



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

**MAESTRÍA EN TECNOLOGÍAS EN MATERIALES
AVANZADOS**

UNIDAD DE POLÍMEROS Y ELECTRÓNICA ORGÁNICA

**“ESTUDIO FISCOQUÍMICO EXPERIMENTAL-TEÓRICO DE
DIFERENTES COMPUESTOS CON ESTRUCTURA
D- π -D, D- π -A y A- π -A”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN TECNOLOGÍAS EN MATERIALES
AVANZADOS**

PRESENTA:

LBM. Armando Edgar Castillo García

ASESORES:

Dra. M. Judith Percino Zacarías

Dra. Martha Sosa Rivadeneyra.

PUEBLA PUE.

JUNIO 2021



El presente trabajo fue realizado en la Unidad de Polímeros y Electrónica Orgánica, Eco-campus Valsequillo del Instituto de Ciencias (ICUAP) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Como un trabajo original de investigación dentro de la línea: “Estudios experimental-teórico para la correlación estructura-propiedad de nuevos materiales” del Cuerpo Académico de Polímeros, BUAP-CAC-92

Los resultados de este trabajo fueron publicados en

Castillo, A.; Ceballos, P.; Santos, P.; Cerón, M.; Venkatesan, P.; Pérez-Gutiérrez, E.; Sosa-Rivadeneira, M.; Thamotharan, S.; Siegler, M.A.; Percino, M.J. Solution and Solid-State Photophysical Properties of Positional Isomeric Acrylonitrile Derivatives with Core Pyridine and Phenyl Moieties: Experimental and DFT Studies. *Molecules* 2021, 26, 1500. <https://doi.org/10.3390/molecules26061500>

Castillo A. E., Ceballos P., Cerón M., Pérez-Gutiérrez E., Sosa-Rivadeneira, M., Bernal W., Thamotharan S., Siegler M. A. and Percino M. J. , Spectroscopic characterization of 4,5-diphenyl-2-(2,4,5-trimethoxyphenyl)-1H-imidazole obtained from the condensation of benzyl. Experimental and DFT approach. *Aun por publicar*.

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y al Laboratorio de Polímeros y Electrónica Orgánica que por el proyecto “Generación de luz blanca a partir de LEDs azules y materiales orgánicos fluorescentes para su aplicación en nuevas fuentes de iluminación”, me otorgaron todas las facilidades para el desarrollo de la presente tesis.

También participé en:

“Synthesis and spectroscopic characterization: Experimental and ab initio calculations of compounds derived from malononitrile” presentado dentro del marco del 9th International Supercomputing Conference in Mexico del 5-9 de marzo de 2018

Agradecimientos.

A la Dra. Ma. Judith Percino Zacarias.

Por la dirección y enseñanzas durante el desarrollo de la presente tesis.

A la Dra. Martha Sosa Rivadeneyra.

Por ser parte de la dirección y enseñanzas durante el desarrollo de la presente tesis.

A la Dra. Margarita Cerón Rivera.

Por su apoyo y enseñanzas del presente trabajo.

Al Dr. Venkatesan Perumal.

Por su apoyo y enseñanzas en la parte computacional.

A Fernando Robles Morales.

Por su apoyo y enseñanzas en el aprendizaje de lenguaje computacional.

A los integrantes del “Laboratorio de Polímeros y Electrónica Orgánica” por su apoyo y enseñanzas para poder realizar el presente trabajo.

Dr. Enrique Pérez Gutiérrez.

M.C. Paulina Viridiana Ceballos Coca.

Lic. Pilar Santos Percino.

M.C. Rodrigo Ramos Hernández

Dra. Fatima Miriam Beristain Manterola

También un especial agradecimiento y mención al Dr. Karnambaram Anandhan.

Por su apoyo y las enseñanzas para poder realizar la presente tesis.

Q.E.P.D.

Dedicatoria.

Este trabajo está dedicado a mi familia, amigos y personas que conocí durante estos dos años. Las cosas que aprendí durante este tiempo están plasmadas en mi tesis de maestría.

Una especial dedicatoria a mi mamá que vi caer y levantarse muchas veces para poder salir adelante, la sigo admirando y seguirá mi admiración hasta mi final.

Agradecimiento especial a mis hermanos que estuvieron ayudándome y me apoyaron a que siguiera estudiando.

A mis amigos de la universidad Ares, Ollin, Juan y Mop, aunque nos separamos hace años espero que también ustedes sigan adelante y algún día reunirnos.

Los amigos de la secundaria con los que todavía hablo Carlos, Andrés y Alan.

A mi admiradora Beatriz Bover por darme ánimos a seguir estudiando.

Esta tesis fue hecha durante la pandemia de COVID-19, espero quien lea esta tesis no haya perdido a nadie en el transcurso de la pandemia, a todos mis conocidos que perdieron a alguien lo lamento mucho tal vez no exprese bien mi sentir. Les expreso mis mejores deseos.



Este dibujo representa los jardines zen japoneses, dibuje piedras con contornos circulares la idea principal era dibujar piedras hasta asemejar un mar agitado, aunque este fue mi primer intento seguiré perfeccionando mi dibujo hasta encontrar esa imagen que tanto quiero.

Índice	ii
Agradecimientos	iii
Dedicatoria	iv
Índice	v
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	x
Índice de esquemas	xi
Capítulo I	1
ANTECEDENTES	1
1.1 Conjugación, Resonancia y sistemas D-π-A, D-π-D, A-π-A	1
1.2 Efecto de grupos sustituyentes en sistemas aromáticos y conjugados	2
1.3. Estructura del tipo D-π-A	6
1.4. Compuestos derivados de estilbenu y de estirilpiridinas	7
1.5. Compuestos derivados de acrilonitrilos	9
1.6 Caracterización de sistemas D-π-A, D-π-D y D-π-A	12
1.6.1. Absorción y transiciones electrónicas	12
1.7. Moléculas orgánicas	16
1.8. Objetivo	18
Capítulo 2	20
Parte experimental	20
2.1. Materiales	20
2.1.1. Reactivos	20
2.1.2. Disolventes	20
2.2. Obtención de los compuestos derivados de acrilonitrilos (I-V)	21
2.2.1. Síntesis de (Z)-2-(fenil)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo (I)	21
2.2.2. Síntesis del compuesto 1,4-bis-(α -ciano-(2,4,5-trimetoxiestiril))benceno (II)	22
2.2.3. Síntesis de (Z)-2-(piridin-2-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo (III)	23
2.2.4. Síntesis de (Z)-2-(piridin-3-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo(IV)	24
2.2.5. Síntesis de (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil) acrilonitrilo (V)	25
2.3. Caracterización espectroscópica	26
2.3.1. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier FT-IR	26
2.3.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- ¹ H)	26

2.3.3	Espectrometría de Masas.	26
2.3.4	Espectroscopia UV-vis.	26
2.4.	Cálculos computacionales	26
2.4.1.	Optimización de la geometría molecular y cálculos de frecuencia.	27
2.4.2.	Cálculo de propiedades ópticas.....	27
2.4.3.	Cálculo de RMN.....	27
2.4.4.	NBO	28
2.4.5.	Cálculos de PIXELC.	28
2.4.6.	Análisis de superficies de Hirshfeld	28
2.4.7.	Mapas cuantitativos de potencial electrostático molecular (MESP)	28
Capítulo III.	29
Resultados y discusión	29
3.1.	Moléculas I-V	29
3.1.1.	Propiedades de absorción experimental y calculo teórico de los compuestos I-V.....	30
3.1.2	Cálculos para el conocimiento del empaquetamiento molecular.	38
Conclusión	52
Referencias bibliográficas.	53

Índice de figuras

Figura 1.1. Estructuras de resonancia (A) y el híbrido de resonancia (B).....	2
Figura 1.2. Escala de color de potencial electrostático (a). Superficie de potencial electrostático del benceno (b).....	3
Figura 1.3. Efecto inductivo electro-atractor, para el clorobenceno, hidroxibenceno (fenol) y benzonitrilo. y sus respectivas superficies de potencial electrostático.	4
Figura 1.4. Efecto inductivo electro-donador del -CH ₃ en el metilbenceno y su superficie de potencial electrostático.	4
Figura 1.5. Estructuras de resonancia en el nitrobenceno y su superficie de potencial electrostático.	5
Figura 1.6. Estructuras de resonancia de anilina y su superficie de potencial electrostático.	6
Figura 1.7. Estructura del compuesto 4-dimetilaminobenzonitrilo y su superficie de potencial electrostático	7
Figura 1.8. Estructura del estilbenceno y del 1,4-diestirilbenceno	7
Figura 1.9. Estructura del polímero poli(1,4-fenilenoivinileno)	8
Figura 1.10. Derivados de 3,4',5-trihidroxiestilbenceno derivados y el compuesto (E)-1-(4'-hidroxifenil)-2-(3,5-dihidroxifenil)eteno):resveratrol.....	8
Figura 1.11. Isómeros estructurales de 2-estirilpiridina: <i>orto</i> (I), 3-estirilpiridina (<i>meta</i> II) y (<i>para</i> , III).	9
Figura 1.12. Estructura del poli(2,6-piridindiilvinilideno).....	9
Figura 1.13. Reacción de condensación de Knoevenagel con aldehídos en presencia de catalizador.	10
Figura 1.14. Reacción de condensación de Knoevenagel con cetonas donde R, R' pueden ser CH ₃ , Ph o -H.....	10
Figura 1.15. esquema de reacción de condensación de Knoevenagel, para la obtención de compuestos derivados de benzilimidazoles y piridilacetoneitrilo.....	10
Figura 1.16. 1-[4-fluorofenil-2-(2'-piridil)]etano (A), 1-[4-clorofenil-2-(2'-piridil)]etano (B), 1-[4-clorofenil-2-(4-piridil)]etano (C), 1,2-difenil-1-cianoeteno (D), [2-fenil-2-(2'-piridil)]-1-cianoetano (E), [2-fenil-1-(3-piridil)]-1-cianoetano (F).	11
Figura 1.17. (G)[1-fenil-1-(2'-piridil)]-1-cianoeteno, (H) 1,4-bis[1-(2-ciano-2-fenil)vinil]benceno, (I)1,4-bis[1-(2-ciano-2'-piridil)vinil]benceno, (J) 1,4-bis[1-(2-ciano-3-piridil)-vinil]benceno.	11
Figura 1.18. Transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares ocupados y desocupados.....	12
Figura 1.19. Campos anisotrópicos generados en sistemas π conjugados.....	15
Figura 1.20. El potencial de repulsión combinado con las fuerzas atractivas de Van der Waals dan el potencial promedio. La energía de interacción tiene un mínimo a la distancia de equilibrio r_0	17
Figura 3.1. Estructuras de los compuestos, (Z)-2-fenil-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo I, (2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-fenileno)bis(3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo) II, (Z)-2-(piridin-2-il)-3-(2,4,5-	

trimetoxifenil)acrilonitrilo III , (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo IV y (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo V	29
Figura 3.2. Geometrías moleculares optimizadas y el cálculo del momento dipolar de las 5 estructuras con un nivel de teoría de m062x/ VTZ.....	29
Figure 3.7. Espectro de absorción del compuesto V en los disolventes 1-8.....	32
Figura 3.8. Espectros de absorción de I-V calculados a un nivel teórico de M062x/cc-pVTZ en estado gaseoso.....	33
Figura 3.9. Diagramas de los OMF (Frontier molecular orbital) para los compuestos I y II	35
Figura 3.10. Diagramas de los OMF (Frontier molecular orbital) para los compuestos III-V	37
Figura 3.11. Diagramas de HOMO y LUMO calculados por DFT de I-V en fase gas y los HOMO y LUMO de los disolventes.....	38
Figura 3.12. Diagrama de la densidad de estados (DOS) de los compuestos I-V	39
Figura 3.13. (a) Empaquetamiento de I con apilamiento de moléculas tipo <i>herringbone</i> sin interacciones π - π . (b) Empaquetamiento de II con interacciones π - π . (c) Empaquetamiento molecular de III , con interacciones de los bordes de cada molécula, y sin interacción π - π . (d) Empaquetamiento molecular de IV , que muestra una estructura supramolecular laminar en 2D con un apilamiento de moléculas con interacciones π - π a través de los anillos de piridina. (e)Empaquetamiento molecular de V , tipo <i>herringbone</i> sin interacciones π - π	40
Figura 3.14. Los valores MEPS de I-V se mapean sobre la isosuperficie de densidad electrónica a 0,001 au. Los potenciales positivos (Vs, max) y negativo (Vs, min) se muestran como pequeñas esferas negra y azules, respectivamente.	42
Figura 3.15. Diferentes dímeros (D1-D4) con interacciones en la estructura cristalina I y sus respectivas energías de interacción.....	43
Figura 3.16. Diferentes dímeros (D1-D4 y D6) con interacciones en la estructura cristalina II y sus respectivas energías de interacción.....	43
Figura 3.17. Diferentes dímeros (D1-D3) con interacciones en la estructura cristalina III y sus respectivas energías de interacción.....	44
Figura 3.18. Diferentes dímeros (D1-D5) con interacciones en la estructura cristalina IV y sus respectivas energías de interacción.....	44
Figura 3.19. Diferentes dímeros (D1-D4) con interacciones en la estructura cristalina V y sus respectivas energías de interacción.....	45
Figura 3.20 Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO), se muestra el donante y el aceptor entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace de I	46
Figura 3.21. Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO) se muestran el donante y el aceptor entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace II	47
Figura 3.22. Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO) se muestran el donante y el aceptor entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace III	48

Figura 3.23. Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO) se muestran el donante y el aceptor entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace IV	49
Figura 3.24. Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO) se muestran el donante y el aceptor entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace V	51

Índice de tablas

Tabla 3.1. Longitud de onda de absorción λ (nm), energía de excitación (eV) y fuerza del oscilador (f) de compuestos **I-V**. Experimental y calculado a nivel teórico de M062x/cc-pVTZ.....34

Tabla 3.2. Energías de red (kcal mol⁻¹) dividida en contribuciones: coulombicas, polarización, dispersión y repulsión para todos los compuestos **I-V**.....41

Índice de esquemas.

Esquema 1.1. I) (Z)-2-fenil-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo, II) (2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-fenileno)bis(3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo), III) (Z)-2-(piridin-2-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo, IV) (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo y V) (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo.	18
Esquema 2.2.1. Esquema de reacción para obtener el compuesto I.	21
Esquema 2.2.2. Esquema de reacción entre los reactivos a) 2,4,5-trimetoxibenzaldehido y b) 1,4-fenilendiacetonitrilo obteniendo el producto 1,4-bis-(α -ciano-(2,4,5-trimetoxiestiril))benceno(II)..	22
Esquema 2.2.4. Esquema de reacción para obtener el compuesto IV.	24

Capítulo I.

ANTECEDENTES

1.1 Conjugación, Resonancia y sistemas D- π -A, D- π -D, A- π -A

Los sistemas conocidos como D- π -A, D- π -D, A- π -A, son estructuras que contienen un sistema π -conjugado sustituido con grupos funcionales D y A; donde D es un donador de electrones y A aceptor de electrones o densidad electrónica, el sistema π -conjugado es una entidad molecular cuya estructura puede representarse con enlaces sencillos y enlaces múltiples alternados: p. Ej. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$. La conjugación se debe a la interacción de un orbital p con otro p a través de un enlace σ intermedio [1]. El término es también extendido a la interacción análoga que involucra un orbital p que contiene un par de electrones no compartidos, por ejemplo: $\text{Cl} - \text{CH} = \text{CH}_2$. Otro muy importante concepto de mecánica cuántica que se aplica con mayor frecuencia en fisicoquímica es un enlace π en un sistema conjugado. Este enlace no se localiza entre dos átomos: en cambio, cada enlace tiene un carácter de doble enlace fraccional u orden de enlace. Existe una “energía de deslocalización” correspondiente, identificable con la estabilización del sistema en comparación con una estructura en la que están presentes enlaces simples y dobles formales (localizados). Siempre está presente algún grado de deslocalización y puede estimarse mediante cálculos mecánicos cuánticos, a través de química computacional para la obtención de información estructural de sistemas moleculares, como es la densidad electrónica.

Los efectos son particularmente evidentes en sistemas aromáticos y en entidades moleculares simétricas en las que un par libre o solitario de electrones o un orbital p vacante se conjuga con un doble enlace. Un concepto más es la resonancia, el cual se refiere a la representación de la estructura electrónica de una entidad molecular en términos de las estructuras contribuyentes. La estructura contribuyente procede de la formulación del enlace-valencia a partir de la mecánica cuántica de la función de onda para una molécula, como una combinación lineal de funciones de onda, cada una representa una fórmula que contiene enlaces sencillos, dobles o triples con el acoplamiento de espín electrón. Cada una de estas fórmulas representa una estructura que contribuye, también llamada "estructura de resonancia" a la función de onda total, y el grado en que cada uno contribuye se indica por el cuadrado de su coeficiente en la combinación lineal de sus orbitales. Las estructuras contribuyentes, también llamadas "formas canónicas", tienen por tanto un carácter puramente formal. Las estructuras pueden ser covalente (o no polar) o iónico (o polar). El ejemplo más conocido para ilustrar una estructura resonante es el benceno Figura 1, que puede ser esquematizado de dos maneras. La primera es representando ambas estructuras resonantes (propuesta por Kekulé en 1865), Figura 1.1.A y la otra es a través de una esquematización del híbrido de resonancia donde la carga se encuentra deslocalizada (Figura 1.1.B). Una

característica importante de este tipo de compuestos es que esta deslocalización electrónica contribuye a una mayor estabilidad química.

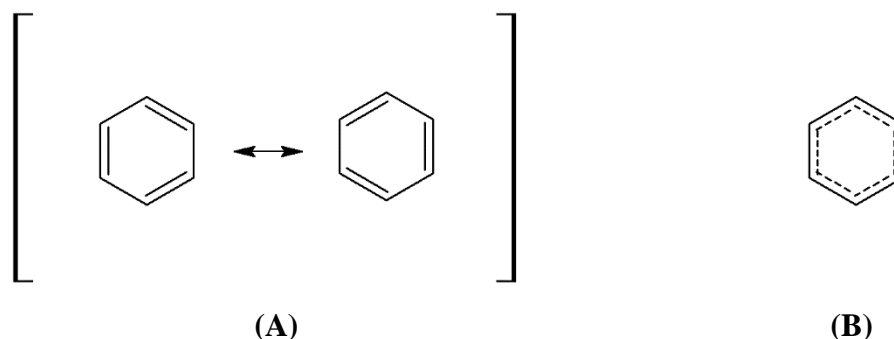


Figura 1.1. Estructuras de resonancia (A) y el híbrido de resonancia (B).

1.2 Efecto de grupos sustituyentes en sistemas aromáticos y conjugados.

Los compuestos orgánicos que contienen en su estructura grupos aromáticos o conjugados se pueden ver afectados por diferentes sustituyentes en su estructura química como es la reactividad química y en particular sus propiedades ópticas dependiendo del grupo funcional y por la posición en un sistema aromático. Los grupos funcionales se pueden clasificar en donador de electrones (D) o aceptor de electrones (A), y en la estructura electrónica del sistema de estudio se pueden generar cargas parciales $\delta(+)$ o $\delta(-)$ sobre átomos de la estructura molecular, y el mecanismo por el cual se explica la diferente distribución de la densidad electrónica son: por efecto inductivo o por resonancia. Las cargas parciales se pueden visualizar con imágenes tridimensionales conocidos como mapas de potencial electrostático [2], Figura 1.2.(a), la región azul indica una región $\delta(+)$ y la región roja indica $\delta(-)$. Por ejemplo, para el caso de benceno, cuya estructura es de alta simetría, su superficie de potencial electrostático que se muestra en la Figura 1.2.(b), indica que la carga negativa se encuentra en el centro del anillo y la carga positiva en los protones de cada carbono.

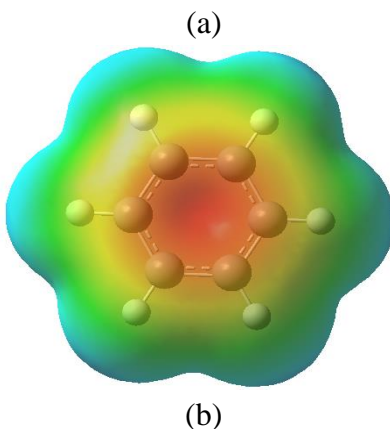


Figura 1.2. Escala de color de potencial electrostático (a). Superficie de potencial electrostático del benceno (b).

Efecto Inductivo

La diferencia en electronegatividad de los átomos en un enlace provoca una polarización del enlace y por lo tanto la densidad electrónica estará distribuida hacia el grupo con átomos más electronegativos, a esto se le conoce como efecto inductivo. El efecto es a corto alcance, es decir cuando aumenta la distancia a la que se encuentra el sustituyente y la estructura conjugada. Si los sustituyentes son átomos muy electronegativos como halógenos (F, Cl, Br y I), o grupos -OH o -CN, hará que el enlace se polarice, Figura 1.3. Por ejemplo, en el caso clorobenceno, la polarización del enlace -C-Cl se representa como una carga parcial positiva $\delta(+)$ sobre el átomo de carbono y una parcial negativa $\delta(-)$ sobre el átomo de Cl. En el caso de tolueno (metilbenceno) el -CH₃, sustituido en anillo aromático la polarización del enlace C-C es menor y la carga parcial positiva $\delta(+)$ esta sobre el -CH₃, y la carga parcial negativa $\delta(-)$ esta sobre el carbono del anillo, Figura 1.4. En cuanto a los potenciales electrostáticos, como se observa, el efecto del sustituyente se observa como un cambio del color, que representa el potencial electrostático indicando la fuerza de atracción del sustituyente Figura 1.3. En el caso del efecto inductivo (I-) se lleva el siguiente orden: CN>OH>Cl sin embargo para el grupo -CH₃, el efecto es contrario al de estos grupos, es decir el -CH₃ estaría con $\delta(+)$ Figura 1.4. Si se compara el potencial electrostático del anillo de benceno, Figura 1.2.(b), con el del metilbenceno se representa en el centro del anillo un color rojo más intenso, por lo que se dice que el -CH₃ dona densidad electrónica por efecto inductivo al anillo aromático, y se conoce como efecto inductivo (I+). Figura 1.4.

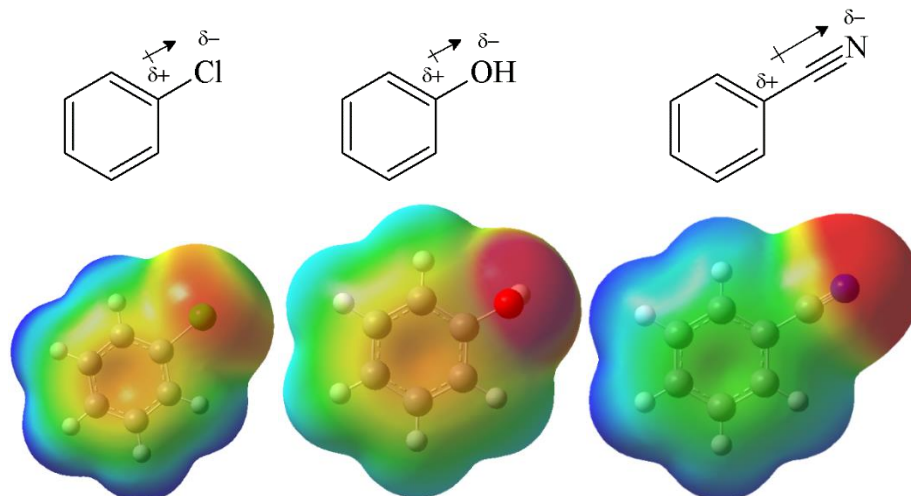


Figura 1.3. Efecto inductivo electro-atractor, para el clorobenceno, hidroxibenceno (fenol) y benzonitrilo. y sus respectivas superficies de potencial electrostático.

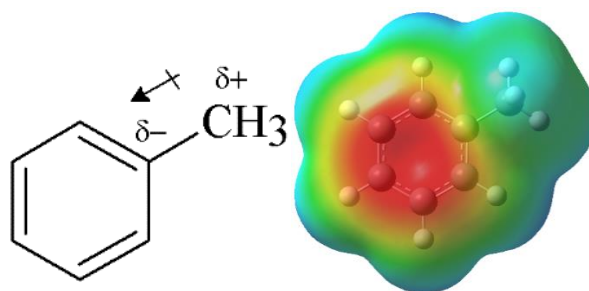


Figura 1.4. Efecto inductivo electro-donador del -CH_3 en el metilbenceno y su superficie de potencial electrostático.

Efecto resonancia

La reactividad química de una estructura debido a la polarización de los enlaces y al final de toda la densidad electrónica del sistema, se explica por el efecto de resonancia, el cual puede esquematizarse con un anillo aromático sustituido con grupos funcionales que contienen átomos con pares de electrones no enlazados (pares de electrones libres), y dependiendo de la hibridación del átomo, el par de electrones estará en resonancia con los orbitales π de la estructura conjugada. Por ejemplo, grupos -NH_2 que se consideran donador por efecto de resonancia y el grupo nitro -NO_2 que es un electro-atractor por resonancia.

En la Figura 1.5a., se representan las estructuras de resonancia, para mostrar como la carga positiva puede estabilizarse por la deslocalización del enlace π del anillo, es decir, estabilización por resonancia, que explican en química la fuerza de atracción del -NO_2 , además de que el átomo de nitrógeno y el oxígeno son más electronegativos que el carbono. En la Figura 1.5b. se muestra el potencial electrostático, si se compara con los grupos electro-attractores (Figura 1.3.), se puede observar que el grupo -NO_2 muestra un efecto electro-

atractor aún mayor al presentado por el -CN afectando la densidad electrónica del anillo aromático.

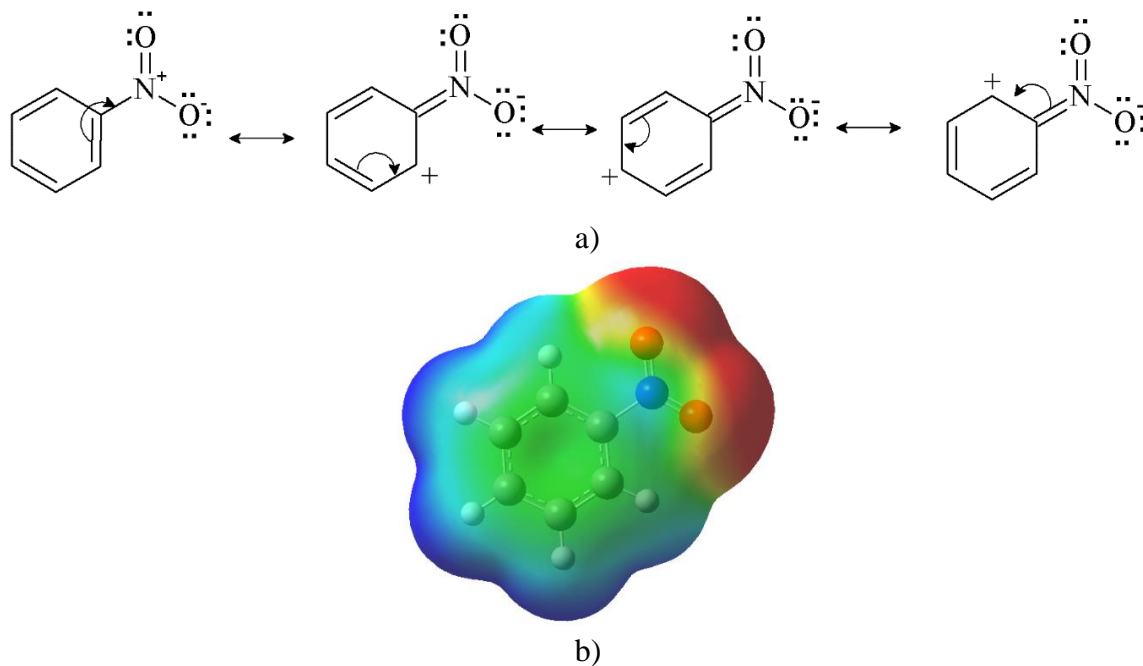


Figura 1.5. Estructuras de resonancia en el nitrobenzeno y su superficie de potencial electrostático.

En el caso de un anillo aromático sustituido con el grupo amino -NH₂, conocido como anilina (aminobenceno), el -NH₂ actúa como electro-donador. En la Figura 1.6. se muestran las estructuras de resonancia, que son muy significativas porque a pesar de que el átomo de nitrógeno es un átomo de mayor electronegatividad que el átomo de carbono, el par de electrones que se encuentra en un orbital sp³ participa en la resonancia y entra en conjugación con los orbitales π del anillo, por lo tanto, se deslocalizan (Figura 1.6.). Viendo la superficie de potencial se puede observar que el área negativa está distribuida en el anillo y el grupo donador -NH₂. Debido a que el par de electrones entran en resonancia en el anillo parte de la superficie del -NH₂ está en azul, indicando carga positiva en el área.

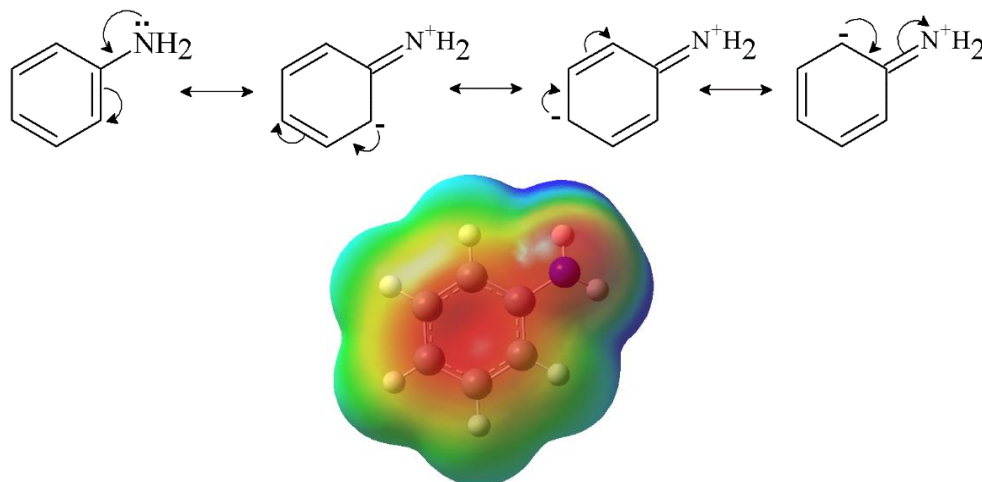


Figura 1.6. Estructuras de resonancia de anilina y su superficie de potencial electrostático.

1.3. Estructura del tipo D- π -A

Un dipolo eléctrico se define como dos cargas $q+$ y $q-$ separadas por una distancia d . Como se mencionó los sustituyentes causan que la densidad electrónica no se distribuya homogéneamente y haya zonas positivas y negativas, lo que revela que una estructura molecular se encuentre polarizada y que la sustancia exhiba un momento dipolar (μ), el cual es un indicador de la polaridad (medido en debye). Una estructura molecular como el benceno, sustituido por un grupo funcional electro-donador (D) y un grupo electro-aceptor (A), tendría una estructura tipo D- π -A, y estaría polarizada, Figura 1.7. Este tipo de estructuras son importantes porque son moléculas activas en la región UV-Vis, debido a la deslocalización de la densidad electrónica. En el diseño de materiales, la química juega un papel muy importante ya que, se pueden sintetizar una gran gama de estructuras D- π -D, D- π -A o A- π -A con diferentes electro-donadores y electro-aceptores, cuyas propiedades espectroscópicas se pueden estudiar para ser utilizados en diferentes aplicaciones. Un ejemplo de estructuras D- π -A, es el compuesto 4-dimetilaminobenzonitrilo (DMABN), donde el grupo $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ es el electro-donador y el grupo $-\text{CN}$ es el electro-atractor, Figura 1.7. También se muestra su superficie de potencial, y como se observa la región de superficie azul es mayor que en el caso de la anilina Figura 1.6.

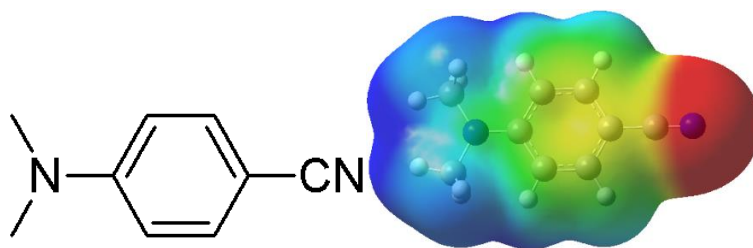


Figura 1.7. Estructura del compuesto 4-dimetilaminobenzonitrilo y su superficie de potencial electrostático

Una de las propiedades interesantes del compuesto DMABN, y por lo que ha sido ampliamente estudiado es su fluorescencia dual [3].

1.4. Compuestos derivados de estilbeno y de estirilpiridinas.

Una parte importante en el diseño de compuestos con estructuras D- π -D, D- π -A o A- π -A es que se requiere que parte de la molécula sea un sistema π , el cual puede ser un compuesto derivado de estilbeno, constituido por dos anillos aromáticos unidos a través de un doble enlace, Figura 1.8. El compuesto 1,4-diestirilbenceno ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades de fluorescencia y por sus aplicaciones en muchos campos como la química, la ciencia de los materiales y la biomedicina debido a sus notables aplicaciones en óptica, fotoquímica y fotofísicas [4].

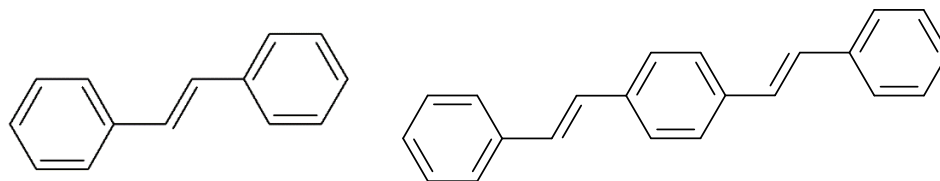


Figura 1.8. Estructura del estilbeno y del 1,4-diestirilbenceno

Estos materiales también se pueden utilizar como agentes blanqueadores fluorescentes en textiles, papel y detergentes [5]. Como materiales en absorción de dos fotones [6, 7], y como material electroluminiscente para dispositivos optoelectrónicos, como diodos emisores de luz orgánicos (OLED) [9,10]. La alta actividad de fluorescencia y alta estabilidad de compuestos son factores importantes en sus aplicaciones [11, 12]. Es importante recalcar que el estilbeno es la unidad base del polifenilenvinileno (PPV) Figura 1.9. [13, 14]. El descubrimiento en Cambridge del fenómeno conocido como electroluminiscencia (EL), que no es otra cosa que la emisión de luz cuando los polímeros conjugados [15] se excitan por medio de una corriente eléctrica, ha generado un nuevo ímpetu para el desarrollo de dispositivos derivados de polímeros electroluminiscentes para aplicaciones en optoelectrónica. El primer polímero electroluminiscente reportado fue el poli(1,4-fenilenvinileno) o PPV. La estructura del PPV

se representa en la Figura 1.9. Actualmente derivados de PPV son compuestos comerciales, compuestos con altos grados de conjugación y alto rendimiento cuántico [16].

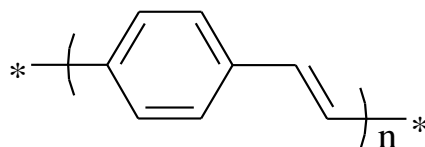


Figura 1.9. Estructura del polímero poli(1,4-fenilenovinileno)

Entre las aplicaciones en el campo de la medicina, se han estudiado diferentes derivados de resveratrol (E)-1-(4'-hidroxifenil)-2-(3,5-dihidroxifenil)eteno (Figura 1.10.) ya que, han mostrado selectividad para AhR y están desprovistos de afinidad por ER. [17].

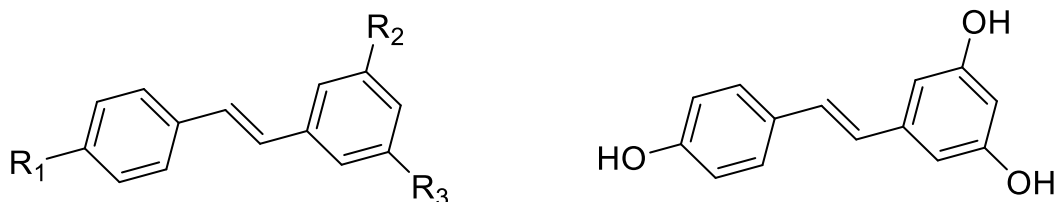


Figura 1.10. Derivados de 3,4',5-trihidroxiestilbeno derivados y el compuesto (E)-1-(4'-hidroxifenil)-2-(3,5-dihidroxifenil)eteno):resveratrol.

La estrategia en la búsqueda de materiales ha sido la funcionalización tanto con diferentes donadores como aceptores, para cambiar propiedades fisicoquímicas del producto resultante. Los donadores pueden ser alcoholes (-R-OH), éteres (-OR) y aminas (-NH₂, NHR₁ y NR₁R₂) y los aceptores grupos como nitro (-NO₂), sulfonatos (-SO₃H), ciano (-C≡N), o heterociclos como la piridina (Py).

La 2-estirilpiridina o 2-estilbazol se obtiene cuando un anillo del estilbeno se sustituye por un anillo de piridina. Los productos han sido extensamente estudiados, debido a que presentan propiedades fisicoquímicas muy interesantes debido al carácter electro-atractor del grupo piridina y a la presencia del par libre de electrones del átomo de nitrógeno, para el desarrollo de sensores específicos. Es bien sabido que la presencia del heteroátomo de la piridina permite obtener isómeros estructurales, dependiendo de la posición en la sustitución del anillo de piridina, las cuales pueden estar en posición *-orto* (-o), *-meta* (-m) o *-para* (-p), Figura 1.11. En el anillo heterocíclico de piridina a diferencia de la anilina el nitrógeno del anillo no entra en la conjugación y no forma estructuras de resonancia, por lo que se considera un atractor cuando está unido a un sistema conjugado π . La 2-estirilpiridina es la unidad base del polímero poli(2,6-piridindiilvinilideno) Figura 1.12.

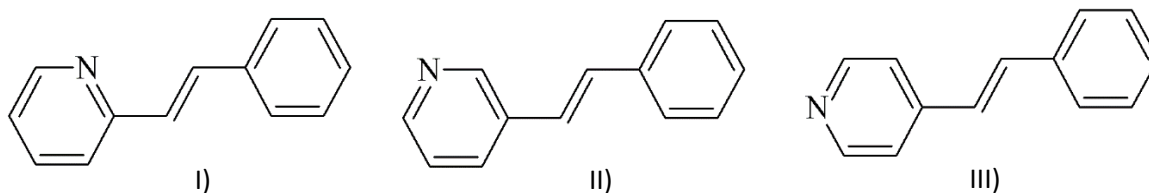


Figura 1.11. Isómeros estructurales de 2-estirilpiridina: *orto* (I), 3-estirilpiridina (*meta* II) y (*para*, III).

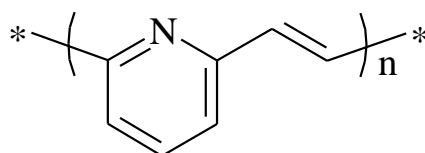


Figura 1.12. Estructura del poli(2,6-piridindiilvinilideno)

1.5. Compuestos derivados de acrilonitrilos.

Por otro lado, en la literatura se pueden encontrar diferentes derivados arilacrilonitrilos, compuestos que contienen el grupo funcional $-\text{CH}=\text{CCN}-$, es decir el $-\text{CN}$ está directamente unido a carbón del doble enlace. El grupo funcional juega un papel importante como sintón (cuyo significado es: parte de una molécula a sintetizar que juega un papel activo en la síntesis) para la obtención de varios compuestos que pueden utilizarse como moléculas activas para el uso en perfumes, pigmentos flavonoides, herbicidas, etc. [18-20], y más recientemente el papel importante en el campo de materiales orgánicos para el diseño de polímeros π -conjugados, los cuales pueden ser utilizados en la producción de diodos emisores de luz (LED's, por sus siglas en inglés) [21-23]. La preparación de α,β -(difetilacrilonitrilo) involucra una reacción de un aldehído aromático con arilacetonitrilos vía una reacción Knoevenagel [24] o a partir de una reacción Meyer and Frost[25]. Generalmente las reacciones son catalizadas bajo condiciones básicas en disolventes polares (NaOH, KOH, NaOEt, K_2CO_3 en MeOH o EtOH), o bajo condiciones de transferencia catalítica líquido-líquido Figura 1.13.

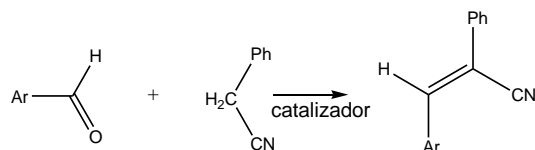


Figura 1.13. Reacción de condensación de Knoevenagel con aldehídos en presencia de catalizador.

Con el uso de diferentes aldehídos aromáticos, Figura 1.14. e incluso con cetonas la reacción es muy versátil al hacerse reaccionar con malonitrilo [26] para la obtención de derivados con un fuerte electroattractor (A) como es el grupo -CN.

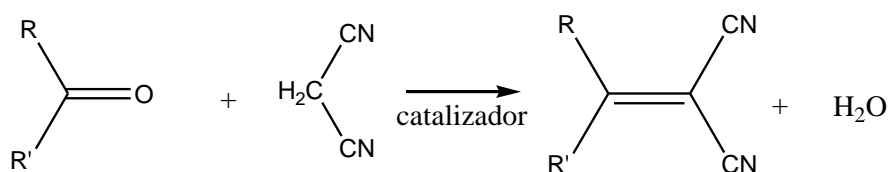
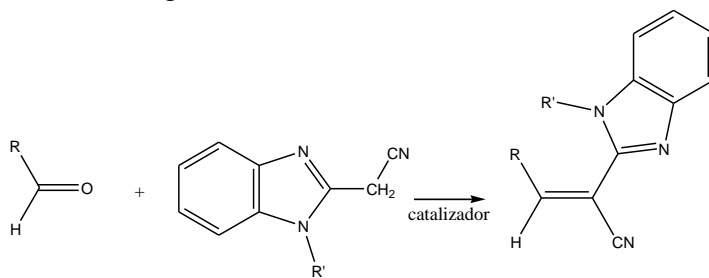


Figura 1.14. Reacción de condensación de Knoevenagel con cetonas donde R, R' pueden ser CH₃, Ph o -H

También a partir de la condensación de aldehídos aromáticos con derivados benzilimidazoles y con piridilacetónitrilos [27] se pueden obtener interesantes compuestos π -conjugados con propiedades fluorescentes, Figura 1.15.



R' = H, CH₃, -C₆H₆CH₃, etc.

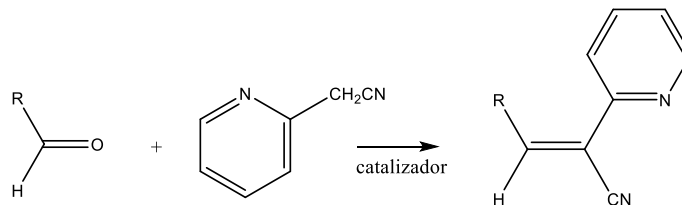


Figura 1.15. esquema de reacción de condensación de Knoevenagel, para la obtención de compuestos derivados de benzilimidazoles y piridilacetónitrilo

El grupo de Polímeros ha reportado vía condensación Knoevenagel diferentes compuestos de bajo peso molecular α,β -difenilacrilonitrilo y estilirpiridinas utilizando condiciones de química verde, es decir sin el uso de catalizador y disolvente [28-37], Figura 1.16. y 1.17, con el objetivo de estudiar sus propiedades ópticas y ser utilizados como material activo en diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) [16, 38]. Como se observa, se han obtenido compuestos conjugados con grupos electro-atradores (A) o electro-donadores (D) unidos a través de un sistema π .

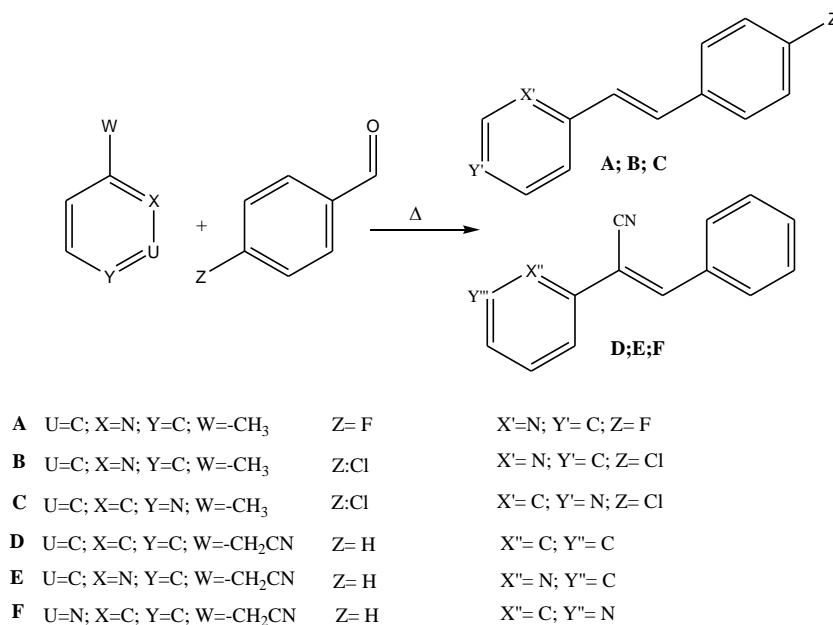


Figura 1.16. 1-[4-fluorofenil-2-(2'-piridil)]etano (**A**), 1-[4-clorofenil-2-(2'-piridil)]etano (**B**), 1-[4-clorofenil-2-(4-piridil)]etano (**C**), 1,2-difenil-1-cianoeteno (**D**), [2-fenil-2-(2'-piridil)]-1-cianoeteno (**E**), [2-fenil-1-(3-piridil)]-1-cianoeteno (**F**).

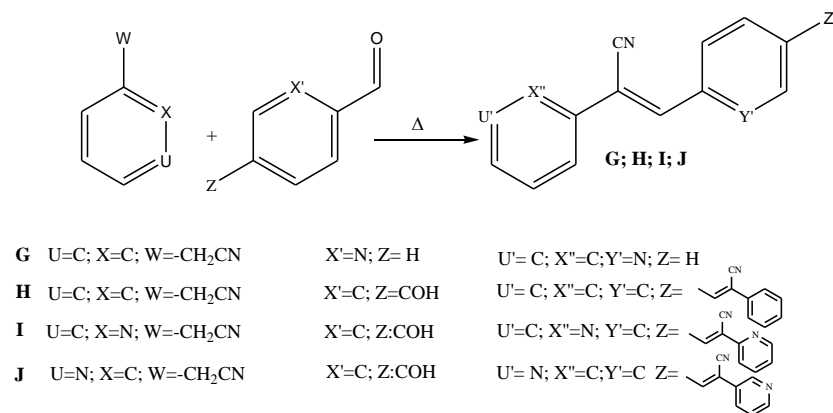


Figura 1.17. (**G**)1-fenil-1-(2'-piridil)]-1-cianoeteno, (**H**) 1,4-bis[1-(2-ciano-2-fenil)vinil]benceno, (**I**)1,4-bis[1-(2-ciano-2'-piridil)vinil]benceno, (**J**) 1,4-bis[1-(2-ciano-3-piridil)-vinil]benceno.

1.6 Caracterización de sistemas D- π -A, D- π -D y D- π -A

La caracterización espectroscópica para la elucidación de los compuestos orgánicos se lleva a cabo por espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética de protón, y carbono (RMN- ^1H y ^{13}C), espectroscopia UV/Vis, espectrometría de masas (EI), además de la caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal, la cual es una técnica poderosa que permite no solo elucidar una estructura molecular, sino saber cómo es el empaquetamiento molecular relacionado a las interacciones no-covalentes. La espectroscopia de IR nos da las frecuencias de vibración de los enlaces presentes en la estructura molecular, pero es importante si hay formación de interacciones no-covalentes como son los enlaces de hidrógeno. La espectroscopía de RMN se puede utilizar para detectar cambios moleculares y reordenamientos de gran amplitud sobre todo el estudio de efectos conformacionales a baja temperatura, o utilizarse si hay cambio en las propiedades ópticas.

1.6.1. Absorción y transiciones electrónicas.

La espectroscopia de absorción en el UV-Vis se asocia con las transiciones electrónicas entre los niveles de energía, en el cual un electrón que se encuentra en un orbital de menor energía en el estado fundamental es promovido a un orbital de mayor energía. Normalmente, la transición ocurre del orbital lleno a un orbital vacío para crear un estado excitado singulete. La longitud de onda de absorción es una medida de las energías de los estados fundamental y excitado, relacionado, en la Figura 1.18. se observa la diferencia de energía entre los niveles de energía de los orbitales moleculares involucrados.

La energía está relacionada a la longitud de onda por la ecuación 1. (ecuación de Planck)

$$E (\text{kJmol}^{-1}) = 1.19 \times 10^5 / \lambda(\text{nm}) \quad \text{Ec. 1}$$

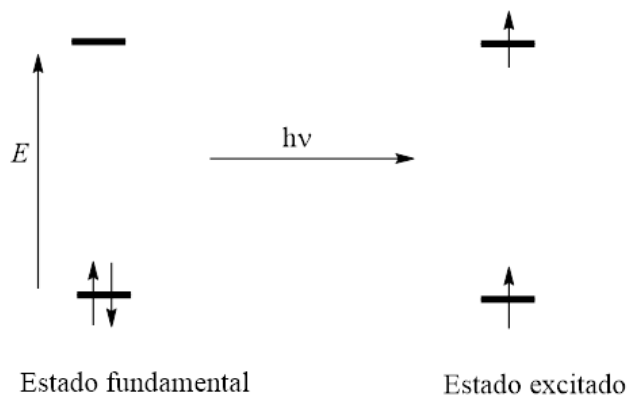


Figura 1.18. Transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares ocupados y desocupados.

Cuando dos dobles enlaces están conjugados, el nivel de energía del orbital molecular ocupado más alto ψ_2 (HOMO) está en un nivel de energía relativamente mayor al orbital π de un doble enlace aislado, mientras que el orbital molecular desocupado más bajo ψ_3 (LUMO) está relativamente más bajo de π^* . Figura 1.18. La transición desde $\psi_2 \rightarrow \psi_3^*$ está asociada con un valor menor z . Es por eso que las transiciones en el espectro de absorción del butadieno se detectan a 217 nm. Si otro enlace π entra en conjugación, la separación del HOMO y LUMO se reduce aún más y la absorción se llevará a cabo a una longitud de onda más larga, por ejemplo, el hexatrieno absorberá a 267 nm. Es decir, la adición sucesiva de dobles enlaces reducirá el gap de energía y el máximo de longitud de onda de absorción se moverá hacia el visible. [39]

Espectroscopia de Infrarrojo.

La espectroscopia de compuestos orgánicos está asociada a las transiciones entre niveles de energía vibracionales. Las vibraciones moleculares pueden ser detectadas y medidas ya sea en un espectro de IR o indirectamente en un espectro Raman. Lo más utilizado son vibraciones que para compuestos orgánicos ocurren en el intervalo de 3.5-16 μm ($1\mu\text{m} = 10^{-6}$ m). La posición de una banda de absorción en un espectro se puede expresar en micrones (μm), pero en la práctica se usa una escala de frecuencias en números de onda, el cual es el recíproco de la longitud de onda, cm^{-1} . Así, el intervalo útil del IR en química orgánica es entre 4000 cm^{-1} frecuencias altas a bajas frecuencias de 600 cm^{-1} . Los grupos funcionales tienen frecuencias de vibración características, dentro de regiones bien definidas. Las ecuaciones 2 y 3 que se derivan del modelo de una masa m vibrando a una frecuencia ν , en un extremo de un resorte.

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{Ec.3}$$

La k es una medida de la fuerza del resorte y de las masas m , m_1 y m_2 . El valor de m en la ecuación 2 se determina por la ecuación 3. Cuando uno de los elementos es H y otro es alguno de los elementos C, N, O o S. Se puede llegar a que: a) enlaces C–H tendrán frecuencias de estiramiento más altas que enlaces C–C, las cuales tienen valores de frecuencias mayores que enlaces C–halógeno, b) enlaces O–H tiene frecuencias de estiramiento más altas que enlaces O–D; y c) puesto que k aumenta con el incremento del orden de enlace, las frecuencias relativas de estiramiento de enlaces carbono-carbono serán en el siguiente orden $\text{C}\equiv\text{C} > \text{C}=\text{C} > \text{C}-\text{C}$. Las reglas de selección establecen que la radiación infrarroja es absorbida por una muestra cuando el momento dipolar oscilante (de una vibración molecular) interactúa con el vector eléctrico oscilante del haz de IR. Una forma simple de visualizar esto

es que se producirá la interacción y por lo tanto la absorción de luz, en donde el momento dipolar en un extremo de la vibración debe ser diferente del momento dipolar en el otro extremo de la vibración.

Resonancia magnética nuclear.

Algunos núcleos atómicos tienen un spin nuclear (I), y la presencia de un spin hace que los núcleos se comporten como una barra magnética. En la presencia de un campo magnético aplicado, los magnetos nucleares pueden orientarse en $2I+1$. Los núcleos con números de masa impar tienen spines de $1/2$, $3/2$, $5/2$, etc. En aplicaciones de espectroscopía de resonancia magnética nuclear en química orgánica, los 5 más importantes núcleos son ^1H y ^{13}C , seguido por ^{19}F , ^{29}Si y ^{31}P , todos los cuales tienen spines de $1/2$. Estos núcleos pueden tomar dos orientaciones una orientación alineada al campo aplicado de baja energía y otra orientación de alta energía opuesta al campo aplicado.

Por otro lado, la RMN es una espectroscopia más sensitiva que UV, IR y espectrometría de masas. En la práctica en lugar de medir la diferencia de frecuencias de los picos de algún standard, las señales son descritas como un cambio químico respecto a la frecuencia de un standard. El estándar interno utilizados para ^1H y ^{13}C es el tetrametilsilano(TMS) y la escala de cambio químico es definido como:

$$\delta = \frac{\nu(\text{Hz}) - \nu\text{TMS}(\text{Hz})}{\text{frecuencia de operación (MHz)}} \quad \text{Ec.7}$$

El cambio químico δ (ppm), mide la posición de la señal independiente del instrumento de medida. Uno de los factores que afectan el cambio químico es el efecto inductivo, los electrones alrededor del núcleo generan un campo magnético secundario opuesto al campo aplicado al núcleo, se dice que el núcleo se encuentra protegido por los electrones. Una alta población de electrones protegiendo al núcleo causa que la resonancia ocurra a campos altos, (baja frecuencia, valores bajos de δ). Pero, a baja población de electrones, la resonancia ocurre a campos bajos (i.e. alta frecuencia, valores altos de δ) y el núcleo se dice que esta desprotegido. La magnitud del efecto puede ser visto por ejemplo en las posiciones de resonancia de los núcleos ^1H y ^{13}C del grupo metilo unido a átomos electropositivos como (Li, Si) cambian las señales a campo alto y si está unido a elementos electronegativos (N, O, F) cambia la posición de las señales a campos más bajos.

Otro interesante fenómeno es la anisotropía de los enlaces químicos, los cuales son regiones de alta población de electrones que pueden configurar un campo magnético. Estos campos pueden ser más fuertes en una dirección que en otra (es decir son anisotrópicos) y el efecto del campo sobre el cambio químico del núcleo cercano es dependiente de la orientación del núcleo respecto al enlace. La anisotropía en enlaces π afecta el cambio químico de protones cercanos como sucede en el benceno, Figura 1.19. Cuando un doble enlace está a 90 grados del campo aplicado B_0 , los electrones se inducen a circular en el plano del doble enlace, Figura 1.18a. El efecto del campo inducido, por ejemplo, en los átomos olefínicos se mueven

a campos bajos relativo a sus contrapartes saturados. Así es como un mayor efecto de anisotropía se produce por un sistema π de anillos aromáticos.

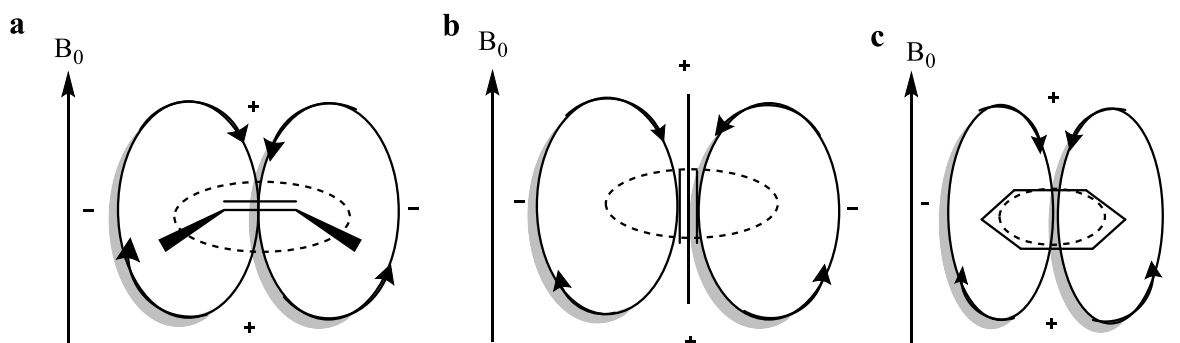


Figura 1.19. Campos anisotrópicos generados en sistemas π conjugados.

Cuando un doble enlace contiene grupos polares, la distribución electrónica se desplaza hacia los átomos más electronegativos. El desplazamiento generalmente se entiende como una combinación de efectos inductivos, los cuales operan generalmente en estructuras σ , y decae con la distancia, y efectos de conjugación el cual opera en sistemas π . [39]

1.7. Moléculas orgánicas.

Fuerza de enlace y estructura molecular

La investigación de propiedades fisicoquímicas de compuestos orgánicos, en particular estructuras orgánicas π -conjugadas han presentado una gran atención en el campo de la física en estado sólido, principalmente por sus aplicaciones en optoelectrónica. Los sólidos orgánicos al estar compuestos por moléculas orgánicas, están constituidos de diferentes enlaces químicos covalentes, así como fuerzas intermoleculares como son fuerzas de Van der Waals. La estructura molecular de un cristal está determinada por fuerzas intramoleculares, así como por fuerzas intermoleculares, las cuales pueden ser enlaces iónicos que resultan directamente de la interacción electrostática a largo alcance o fuerzas de tipo Van der Waals de corto alcance y son responsables de la cohesión de moléculas en el sólido. Cuando estas últimas están a corto alcance, como en un cristal, la energía de red debe ser minimizada por la estructura con una posible mayor densidad de empaquetamiento molecular. Los cristales moleculares tendrán arreglos de densidad-empaquetamiento de moléculas, las cuales interactúan solamente con sus moléculas vecinas inmediatas, y los factores decisivos que determinan la estructura cristalina son, en primer lugar, el tamaño del cristal y la morfología. Por lo tanto, el empaquetamiento molecular más eficaz está determinado en gran medida por las fuerzas intermoleculares y la anisotropía del cristal. Por consiguiente, el conocimiento de las fuerzas intermoleculares y sus orientaciones es una precondition necesaria para el entendimiento de la estructura-propiedades de los cristales moleculares. [40]

La pregunta surge cuando moléculas eléctricamente neutras y moléculas no polares forman un cristal, ¿Qué fuerzas las mantienen unidas en un cristal?, la respuesta está en las fuerzas denominadas fuerzas dispersivas o fuerzas de Van der Waals. Las fuerzas de dispersión son fuerzas atractivas entre moléculas neutras, no polares por ejemplo derivados de antraceno, las cuales no tienen momentos dipolares estáticos. Se basan en fuerzas dipolares muy débiles entre moléculas neutras con orbitales moleculares totalmente ocupados. Otro tipo de fuerza son las de dipolo inducido, que ocurren cuando una molécula no polar interactúa con un momento dipolar permanente. El momento inducido es cuando se aplica un campo eléctrico sobre una la molécula induciendo un dipolo de la molécula debido a su grado de polarizabilidad. Por otro lado, además de las fuerzas atractivas, también hay fuerzas repulsivas proveniente de los electrones internos y el núcleo atómico, lo cual provee el colapso de la red cristalina. La superposición de las fuerzas atractivas y repulsivas resulta en un equilibrio a la distancia r_0 entre moléculas Figura 1.20.

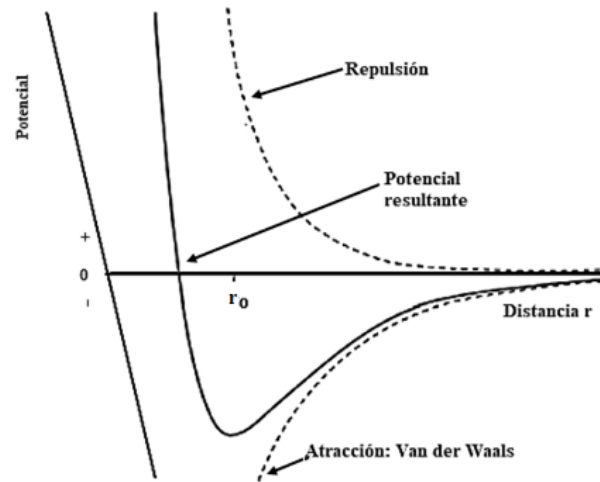
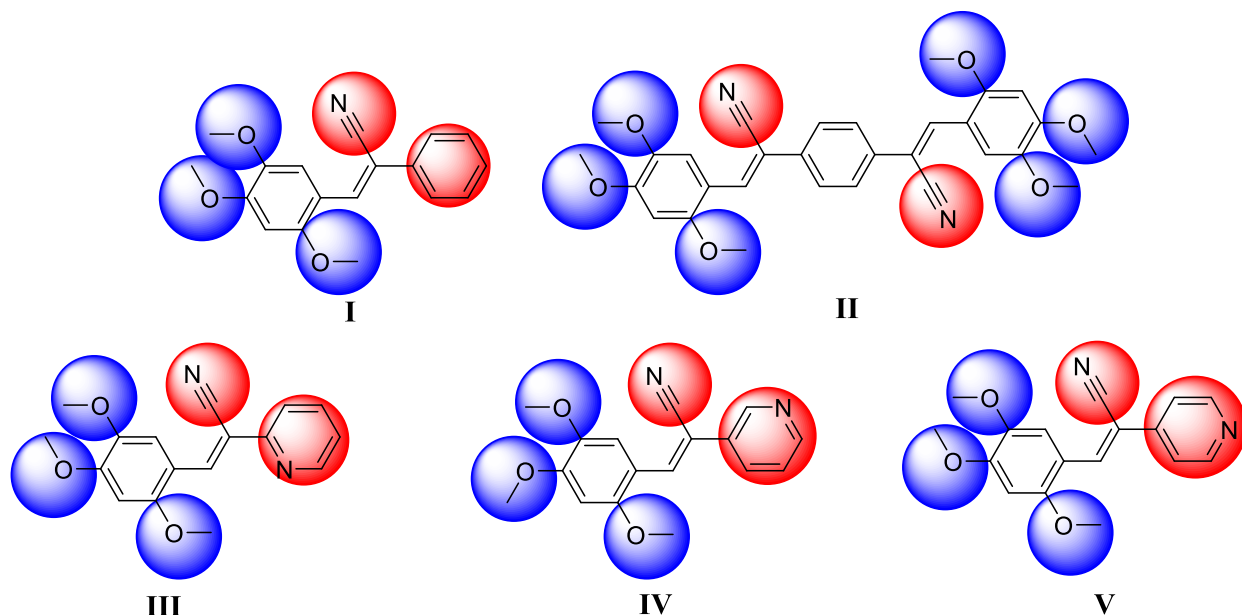


Figura 1.20. El potencial de repulsión combinado con las fuerzas atractivas de Van der Waals dan el potencial promedio. La energía de interacción tiene un mínimo a la distancia de equilibrio r_0

1.8. Objetivo

De todo lo anterior el objetivo de la investigación en la presente tesis fue llevar a cabo un estudio experimental y teórico de las propiedades espectroscópicas de los compuestos sintetizados tipo D- π -D (Donador- π -Donador), D- π -A (Donador- π -Aceptor) o A- π -A (Aceptor- π -Aceptor), Esquema 1.1 Donde los círculos en azul representan un grupo que funcionaría como donador y en rojo el grupo que tendría una función de aceptor.



Esquema 1.1. I) (Z)-2-fenil-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo, II) (2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-fenileno)bis(3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo), III) (Z)-2-(piridin-2-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)-acrilonitrilo, IV) (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo y V) (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo.

Experimentalmente se llevó a cabo: la síntesis y caracterización química por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), el desplazamiento químico de RMN de carbono y protón, espectroscopia UV-vis, espectrometría de masas (EI) y difracción de rayos X. Mientras que por cálculos computacionales se llevó a cabo la optimización junto con el cálculo de frecuencia de cada molécula, el nivel de teoría utilizado es M062x[42] y el conjunto base cc-pVTZ[43] con la corrección de Grimme D3[44]. El análisis de la longitud de onda de absorción se ha realizado utilizando el método DFT/B3LYP con un conjunto de bases 6-311++G(d,p)[45-46]. Las asignaciones completas de todos los modos vibracionales calculados con el método del mecanismo cuántico escalado (SQM) y los cambios químicos isotrópicos ^{13}C y ^1H se calcularon utilizando el método orbital atómico invariante de calibre (GIAO). Además, las energías del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) y la longitud de onda de absorción se realizaron mediante el enfoque DFT dependiente del tiempo[47-49]. Se realizaron superficies de potencial electrostático molecular (MEPS) para estimar el mejor donante

y aceptor en las moléculas para los grupos funcionales de enlace de hidrógeno. Las energías de interacciones intermoleculares no covalentes de varios pares moleculares se cuantificaron utilizando el método PIXEL[69] y mediante análisis de superficie de Hirshfeld para evaluar las contribuciones relativas de diferentes interacciones. La estabilidad de la molécula frente a interacciones hiperconjugadas y deslocalización de carga se ha analizado mediante análisis de enlace natural (NBO)[50].

Capítulo 2

Parte experimental

2.1. Materiales

2.1.1. Reactivos.

Tereftaldehído. (Aldrich), $C_8H_6O_2$, peso molecular 134.04 g/mol, punto de fusión de 114-116°, polvo blanco.

Malononitrilo, (Aldrich), $C_3H_2N_2$, peso molecular 66.06 g/mol, punto de fusión de 30-32°C, densidad de 1.049 g/ml, apariencia cristalina de color café.

2,4,5-trimetoxibenzaldehído; 2,4,5-(TMB), (Aldrich) $C_{10}H_{12}O_4$, peso molecular 196.2 g/mol, punto de fusión de 112-114, apariencia polvo blanco.

Fenilacetnitrilo, PhAcN (Alfa Aesar) C_8H_7N , 117,14 g/mol, punto de fusión de 23 °C, Punto de ebullición de 232 °C, densidad de 1,02 g/ml.

2-piridilacetnitrilo, 2-PyAcN, (Aldrich) $C_7H_6N_2$, P.M. de 118.14 g/mol, *p.f.* de 23-25°C, *p.e.* de 76-77°C, apariencia liquido marrón oscuro, densidad de 1.059 g/ml

3-piridilacetnitrilo, 3-PyAcN, (Aldrich) $C_7H_6N_2$, P.M. de 118.14 g/mol, *p.e.* de 101-109°C, apariencia liquida de color amarillo claro, densidad de 1.108 g/ml

Clorhidrato de 4-piridinumacetnitrilo, HCl 4-PyAcN (Aldrich) $C_7H_6N_2$ HCl, P.M., de 154.60 g/mol, *p.f.* de 267°C apariencia polvo blanco pálido.

1,4-fenilendiacetnitrilo (Aldrich), $C_{10}H_8N_2$, PM de 156.18, *p.f.* 94-98°C, apariencia polvo blanco

Hidróxido de potasio (J.T. Baker) KOH, P.M., 56.11 g/mol, *p.f.* de 361 °C, apariencia de perlas blancas.

2.1.2. Disolventes

Dimetilsulfoxido, C_2H_6OS , peso molecular 78.13 g/mol, punto de ebullición 189 °C, densidad de 1.1 g/ml

Dimetilformamida, C_3H_7NO , peso molecular 73.09 g/mol, punto de ebullición 153 °C, densidad de 0.944 g/ml.

Acetonitrilo, C_2H_3N , peso molecular 41.05 g/mol, punto de ebullición 82 °C, densidad de 0.786 g/ml.

Acetona (Fermont) C_3H_6O , peso molecular 58.08 g/mol, punto de fusión de -94°C, punto de ebullición 56°C, densidad de 0.791 g/ml.

Etanol (Fermont) C_2H_6O , peso molecular 46.07 g/mol, *p.f.* de -114°C, *p. e.*, 78°C, densidad de 0.789 gr/ml.

Metanol (Fermont) CH₄O, peso molecular 32.04 g/mol, *p.f.*, de -97.8°C, *p. e.*, 64.7°C, densidad de 0.79 gr/ml.

Tetrahidrofurano, C₄H₈O, peso molecular 72,11 g/mol, punto de ebullición de 66 °C, densidad de 0,89 g/ml.

Acetato de etilo (Fermont) C₄H₈O₂, peso molecular 88.11 g/mol, punto de fusión de -83.6°C, punto de ebullición 77°C.

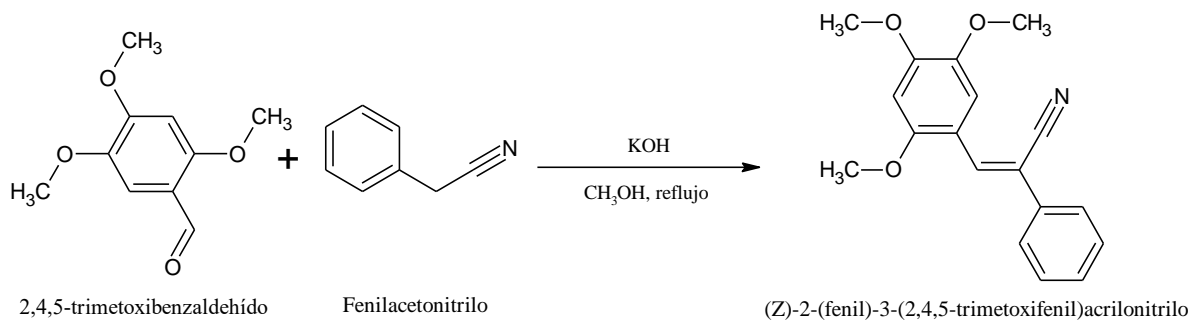
Ciclohexano (Fermont) C₆H₁₂, peso molecular 84.16 g/mol, punto de fusión de 4-7°C, punto de ebullición 80.7°C.

Hexano (Fermont) C₆H₁₄, peso molecular 86.18 g/mol, punto de fusión de -95°C, punto de ebullición 68-70°C.

2.2. Obtención de los compuestos derivados de acrilonitrilos (I-V).

A continuación, se describen las metodologías utilizadas para la síntesis de los compuestos 2.2.1.-2.2.5., que se reportan por el grupo de polimeros y electrónica orgánica. [51]

2.2.1. Síntesis de (Z)-2-(fenil)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo (I).



Esquema 2.2.1. Esquema de reacción para obtener el compuesto I.

En un matraz de bola se adicionaron 100mg de 2,4,5-TMB (0.5 mmol) que se disolvieron en (6 mL) de metanol, después se agregaron con una pipeta volumétrica 0.0585ml de PhAcN (0.0005 mol), la reacción se llevó a reflujo, y se adicionaron 0.024g de KOH. Al inicio de la reacción, la mezcla tuvo una apariencia amarilla transparente, y en el transcurso del tiempo la mezcla adquiere un color amarillo intenso. Después de 2 horas la reacción se tornó turbia hasta la formación de un precipitado amarillo tenue. La reacción se mantuvo en agitación constante durante 8 h y el precipitado color amarillo-blanco se filtró a vacío, se lavó varias veces con agua destilada, se le determinó punto de fusión y se hicieron pruebas de solubilidad. La purificación del producto fue por recristalización en metanol (2 veces), y el rendimiento fue del 85%. El producto final tuvo un punto de fusión de 145-146°C.

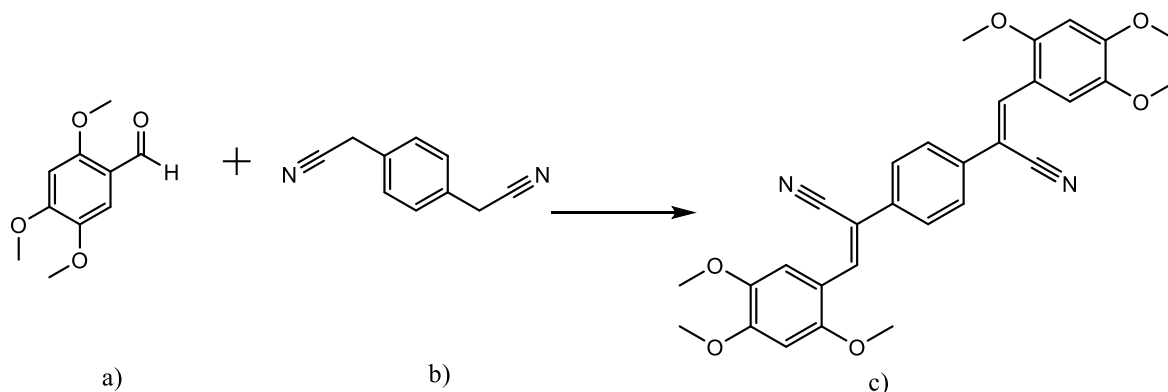
El compuesto I, cristalizó en diferentes disolventes y en diferentes condiciones.

a) Se colocaron 10 mg del compuesto I en un vaso de precipitados de 5 mL, se disolvieron en 1 mL de acetato de etilo. Se dejó reposar a temperatura ambiente durante 72 horas, obteniéndose cristales de color amarillo pálido en forma de prisma rectangular.

b) En un matraz de dos bocas, se agregaron 50 mg de I y se agregaron 5 mL de DMSO, la temperatura se elevó a 120 ° C y se dejó en agitación durante 72 horas. La solución se cambió de un blanco amarillento a un naranja rojizo. El líquido naranja se transfirió a un vaso de precipitados de 10 ml y se dejó a temperatura ambiente durante una semana para obtener cristales en forma de agujas largas anaranjadas.

c) En un matraz de dos bocas se agregaron 50 mg de I y 5 mL de DMF, luego se elevó la temperatura a 120 ° C y se dejó en agitación constante durante 48 horas, la solución que cambia de un color amarillo pálido a un naranja-rojo. El líquido naranja se transfirió a un vaso de precipitados de 10 mL y se dejó cristalizar a temperatura ambiente durante una semana obteniendo cristales naranjas y en forma de agujas.

2.2.2. Síntesis del compuesto 1,4-bis-(α -ciano-(2,4,5-trimetoxiestiril))benceno (II).



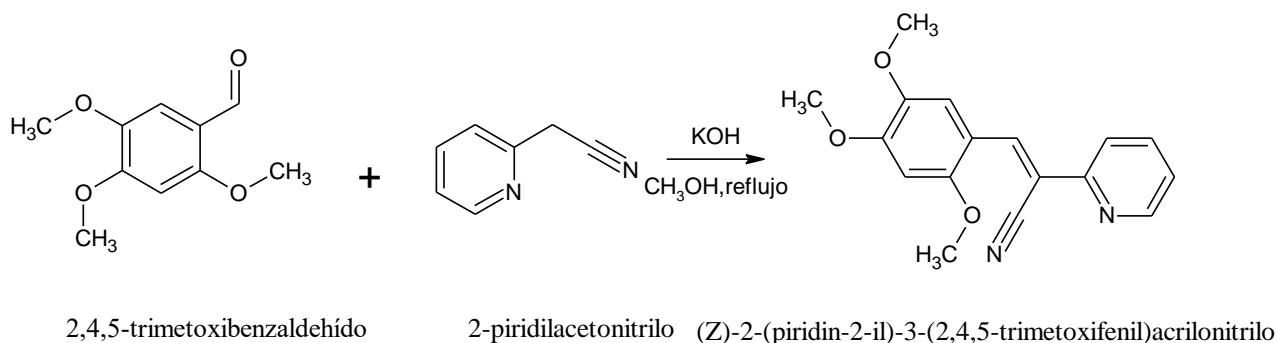
Esquema 2.2.2. Esquema de reacción entre los reactivos a) 2,4,5-trimetoxibenzaldehído y b) 1,4-fenilendiacetonitrilo obteniendo el producto 1,4-bis-(α -ciano-(2,4,5-trimetoxiestiril))benceno(II)

En un matraz de dos bocas se agregaron 0.251 g (0.0012 mol) de 2,4,5-trimetoxibenzaldehído que se disolvieron en 5 mL de metanol con agitación constante, después de disolverse se agregaron 0.100 g (0.0006 mol) de 1,4-fenilendiacetonitrilo en una relación 2:1. Posteriormente se elevó la temperatura a reflujo y enseguida se agregaron 0.033 gr de KOH que actuó como catalizador. Al comienzo la mezcla de reacción tenía un color amarillo-naranja, después de una hora cambio a un color naranja-rojo y presentaba un precipitado del mismo color. Al finalizar la reacción la solución presentó un sólido naranja-rojo, mientras que la parte líquida fue de color rojo. El precipitado se separó por filtración a vacío y se le hicieron varios lavados con agua para eliminar el catalizador obteniendo un sólido naranja-rojo. A la parte color naranja-rojo se le determinó punto de fusión,

así como pruebas de solubilidad para efectuar la purificación por recristalización. La recristalización se efectuó en DMF. El producto obtenido tuvo un punto de fusión de 273-275°C y una eficiencia de 91%.

Para la formación de cristales de 1,4-bis-[α -ciano-(2,4,5-trimetoxiestiril)]benceno, se disolvieron 10 mg del polvo naranja-rojo en 5mL de cloroformo, la solución se dejó en reposo a temperatura ambiente y después de 16 horas se obtuvieron cristales de color naranja-rojo en forma de aguja con un punto de fusión de 273-275 °C.

2.2.3. Síntesis de (Z)-2-(piridin-2-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo (III).

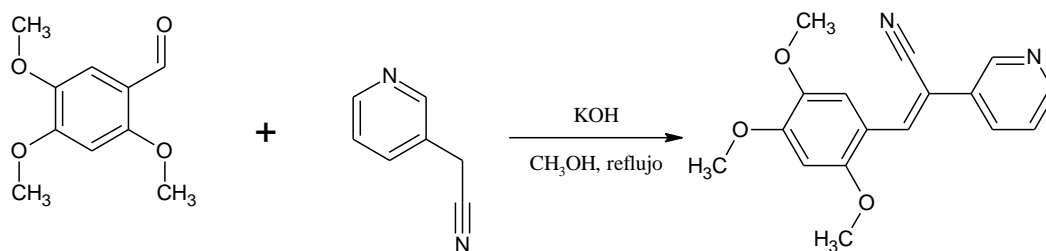


Esquema 2.2.3. Esquema de reacción para la obtención del compuesto III.

En un matraz de bola se adicionaron 100 mg de 2, 4, 5-TMB (0.5 mmol) disueltos en 6 mL de metanol, después se agregaron con una pipeta volumétrica 0.0568 ml de 2-piridilacetónitrilo (0.5 mmol). La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a reflujo (64°C), a esta temperatura se agregaron 24 mg de KOH el cual es el catalizador. La reacción se mantuvo durante 18 horas en agitación constante. Al inicio de la reacción, la mezcla tuvo una apariencia café-amarilla y durante el transcurso del tiempo la mezcla obtuvo un color más oscuro. Después de 2 horas la mezcla de reacción se tornó turbia, presentándose un precipitado amarillo. Al finalizar la reacción se observaron dos fases una líquida de color café-amarillo y un precipitado color amarillo. El precipitado fue filtrado a vacío obteniendo un producto amarillo-café que fue lavado varias veces con agua destilada. Al precipitado amarillo se le determinó su punto de fusión y además se le realizaron pruebas de solubilidad para encontrar un disolvente para recristalizarlo y purificarlo. La purificación del producto fue por recristalización en metanol, obteniéndose un polvo amarillo intenso, el cual se recristalizó una segunda vez en el mismo disolvente obteniendo un polvo amarillo con un punto de fusión de 135-138°C y un rendimiento de 70%.

Para la obtención de los cristales se disolvieron 10 mg del polvo del compuesto III en 1 mL de etanol, la solución se dejó en reposo a temperatura ambiente, después de 8 horas se formaron cristales de color amarillo en forma de agujas alargadas con un punto de fusión de 135-136°C.

2.2.4. Síntesis de (Z)-2-(piridin-3-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo(IV).



2,4,5-trimetoxibenzaldehído

3-piridilcetonitrilo

(Z)-2-(piridin-3-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo

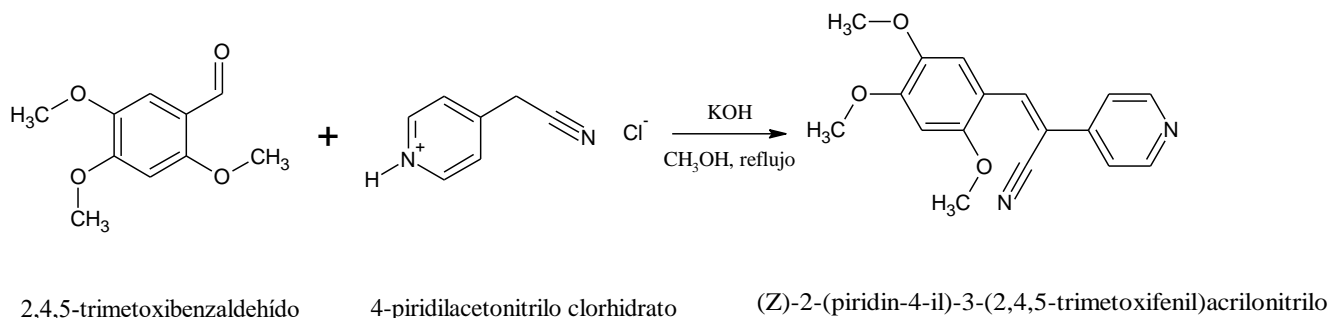
Esquema 2.2.4. Esquema de reacción para obtener el compuesto IV.

En un matraz de bola se adicionaron 5.0 mmol (100 mg) de 2, 4, 5-TMB y se disolvieron en 6 ml de metanol, posteriormente se agregaron 5.0 mmol (0.0568 ml) de 3-PyAcN. La temperatura de la reacción fue a reflujo, y se adicionó KOH como catalizador. Al comienzo la reacción presentó un color amarillo-café después de unos minutos cambió de color a un amarillo oscuro. En el transcurso del tiempo el color de la mezcla cambió a un verde-café, presentando turbidez después de 2 horas. La reacción se detuvo cuando se formó un precipitado amarillo-verde y un líquido verde oscuro. El tiempo de la reacción fue de 23 h. El precipitado se filtró obteniéndose un polvo amarillo intenso y un líquido amarillo oscuro. El precipitado se lavó varias veces con agua, para eliminar los residuos de materia prima. Al precipitado se determinó su punto de fusión y se le realizaron pruebas de solubilidad para encontrar un disolvente para recrystalizarlo y purificarlo.

La purificación del producto fue por recrystalización del polvo verde en metanol, formándose dos fases un polvo café y una fase soluble de color verde limón. La parte soluble se filtró en caliente y el filtrado se puso en un baño de hielo para favorecer la precipitación. El precipitado se filtró obteniendo un sólido amarillo, se recrystalizó dos veces en metanol obteniendo un polvo amarillo-verde con un rendimiento del 65%. El producto tuvo un punto de fusión de 154-155°C.

Para la obtención de cristales se disolvieron 10 mg del polvo cristalino amarillo-verde en 1 mL de acetato de etilo, la solución se dejó en reposo a temperatura ambiente por 48 horas hasta la formación de cristales verdes en forma de prismas rectangulares con un punto de fusión de 154-155°C.

2.2.5. Síntesis de (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil) acrilonitrilo (V).



Esquema 2.2.5. Esquema de reacción para obtener el compuesto V.

En un matraz de bola se colocaron 5 mmol (78.79 mg) de HCl de 4-PyCN y se disolvieron en 10 mL de metanol, después se agregaron 5 mmol de 2,4,5-TMB. Cuando la mezcla fue homogénea se mantuvo a reflujo, y se adicionó KOH. Durante la reacción se observaron cambios de color en la mezcla de reacción, empezando naranja, después de unos minutos la solución se tornó roja, y posteriormente de un tiempo de 2 h la solución fue oscura (tono rojo) hasta un tono café-amarillo. Después de un tiempo de reacción de 6 h la mezcla presentó un poco de precipitado amarillo. Al finalizar la reacción la solución presentó un sólido naranja-amarillo, mientras que la parte líquida fue de color rojo. El precipitado se separó por filtración a vacío obteniendo un sólido naranja. A la parte color naranja se le determinó punto de fusión, así como pruebas de solubilidad para efectuar la purificación por recristalización. La recristalización se efectuó en metanol, formándose una parte viscosa café y una parte soluble amarilla-naranja, la que se filtró en caliente. El líquido filtrado se colocó rápidamente en un baño de hielo e inmediatamente se formó un polvo fino de color amarillo. Se recristalizó dos veces más. El producto obtenido tuvo un punto de fusión de 155-157°C.

Para la formación de cristales de V, se disolvieron 10 mg del polvo amarillo oscuro en 10 mL de etanol, la solución se dejó en reposo a temperatura ambiente y después de 8 h se obtuvieron cristales de color amarillo en forma de aguja con un punto de fusión de 155-157°C.

2.3. Caracterización espectroscópica.

Los productos se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas: espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), espectrometría de masas, absorción UV-vis, resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H), los resultados confirmaron la formación de los compuestos esperados. También se realizaron pruebas de solubilidad y se determinaron los puntos de fusión por medio del equipo SEV en el intervalo de temperatura de 0-300°C, fue parte importante para saber propiedades fisicoquímicas de los nuevos productos. A continuación, se describe cada una de las técnicas y equipos utilizadas en la caracterización de los compuestos.

2.3.1. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier FT-IR.

Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Vertex 70 por la técnica de reflectancia difusa. El espectro fue adquirido de 400-4000 cm^{-1} con una resolución de 64 scans, los datos fueron procesados usando un software OPUS (versión 5.5). Para la medición se empleó KBr grado espectroscópico como blanco y sustrato.

2.3.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- ^1H).

Para los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) se utilizó el equipo Varian Unity de 500 MHz usando el disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3).

2.3.3 Espectrometría de Masas.

Los espectros de masas se midieron con la técnica de impacto electrónico en el equipo Joel MStatio 700D.

2.3.4 Espectroscopia UV-vis.

Los espectros de absorción se determinaron en solución en los disolventes acetona, acetonitrilo, cloroformo etanol y dimetilsulfoxido a temperatura ambiente. Los espectros se determinaron empleando un espectrómetro Ocean Optics DS200 con un intervalo de detección de 150-800 nm. Como fuente de excitación se empleó una lámpara DT 100 CE de Analytical Instrument System. Así como también se utilizó el equipo Agilent Technologies, Cary series UV-vis spectrophotometer, Cary 300.3

2.4. Cálculos computacionales

Para iniciar un cálculo con el programa Gaussian 09 se necesita tener la estructura de la molécula a estudiar exportándola desde la información de difracción de rayos X o dibujándola con las herramientas que proporciona el programa. Para obtener la estructura molecular del compuesto del CIF (Crystallographic. Information File) se necesita cambiar el tipo de formato de .cif a .sdf se recomienda utilizar el programa Mercury para cambiar el formato.

Se selecciona la molécula y se seleccionó la opción de calculate. Se abrió una nueva ventana en donde se seleccionó el nivel de teoría para los cálculos.

2.4.1. Optimización de la geometría molecular y cálculos de frecuencia.

En el primer paso se realizó la optimización junto con el cálculo de frecuencia de cada molécula, el nivel de teoría utilizado es M062x[52] y el conjunto base cc-pVTZ[53] con la corrección de Grimme D3[54]. Los cálculos se realizaron gracias al Laboratorio Nacional de Supercomputo (LNS). Cuando los cálculos terminan se obtiene un documento de tipo out.log en donde se encuentra toda la información de los resultados, este archivo se puede abrir con Gaussian o se puede abrir como un documento de texto. En este documento se puede visualizar la estructura molecular con la energía mínima y el espectro de Infrarrojo; en los resultados de gaussian se puede abrir una nueva ventana si se selecciona vibrations, aquí aparecerán todos los modos vibracionales de la molécula. El factor de escala que se utilizó para el método descrito fue de 0.9551. [55]

El método utilizado en conjunto para los disolventes es conductor-like polarizable continuum model (CPCM) que es una forma eficiente de contabilizar los efectos del disolvente en los cálculos químicos cuánticos. El disolvente se representa como un continuo polarizable dieléctrico y el soluto se coloca en una cavidad de forma aproximadamente molecular. El campo de reacción del disolvente se describe mediante cargas de polarización en la superficie de la cavidad. [56]

2.4.2. Cálculo de propiedades ópticas

Para los cálculos en fase gas y en disolvente de energía de transición eléctrica, las moléculas primero fueron optimizadas con sus respectivos disolventes, el método utilizado fue M062x y el conjunto base cc-pVTZ. Posteriormente se utilizó el método Time-Dependent DFT(TD-DFT) que realiza el cálculo de estado excitado. [57] El resultado del cálculo da la longitud de onda de absorción (λ_{\max}), la fuerza del oscilador(f) y las transiciones de los orbitales(%). Dentro de los resultados se pueden visualizar los orbitales frontera HOMO (Highest Occupied molecular orbital) y LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital), se puede ver en la opción view y para visualizarlos se tendrá que cargar el archivo de checkpoint. El programa que resume los datos de los cálculos realizados es Gausssum[58]. Con el programa mencionado se hicieron los espectros de absorción, Infrarrojo y densidad de estados (DOS).

2.4.3. Cálculo de RMN

Los tensores de blindaje de RMN se pueden calcular con el método Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO) [59]. Las estructuras utilizadas para los cálculos de RMN fueron optimizadas con un buen nivel de teoría y con sus respectivos disolventes. El nivel de teoría utilizado fue M062x y el conjunto base cc-pVTZ. En los resultados se pueden encontrar el desplazamiento químico de los átomos de hidrógeno y de carbono.

2.4.4. NBO

El análisis NBO(Natural bond Orbital) se basa en un método para transformar de manera óptima una función de onda dada en una forma localizada y con esto localizar el origen de la transferencia de la carga de las moléculas[60]. El resultado se podrá observar abriendo el out como información de texto.

2.4.5. Cálculos de PIXELC.

La energía reticular y las energías de interacción (I.E.) de los dímeros se calcularon utilizando el módulo PIXELC (en la computadora CLP paquete de programa, versión 12.5.2014) [61]. Para poder realizar los cálculos de pixel se debe normalizar la distancia de enlace de C-H, esta acción se puede realizar en Mercury. La geometría de la estructura cristalina se utilizará después de restablecer las longitudes de enlace ($C - H = 1.083 \text{ \AA}$) para los cálculos PIXELC. El programa genera un documento que se puede calcular a través de Gaussian, en el documento se tiene el nivel de teoría MP2/6-31G ** para poder calcular la densidad electrónica de la molécula. Los resultados generan dímeros y las energías de interacción de cada uno, los dímeros moleculares seleccionados se extrajeron de la estructura cristalina respectiva en función de su I.E. (Etot)[62].

2.4.6. Análisis de superficies de Hirshfeld

Para visualizar varias interacciones intermoleculares y cuantificar sus contribuciones relativas existentes en la estructura cristalina, llevamos a cabo el análisis de la superficie de Hirshfeld (HS) [63] y los gráficos de huellas dactilares 2D desintegrados [64] utilizando el paquete CrystalExplorer-3.1. El HS fue mapeado con varias propiedades como d_e , d_i , Shape Index and Curvedness.

2.4.7. Mapas cuantitativos de potencial electrostático molecular (MESP)

Los potenciales electrostáticos moleculares cuantitativos se calcularon y se visualizaron utilizando el programa WFA-SAS [65].

Capítulo III.

Resultados y discusión

3.1. Moléculas I-V.

La optimización de la geometría molecular de los compuestos se inició con los datos cristalográficos disponibles de los compuestos que contienen el grupo 2,4,5-trimetoxifenil (2,4,5-TMF) que se presentan en la Figura 3.1 Como se sabe el -OMe causa efecto inductivo sobre el anillo aromático. La optimización junto con el cálculo de frecuencia de cada molécula se hizo con un nivel de teoría utilizado M062x[52] y el conjunto base cc-pVTZ[53] con la corrección de Grimme D3[54]. En el anexo se presentan las Tablas A.1- A.5 que muestran una buena aproximación de las geometrías moleculares a las experimentales.

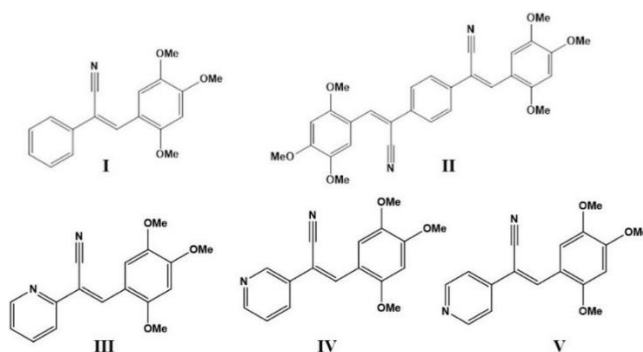


Figura 3.1. Estructuras de los compuestos, (Z)-2-fenil-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo **I**, (2Z,2'Z)-2,2'-(1,4-fenileno)bis(3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo) **II**, (Z)-2-(piridin-2-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo **III**, (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo **IV** y (Z)-2-(piridin-4-il)-3-(2,4,5-trimetoxifenil)acrilonitrilo **V**.

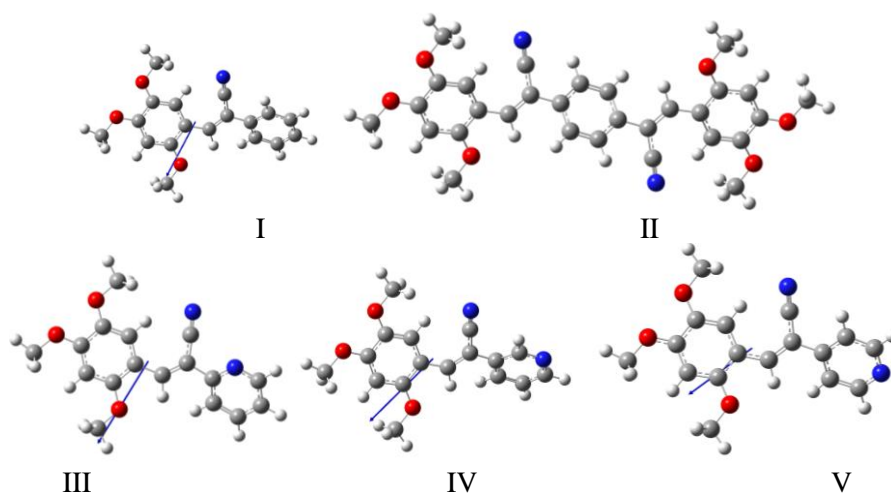
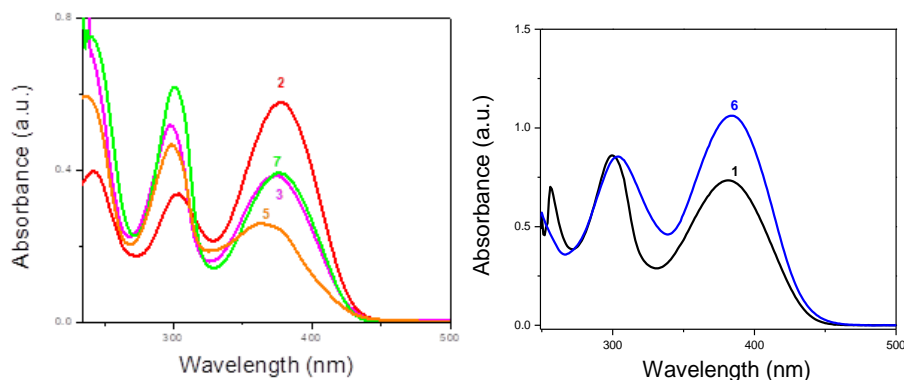


Figura 3.2. Geometrías moleculares optimizadas y el cálculo del momento dipolar de las 5 estructuras con un nivel de teoría de m062x/ VTZ.

Para el caso de los compuestos **I-V** el estudio computacional se enfocó en el cálculo de sus propiedades ópticas como es UV-Vis, efecto de disolvente, interacciones intermoleculares con el uso del software CCDC Mercury y la cuantificación de energías se cuantificaron utilizando PIXEL. Se determinó la densidad de estados (DOS), las superficies de potencial electrostático molecular (MEPS) y los orbitales de enlace natural (NBO) de los compuestos para evaluar las propiedades foto-físicas.

3.1.1. Propiedades de absorción experimental y calculo teórico de los compuestos I-V.

Los espectros de absorción UV-Vis se determinaron con soluciones a una concentración de 0.001 mM en varios disolventes (no polar, aprótico polar y prótico polar) [66], a temperatura ambiente (Figuras 3.3-3.7). Los disolventes utilizados fueron DMSO (1); metanol (MeOH, 2); acetonitrilo (AcCN, 3); acetona (4); THF (5); acetato de etilo (EtOAc, 6); CHCl_3 (7); y una mezcla 70:30 MeOH: acetona (8) (elegida porque la acetona y el metanol afectan la absorción de los compuestos). Los espectros de los compuestos en la mayoría de los disolventes (Figuras 3.3- a 3.7) mostraron tres máximos de absorbancia con diferentes intensidades: una banda (λ_{max}) en el intervalo de 243-258 nm, el segundo λ_{abs} en 305–316 nm, y el tercer λ_{abs} en el intervalo de 385–398 nm y en un intervalo de 413–415 nm. Estos máximos de absorción son asignados típicamente a transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. Todos los compuestos tienen el sustituyente 2,4,5-TMF, sin embargo, el compuesto (**I**) tiene solo un fenil, es (**II**) una estructura simétrica y en **III-V** son isómeros posicionales con respecto al anillo de piridina. Es decir, se observa una la relación entre la estructura y el efecto del disolvente, marcadamente en la intensidad del máximo de absorción (cambio hiperocrómico e hipocrómico) en la posición de la longitud de onda de absorción (nm).



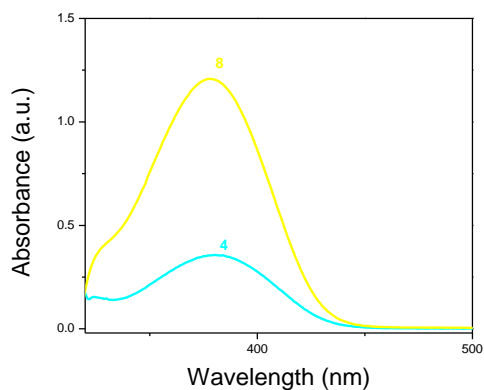


Figura 3.3. Espectro de absorción del compuesto **I** en los disolventes 1-8

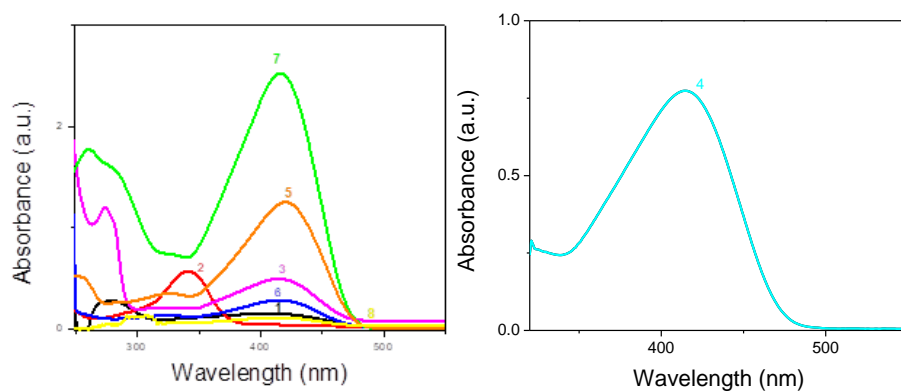


Figura 3.4. Espectro de absorción del compuesto **II** en los disolventes 1-8

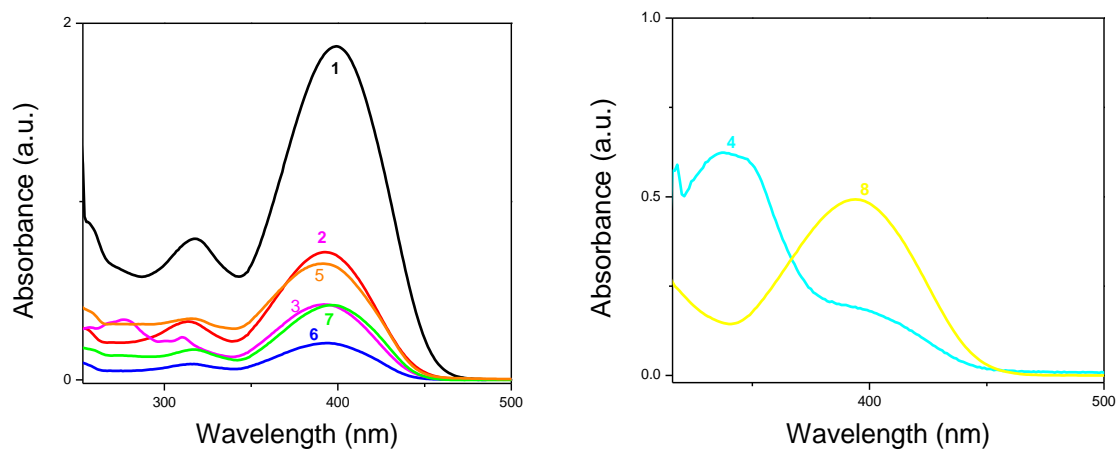


Figura 3.5. Espectro de absorción del compuesto **III** en los disolventes 1-8

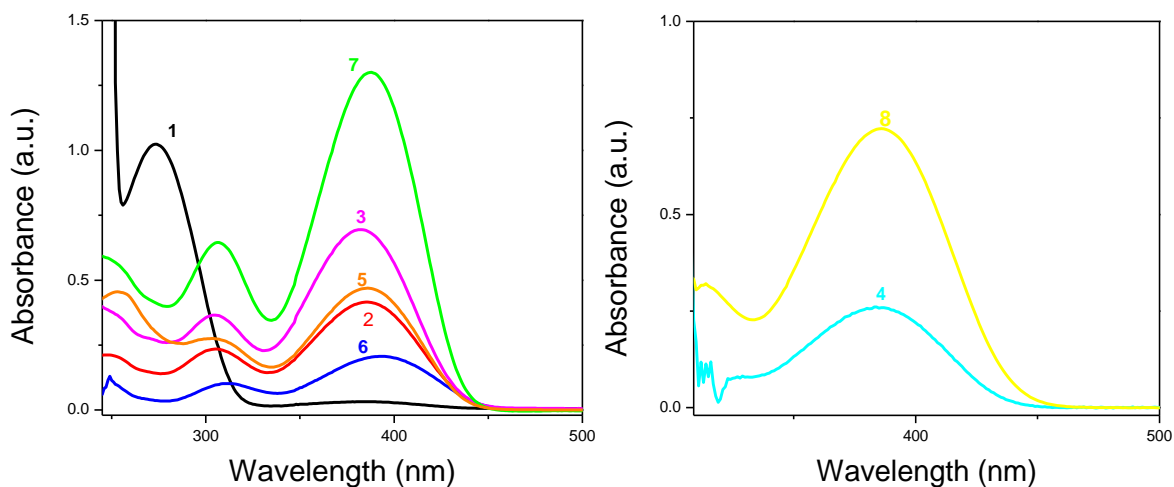


Figure 3.6. Espectro de absorción del compuesto IV en los disolventes 1-8

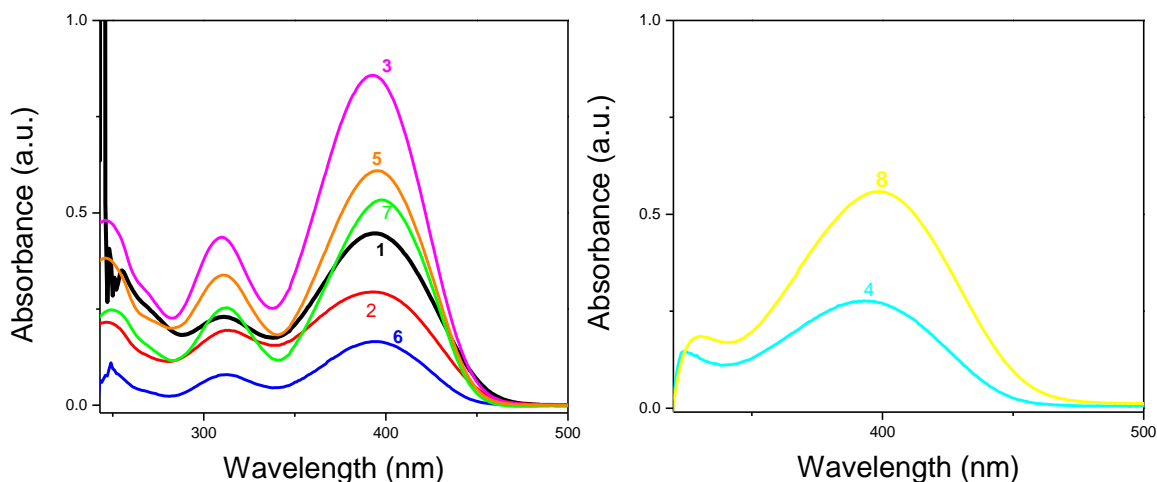


Figure 3.7. Espectro de absorción del compuesto V en los disolventes 1-8

Los cálculos por DFT (siglas del inglés Density Functional Theory) se ejecutaron con un nivel de teoría de M06-2X-/cc-pVTZ level [52]. Se determinaron las geometrías y las estructuras electrónicas en el estado fundamental de las moléculas **I-V**. La optimización de las estructuras moleculares realizada por DFT y con el programa Gaussian 09[41] se aproximaron muy bien con las determinadas por difracción de Rayos X Figura 3.2. Posteriormente se calcularon los espectros UV-vis en fase gas (Figura 3.8) y con los disolventes (1-7) ver Anexo A.3.1.1., con el objetivo de visualizar las transiciones electrónicas posibles que se pueden llevar a cabo. Los valores de las propiedades electrónicas calculados como la longitud de absorción (λ_{abs}), energía de excitación (E) fuerza del oscilador (f) se muestran en la Tabla 3.1. En general los cálculos mostraron que la λ de absorción observada a 387 nm es atribuida a una transición HOMO→LUMO, pero la absorción a 416 nm se puede deber a una transición a HOMO-1→LUMO + 1 y HOMO→LUMO, lo cual indica que puede existir un transporte de carga intramolecular. También los resultados indicaron que para las absorciones observadas a 220-230 nm diferentes orbitales moleculares (OM) pueden estar involucrados en las transiciones electrónicas. Para **I** y **II**, los orbitales moleculares de

frontera (FMO, del inglés Frontier Molecular Orbitals) en el intervalo 290-234 nm se deben a HOMO - 1→LUMO, y H-3→L+1, H- 2→LUMO, H-1→L+1 respectivamente. Mientras que en el intervalo de 235-278 nm aumenta el número de OMs involucrados. Para **I** con un valor alto de f , están: H-3→LUMO, HOMO→L+1, HOMO→L+2, HOMO→L+3, y para **II** HOMO→L+3, HOMO→L+5, HOMO→L+3, HOMO→L + 5 (Tabla 3.1). También el espectro calculado para **II** comparado con el experimental, muestra un corrimiento al azul en comparación al espectro **I**, que indica una mayor conjugación HOMO de **II**, (Figura 3.9) y deslocalización de la densidad electrónica en la estructura molecular.

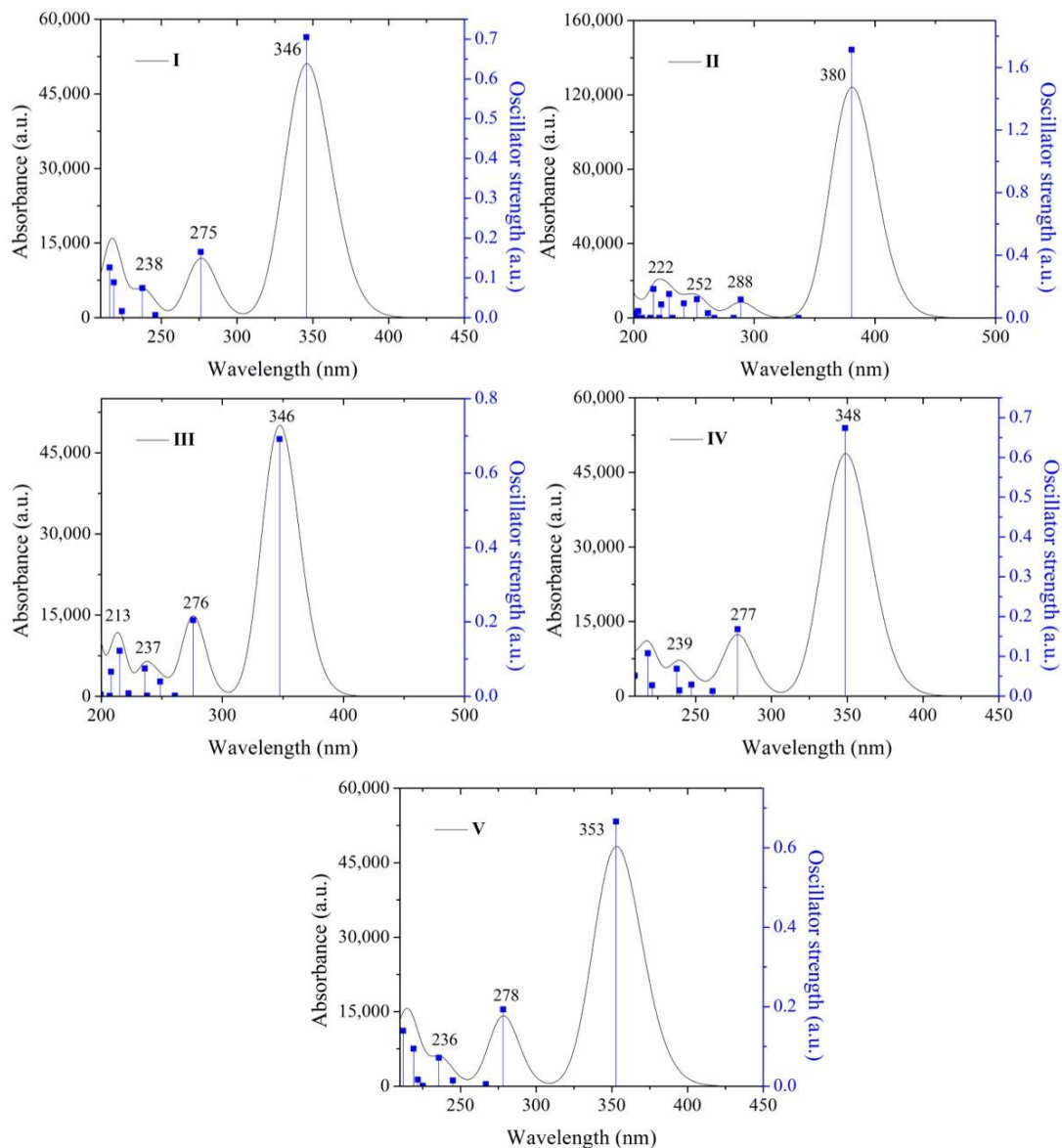


Figura 3.8. Espectros de absorción de **I–V** calculados a un nivel teórico de M062x/cc-pVTZ en estado gaseoso.

Tabla 3.1. Longitud de onda de absorción λ (nm), energía de excitación (eV) y fuerza del oscilador (f) de compuestos I-V. Experimental y calculado a nivel teórico de M062x/cc-pVTZ.

I					II				
λ (nm)	E (eV)	f	Mayor contribución (%)	λ_{exp} (nm)	λ (nm)	E (eV)	f	Mayor contribución (%)	λ_{exp} (nm)
Gas									
345	3.58	0.705	HOMO→LUMO(97)	376	380	3.25	1.713	HOMO→LUMO(86) H - 1→L + 1(12)	416
276	4.49	0.165	H-1→LUMO(86)	299	288	4.29	0.116	H - 3→L + 1(10) H - 2→LUMO(60) H - 1→L + 1(19)	281
246	5.03	0.006	H-2→LUMO(40) H-1→L+1(12) HOMO→L+1 (30)	-	252	4.90	0.118	H - 2→LUMO(13) H - 1→L + 1(58)	254
237	5.21	0.074	H - 3→LUMO(20) H - 1→LUMO(12) HOMO→L + 2(33) HOMO→L + 3(27)	241	229	5.40	0.152	H - 4→LUMO(55) HOMO→L + 2(37)	-
224	5.53	0.016	H - 3→LUMO(47) H - 2→LUMO(14) HOMO→L + 2(23)	-	216	5.72	0.185	HOMO→L + 3(19) HOMO→L + 5(46)	-
III									
347	3.57	0.691	HOMO→LUMO(97)	393	348	3.55	0.673	HOMO→LUMO(97)	387
275	4.49	0.204	H - 1→LUMO(85)	276	277	4.46	0.168	H - 1→LUMO (85)	306
260	4.75	0.001	H - 3→LUMO(39) H - 3→L + 1(40)	250	261	4.74	0.012	H - 3→LUMO (39) H - 3→L + 1 (40)	349
248	4.98	0.039	H - 4→LUMO(10) H - 2→L + 1(12) H - 1→L + 1(51)	243	247	5.01	0.028	H - 3→LUMO(10) H - 1→L + 1 (12) HOMO→L + 1(51)	
237	5.21	0.001	H - 3→LUMO(14) H - 3→L + 1 (43) H - 3→L + 2(12)		239	5.18	0.014	H - 3→LUMO(14) H - 3→L + 1 (43) H - 3→L + 2 (12) H - 2→LUMO (10)	
V									
352	3.51	0.661	HOMO→LUMO(97)	393					
278	4.45	0.193	H - 1→LUMO(88)	310					
266	4.64	0.005	H - 3→LUMO(60) H - 3→L + 2(25)	248					
244	5.06	0.014	H - 2→LUMO(66) HOMO→L + 1(12)	-					
235	5.25	0.071	HOMO→L + 2(37) HOMO→L + 3(35)	-					

Para **I**, la densidad electrónica está localizada en anillo 2,4,5 TMF y sobre el cromóforo acrilonitrilo (-CH=CCN-), mientras que, en el LUMO, la densidad esta principalmente sobre el fenil. Pero en **II** la densidad electrónica del HOMO envuelve a los átomos de la estructura conjugada, que muestra a que se debe la conjugación a lo largo de toda la estructura molecular, en cambio en el LUMO, la densidad electrónica se concentra en el anillo central y engloba al grupo acrilonitrilo, formando una estructura tipo quinoide.

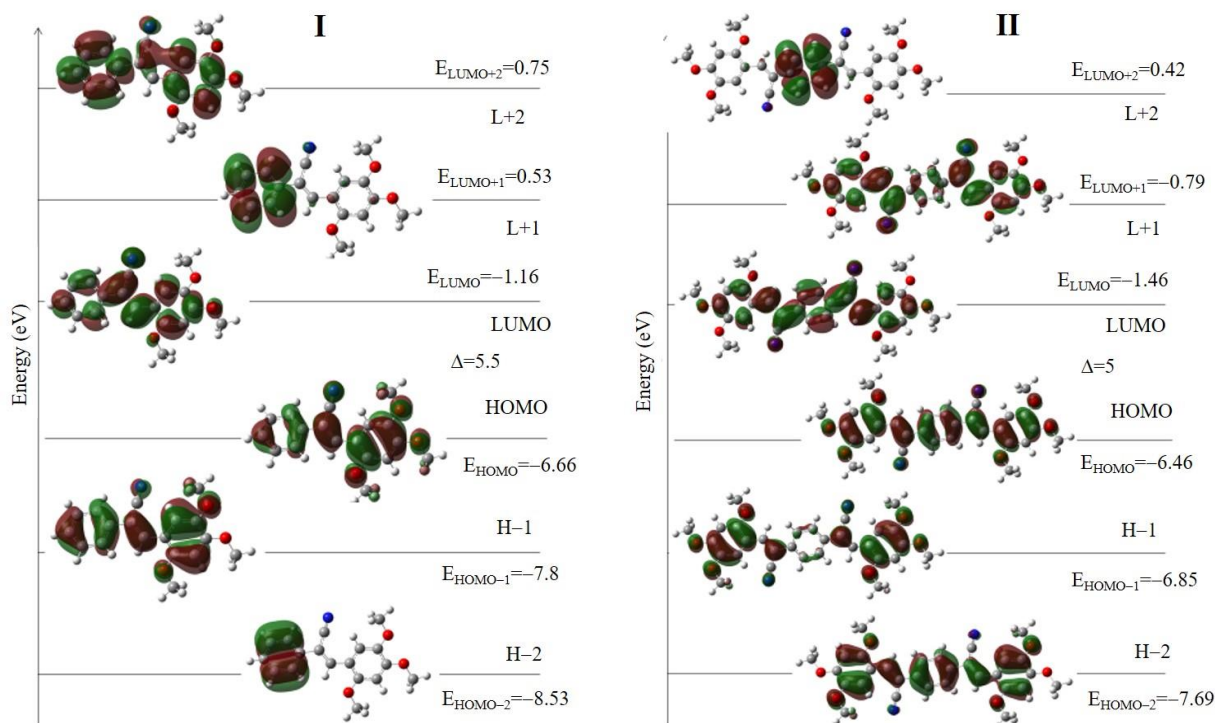


Figura 3.9. Diagramas de los OMF (Frontier molecular orbital) para los compuestos **I** y **II**.

Para los isómeros con el grupo piridina en *orto* (**III**), *meta* (**IV**) y *para* (**V**); la absorción (λ_{abs}) a 393 nm, 387 nm y la de 393 nm se atribuye a una transición HOMO→LUMO y la absorción alrededor de 300 nm a una HOMO-1→LUMO, Tabla 3.1. En el cálculo de los OMF, Figura 3.10 hay una distinción que puede explicar las transiciones electrónicas observadas en el intervalo de 243-270 nm. La distribución de la densidad electrónica del HOMO-2 es diferente, lo cual podría deberse al efecto de la posición de átomo de nitrógeno. Por lo tanto, las densidades de electrones en las estructuras **I-V** son diferentes y, la interacción con el disolvente también debe ser diferente, independientemente de la polaridad media. De esa forma las propiedades ópticas de **I-V** se ven afectadas. Con respecto a la teoría de los orbitales moleculares de frontera, los valores de energía están relacionados con la reactividad química y la transición electrónica [67,68]. La energía del orbital molecular ocupado más alto (E_{HOMO}) mide la tendencia de una molécula hacia la donación de un electrón. Por lo tanto, valores más altos de E_{HOMO} indican una mejor tendencia hacia la

donación de electrones y la energía del orbital molecular desocupado más bajo (E_{LUMO}) indica la capacidad de la molécula para aceptar electrones.

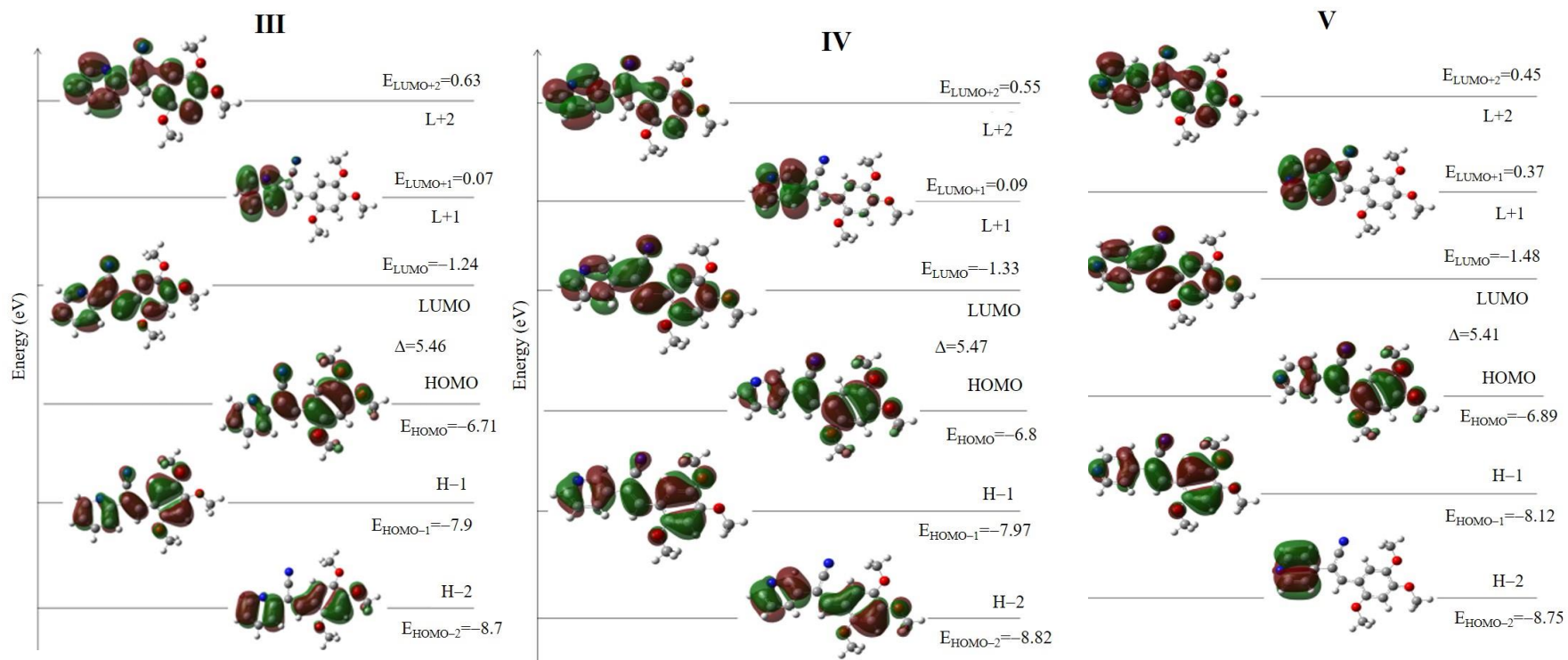


Figura 3.10. Diagramas de los OMF (Frontier molecular orbital) para los compuestos **III–V**.

Los valores de HOMO y LUMO de los compuestos **I-V** en fase gas comparado con los valores HOMO-LUMO de los disolventes calculados por DFT se muestran en la Figura 3.11. Los compuestos **I-V** pueden actuar mejor como aceptores que donadores de electrones y con base a las energías de los LUMO comparable con los disolventes y se puede explicar el efecto del disolvente que se observó experimentalmente. Los valores de HOMO y LUMO son importantes porque nos permite evaluar el valor del gap de energía, Figuras 3.9 y 3.10, da una indicación de si las moléculas pueden comportarse como entes duros o blandas. Para el caso de las moléculas **I-V** son especies más blandas que los disolventes, por lo que la densidad de la estructura molecular puede verse afectada en gran medida por el disolvente.

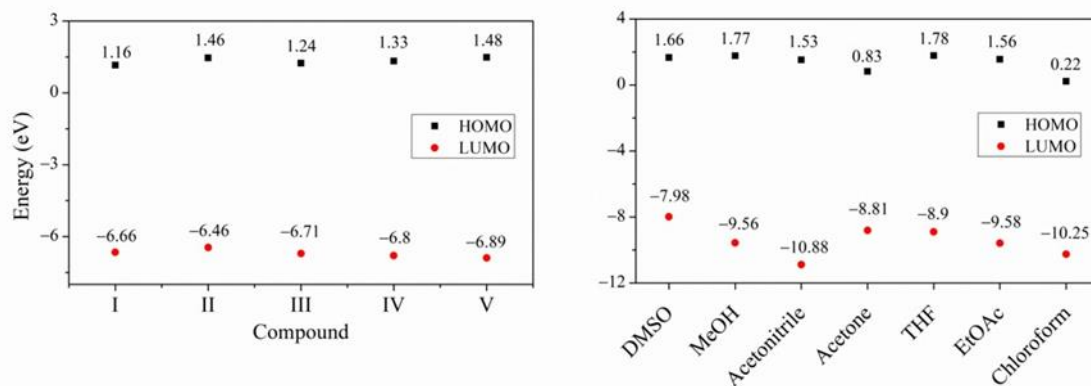


Figura 3.11. Diagramas de HOMO y LUMO calculados por DFT de **I-V** en fase gas y los HOMO y LUMO de los disolventes.

Adicionalmente se hizo el cálculo de la densidad de estados y soporta el gap calculado del análisis de HOMO-LUMO[41], las líneas verdes y rojas indican los orbitales ocupados y los orbitales virtuales respectivamente Figura 3.12. Comparando **I** y **II** se puede observar que en **II** hay una serie de niveles desdoblados, lo cual se puede deber a la simetría de la molécula. Para **III-V** se ve una diferencia en los estados ocupados, por lo que podemos atribuir que la posición del átomo de nitrógeno sea la causa.

3.1.2 Cálculos para el conocimiento del empaquetamiento molecular.

El arreglo molecular a largo alcance está gobernado por la forma de cómo se ensamblan las moléculas, así como de las interacciones intermoleculares que las mantienen unidas. En la química de cristales, las interacciones intermoleculares pueden ser atractivas y repulsivas. Las cuales son las que una molécula estable experimenta cuando se encuentra rodeada de otras moléculas [69]. Por otro lado, el empaquetamiento molecular y la cristalización de un compuesto es muy complejo, difícil de entender y predecir por una serie de interacciones intermoleculares de largo y corto alcance presentes. Para el caso de los compuestos de **I-V**, Figura 3.13, el empaquetamiento molecular muestra que las interacciones son diferentes indicando la importancia de la estructura molecular de cada compuesto.

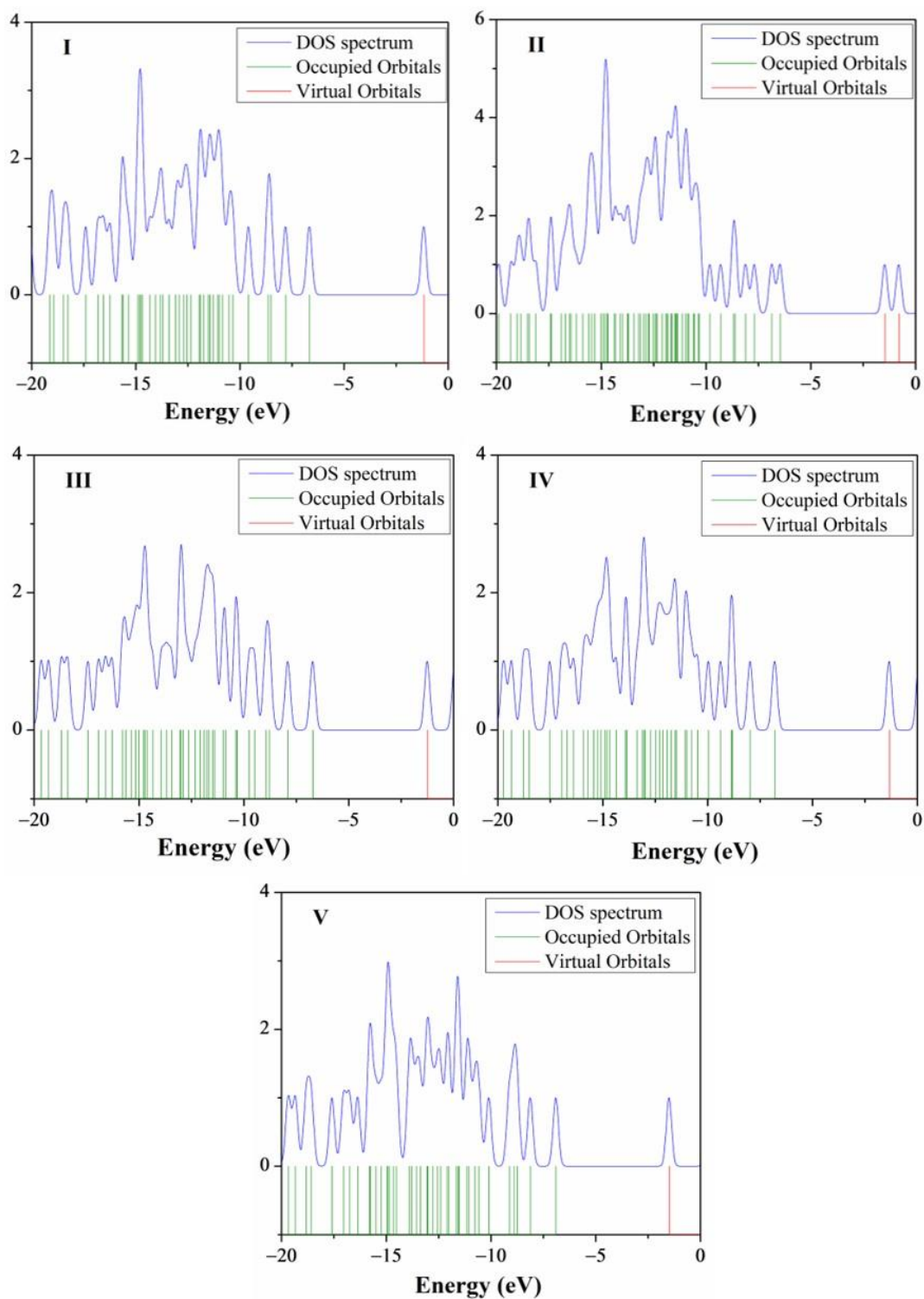


Figura 3.12. Diagrama de la densidad de estados (DOS) de los compuestos I-V

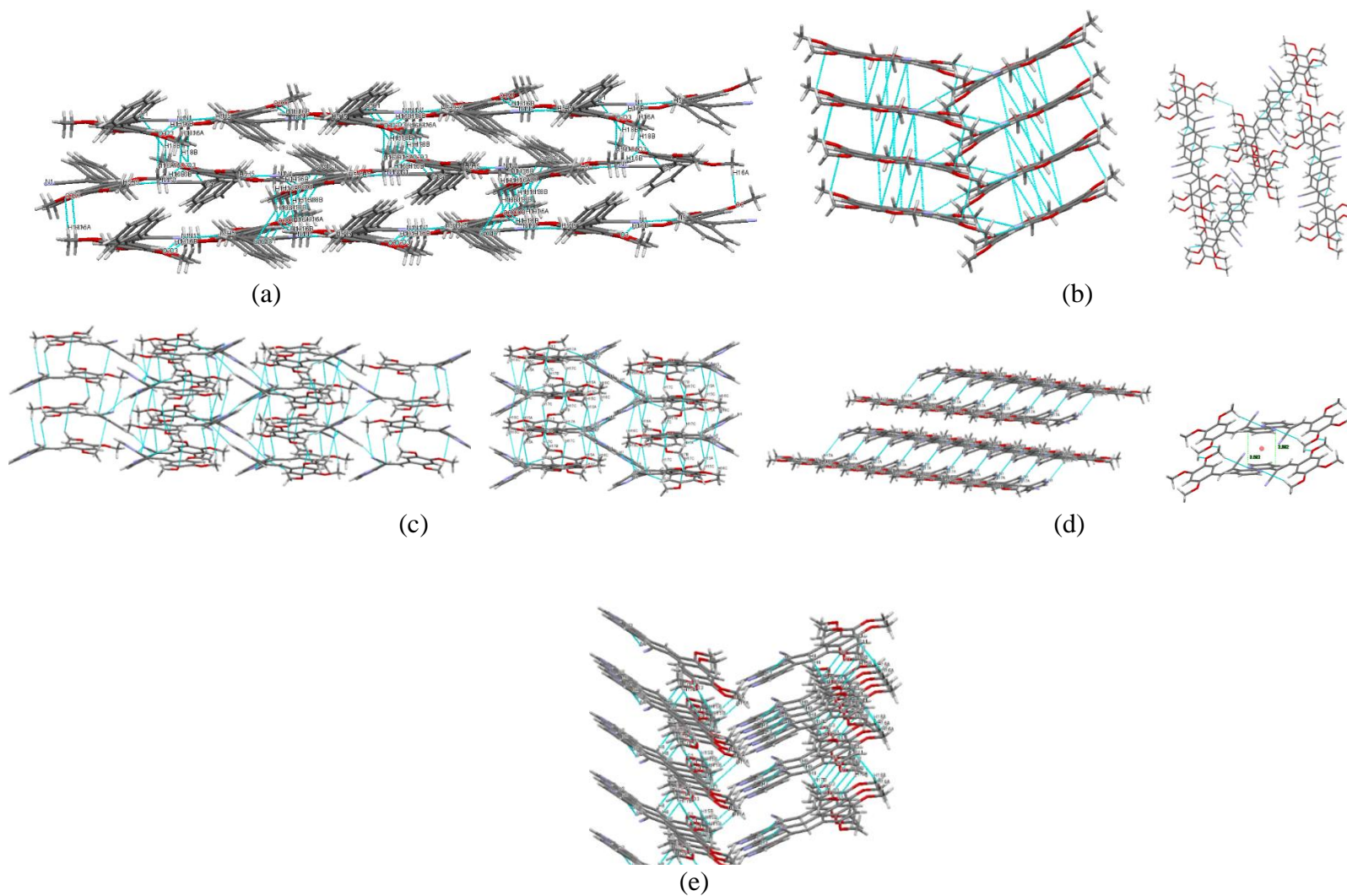


Figura 3.13. (a) Empaquetamiento de **I** con apilamiento de moléculas tipo *herringbone* sin interacciones π - π . (b) Empaquetamiento de **II** con interacciones π - π . (c) Empaquetamiento molecular de **III**, con interacciones de los bordes de cada molécula, y sin interacción π - π . (d) Empaquetamiento molecular de **IV**, que muestra una estructura supramolecular laminar en 2D con un apilamiento de moléculas con interacciones π - π a través de los anillos de piridina. (e) Empaquetamiento molecular de **V**, tipo *herringbone* sin interacciones π - π .

De los posibles empaquetamientos que presentaron los compuestos **I-V**, en general cuando las moléculas presentan un apilamiento de interacciones con traslape π - π presentan una mayor eficiencia para el transporte de carga que el apilamiento *herringbone*. Mucho más si existen arreglos en forma de capas laminares en 1-D o en 2-D. [70] Para cuantificar la energía involucrada en las interacciones intermoleculares de los dímeros presentes en el empaquetamiento molecular se utilizó el módulo PIXELC (en la computadora CLP paquete de programa, versión 12.5.2014) [62]. La energía de red de los compuestos **I-V** se muestran en la Tabla 3.2

Tabla 3.2. Energías de red (kcal mol^{-1}) dividida en contribuciones: coulombicas, polarización, dispersión y repulsión para todos los compuestos **I-V**.

Crystal	E_{coul}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
I	-14.31	-5.37	-39.07	23.70	-35.06
II	-25.50	-9.76	-71.91	52.86	-54.30
III	-19.01	-7.93	-44.43	33.24	-38.12
IV	-14.02	-5.28	-40.12	23.18	-36.25
V	-12.97	-7.24	-45.84	31.64	-37.45

Por otro lado, para las superficies de potencial electrostático molecular (MEPS, molecular electrostatic potential surfaces), se calculó el máximo potencial electrostático sobre superficie Van der Waals para las moléculas **I-V**, con la finalidad de correlacionarlo con las interacciones intermoleculares. [71] Las superficies de MEPS ayudan a visualizar los máximos y mínimos locales de la distribución de la carga en la superficie de Van der Waals, que representan sitios donadores y aceptores. Para los compuestos **I-V** se muestran en la Figura 3.14, como se puede observar los valores de la estructura **I** son aproximadamente iguales a la molécula **II**, pero en **II** los valores de $V_{s,\text{max}}$ negativos se sitúan a lo largo de la molécula, lo que sugiere que es posible la interacción π - π . Los compuestos **III-V** muestran $V_{s,\text{max}}$ entre 30-14 kcal mol^{-1} , debido al efecto electroattractor (EWG) de la piridina. Los potenciales electrostáticos negativos observados se localizan sobre el nitrógeno de la piridina (-37 kcal / mol), y en el grupo CN (entre -35 y $-42 \text{ kcal mol}^{-1}$) y los electropositivos sobre los MeO- (EDGs, grupos electro-donadores), que se encuentran en las posiciones para y meta en el anillo de fenilo. Estos resultados sugieren que MeO- juega un papel importante en las interacciones intermoleculares, es decir, hace una mayor contribución a la energía de dispersión.

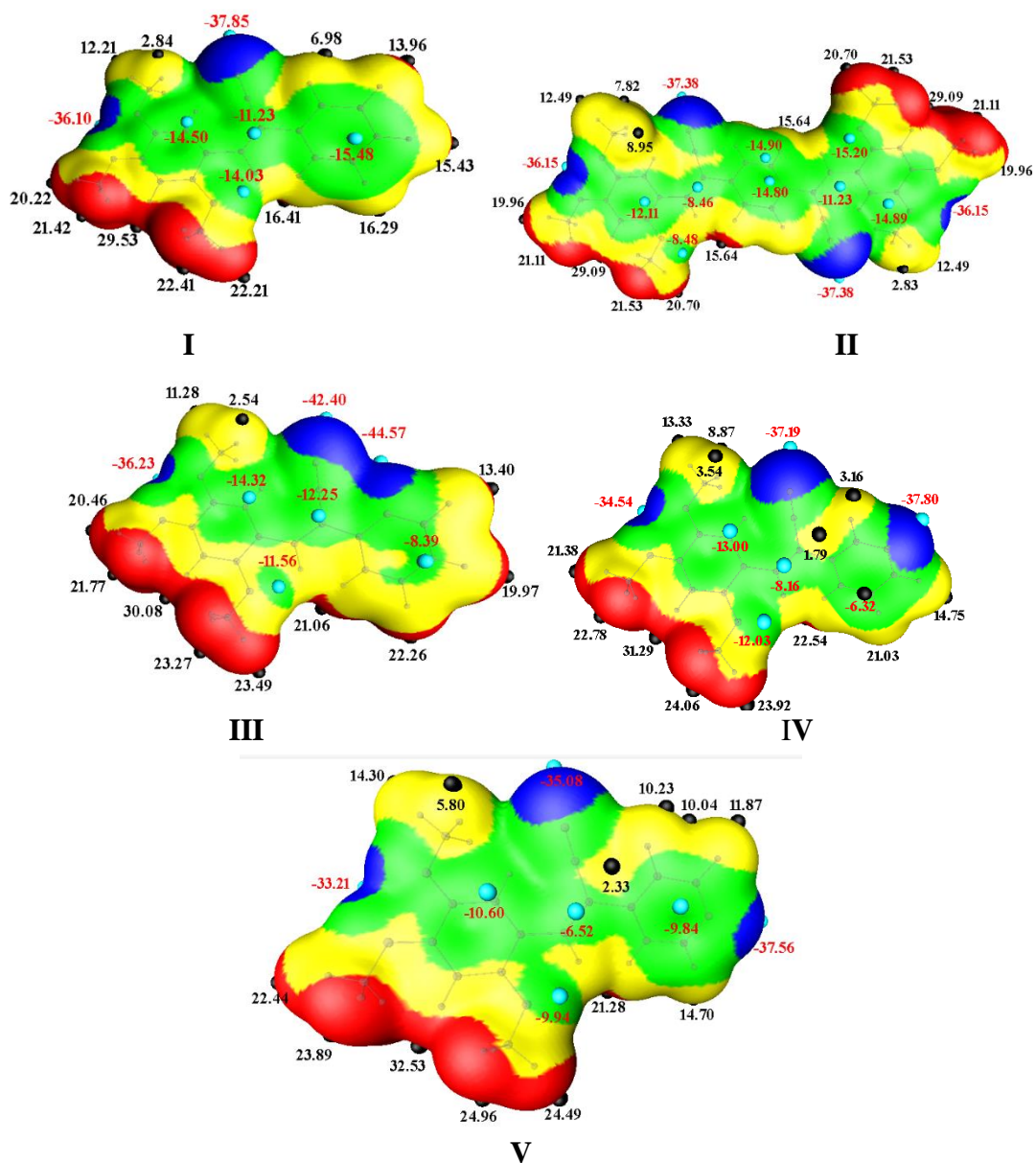


Figura 3.14. Los valores MEPS de **I-V** se mapean sobre la isosuperficie de densidad electrónica a 0,001 au. Los potenciales positivos (V_s , max) y negativo (V_s , min) se muestran como pequeñas esferas negra y azules, respectivamente.

En cuanto a los pares de dímeros extraídos del empaquetamiento molecular del cristal de los compuestos **I-V**, se muestran en las Figuras 3.15-3.19. Así como los parámetros geométricos de las interacciones intermoleculares existentes de los compuestos **I-V** (kcal mol^{-1}) de cada contribución a la energía total se resume en la Tabla Anexo A.3.23. Claramente se observa que los D1-D4 de **I** son los de menor energía mientras que la mayor energía es para el D1 de **II**, indicando que se debe a la interacción π - π (face to face) de cada molécula que estabiliza la red cristalina. Después están las que son a interacciones de los grupos alquilo del -OMe con el C-H del anillo

aromático conocidas como edge-edge. Así como las contribuciones más débiles de las interacciones C-H...N; C-H...H, C-H...O que si se correlaciona con los valores de los potenciales máximos calculados a partir de MEPS es evidente que los grupos -OMe sustituidos en posición 2 y 4- del anillo aromático interactúan con los grupos negativos y solo el -OMe en posición 5 actúa más como un donador.

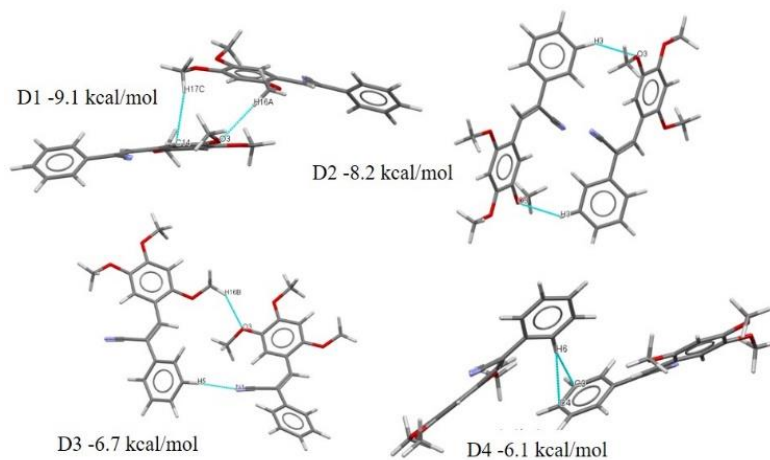


Figura 3.15. Diferentes dímeros (D1-D4) con interacciones en la estructura cristalina **I** y sus respectivas energías de interacción.

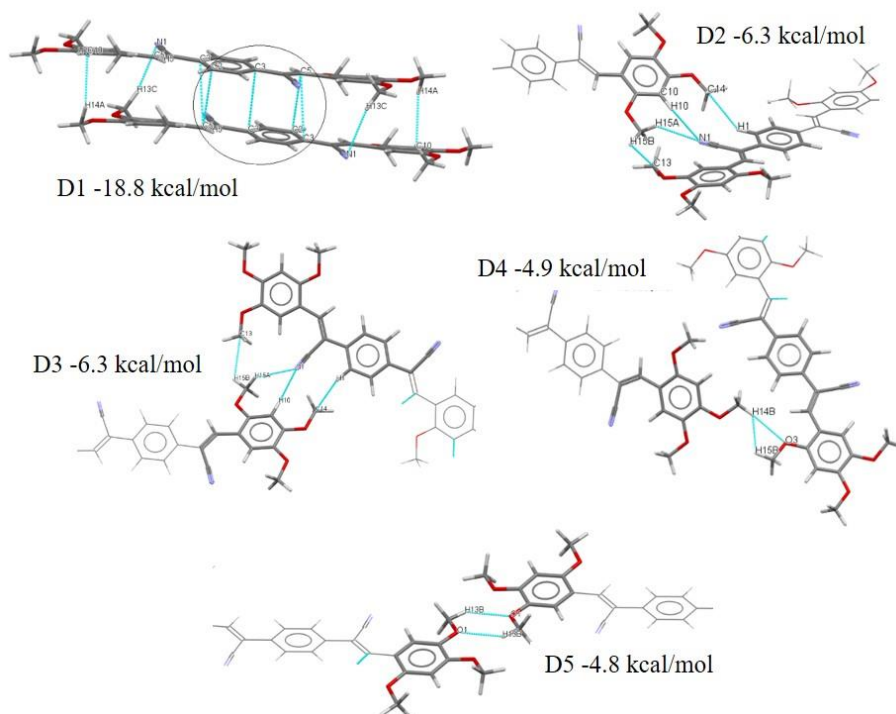


Figura 3.16. Diferentes dímeros (D1-D4 y D6) con interacciones en la estructura cristalina **II** y sus respectivas energías de interacción.

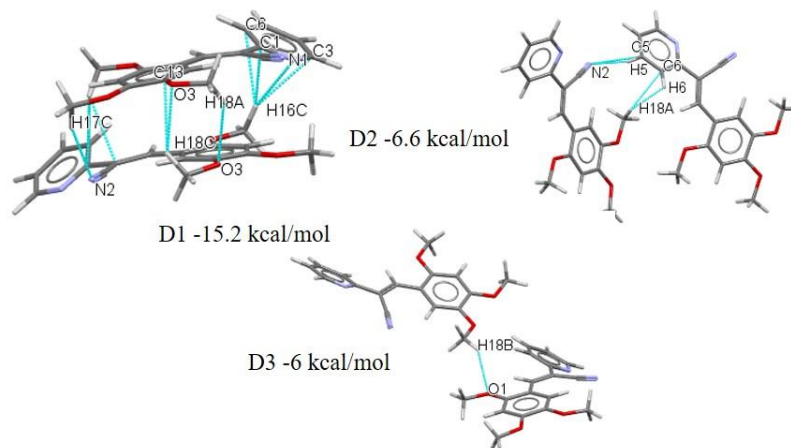


Figura 3.17. Diferentes dímeros (D1-D3) con interacciones en la estructura cristalina **III** y sus respectivas energías de interacción.

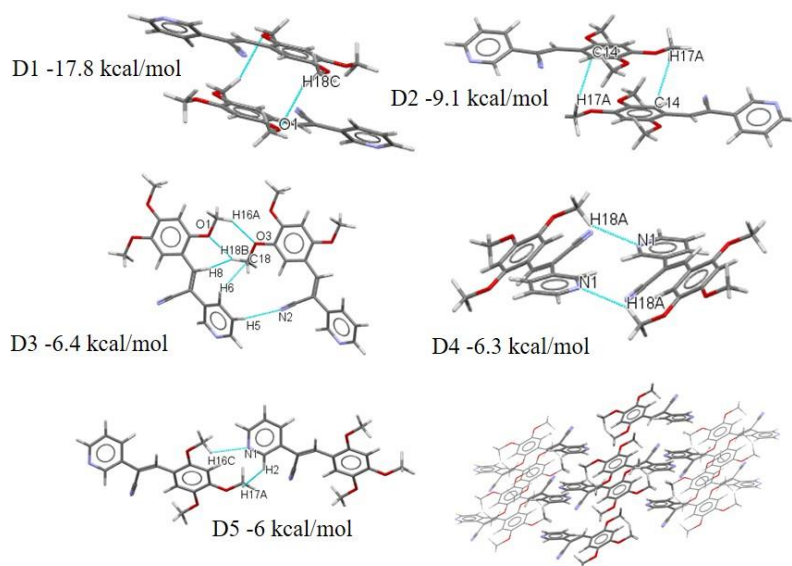


Figura 3.18. Diferentes dímeros (D1-D5) con interacciones en la estructura cristalina **IV** y sus respectivas energías de interacción.

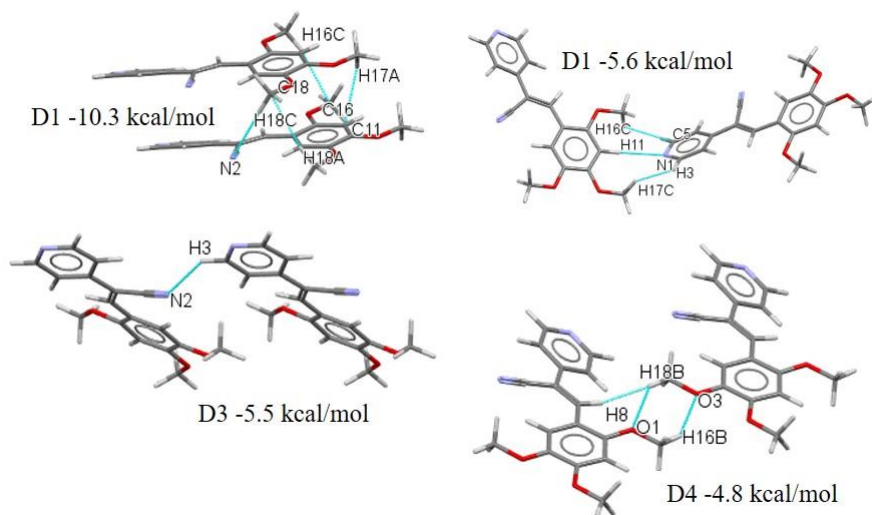


Figura 3.19. Diferentes dímeros (D1-D4) con interacciones en la estructura cristalina **V** y sus respectivas energías de interacción.

Finalmente, para las moléculas **I-V**, se hizo el cálculo de orbitales naturales de enlace (NBO) con Gaussian 09[41] y un nivel de teoría de DFT/B3LYP. El análisis de la energía involucrada es importante para evaluar los enlaces e interacciones intra e intermoleculares, así como transferencia de carga o conjugación en sistemas moleculares [72-76]. Algunos orbitales son donantes de electrones y otros orbitales aceptores. Los valores de la energía de estabilización E_2 nos indican que, entre mayor sea el valor mayor será la interacción entre el donador y el aceptor. En otras palabras, entre mayor sea la tendencia donadora a un aceptor mayor será la conjugación del sistema como un todo. En las Figuras 3.20 a la 3.24 se graficaron los Orbitales de Enlace Natural (NBO) en las que se muestran el enlace donante y el aceptor (entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace). También se muestra el valor de E^2 que es la energía de estabilización asociada con la deslocalización $i \rightarrow j$ (Tablas A.3.20-A.3.22), los NBO involucrados en el fenilacrilonitrilo, 2,4,5-TMF y los pares libres (LP) en **I** y **II**, así como para piridilacrilonitrilo 2,4,5-TMF y los pares libres (LP) para **III-V**. Se puede ver que hay varias interacciones incluyendo el par libre de electrones (n) sobre los átomos de oxígeno y nitrógeno. De todas las estructuras **I** es la que muestra la más baja energía de estabilización Tabla A.3.24. La molécula **II** es la que muestra la mayor energía de estabilización para un donador π a un aceptor π^* del anillo central, es decir puede existir una transferencia de carga. Para las moléculas **III-V** las mayores energías de estabilización son para π a π^* pero del anillo piridínico o de π a π^* del 2,4,5-TMF. Entre los isómeros se puede observar que **III** y **IV** involucran NBO muy semejantes, no así la molécula **IV** quien muestra a el máximo valor de energía de estabilización, Figura 3.23.

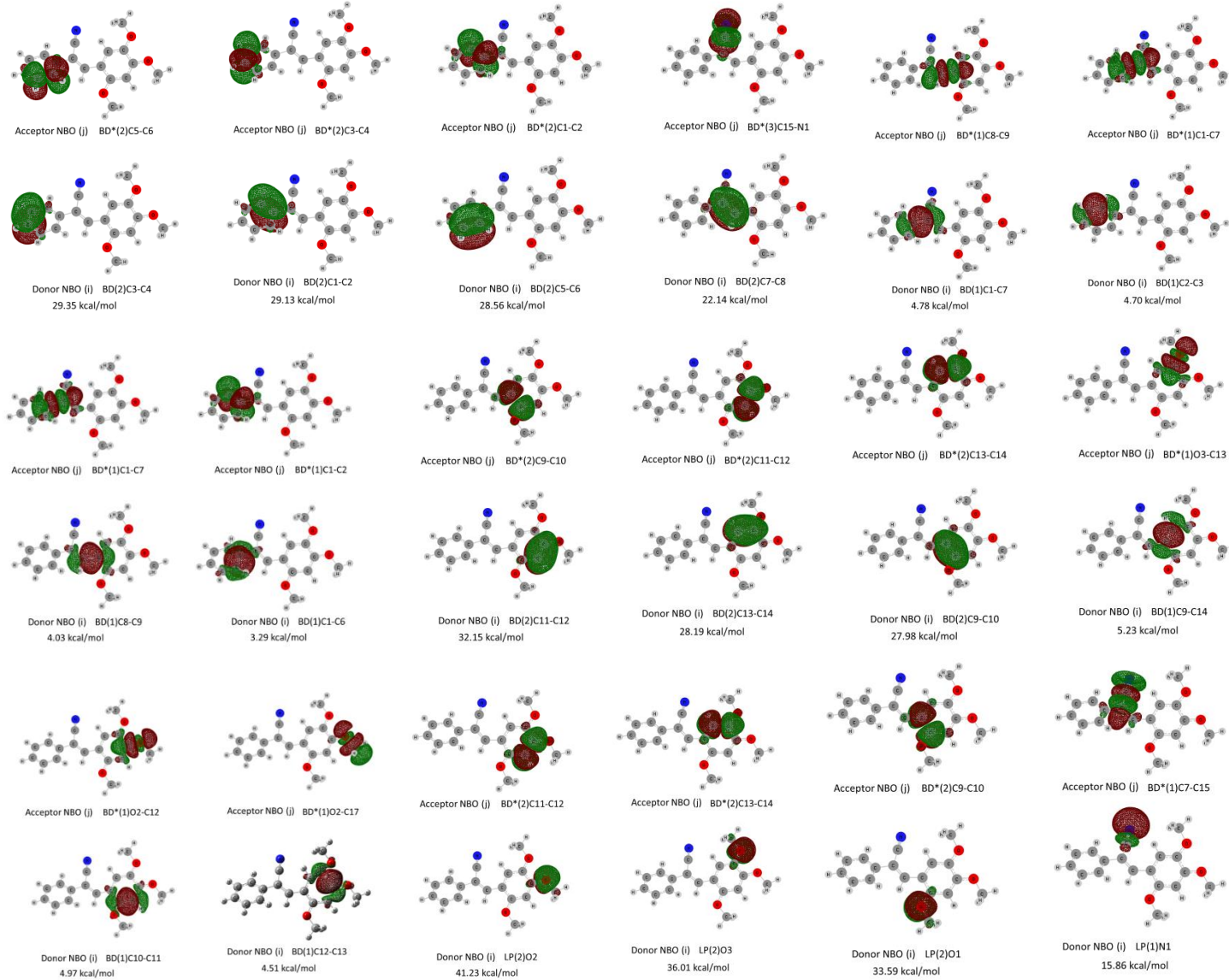


Figura 3.20 Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO), se muestra el donante y el aceptor entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace de I

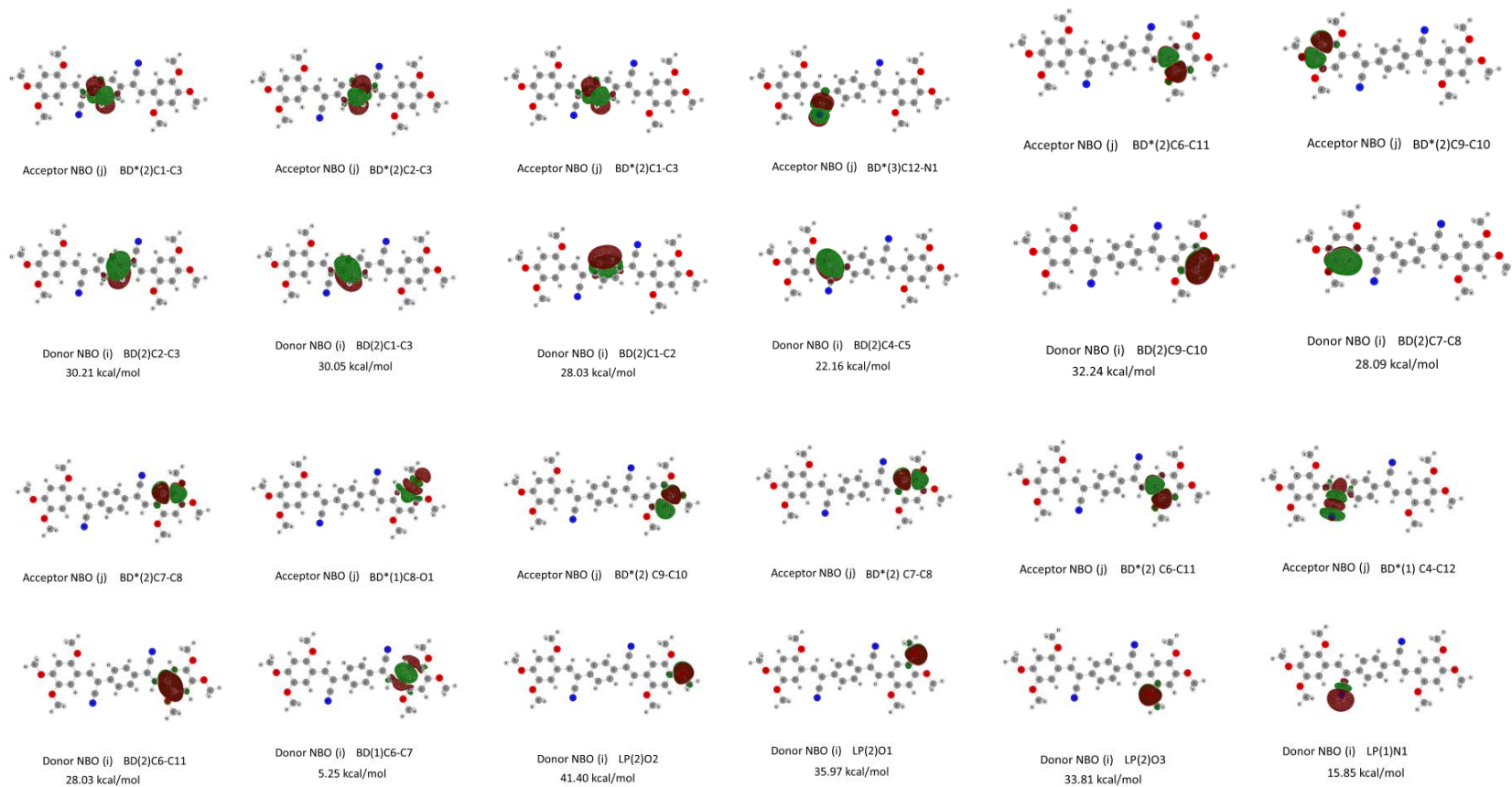


Figura 3.21. Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO) se muestran el donante y el aceptor entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace **II**

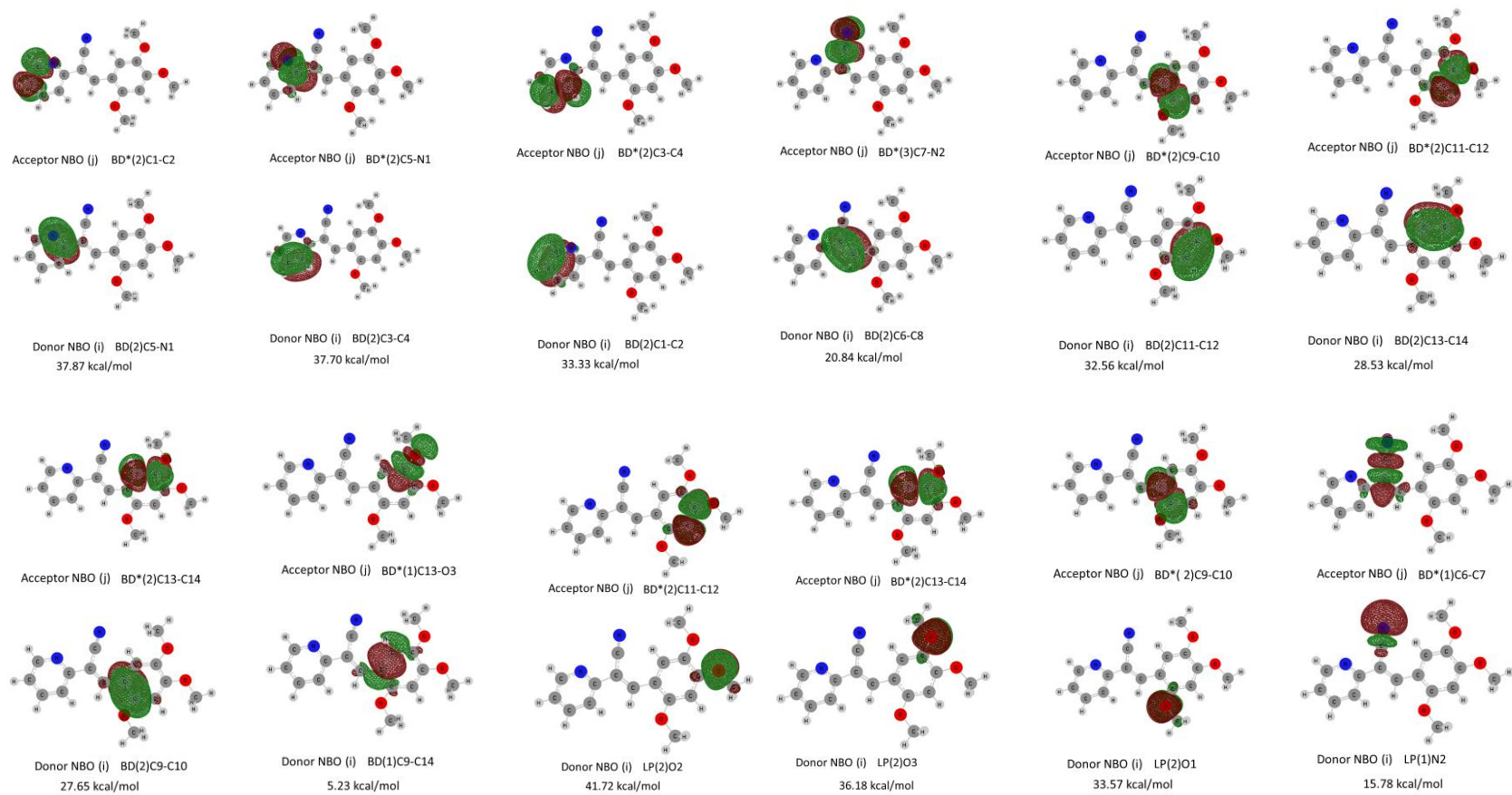


Figura 3.22. Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO) se muestran el donante y el aceptor entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace III

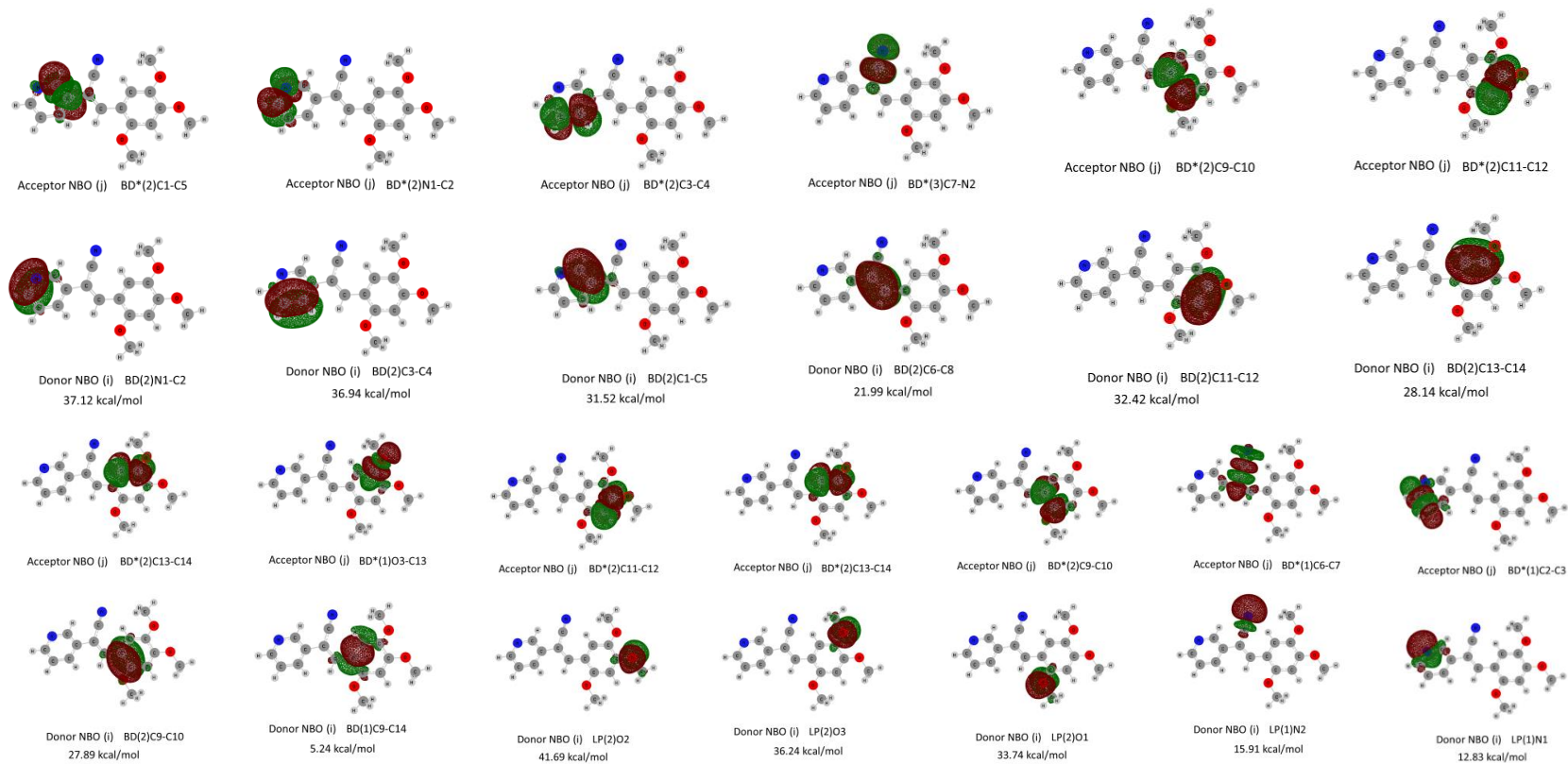
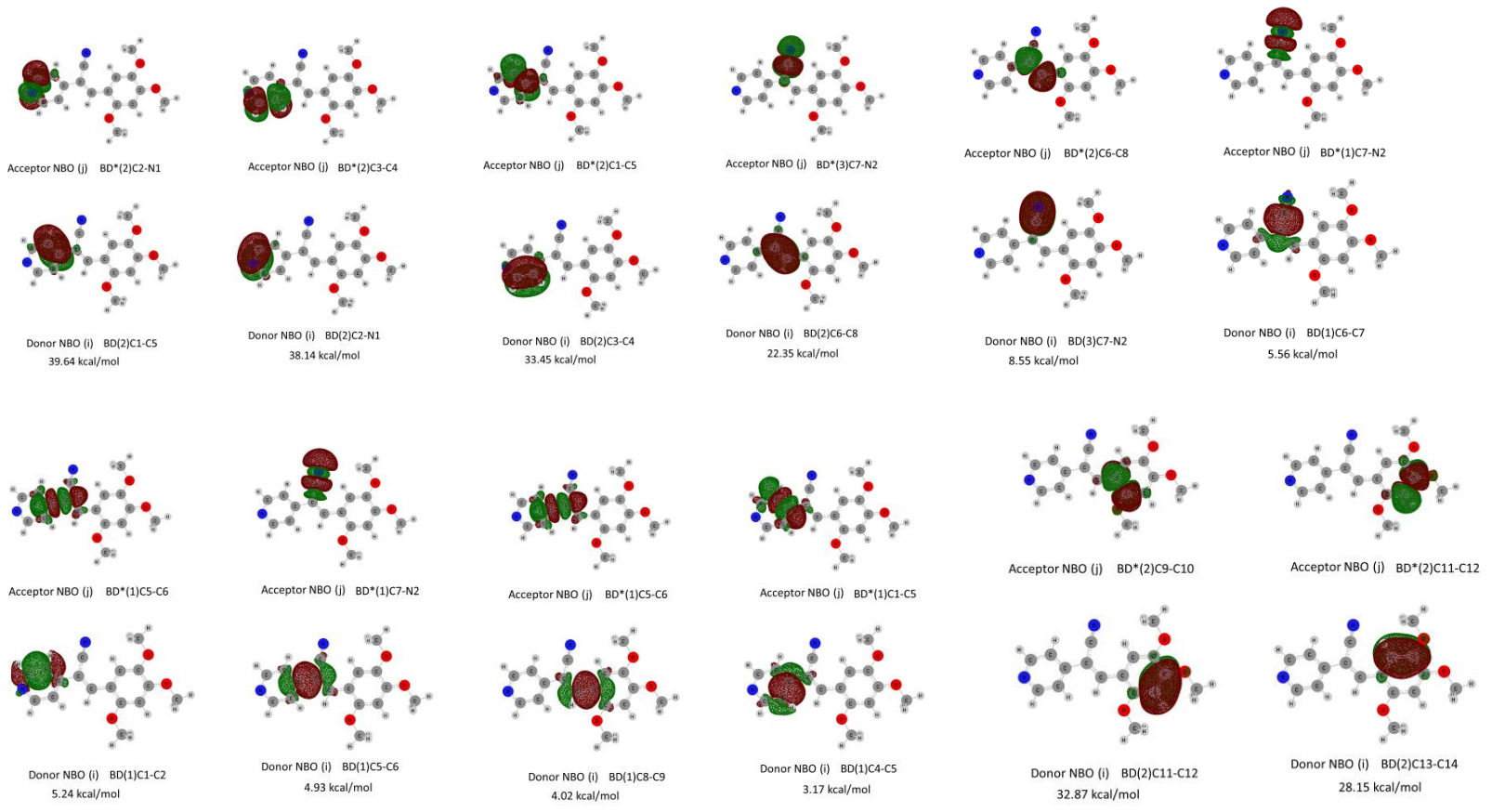


Figura 3.23. Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO) se muestran el donante y el aceptor entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace IV



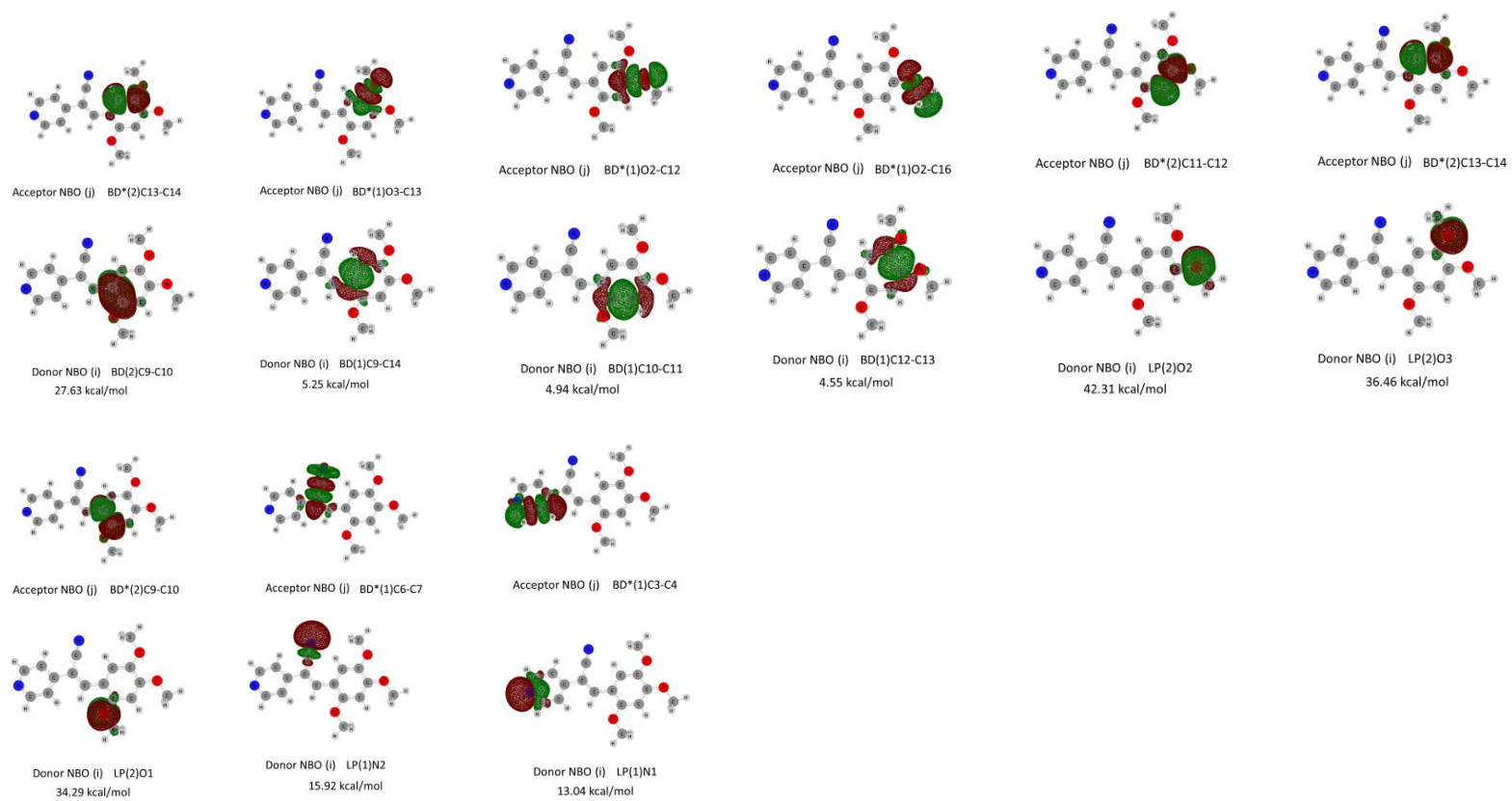


Figura 3.24. Gráficos de orbitales de enlace natural (NBO) se muestran el donante y el acepto entre el orbital de enlace y el orbital anti-enlace \mathbf{V}

Conclusión

Se caracterizaron experimentalmente por cálculos computacionales 5 compuestos con grupos 2,4,5-TM, piridina, y CN. Los resultados muestran que el efecto del grupo funcional en las interacciones intermoleculares en el compuesto per se son fundamentales, pero también en la presencia de los disolventes, los cuales fueron medidos a través de sus propiedades espectroscópicas. Los cálculos son importantes no para promover que la parte experimental no es necesaria, sino para complementar y correlacionar modelos que ayuden a explicar porque las propiedades de estructuras moleculares son diferentes, por ejemplo, sólo con el cambio de la posición del átomo en la estructura (isómeros III-V), su comportamiento es diferente. Otro ejemplo, es el grupo -CN, el cual es considerado un fuerte electroatractor, pero depende a qué grupo está sustituido, en qué posición o cuántos de estos grupos están presentes, ¿tiene cada grupo funcional un efecto atractor o donador a cierto alcance o hasta dónde es un buen donador o atractor en la estructura o qué otros factores son importantes considerar, para evaluar propiedades espectroscópicas-estructura molecular? Debido a que la presente tesis forma parte de un proyecto del Grupo de Polímeros, se plantea como trabajo a futuro trabajar con sales iodadas partiendo de las sales de los materiales primarios hasta sales de los compuestos sintetizados por el grupo y en la presente tesis, para modificar las energías de interacción coulómbicas, dispersión, polarización, repulsivas. etc., que es parte importante de las interacciones intermoleculares. Es por ello por lo que se debe estudiar tanto experimentalmente como con ayuda de los cálculos computacionales propiedades espectroscópicas, ópticas, transferencia de carga, etc., pero además de utilizar los métodos que se utilizaron en la presente tesis, se debe considerar calcular propiedades en estado sólido utilizando métodos como VASP, Crystal, Jaguar, Schrödinger, entre otros.

Referencias bibliográficas.

1. GLOSSARY OF TERMS USED IN PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY (1994), Pure & Appl. Chem., 66, No. 5, 1077-1184.
2. Klein, D. (2012) Organic chemistry, John Wiley & Sons, Inc.
3. Grabowski, Z. R.; Dobkowski, Jacek (1983). Twisted intramolecular charge transfer (TICT) excited states: energy and molecular structure. *Pure and Applied Chemistry*, 55(2), 245-252.
4. Likhtenshtein G (2009) Stilbenes: applications in chemistry, life sciences and materials science. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
5. Leaver I. H, Milligan B (1984) Fluorescent whitening agents—a survey (1974-82). *Dyes Pigments* 5:109–144.
6. Rumi M, Ehrlich J.E, Heikal A.A. (2000) Structure–property relationships for two-photon absorbing Chromophores: Bis-donor Diphenylpolyene and Bis(styryl)benzene derivatives. *J Am Chem Soc* 122:9500–9510.
7. Zhao K, Ferrighi L, Frediani L. (2007) Solvent effects on two photon absorption of dialkylamino substituted distyrylbenzene chromophore. *J Chem Phys* 126:204509
8. He F, Xu H, Yang B et al (2005) Oligomeric Phenylenevinylene with cross dipole arrangement and amorphous morphology: enhanced solid-state luminescence efficiency and electroluminescence performance. *Adv Mater*, 17, 2710–2714
9. Bouzakraoui S., Bouzzine S.M., Bouachrine M., Hamidi M. (2006) Theoretical investigation of electroluminescent alkoxy substituted 4, 4'-bis (2-phenylethenyl) biphenyls as guest in blue OLEDs. *Sol Energy Mater Sol Cells* 90:1393–1402
10. Kabe R., Nakanotani H., Sakanoue T. (2009) Effect of molecular morphology on amplified spontaneous emission of bisstyrylbenzene derivatives. *Adv Mater* 21:4034–4038
11. Heller A (1964) Organic liquid scintillators. VI. Substituted distyrylbenzenes: scintillation properties and spectra of absorption and fluorescence. *J Chem Phys* 40:2839–2851
12. Bush T.E., Scott G.W. (1981) Fluorescence of distyrylbenzenes. *J Phys Chem* 85:144–146
13. Gierschner J, Cornil J, Egelhaaf H.J. (2007) Optical bandgaps of π conjugated organic materials at the polymer limit: experiment and theory. *Adv Mater*, 19,173–191.
14. Flores-Rojas G.G., Lijanova I.V., Morales-Saavedra O.G. (2013) Synthesis and NLO behavior of Oligo(phenylenevinylene)- Porphyrin Dendrimers. *Dyes Pigments*, 96, 125–129.
15. Kraft A., Grimsdale A., Holmes A. (1998). Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light. , *Angew. Che. Int. Edu.*, 37, 402-428
16. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, 347(6293), 539–541.
17. De Medina P., Casper, R., Savouret, J., Poirot M. (2005). Synthesis and Biological Properties of New Stilbene Derivatives of Resveratrol as New Selective Aryl Hydrocarbon Modulators. *Journal of Medicinal Chemistry*, 48(1), 287–291.

18. Guillemin, J.C., Breneman, C. M., Joseph, J. C., & Ferris, J. P. (1998). Regioselectivity of the photochemical addition of ammonia, phosphine, and silane to olefinic and acetylenic nitriles. *Chemistry - A European Journal*, 4, 1074–1082.
19. Fraysse, M. J. (1980). Nitriles: their application in perfumery. *Perfumer & Flavorist*, 4, 11–12.
20. Fringuelli, F., Pani, G., Piermatti, O., & Pizzo, F. (1994). Condensation reactions in water of active methylene compounds with arylaldehydes. One-pot synthesis of flavonols. *Tetrahedron*, 50, 11499–11508.
21. Maruyama, S., Tao, X.-T., Hokari, H., Noh, T., Zhang, Y., Wada, T., Sasabe, H., Suzuki, H., Watanabe, T., & Miyata, S. (1998). A cyclic carbazole oligomer for electroluminescence applications. *Chemistry Letters*, 27, 749–750.
22. Gómez, R.; Segura, J. L.; Martín, N. (1999). New optically active polyarylene vinylenes: control of chromophore separation by binaphthyl units. *Chemical Communications*, (7), 619–620.
23. Gómez, R.; Segura, L.; Martín, N. (1999). New optically active polyarylene vinylenes: control of chromophore separation by binaphthyl units. *Chemical Communications*, (7), 619–620.
24. Knoevenagel, E. (1896). Ueber eine Darstellungsweise des Benzylidenacetessigesters. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 29, 172–174.
25. Frost, H. V. (1889). Ueber die Condensation von Benzylcyanid und seinen Substitutionsproducten mit Aldehyden und mit Amylnitrit. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 250, 156–166.
26. Wang, G.-W., & Cheng, B. (2004). Solvent-free and aqueous Knoevenagel condensation of aromatic ketones with malononitrile. *ARKIVOC*, 2004(ix), 4–8.
27. Dubey, P. K., Prasada Reddy, P. V. V., & Srinivas, K. (2007). A facile tandem synthesis of α -benzyl benzimidazole acetonitriles. *ARKIVOC*, 2007(xv), 192–198.
28. Percino MJ, Chapela VM, Sánchez A, Maldonado-Rivera JL. (2006) Condensation reactions of methylpyridines and aromatic aldehydes under catalyst and solvent free conditions. *CAIJ 2006*; 3(9-10)
29. Percino, M. J., Chapela, V. M., Urzúa, O., Montiel, L.-F., & Rodríguez-Barbarín, C. (2007). 1-(p-Fluorophenyl)-2-(2-pyridyl)ethanol and 1-(p-fluorophenyl)-2-(2-pyridyl)ethene obtained from the condensation reaction of 2-picoline and p-fluorophenylaldehyde under catalyst- and solvent-free conditions. *Research on Chemical Intermediates*, 33, 623–629.
30. Percino, M. J., Chapela, V. M., Montiel, L.-F., & Rodríguez-Barbarín, C. (2008). X-ray crystal structures of a 1-(p-fluorophenyl)-2-(α -pyridyl)ethanol intermediate and the 1-(p-fluorophenyl)-2-(α -pyridyl)ethene dehydration compound obtained from the condensation reaction of 2-methylpyridine and p-fluorobenzaldehyde. *The Open Crystallography Journal*, 1, 37–41.
31. Percino M.J., Chapela V.M., Cerón M., Soriano-Moro G., Castro M.E., Meléndez F.J. (2013) Fluorescence improvement of pyridylacrylonitrile by dimethylaminophenyl-substitutions: The effect of packing modes of conjugated compounds. *J. Mol. Struct.*; 1034, 238–248.
32. Percino, M. Judith; Cerón, Margarita; Ceballos, Paulina; Soriano-Moro, Guillermo; Castro, M. Eugenia; Chapela, Víctor M.; Bonilla-Cruz, José; Reyes-Reyes, Marisol; López-Sandoval, Román; Siegler, Maxime A. (2014). Important role of molecular packing and

- intermolecular interactions in two polymorphs of (Z)-2-phenyl-3-(4-(pyridin-2-yl)phenyl)acrylonitrile. Preparation, structures, and optical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1078, 74–82.
33. Percino M.J., Cerón M., Soriano-Moro G., Castro M.E., Chapela V.M., Bonilla J., Reyes-Reyes M., López-Sandoval R. (2014). The effect of the supramolecular network of (Z)-3-(4-(diphenylamino)phenyl)-2-(pyridin-2-yl)-acrylonitrile on the fluorescence behavior of a single crystal: Experimental and theoretical studies. *CrystEngComm.*,16,8591–8604.
 34. Percino M.J., Chapela V.M., Cerón M., Soriano-Moro G., Castro M.E., Melendez F.J. (2014). Molecular packing and solid-state fluorescence of conjugated compounds of carbazole-acrylonitrile derivatives. *Curr. Phys. Chem.*;4:137–150.
 35. Percino M. J., Castro M. E., Cerón M., Soriano-Moro G., Chapela V. M., Melendez F. J. (2014) X-ray molecular structure and theoretical study of 1,4-bis[2-cyano-2-(o-pyridyl)ethenyl]benzene. *Chemical Papers*, 68:2, 272-282.
 36. Percino, M. J.; Cerón, M.; Castro, M. E.; Soriano-Moro, G.; Chapela, V. M.; Meléndez, F. J. (2014). Michael addition of phenylacetonitrile to the acrylonitrile group leading to diphenylpentanedinitrile. Structural data and theoretical calculations. *Chemical Papers*, 68(5), 668–680.
 37. Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Cerón, M.; Soriano-Moro, G.; Castro, M. E. (2015). Synthesis and molecular structure of the 1-phenyl-2-(2-pyridyl)ethanol intermediate obtained from the condensation reaction of 2-picoline and benzaldehyde. *Research on Chemical Intermediates*, 41(6), 3563–3572.
 38. Friend, R., Gymer, R., Holmes, A. et al. (1999). Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397, 121–128 .
 39. Fleming, I.; Williams, D. (2019). *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Springer Nature Switzerland AG 2019, seventh edition.
 40. Schwoerer, M.; Wolf, H. C. (2006). *Organic Molecular Solids*, Wiley-VCH, Verlag, GmbH and Co., 35
 41. Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
 42. Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2007). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215–241.
 43. R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, (1992) “Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions,” *J. Chem. Phys.*, 96 6796-806.

44. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104.
45. B Galabov, Y Yamaguchi, RB Remington, HF Schaefer (2002) High Level ab Initio Quantum Mechanical Predictions of Infrared Intensities. *J. Phys. Chem.* 106, 5, 819-832.
46. V. Barone and M. Cossi, (1998) "Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model," *J. Phys. Chem. A*, 102 1995-2001.
47. M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, and D. R. Salahub, (1998) "Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold," *J. Chem. Phys.*, 108 4439-49.
48. N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner. *J. Comp. Chem.*, 2008, 29, 839-845.
49. F. London, (1937) "The quantic theory of inter-atomic currents in aromatic combinations," *J. Phys. Radium*, 8 397-409.
50. NBO 7.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2018).
51. Castillo, A.; Ceballos, P.; Santos, P.; Cerón, M.; Venkatesan, P.; Pérez-Gutiérrez, E.; Sosa-Rivadeneira, M.; Thamocharan, S.; Siegler, M.A.; Percino, M.J. (2021) Solution and Solid-State Photophysical Properties of Positional Isomeric Acrylonitrile Derivatives with Core Pyridine and Phenyl Moieties: Experimental and DFT Studies. *Molecules*, 26, 1500.
52. Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2007). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215–241.
53. Kendall R. A., Dunning Jr T. H., and Harrison R. J, (1992) "Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions," *J. Chem. Phys.*, 96 6796-806.
54. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104.
55. Galabov B, Yamaguchi Y., Remington RB., Schaefer H.F. (2002)High Level ab Initio Quantum Mechanical Predictions of Infrared Intensities. *J. Phys. Chem.* 106, 5, 819-832.
56. Barone V. and Cossi M., (1998) "Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model," *J. Phys. Chem. A*, 102 1995-2001.
57. Casida M. E., Jamorski C., Casida K. C., and Salahub D. R., (1998) "Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold," *J. Chem. Phys.*, 108 4439-49.
58. O'Boyle N. M., Tenderholt A. L. and Langner K. M. *J. Comp. Chem.*, 2008, 29, 839-845.
59. London F., (1937) "The quantic theory of inter-atomic currents in aromatic combinations," *J. Phys. Radium*, 8 (397-409).
60. NBO 7.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2018).

61. Gavezzotti A. (2002) Calculation of Intermolecular Interaction Energies by Direct Numerical Integration over Electron Densities. I. Electrostatic and Polarization Energies in Molecular Crystals, *J. Phys. Chem. B*, 106, 16, 4145-4154,
62. Gavezzotti A. (2003) Calculation of Intermolecular Interaction Energies by Direct Numerical Integration over Electron Densities. 2. An Improved Polarization Model and the Evaluation of Dispersion and Repulsion Energies, *J. Phys. Chem. B*, 107, 10, 2344–2353,
63. Spackman, M.; Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1), 19–32.
64. McKinnon J., Spackman M., Mitchell A. (2004). Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallographica Section B*, 60(6), 627–668
65. Bulat F.A., Toro-Labbé A., Brinck T., Murray J.S., Politzer P. (2010) Quantitative analysis of molecular surfaces: areas, volumes, electrostatic potentials and average local ionization energies, *J. Mol. Model.* 16(11) 1679-16
66. Reichardt Ch., (2003) Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry Third Edition WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
67. Karthikeyan, K.; Rama, I.; Subashini, A.; Arunagiri, C.; Selvakumar, S. (2020). Crystal Structure, Hydrogen Bonding, Hirshfeld Surface Analysis and Inhibition Efficiency of a Schiff Base 2-Methoxy-6-(Naphthalene-2-Yliminomethyl)-Phenol. *Chem. Data Collect.* 25, 100337
68. Udhayakala, P.; Rajendiran, T.V.; Gunasekaran, S. (2012) Density Functional Theory Investigations for the Adsorption of Some Oxadiazole Derivatives on Mild Steel. *J. Adv. Sci. Res.*, 3, 67–64.
69. Corpinot, M.K.; Bučar, D.-K. (2019) A Practical Guide to the Design of Molecular Crystals. *Cryst. Growth Des.* 19, 1426–1453
70. Wang, C., Dong, H., Li, H., Zhao, H., Meng, Q., Hu, W. (2010). Dibenzothiophene Derivatives: From Herringbone to Lamellar Packing Motif. *Crystal Growth & Design*, 10(9), 4155–4160.
71. Alabugin I. V., dos Passos Gomes G., Abdo M. A., Hyperconjugation, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 9 (2018), 1389.
72. Srivastava, K.; Shimpi, M.R.; Srivastava, A.; Tandon, P.; Sinha, K.; Velaga, S.P. (2016). Vibrational Analysis and Chemical Activity of Paracetamol–Oxalic Acid Cocrystal Based on Monomer and Dimer Calculations: DFT and AIM Approach. *RSC Adv.* 6, 10024–10037, doi:10.1039/C5RA24402A.
73. Singh, I.; El-Emam, A.A.; Pathak, S.K.; Srivastava, R.; Shukla, V.K.; Prasad, O.; Sinha, L. (2019) Experimental and Theoretical DFT (B3LYP, X3LYP, CAM-B3LYP and M06-2X) Study on Electronic Structure, Spectral Features, Hydrogen Bonding and Solvent Effects of 4-Methylthiadiazole-5-Carboxylic Acid. *Mol. Simulat*, 45, 1029–1043,
74. Kerru, N.; Gummidi, L.; Bhaskaruni, S.V.H.S.; Maddila, S.N.; Singh, P.; Jonnalagadda, S.B.A. (2019) Comparison between Observed and DFT Calculations on Structure of 5-(4-Chlorophenyl)-2-Amino-1,3,4-Thiadiazole. *Sci. Rep-UK*, 9, 19280
75. Alam, M.; Park, S. (2018) Molecular Structure, Spectral Studies, NBO, HOMO–LUMO Profile, MEP and Mulliken Analysis of 3β,6β-Dichloro-5α-Hydroxy-5α-Cholestane. *J. Mol. Struct.*, 1159, 33–45,

76. Sebastian, S.; Sundaraganesan, N. (2010) The Spectroscopic (FT-IR, FT-IR Gas Phase, FT-Raman and UV) and NBO Analysis of 4-Hydroxypiperidine by Density Functional Method. *Spectrochim. Acta A*, 75, 941–952