-C=O), 5.40 (d, 1H, CH=C_{colesterilo}), 7.40 (d, 1H, Ar-H-3), 7.48 (d, 1H, Ar-H-4), 7.7, (s, 1H, Ar-H-6). **RMN ¹³C** (CDCl₃, 75 MHz) δ: 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 (C_{colesterilo}), 11.4 (C-β-N), 14.5 (C-β-N), 41.7 (C-α-N), 49.2 (C-α-N), 74.8 (C-α-O-C=O), 77.5 (C≡CH), 83.3(C≡CH), 118.0 (C5), 119.0 (C3), 122.7 (CH=C_{colesterilo}), 127.5 (C1), 133.0 (C6), 134.5 (C4), 139.8 (CH=C_{colesterilo}), 149.8 (C2), 167.3 (O=C-O).

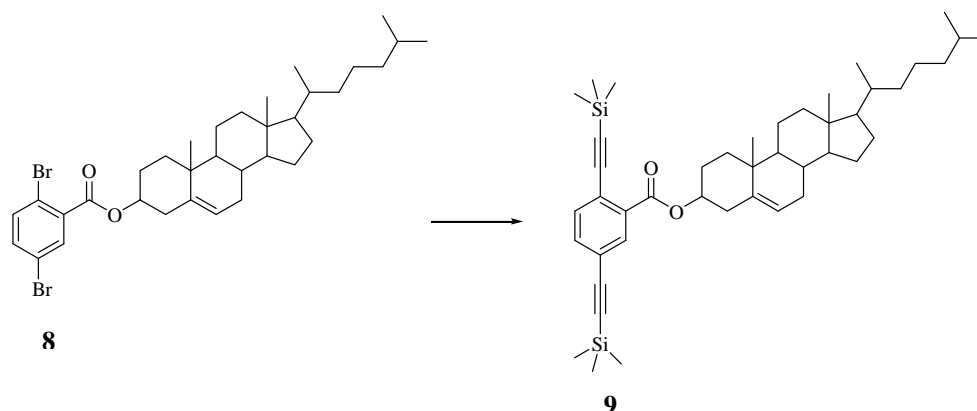
6.4.8.- Síntesis del 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (8)



A un matraz de dos bocas de fondo redondo de 500 mL provisto de una trampa de humedad y un agitador magnético se le agregaron 8 g (28.6 mmoles) del ácido 2,5-dibromo benzoico (**7**), 12.1643 g (28.6 mmoles) de colesterol y 150 mg de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) los cuales se disolvieron con 180 mL de cloruro de metileno. Por otra parte, en un matraz de fondo redondo de 250 mL se disolvieron 5.9010 g (28.6 mmoles) de 1,3 diciohexilcarbodiimida (DCC) con 40 mL de cloruro de metileno. Posteriormente, la DCC fue vertida lentamente al matraz de reacción. Al terminar de vaciar la DCC, se dejó reaccionar por espacio de 15 horas a temperatura ambiente. Cuando concluyó el tiempo de reacción, se observó la formación de urea, un subproducto de la reacción, por lo cual se filtró para luego rotaevaporar el líquido filtrado. El producto fue purificado por cromatografía en columna empacada con sílica gel empleando cloruro de metileno como eluente. De esta manera se obtuvieron 15.7348 g (85%) del producto (**8**) que es un sólido blanco con punto de fusión de 147-153°C.

Rf = 0.89 (cloruro de metileno). **RMN** ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.67 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85 (d, 3H, *gem*- CH_3), 0.87 (d, 3H, *gem*- CH_3), 1.00 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85-2.1 (m, 29H, 1x CH_3 , 10 x CH_2 , 6 x CH), 2.48 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O-C=O}$), 4.85 (m, 1H, $\text{CH-}\alpha\text{-O-C=O}$), 5.40 (d, 1H, $\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 7.41 (d, 1H, Ar-H-3), 7.49 (d, 1H, Ar-H-4), 7.85 (s, 1H, Ar-H-6). **RMN** ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 ($\text{C}_{\text{colesterilo}}$), 77.3 ($\text{C-}\alpha\text{-O-C=O}$), 120.3 (C_5), 121.1 (C_2), 123.2 ($\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 134.0 (C_6), 134.6 (C_1), 135.2 (C_3), 135.6 (C_4), 139.4 ($\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 164.4 (O=C-O).

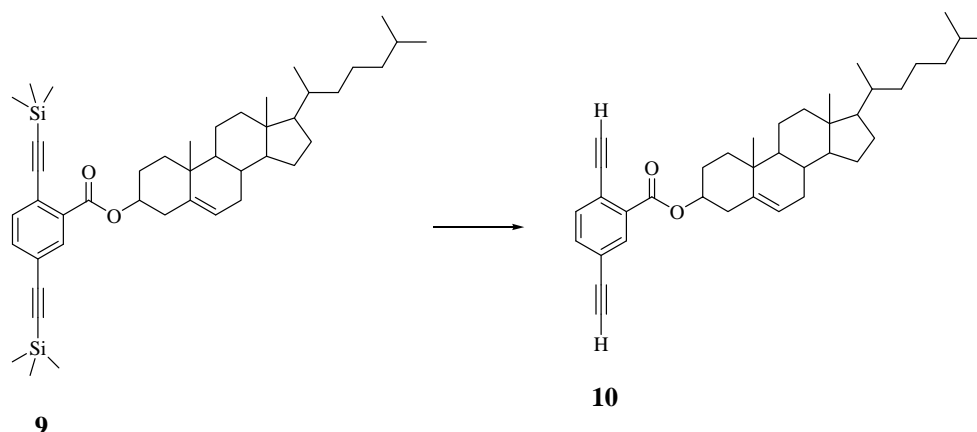
6.4.9.- Síntesis del 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (9)



Tomando en cuenta el procedimiento general de acoplamiento 6.4.4, se vertieron vía cánula 90 mL de trietilamina seca, desgasificada y bajo atmósfera de nitrógeno al matraz de reacción. Se agregaron 64.93 mg (0.0925 mmoles) de dicloro bis(trifenil)fosfina paladio II y 17.62 mg (0.0925 mmoles) de yoduro cuproso. Se introdujeron mediante una jeringa de vidrio 2 g (3.08 mmoles) de 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**8**) disueltos en trietilamina desgasificada. La mezcla de reacción se dejó en agitación por espacio de 10 minutos para luego añadir 0.7572 g (7.71 mmoles) de trimetilsilil acetileno. La reacción se dejó 17 horas a una temperatura de $\sim 50^{\circ}\text{C}$. Después de que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, se filtró y las sales de amonio se lavaron con THF. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna empacada con sílica gel utilizando como eluente una mezcla 2:1 (hexanos:cloroformo) para obtener 1.5838 g (75%) de un sólido color amarillo claro con punto de fusión de $77-81^{\circ}\text{C}$.

R_f = 0.57 (2:1, hexanos:cloroformo). **RMN ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.24 (s, 18H, 2 x Si-(CH₃)₃), 0.68 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85 (d, 3H, *gem*-CH₃), 0.87 (d, 3H, *gem*-CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 29H, 1x CH₃, 10 x CH₂, 6 x CH), 2.48 (d, 2H, CH₂- β -O-C=O), 4.90 (m, 1H, CH- α -O-C=O), 5.40 (d, 1H, CH=C_{colesterilo}), 7.48 (m, 2H, Ar-H-3, 4), 7.93 (s, 1H, Ar-H-6). **RMN ¹³C** (CDCl₃, 75 MHz) δ : 0 (Si-CH₃), 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 (C_{colesterilo}), 75.5 (C- α -O-C=O), 97.4 (Si-C \equiv C), 101.7 (Si-C \equiv C), 103.1 (Si-C \equiv C), 103.6 (Si-C \equiv C), 122.9 (CH=C_{colesterilo}), 123.0 (C5), 123.2 (C2), 133.1 (C1), 133.6 (C6), 134.2 (C3), 134.8 (C4), 139.7 (CH=C_{colesterilo}), 165.2 (O=C-O).

6.4.10.- Síntesis del 2,5-dietinil benzoato de colesterilo (10)

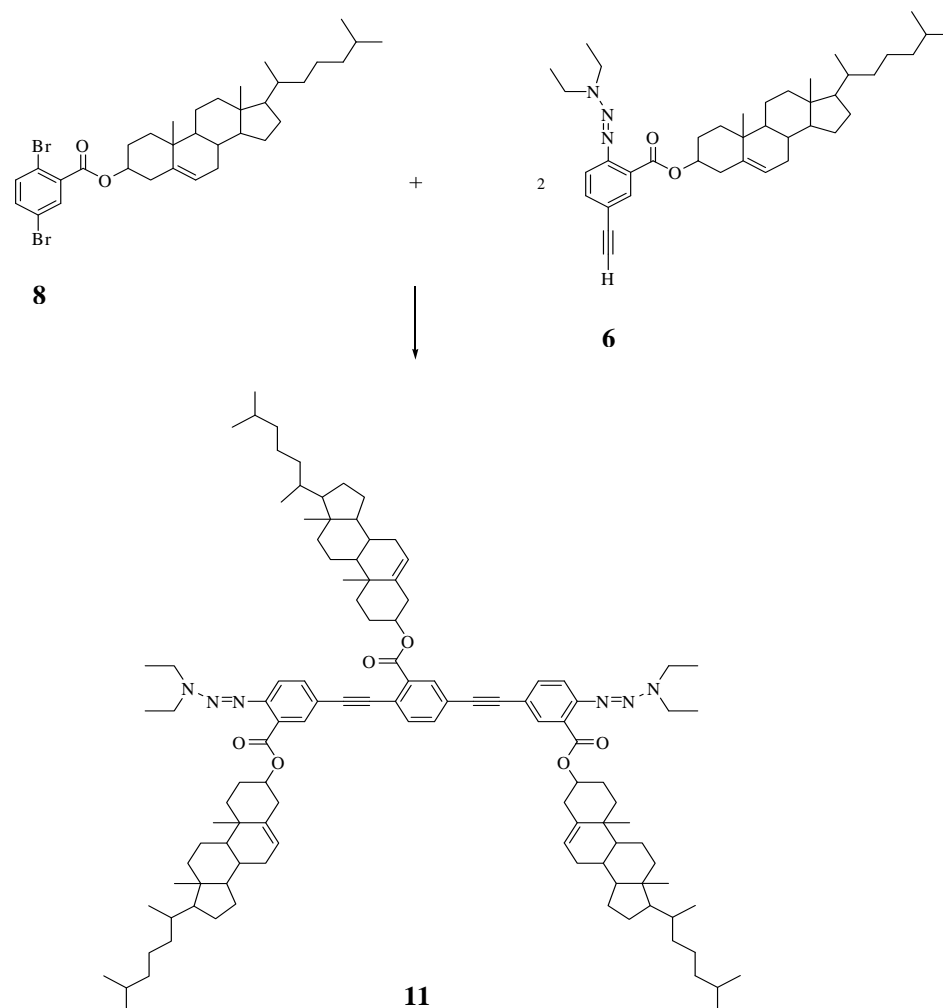


Seguindo el procedimiento general para la desprotección del grupo acetileno descrito en la sección 6.4.5, en un matraz de fondo redondo de 250 mL fueron colocados 0.451 g (0.657 mmoles) del 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**9**) disueltos en 15 mL de THF, se añadieron 2 gotas de agua destilada así como 0.4515 g (1.73 mmoles, 0.5 mL) de fluoruro de tetrabutil amonio. La reacción se dejó correr a temperatura ambiente durante una hora, para luego verter la mezcla de reacción en un tapón de sílica empleando como eluente tetrahidrofurano. Se destiló el disolvente en un evaporador rotatorio obteniéndose 0.3975 g (98%) de un sólido color café claro con punto de fusión de 119-122°C.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.67 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85 (d, 3H, *gem*-CH₃), 0.87 (d, 3H, *gem*-CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 29H, 1x CH₃, 10 x CH₂, 6 x CH), 2.48 (d, 2H, CH₂-β-O-C=O), 3.20 (s, 1H, 4.90, C≡CH), 3.47 (s, 1H, C≡CH), 4.87 (m, 1H, CH-α-O-C=O), 5.40 (d, 1H, CH=C_{colesterilo}), 7.55 (d, 2H, Ar-H-3, 4), 8.03 (s, 1H, Ar-H-6). **RMN ¹³C** (CDCl₃, 75 MHz) δ: 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 (C_{colesterilo}), 75.4 (C-α-O-C=O), 80.0 (C≡CH), 81.7 (C≡CH), 82.2 (C≡CH), 84.2 (C≡CH), 122.5 (C2), 122.9 (C5), 123.0 (CH=C_{colesterilo}), 133.3 (C1), 133.9 (C6), 134.7 (C3), 135.0 (C4), 139.6 (CH=C_{colesterilo}), 164.7 (O=C-O).

6.5.- Síntesis bidireccional de oligómeros benzoato de colesteril etinileno

6.5.1.- Síntesis del trímero con terminación triazeno (11)

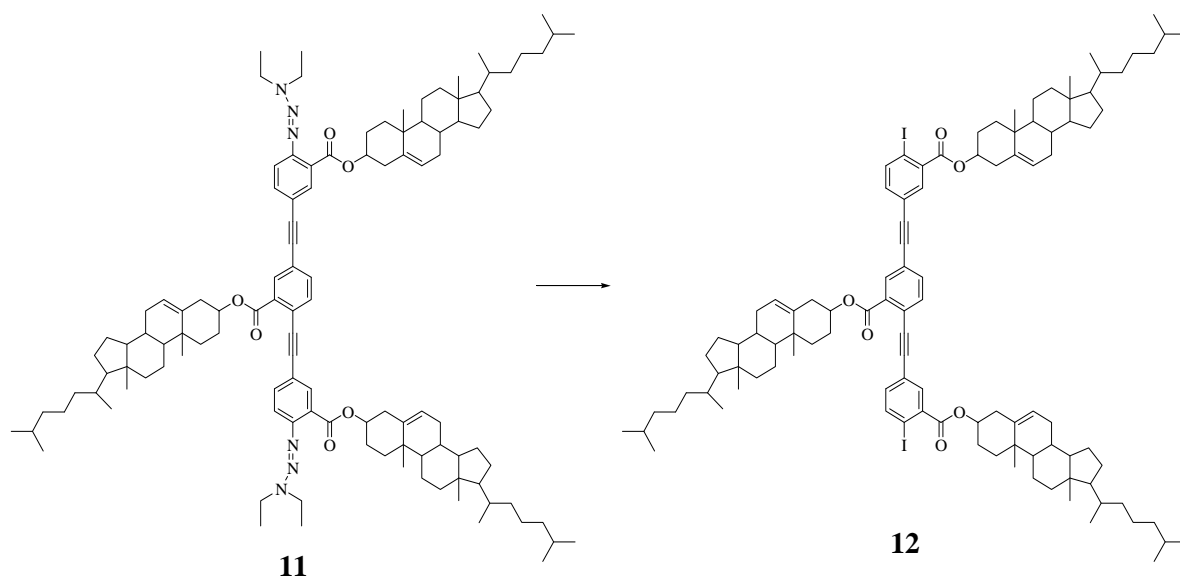


Siguiendo el procedimiento general de acoplamiento 6.4.4 se colocaron en el matraz de dos bocas 80 mL de trietilamina y 20 mL de tetrahidrofurano, ambos previamente secados, destilados y desgasificados. La mezcla de catalizadores utilizada fue de 56.6 mg (0.0806 mmoles) de dicloro bis(trifenil)fosfina paladio II y 15.4 mg (0.0806 mmoles) de yoduro cuproso. A continuación se adicionaron 1.7431 g (2.69 mmoles) del 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**8**) y posteriormente 3.3 g (5.38 mmoles) del 2-[(3,3-dietil) trazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (**6**). La reacción se dejó durante 17 horas en calentamiento (~50°C) y agitación. Al cabo de este tiempo, se filtró y se lavó la sal de amonio con THF, el producto crudo fue

purificado por columna empacada con sílica gel utilizando cloroformo como eluyente para obtener 3.4025 g (74%) de un sólido anaranjado-rojizo con punto de fusión de 121-130°C.

Rf = 0.54 (cloroformo). **RMN ¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.67 (s, 9H, 3 x CH₃-C_{cuaternario}), 0.85 (d, 9H, 3 x *gem*-CH₃), 0.87 (d, 9H, 3 x *gem*-CH₃), 1.00 (s, 9H, 3 x CH₃-C_{cuaternario}), 0.85-2.1 (m, 93H, 3x CH₃, 30 x CH₂, 18 x CH, 2x CH₃- β -N), 2.45 (m, 6H, 3 x CH₂- β -O-C=O), 3.75 (c, 4H, 2 x CH₂- α -N), 4.85 (m, 3H, 3 x CH- α -O-C=O), 5.40 (s, 3H, 3 x CH=C_{colecsterilo}), 7.4-7.6 (m, 6H, Ar-H-2, 3, 11, 12, 14, 15), 7.75 (s, 1H, Ar-H-5), 7.76 (s, 1H, Ar-H-18), 8.1 (s, 1H, Ar-H-8). **RMN ¹³C** (CDCl₃, 75 MHz) δ : 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 (C_{colecsterilo}), 75.4 (C- α -O-C=O), 11.0 (C- β -N), 14.1 (C- β -N), 41.0 (C- α -N), 49.8 (C- α -N), 75.9 (C- α -O-C=O), 88.9 (C \equiv C), 118.6 (C₄, C₁₃), 119.10 (C₂, C₁₅), 122.75 (C₇), 122.9 (C₆, C₁₇), 123.15 (CH=C_{colecsterilo}), 127.7 (C₁₀), 132.7 (C₁₁), 133.5 (C₈), 133.9 (C₅, C₁₈), 134.1 (C₉), 134.2 (C₃, C₁₄), 139.7 (C₁₂), 139.85 (CH=C_{colecsterilo}), 149.6 (C₁, C₁₆), 165.2 (O=C-O), 167.2 (O=C-O).

6.5.2.- Síntesis del trímero con terminación yodo (12)

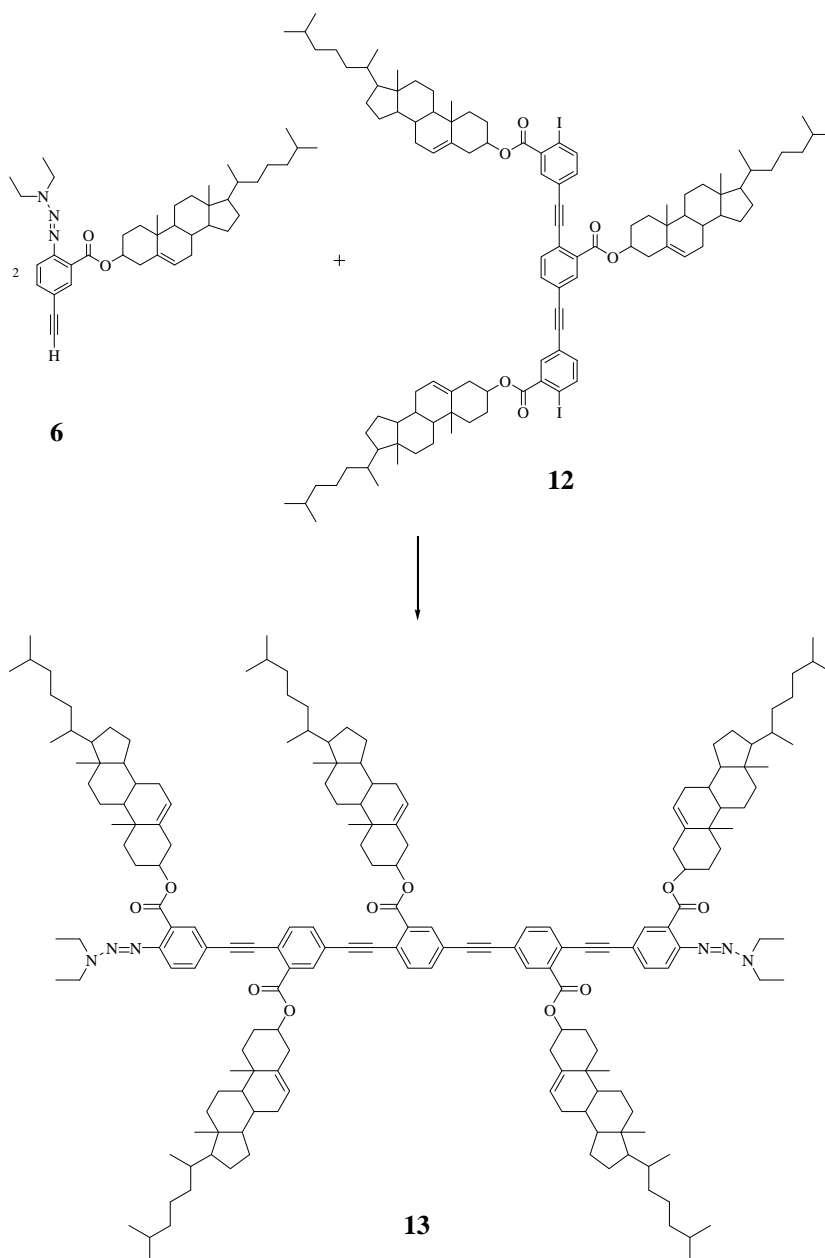


En un matraz Schlenk provisto de un agitador magnético y una llave de teflón con salida para manguera se colocaron 1.2149 g (0.708 mmoles) del trímero con terminación triazeno (**11**) y se le añadieron 9 mL (145 mmoles, 20.52 g) de yodo metano empleando una jeringa de vidrio. Enseguida se le aplicó vacío al sistema de reacción, se cerró y se sumergió en un baño de aceite

de silicón que se encuentra a una temperatura constante de 110°C (\pm 5°C) y se dejó reaccionar durante 17 horas. Al término de este tiempo se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente y se rotaevaporó para eliminar el yodo metano sobrante. Posteriormente el producto de reacción se filtró y se lavó con tetrahidrofurano. El producto crudo se purificó por medio de cromatografía empacada con sílica gel utilizado como eluente una mezcla (3:1) de cloroformo:hexanos para finalmente obtener 1.2528 g (86%) del trímero con terminación yodo de color amarillo cuyo punto de fusión de 217-221°C.

Rf = 0.84 (3:1, cloroformo:hexanos). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.67 (s, 9H, 3 x CH_3 - $\text{C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85 (d, 9H, 3 x *gem*- CH_3), 0.87 (d, 9H, 3 x *gem*- CH_3), 1.00 (s, 9H, 3 x CH_3 - $\text{C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85-2.1 (m, 87H, 3x CH_3 , 30 x CH_2 , 18 x CH), 2.48 (m, 6H, 3 x CH_2 - β -O-C=O), 4.90 (m, 3H, 3 x CH- α -O-C=O), 5.42 (m, 3H, 3 x CH= $\text{C}_{\text{colestero}}$), 7.30 (d, 2H, Ar-H-2, 15), 7.63 (s, 2H, Ar-H-11, 12), 7.87-8.00 (m, 4H, Ar-H-3, 5, 14, 18), 8.12 (s, 1H, Ar-8). **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 ($\text{C}_{\text{colestero}}$), 75.5 (C- α -O-C=O), 76.1 (C- α -O-C=O), 90.3 (C1, C16), 94.4 (C \equiv C), 121.6 (C7), 123.0 (C4, C13), 123.1 (CH= $\text{C}_{\text{colestero}}$), 123.4 (C10), 133.7 (C11), 134.2 (C8), 134.5 (C9), 135.3 (C5, C18), 136.1 (C2, C15), 139.4 (C12), 139.5 (C3, C14), 141.4 (CH= $\text{C}_{\text{colestero}}$), 141.6 (C6, C17), 165.1 (O=C-O), 165.4 (O=C-O). **UV**: λ_{max} = 348 nm, ϵ = 55 897 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$. **Fluorescencia**: λ_{max} = 377 nm.

6.5.3.- Síntesis del pentámero con terminación triazeno (13)

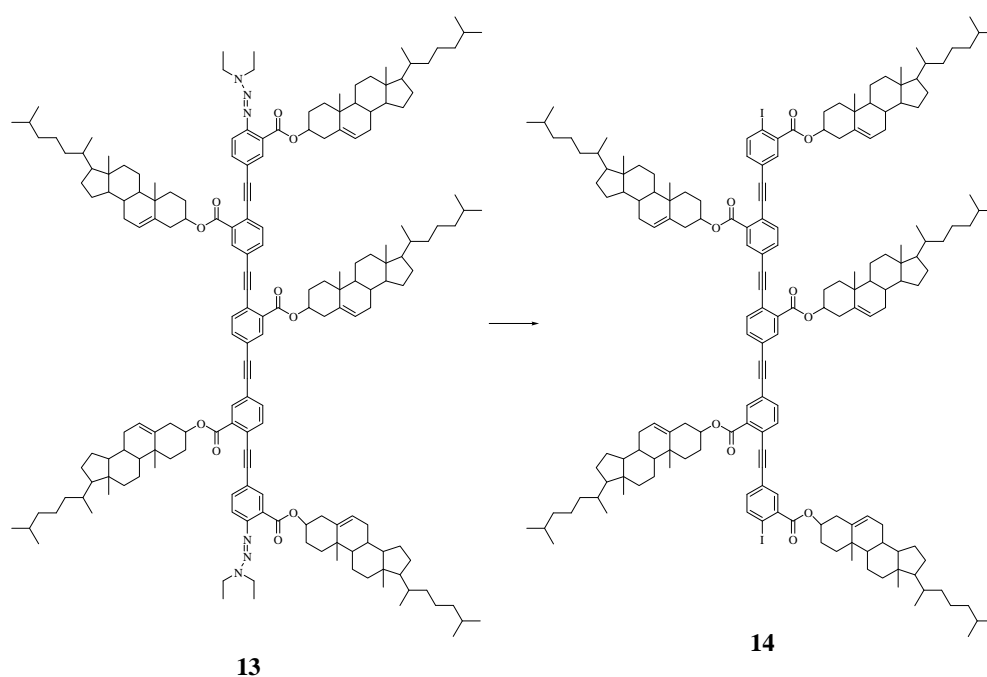


Considerando el procedimiento general de acoplamiento descrito en el apartado 6.4.4, se colocaron 80 mL de trietilamina y 10 mL de THF previamente destilados y secados en atmósfera de nitrógeno. Se agregaron 23.58 mg (0.336 mmoles) de dicloro bis(trifenil)fosfina paladio II y 6.40 mg (0.0336 mmoles) de yoduro cuproso. Enseguida se adicionaron 1.9801 g (1.12 mmoles) del trímero terminación yodo (**12**) y 1.3751 g (2.24 mmoles) del 2-[(3,3-dietil)triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (**6**), ambos compuestos previamente solubilizados en

trietilamina/tetrahidrofurano desgasificados. La reacción se dejó en agitación a una temperatura de $\sim 50^{\circ}\text{C}$ durante 17 horas. Después de la filtración y el lavado de la sal de amonio, se eliminaron los disolventes por rotaevaporación y el producto crudo fue purificado por columna empacada con sílica gel usando cloroformo como eluente. Se obtuvieron 2.3152 g (75%) de un sólido anaranjado-rojizo con punto de fusión de $221\text{-}224^{\circ}\text{C}$.

R_f = 0.59 (cloroformo). **RMN ¹H** (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.65 (s, 15H, 5 x $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85 (d, 15H, 5 x *gem*- CH_3), 0.90 (d, 15H, 5 x *gem*- CH_3), 1.00 (s, 15H, 5 x $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85-2.1 (m, 151H, 5x CH_3 , 50 x CH_2 , 30 x CH, 2 x $\text{CH}_3\text{-}\alpha\text{-N}$), 2.45 (m, 10H, 5 x $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O-C=O}$), 3.78 (m, 4H, 2 x $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$), 4.90 (m, 5H, 5 x $\text{CH-}\alpha\text{-O-C=O}$), 5.40 (s, 5H, 5 x $\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 7.40-7.65 (m, 10H, Ar-H-2, 3, 11, 12, 14, 15, 23, 24, 26, 27), 7.75 (s, 2H, Ar-H-5, 30), 8.15 (m, 3H, Ar-H-9, 17, 20). **RMN ¹³C** (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 ($\text{C}_{\text{colesterilo}}$), 11.0 ($\text{C-}\beta\text{-N}$), 14.1 ($\text{C-}\beta\text{-N}$), 41.0 ($\text{C-}\alpha\text{-N}$), 49.8 ($\text{C-}\alpha\text{-N}$), 74.8 ($\text{C-}\alpha\text{-O-C=O}$), 75.4 ($\text{C-}\alpha\text{-O-C=O}$), 88.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 119.0 (C_4 , C_{25}), 122.7 (C_2 , C_{27}), 122.9 (C_6 , C_{10} , C_{16} , C_{19} , C_{29}), 123.0 ($\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 127.3 (C_7 , C_{13} , C_{22}), 132.75 (C_{12} , C_{14} , C_{23}), 132.9 (C_9 , C_{17} , C_{20}), 133.8 (C_5 , C_{30}), 134.1 (C_8 , C_{18} , C_{21}), 134.2 (C_{11} , C_{15} , C_{24}), 139.6 (C_3 , C_{26}), 139.9 ($\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 149.7 (C_1 , C_{28}), 165.1 (O=C-O), 167.3 (O=C-O).

6.5.4.- Síntesis del pentámero con terminación yodo (14)

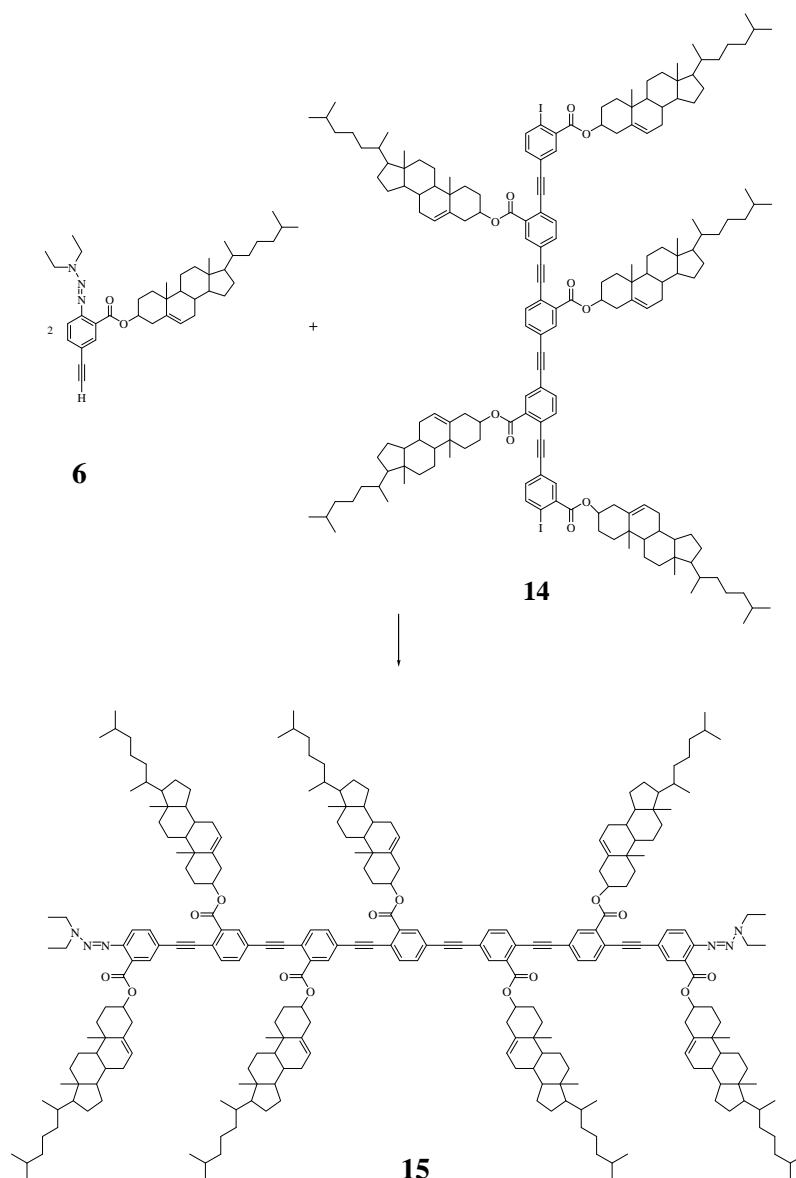


En un matraz Schlenk provisto de un agitador magnético y una llave de teflón con salida para manguera se agregaron 1.2467 g (0.455 mmoles) del pentámero terminación triazeno (**13**). Luego se le añadieron 9 mL (145 mmoles, 20.52 g) de yodo metano. Se le aplicó vacío al sistema de reacción, se cerró y se sumergió en un baño de aceite de silicón a una temperatura constante de 110°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) y se dejó reaccionar durante 17 horas. Al cumplirse este tiempo se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente y se rotaevaporó para eliminar el yodo metano que no reaccionó. Posteriormente, el producto de reacción se filtró y se lavó con tetrahidrofurano. El producto crudo se purificó por medio de cromatografía empacada con sílica gel utilizado como eluente una mezcla (3:1) de cloroformo:hexanos para finalmente obtener 1.2166 g (48%) del pentámero con terminación yodo (color amarillo) con punto de fusión de 276-284°C.

Rf = 0.86 (3:1, cloroformo:hexanos). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.65 (s, 15H, 5 x CH_3 - $\text{C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85 (d, 15H, 5 x *gem*- CH_3), 0.90 (d, 15H, 5 x *gem*- CH_3), 1.00 (s, 15H, 5 x CH_3 - $\text{C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85-2.1 (m, 145H, 5x CH_3 , 50 x CH_2 , 30 x CH), 2.50 (d, 10H, 5 x CH_2 - β -O-C=O), 4.90 (m, 5H, 5 x CH- α -O-C=O), 5.40 (s, 5H, 5 x CH= $\text{C}_{\text{coolesterilo}}$), 7.30 (d, 2H, Ar-H-2, 27), 7.65 (m, 6H, Ar-H-11, 12, 14, 15, 23, 24), 7.95 (m, 4H, Ar-H-3, 5, 26, 30), 8.15 (m, 3H, Ar-H-9, 17, 20). **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 ($\text{C}_{\text{coolesterilo}}$), 75.5 (C- α -O-C=O), 76.1 (C- α -O-C=O), 91.1 (C1, C28), 94.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.96 (C4, C25), 123.12 (CH= $\text{C}_{\text{coolesterilo}}$), 123.38 (C10, C16, C19), 123.44 (C7, C13, C22), 133.0 (C12, C14, C23), 133.8 (C9, C17, C20), 134.2 (C8, C18, C21), 134.8 (C5, C30), 136.1 (C11, C15, C24), 136.8 (C2, C27), 139.4 (CH= $\text{C}_{\text{coolesterilo}}$), 139.5 (C3, C26), 141.5 (C6, C29), 164.8 (O=C-O), 165.2 (O=C-O).

UV: λ_{max} = 366 nm, ϵ = 94 719 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$. **Fluorescencia**: λ_{max} = 406 nm.

6.5.5.- Síntesis del heptámero con terminación triazeno (15)

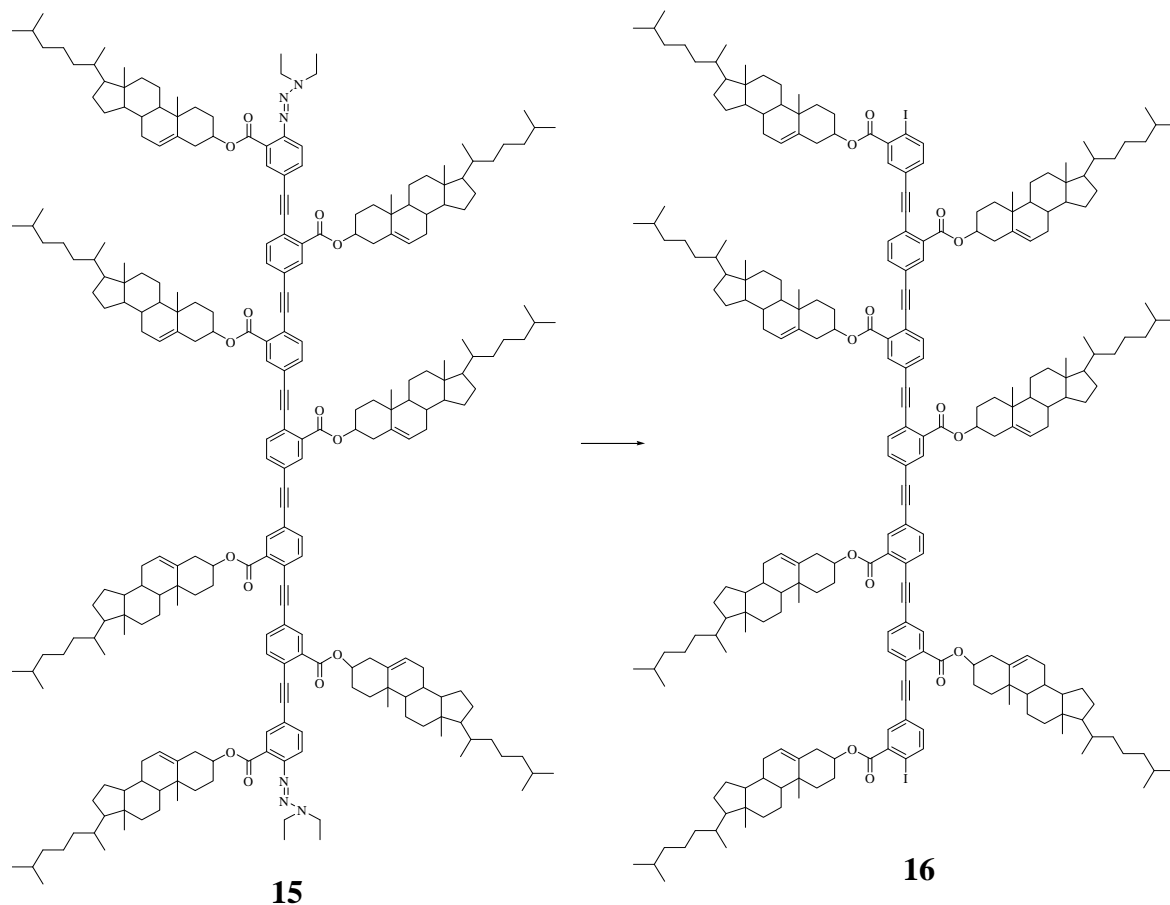


Obedeciendo el procedimiento general de acoplamiento 6.4.4, se colocaron en el matraz de dos bocas 40 mL de trietilamina y 10 mL de THF, previamente destilados y desgasificados. La mezcla de catalizadores utilizada fue de 4.14 mg (0.0059 mmoles) de dicloro bis(trifenil fosfina) paladio II y 1.12 mg (0.0059 mmoles) de yoduro de cobre (I). Después se añadieron 0.5494 g (0.197 mmoles) del pentámero terminación yodo (**14**), se dejó en agitación durante 10 minutos para homogenizar la mezcla de reacción y a continuación se agregaron 0.2656 g (0.433 mmoles) del 2-[(3,3-dietil)triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (**6**) disueltos en

trietilamina/THF. El tiempo de reacción fue de 17 horas. Después de la filtración rigurosa y el lavado de la sal de amonio con THF, se rotaevaporaron los disolventes y el compuesto crudo fue purificado por columna empacada con sílica gel empleando como CHCl_3 como eluyente para dar 0.4312 g (58%) de un sólido color anaranjado rojizo con punto de fusión de 230-235°C.

Rf = 0.575 (cloroformo). **RMN ^1H** (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.65 (s, 21H, 7 x $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85 (d, 21H, 7 x *gem*- CH_3), 0.90 (d, 21H, 7 x *gem*- CH_3), 1.00 (s, 21H, 7 x $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85-2.1 (m, 209H, 7x CH_3 , 70 x CH_2 , 42 x CH, 2 x $\text{CH}_3\text{-}\alpha\text{-N}$), 2.45 (m, 14H, 7 x $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O-C=O}$), 3.78 (m, 4H, 2 x $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$), 4.90 (m, 7H, 7 x $\text{CH-}\alpha\text{-O-C=O}$), 5.40 (s, 7H, 7 x $\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 7.40-7.75 (m, 18H, Ar-H-3, 5, 6, 8, 9, 17, 18, 29, 30, 32, 33, 38, 41, 42), 8.15 (m, 5H, Ar-H-11, 15, 23, 26, 36). **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 ($\text{C}_{\text{colesterilo}}$), 11.0 (C- $\beta\text{-N}$), 14.1 (C- $\beta\text{-N}$), 41.0 (C- $\alpha\text{-N}$), 49.8 (C- $\alpha\text{-N}$), 74.5 (C- $\alpha\text{-O-C=O}$), 74.8 (C- $\alpha\text{-O-C=O}$), 81.7 (C \equiv C), 117.5 (C4, C37), 119.0 (C6, C41), 122.8 (C2, C10, C16, C22, C25, C31, C39), 123.0 ($\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 127.7 (C7, C13, C19, C28, C34), 133.6 (C8, C18, C20, C29, C33), 133.7 (C11, C15, C23, C26, C36), 134.2 (C3, C38), 134.9 (C12, C14, C24, C27, C35), 139.4 (C9, C17, C21, C30, C32), 139.5 (C5, C42), 139.8 ($\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 150.10 (C1, C40), 165.2 (O=C-O), 167.15 (O=C-O).

6.5.6.- Síntesis del heptámero con terminación yodo (16)



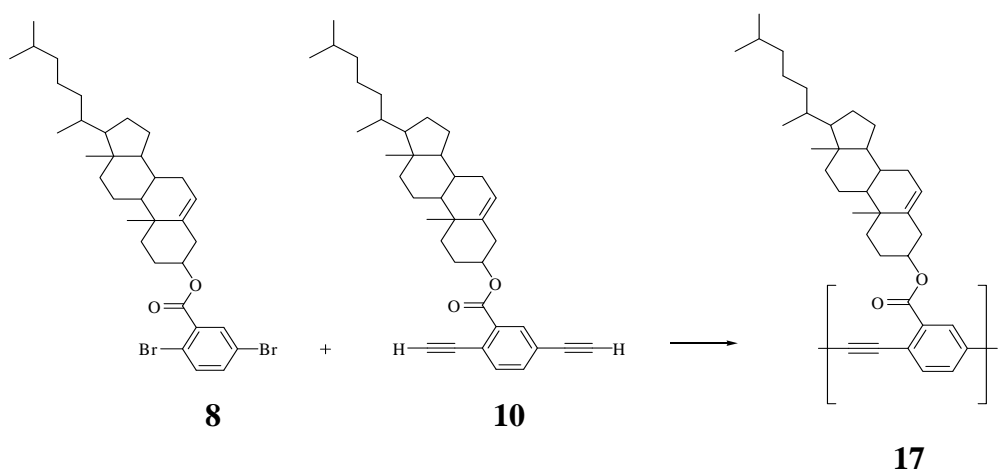
Empleando un matraz Schlenk como reactor y provisto de un agitador magnético y un adaptador con junta cónica a llave de teflón con salida para manguera se colocaron 0.3323 g (0.0882 mmoles) del heptámero con terminación triazeno (**15**) y se le añadieron 4.5 mL (72.5 mmol, 10.26 g) de yodo metano empleando una jeringa de vidrio. Enseguida se le aplicó vacío al sistema de reacción, se cerró y se sumergió en un baño de aceite de silicón y se dejó reaccionar durante 17 horas. Al término de este tiempo se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente, se rotaevaporó, se filtró y se lavó con tetrahidrofurano. El producto crudo se purificó por medio de cromatografía empacada con sílica gel utilizado como eluente una mezcla (3:1) de cloruro de metileno:hexanos para finalmente obtener 0.1397 g (41%) del heptámero con terminación yodo de color amarillo cuyo punto de fusión de 257-263°C.

Rf = 0.92 (3:1, cloruro de metileno:hexanos). **RMN** ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.65 (s, 21H, 7 x CH₃-C_{cuaternario}), 0.85 (d, 21H, 7 x *gem*-CH₃), 0.90 (d, 21H, 7 x *gem*-CH₃), 1.00 (s, 21H, 7 x CH₃-

$C_{\text{cuaternario}}$), 0.85-2.1 (m, 203H, 7x CH_3 , 70 x CH_2 , 42 x CH), 2.50 (d, 14H, 7 x $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O-C=O}$), 4.90 (m, 7H, 7 x $\text{CH-}\alpha\text{-O-C=O}$), 5.40 (s, 7H, 7 x $\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 7.30 (d, 2H, Ar-H-6, 41), 7.65 (m, 10H, Ar-H-8, 9, 17, 18, 20, 21, 29, 30, 32, 33), 7.95 (m, 4H, Ar-H-3, 5, 38, 42), 8.15 (m, 5H, Ar-H-11, 15, 23, 26, 36). **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 11.95, 18.8, 19.4, 21.15, 22.65, 22.9, 23.9, 24.4, 27.8, 28.1, 28.3, 31.95, 32.0, 35.9, 36.3, 36.7, 37.1, 38.1, 39.6, 39.8, 42.4, 50.1, 56.3, 56.8 ($C_{\text{colesterilo}}$), 75.4 ($C\text{-}\alpha\text{-O-C=O}$), 76.1 ($C\text{-}\alpha\text{-O-C=O}$), 91.1 (C1 , C40), 94.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 123.0 (C4 , C37), 123.1 ($\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 123.4 (C10 , C16 , C22 , C25), 123.5 (C7 , C13 , C19 , C28 , C34), 132.9 (C8 , C18 , C20 , C29 , C33), 133.8 (C11 , C15 , C23 , C26 , C36), 134.2 (C12 , C14 , C24 , C27 , C35), 134.7 (C3 , C38), 136.0 (C9 , C17 , C21 , C30 , C32) 139.4 ($\text{CH=C}_{\text{colesterilo}}$), 139.5 (C6 , C41), 139.6 (C5 , C42), 141.5 (C2 , C39), 164.8 (O=C-O), 165.4 (O=C-O).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 373 \text{ nm}$, $\epsilon = 108\,237 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. **Fluorescencia:** $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$.

6.6.- Síntesis del poli(benzoato de colesteril etinileno) (17)



En un matraz de dos bocas de 250 mL provisto de un agitador magnético, una llave de teflón con salida para manguera y un septum fueron colocados 0.3 g (0.463 mmoles) del 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**8**) y 0.2492 g (0.463 mmoles) del 2,5-dietinil benzoato de colesterilo (**10**) y mantenidos en atmósfera de nitrógeno. Por otra parte, en un matraz de dos bocas de fondo redondo se introducen vía cánula 30 mL de trietilamina seca. El disolvente es desgasificado con tres ciclos continuos de vacío-nitrógeno. Posteriormente la trietilamina desgasificada es vertida vía cánula al matraz de reacción, enseguida se agregó la mezcla de catalizadores conformada por 9.74 mg (0.0139 mmoles) de dicloro bis(trifenilfosfina) paladio II y 2.64 mg (0.0139 mmoles) de yoduro cuproso. La mezcla de reacción se dejó en agitación y

calentamiento ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) durante 17 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Al término de este tiempo, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente para luego ser filtrada, las sales de amonio formadas fueron lavadas con THF. El disolvente fue rotaevaporado y el polímero fue solubilizado en una mínima cantidad de cloroformo. Para purificar el polímero y eliminar las trazas de catalizadores que pudiera contener se realizó una primera precipitación en 50 mL de metanol que contenía una pequeña cantidad de ácido dietil ditio carbámico. A continuación se le realizaron otras dos precipitaciones en metanol para finalmente obtener el poli(benzoato de colesteryl etinileno) el cual es mantenido en solución (cloroformo).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.65 (s, $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85 (d, *gem*- CH_3), 0.90 (d, *gem*- CH_3), 1.00 ($\text{CH}_3\text{-C}_{\text{cuaternario}}$), 0.85-2.1 (m, CH_3 , CH_2 , CH), 2.50 (d, $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O-C=O}$), 4.90 (m, $\text{CH-}\alpha\text{-O-C=O}$), 5.40 (s, $\text{CH=C}_{\text{colesteryl}}$), 7.4-7.7 (m, Ar-H), 8.7 (d, Ar-H), 9.3 (m, Ar-H), 8.15 (m, Ar-H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 375 \text{ nm}$, $\epsilon = 311\,361 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. **Fluorescencia:** $\lambda_{\text{max}} = 421 \text{ nm}$

7.- Resultados y discusiones

7.1.- Síntesis de monómeros benzoato de colesterilo

7.1.1.- Rutas de síntesis

Las rutas sintéticas mediante las cuales se lograron obtener los dos monómeros bifuncionales fundamentales para la síntesis de la familia de oligómeros benzoato etinileno se muestran esquematizadas en las **figuras 7.1** y **7.2**. El mecanismo de reacción correspondiente a cada etapa se detallará en la sección 7.1.2.

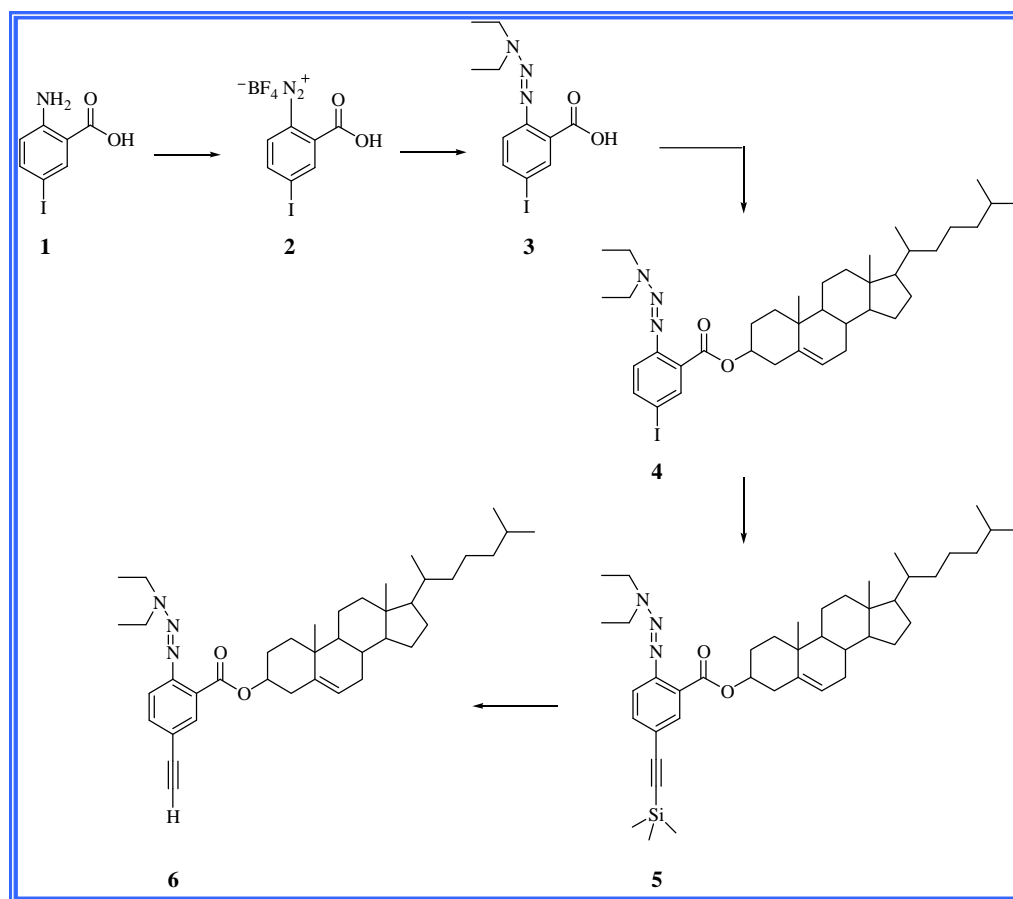


Figura 7.1. Ruta de síntesis del monómero bifuncional **6** requerido para la preparación de oligómeros

En forma clara y precisa, la ruta de síntesis da comienzo con la formación de una sal de diazonio (2) a partir del ácido 2-amino-5-yodo benzoico (1), siendo el producto obtenido muy estable a temperatura ambiente, razón por la cual se eligió un compuesto tetrafluoroborado, además de que es fácilmente aislado por filtración. Su posterior disolución en N,N dimetilformamida en presencia de dietilamina, permite obtener el triazeno (3). Posteriormente, el ácido 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoico (3) es sometido a un proceso de esterificación en presencia de colesterol, 1,3 dicitclohexil carbodiimida como agente deshidratante, así como cloruro de metileno como disolvente y a temperatura ambiente. De esta manera se obtiene el 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (4).

La etapa posterior consiste en acoplar el trimetilsilil acetileno (TMSA) a (4) por la acción catalítica del paladio (0), siguiendo el procedimiento establecido para la reacción de Sonogashira-Heck, la cual consiste en el acoplamiento de un haluro de arilo con un acetileno terminal, usando como catalizador y co-catalizador, dicloro bis(trifenil) fosfina paladio II y CuI, respectivamente, en presencia de trietilamina como disolvente lográndose obtener el producto 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (5).

Finalmente, el primer monómero bifuncional, el 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (6), se obtiene a través de una reacción rápida y sencilla que consiste en desproteger el grupo acetileno con una solución de fluoruro de tetrabutil amonio (FTBA) en THF. Este monómero es de gran importancia ya que permite el crecimiento bidireccional de los oligómeros.

Para sintetizar el segundo monómero bifuncional, el 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (8), que servirá como parte central de los oligo(benzoato etinileno), se parte del producto comercializado por Aldrich Chemical Company llamado ácido 2,5-dibromo benzoico (7), al cual se le realizó una esterificación empleando las mismas condiciones de reacción utilizadas para sintetizar (4) y que anteriormente fueron descritas.

Paralelamente y pensando que para realizar la síntesis del homopolímero se requiere de un monómero disustituido con funciones acetilénicas se procedió a la síntesis del 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (9) mediante un acoplamiento de Sonogashira-Heck entre el producto (8) previamente sintetizado y dos equivalentes de trimetilsilil acetileno. La desprotección del grupo acetileno empleando FTBA conlleva a la formación del 2,5-dietinil

benzoato de colesterilo (**10**), monómero que será empleado durante la síntesis del poli(benzoato de colesterilo etinileno).

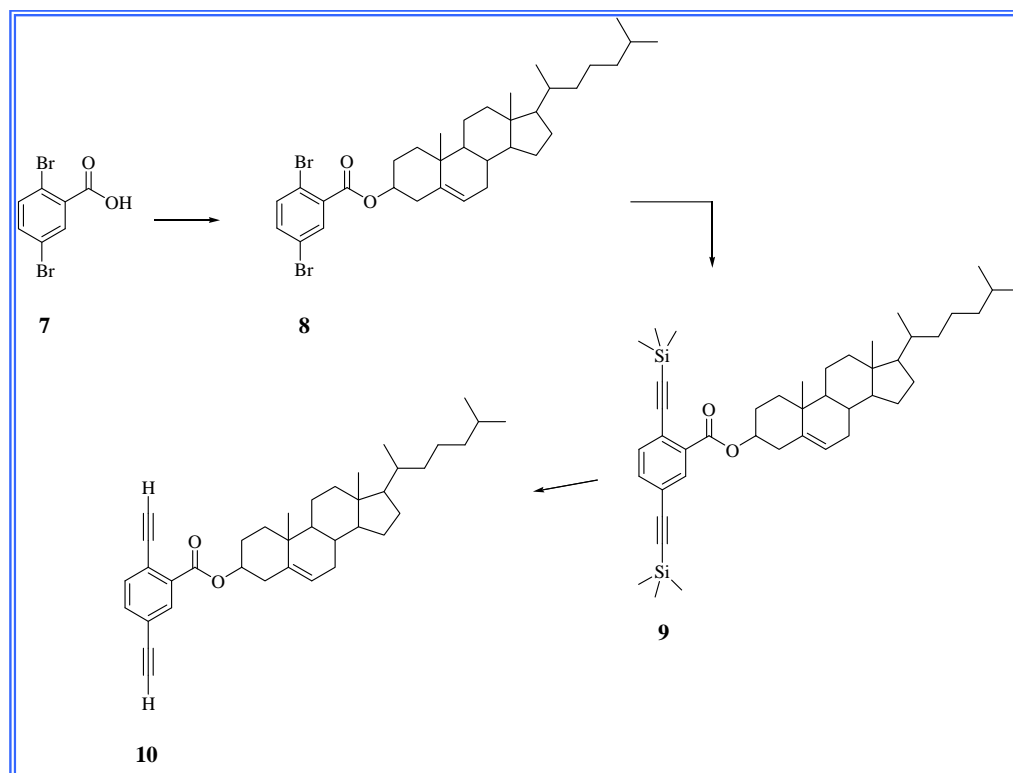


Figura 7.2. Ruta de síntesis para obtener los monómeros bifuncionales **8** y **10** requeridos para la preparación de oligómeros y polímero, respectivamente

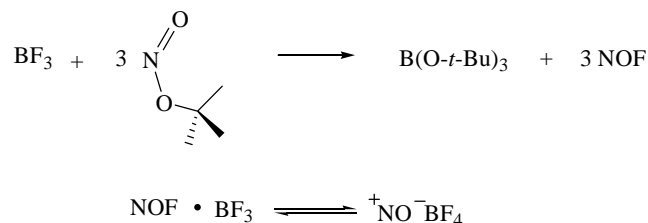
7.1.2.- Mecanismos de reacción

Los mecanismos de reacción que a continuación se presentan fueron tomados de la literatura y constituyen una valiosa herramienta que nos ayuda a comprender de una mejor manera las diferentes etapas que se llevan a cabo durante el proceso de reacción.

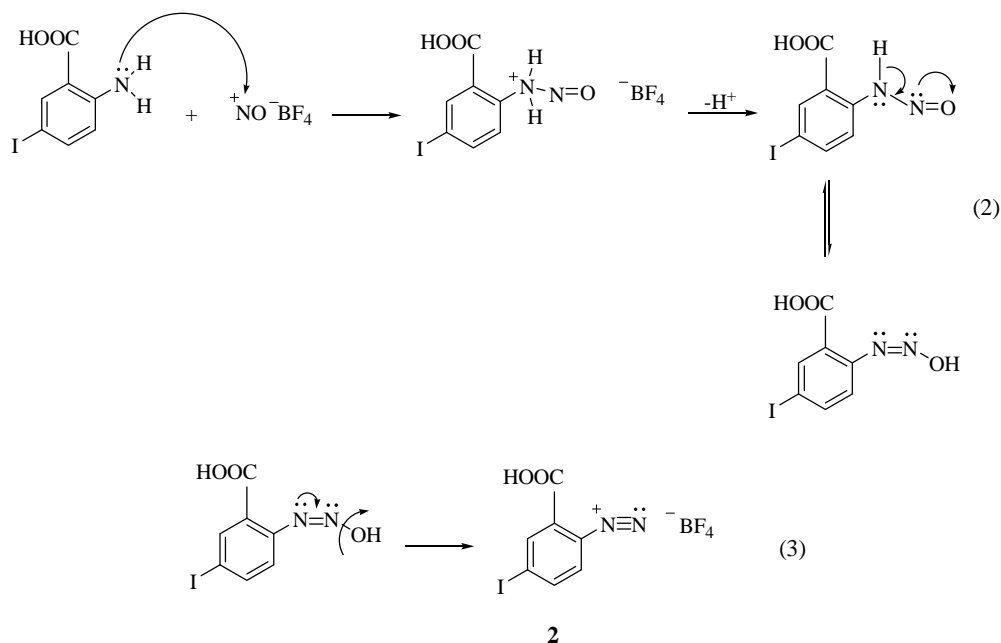
7.1.2.1.- Síntesis del ácido 2-tetrafluoroborato de diazonio-5-yodo benzoico (2)

La preparación de la sal de diazonio ocurre en tres etapas:

La primera etapa consiste en la formación del ion nitrosilo a partir del *t*-butil nitrito y el trifluoruro de boro (1).

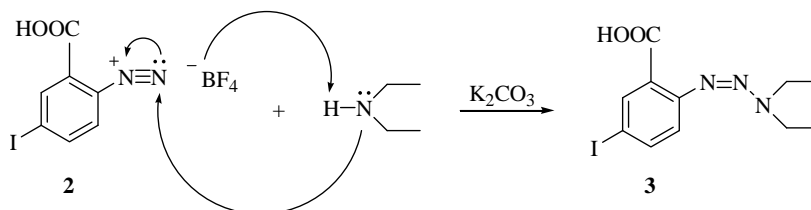


Posteriormente, este ion nitrosilo sufre el ataque nucleofílico de la amina formándose un nuevo compuesto azo (2) el cual se convierte en la sal de diazonio estabilizándose con el contraión tetrafluoroborado (3).



7.1.2.2.- Síntesis del ácido 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoico (3)

La síntesis del triazeno se lleva a cabo mediante una reacción ácido-base, en donde el contraion de la sal de diazonio, el BF_4^- , sustrae un protón de la dietilamina, para formar el triazeno correspondiente y como subproducto el HBF_4 , el cual se neutraliza con el carbonato de potasio que se encuentra en el medio de reacción.

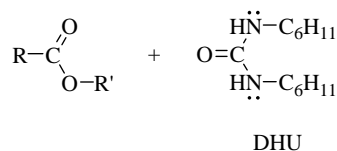
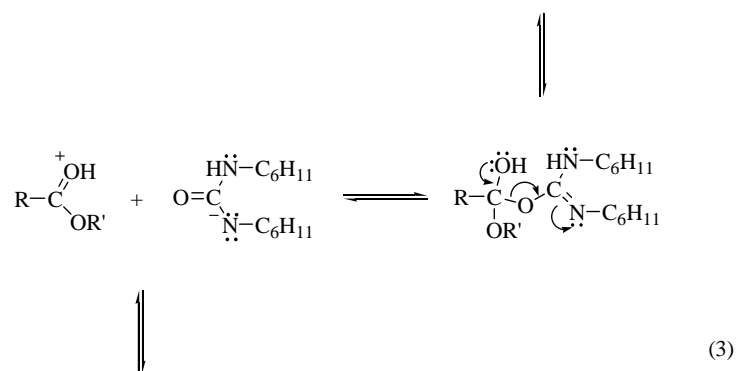
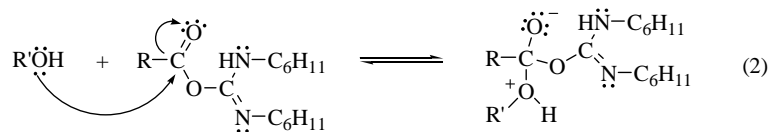
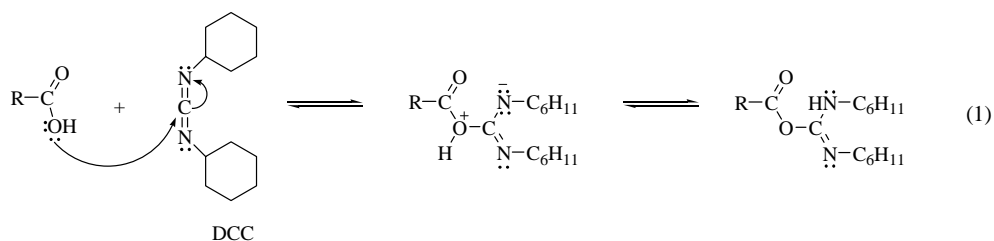


7.1.2.3.- Mecanismo general de esterificación

Este mecanismo de reacción se aplica tanto para la síntesis del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (**4**), así como para la síntesis del 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**8**).

La conversión de la carbodiimida en un derivado de la urea durante la secuencia de esterificación es una reacción de deshidratación, sin embargo, la 1,3 diciclohexilcarbodiimida (DCC) hace algo más que actuar como un agente deshidratante, ya que en el proceso el ácido carboxílico se convierte en un compuesto portador de un buen grupo saliente, tal y como se describe a continuación.

1. El ácido carboxílico se adiciona al átomo de carbono de la diimida produciendo un intermediario inestable. Este intermediario es un derivado que activa al ácido carboxílico, y lo hace susceptible a un ataque nucleofílico.



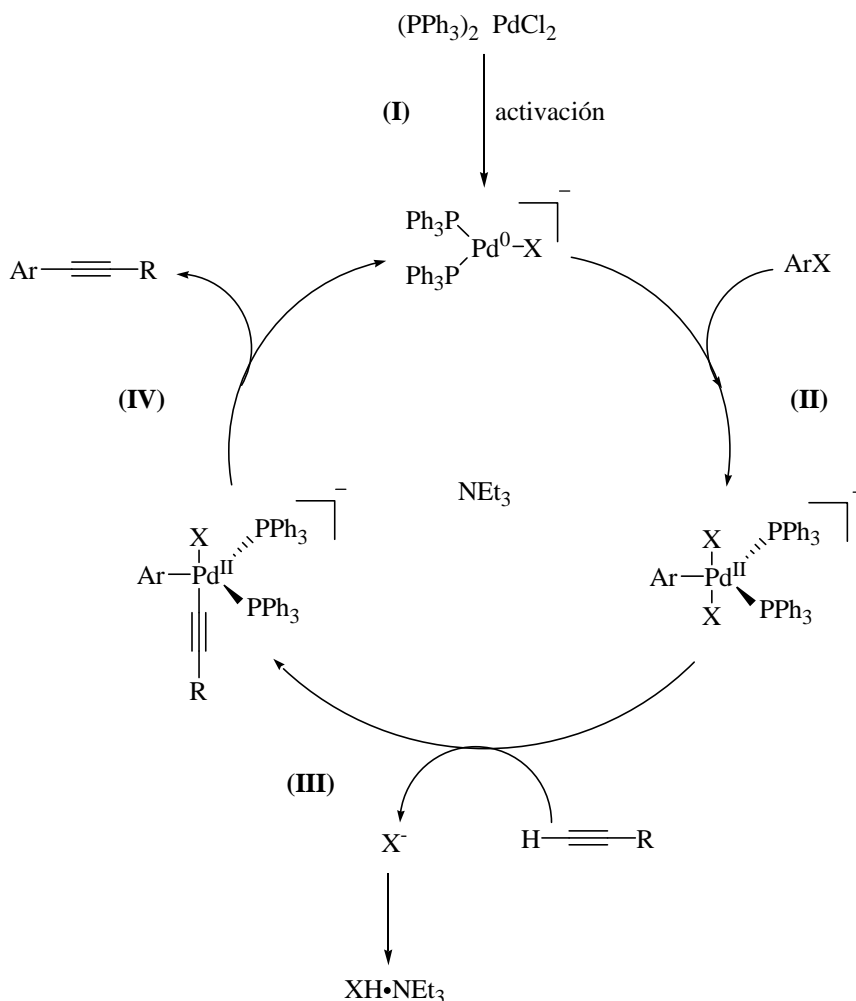
2. Esta especie intermediaria sufre el ataque nucleofílico por parte del alcohol, el cual en este caso es el colesterol, formándose un intermediario tetraédrico.
3. Un movimiento electrónico dentro de la molécula permite la obtención del compuesto esterificado, así mismo, se lleva a cabo la eliminación de la dicitclohexil urea (DHU) considerada como subproducto de reacción.

7.1.2.4.- Mecanismo general de acoplamiento

Este mecanismo de reacción se aplica tanto para la síntesis del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**5**) y del 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**9**).

Las reacciones de acoplamiento entre un halogenuro de arilo y un acetileno terminal se llevan a cabo siguiendo un mecanismo de sustitución nucleofílica catalizada por paladio (0), el cual se puede resumir en cuatro etapas:

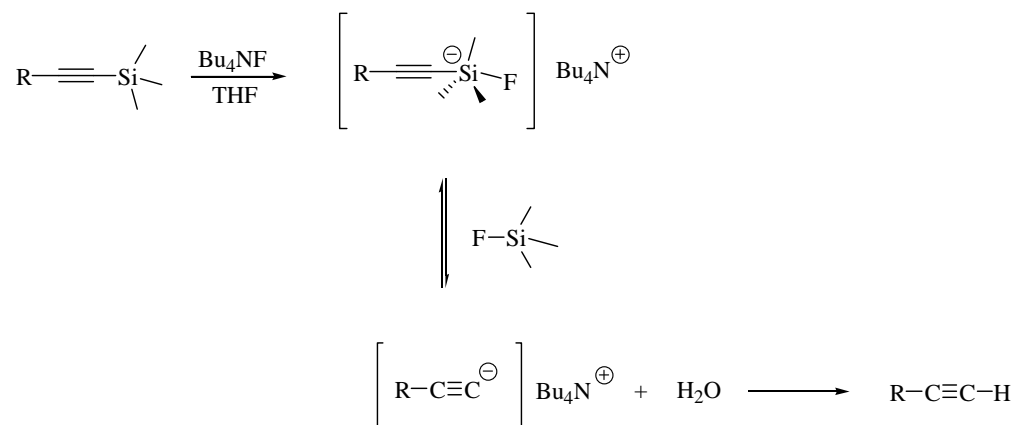
- I.** Reducción del paladio (II) a paladio (0).
- II.** Adición oxidativa del halogenuro de arilo sobre el paladio (0) formándose un complejo pentacoordinado.
- III.** El complejo pentacoordinado reacciona con el nucleófilo formado a partir del compuesto acetilénico, para formar un nuevo complejo pentacoordinado.
- IV.** Eliminación reductiva de los grupos arilo y acetiluro, llevándose a cabo el acoplamiento y regenerándose la especie de paladio cerovalente.



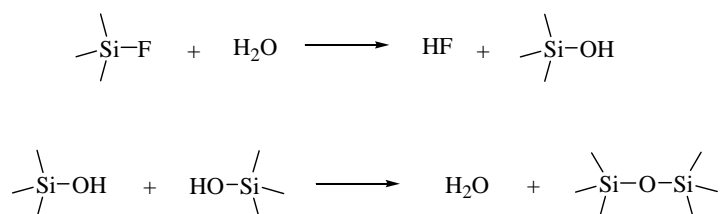
7.1.2.5.- Mecanismo general de desprotección del grupo acetileno

Este mecanismo de reacción se aplica para la síntesis de los compuestos 2-[(3,3-dietil)trazetil]-5-etinil benzoato de colesterol (6) así como para la síntesis del 2,5-dietinil benzoato de colesterol (10).

El ion fluoruro proporcionado por el fluoruro de tetrabutilamonio permite la formación de un intermediario fluorosiliconato pentavalente, el cual es eliminado en forma de fluoruro de trimetilsilano permitiendo así la obtención del nucleófilo correspondiente. Debido a la presencia de protones en el medio de reacción provenientes del agua, el nucleófilo es fácilmente protonado para formar la función acetilénica.



Cabe señalar que es la misma agua quien empieza otro ciclo catalítico de desprotección, ya que ésta es muy reactiva con el fluoruro de trimetilsilano formando HF, el cual cataliza la desprotección de otra molécula sililada regenerando así el ciclo n veces. El hidroxitrimetilsilano, subproducto de la reacción es inestable y al acoplarse dos moléculas genera agua y hexametildisiloxano.



La forma de parar la reactividad del ion flúor proveniente tanto del Bu_4NF como del HF es vertiendo la mezcla reactiva en una columna empacada con sílica gel en seco. Los iones flúor quedan atrapados en la sílica mientras que el producto se recupera al pasar THF como eluente. El rendimiento de esta reacción generalmente sobrepasa el 90%.

7.1.3.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Cuando se realizan investigaciones basadas en la síntesis orgánica es preciso corroborar que las estructuras químicas obtenidas durante cada una de las etapas sean las esperadas, por lo tanto es necesario llevar a cabo su caracterización empleando técnicas espectroscópicas que permitan cumplir con este objetivo, tal es el caso de la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.

De esta manera se realizaron análisis por Resonancia Magnética Nuclear de protón y de carbono para cada uno de los productos sintetizados en este trabajo de tesis.

En lo que respecta a la caracterización por RMN ^1H , en este apartado se presentan los espectros de los productos obtenidos durante las rutas sintéticas esquematizadas en las **figuras 7.1 y 7.2**.

Con la finalidad de simplificar el estudio de los espectros se presenta un panorama comparativo en cuanto al ambiente químico de los protones por efecto de los diferentes grupos funcionales sustituidos en las moléculas.

En el primer bloque se analizan los espectros del ácido 2-amino-5-yodo benzoico (**1**) y del ácido 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoico (**3**) (**Figura 7.3**), los espectros del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (**4**), 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**5**) y 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (**6**) se muestran en la **figura 7.5**.

La materia de partida con la que se inicia la ruta sintética de la **figura 7.1** es el ácido 2-amino-5-yodo benzoico (**1**). En su espectro se pueden observar en la región aromática dos dobletes a 6.6 y 7.48 ppm, que corresponden al protón *orto* al grupo amino y al protón *orto* al sustituyente yodo, respectivamente, además de un singulete producido por el protón vecino al ácido carboxílico a 7.90 ppm. A simple vista, la señal del grupo amino no es detectable, sin embargo, al amplificar la región alrededor de 8.8 ppm, **figura 7.4**, se observa una banda ancha (**a**), la cual es característica de los hidrógenos unidos a nitrógeno.

Como se mencionó anteriormente durante la descripción de la ruta sintética, la formación del grupo triazeno a partir de la amina requiere como paso intermediario la formación de una sal de diazonio, que en este caso fue una sal de diazonio tetrafluoroborada. Sin embargo, dicho compuesto es soluble únicamente en DMF y presenta el inconveniente de que a temperatura ambiente se descompone, por lo que se procedió a formar directamente el ácido 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoico (**3**) sin caracterizarla por RMN.

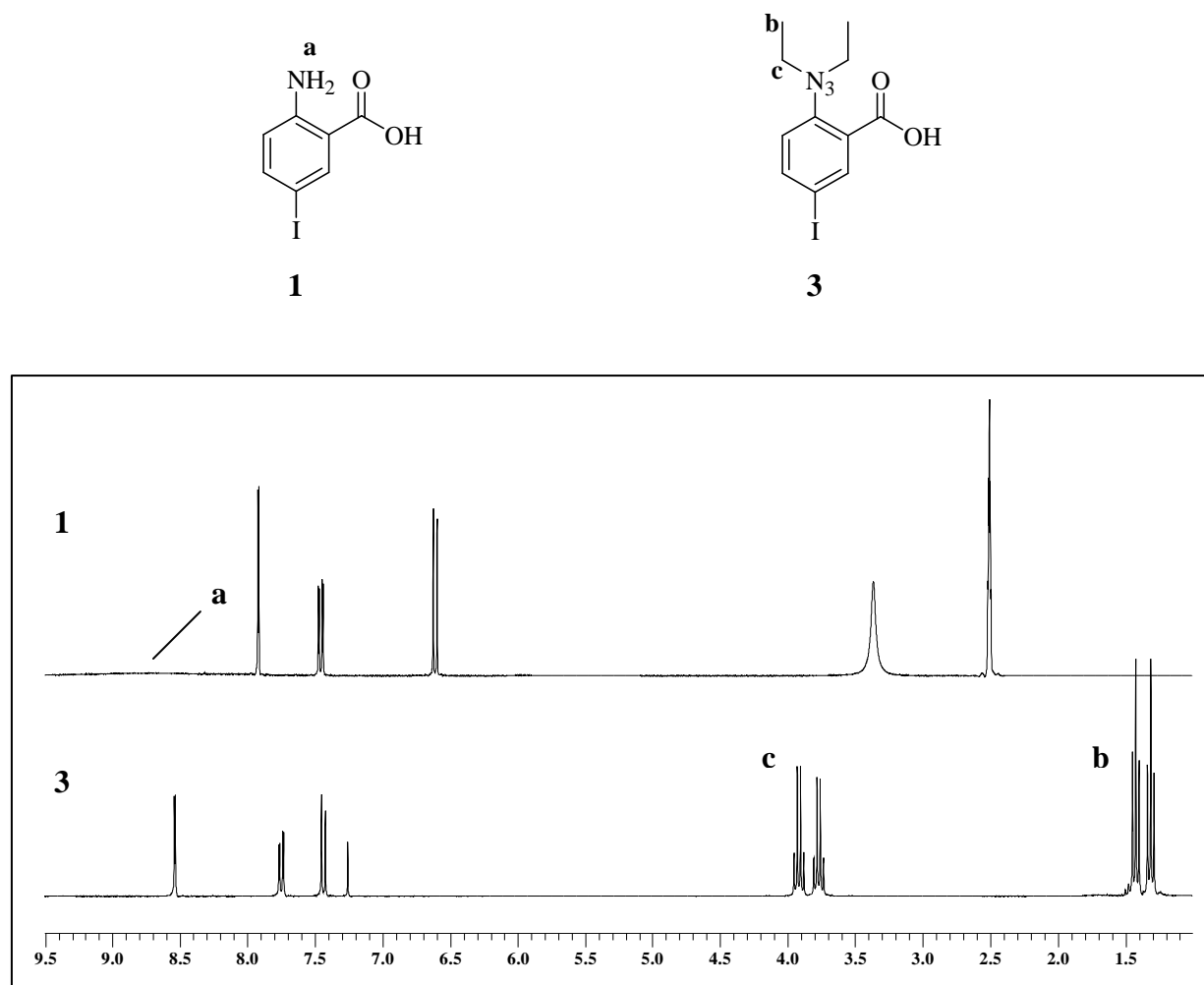


Figura 7.3. Espectros de RMN ^1H correspondientes al: ácido 2-amino-5-yodo benzoico (**1**) y al ácido 2-[(3,3-diethyl) triazenil]-5-yodo benzoico (**3**). Las señales de 3.36 y 2.49 ppm en (**1**) corresponden al DMSO- d_6 y H_2O , respectivamente, la señal de 7.25 en (**3**) es del CDCl_3

La introducción del grupo triazeno genera señales muy particulares en el espectro de ^1H , **figura 7.3**. En esta figura se aprecian claramente los dos tripletes de los protones metílicos (**b**) que se sitúan en 1.3 y 1.4 ppm y dos cuartetos correspondientes a los $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$ (**c**) a 3.75 y 3.9 ppm quedando evidente el hecho de que las cadenas etílicas están siendo influenciadas por las conformaciones *cis-trans* que puede adquirir el grupo triazeno así como también el efecto de apantallamiento provocado por su proximidad al grupo carbonilo del sustituyente ácido, lo cual trae como consecuencia la aparición de señales independientes tanto para metilos como metilenos. En lo que concierne a la región aromática, se observan desplazamientos significativos, ya que el protón vecino al triazeno aparece a 7.45 ppm y el vecino al yodo a 7.75

ppm, ambas señales con una multiplicidad de doblete, mientras que a 8.5 ppm se observa un singlete que corresponde al protón ubicado entre los sustituyentes yodo y ácido carboxílico.

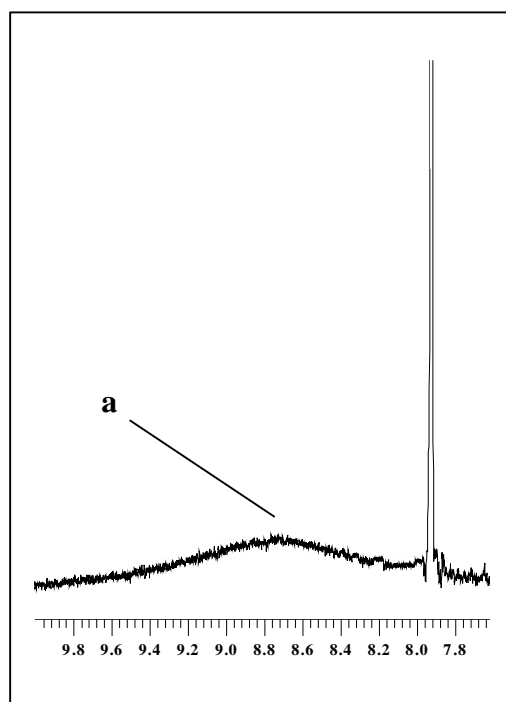


Figura 7.4. Región ampliada correspondiente al espectro del ácido 2-amino-5-yodo benzoico (**1**). La banda ancha a 8.8 ppm es la señales de los protones del grupo amino

La esterificación del ácido carboxílico (**ver figura 7.5**) se hace evidente al observarse un conjunto de señales complejas entre 0.65 y 2.1 ppm que corresponden al colesterilo, y entre las cuales destacan: i) Un singlete a 0.67 ppm referente a un metilo unido a un carbono cuaternario, ii) En 0.85 y 0.87 se observan dos dobletes traslapados que corresponden a los *gem*-dimetilo de la cadena alifática del colesterilo, iii) El CH₃ unido a un átomo de carbono cuaternario es responsable de un singlete que se distingue a 1.00 ppm.

Además se pueden observar otras tres señales importantes con las cuales se confirma la presencia del grupo colesterilo en la molécula. Primeramente, en 2.44 ppm se muestra un doblete (**d**) que integra para dos protones que se asigna a un CH₂ ubicado en posición β al grupo carbonilo del éster. A 4.82 ppm se observa un multiplete (**e**) generado por el protón α-O-C=O y finalmente se aprecia la señal (**f**) producida por CH=C del colesterilo a 5.4 ppm.

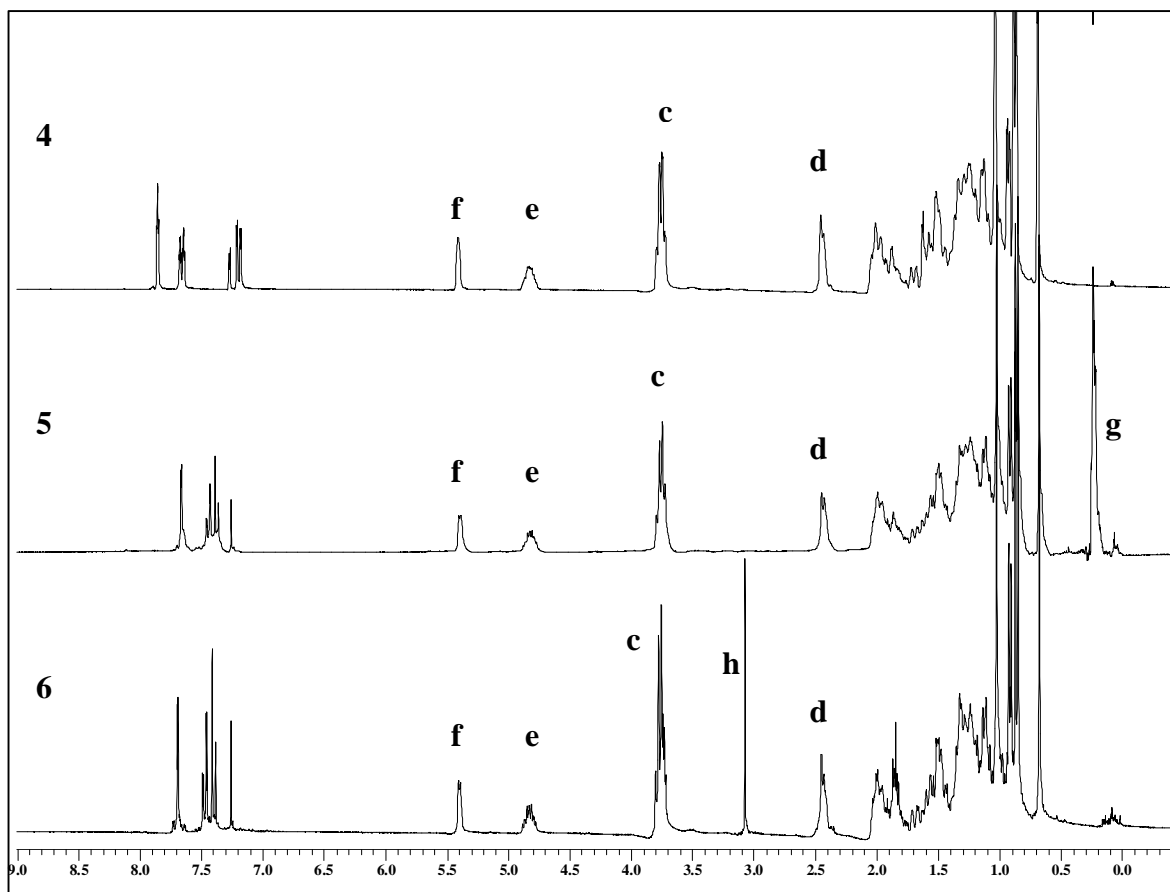
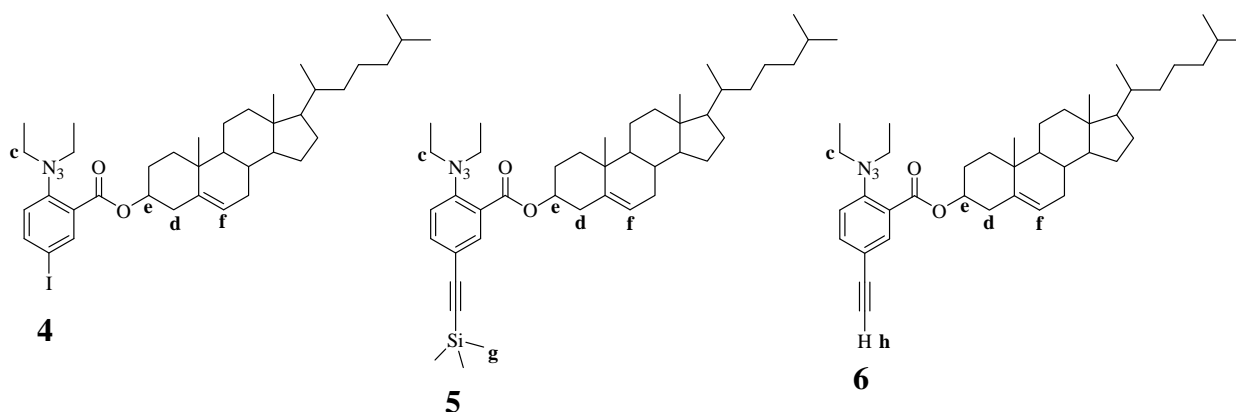


Figura 7.5.- Espectros de RMN ^1H correspondientes a: 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de coleserilo (**4**), 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de coleserilo (**5**) y 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de coleserilo (**6**)

Cabe resaltar que la señal que indiscutiblemente confirma que la esterificación se llevó a cabo satisfactoriamente es el multiplete a 4.82 ppm, ya que en el espectro del colesterol puro, esta misma señal se centra a campo alto (3.5 ppm) debido a que dicho CH se encuentra en posición α al hidroxilo. Asimismo, las señales provenientes de los metilos α -N del sustituyente triazeno (**c**) sufren un ligero desplazamiento hacia 3.77 ppm quedando semitraslapadas, mientras que los metilenos β -triazeno no alcanzan a diferenciarse pues se centran en la región dominada por las señales del grupo colesterilo. En general, todas estas señales aparecen en común para los compuestos 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (**4**), 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**5**) y 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (**6**) en la **figura 7.5**.

En cuanto a la región aromática del compuesto (**4**) se ven cambios solamente en lo que respecta a desplazamientos químicos puesto que las multiplicidades permanecen invariables, observándose tres señales a 7.19, 7.65 y 7.85 ppm.

Después de efectuar el acoplamiento de Sonogashira-Heck entre el 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (**4**) y el trimetilsilil acetileno, se obtiene el producto 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**5**) que muestra la aparición de una señal muy particular, el singulete de los metilos unidos a silicio (**g**), el cual aparece a 0.25 ppm, además se ve un desplazamiento de los dos dobletes de los protones aromáticos hacia 7.38 y 7.45 ppm así como del singulete que se desplaza ligeramente a campo alto a 7.67 ppm.

Al eliminar el grupo protector trimetilsilil se deja libre la función acetilénica dando lugar a la desaparición de los protones metílicos unidos a silicio y generando la aparición del protón acetilénico (**h**) a 3.1 ppm. Cabe mencionar que la señal que aparece en todos los espectros a 7.25 ppm corresponde al cloroformo.

En resumen, el espectro del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (**6**) concuerda con la estructura molecular esperada y constituye el primer monómero bifuncional sintetizado.

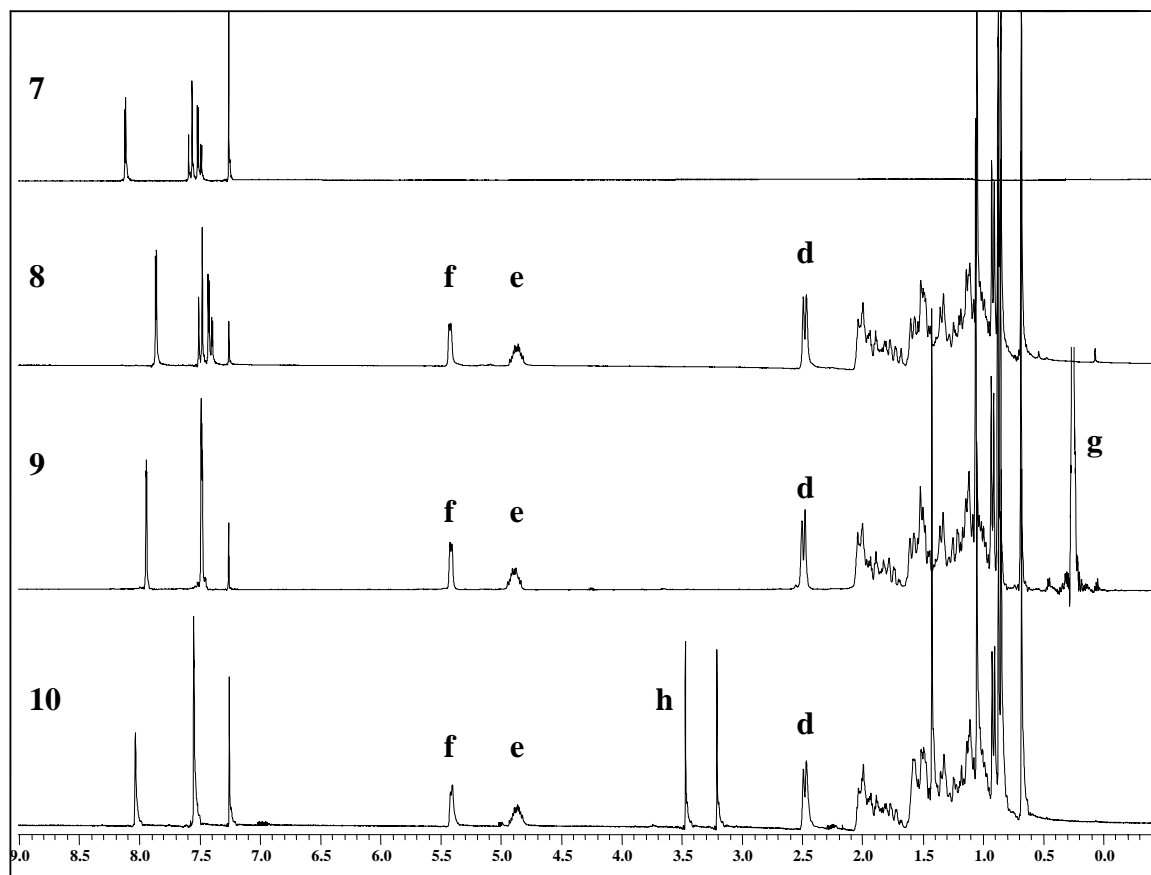
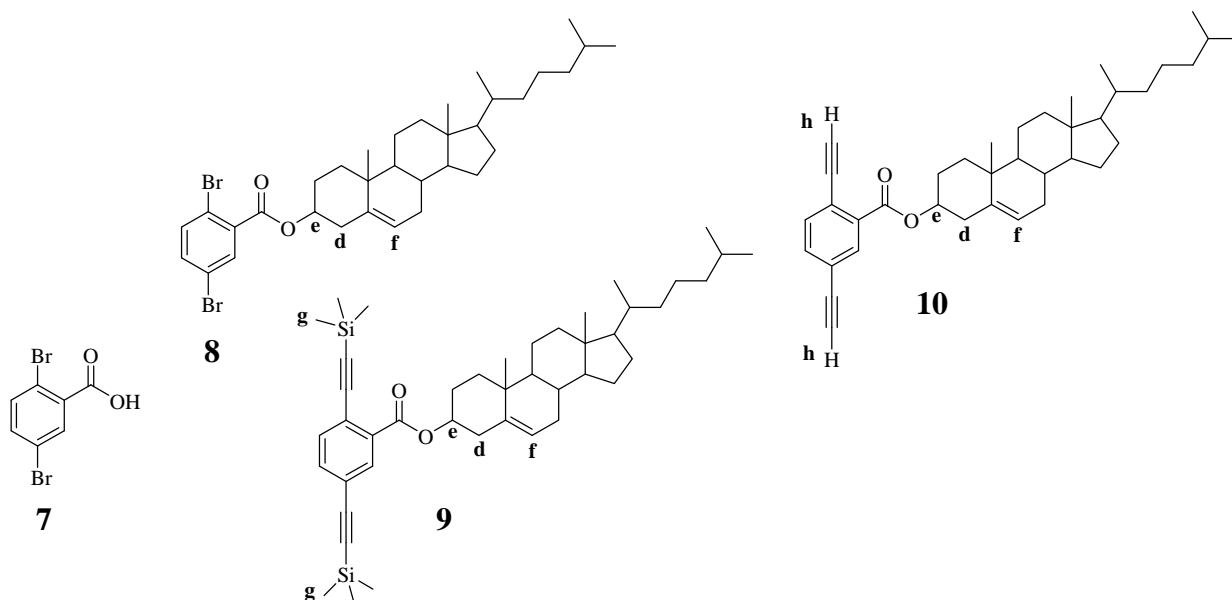


Figura 7.6. Espectros de RMN ^1H correspondientes al: ácido 2,5-dibromo benzoico (7), al 2,5 dibromo benzoato de colesterilo (8), al 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (9) y al 2,5-dietinil benzoato de colesterilo (10) en CDCl_3

El segundo monómero bifuncional fue sintetizado siguiendo la ruta descrita en la **figura 7.2**, el cual requirió solamente de la esterificación del ácido 2,5-dibromo benzoico (**7**), siendo ambos compuestos caracterizados por RMN ^1H (**Figura 7.6**).

Como se puede apreciar, la materia prima (**7**) a partir de la cual se obtiene el producto 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**8**) presenta un espectro sencillo que consta solamente de tres señales centradas en la región aromática, dos dobletes a 7.45 y 7.55 asignados para los protones *orto* a los átomos de bromo así como un singulete a 8.1 que corresponde al protón vecino al ácido. Como ya se había mencionado, al ser esterificado el producto (**7**) se generan señales propias del grupo colesterilo, presentándose de nueva cuenta el conjunto de señales que va desde 0.65-2.1 ppm, además del doblete a 2.44 producto del $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O-C=O}$ (**d**), el protón α a la función éster (**e**) a 4.82 ppm y el protón del carbono insaturado (CH=C) del colesterilo (**f**) a 5.4 ppm. Como era de esperarse, los protones aromáticos sufren un ligero desplazamiento, ubicándose a 7.3 y 7.5 ppm los protones *orto* a los sustituyentes bromo mientras que el protón vecino a la función éster se desplaza a 7.85 ppm hacia campo alto.

Con estas evidencias se corroboró la estructura molecular esperada para el segundo monómero bifuncional (**8**).

No obstante, para sintetizar el homopolímero fue necesario que una fracción de este monómero (**8**) se hiciera reaccionar con dos equivalentes de trimetilsilil acetileno siguiendo el procedimiento de acoplamiento de la reacción de Sonogashira-Heck, como se muestra en la ruta sintética de la **figura 7.2** y así obtener el 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**9**) di-prottegido, nótese en la **figura 7.6** la aparición de un singulete (**g**) a 0.24 ppm que presenta una integración para 18 protones, lo cual confirma que la protección se llevó a cabo favorablemente por ambas posiciones en las cuales se encontraban sustituidos los bromos. Así mismo, los protones aromáticos se observan como un multiplete que integra para dos protones a 7.48 ppm y un singulete a 7.93 ppm.

Finalmente, después de la reacción de desprotección de los grupos acetilénicos, el singulete correspondiente a los $\text{Si-(CH}_3)_3$ desaparece dando lugar a la aparición de dos nuevos singuletes (**h**) a 3.2 y 3.45 ppm referentes a los protones acetilénicos. Al observarse dos señales independientes se asume que ambos H están siendo influenciados de manera diferente por el grupo éster, ya que como se puede observar en la estructura química, un sustituyente acetilénico se encuentra en la posición aromática más cercana mientras que la otra función acetilénica está en

posición *meta*. Sin embargo, los protones aromáticos *orto* a los acetilenos no alcanzan a ser afectados significativamente ya que aparecen como una señal doble con una constante de acoplamiento muy pequeña que integra para dos protones a $\delta=7.53$ ppm, mientras que el protón vecino al éster se desplaza ligeramente hacia 8.03 ppm, (**figura 7.6**).

Del análisis anterior comprobamos que la estructura del tercer monómero (**10**) corresponde bien con la esperada.

7.1.3.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C

Comprobada la estructura molecular de cada intermediario por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , se prosiguió a su corroboración por RMN ^{13}C . Cabe señalar que la asignación de las señales de todos los compuestos se basó en el cálculo teórico de sus desplazamientos empleando paquetes de simulación “Spartan 04” y “Chemdraw 3D”. Los desplazamientos teóricos y experimentales se presentan en una tabla específica para cada bloque de espectros.

En la **figura 7.7** se presentan los espectros correspondientes al ácido 2-amino-5-yodo benzoico (**1**) y al ácido 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoico (**3**). Nótese que en ambos compuestos se pueden diferenciar cada uno de los seis carbonos aromáticos debido, por supuesto, a los diferentes grupos funcionales sustituidos sobre el anillo bencénico, los cuales son responsables del desplazamiento químico de cada carbono (algunas de las señales muestran un desplazamiento muy similar apareciendo traslapadas en el espectro por lo que es conveniente analizar la tabla anexa con los desplazamientos experimentales). Una característica importante a tomar en consideración al asignar las señales es la intensidad de resonancia, es decir, aquellos carbonos sustituidos presentan menor intensidad de señal que los carbonos no sustituidos.

En el caso del compuesto (**3**), lo que resalta es la aparición de los carbonos metílicos y metilénicos pertenecientes al grupo triazeno, en donde los $\text{CH}_3\text{-}\beta\text{-N}$ (**b**) aparecen como dos señales independientes a 10.2 y 14.2 ppm, mientras que los metilenos α al triazeno (**c**) se observan alrededor de 40-50 ppm. Cabe mencionar que la señal que presenta un desplazamiento mayor a campo bajo en los compuestos (**1**) y (**3**) corresponde al C del ácido carboxílico (**i**).

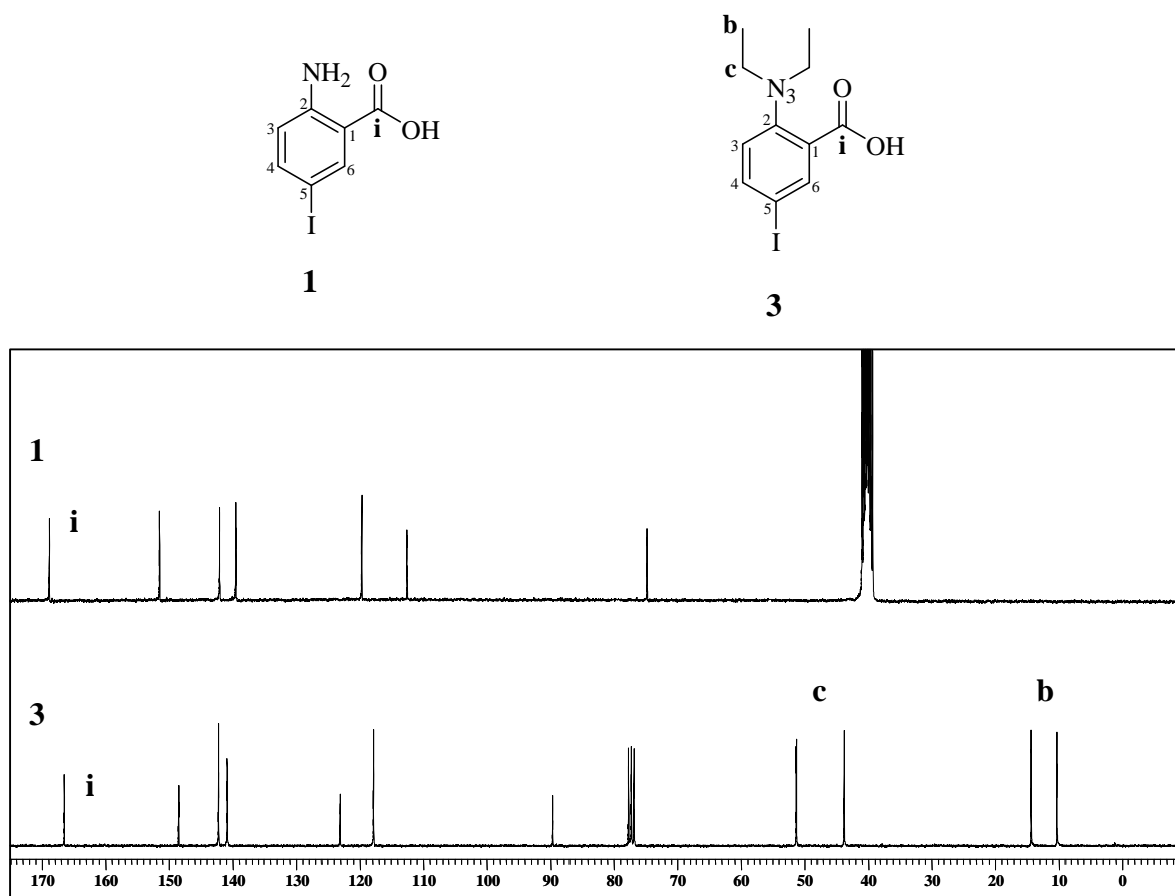


Figura 7.7. Espectros de RMN ^{13}C correspondientes a: ácido 2-amino-5-yodo benzoico (1) y al ácido 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoico (3). La señal de 40 ppm en (1) corresponde al DMSO- d_6 . La señales de 77 ppm en (3) corresponden al CDCl_3 .

No. de compuesto	Desplazamiento teórico						Desplazamiento experimental					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1	C2	C3	C4	C5	C6
1	118.8	147.2	116.6	143.4	87.2	139.8	119.8	151.5	112.6	142.0	74.7	139.4
3	124.0	151.2	121.8	142.7	93.9	139.1	123.0	148.4	117.8	142.2	89.6	140.8

El siguiente bloque de espectros está conformado por los compuestos 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterol (4), 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterol (5) y 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de colesterol (6) (Figura 7.8), en el que sobresale la gran cantidad de señales generadas por el grupo colesterol que van desde 10 hasta 75 ppm, destacando la señal que aparece a aproximadamente 74 ppm, muy cercana a la señal del disolvente, y que es asignada para el C- α -O-C=O (e). Los carbonos insaturados del grupo colesterol generan las señales desplazadas a 123 y 140 ppm (f). Mientras que el carbono de la función éster se ubica muy próxima a 170 ppm (j). Así mismo, los tres

espectros muestran las señales del grupo (3,3 dietil) triazeno, que se presentan como dos señales pequeñas a 11 y 14.1 ppm para los $\text{CH}_3\text{-}\beta\text{-N}$ mientras que los $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$ se desplazan a 41 y 49.8 ppm.

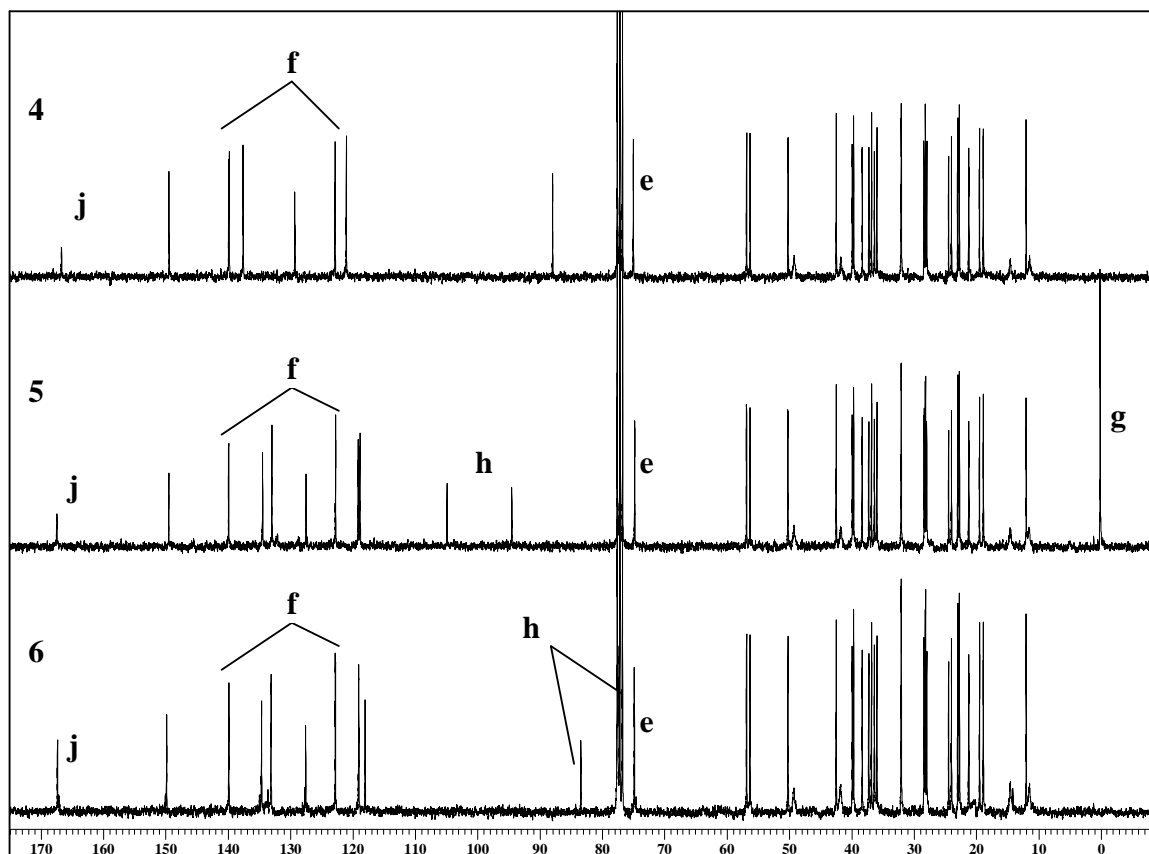
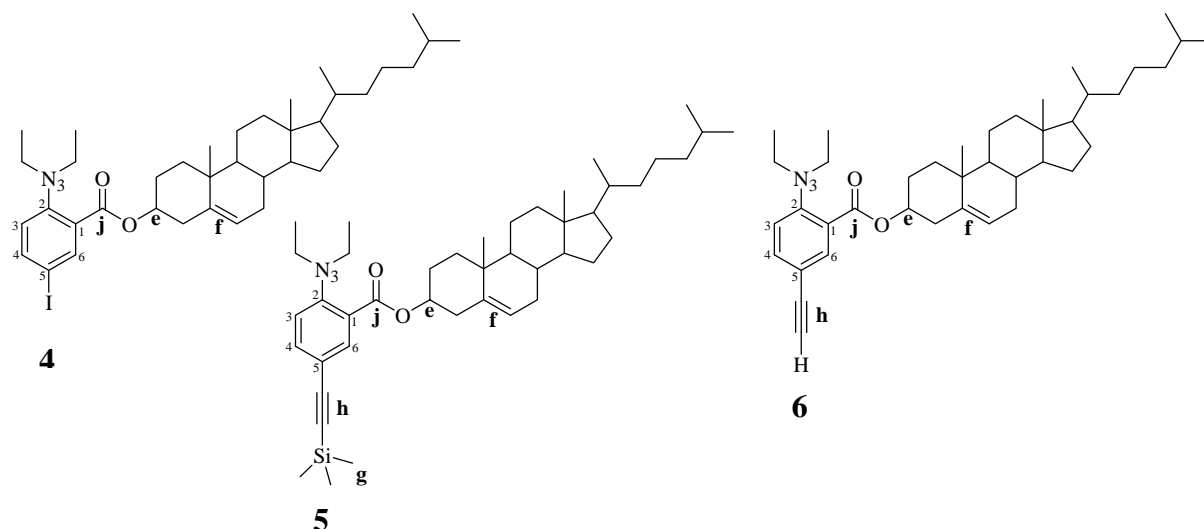


Figura 7.8. Espectros de RMN ^{13}C correspondientes a: 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-yodo benzoato de colesterilo (**4**), 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**5**), 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (**6**).

No. de compuesto	Desplazamiento teórico						Desplazamiento experimental					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1	C2	C3	C4	C5	C6
4	123.9	150.8	121.8	141.8	93.9	138.7	129.3	149.4	121.0	139.8	87.8	137.5
5	121.9	151.6	119.8	136.5	118.9	133.4	127.5	149.4	118.8	134.4	119.1	132.9
6	121.9	151.6	119.8	136.5	118.9	133.4	127.5	149.8	119.0	134.5	118.0	133.0

En lo que respecta a la región aromática de los compuestos (**4**), (**5**) y (**6**), en todos los espectros se pueden diferenciar cada uno de los carbonos, ya que todos son químicamente diferentes (algunas señales aparecen traslapadas en el espectro por lo que se recomienda revisar la tabla que contiene los desplazamientos experimentales correspondientes). Particularmente en el espectro del 2-[(3,3-dietil) triazenil]-5-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**5**) se exhibe la señal de los metilos unidos a silicio (**g**) a 0 ppm así como los carbonos etinilénicos (**h**) a 95 y 105 ppm. Al hidrolizar el grupo TMSA y generar el acetileno (**6**), los carbonos acetilénicos (**h**) se desplazan a 83 y 77.5 ppm, esta última señal no alcanza a distinguirse del todo pues se traslapa con la señal del CDCl_3 a 77.1 ppm.

A continuación (**figura 7.9**) se presentan los espectros del ácido (2,5-dibromo) benzoico (**7**), 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**8**), 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**9**) y 2,5-dietinil benzoato de colesterilo (**10**) correspondientes a la ruta sintética descrita en la **figura 7.2**.

En el espectro de la materia prima, el ácido 2,5-dibromo benzoico (**7**) se observan las señales de sus seis carbonos aromáticos así como el carbono del ácido carboxílico (**i**) a 169 ppm. El resto de los espectros presentan señales en común relacionadas al grupo colesterilo (**e** y **f**). Particularmente, en el espectro del 2,5-di-[(trimetilsilil) etinilen] benzoato de colesterilo (**9**) se aprecia la señal de los sustituyentes trimetilsililacetileno: a 0 ppm los Si-CH_3 (**g**) mientras que los cuatro carbonos acetilénicos (**h**) aparecen entre 97 y 104 ppm. Estas últimas señales (**h**) se ven desplazadas a campo alto después de haber realizado la desprotección del TMSA, situándose ahora entre 80-84 ppm, como se observa en el espectro de (**10**). En cuanto a la región aromática, los seis carbonos son químicamente diferentes por lo que se observa una señal para cada uno entre 120 y 140 ppm. Así mismo, la señal del carbono del grupo éster (**j**) aparece cercana a 170 ppm.

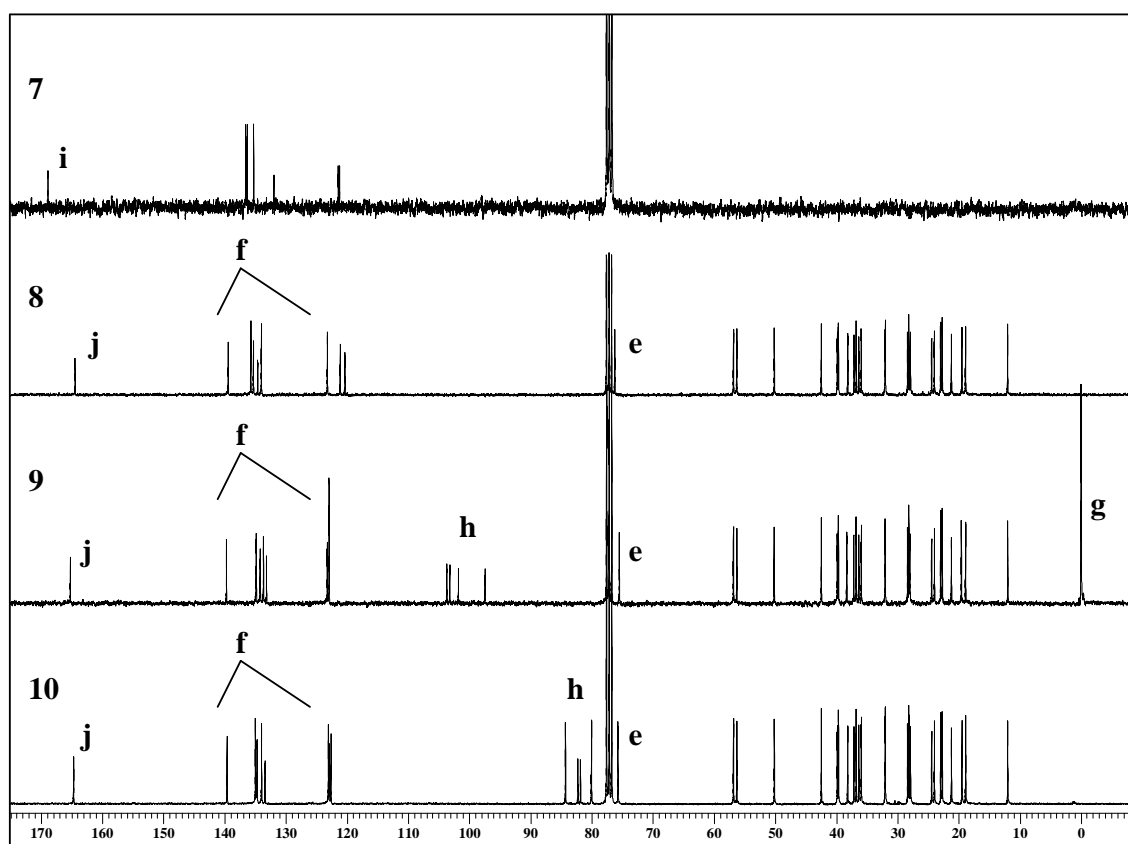
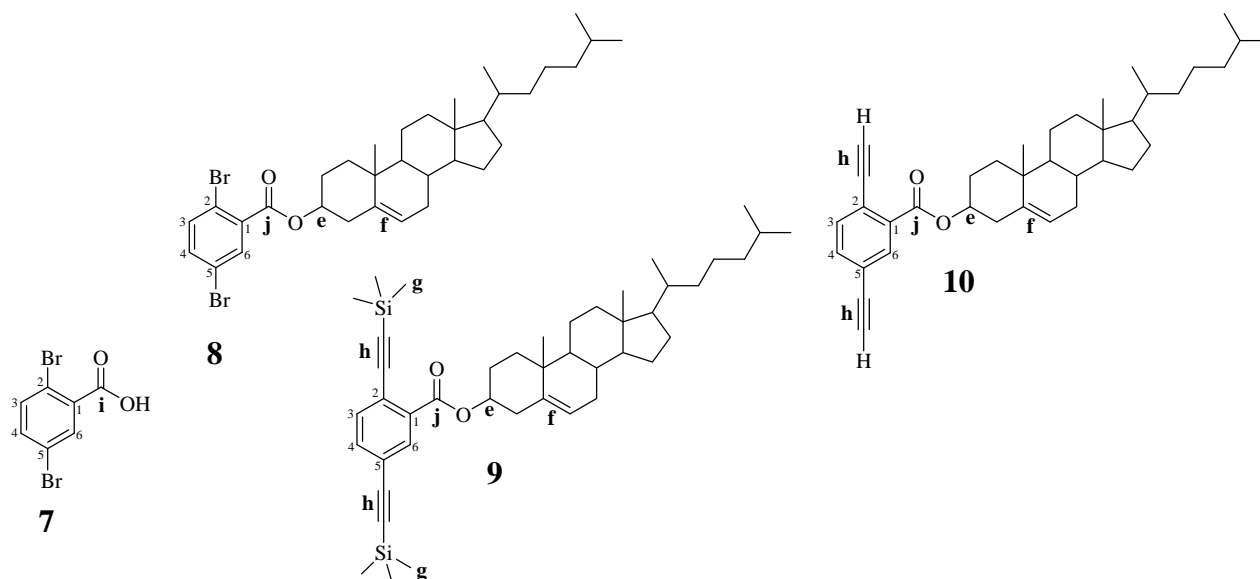


Figura 7.9.- Espectros de RMN ^{13}C correspondientes a: ácido 2,5-dibromo benzoico (7), 2,5-dibromo benzoato de colesterol (8), 2,5-di-[(trimetilsilil) etinil] benzoato de colesterol (9) y 2,5-dietinil benzoato de colesterol (10)

No. de compuesto	Desplazamiento teórico						Desplazamiento experimental					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1	C2	C3	C4	C5	C6
7	136.1	123.7	133.9	139.2	122.0	135.6	131.9	121.4	135.2	136.5	121.1	136.3
8	136.0	123.3	133.9	138.3	122.0	135.2	134.6	121.1	135.2	135.6	123.0	134.0
9	133.7	123.2	131.6	136.0	121.9	132.9	133.1	123.2	134.2	134.8	123.0	133.6
10	133.7	123.2	131.6	136.0	121.9	132.9	133.3	122.5	134.7	135.0	122.9	133.9

7.2.- Síntesis bidireccional de oligómeros benzoato de colesteril etileno

7.2.1.- Ruta de síntesis bidireccional

En la **figura 7.10** se ilustra la ruta de síntesis bidireccional que se estableció para la preparación de los oligómeros. Esta ruta de síntesis involucra solamente dos reacciones repetitivas en cada ciclo: i) El acoplamiento de Sonogashira-Heck y ii) La sustitución nucleofílica del grupo triazeno por yodo. Partiendo de un monómero central los oligómeros nones se obtienen bidireccionalmente en cada etapa.

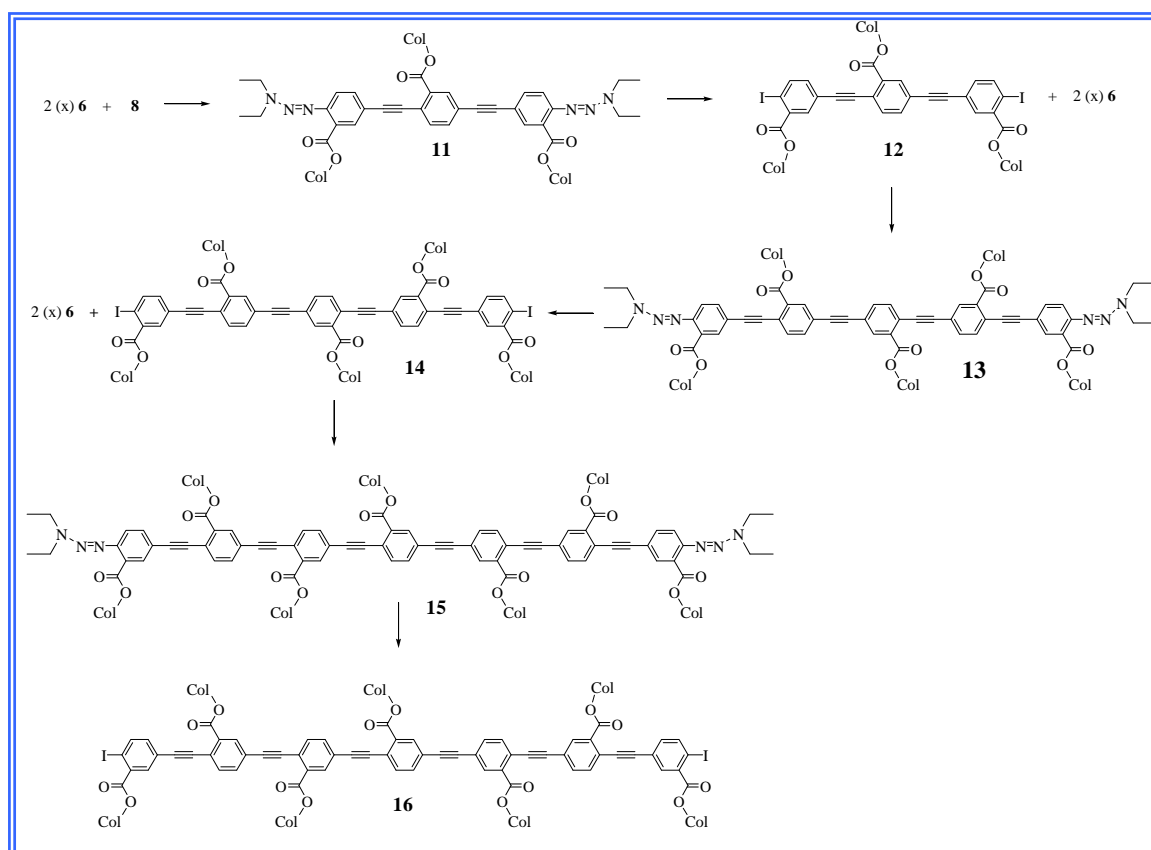


Figura 7.10. Ruta de síntesis bidireccional empleada para la preparación de los oligómeros benzoato de colesteril etileno

La síntesis paso a paso empieza por el acoplamiento catalizado por el paladio cerovalente entre el 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**8**) y dos equivalentes del monómero 2-[(3,3-dietil)trazenil]-5-etinil benzoato de colesterilo (**6**) portador de los grupos acetileno-triazeno para formar el trímero con terminación triazeno (**11**). Después de sustituir los grupos triazeno por átomos de yodo empleando yodometano que tiene un rol de reactivo y disolvente y requiriendo de condiciones de reacción que implican alta temperatura ($\sim 110^{\circ}\text{C}$) y vacío, se obtiene el trímero con terminaciones yodo (**12**). El posterior acoplamiento de dos equivalentes de (**6**) al trímero (**12**) bajo la acción catalítica del Pd (0) da lugar a la formación del pentámero con terminación triazeno (**13**) el cual requiere de la sustitución de los grupos triazeno por átomos de yodo para convertirse en el pentámero terminación yodo (**14**). En otro nuevo ciclo de acoplamiento catalizado por paladio (0) de dos equivalentes de (**6**) y el pentámero terminación yodo (**14**) se obtiene el heptámero (**15**) con terminación triazeno, por lo que para finalizar con esta ruta de síntesis se pone a reaccionar con yodometano para obtener el heptámero con terminación yodo (**16**). Como se puede observar, esta ruta es versátil ya que permite ir alargando la longitud del oligómero en cada etapa hasta llegar al heptámero de una forma sencilla, rápida y selectiva.

7.2.2.- Mecanismos de reacción

7.2.2.1.- Mecanismo general de acoplamiento

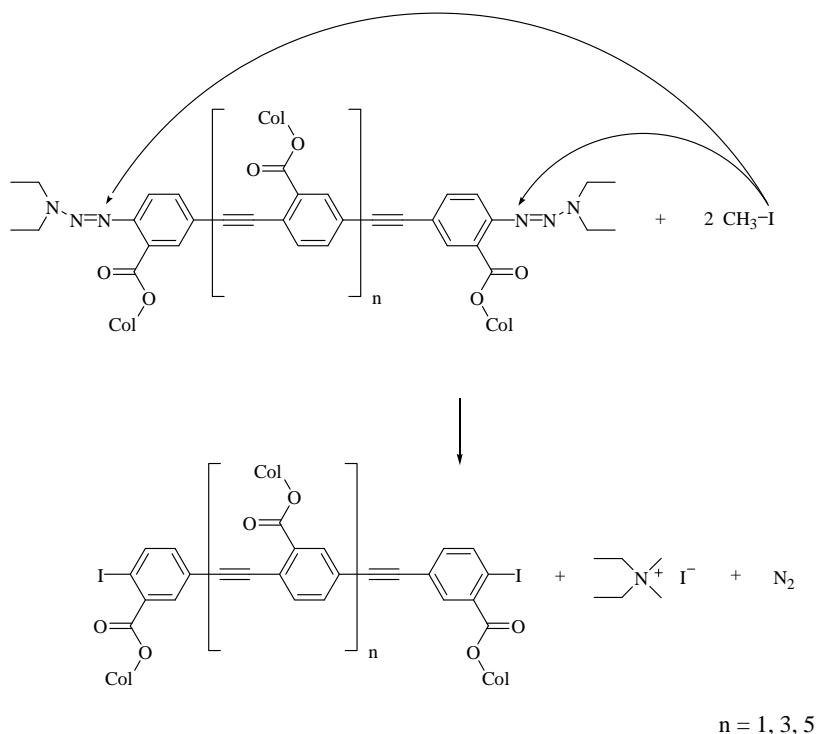
La síntesis de trímero (**11**), pentámero (**13**) y heptámero (**15**) con terminación triazeno se rigen por el mecanismo general de acoplamiento catalizado por paladio (0) descrito en la sección 7.1.2.4 para la síntesis de los monómeros bifuncionales.

7.2.2.2.- Mecanismo general de yodación

El mecanismo que a continuación se describe es válido para la síntesis del trímero (**12**), pentámero (**14**) y heptámero (**16**) con terminación yodo.

La sustitución del grupo triazeno por un átomo de yodo obedece a una reacción de sustitución nucleofílica, en donde el yodo es generado *in situ* a partir del yodometano por efecto

de presión y temperatura, al mismo tiempo, el yodometano actúa como disolvente. Durante la reacción se observa la precipitación de una sal de color negro que es el yoduro de dietildimetilamonio, además en el medio se libera nitrógeno, por lo que hace a esta reacción un tanto peligrosa, pero con buenos rendimientos.

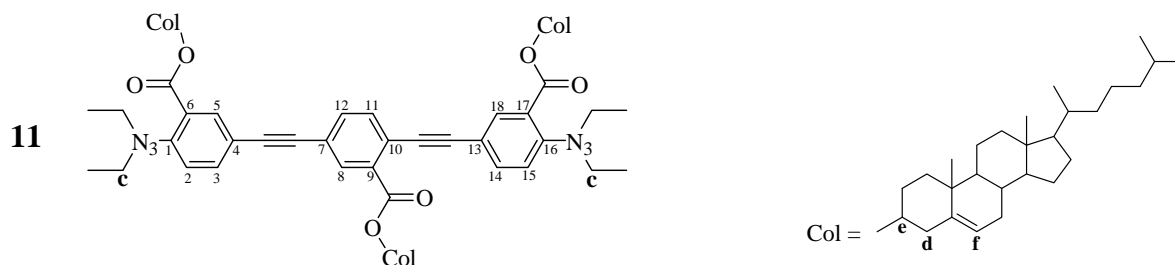


7.2.3.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

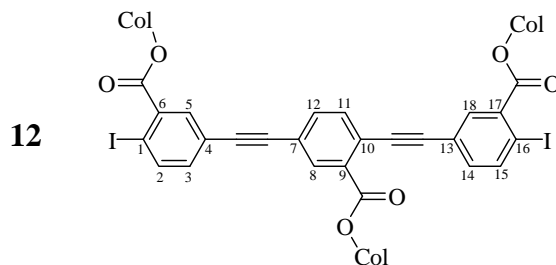
Para la asignación correcta de los desplazamientos de los protones presentes en los oligómeros fue de gran importancia verificar la integración de las señales, además fue necesario apoyarnos en paquetes de simulación molecular “Spartan 04” y “ChemDraw 3D” para determinar el desplazamiento teórico.

En la **figura 7.11** se muestran los espectros de los oligómeros conjugados sintetizados, en donde puede apreciarse para todos ellos las señales principales del grupo colesterilo, las cuales tienen un desplazamiento muy similar al observado en los monómeros y que son asignadas a: $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O-C=O}$ (**d**), $\text{CH-}\alpha\text{-O-C=O}$ (**e**) y CH=C (**f**) que se ubican a 2.45, 4.85 y 5.4 ppm, respectivamente. Para el caso del trímero con terminación triazeno (**11**), además se presentan las señales semitraslapadas correspondientes a los $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$ de los grupos triazeno (**c**) que en esta

ocasión integran para ocho protones. Las señales en la región aromática empiezan a ser más complejas, evidentemente debido al incremento en el número de protones de este tipo. Primeramente se muestra un multiplete que integra para seis protones ubicado entre 7.4 y 7.6 ppm asignado para los protones 2, 3, 11, 12, 14 y 15. Por otro lado, los protones 5 y 18 vecinos a los grupos éster pertenecientes a los anillos externos aparecen como dos singuletes a 7.75 y 7.76 ppm mientras que el protón 8 del mismo tipo del anillo interno se desplaza hacia 8.1 ppm.

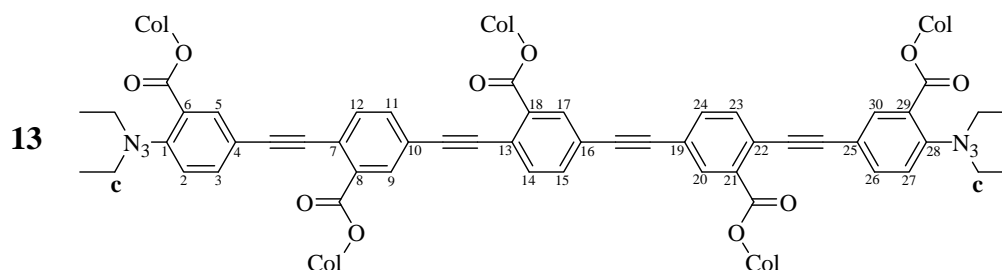


En el espectro del trímero con terminación yodo (**12**) se aprecia sin lugar a dudas la desaparición del multiplete correspondiente a los metilenos α a los grupos triazeno (**c**), los cuales fueron sustituidos por átomos de yodo. Esto también se hace evidente con la aparición de la señal aromática ubicada a 7.3 ppm exclusiva de los protones 2 y 15 *orto* a los yodos. Los protones 11 y 12 se pueden observar a 7.63 ppm mientras que los protones 3, 5, 14 y 18 de los anillos externos aparecen como una señal múltiple que integra para cuatro protones a un desplazamiento de entre 7.87-8.00 ppm. El protón 8 del anillo interno vecino al éster es el que presenta un desplazamiento mayor a campo bajo el cual se muestra como un singulete a 8.12 ppm.

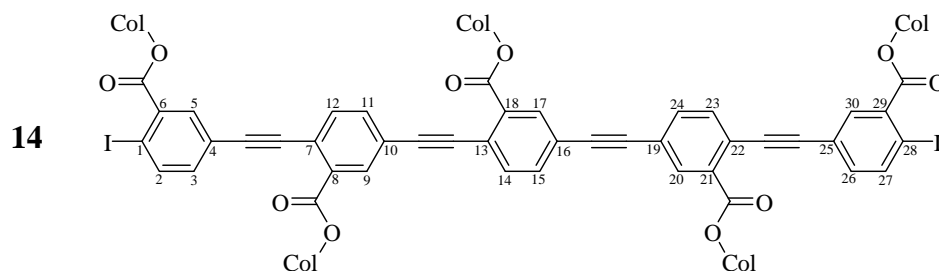


Como era de esperarse, en el pentámero con terminación triazeno (**13**) aparece nuevamente la señal semitraslapada de los $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$ (**c**) a 3.78 ppm y por consiguiente se observa la desaparición de la señal aromática característica de los protones vecinos al yodo.

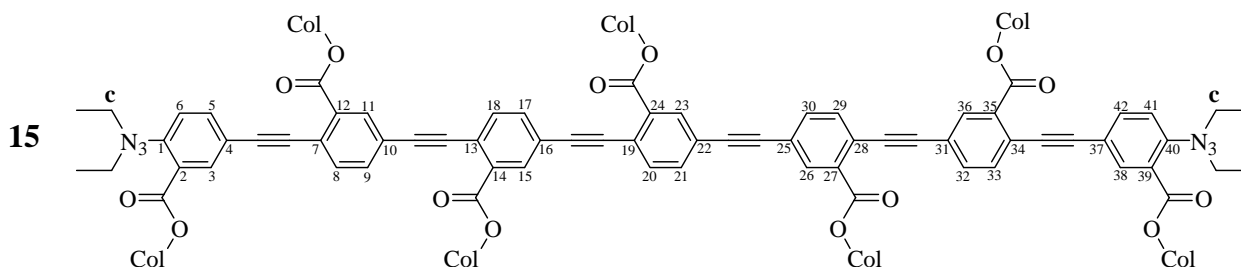
En general, los desplazamientos químicos de los protones aromáticos del pentámero (**13**) exhiben valores muy similares a los observados para el trímero triazeno, la única diferencia radica en la integración de dichas señales, pues obviamente al incrementarse la longitud del oligómero, se incrementa también el número de protones aromáticos.



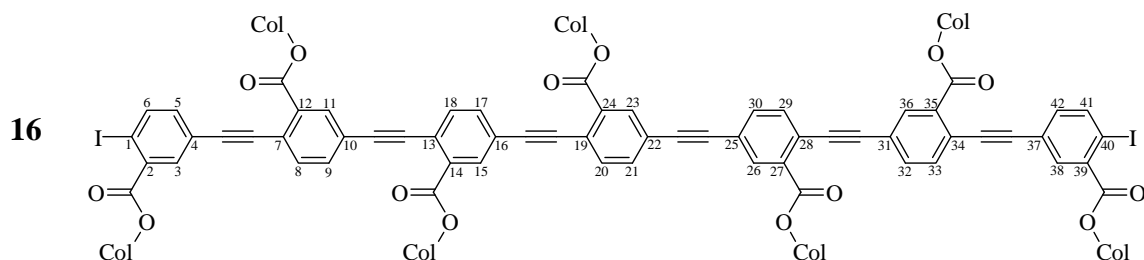
Como se había mencionado anteriormente, existen dos señales muy importantes que confirman la total conversión del pentámero terminación triazeno (**13**) a pentámero terminación yodo (**14**): i) la desaparición del multiplete a 3.75 ppm de los metilenos α al grupo triazeno (**c**) y ii) la señal con $\delta = 7.3$ ppm que integra para los dos protones 2 y 27 ubicados en posición *orto* a los sustituyentes yodo. Además se observa la señal de los seis protones 11, 12, 14, 15, 23 y 24 a 7.65 ppm así como una señal múltiple a 7.95 ppm producto de los protones 3, 5, 26 y 30 de los anillos externos y por último, los protones 9, 17 y 20 *orto* a los grupos éster de los anillos internos dan una señal que integra para tres protones a un desplazamiento de 8.15 ppm.



En el heptámero con terminación triazeno (**15**), la señal en la región aromática a 8.15 ppm pertenece a los protones 11, 15, 23, 26 y 36 *orto* a los grupos éster de los anillos internos, el conjunto de señales que van desde 7.4 hasta 7.8 ppm corresponden al resto de los protones aromáticos. De forma similar que en casos anteriores, los metilenos α a los grupos triazeno (**c**) aparecen como un multiplete que integra para ocho protones a un $\delta = 3.78$ ppm.



Finalmente, el heptámero terminación yodo (**16**) exhibe las señales típicas de esta clase de moléculas: la desaparición de la señal de los metilenos α al grupo triazeno (**c**) y la incorporación de la señal característica de los protones aromáticos **6** y **41** vecinos a los yodos a 7.3 ppm, así como también un multiplete producto de los protones **8, 9, 17, 18, 20, 21, 29, 30, 32** y **33** de los anillos internos a un desplazamiento de 7.65 ppm. La señal a 7.98 comprenden los protones **3, 5, 38** y **42** de los anillos externos mientras la señal de 8.18 ppm corresponde a los protones **11, 15, 23, 26** y **36** vecinos a los sustituyentes éster de los anillos internos.



Un punto importante por considerar durante el desarrollo de la ruta sintética de los oligómeros y con el cual se puede constatar que ambos grupos triazeno fueron sustituidos por átomos de yodo es la completa desaparición de la señal de los $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-N}$ que integra para ocho protones cuyo desplazamiento es de alrededor de 3.75 ppm y la subsecuente aparición de la señal aromática de 7.3 ppm propia de los protones *orto* a los sustituyentes yodo.

En resumen, los oligómeros fenilnetinileno sintetizados pueden clasificarse en dos grupos: oligómeros con terminación triazeno y oligómeros con terminación yodo, ya que cada grupo exhibe señales particulares que sólo difieren en integración al incrementarse la longitud de la cadena conjugada. Así mismo, y como es de esperarse al incrementarse la longitud del oligómero, las señales se van ensanchando perdiéndose la nitidez de las multiplicidades, tal y como es el caso del polímero, el cual se discutirá posteriormente.

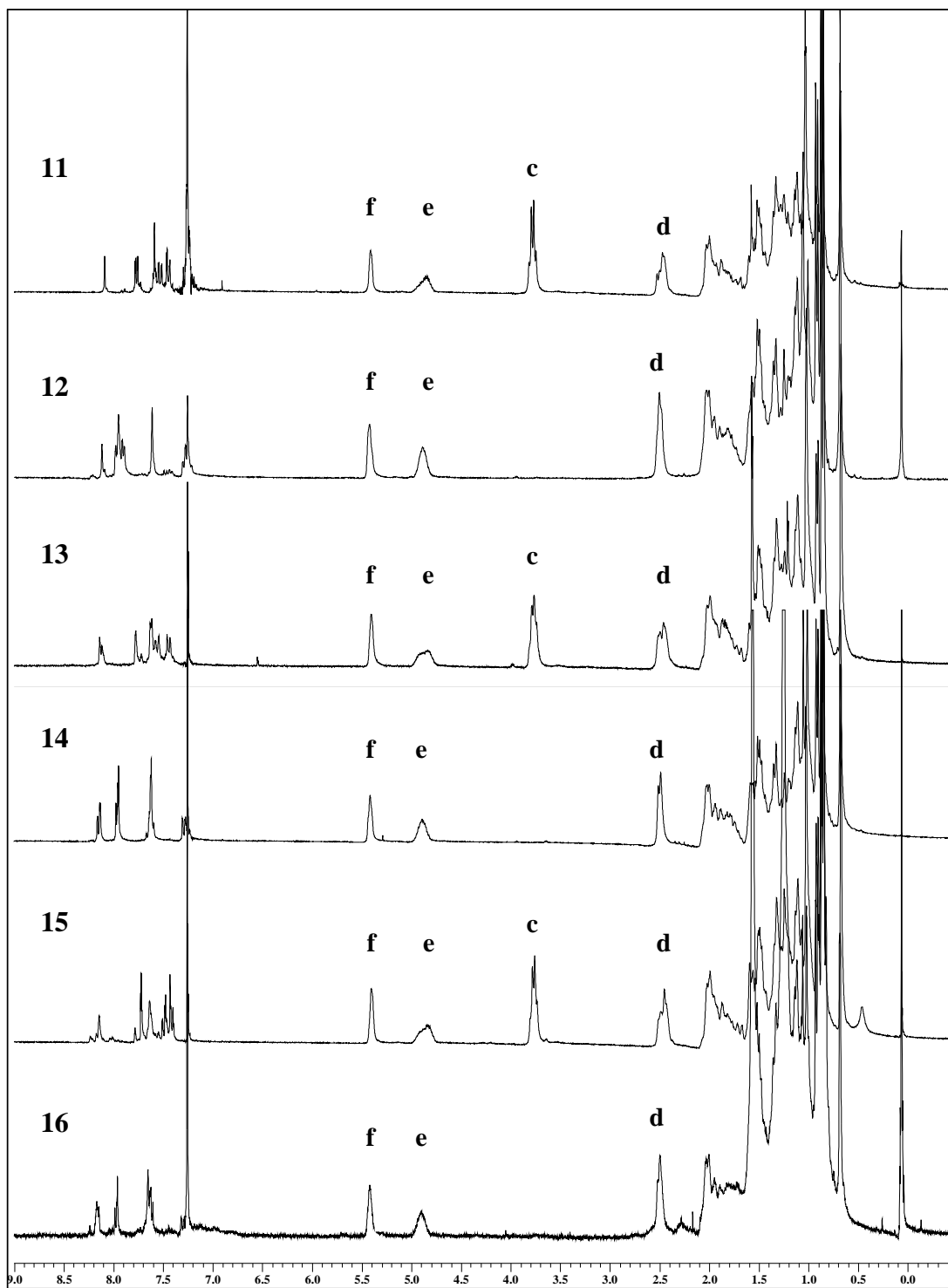


Figura 7.11. Espectros de RMN ^1H correspondientes a: trímero terminación triazeno (**11**), trímero terminación yodo (**12**), pentámero terminación triazeno (**13**), pentámero terminación yodo (**14**), heptámero terminación triazeno (**15**) y heptámero terminación yodo (**16**) en CDCl_3

7.2.4.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C

A continuación se presenta un análisis comparativo de los oligómeros sintetizados. Debido a que el tamaño de las estructuras es cada vez más grande, la asignación de las señales se hace más complicada, por tal motivo se procedió a la identificación de los carbonos basada en el desplazamiento teórico proporcionado por paquetes computacionales “Chem Draw 3D”. Los espectros de los oligómeros **(11)**, **(12)**, **(13)**, **(14)**, **(15)** y **(16)** se presentan en la **figura 7.12**.

En general, en todos los espectros se observan las señales de los sustituyentes colesterilo desde 10 hasta 75 ppm, destacando las señales cercanas al solvente (~ 74 ppm) correspondientes al carbono en posición α al grupo éster (**e**). Así mismo, a 123 y 139 ppm se presentan las señales del $\text{CH}=\text{C}$ del grupo colesterilo (**f**) y las señales de las funciones carbonilo de los ésteres se centran a aproximadamente 170 ppm (**j**).

Particularmente, en lo que respecta a los oligómeros con terminación triazeno **(11)**, **(13)** y **(15)** los carbonos de este grupo se presentan en forma de dos señales pequeñas, los C- β -N del grupo triazeno se centran a 11 y 14 ppm mientras que los C- α -N aparecen a 42 y 49 ppm. Por otro lado, los carbonos de las funciones acetilénicas aparecen entre 75 y 98 ppm.

En los espectros del trímero **(12)**, pentámero **(14)** y heptámero **(16)** con terminación yodo se observa la desaparición de las señales generadas por el grupo triazeno, el cual fue sustituido por yodo, dando lugar a que el desplazamiento de los carbonos aromáticos que sustentaban dicho grupo se vea modificado, ubicándose ahora cerca de 90 ppm, mientras que la señal de los carbonos acetilénicos también se ve afectada y se desplaza a aproximadamente 94 ppm.

Los desplazamientos teóricos y experimentales se presentan más adelante en una tabla correspondiente para cada oligómero en particular, así como su estructura molecular y su correspondiente número de carbonos.

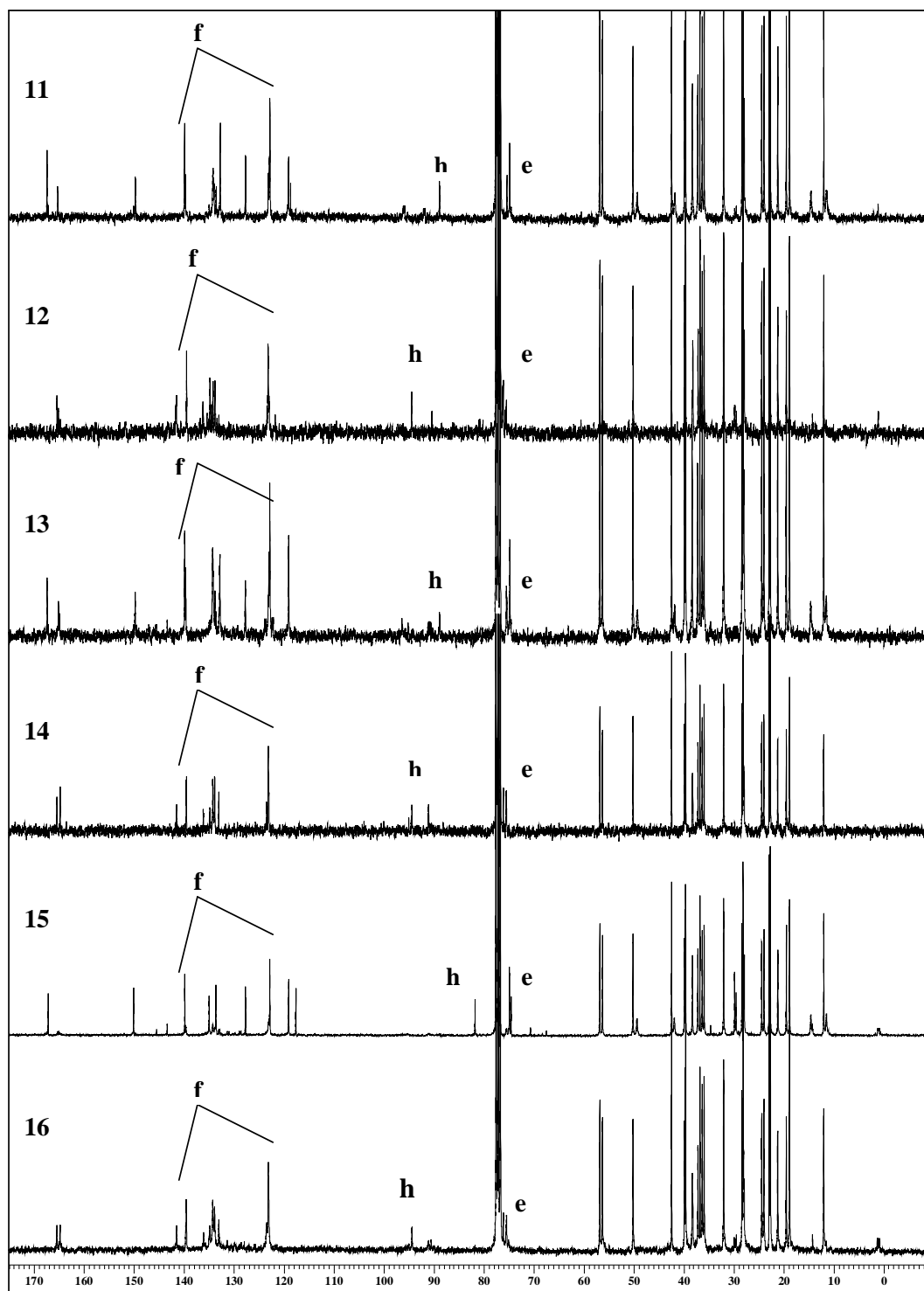
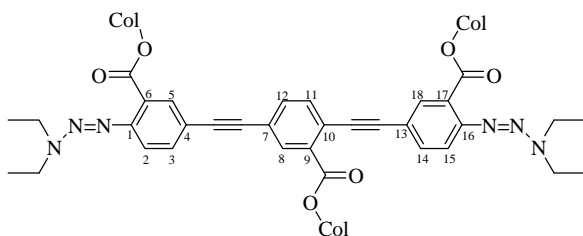


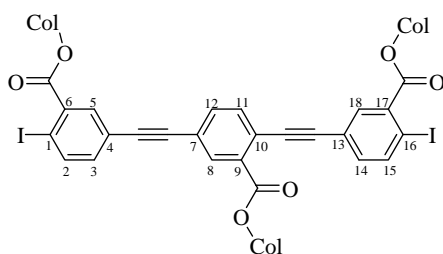
Figura 7.12. Espectros de RMN ^{13}C correspondientes al: trímero terminación triazeno (**11**), trímero terminación yodo (**12**), pentámero terminación triazeno (**13**), pentámero terminación yodo (**14**), heptámero terminación triazeno (**15**), heptámero terminación yodo (**16**).

11



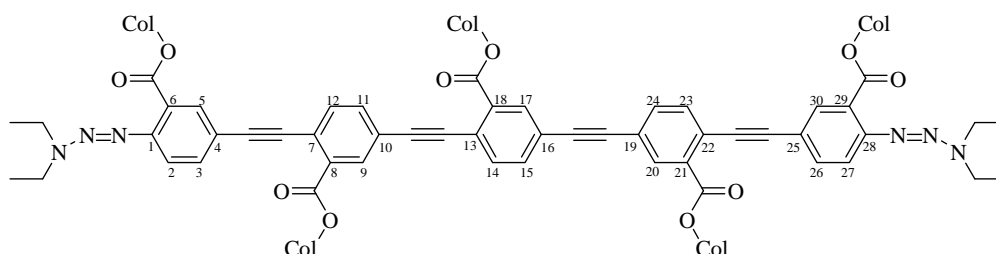
Desplazamiento teórico					
C1, C16	C2, C15	C3, C14	C4, C13	C5, C18	C6, C17
151.6	119.8	136.5	118.9	133.4	121.9
C7	C8	C9	C10	C11	C12
121.9	132.9	133.7	123.2	131.6	136.0
Desplazamiento experimental					
C1, C16	C2, C15	C3, C14	C4, C13	C5, C18	C6, C17
149.6	119.10	134.2	118.6	133.9	122.9
C7	C8	C9	C10	C11	C12
122.75	133.5	134.1	127.7	132.7	139.7

12



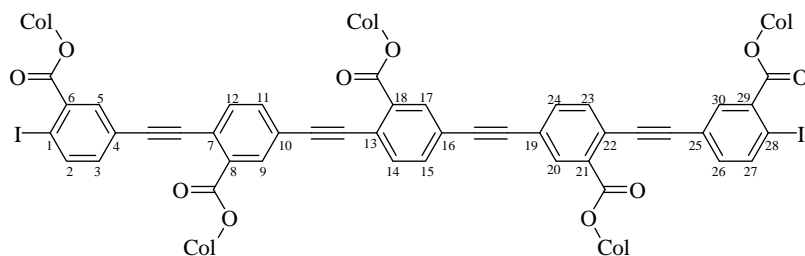
Desplazamiento teórico					
C1, C16	C2, C15	C3, C14	C4, C13	C5, C18	C6, C17
98.2	136.9	138.0	121.1	134.9	139.0
C7	C8	C9	C10	C11	C12
121.9	132.9	133.7	123.2	131.6	136.0
Desplazamiento experimental					
C1, C16	C2, C15	C3, C14	C4, C13	C5, C18	C6, C17
90.3	136.1	139.5	123.0	135.3	141.6
C7	C8	C9	C10	C11	C12
121.6	134.2	134.5	123.4	133.7	139.4

13



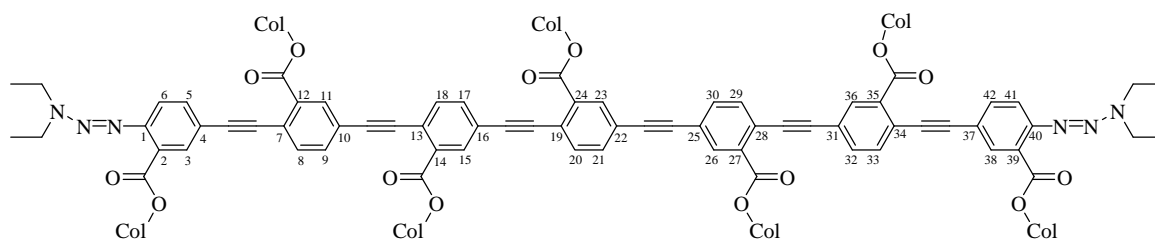
Desplazamiento teórico					
C1, C28	C2, C27	C3, C26	C4, C25	C5, C30	C6, C10, C16, C19, C29
151.6	119.8	136.5	118.9	133.4	121.9
C7, C13, C22	C8, C18, C21	C9, C17, C20	C11, C15, C24	C12, C14, C23	
123.2	133.7	132.9	136.0	131.6	
Desplazamiento experimental					
C1, C28	C2, C27	C3, C26	C4, C25	C5, C30	C6, C10, C16, C19, C29
149.7	122.7	139.6	119.0	133.8	122.9
C7, C13, C22	C8, C18, C21	C9, C17, C20	C11, C15, C24	C12, C14, C23	
127.3	134.1	132.9	134.2	132.75	

14



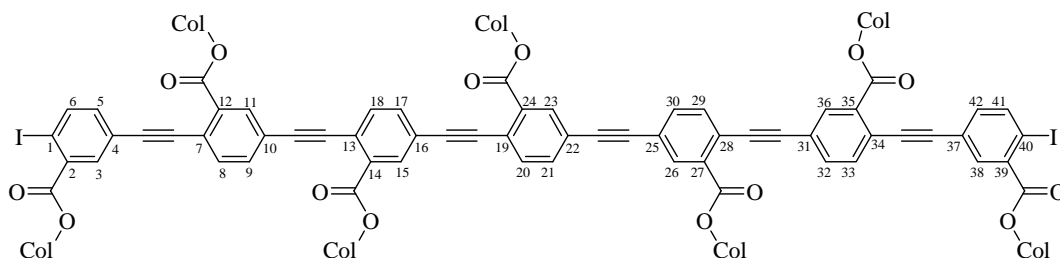
Desplazamiento teórico					
C1, C28	C2, C27	C3, C26	C4, C25	C5, C30	C6, C29
98.2	136.9	138.0	121.1	134.9	139.0
C7, C13, C22	C8, C18, C21	C9, C17, C20	C11, C16, C19	C11, C15, C24	C12, C14, C23
123.2	133.7	132.9	121.9	136.0	131.6
Desplazamiento experimental					
C1, C28	C2, C27	C3, C26	C4, C25	C5, C30	C6, C29
91.1	136.8	139.5	122.96	134.8	141.5
C7, C13, C22	C8, C18, C21	C9, C17, C20	C10, C16, C19	C11, C15, C24	C12, C14, C23
123.44	134.2	133.8	123.38	136.1	133.0

15



Desplazamiento teórico					
C1, C40	C2, C10, C16, C22, C25, C31, C39	C3, C38	C4, C37	C5, C42	C6, C41
151.6	121.9	133.4	118.9	136.5	119.8
C7, C13, C19, C28, C34	C8, C18, C20, C29, C33	C9, C17, C21, C30, C32	C11, C15, C23, C26, C36	C12, C14, C24, C27, C35	
123.2	131.6	136.0	132.9	133.7	
Desplazamiento experimental					
C1, C40	C2, C10, C16, C22, C25, C31, C39	C3, C38	C4, C37	C5, C42	C6, C41
150.1	122.8	134.2	117.5	139.5	119.0
C7, C13, C19, C28, C34	C8, C18, C20, C29, C33	C9, C17, C21, C30, C32	C11, C15, C23, C26, C36	C12, C14, C24, C27, C35	
127.7	133.6	139.4	133.7	134.9	

16



Desplazamiento teórico					
C1, C40	C2, C39	C3, C38	C4, C37	C5, C42	C6, C41
98.2	139.0	134.9	121.1	138.0	136.9
C7, C13, C19, C28, C34	C8, C18, C20, C29, C33	C9, C17, C21, C30, C32	C10, C16, C22 C25 C31	C11, C5, C23, C26, C36	C12, C14, C24, C27, C35
123.2	131.6	136.0	121.9	132.9	133.7
Desplazamiento experimental					
C1, C40	C2, C39	C3, C38	C4, C37	C5, C42	C6, C41
91.1	141.5	134.7	123.0	139.6	139.5
C7, C13, C19, C28, C34	C8, C18, C20, C29, C33	C9, C17, C21, C30, C32	C10, C16, C22 C25 C31	C11, C5, C23, C26, C36	C12, C14, C24, C27, C35
123.5	132.9	136.0	123.4	133.8	134.2

7.3.- Síntesis del poli (benzoato de colesteril etinileno) (17)

7.3.1.- Ruta de síntesis

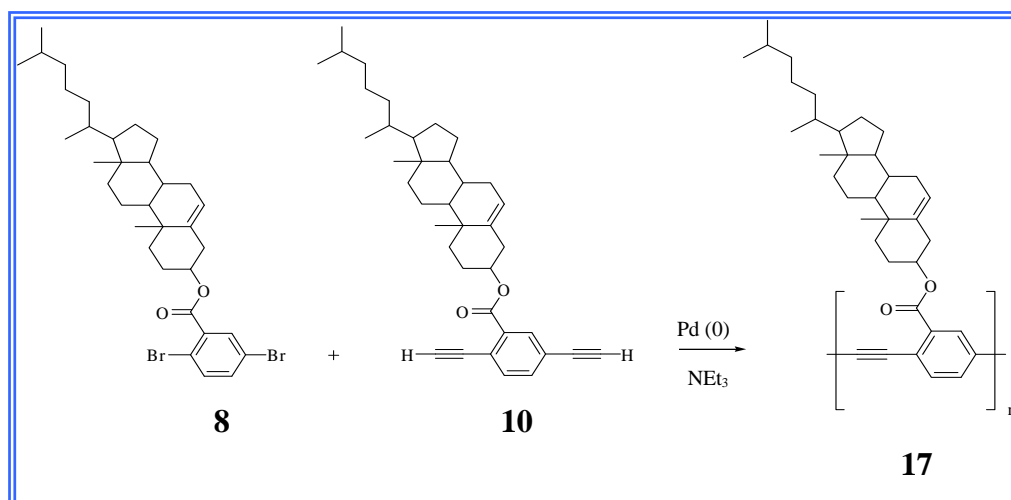


Figura 7.13. Ruta de síntesis empleada para la preparación del poli(benzoato de colesteril etinileno)

Para complementar la información brindada por la familia de oligómeros de tipo benzoato de colesteril etinileno, es conveniente sintetizar el polímero homólogo portador de grupos colesterilo (**figura 7.13**). Habiendo sintetizado los intermediarios 2,5-dibromo benzoato de colesterilo (**8**) y 2,5-dietinil benzoato de colesterilo (**10**) es posible llevar a cabo una policondensación bajo las mismas condiciones de reacción requeridas para el acoplamiento de Sonogashira-Heck. De esta manera se logró sintetizar el homopolímero homólogo a la serie (**17**).

7.3.2.- Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción que conduce a la polimerización está descrito en la sección 7.1.2.4 y corresponde al mecanismo general de acoplamiento catalizado por paladio (0).

7.3.3.- Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

En la **figura 7.14** se presenta el espectro del poli(benzoato de colesteril etinileno) en el cual se observan las señales producidas por el grupo colesterilo, en particular las señales localizadas entre 2.45, 4.85 y 5.4 ppm correspondientes a los $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O-C=O}$ (**d**), $\text{CH-}\alpha\text{-O-C=O}$ (**e**) y C=CH (**f**), respectivamente.

Considerando el hecho de que no se presente señal alguna entre 3 y 4 ppm relacionada a la presencia de protones de tipo acetilénico, se confirma que cada cadena polimérica termina con grupos bromo. En cuanto a la región aromática, se presentan varias señales, sobresaliendo dos señales anchas a 7.6 y 8.15 ppm, la primera de ellas corresponde a los protones vecinos a los acetilenos mientras que la señal de 8.15 ppm corresponde a los protones *orto* a los grupos éster. Las señales más definidas corresponden a los protones aromáticos vecinos a los sustituyentes bromo ubicados en los anillos externos de las cadenas poliméricas. El desplazamiento de dichos protones se ve influenciado directamente por la manera en la cual se acoplaron las unidades monoméricas durante la polimerización, ya sea cabeza-cabeza, cabeza-cola, cola-cola. Sin embargo, en este trabajo, no profundizamos en estudiar la estructura del polímero.

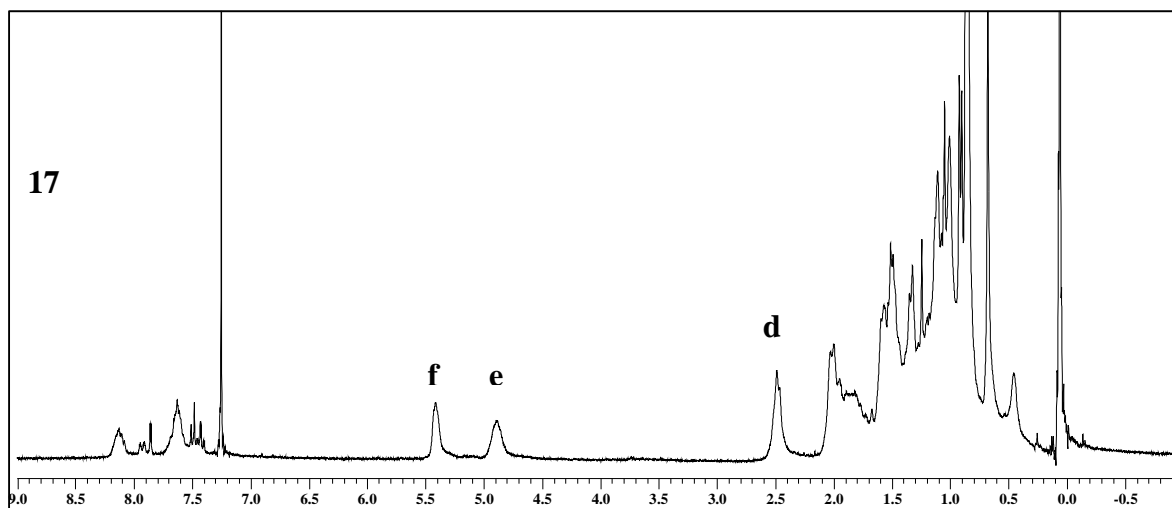


Figura 7.14. Espectro de RMN ^1H correspondiente al poli(benzoato de colesteril etinileno) (**17**)

7.4.- Caracterización por Espectroscopia UV-Vis y Fluorescencia

La **figura 7.15** muestra los espectros de absorción en solución (CHCl_3) del monómero dibromado (**8**), de la serie de oligómeros benzoato de colesteril etinileno con terminación yodo (**12**), (**14**), y (**16**) y del polímero (**17**), además, en la **tabla 7.1** se reportan los coeficientes de extinción molar (ϵ) y las longitudes máximas de absorción (λ_{max}) correspondientes a cada compuesto.

Como era de esperarse, las bandas de absorción correspondientes a las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ presentan un desplazamiento batocrómico conforme se incrementa la longitud de la cadena conjugada. Con respecto al monómero (**8**) ($\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ nm}$), la λ_{max} del trímero (**12**) presenta un notorio desplazamiento hacia el rojo situándose a 348 nm. Las bandas de absorción máximas para los oligómeros de 5 y 7 unidades repetitivas (**14** y **16**) se ubican a 366 y 373 nm, respectivamente. Sin embargo, se observa un muy pequeño desplazamiento de tan sólo 2 nm entre las λ_{max} de absorción del heptámero (**16**) y del polímero (**17**), lo cual se atribuye a un fenómeno conocido como saturación de la longitud máxima de absorción, en donde la deslocalización electrónica se ve limitada a pesar de que la longitud de la cadena conjugada sea más grande, por tal motivo, se considera que la longitud de conjugación efectiva se encuentra entre las 7 u 8 unidades repetitivas (ver **figura insertada 7.15**).

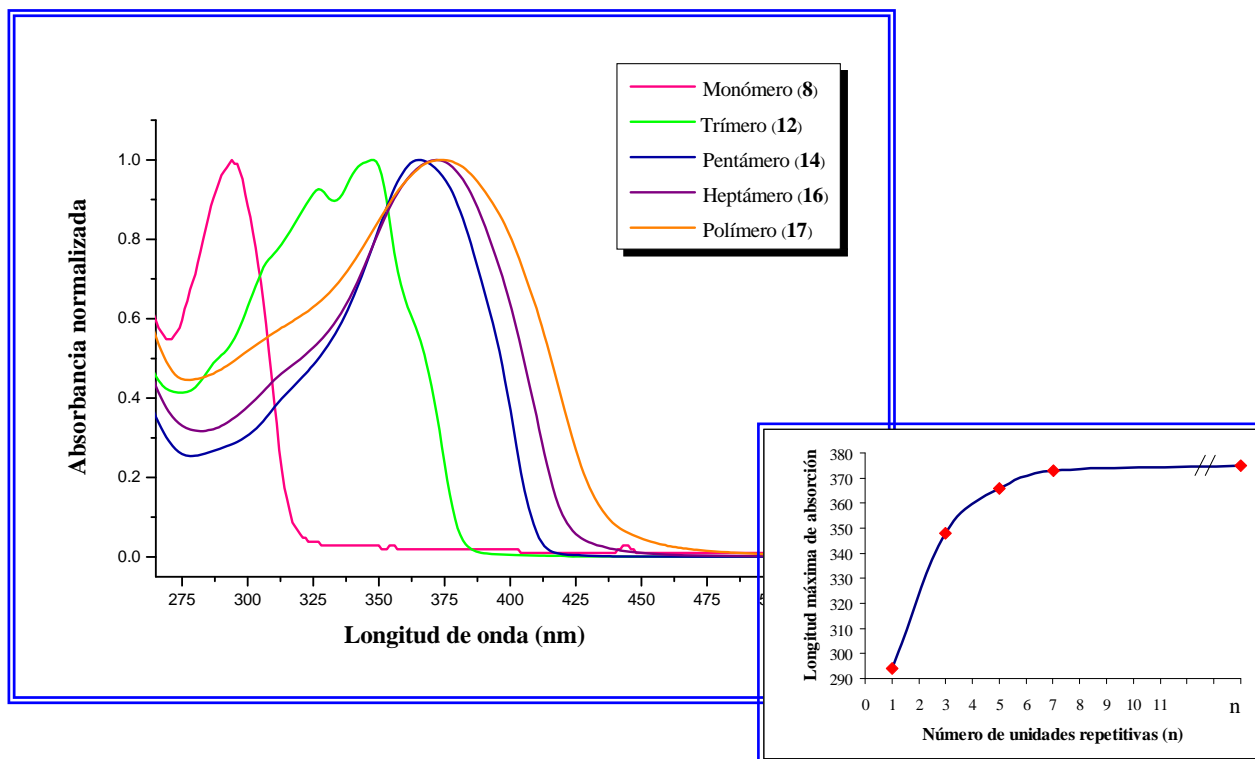


Figura 7.15. Espectros de UV-Vis correspondientes al monómero (8), trímero (12), pentámero (14) y heptámero (16) con terminación yodo y al polímero (17). *Figura insertada:* Dependencia de la λ_{max} de absorción en función del número de unidades repetitivas

No. de compuesto	λ_{max} (nm)	ϵ ($L mol^{-1}cm^{-1}$)
8	294	1466
12	348	55,897
14	366	94,719
16	373	108, 237
17	375	311, 361*

Tabla 7.1. Longitud máxima de absorción y coeficientes de extinción molar en $CHCl_3$ del monómero (8), trímero (12), pentámero (14), heptámero (16) con terminación yodo y del polímero (17)

* El cálculo del coeficiente de extinción molar del polímero (17) se realizó tomando en cuenta un peso molecular de 13,248 g/mol obtenido mediante una curva de calibración construida con los oligómeros benzoato de colesteril etileno.

Los espectros de emisión de la serie de oligómeros conformada por el trímero (**12**), pentámero (**14**) y heptámero (**16**) con terminación yodo así como el espectro del polímero (**17**) se muestran en la **figura 7.16**, los cuales fueron obtenidos en solución empleando cloroformo, realizándose la excitación 10 nm por debajo de la longitud máxima de absorción que presenta cada compuesto en particular.

Como se puede observar, todos los compuestos presentan bandas de emisión en la región del azul y a medida que aumenta el tamaño de la cadena conjugada, la longitud de onda a la cual emiten también se ve incrementada. El trímero (**12**) presenta un pico máximo de emisión a 377 nm a una longitud de excitación de 338 nm, mientras que el pentámero (**14**) fue excitado a 356 nm mostrando el pico de emisión a 406 nm. En lo que respecta al heptámero (**16**) y el polímero (**17**) éstos exhiben sus bandas de emisión máxima a 415 y 421 nm, respectivamente.

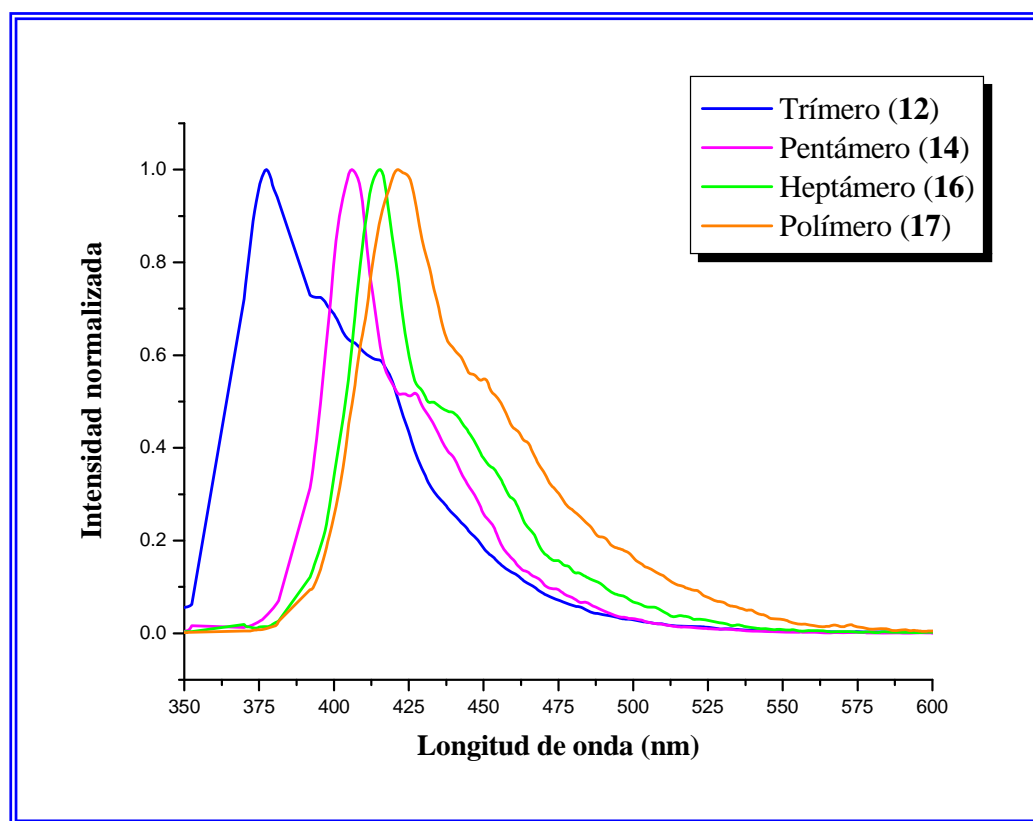


Figura 7.16. Espectros de emisión del trímero (**12**), pentámero (**14**), y heptámero (**16**) con terminación yodo así como del polímero (**17**)

8.- Conclusiones

- En este trabajo de tesis se lograron sintetizar satisfactoriamente los tres monómeros bifuncionales benzoato de colesterilo necesarios para la preparación de los oligómeros y el polímero, encontrándose buenos rendimientos en cada una de las etapas.
- La química paso a paso resultó ser un método sintético eficiente y selectivo para la construcción de oligómeros de tipo benzoato de colesteril etinileno, permitiendo controlar etapa tras etapa la longitud de la cadena conjugada la cual fue creciendo en forma bidireccional. De esta manera se logró sintetizar una familia de oligómeros conjugados con 3, 5 y 7 unidades repetitivas portadoras de grupos colesterilo.
- En general, la síntesis de los oligómeros se realizó de forma práctica y sencilla involucrándose únicamente dos reacciones repetitivas en cada ciclo: i) El acoplamiento catalizado por Pd (0) entre una especie portadora de una función acetilénica y un halogenuro de arilo y ii) La sustitución de los grupos triazeno por yodo.
- El acoplamiento de Sonogashira-Heck catalizado por Pd (0) también permitió sintetizar eficientemente un poli(benzoato etinileno) portador de grupos colesterilo.
- La presencia de un grupo tan voluminoso como lo es el colesterilo no fue un impedimento para que se llevaran a cabo satisfactoriamente cada una de las etapas descritas en las rutas sintéticas, sino que por el contrario, contribuyó a que los oligómeros y el polímero presentaran muy buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano y tolueno.
- La técnica espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C permitió confirmar la estructura de cada una de las moléculas sintetizadas durante el desarrollo experimental.

➤ Los espectos de UV-Vis confirmaron que se presenta un desplazamiento batocrómico en función de la longitud de la cadena conjugada, ya que se observa un incremento en la banda de absorción del heptámero con respecto a la del trímero, sin embargo se llegó a la saturación al presentarse un aumento insignificante entre las λ_{max} del heptámero y del polímero, por lo que se concluye que la longitud de conjugación efectiva se sitúa entre las 7 u 8 unidades repetitivas.

➤ Los estudios realizados por espectroscopia de fluorescencia en solución revelan que la familia de oligómeros benzoato de colesteril etileno con terminación yodo así como el homopolímero del mismo tipo presentan longitudes de onda de emisión en la región azul del espectro electromagnético.

9.- Perspectivas a futuro

Los oligómeros y el polímero sintetizados en este trabajo de tesis constituyen una clase de materiales muy interesantes que podrán ser ampliamente estudiados y caracterizados en cuanto a sus propiedades optoelectrónicas y de cristal líquido que culminará en la construcción de un diodo electroluminiscente.

De esta manera, las actividades a futuro consistirán en:

- Determinar las transiciones térmicas que exhiban los oligómeros y el polímero de tipo benzoato de colesteril etileno mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el fin de detectar la presencia de mesofases.
- Estudiar la textura y estructura de la(s) mesofase(s) por microscopía de luz polarizada (POM) y difracción de rayos X, respectivamente.
- Evaluar técnicas de depositación de nanopelículas tales como spin-coating y autoensamblaje sobre electrodos de ITO u otros sustratos como vidrio o cuarzo.
- Realizar un estudio profundo acerca de sus propiedades ópticas, morfológicas y de conducción eléctrica en película por técnicas como espectroscopia UV-Vis, fluorescencia, microscopía de fuerza atómica, microscopía confocal y voltametría cíclica.
- Elaborar un diodo electroluminiscente prototipo y determinar parámetros relacionados a la intensidad de corriente, voltaje, rendimientos cuánticos y tiempos de vida media del dispositivo.
- Implementar una técnica que permita la orientación molecular del material emisor como podría ser por fricción (rubbing) o por teflón previamente orientado.

10.- Referencias bibliográficas

- ¹ M. Pope, H.P. Kallamann, P. Magnante; *J. Chem. Phys.*, **38**, (1963), 2042
- ² K. Müllen, G. Wegner; *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Ed. Wiley-VCH, Weinheim FRG, (1998)
- ³ R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A.D. Santos, J.L. Brédas, M. Lögdud, W.R. Salaneck; *Nature*, **397**, (1999), 121
- ⁴ R. Murayama, S. Kawami, T. Wakimoto, H. Sato, H. Nakada, T. Namiki, K. Imai, M. Nomura; *Extended Abstracts of The 54th Autumn Meeting of the Japanese Society of Applied Physics*, **3**, (1993), 1127
- ⁵ L. Yu, L.R. Dalton; *Macromolecules*, **23**, (1990), 3439
- ⁶ J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K. Nagai; *App. Phys. Lett.*, **61**, (1992), 761. Z. Zhang, X. Jiang, S. Xu, T. Nagamoto; *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, S. Miyata, H.S. Nalwa, Ed. Gordon and Breach, Amsterdam, (1997), 447
- ⁷ C.H. Chen, J. Shi, C.W. Tang; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **125**, (1997), 1
- ⁸ A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, (1998), 402
- ⁹ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara; *Tetrahedron Lett.*, **50**, (1975), 4467
- ¹⁰ H. Dieck, R.F. Heck; *J. Organomet. Chem.*, **93** (1975), 259
- ¹¹ C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez.; *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 9531
- ¹² D.L. Trumbo, C.S. Marvel; *J. Polym. Sci. Part. A*, **24**, (1986), 2311
- ¹³ F. Diederich, P. J. Stang; *"Metal-catalyzed cross-coupling reactions"*; Ed. Wiley-VCH, (1998)
- ¹⁴ A.N. Tischler, T.J. Lanza; *Tetrahedron Lett.*, **27**, (1986), 1653
- ¹⁵ P.S. Vincent, W.A. Barlow, R.H. Hann, G.G. Roberts; *Thin Solid Films*, **94**, (1982), 171
- ¹⁶ R.H. Patridge; *Polymer*, **24**, (1983) 733
- ¹⁷ M.V. Lakmikantham, J. Vartikar, Y.J. Kwan, M.P. Cava, W.S. Huang, A. MacDiarmid; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **24**, (1983), 75
- ¹⁸ J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.H. Marks, K. MacKay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.H. Holmes; *Nature*, **347**, (1990), 539

- ¹⁹ W. Hovee, H. Wynberg, E.E. Havinga, E.W. Meijer; *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, (1991), 5887
- ²⁰ T. Yamamoto, W. Yamada, M. Takagi, K. Kizu, Y. Maruyama; *Macromolecules*, **27**, (1994), 6620
- ²¹ M. Rehahn, A.D. Schlüter, G. Wegner, W.J. Feast; *Polymer*, **30**, (1989), 1060
- ²² S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner; *Macromolecules*, **29**, (1996), 5136
- ²³ M. Remmers, D. Neher, J. Grüner, R.H. Friend, G.H. Gelinck, J.M. Warman, C. Quattrocchi, D.A. dos Santos, J.L. Brédas; *Macromolecules*, **29**, (1996), 7432
- ²⁴ T.M. Swager, C.J. Gil, M.S. Wrighton; *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995), 4886
- ²⁵ T. Yamamoto, M. Takagi, K. T. Murayama, K. Kubota, H. Kanbara, T. Kurihara, T. Kaino; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993), 797
- ²⁶ L. Kloppenburg, D. Jones, J.B. Claridge, H.C. zur Loye, U.H.F. Bunz; *Macromolecules*, **32**, (1999), 4460.
- ²⁷ E. Arias, J.C. Arnault, D. Guillon, T. Maillou, J. Le Moigne, B. Geffroy, J.M. Nunzi; *Lagmuir*, **16**, (2000), 4309
- ²⁸ H. Li, D.R. Powell, R.K. Hayashi, R. West; *Macromolecules*, **31**, (1998), 52
- ²⁹ M. Moroni, J. Le Moigne, S. Luzzati; *Macromolecules*, **27**, (1994), 562
- ³⁰ M. Moroni, J. Le Moigne, T.A. Pham, J.Y. Bigot; *Macromolecules*, **30**, (1997), 1964
- ³¹ J. Zhang, J.S. Moore, Z. Xu, R.A. Aguirre; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992), 2273
- ³² P. Wautelet, M. Moroni, L. Oswald, J. Le Moigne, A. Pham, J.Y. Bigot; *Macromolecules*, **29**, (1996), 446
- ³³ U. Ziener. A. Godt; *J. Org. Chem.*, **62**, (1997), 6137
- ³⁴ D.A. Dunmur, L.D. Farrand, *Liquid crystals as functional molecular materials*, en “*Functional Organic and Polymeric Materials*”, Edit. por T.H. Richardson, Ed. John Wiley and Sons, E.U.A., 2000, 31-71
- ³⁵ D. Lacey, *Thermotropic side-chain liquid crystalline polymers*, en “*Functional Organic and Polymeric Materials*”, Edit. por T.H. Richardson, John Wiley and Sons, E.U.A., 2000, 75-106
- ³⁶ I. Dierking, “*Textures of Liquid Crystals*”, Ed. Wiley-VCH, 2003

-
- ³⁷ P.J. Collings, M. Hird, “*Introduction to liquid crystals: Chemistry and Physics*”, Taylor and Francis, 1997
- ³⁸ J. Oberski, R. Festag, C. Schmidt, G. Lüssem, J.H. Wendorff, A. Greiner, M. Hopmeier, F. Motamedi; *Macromolecules*, **28**, (1995), 8676
- ³⁹ L. Larios, D. Navarro, E.M. Arias, I. Moggio, C.V. Reyes; *Liq Cryst.*, **30**, (2003), 423
- ⁴⁰ A.K. Li, S.S. Yang, W.Y. Jean, C.S. Hsu, B.R. Hsieh; *Chem. Mater.*, **12**, (2000), 2741
- ⁴¹ M.L. Tsai, S.H. Chen; *Macromolecules*, **23**, (1990), 1908
- ⁴² C.V. Yelamaggad, S.A. Nagamani, U.S. Hiremath, G.G. Nair; *Liq. Cryst.*, **28**, (2001), 1009
- ⁴³ A.T.M. Marcelis, A. Koudijs, Z. Karczmarzyk, E.J.R. Sudhölter; *Liq. Cryst.*, **30**, (2003), 1357
- ⁴⁴ S.W. Cha, J.I. Jin, M. Laguerre, M.F. Achard, F. Hardouin; *Liq. Cryst.*, **26**, (1999), 1325
- ⁴⁵ C.V. Yelamaggad, M. Mathews, T. Fujita, N. Tyi; *Liq. Cryst.*, **30**, (2003), 1079
- ⁴⁶ J. Le Moigne, A. Soldera, D. Guillon, A. Skoulios; *Liq. Cryst.*, **6**, (1989), 627
- ⁴⁷ S. Höger, J.J. McNamara, S. Schricker, F. Wudl; *Chem. Mater.*, **6**, (1994), 171
- ⁴⁸ S.H. Chen, B.M. Conger, J.C. Mastrangelo, A.S. Kende, D.U. Kim; *Macromolecules*, **31**, (1998), 8051
- ⁴⁹ S.H. Chen, J.C. Mastangelo, B.M. Conger, A.S. Kende, K.L. Marshall ; *Macromolecules*, **31**, (1998), 3391
- ⁵⁰ H.P. Chen, D. Katsis, J.C. Mastangelo, K.L. Marshall, S.H. Chen ; *Chem. Mater.*, **12**, (2000), 2275