



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE SÓLIDOS ORGÁNICOS FLUORESCENTES BASADOS EN CARBAZOL
CON BENZOTIADIAZOL Y BENZOTRIAZOL COMO FRAGMENTOS
ELECTROATRACTORES**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LIZBETH ANAID RODRÍGUEZ CORTÉS

**DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

Ciudad de México, Diciembre, 2018.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE SÓLIDOS ORGÁNICOS FLUORESCENTES BASADOS EN CARBAZOL
CON BENZOTIADIAZOL Y BENZOTRIAZOL COMO FRAGMENTOS
ELECTROTRACTORES

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LIZBETH ANAID RODRÍGUEZ CORTÉS



Ciudad de México, Diciembre 2018

Este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio 1-6 del Departamento de Química Orgánica, en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la supervisión del Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina, con el apoyo financiero de PAPIIT-UNAM (IA201117) así como con la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de registro 634676.

Los resultados más sobresalientes obtenidos durante la elaboración de este proyecto han sido presentados en los siguientes foros:

- i. Lizbeth Anaid Rodríguez-Cortés, Andrés Aguilar-Granda, Andrea García-Rodríguez, Braulio Rodríguez-Molina, *"Synthesis and characterization of carbazole-acceptor-carbazole molecular compasses"*, Atlantic Basin Conference on Chemistry, Cancún Q. Roo, México del 23 al 26 de Enero 2018.
- ii. Lizbeth Anaid Rodríguez-Cortés, Abraham Colin-Molina, Andrés Aguilar-Granda and Braulio Rodríguez-Molina, *"Synthesis and characterization of conjugated compounds with Donor-Acceptor-Donor architectures"*, Simposio Interno del Instituto de Química, Ciudad de México, Junio 2018.
- iii. Lizbeth Anaid Rodríguez-Cortés, Abraham Colin-Molina, Andrés Aguilar-Granda, Rubén Alfredo-Toscano and Braulio Rodríguez-Molina, *"Synthesis and characterization of conjugated compounds with carbazole-acceptor-carbazole architecture"*, Encuentro académico QuimiUNAM, Agosto 2018.

Jurado asignado

Presidente	Dr. Raúl Guillermo Enríquez Habib	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. José Norberto Farfán García	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Herbert Höpfl Bachner	UAEMorelos
Vocal	Dr. José Gustavo Ávila Zárraga	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Alejandro Cordero Vargas	Instituto de Química, UNAM

Q. Lizbeth Anaid Rodríguez Cortés
Sustentante

Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina
Tutor

A mi hermana Brenda, mi mejor amiga y más fiel compañera de vida, como todo y como siempre. El tiempo jamás logrará desdibujar tu hermosa sonrisa de mi memoria.

"Ella sembró en mi cabeza la idea de que la realidad no es sólo como se percibe en la superficie, también tiene una dimensión mágica y, si a uno se le antoja, es legítimo exagerarla y ponerle color para que el tránsito por esta vida no resulte tan aburrido."

Eva Luna, Isabel Allende



Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por permitirme habitar sus aulas y por el aprendizaje académico y personal.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca 634676 otorgada para realizar los estudios de maestría.

A PAPIIT-UNAM por el apoyo financiero (IA201117) otorgado para concluir mis estudios de maestría.

A mi tutor, el Dr. Braulio V. Rodríguez Molina por creer en mí y por la maravillosa oportunidad que me brindó al aceptarme en su grupo de trabajo, por los acertados comentarios y discusiones que siempre siembran dudas y aclaran ideas, pero, sobre todo por el tiempo que dedicó a corregir este trabajo con su implacable lápiz rojo.

A Josefina Tenopala, por su amabilidad e invaluable apoyo durante mi estancia en el Posgrado.

A los técnicos académicos del Instituto de Química de la UNAM:

M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y Q. María de los Ángeles Peña Ortiz por su apoyo e la capacitación y adquisición de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de 400 y 300 MHz.

Dr. Francisco Javier Pérez Flores, I.Q. Luis Velasco Ibarra y especialmente a la Dra. María del Carmen García González por la capacitación para el manejo de los equipos del laboratorio de masas y por los análisis de espectrometría de masas proporcionados.

Dr. Rubén Alfredo Toscano por su valioso apoyo en la colección de datos cristalográficos.

A los técnicos académicos del Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable UAEMéx-UNAM:

M. en C. Alejandra Núñez Pineda por los análisis térmicos proporcionados.

Dr. Diego Martínez Otero por su apoyo en la difracción de rayos X de monocristal a baja temperatura.

Agradecimientos.....	iv
Abreviaturas.....	vi
Lista de figuras.....	vii
Lista de tablas.....	ix
Resumen.....	x
1. Antecedentes.....	1
1.1 Compuestos con arquitectura Donador-Aceptor-Donador (D-A-D).....	1
1.1.1 Benzotiadiazol y benzotriazol como grupos aceptores.....	3
1.1.2 Carbazol como grupo donador.....	5
1.2 Rotores moleculares en disolución.....	7
1.3.1 Efecto de la polaridad del disolvente en la fluorescencia.....	9
1.3.2 Efecto de la viscosidad del medio en la fluorescencia.....	10
2. Hipótesis.....	12
3. Objetivo general.....	13
3.1 Objetivos particulares.....	13
4. Análisis y discusión de resultados.....	14
4.1 Síntesis y caracterización en disolución.....	14
4.2 Espectroscopia de absorción y fluorescencia en disolución.....	20
4.3 Caracterización en el estado sólido.....	26
4.3.1 Difracción de Rayos X de monocristal.....	26
4.3.2 Difracción de Rayos X de polvos (DRXP).....	31
4.4 Análisis de estabilidad térmica.....	36
4.5 Espectroscopia de absorción y fluorescencia en estado sólido.....	39
5. Conclusiones.....	44
6. Parte experimental.....	45
7. Procedimiento general para el acoplamiento cruzado de Sonogashira.....	45
8. Síntesis de los compuestos.....	46
Anexo I Espectros de ^1H y ^{13}C en disolución.....	50
Anexo II Parámetros de rayos X.....	70
Anexo III Espectros de absorción y emisión en estado sólido.....	71

Abreviaturas

Å	Angstroms
°	grados
°C	grados centígrados
¹ H	Hidrógeno
¹³ C	Carbono-13
BSD	benzoselenadiazol
BTD	benzotiadiazol
BTz	benzotriazol
CDCl ₃	cloroformo deuterado
COSY	Correlation Spectroscopy
DART	Direct Analysis in Real Time
DCM	diclorometano
DRXP	Difracción de Rayos X de polvos
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EMAR	Espectrometría de masas de alta resolución
FAB+	Fast Atom Bombardment
g	gramos
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HSQC	Heteronuclear Simple Bond Coherence
ICT	Intramolecular Charge Transfer
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
$\lambda_{\text{máx}}$	longitud de onda máxima
mL	mililitros
mmol	milimol
<i>m/z</i>	relación masa-carga
nm	nanómetro
NIR-II	Near Infrared-II
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
THF	tetrahidrofurano
UV/vis	Espectroscopia ultravioleta visible

Lista de figuras

Figura 1. Representación de la transferencia de carga intramolecular (ITC) en una molécula con estructura D-A-D.....	1
Figura 2. Diagrama de los niveles de energía en un sistema D-A en el que interactúan los orbitales HOMO y LUMO del donador y aceptor, respectivamente.	2
Figura 3. Representación de compuestos con arquitectura D-A- π -A, así como algunos de los bloques de construcción empleados.....	3
Figura 4. Estructuras de [2,1,3]-benzoselenadiazol (BSD), [2,1,3]-benzotiadiazol (BTD) y el [2,1,3]-benzotriazol (BTz) respectivamente, ordenados de menor a mayor carácter aceptor.....	4
Figura 5. a) Estructura del compuesto reportado por Ledwon et al., b) espectros de fluorescencia en disolución en distintos disolventes. Inserto: Espectro de emisión en estado sólido del mismo compuesto y c) dispositivo OLED empleando dicho compuesto. ²⁰	4
Figura 6. Polímero de DTBTz	5
Figura 7. Comparación de los espectros de emisión para los compuestos 1-3 en disolución de THF (línea punteada) y en el estado sólido (línea sólida). ²⁶	6
Figura 8. a) Estructura y b) Espectro de emisión normalizada de 1,2-diciano-trans-1,2-bis-4-(carbazolil)feniletileno en diversos disolventes, c) Nanopartículas de a bajo luz UV a 360 nm. ²⁸	7
Figura 9. Ejemplos de rotores moleculares en disolución.....	7
Figura 10. Espectro de emisión de 5-(9H-carbazol-9-ilo) CzI , en distintos disolventes. ²⁶	8
Figura 11. Energía para el estado basal y excitado en la configuración plana y torcida de una molécula con TICT. ²⁴	8
Figura 12. a) Espectros de fluorescencia de FRO exhibiendo la dependencia de la polaridad del medio. b) Estructura y emisión del compuesto FRO en tolueno, acetona y metanol.....	9
Figura 13. Estructura química general de los rotores moleculares fluorescentes y el efecto de la viscosidad del medio. ²⁴	10
Figura 14. Estructura de 1,4-bis(((9-H-carbazolil)fenil)etil)benzeno. ²⁶	14
Figura 15. Estructura de los compuestos sintetizados en el presente proyecto.....	14
Figura 16. Espectro de RMN ¹³ C asignado de 6 . Inserto: Región aromática del espectro RMN ¹ H. Obtenidos en CDCl ₃ a 75 y 300 MHz, respectivamente	16
Figura 17. Espectro de RMN ¹³ C asignado de 11 . Inserto: Región aromática del espectro RMN ¹ H. Obtenidos en CDCl ₃ a 175 y 700 MHz, respectivamente.	18
Figura 18. Espectro de RMN ¹³ C asignado de 12 . Inserto: Región aromática del espectro RMN ¹ H de 12 . Obtenidos en CDCl ₃ a 175 y 700 MHz, respectivamente.	19
Figura 19. Espectros de absorción de los compuestos (a) 6 , (b) 11 y (c) 12 determinados en varios disolventes ordenados de acuerdo a su polaridad.	20
Figura 20. Espectros de emisión normalizados del compuesto 6 en distintos disolventes; al aumentar la polaridad del medio se observa un abatimiento en la intensidad de fluorescencia.	21
Figura 21. Espectros de emisión normalizados del compuesto 11 en distintos disolventes.....	22
Figura 22. Espectros de emisión normalizados del compuesto 12 en distintos disolventes.....	23
Figura 23. Comparativa de los espectros de emisión en disolución (THF) correspondientes a los compuestos A , 6 , 11 y 12	25

Figura 24. a) Estructura molecular del solvato del compuesto 6 con dos moléculas de cloroformo y b) Dos vistas del empaquetamiento cristalino en el que se pueden observar las moléculas de disolvente en la red cristalina.	27
Figura 25. (a) Arreglo cristalino del solvato del compuesto 6 muestra las interacciones π - π , Cl- π y S- π que gobiernan la estructura y el empaquetamiento. (b) Representación de la formación de canales en el empaquetamiento cristalino del solvato de 6 a lo largo del eje cristalográfico a.	28
Figura 26. a) Estructura molecular del compuesto 6 libre de disolvente. b) Apilamiento de las moléculas a lo largo del eje cristalográfico c.	29
Figura 27. Representación de las interacciones C-H... π en la estructura cristalina de 6	29
Figura 28. a) Estructura molecular del compuesto 11 . b) Vista frontal del empaquetamiento cristalino de 11 donde se aprecia la torsión de las moléculas.	30
Figura 29. Empaquetamiento cristalino que muestra los tres tipos de interacciones supramoleculares presentes en el compuesto 11	31
Figura 30. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos del compuesto 6 (a) simulado a partir de la estructura cristalina del solvato de cloroformo, (b) experimental y (c) sólido pulverizado completamente amorfizado.	32
Figura 31. Compuesto 6 en forma de solvato bajo luz UV a 360 nm (a) cristalizado de cloroformo y (b) después de la molienda con mortero.	32
Figura 32. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos de 6 (a) simulado, (b) experimental.	33
Figura 33. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos (a) simulado a partir de la estructura cristalina de 11 y (b) experimental.	34
Figura 34. Patrón de difracción de rayos X de polvos experimental del compuesto 12 recristalizado a partir de MeOH/CHCl ₃	34
Figura 35. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos de los compuestos 11 (a) y 12 (b).	35
Figura 36. Curva del análisis termogravimétrico, DSC (azul) y TGA (negro), de los cristales del solvato de 6 obtenidos en cloroformo.	36
Figura 37. Curva del análisis termogravimétrico, DSC (azul) y TGA (negro), de los cristales del compuesto 6 obtenidos en benceno.	37
Figura 38. Curva del análisis termogravimétrico, DSC (azul) y TGA (negro), de los cristales de 11 obtenidos en acetona.	37
Figura 39. Curva del análisis termogravimétrico, DSC (azul) y TGA (negro), de 12 recristalizado en MeOH/CHCl ₃	38
Figura 40. Propiedades fotofísicas de las moléculas bajo estudio irradiadas a una $\lambda=360$ nm. .	39
Figura 41. Espectros de emisión en estado sólido para los compuestos 6 ($\lambda_{\text{máx}}= 530$ nm), 6 solvato ($\lambda_{\text{máx}}= 537$ nm) y amorfo ($\lambda_{\text{máx}}= 563$ nm) excitados a 398, 399, 394 nm, respectivamente.	40
Figura 42. Comparación entre la emisión del compuesto 6 en disolución ($\lambda_{\text{máx}}= 545$ nm, línea punteada) y en el estado sólido ($\lambda_{\text{máx}}= 530$ nm, línea sólida).	41
Figura 43. Espectros de emisión en estado sólido para los compuestos 11 ($\lambda_{\text{máx}}= 468$ nm) y 12 ($\lambda_{\text{máx}}= 445$ nm) excitados a 324 y 322 nm, respectivamente.	42

Figura 44. Comparación entre la emisión en disolución (línea punteada) y en el estado sólido (línea sólida) para 11 y 12 .	43
Figura 45. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 4 (300 MHz, CDCl_3).	50
Figura 46. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 4 (75 MHz, CDCl_3).	50
Figura 47. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 5 (300 MHz, CDCl_3).	51
Figura 48. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 5 (75 MHz, CDCl_3).	51
Figura 49. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 6 (300 MHz, CDCl_3).	52
Figura 50. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 6 (75 MHz, CDCl_3).	53
Figura 51. Espectro COSY del compuesto 6 (300 MHz, CDCl_3).	54
Figura 52. Espectro HSQC del compuesto 6 (75 y 300 MHz, CDCl_3).	55
Figura 53. Espectro HMBC del compuesto 6 (75 y 300 MHz, CDCl_3).	56
Figura 54. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 7 (300 MHz, CDCl_3).	57
Figura 55. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 7 (75 MHz, CDCl_3).	57
Figura 56. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 9 (300 MHz, CDCl_3).	58
Figura 57. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 9 (75 MHz, CDCl_3).	58
Figura 58. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 10 (300 MHz, CDCl_3).	59
Figura 59. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 10 (75 MHz, CDCl_3).	59
Figura 60. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 11 (700 MHz, CDCl_3).	60
Figura 61. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 11 (175 MHz, CDCl_3).	61
Figura 62. Espectro COSY del compuesto 11 (700 MHz, CDCl_3).	62
Figura 63. Espectro HSQC del compuesto 11 (175 y 700 MHz, CDCl_3).	63
Figura 64. Espectro HMBC del compuesto 11 (175 y 700 MHz, CDCl_3).	64
Figura 65. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 12 (700 MHz, CDCl_3).	65
Figura 66. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 12 (175 MHz, CDCl_3).	66
Figura 67. Espectro COSY del compuesto 12 (700 MHz, CDCl_3).	67
Figura 68. Espectro HSQC del compuesto 12 (175 y 700 MHz, CDCl_3).	68
Figura 69. Espectro HMBC del compuesto 12 (175 y 700 MHz, CDCl_3).	69
Figura 70. Espectros de absorción en estado sólido para los compuestos 6 ($\lambda_{\text{máx}}= 398 \text{ nm}$), 6 ($\lambda_{\text{máx}}= 399 \text{ nm}$) solvato y amorfo ($\lambda_{\text{máx}}= 394 \text{ nm}$) así como de los compuestos 11 ($\lambda_{\text{máx}}= 388 \text{ nm}$) y 12 ($\lambda_{\text{máx}}= 322 \text{ nm}$).	71
Figura 71. Espectros de emisión en estado sólido para los compuestos 6 , 11 y 12 .	71

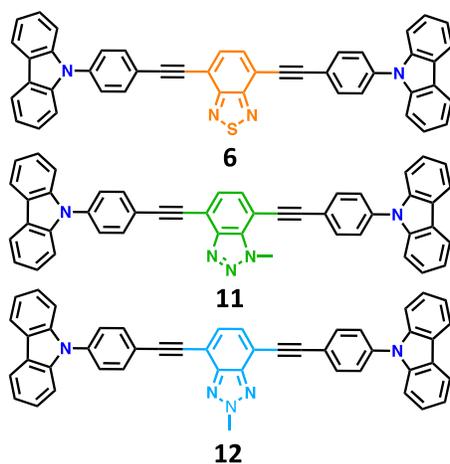
Lista de tablas

Tabla 1. Resumen de las propiedades fotofísicas de los compuestos 6 , 11 y 12 .	24
Tabla 2. Fragmentos aceptor que fueron sustituidos en la estructura D-A-D y la emisión de dichos compuestos.	26
Tabla 3. Datos cristalográficos para los compuestos 6 y 11 .	70

Resumen

Los sólidos orgánicos luminiscentes que presentan propiedades estímulo-respuesta integran un grupo de moléculas de gran interés desde el punto de vista científico y tecnológico. Específicamente, los compuestos lineales π conjugados con arquitectura donador-aceptor-donador (D-A-D), los cuales incluyen en su diseño fragmentos donadores y aceptores de electrones, han tenido un gran auge debido a que presentan brechas energéticas (band-gap) pequeñas, lo que permite modificar la fluorescencia de estos nuevos materiales y propicia el surgimiento de diversas aplicaciones tanto en disolución como en el estado sólido.

Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis y caracterización estructural de tres compuestos π conjugados que poseen una arquitectura D-A-D. Para ello, se empleó carbazol como motivo donador y unidades de benzotiadiazol (BTD) y benzotriazol (Bz) metilados en las posiciones N1 y N2 del heterociclo, como fragmentos aceptores.



Los compuestos fueron caracterizados por RMN en disolución, UV/vis, fluorescencia y por espectrometría de masas. La caracterización en el estado sólido se realizó mediante análisis de rayos X de polvos y monocristal. Fue posible determinar la estructura cristalina del compuesto **6**, obteniéndose dos estructuras: un solvato proveniente de cloroformo y la otra libre de disolvente. Adicionalmente, se obtuvo una estructura libre de disolvente del compuesto **11**. Los análisis térmicos realizados confirmaron la gran estabilidad térmica de los tres compuestos.

Finalmente, se estudió la correlación de las propiedades fotofísicas de los compuestos obtenidos en disolución y en el estado sólido. En disolución, todos los compuestos **6**, **11** y **12** presentaron solvatocromismo al variar la polaridad del disolvente. De manera notable, el compuesto **6** fue el único que presentó un abatimiento en la intensidad de fluorescencia, en presencia de disolventes polares.

1. Antecedentes

1.1 Compuestos con arquitectura Donador-Aceptor-Donador (D-A-D)

El diseño y la síntesis de moléculas orgánicas conjugadas que involucran fragmentos ricos y deficientes de electrones a lo largo de su estructura permite establecer nuevas y diversas posibilidades para cambiar la fluorescencia de dichos compuestos,¹ lo que conlleva a que este tipo de moléculas sean ampliamente estudiadas debido a la posible aplicación en una diversidad de áreas de investigación, encontrándose como moléculas activas en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs),² transistores orgánicos (OFETs),³ celdas fotovoltaicas (OPVCs)⁴ y celdas solares orgánicas (OSCs).⁵

Los compuestos orgánicos de tipo Donador-Aceptor (D-A) integran un grupo importante de moléculas π conjugadas que pueden absorber luz mediante la interacción de grupos electrodonadores y electroattractores al mismo tiempo que son intercalados con fragmentos π conjugados, unidos covalentemente en la estructura molecular.⁶ La elección de estos fragmentos permite controlar la funcionalidad de la molécula mediante el efecto *push-pull* (un grupo atrae y otro empuja densidad electrónica en la molécula), en el cual se produce una transferencia de carga intramolecular (ICT, por sus siglas en inglés), como se ilustra en la figura 1, que se distribuye en el orbital HOMO del fragmento donador y en el orbital LUMO del fragmento aceptor.

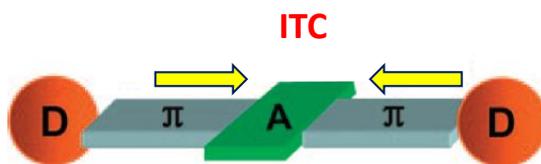


Figura 1. Representación de la transferencia de carga intramolecular (ICT) en una molécula con estructura D-A-D.⁷

¹ Bureš, F. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826-58851.

² Ohmori Y. *Laser Photonics Rev.* **2009**, *4*, 300-310.

³ Kim, J.; Han, A.-R.; Hong, J.; Kim, G.; Lee, J.; Shin, T. J.; Oh, J. H.; Yang, C. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4933-4942.

⁴ Leliège, A.; Blanchard, P.; Rousseau, T.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3098-3101.

⁵ Hu, H.; Chow, P. C. Y.; Zhang, G.; Ma, T.; Liu, J.; Yang, G.; Yan, H. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2519-2528.

⁶ P. Ledwon, P. Zassowski, T. Jarosz, M. Lapkowski, P. Wagner, V. Cherpak and P. Stakhira, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2219-2227.

⁷ Qian, G.; Dai, B.; Luo, M.; Yu, D.; Zhan, J.; Zhang, Z.; Dongge, M.; Wang, Z. Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6208-6216.

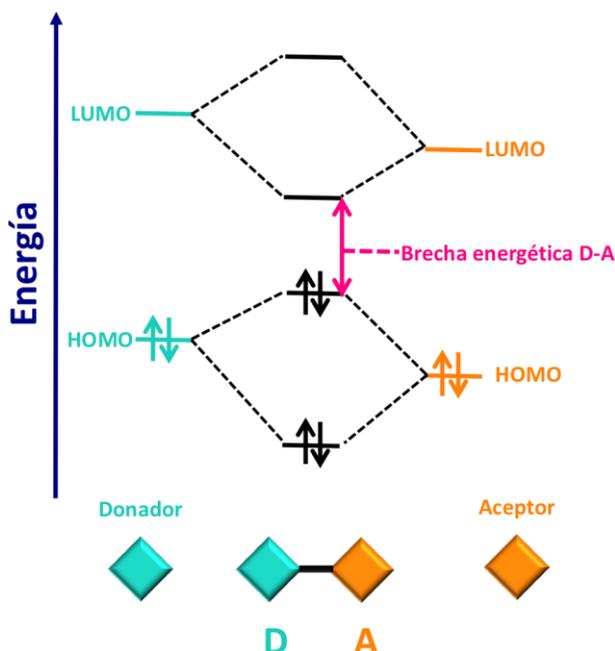


Figura 2. Diagrama de los niveles de energía en un sistema D-A en el que interactúan los orbitales HOMO y LUMO del donador y aceptor, respectivamente.⁸

Esta interacción proporciona a las moléculas de tipo D- π -A propiedades optoelectrónicas particulares que pueden ser reguladas por el entorno confiriéndoles, así una capacidad de respuesta a estímulos externos.⁹ Este tipo de compuestos presentan una emisión de fluorescencia, por lo que también se les conoce como fluoróforos de transferencia de carga¹ y se caracterizan por poseer brechas energéticas pequeñas (band gap), como se ilustra en la figura 2.¹⁰ Esta brecha HOMO-LUMO puede ajustarse modificando la fuerza y posición de las unidades donador, aceptor o bien, variando los ligantes π .^{11,12}

En las últimas décadas, se han reportado una serie de compuestos de estructura simétrica con donadores y aceptores intercalados, por ejemplo, A- π -D- π -A, D- π -A- π -D y también estructuras asimétricas, como D- π -A o D₁- π -A- π -D₂. Los compuestos con arquitectura D-A comúnmente presentan una emisión en el visible y la emisión eficiente en el naranja a rojo en este tipo de moléculas orgánicas se ha observado en algunas ocasiones.¹³ Algunos de estos compuestos

⁸ Patel, D. G. D.; Feng, F.; Ohnishi, Y.-Y.; Abboud, K. A.; Hirata, S.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2599-2612.

⁹ Gao, Z.; Zhang, W.; Yan, Y.; Yi, J.; Dong, H.; Wang, K.; Yao, J.; Zhao, Y. S. *ACS Nano* **2018**, *12*, 5734-5740.

¹⁰ Mondal, S.; Konda, M.; Kauffmann, B.; Manna, M. K.; Das, A. K. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 5548-5554.

¹¹ Misra, R.; Gautam, P. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5448-5457.

¹² Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244-3266.

¹³ (a) Wang, J.-L.; Xiao, Q.; Pei, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4164-4167; (b) Kato, S.-I.; Matsumoto, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Yamashita, Y.; Mataka, S. *Chem. Commun.* **2004**, *67*, 2342-2343.

pueden ser empleados en disolución como sensores biológicos,¹⁴ con una emisión en la región del espectro electromagnético entre 650 y 950 nm (NIR-II, Infrarrojo cercano II, por sus siglas en inglés), una ventana muy atractiva para el bioanálisis y la obtención de imágenes *in vivo*.¹⁵

1.1.1 Benzotiadiazol y benzotriazol como grupos aceptores

El fragmento aceptor en las moléculas con arquitectura D-A-D está representado por grupos funcionales deficientes de electrones y con efectos inductivos, ejemplo de estos son los grupos ciano, nitro y carbonilo, asimismo sus derivados. En la figura 3 se muestran algunos de los fragmentos aceptor que se emplean en el diseño de este tipo de sistemas D-A.

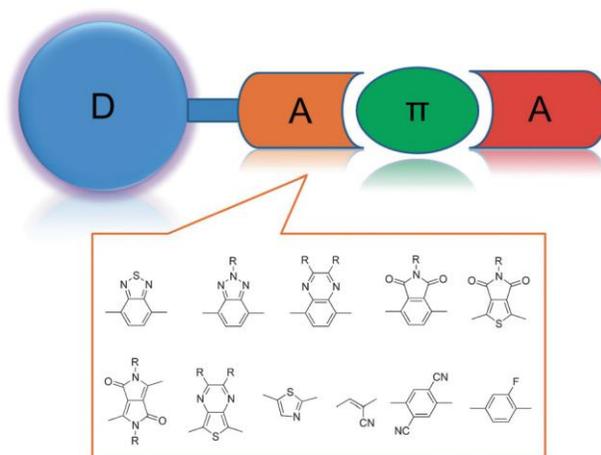


Figura 3. Representación de compuestos con arquitectura D-A- π -A, así como algunos de los bloques de construcción empleados.¹⁶

Los heterociclos se pueden emplear como motivos electroaceptores de eficiencia si están adecuadamente sustituidos y dispuestos.¹ Dentro de los heterociclos más populares que se han empleado como fragmentos aceptores se encuentran los benzazoles, siendo tres los más reportados: el [2,1,3] benzotiadiazol (BTD), [2,1,3] benzoselenadiazol (BSD) y el [2,1,3] benzotriazol (BTz), dichas moléculas son deficientes de electrones debido a la disposición de los heteroátomos que se encuentran en su estructura (Figura 4).¹⁷

¹⁴ Lee S.; Heo J.; Woo H.; Lee J.; Seo Y.; Lee C.; Kim S.; Kwon O. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1-14.

¹⁵ (a) Qi, J.; Sun, C.; Li, D.; Zhang, H.; Yu, W.; Zebibula, A.; Lam, J. W. Y.; Xi, W.; Zhu, L.; Cai, F.; Wei, P.; Zhu, C.; Kwok, R. T. K.; Streich, L. L.; Prevedel, R.; Qian, J.; Tang, B.Z. *ACS Nano* **2018**, *12*, 7936–7945; (b) Chernov, K. G.; Redchuk, T. A.; Omelina, E. S.; Verkhusha, V. V. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6423-6446.

¹⁶ Wu, Y.; Zhu, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039-2058

¹⁷ Das, S.; Pati, P. B.; Zade, S. S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5410-5417

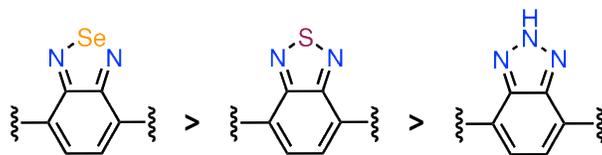


Figura 4. Estructuras de [2,1,3]-benzoselenadiazol (BSD), [2,1,3]-benzotiadiazol (BTD) y el [2,1,3]-benzotriazol (BTz) respectivamente, ordenados de menor a mayor carácter aceptor.

En el caso particular de la molécula de BTD, ésta fue sintetizada por primera vez en 1889 por Hinsberg,¹⁸ sin embargo, desde hace algunas décadas ha tomado relevancia, siendo una de las unidades electrodeficientes que más se ha empleado en estructuras moleculares con amplio espectro de aplicación en diversos ámbitos como dispositivos optoelectrónicos,¹⁹ celdas solares, biosensores y materiales luminiscentes.¹⁷

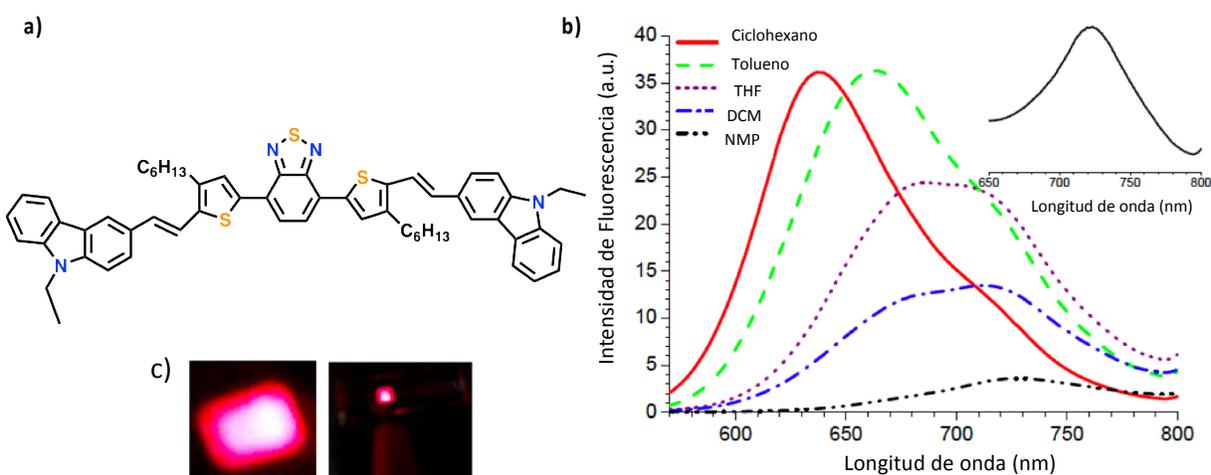


Figura 5. a) Estructura del compuesto reportado por Ledwon *et al.*, b) espectros de fluorescencia en disolución en distintos disolventes. Inserto: Espectro de emisión en estado sólido del mismo compuesto y c) dispositivo OLED empleando dicho compuesto.²⁰

Recientemente, Ledwon *et al.* sintetizaron un compuesto con una arquitectura D- π -A- π -D (Figura 5), empleando fragmentos de carbazol como unidad donadora, benzotiadiazol (BTD) como unidad aceptor y 2-vinil-3-hexil-tiofeno como grupo π enlazante; la molécula resultante presenta un fuerte desplazamiento hacia el rango del NIR, tanto en disolución como en estado sólido, lo cual indica que la combinación de estos tres fragmentos permite que se genere una menor brecha energética, generando un material con propiedades emisivas muy interesantes, comprobándose la aplicación de este compuesto en dispositivos OLED.²⁰

¹⁸ Langis-Barsetti, S.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5034-5045.

¹⁹ Moonsin, P.; Prachumrak, N.; Namuangruk, S.; Jungstittiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoasuk, T.; Promarak, V. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6388-6390.

²⁰ Ledwon, P.; Zassowski, P.; Jarosz, T.; Lapkowski, M.; Wagner, P.; Cherpak, V.; Stakhira, P. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2219-2227.

Por otro lado, el heterociclo 1,2,3-benzotriazol (BTz) también es conocido por su carácter de aceptor de electrones. Ha sido empleado como bloque de construcción para materiales poliméricos para celdas solares de heterounión en bulto (BHJ, por sus siglas en inglés).²¹ Además, la modificación estructural que se puede llevar a cabo sobre el enlace N-H del BTz permitiría realizar una modificación a su solubilidad y propiedades emisivias.²²

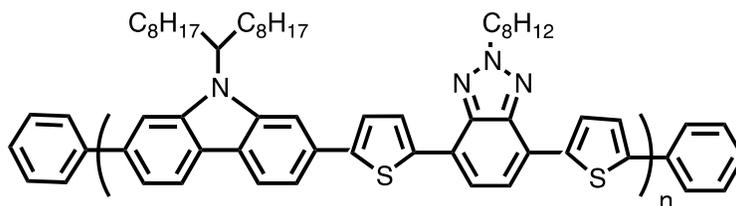


Figura 6. Polímero de DTBTz

En 2010, se sintetizó un polímero basado en carbazol y benzotriazol enlazados por tiofenos DTBTz (Figura 6), el cual presentó alta estabilidad térmica y excelente solubilidad por la cadena alifática sobre el nitrógeno central del benzotriazol. Estudios preliminares demostraron que este polímero presentó un alto poder de conversión de eficiencia.²³

1.1.2 Carbazol como grupo donador

Dentro de los fragmentos donadores de electrones más empleados para la construcción de sistemas D-A se ven involucrados grupos funcionales como *N,N*-difenilamino, grupos metóxi así como heterociclos, típicamente tiofeno o compuestos organometálicos como ferroceno. De igual forma, la molécula de carbazol y sus derivados se utilizan con frecuencia grupos donadores debido a su fuerte capacidad para donar electrones y las moléculas obtenidas a menudo tienen propiedades de emisión.^{1,6,24}

El carbazol es un compuesto económico y se puede funcionalizar con una variedad de unidades conjugadas que permite el surgimiento de nuevos materiales. Los derivados de carbazol son una clase de moléculas con aplicaciones optoelectrónicas.²⁵

En el grupo de investigación del Dr. Rodríguez-Molina se ha empleado la molécula de carbazol como fragmento donador en la construcción de moléculas con estructuras D- π -A- π -D (Figura

²¹ Li, W.; Yan, L.; Zhou, H.; You, W. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6470-6476.

²² Peng, B.; Najari, A.; Liu, B.; Berrouard, P.; Gendron, D.; He, Y.; Zhou, K.; Zou, Y.; Leclerc, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 2026-2033.

²³ Chiu, C.; Sheng, Y.; Lin, W.; Juwita, R.; Tan, C.; Tsai, H. *ACS Omega* **2018**, *3*, 433-445

²⁴ Song, X.; Wang, M.; Kong, L.; Zhao, J. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 18189-18198.

²⁵ Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C.; *Nature* **2012**, *492*, 234-238

7),²⁶ debido a la facilidad de adquisición de este fragmento así como a sus propiedades ópticas, ya que como se mencionó anteriormente, la molécula de carbazol es un fluoróforo de emisión azul. Las características más importantes de los materiales a base de carbazol son los altos rendimientos cuánticos de fluorescencia, altos coeficientes de extinción molar y la capacidad para polimerizarse. Algunas propiedades como los niveles energéticos pueden cambiarse alterando la arquitectura de la molécula ya que pueden modificarse fácilmente las posiciones 3, 6 y 9H del carbazol para ajustar las propiedades ópticas.²⁷

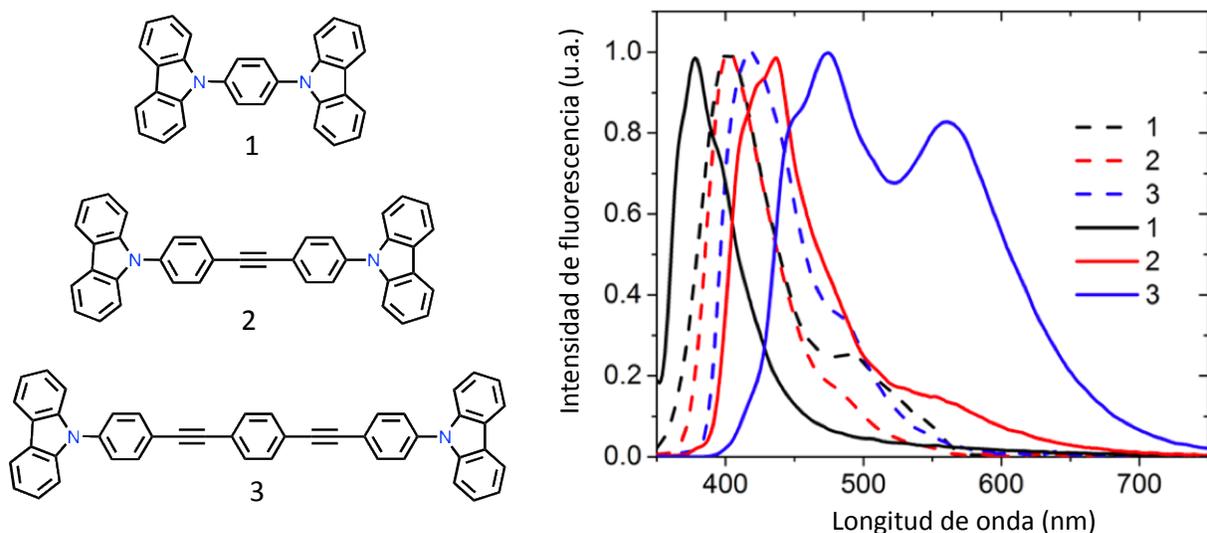


Figura 7. Comparación de los espectros de emisión para los compuestos **1-3** en disolución de THF (línea punteada) y en el estado sólido (línea sólida).²⁶

De igual forma, en 2008 Palayangoda *et al.* desarrollaron un compuesto con estructura D- π -A- π -D basada en carbazol para generar nanopartículas orgánicas fluorescentes (FONs), cuya aplicación se encuentra principalmente en materiales optoelectrónicos de tamaño nanométrico. En este caso, además de la elección de los fragmentos donador, aceptor y el resto de los motivos π , la emisión en las FON también está relacionada con el tamaño de las partículas, observándose una emisión con desplazamiento al rojo conforme aumenta el tamaño de las nanopartículas.²⁸

²⁶Aguilar-Granda, A.; Pérez-Estrada, S.; Roa, A.; Rodríguez-Hernández, J.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez, M.; Rodríguez-Molina, B. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3435-3444

²⁷ Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, M.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732-742.

²⁸ Palayangoda, S. S.; Cai, X.; Adhikari, R. M.; Neckers, D. C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 281-284.

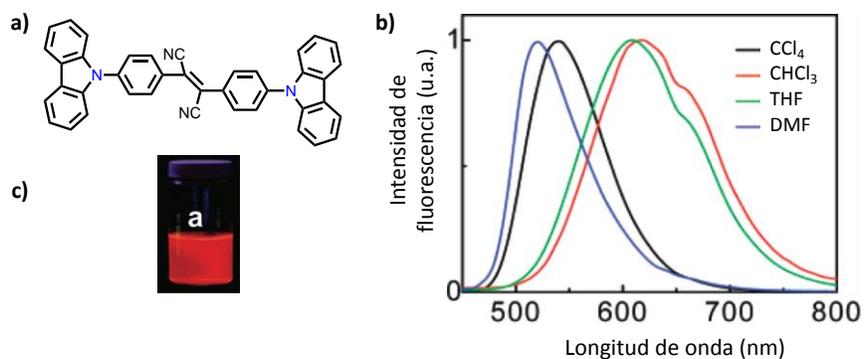


Figura 8. a) Estructura y b) Espectro de emisión normalizada de 1,2-diciano-trans-1,2-bis-4-(carbazolil)feniletileno en diversos disolventes, c) Nanopartículas de **a** bajo luz UV a 360 nm.²⁸

1.2 Rotores moleculares en disolución

Los rotores moleculares en disolución constituyen un grupo emergente de moléculas fluorescentes que poseen una arquitectura donador- π -aceptor que permite la transferencia de electrones en la conformación plana. Se caracterizan por adoptar estados excitados de transferencia de carga intramolecular torcidos (TICT, por sus siglas en inglés) debido a la fotoexcitación. Esta conformación torcida posee una energía de estado excitado inferior (S_1^*) y está asociada a una emisión de fluorescencia con desplazamiento positivo (hacia el rojo) o a través de una relajación no radiativa, dependiendo de la estructura molecular del rotor.^{29,30}

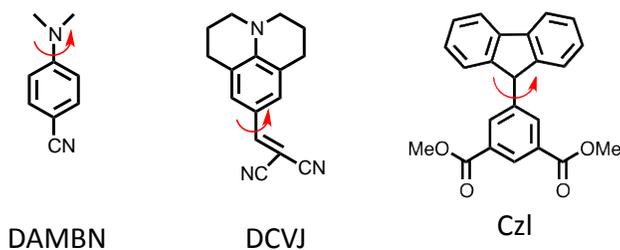


Figura 9. Ejemplos de rotores moleculares en disolución.

En la figura 9 se muestran algunos ejemplos de moléculas que se caracterizan por presentar el estado excitado TICT: 4-dimetilaminobenzonitrilo (DAMBN); 9-(dicianovinil)-julolidina (DCVJ)³¹ e isoftalato de 5-(9H-carbazol-9-ilo) (Czl).³²

²⁹ Goh, W.; Lee Min.; Joshep, T.; Quah, S.; Brown, C.; Verma, C.; Brenner, S.; Ghadessy, F.; Teo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6159-6162

³⁰ Umar, S.; Kumar, A.; Goel, A. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 187-191

³¹ Demchenko, A. P. *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*; Springer Science & Business Media, 2010.

³² Lifshits, L. M.; Budkina, D. S.; Singh, V.; Matveev, S. M.; Tarnovsky, A. N.; Klosterman, J. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 27671-27683.

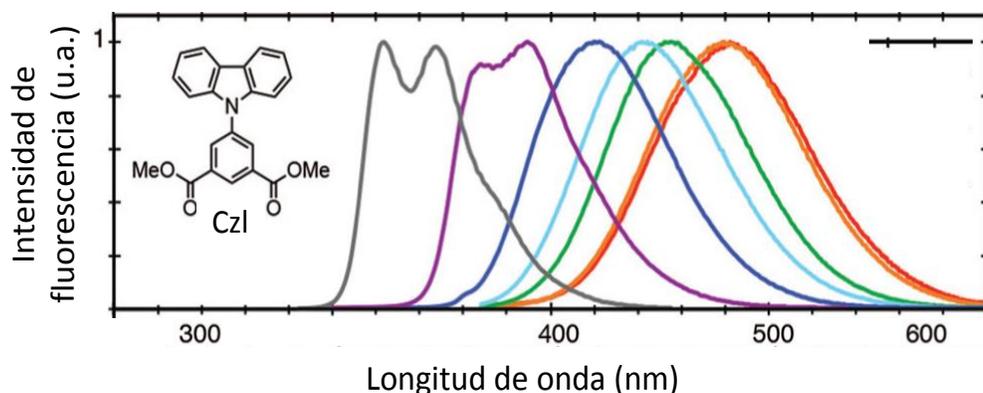


Figura 10. Espectro de emisión de 5-(9H-carbazol-9-ilo) Czl, en distintos disolventes.²⁶

A manera de ejemplo, en la figura 10, se muestra el caso específico de la molécula Czl, cuya emisión exhibe un comportamiento altamente solvatocrómico. El aumento en la polaridad del disolvente, de ciclohexano a etanol, provoca un desplazamiento batocrómico, así como un ensanchamiento del espectro, lo cual indica la presencia de estados excitados altamente polarizados, TICT.

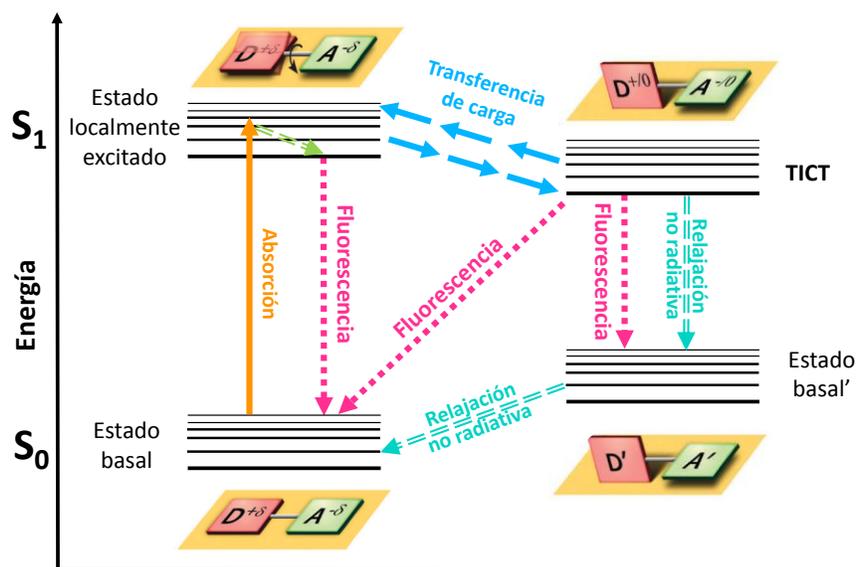


Figura 11. Energía para el estado basal y excitado en la configuración plana y torcida de una molécula con TICT.²⁴

El estado excitado fotoinducido TICT es un mecanismo que se ha encontrado en diversos sistemas D-A y se encuentra mediado por una rotación alrededor de los enlaces que conectan a los motivos donador y aceptor; asimismo, puede interpretarse como un estado vibracional dominante que permite una mejor pérdida de energía (Figura 11). La formación de dicho estado

excitado se ve fuertemente influenciada por impedimento estérico, viscosidad y polaridad del disolvente.^{33,34} Estos comportamientos se discutirán en detalle en las siguientes subsecciones.

1.3.1 Efecto de la polaridad del disolvente en la fluorescencia

Habitualmente en disolventes no polares, las moléculas conjugadas sólo muestran una banda en el espectro de fluorescencia, la cual se origina en el estado localmente excitado (LE, por sus siglas en inglés) y la banda del estado TICT de longitud de onda larga aparece a medida que aumenta la polaridad.²² Esto se explica porque las moléculas de disolventes polares se orientan a lo largo del dipolo de la molécula, alineando sus campos eléctricos. Posterior a la relajación, las moléculas de disolvente vuelven a la orientación que tenían en el estado fundamental. Como consecuencia, la molécula bajo estudio exhibe un desplazamiento batocrómico que refleja la energía empleada para la reorientación de las moléculas de disolvente, como se ilustra en la figura 12. La magnitud de dicho efecto depende fuertemente de la polaridad del disolvente, es decir, de su constante dieléctrica ϵ , de la viscosidad, polarizabilidad, acidez y basicidad de dicho medio.³⁵

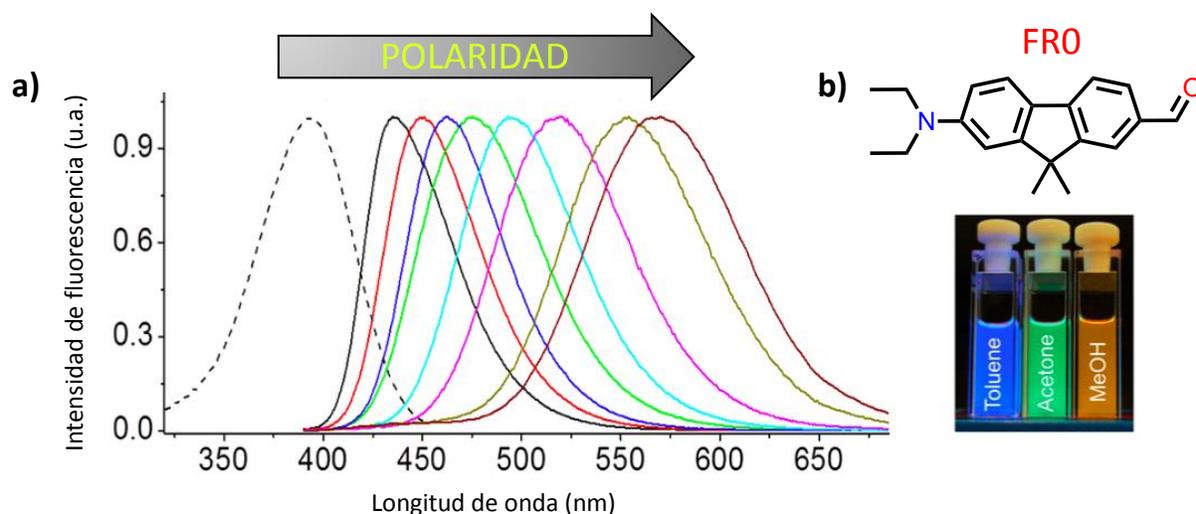


Figura 12. a) Espectros de fluorescencia de **FRO** exhibiendo la dependencia de la polaridad del medio. b) Estructura y emisión del compuesto **FRO** en tolueno, acetona y metanol.³⁶

Además, la polaridad de las moléculas bajo estudio suele estar estrechamente relacionada con la habilidad de formar interacciones de tipo enlace de hidrógeno con las moléculas de disolvente. La mayoría de los compuestos D-A-D presentan un abatimiento de su fluorescencia en

³³Bohnwagner, M.; Burghardt, I.; Dreuw, A. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 14-27.

³⁴Sasaki, S.; Drummen, G.; Konish, G. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2731-2743

³⁵Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition*; **2012**.

³⁶Kucherak, O. A.; Didier, P.; Mély, Y.; Klymchenko, A. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 616-620.

disolventes polares próticos generalmente, debido al estado excitado de transferencia de carga intramolecular torsionado. La estructura D-A-D asegura que, después de la absorción de luz, se lleve a cabo una transferencia de carga del fragmento donador al aceptor, lo que conlleva a la presencia de un estado dipolar excitado. Éste último se relaja interactuando con los dipolos del disolvente por lo que entre más polar sea el disolvente, la emisión del compuesto presentará un corrimiento hacia longitudes de onda de menor energía.³⁷

1.3.2 Efecto de la viscosidad del medio en la fluorescencia

De manera similar, la viscosidad del disolvente también afecta la velocidad de formación del estado excitado TICT en moléculas donador-aceptor. En medios de baja viscosidad, la rotación rápida de los fragmentos móviles (rotadores) induce la relajación térmica no radiativa de la energía de excitación, lo que da como resultado un abatimiento en la intensidad de la fluorescencia. Cuando la viscosidad del medio aumenta, la rotación se restringe gradualmente, dando como resultado una intensidad de fluorescencia mejorada (Figura 13). Por lo tanto, los rotores moleculares fluorescentes pueden usarse como sondas de viscosidad y temperatura en diversos medios.³⁸

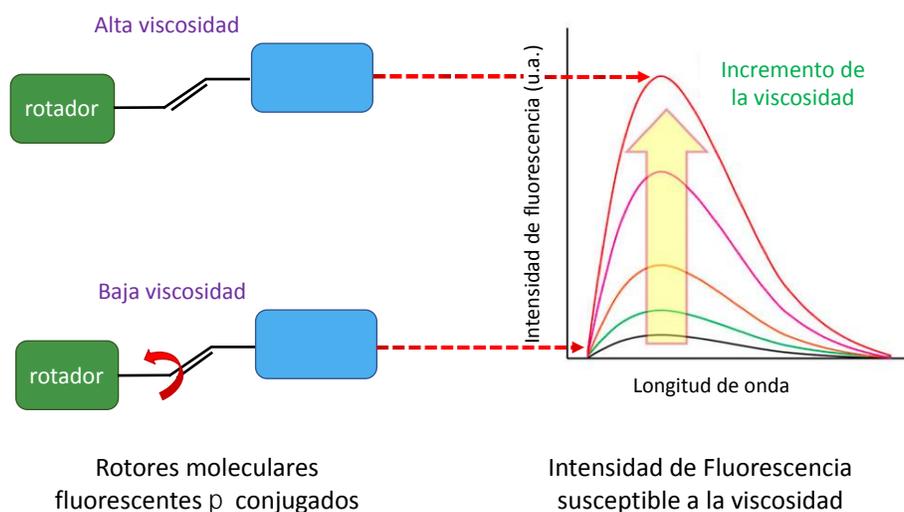


Figura 13. Estructura química general de los rotores moleculares fluorescentes y el efecto de la viscosidad del medio.²⁴

Debido a que las vías de relajación pueden modificarse fácilmente mediante la inclusión de sustituyentes en la molécula, la polaridad del medio y las restricciones estéricas, el estado

³⁷ Klymchencko, A. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 366-375.

³⁸ Lee, S.; Heo, J.; Woo, H. C.; Lee, J.; Seo, Y. H.; Lee, L.; Kim, S.; Kwon, O. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13706-13718.

excitado TICT puede fácilmente emplearse para diseñar estratégicamente moléculas funcionales novedosas.

Inspirados en las moléculas que hasta el momento han sido reportadas, así como las múltiples aplicaciones; ya sea como elementos de biomagen o bien en el desarrollo de materiales funcionales, en el presente proyecto se planteó desarrollar una estrategia de diseño y síntesis que nos permita obtener nuevos compuestos sólidos fluorescentes con una arquitectura D- π -A- π -D, basados en fragmentos ampliamente utilizados como bloques de construcción en estructuras análogas, que presenten emisión tanto en disolución como en el estado sólido, permitiendo así explorar las propiedades fotofísicas en ambas fases.

2. Hipótesis

La inclusión de fragmentos deficientes de electrones como benzotiadiazol y benzotriazol en compuestos lineales π conjugados con arquitectura D-A-D, permitirá modificar las propiedades fotofísicas tanto en disolución como en estado sólido de dichas moléculas. Estos componentes permitirán explorar propiedades de estímulo-respuesta, al variar la polaridad del medio se observará un desplazamiento batocrómico en la emisión de las moléculas bajo estudio.

3. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar espectroscópicamente en disolución y en el estado sólido compuestos sólidos π conjugados con arquitectura D-A-D, empleando carbazol como grupo donador y como fragmentos aceptores benzotriazol y benzotiadiazol, asimismo estudiar sus propiedades fotofísicas en ambas fases.

3.1 Objetivos particulares

- Sintetizar compuestos π conjugados incluyendo moléculas de 2,1,3-benzotiadiazol y benzotriazol como fragmentos electroattractores al interior de la molécula.
- Realizar la caracterización estructural y de estabilidad térmica de los compuestos resultantes en el estado sólido mediante difracción de rayos X de polvos y análisis térmicos.
- Determinar los cambios en las propiedades fotofísicas de los compuestos sintetizados mediante estudios de absorción y fluorescencia en disolución y en estado sólido.
- Establecer el efecto de la polaridad del disolvente con la emisión en disolución de los compuestos sintetizados.

4. Análisis y discusión de resultados

Para determinar la influencia del grupo aceptor en la arquitectura D-A-D de moléculas π conjugadas basadas en carbazol, se diseñó una familia de tres miembros con una modificación al fragmento central de un compuesto recientemente reportado y estudiado por nuestro grupo de investigación (Figura 14).²⁶

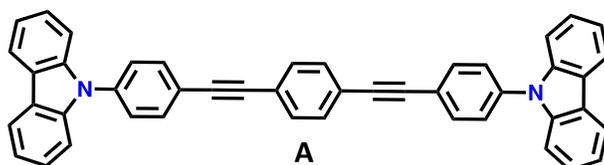


Figura 14. Estructura de 1,4-bis(((9-H-carbazolil)fenil)etinil)benceno.²⁶

A continuación, se describirá a detalle la síntesis y caracterización de las tres moléculas objetivo (Figura 15), las cuales son resultado de la inserción de fragmentos electroattractores en la parte central del esqueleto de A (Figura 14).

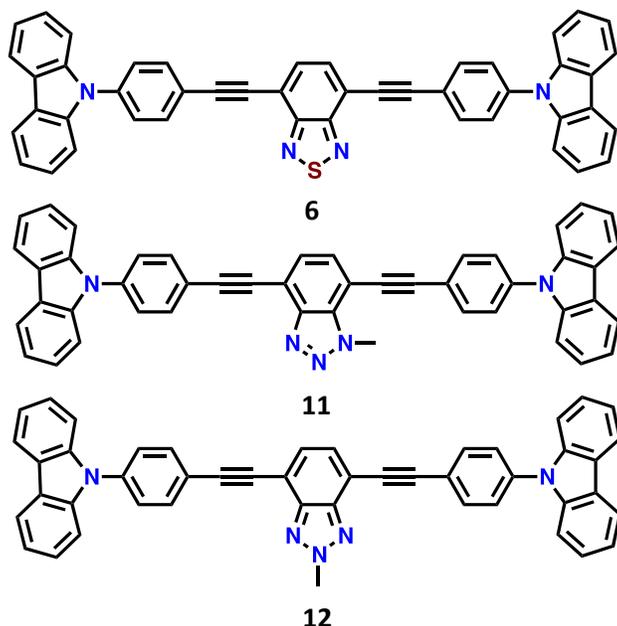
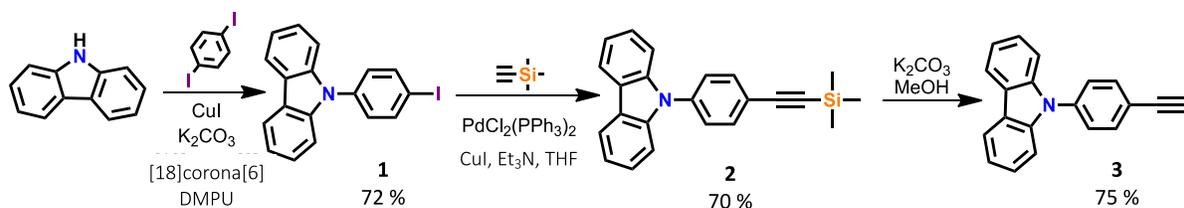


Figura 15. Estructura de los compuestos sintetizados en el presente proyecto

4.1 Síntesis y caracterización en disolución

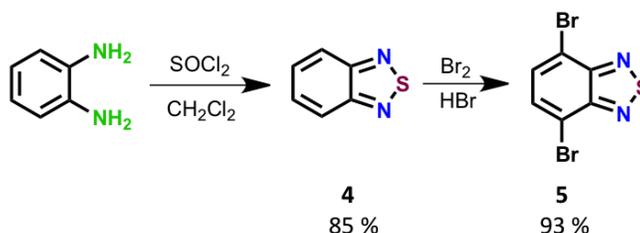
Para comenzar con la síntesis de los compuestos, se preparó primero el intermediario **3** (Esquema 1) cuya síntesis involucra acoplamientos de Ullmann y Sonogashira, catalizados por Cu(I) y Pd(II), respectivamente. Cabe resaltar que la ruta sintética de los intermediarios **1-3** ha sido desarrollada por nuestro grupo de trabajo. El producto deseado se aisló como un sólido

beige en un 75 % de rendimiento. La presencia del producto deseado fue corroborada mediante espectrometría de masas de alta resolución (DART), observándose un pico con m/z $[C_{20}H_{13}N]^+$ de 268.1123 correspondiente al ion molecular de **3**, dicho valor es consistente con el ion molecular esperado de 268.1128.



Esquema 1. Ruta de síntesis para el compuesto **3**, anteriormente reportado.²⁵

Por otra parte, se realizó la síntesis del fragmento de benzotiadiazol (Esquema 2). Partiendo de *o*-fenilendiamina comercialmente disponible y cloruro de tionilo, se obtuvo el compuesto **4** como un sólido beige en buen rendimiento. La caracterización de este compuesto se realizó mediante espectrometría de masas y por RMN de 1H y ^{13}C en disolución. En el espectro de RMN de 1H se observaron dos patrones de señales tipo AA'BB' con un desplazamiento de 7.99 ppm (2H, $J_{AB} = 3.6$ Hz) y 7.57 ppm (2H, $J_{AB} = 3.6$ Hz) mientras que en RMN de ^{13}C se observaron tres señales con desplazamiento en 154.9, 129.4 y 121.7 ppm. Asimismo, en el espectro de masas de alta resolución (DART) se observó un pico con m/z $[C_6N_2S]^+$ de 137.0171 atribuido al ion molecular de **4**, correspondiente al ion esperado de 137.0173.

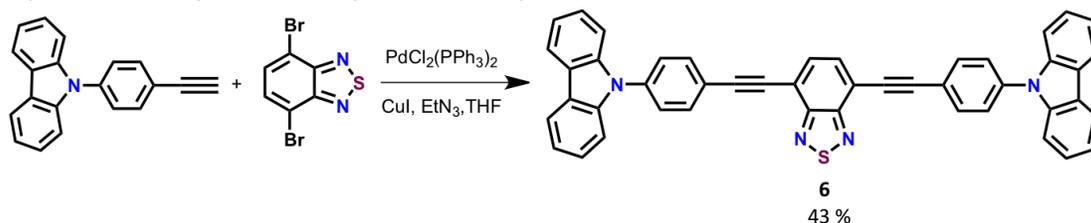


Esquema 2. Ruta de síntesis para la obtención de los compuestos **4** y **5**.³⁹

A continuación, como se muestra en el Esquema 2 el compuesto **4** se sometió a una reacción de bromación empleando HBr y Br_2 . El producto deseado (**5**) se obtuvo como un sólido blanco en un 93% de rendimiento, el cual se caracterizó mediante RMN de 1H observándose una señal simple en 7.72 ppm (2H), mientras que en el espectro de RMN de ^{13}C fue posible observar tres señales con desplazamiento químicos en 153.1, 132.5 y 114.0 ppm; estos resultados indican que se llevó a cabo la bromación en las posiciones 1 y 4 del anillo aromático del heterociclo. Además, el espectro de masas de alta resolución (DART), mostró un ion molecular de m/z $[C_6H_2Br_2N_2S]^+$ de 294.8350, dicho valor es consistente con el ion molecular esperado de 294.8363. Es

³⁹ Mancilha, F. S.; DaSilveira Neto, B. A.; Lopes, A. S.; Moreira, P. F.; Quina, F. H.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924-4933.

importante resaltar que, en el espectro de masas se observó un triplete con intensidades 1:2:1 correspondiente al patrón isotópico del ^{79}Br y ^{81}Br .



Esquema 3. Ruta de síntesis para la obtención del compuesto **6**

Empleando los compuestos **3** y **5** se sintetizó el compuesto **6** mediante una reacción de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira, utilizando una proporción 2:1 de los sustratos respectivamente, produciendo el compuesto **6** como un sólido amarillo con un 43% de rendimiento (Esquema 3). El bajo rendimiento se puede atribuir a la presencia de una reacción en competencia, el acoplamiento de Glaser, que se favorece en presencia de oxígeno y alquinos terminales dando como resultado el producto de homoacoplamiento entre ellos. Dicha reacción representa el 23% de rendimiento total, aproximadamente.

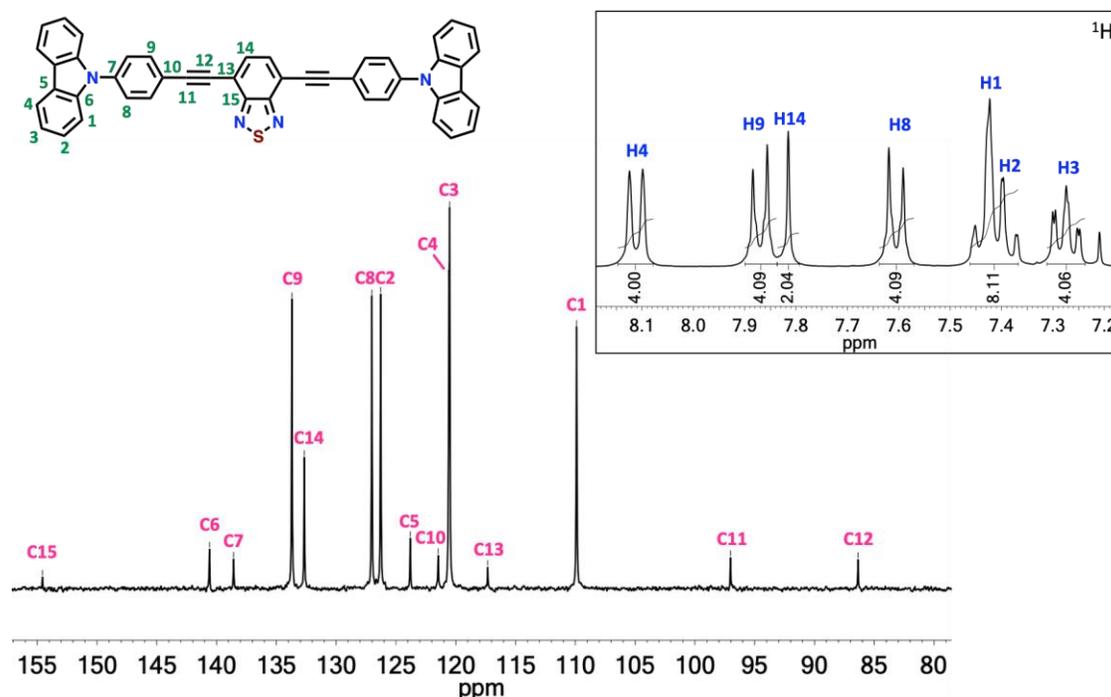
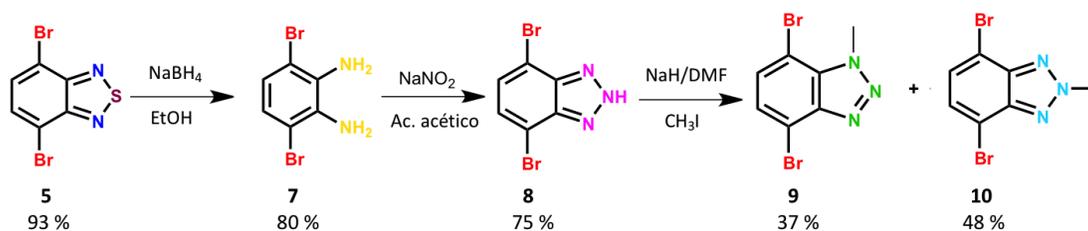


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C asignado de **6**. Inserto: Región aromática del espectro RMN ^1H . Obtenidos en CDCl_3 a 75 y 300 MHz, respectivamente

El compuesto **6** se caracterizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C en disolución (Figura 16). En el espectro de RMN ^1H se observó un conjunto de señales en la región correspondiente a los protones aromáticos en la cual se presenta un sistema AA'XX' con un desplazamiento de 7.79 ppm (8H, $J_{AX} = 8.4$ Hz) y una señal en forma de singulete en 7.87 ppm (2H) que corresponde al protón del anillo del fragmento aceptor de la molécula. En el espectro de RMN ^{13}C se observan 15 señales,

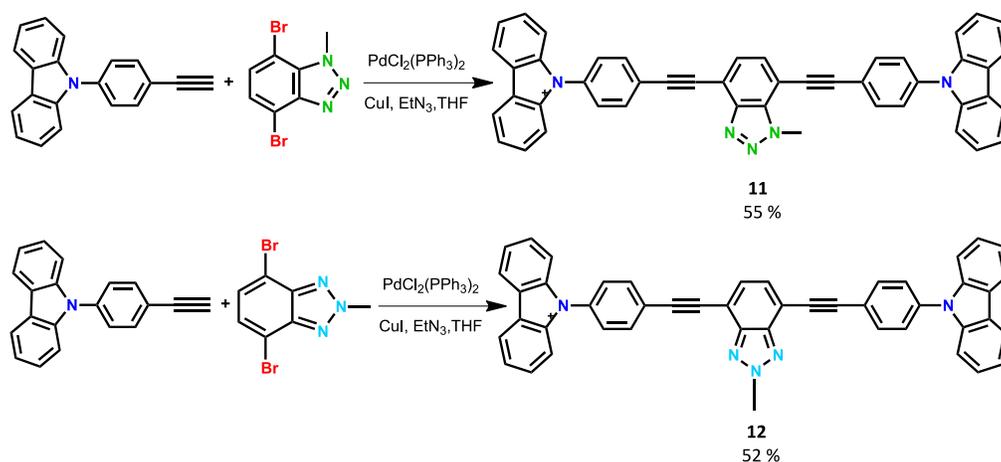
que son congruentes con la simetría de la molécula, las señales en 97.0 y 86.3 ppm indican la obtención del producto dado que estas corresponden a los carbonos del triple enlace, mientras que, la señal en 154.5 ppm se puede asignar al carbono del heterociclo que se encuentra enlazado al nitrógeno. Adicionalmente, se obtuvo el espectro de masas de alta resolución (DART), el cual mostró un ion molecular de m/z $[C_{46}H_{26}N_4S]^+$ de 667.1959 que coincide con el ion molecular calculado 667.1956, confirmando así la obtención del compuesto **6**.

Para continuar evaluando el efecto de la sustitución del motivo aceptor sobre el esqueleto de la Figura 14 a continuación, se describe la síntesis y caracterización de los compuestos **11** y **12** que incluyen benzotriazol, como fragmento aceptor.



Esquema 4. Ruta de síntesis para la obtención de los compuestos **9** y **10**.

Una vez sintetizado el compuesto **5**, se empleó borohidruro de sodio en etanol anhidro para llevar a cabo una reducción y de esta manera obtener el compuesto **7** como un sólido blanco con un rendimiento del 80 %. Posteriormente, se sometió a una reacción de ciclación bajo condiciones ácidas en presencia de nitrito de sodio, para dar como resultado el benzotriazol **8**, el cual fue aislado como un sólido rosa en un 75% de rendimiento. Ambos compuestos (**7** y **8**) fueron caracterizados por RMN 1H y ^{13}C y por espectrometría de masas. De manera análoga al compuesto **5**, los espectros de masas presentaron un triplete, cuya intensidad 1:2:1 característico de un sistema dibromado, correspondiente al patrón isotópico del ^{79}Br y ^{81}Br . Finalmente, el compuesto **8** se sometió a una reacción de *N*-metilación con yodometano para obtener los compuestos **9** y **10** como sólidos blancos en un 37 % y 48 % de rendimiento, respectivamente (Esquema 4). De igual forma, la estructura molecular de estos compuestos fue confirmada por RMN de protón donde en el espectro del compuesto **9** se observaron dos señales dobles en 7.47 y 7.38 ppm y una señal simple en la región de los carbonos alifáticos en 4.56 ppm, mientras que, en el espectro de ^{13}C se observó una señal en 37.1 ppm que confirmó la *N*-metilación del benzotriazol **8**, en el nitrógeno de la posición uno del heterociclo. En el caso del compuesto **10**, por medio de RMN 1H se observaron dos señales simples en 7.44 y 4.58 ppm asignadas a los protones del anillo aromático y al metilo sobre el nitrógeno de la posición dos del benzotriazol, respectivamente. En el espectro de ^{13}C se pueden apreciar cuatro señales, siendo el singulete en 44.5 ppm el que indica la presencia del metilo en la estructura del compuesto.



Esquema 5. Síntesis de los compuestos **11 y **12****

Finalmente, la obtención de los compuestos **11** y **12** se realizó mediante una reacción de acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira entre el compuesto **3** y los intermediarios bromados **9** y **10**, en relación 2:1 (Esquema 5). Al igual que en la síntesis del compuesto **6** para la síntesis de los compuestos **11** y **12** también se obtuvo el producto de acoplamiento tipo Glaser en un rendimiento del 15 %.

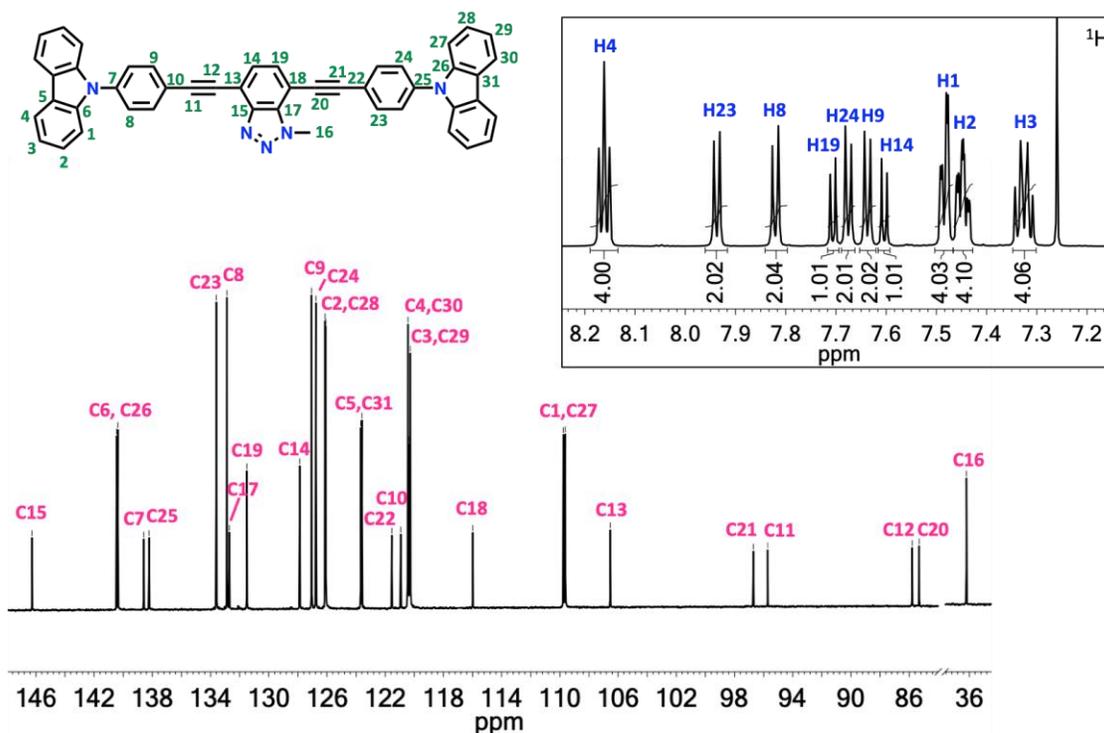


Figura 17. Espectro de RMN ¹³C asignado de **11**. Inserto: Región aromática del espectro RMN ¹H. Obtenidos en CDCl₃ a 175 y 700 MHz, respectivamente.

El compuesto **11** se obtuvo como un sólido beige en un rendimiento del 55 %, su espectro de RMN ¹H mostró un conjunto de siete señales que integra para los átomos de hidrógeno correspondientes a la molécula, una de ellas se encuentra en baja frecuencia con un

desplazamiento de 4.74 ppm correspondiente al metilo. En el espectro de RMN ^{13}C se pueden observar cuatro señales con desplazamientos químicos en 96.7, 95.7, 85.8 y 85.3 ppm, los cuales corresponden a los carbonos de los alquinos, lo anterior sugiere que el acoplamiento se llevó a cabo en las dos posiciones del benzotriazol metilado, además de un pico en 36.2 ppm atribuido al metilo del fragmento central (Figura 17).

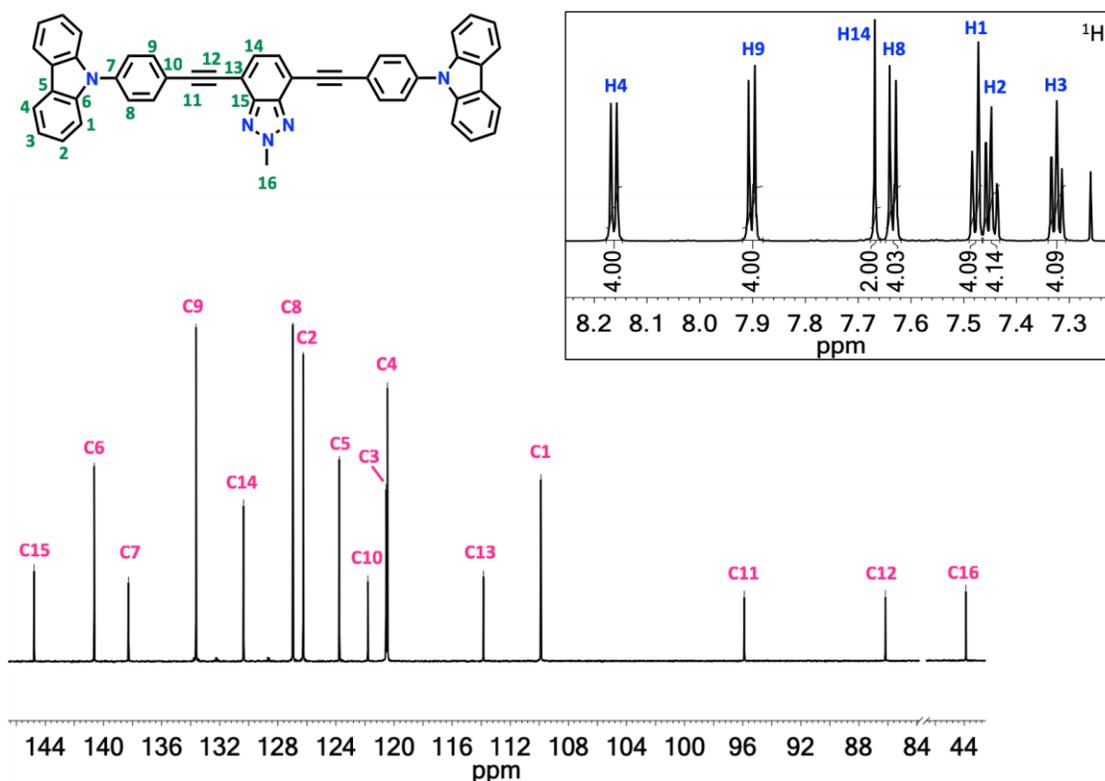


Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C asignado de **12**. Inserto: Región aromática del espectro RMN ^1H de **12**. Obtenidos en CDCl_3 a 175 y 700 MHz, respectivamente.

Debido a la baja solubilidad del compuesto **12**, fue necesario emplear un equipo de RMN de 700 MHz con criosonda para realizar la caracterización por RMN ^1H y ^{13}C . En el primer caso, se observa un conjunto de seis señales en la región de los protones aromáticos que integran para todos los protones presentes en la molécula, también se observa una señal en 4.66 ppm que corresponde a los tres protones del grupo metilo. En el espectro de RMN de ^{13}C , se observan dos picos, uno en 95.9 y otro en 86.1 ppm atribuidos a los carbonos con hibridación *sp*, sugiriendo que el acoplamiento carbono-carbono de tipo Sonogashira se efectuó exitosamente en las dos posiciones del grupo aceptor además de un pico en 43.8 ppm atribuido al metilo del benzotriazol (Figura 18). La obtención de los compuestos **11** y **12** también fue corroborada mediante espectrometría de masas de alta resolución (FAB+), al coincidir el ion molecular de m/z $[\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{N}_5]^+$ de 663.2423 con el ion molecular calculado de 663.2416 para el compuesto **11** y el

ion molecular de m/z $[C_{47}H_{29}N_5]^+$ de 663.2423 con el ion molecular calculado de 663.2407 para el compuesto **12**.

4.2 Espectroscopia de absorción y fluorescencia en disolución

Dadas las características de los nuevos compuestos D-A-D sintetizados y debido a que en la literatura se han reportado diversos estudios de las propiedades luminiscentes de sistemas análogos, una vez que fueron caracterizados los tres compuestos, se analizaron las propiedades fotofísicas en disolución como en estado sólido. Para ello, se obtuvo el espectro de absorción UV/vis y de fluorescencia para los compuestos **6**, **11** y **12** en varios disolventes, ordenados de acuerdo a su polaridad. En la figura 19 se muestran los espectros de absorción en disolución que se obtuvieron, en los cuales no se observa un cambio significativo en el valor de la $\lambda_{\text{máx}}$, de absorción al variar el disolvente y, por lo tanto, la polaridad del medio.

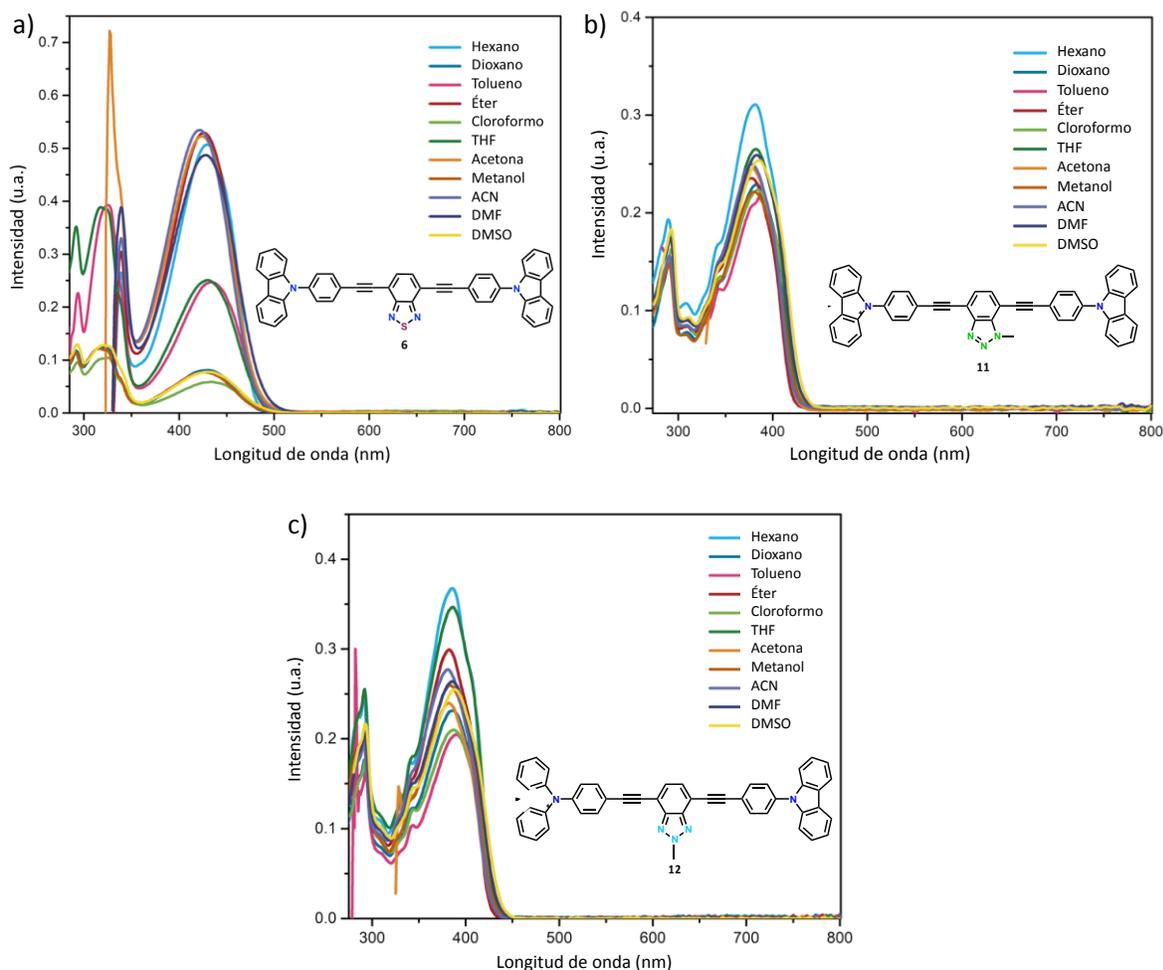


Figura 19. Espectros de absorción de los compuestos (a) **6**, (b) **11** y (c) **12** determinados en varios disolventes ordenados de acuerdo con su polaridad.

En la figura 19a, se puede observar que el espectro de absorción del compuesto **6** en algunos disolventes presenta una naturaleza dual de absorción, en el caso de los espectros de absorción correspondientes a los compuestos **11** y **12** (Figura 19b y c, respectivamente) también presentan este comportamiento, observándose dos bandas; la de más alta energía (entre 290-381 nm) se asocia a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ mientras que la banda de menor energía (382-389 nm) se puede atribuir a transiciones de transferencia de carga del fragmento donador al aceptor central.

Para poder evaluar el efecto del disolvente en el estado excitado de la molécula, se determinó el espectro de emisión, excitando en el valor de la $\lambda_{\text{máx}}$, de absorción en diversos disolventes, los cuales fueron seleccionados en orden creciente de polaridad: hexano, 1,4-dioxano, tolueno, éter, cloroformo, tetrahidrofurano, acetona, metanol, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida y dimetilsulfóxido. Como podrá observarse a lo largo de esta sección, contrario a los espectros de absorción, la emisión de los compuestos **6**, **11** y **12** sí muestra una fuerte dependencia del disolvente, exhibiendo un desplazamiento batocrómico (corrimiento hacia el rojo), debido a la presencia de un estado de excitación relativamente polar consecuencia de la transferencia de carga intramolecular asociada a la fotoexcitación.⁴⁰ Lo anterior indica que, para los tres compuestos, las transiciones electrónicas que se observan son afectadas por el medio.

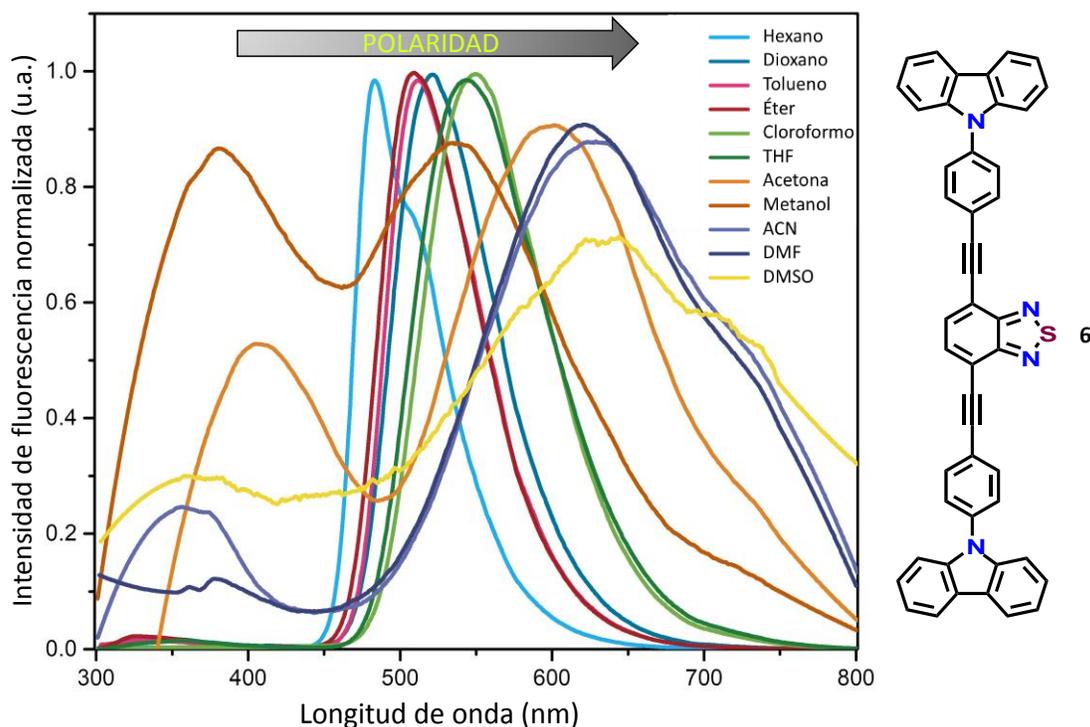


Figura 20. Espectros de emisión normalizados del compuesto **6** en distintos disolventes; al aumentar la polaridad del medio se observa un abatimiento en la intensidad de fluorescencia.

⁴⁰ Sharma, S.; Gupta, A.; Pradeep, C. P.; Dhir, A. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 10517-10523.

En el caso del compuesto **6** (Figura 20), además de exhibir un desplazamiento hacia el rojo conforme se aumentó la polaridad del medio, se observó un abatimiento en la intensidad de la emisión de dicho compuesto en disolventes polares. Se considera que esto se debe a que la molécula adopta una configuración torsionada en un estado excitado TICT de menor energía, lo cual favorece la presencia de un mecanismo de relajación alternativo a la emisión de fluorescencia. Esto sugiere que las moléculas de disolventes polares se encuentran solvatando a la molécula fotoexcitada generando así una mejor redistribución de carga.⁴¹ Asimismo, se puede propiciar la formación de interacciones intermoleculares de tipo enlace de hidrógeno, permitiendo que la energía se disipe de manera no radiativa, lo que se ve reflejado en el abatimiento de la fluorescencia.⁴²

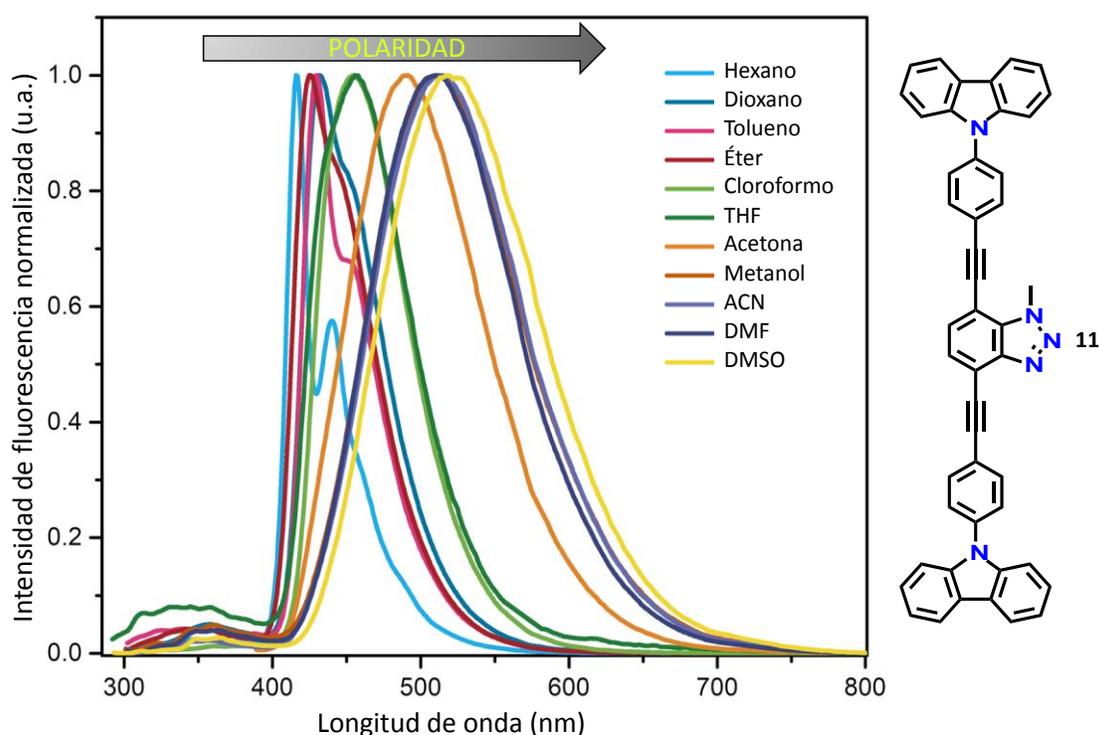


Figura 21. Espectros de emisión normalizados del compuesto **11** en distintos disolventes.

Para continuar con el análisis de las propiedades fotofísicas del compuesto **11**, en los espectros de emisión (Figura 21) no se aprecia un abatimiento de la intensidad de fluorescencia; sin embargo, es evidente un desplazamiento batocrómico conforme aumenta la polaridad del disolvente. El compuesto **11** es el que presenta un mayor desplazamiento de Stokes al variar la polaridad del medio, empleando hexano como disolvente inicial y DMSO como disolvente final.

⁴¹Peckus, D.; Matulaitis, T.; Franckevičius, M.; Mimaitė, V.; Tamulevičius, T.; Simokaitienė, J. R.; Volyniuk, D.; Gulbinas, V.; Tamulevičius, S.; Gražulevičius, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 3218-3226.

⁴² Song, X.; Wang, M.; Kong, L.; Zhao, J. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 18189-18198.

Para hexano se observa una $\lambda_{\text{máx,em}}$ de 416 nm mientras que en DMSO se tiene un valor de 521 nm lo que representa un desplazamiento de 104 nm en el espectro de emisión.

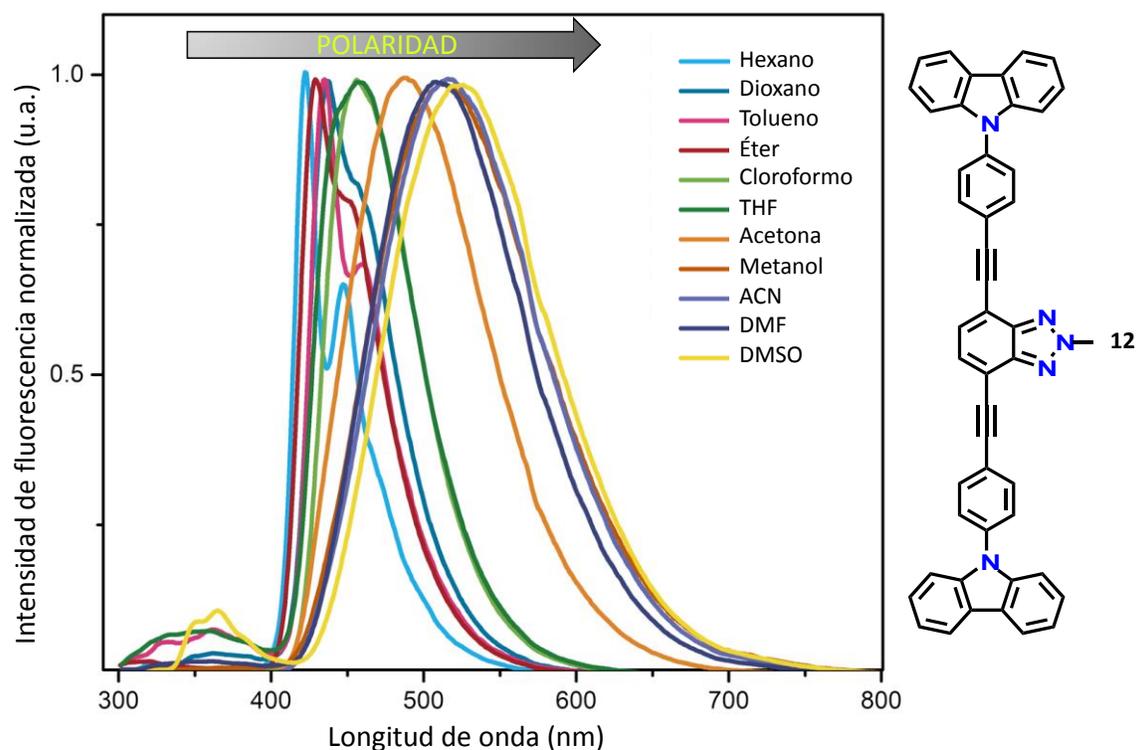


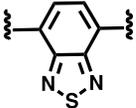
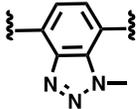
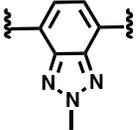
Figura 22. Espectros de emisión normalizados del compuesto **12** en distintos disolventes.

En la figura 22 se presentan los espectros de emisión para el compuesto **12** para el cual también se llevó a cabo el mismo análisis y, en este caso, en hexano se registró una $\lambda_{\text{máx,em}}$ de 423 nm mientras que, al incrementar la polaridad del medio empleando DMSO se obtuvo un valor de 522 nm, obteniéndose así un desplazamiento de Stokes de 97 nm (Figura 22b). Estos resultados sugieren que en el caso de los compuestos **11** y **12**, en los que se introdujo el fragmento BTz metilado como aceptor, la energía de la molécula en el estado excitado se está disipando de manera radiativa, ya que las moléculas de disolvente únicamente están permitiendo que se distribuya la carga de una manera efectiva; sin embargo, no interactúan de tal forma que prevalezca un mecanismo de relajación no radiativo y la emisión no se abate.⁴³

El compuesto **6** es el que presenta un mayor desplazamiento de Stokes de los tres compuestos, esto implica que, además de la influencia del medio, el heterociclo con mayor carácter electroattractor de los tres fragmentos aceptores en la molécula es el benzotriazol. En la Tabla 1 se resumen las propiedades fotofísicas de los tres compuestos.

⁴³ Ricci, F.; Elisei, F.; Foggi, P.; Marrocchi, A.; Spalletti, A.; Carlotti, B. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23726-23739.

Tabla 1. Resumen de las propiedades fotofísicas de los compuestos **6**, **11** y **12**

Disolvente									
	$\lambda_{\text{máx,abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx,em}}$ (nm)	Desplazamiento de Stokes (nm)	$\lambda_{\text{máx,abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx,em}}$ (nm)	Desplazamiento de Stokes (nm)	$\lambda_{\text{máx,abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx,em}}$ (nm)	Desplazamiento de Stokes (nm)
Hexano	338	484	146	291	416	125	290	423	133
1,4-dioxano	292	525	233	292	431	139	292	436	144
Tolueno	293	512	219	292	430	138	294	435	141
Éter	338	509	171	291	425	134	291	429	138
CHCl ₃	294	545	251	293	456	163	292	458	166
THF	290	545	255	292	458	166	292	456	164
Acetona	325	597	272	379	488	109	381	486	105
Metanol ^a	290	—	—	291	516	225	291	512	221
ACN ^a	337	—	—	292	515	223	291	520	229
DMF ^a	339	—	—	292	509	217	292	507	215
DMSO ^a	293	—	—	292	521	229	292	522	230

^a En estos disolventes se observó un abatimiento de la intensidad de fluorescencia.

Como ya se discutió previamente, la presencia de grupos aceptores de electrones fuertes en los compuestos D-A-D afecta las propiedades fotofísicas de la molécula. Con esto en mente y una vez analizados los espectros de emisión de los compuestos **6**, **11** y **12** se comparó dicha información con los datos reportados para el compuesto **A**, el cual ya ha sido estudiado por nuestro grupo de investigación.^{26,44} Lo anterior permitió esclarecer el efecto que ejerce el introducir fragmentos deficientes de electrones en las estructuras aquí descritos.

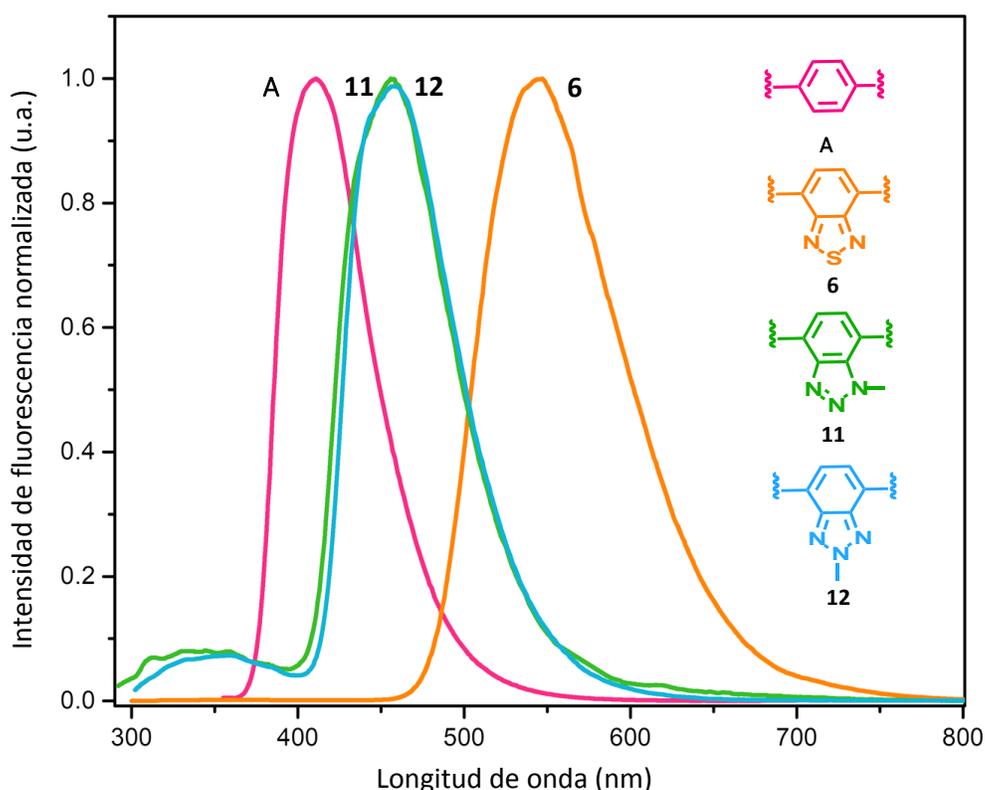


Figura 23. Comparativa de los espectros de emisión en disolución (THF) correspondientes a los compuestos **A**, **6**, **11** y **12**.

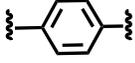
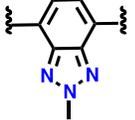
En la figura 23, se presentan los espectros de emisión en disolución (THF) correspondientes a los compuestos **A**, **6**, **11** y **12**. Como puede observarse, al sustituir el fragmento central de la molécula por especies que poseen una mayor deficiencia electrónica, en este caso BTd y Btz metilado, se presenta un desplazamiento batocrómico. El compuesto **A** presenta una $\lambda_{\text{máx}}$ de emisión en 410 nm mientras que al sustituir el fenileno central por una molécula de BTd se observa una $\lambda_{\text{máx,em}}$ en 545 nm, lo cual se traduce en un desplazamiento batocrómico de 135 nm. En el caso de los compuestos **11** y **12**, en los que se ha sustituido una molécula de Btz metilado, también se observa este mismo fenómeno, pero a diferencia del compuesto **6**, estos dos

⁴⁴ Aguilar-Granda, A.; Pérez-Estrada, S.; Sánchez-González, E.; Álvarez, R.; Rodríguez-Hernández, J.; Rodríguez, M.; Roa, A.; Hernández-Ortega, S.; Ibarra, I.; Rodríguez-Molina, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7549-7557.

compuestos sólo se desplazan 46 y 48 nm con respecto a la molécula de referencia (Tabla 2). Por lo tanto, se puede inferir que a pesar de que por su naturaleza los núcleos de BTz y BTz metilados son deficientes de electrones, el BTz es el mejor motivo electroattractor.⁸

De manera complementaria, se determinó el rendimiento cuántico en metanol para los compuestos **6**, **11** y **12** siendo de $\phi_f = 0.40$, 0.53 y 0.43, respectivamente. Dichos valores muestran una mejora al añadir fragmentos deficientes de electrones ya que el rendimiento cuántico reportado en THF para la molécula **A** es $\phi_f = 0.06$.²⁶

Tabla 2. Fragmentos aceptor que fueron sustituidos en la estructura D-A-D y la emisión de dichos compuestos.

Fragmento aceptor	$\lambda_{\text{máx,em}}$ (nm)	Desplazamiento (nm)	Rendimiento cuántico, ϕ_f
	410	-	0.06 ^{a,26}
	456	46	0.53 ^b
	458	48	0.43 ^b
	545	135	0.40 ^b

^a Determinado en THF. ^b Determinados en metanol, empleando Curcumina 102 como estándar.

4.3 Caracterización en el estado sólido

4.3.1 Difracción de Rayos X de monocristal

Con el objetivo de determinar la estructura tridimensional de las moléculas bajo estudio, así como su empaquetamiento cristalino generado a partir de los contactos a corto alcance, se realizaron diversas pruebas de cristalización mediante la técnica de evaporación lenta a temperatura ambiente. Se consiguió obtener monocristales adecuados para los compuestos **6** y **11**. Además, el estudio detallado del empaquetamiento cristalino brindó información para poder establecer una relación entre la estructura y las propiedades emisivas que presentaron los compuestos sintetizados en el presente trabajo.

En el caso del compuesto **6** fue posible obtener dos estructuras cristalinas: una de ellas corresponde a la forma de solvato proveniente de cloroformo y la otra libre de disolvente que crece a partir de benceno. Para el compuesto **11** se obtuvo una estructura cristalina por evaporación lenta a partir de una disolución de éste en acetona. El compuesto **12** por su parte, posee la solubilidad más baja de la triada y los cristales que se obtuvieron fueron de un tamaño muy pequeño por lo que no ha sido posible su determinación estructural en un difractómetro convencional. Por lo anterior, hasta el momento no ha sido posible conocer su estructura cristalina. A continuación, se describen las estructuras cristalinas de los compuestos objetivo, así como las interacciones intermoleculares más importantes que gobiernan su empaquetamiento cristalino.

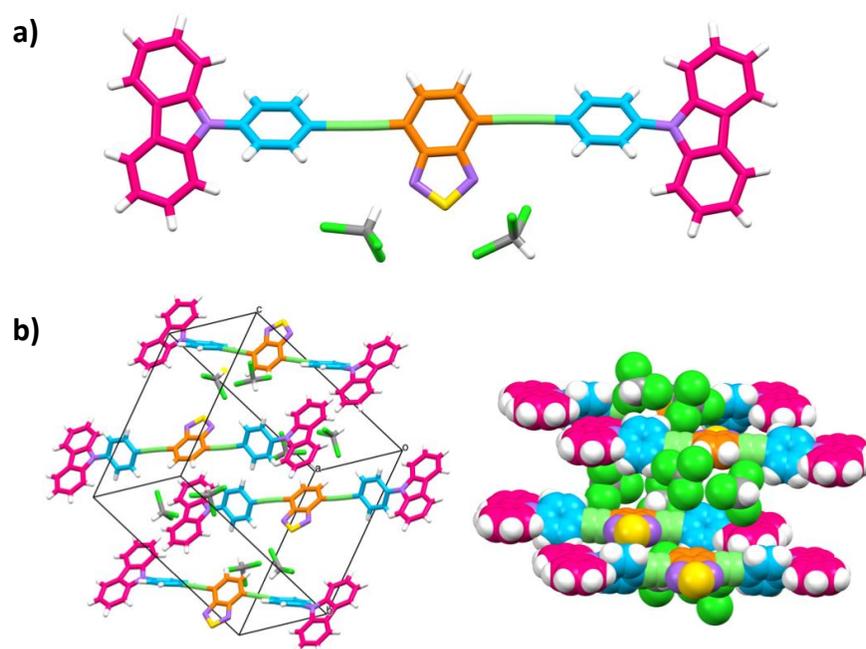


Figura 24. a) Estructura molecular del solvato del compuesto **6** con dos moléculas de cloroformo y b) Dos vistas del empaquetamiento cristalino en el que se pueden observar las moléculas de disolvente en la red cristalina.

El solvato del compuesto **6** se colectó a 100 K dada la inestabilidad de éste, este cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$ y una molécula como unidad asimétrica. En la figura 24a se puede observar la estructura cristalina del compuesto con las moléculas de cloroformo presentes en la red cristalina, mientras que en la figura 24b se muestra el empaquetamiento cristalino del mismo.

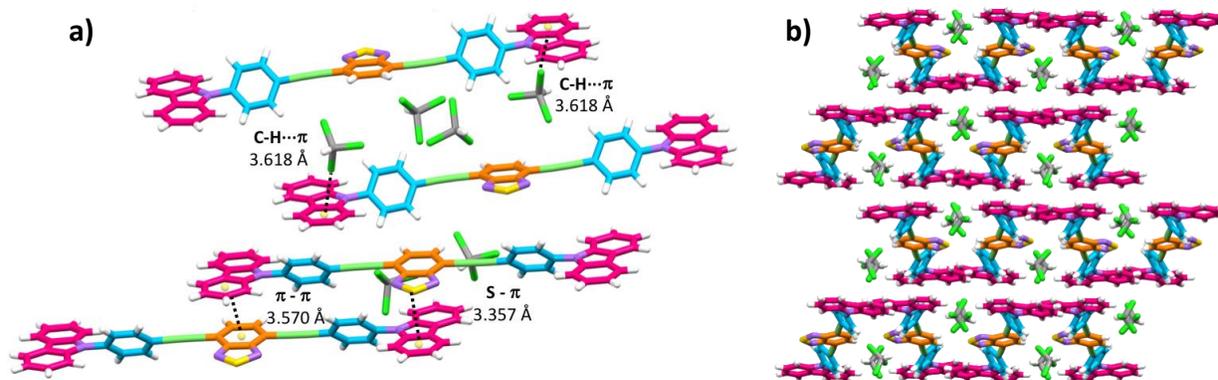


Figura 25. (a) Arreglo cristallino del solvato del compuesto **6** muestra las interacciones π - π , Cl- π y S- π que gobiernan la estructura y el empaquetamiento. (b) Representación de la formación de canales en el empaquetamiento cristallino del solvato de **6** a lo largo del eje cristalográfico a .

En la estructura cristallina del solvato de la molécula **6** (Figura 25a) los fenilos no se encuentran coplanarios a los fragmentos de carbazol teniendo un ángulo de torsión (θ) de 51.65° . Al llevar a cabo el análisis de su empaquetamiento cristallino se puede observar que hay tres tipos de interacciones intermoleculares que rigen la estabilidad del cristal y en todas ellas los anillos aromáticos el carbazol juegan un papel crucial; una de ellas es de tipo Cl- π ⁴⁵ por parte de uno de los fenilos del carbazol con una molécula de disolvente, la cual tiene una distancia de 3.618 Å, asimismo se presenta una interacción π - π con una distancia centroide-centroide de 3.570 Å entre un carbazol y el anillo de benzotiadiazol de una molécula vecina. Finalmente, también existen interacciones S- π ⁴⁶ con una distancia de 3.357 Å entre el motivo aceptor y el fragmento del carbazol de una molécula adyacente. Al expandir el arreglo cristallino se puede observar que se forman canales en los que se alojan las moléculas de disolvente (Figura 25b).

Por otra parte, fue posible obtener la forma libre de disolvente del compuesto **6** a partir de benceno, los cristales obtenidos fueron difractados a temperatura ambiente y se encontró que las moléculas cristalizan en un sistema cristallino monoclinico con grupo espacial P2/c, presentando una molécula por unidad asimétrica.

⁴⁵ Ramanathan, N.; Sundararajan, K.; Vidya, K.; Jemmis, E. D. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2016**, *157*, 69-78.

⁴⁶ Zhou, F.; Liu, R.; Li, P. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1611-1618

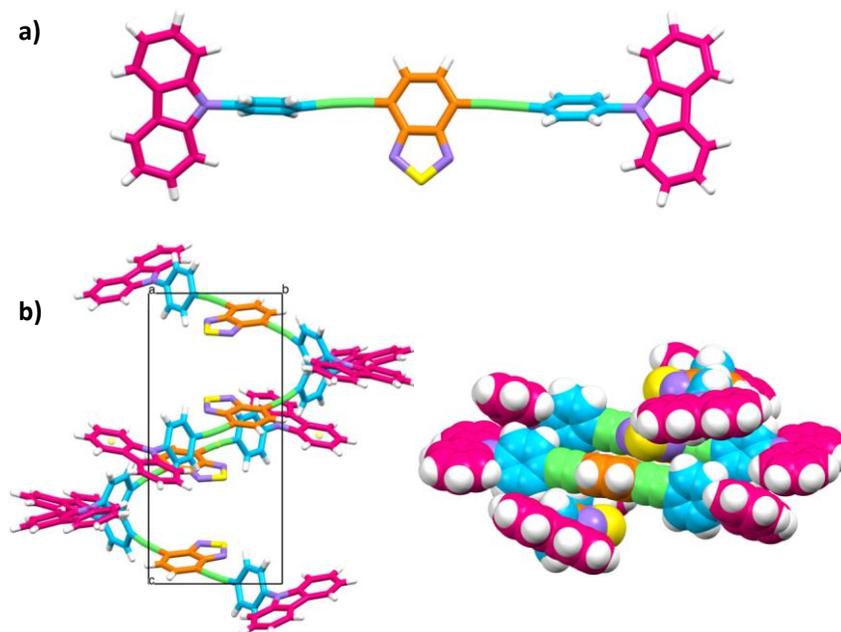


Figura 26. a) Estructura molecular del compuesto **6** libre de disolvente. b) Apilamiento de las moléculas a lo largo del eje cristalográfico *c*.

En la figura 26a se presenta la estructura molecular para el compuesto libre de disolvente, donde se puede observar que las unidades moleculares carbazol-fenileno se encuentran completamente torsionadas, presentando un ángulo de torsión (θ) de 62.22° . Al analizar detalladamente el empaquetamiento cristalino de la molécula, se determinó que existen únicamente interacciones intermoleculares C-H \cdots π de tipo cara-borde en los extremos de la estructura, formadas entre un C-H del fenileno con la nube π del anillo aromático del carbazol de una molécula vecina cuya distancia es de 2.992 \AA (Figura 27).

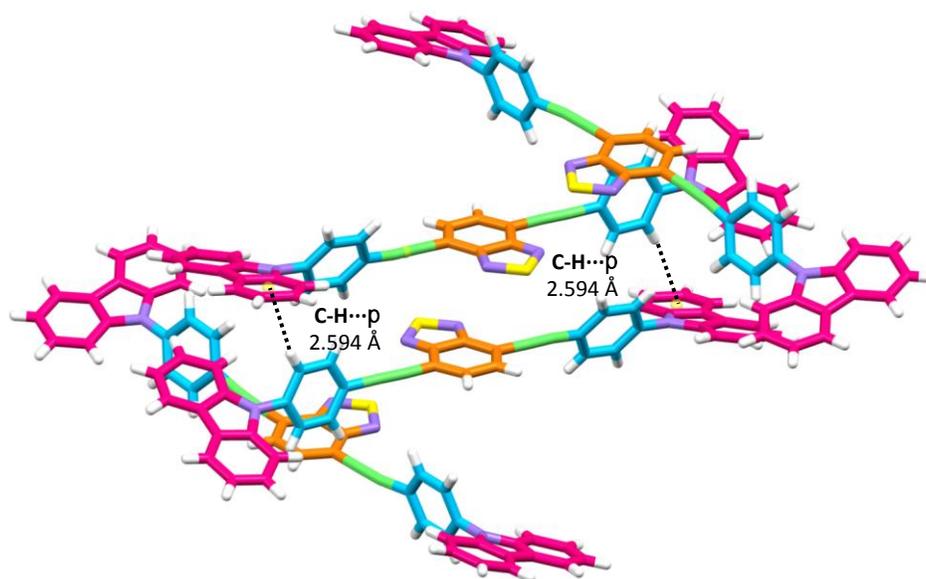


Figura 27. Representación de las interacciones C-H \cdots π en la estructura cristalina de **6**.

Para el compuesto **11**, también se realizaron múltiples pruebas de cristalización con la finalidad de obtener el cristal adecuado para su difracción de rayos X. El compuesto presentó buena solubilidad en cloroformo, tetrahidrofurano, acetona, benceno y en la mezcla metanol/cloroformo (1:1); sin embargo, fue a partir de acetona que se logró crecer un cristal (sin disolvente) adecuado para su determinación estructural. A continuación, se describe de manera detallada el análisis estructural del compuesto **11** (Figura 28).

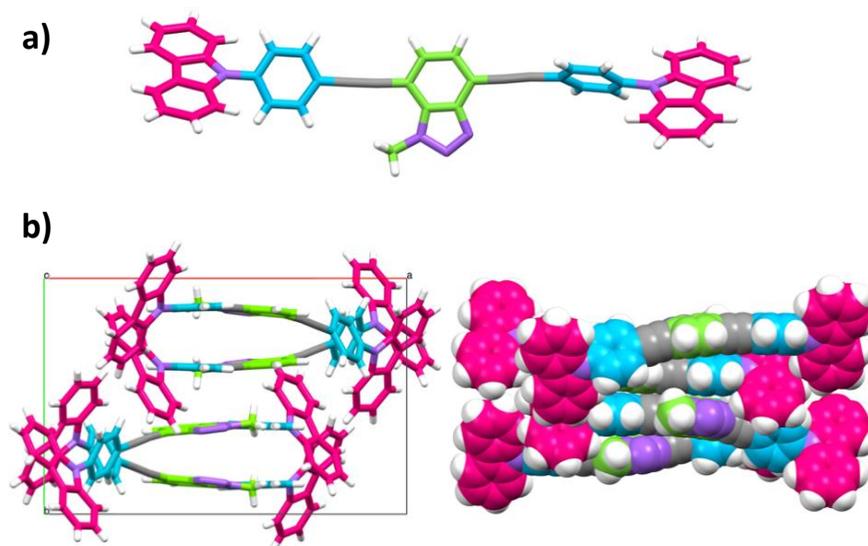


Figura 28. a) Estructura molecular del compuesto **11**. b) Vista frontal del empaquetamiento cristalino de **11** donde se aprecia la torsión de las moléculas.

Los cristales del compuesto fueron colectados a 295 K y éste cristalizó en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$, al igual que los compuestos anteriores, también presenta una molécula por unidad asimétrica. La figura 28a, muestra la estructura del compuesto **11**. Asimismo, la figura 28b muestra el empaquetamiento cristalino en el que se puede observar que las unidades moleculares carbazol-fenileno no se encuentran coplanarios y poseen un ángulo de torsión (θ) de 59.15° . Al analizar detalladamente el empaquetamiento cristalino, se encontró que las interacciones que rigen la estabilidad del cristal son interacciones intermoleculares de tipo $C-H \cdots \pi$ entre moléculas vecinas las cuales se agrupan en forma de zigzag y se propagan a lo largo del eje cristalográfico c .

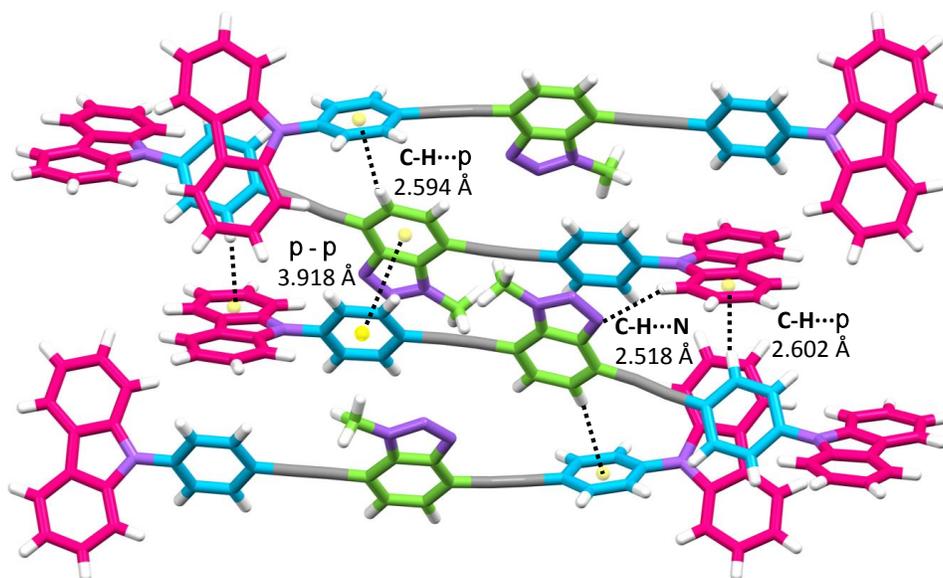


Figura 29. Empaquetamiento cristalino que muestra los tres tipos de interacciones supramoleculares presentes en el compuesto **11**

Se destacan dos de tipo C-H... π cara borde, la primera de ellas entre un hidrógeno de uno de los fenilenos centrales y la nube π de un anillo aromático del carbazol vecino, con una distancia de 2.602 Å, la segunda se presenta entre la nube π del fragmento electroattractor con el hidrógeno de un fenileno adyacente, con una distancia de 2.594 Å. Adicionalmente, se observan apilamientos π - π cuya distancia entre centroides es 3.918 Å. Finalmente, se observa un enlace de hidrógeno entre un nitrógeno del benzotriazol y un hidrógeno de un anillo del carbazol; en base a los parámetros reportados es posible catalogarlo como un enlace débil,⁴⁷ ya que el ángulo formado entre el C-H...N es de 157.69° (Figura 29).

4.3.2 Difracción de Rayos X de polvos (DRXP)

La DRXP es una técnica que permite evaluar la naturaleza y pureza de la fase cristalina en conjunto y no sólo de un espécimen aislado. Para poder verificar la naturaleza cristalina de los compuestos sintetizados se recristalizó previamente cada uno de los compuestos empleando aproximadamente 200 mg de muestra, reproduciendo las condiciones bajo las cuales se obtuvieron las estructuras de monocristal. Los resultados obtenidos se muestran y discuten a continuación.

⁴⁷ Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.

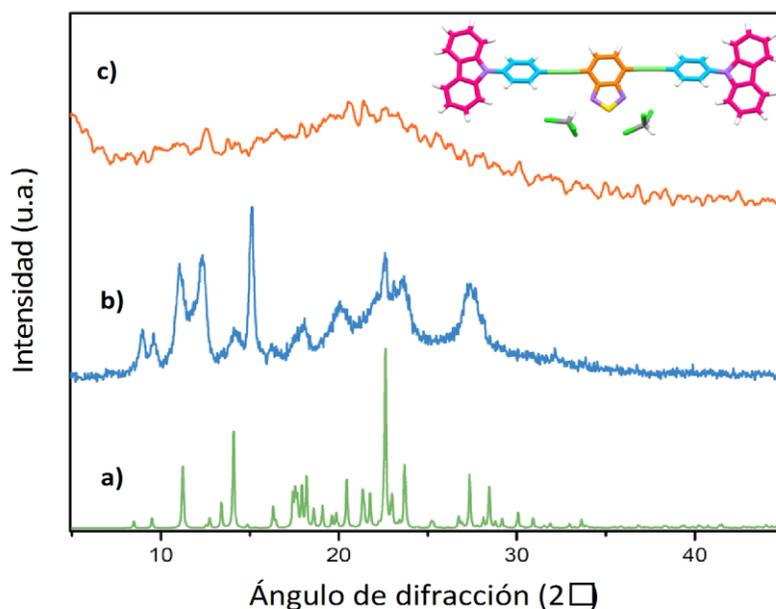


Figura 30. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos del compuesto **6** (a) simulado a partir de la estructura cristalina del solvato de cloroformo, (b) experimental y (c) sólido pulverizado completamente amorfizado.

En la figura 30, se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvos para el solvato del compuesto **6**. Al comparar el difractograma calculado (Figura 30a) a partir de los datos obtenidos mediante la difracción de rayos X de monocristal con el obtenido experimentalmente (Figura 30b), se puede observar que el cristal se degrada, pero existe cierta similitud, ya que algunos de los picos de difracción coinciden; sin embargo, al llevar a cabo la pulverización de los cristales para su análisis se observa la presencia de señales más anchas, lo que indica una reducción en la cristalinidad del sólido. Esto se puede atribuir a que la fuerza aplicada y el tiempo de pulverización fue suficiente para ocasionar la salida total del disolvente de la estructura cristalina y el colapso de ésta, llegando así a la formación de un sólido amorfo (Figura 30c).

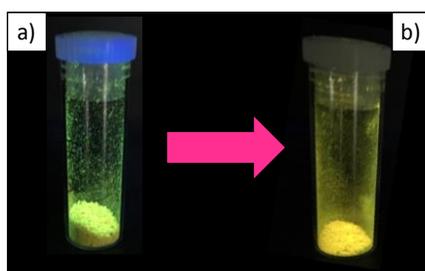


Figura 31. Compuesto **6** en forma de solvato bajo luz UV a 360 nm (a) cristalizado de cloroformo y (b) después de la molienda con mortero.

Considerando lo anterior, la muestra fue sometida nuevamente a molienda y al obtener el patrón de difracción se observó una amorfización completa, confirmando aún más la inestabilidad del solvato. Estos resultados indican que mediante molienda se indujo una transición de la fase cristalina a una amorfa por desolvatación, lo que podría indicar un fenómeno de mecanocromismo, ver figura 31.⁴⁸

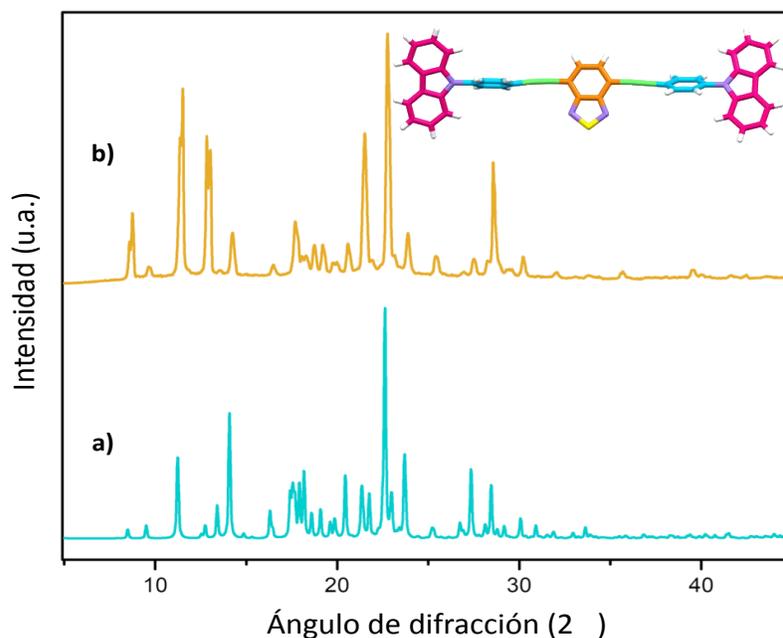


Figura 32. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos de **6** (a) simulado, (b) experimental.

En la comparación entre los patrones de difracción de rayos X de polvos, simulado a partir de la estructura cristalina de benceno (Figura 32a) y obtenido experimentalmente (Figura 32b) se puede apreciar que existe una buena correlación entre ambos difractogramas, indicando que todo el sólido obtenido muestra el mismo arreglo cristalino que el monocristal de **6**, además de exhibir la alta cristalinidad del compuesto.

⁴⁸ Isayama, K.; Aizawa, N.; Kim, J. Y.; Yasuda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11982-11986.

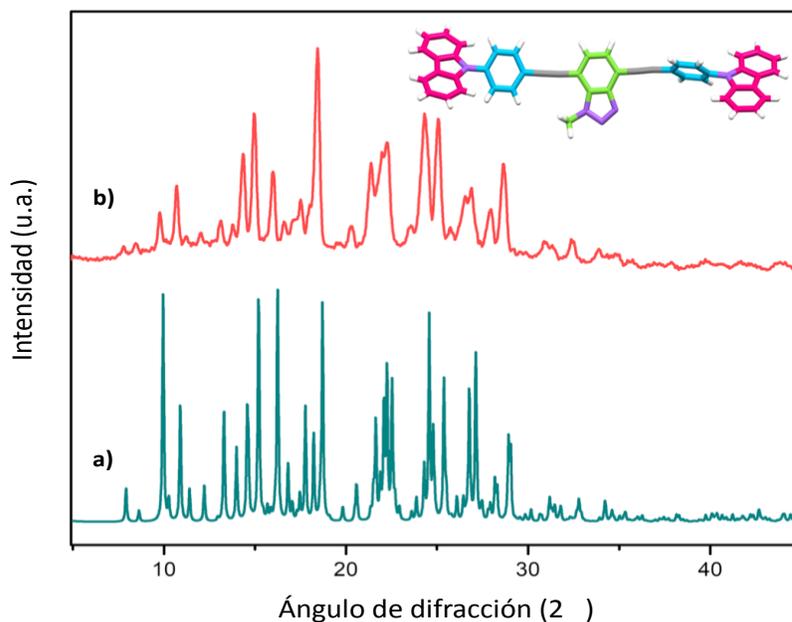


Figura 33. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos (a) simulado a partir de la estructura cristalina de **11** y (b) experimental.

De manera similar, en la figura 33 al comparar el patrón de polvos del compuesto **11** con el simulado a partir de los datos de monocristal se pudo corroborar nuevamente que existe una similitud entre ambos patrones de difracción, revelando que el sólido obtenido posee el mismo arreglo cristalino que el monocristal.

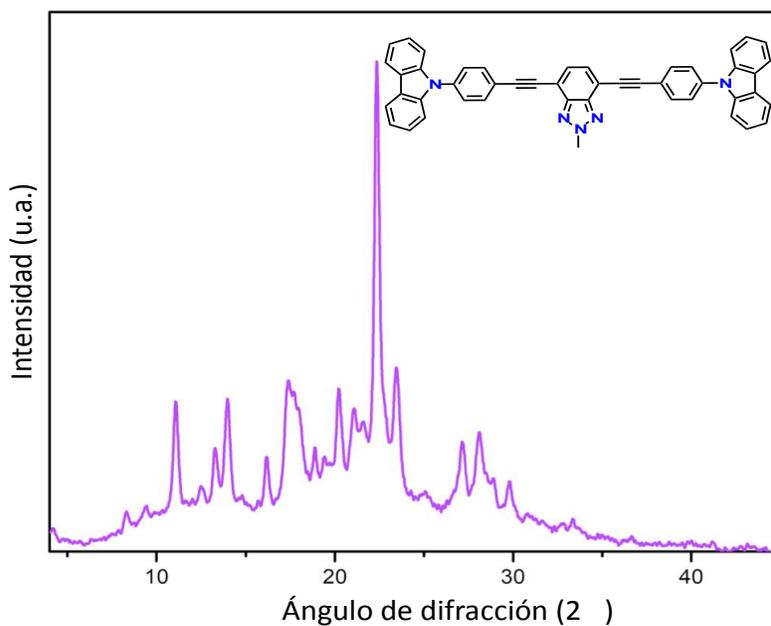


Figura 34. Patrón de difracción de rayos X de polvos experimental del compuesto **12** recristalizado a partir de MeOH/CHCl₃.

A pesar del esfuerzo que se realizó para obtener un espécimen adecuado del compuesto **12** para someterlo a un análisis de difracción rayos X de monocristal, esto no fue posible; sin embargo, sí se lograron crecer pequeños cristales en una mezcla metanol/cloroformo (1:1), pero debido a su tamaño no pudieron ser difractados; sin embargo, al someterlos a un análisis de difracción de rayos X de polvos fue posible determinar que, al igual que sus análogos también se trata de un sólido cristalino (Figura 34).

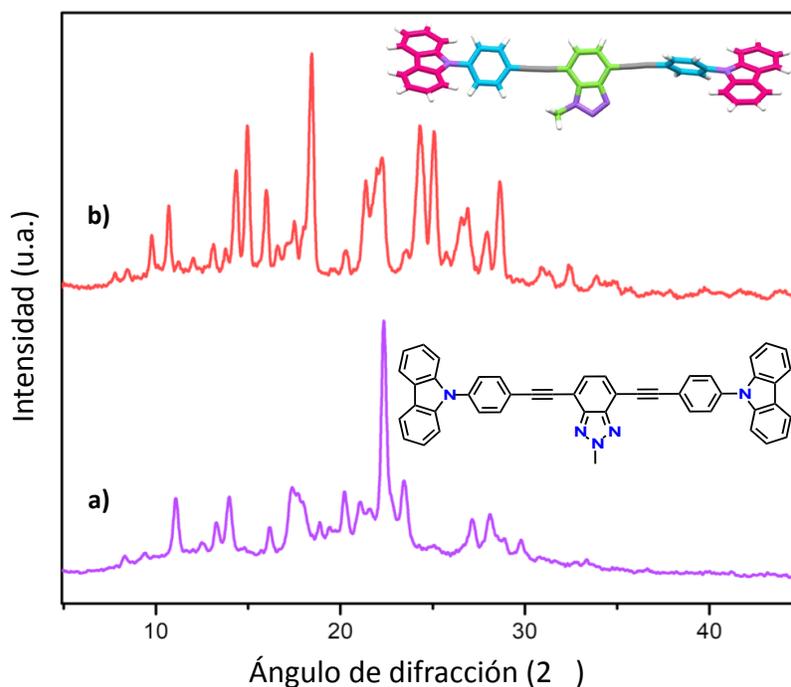


Figura 35. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvos de los compuestos **11** (a) y **12** (b).

Los compuestos **11** y **12** poseen una estructura molecular similar, sin embargo; esto no implica que posean el mismo arreglo cristalino (isoestructuralidad). A pesar de que, como ya se mencionó anteriormente, no se ha logrado crecer un cristal adecuado para elucidar la estructura cristalina del compuesto **12**, para poder definir si son isoestructurales se compararon los patrones de difracción experimental de los compuestos **11** y **12** (Figura 35), con lo que se determinó que el compuesto **12** presenta un arreglo cristalino diferente al compuesto **11**, lo cual se evidenció al no observarse una similitud entre ambos patrones de difracción

4.4 Análisis de estabilidad térmica

Con la finalidad de evaluar la estabilidad térmica de los compuestos **6**, **11** y **12**, se llevaron a cabo análisis termogravimétrico (TGA) y estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) para las muestras cristalinas. La primera de ellas permite cuantificar las variaciones en la masa que sufre una muestra con respecto al cambio de temperatura. Mientras que, el estudio por DSC proporciona información de la temperatura a la cual ocurre la descomposición de la muestra, desolvataciones o bien, transiciones de fase, ya sean sólido-sólido o sólido-líquido, las cuales se observan como picos que pueden clasificarse como endotérmicos o exotérmicos dependiendo de la energía requerida por la muestra.

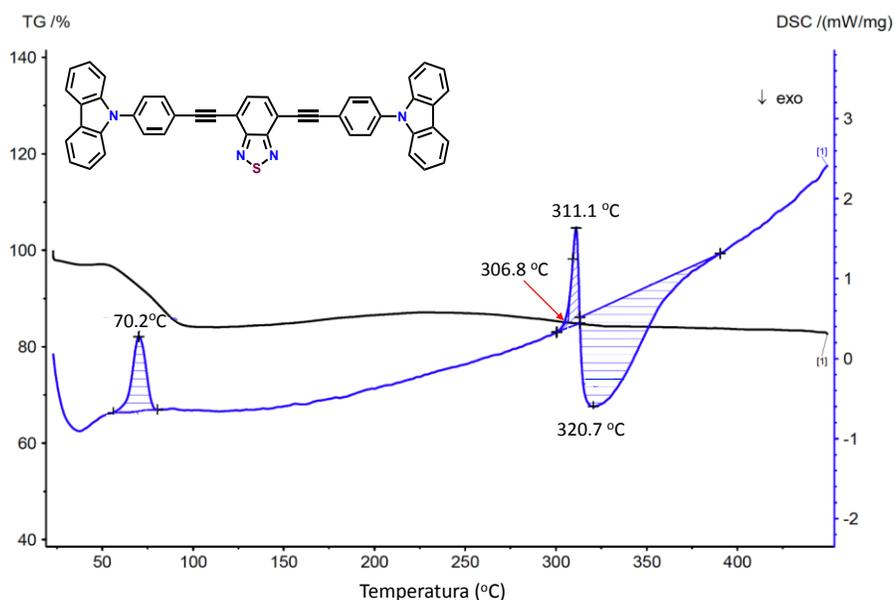


Figura 36. Curva del análisis termogravimétrico, DSC (azul) y TGA (negro), de los cristales del solvato de **6** obtenidos en cloroformo.

Prosiguiendo con la caracterización de los sólidos obtenidos, se evaluó la estabilidad térmica empleando calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y análisis termogravimétrico (TGA). Para la muestra del solvato de **6**, en la figura 36 se muestran la curva de DSC (trazo azul) y TGA (trazo negro). En la curva de DSC es posible observar una transición endotérmica en 70.2 °C correspondiente a una pérdida del 13 % de masa, la cual se asigna a un equivalente estequiométrico de cloroformo, atribuyéndose a la desolvatación del sólido cristalino. El pico endotérmico en 311.1 °C se asocia al punto de fusión del compuesto dado que no se observa pérdida de masa en TGA.

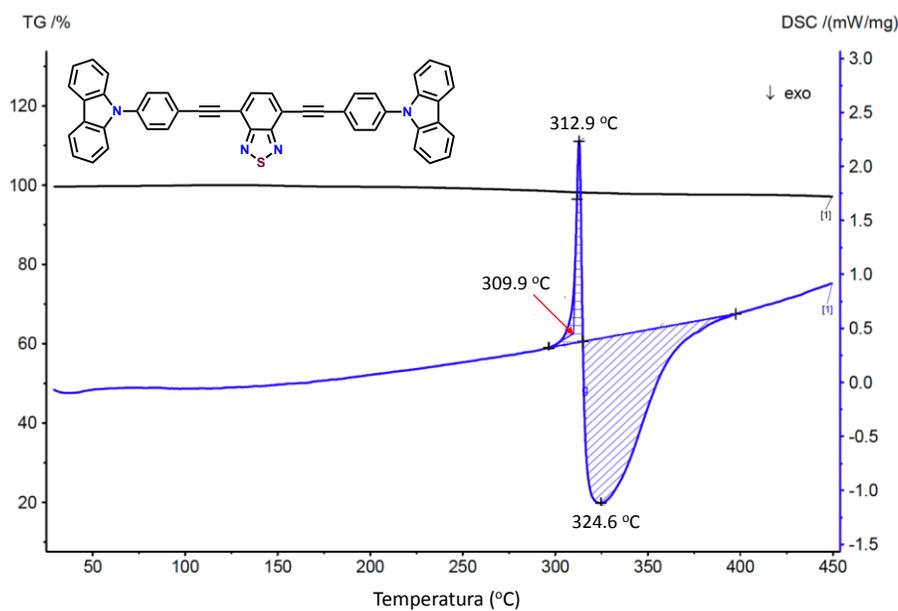


Figura 37. Curva del análisis termogavimétrico, DSC (azul) y TGA (negro), de los cristales del compuesto **6** obtenidos en benceno.

En el caso de la muestra sólida del compuesto **6** obtenido a partir de benceno, el análisis de DSC mostró dos transiciones, una endotérmica, que indica que el punto de fusión de este compuesto es 312.9 °C, y una exotérmica a partir de 324.6 °C que revela un posible proceso de recristalización, al no observar una pérdida significativa de masa en el TGA a esa temperatura (Figura 37).

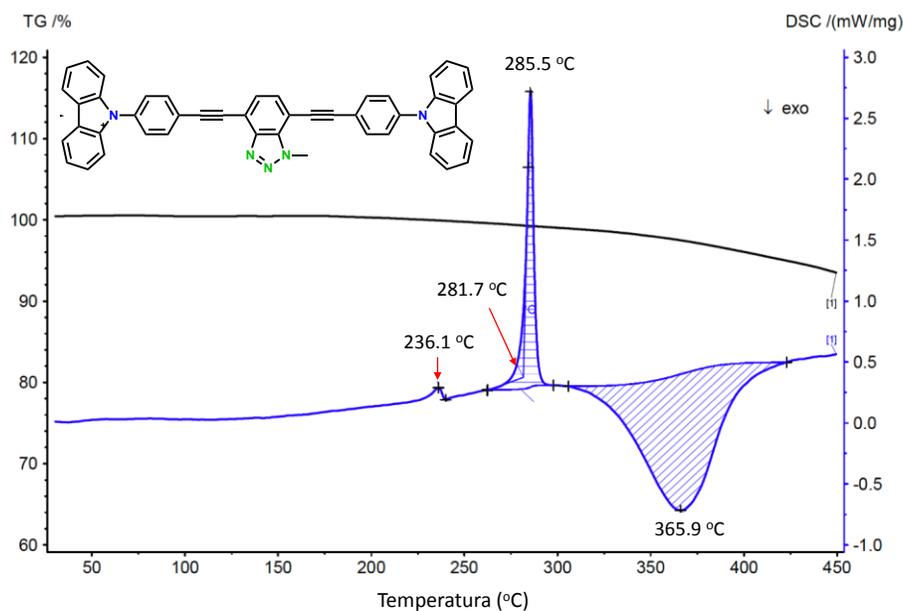


Figura 38. Curva del análisis termogavimétrico, DSC (azul) y TGA (negro), de los cristales de **11** obtenidos en acetona.

Asimismo, en la figura 38 se muestran los análisis de la estabilidad térmica del compuesto **11**, para el cual se encontraron dos transiciones endotérmicas por DSC, la primera de ellas a 236.1 °C, la cual se puede atribuir a una transición de fase sólido-sólido y la otra, en 285.5 °C corresponde al punto de fusión de la muestra. La recrystalización del compuesto se presenta como una transición exotérmica que comienza en 365.9 °C con una pérdida de masa del 6.8 %.

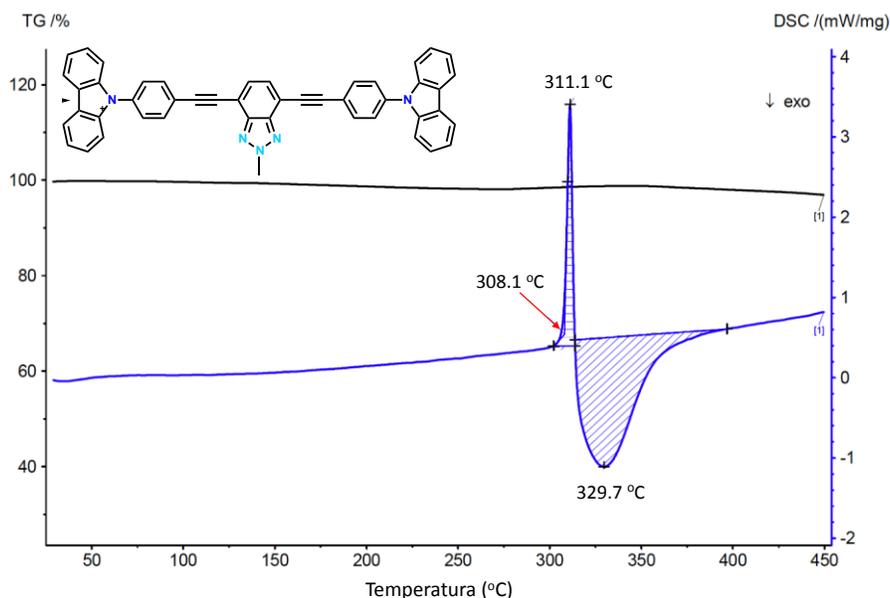


Figura 39. Curva del análisis termogravimétrico, DSC (azul) y TGA (negro), de **12** recrystalizado en MeOH/CHCl₃.

Como se mencionó anteriormente, fue imposible conocer la estructura cristalina del compuesto **12**; no obstante, se obtuvo una muestra policristalina de una mezcla MeOH/CHCl₃ (de la cual crecieron cristales de tamaño pequeño). La estabilidad térmica de dicho sólido también fue evaluada y los resultados se muestran en la figura 39. La curva calorimétrica muestra dos transiciones, las cuales corresponden al punto de fusión en 311.1 °C, y la recrystalización del sólido en 329.7°C. Estos estudios permitieron corroborar la alta estabilidad térmica que poseen los compuestos sintetizados.

A partir de los resultados obtenidos del análisis de estabilidad térmica, en el caso específico de los compuestos **11** y **12**, los cuales presentan isomería posicional del grupo metilo en el benzotriazol, fragmento aceptor la molécula, se observa que el compuesto **11** (metilado en el nitrógeno de la posición 1 del heterociclo) presenta una transición de fase sólido-líquido a 285.5 °C mientras que el compuesto **12**, el cual presenta el grupo metilo en el nitrógeno de la posición 2, presentó dicha transición de fase a 311.1 °C. Lo que sugiere que el metilo en la posición 2 proporciona una mayor energía de red cristalina al compuesto, mostrando una diferencia de 25.6 °C en la temperatura de fusión entre ambos sólidos cristalinos.

4.5 Espectroscopia de absorción y fluorescencia en estado sólido

Una vez establecidas las propiedades fotofísicas en disolución y después de haber realizado el análisis del empaquetamiento cristalino de los compuestos bajo estudio, se determinó la fluorescencia en estado sólido para los compuestos **6** (con y sin disolvente en la red cristalina), **11** y **12**. Como se mencionó anteriormente, resulta interesante que el solvato del compuesto **6** haya presentado una amorfización después de haber sido sometido a un proceso de molienda.

La figura 40 muestra fotografías de los sólidos obtenidos bajo luz blanca y luz UV (360 nm). El cambio en la estructura cristalina se evidenció inmediatamente al observarse un cambio de color, ya que el compuesto recristalizado en cloroformo es verde bajo luz UV (**6**) y después del tratamiento mecánico cambió a naranja, **6a**. Así mismo, dicho cambio también es observado al irradiar el compuesto con luz UV a una longitud de onda de 360 nm, ya que el sólido amorfo se observa amarillo, lo que nos llevó a suponer que su emisión también sufrió cambios importantes.

Los sólidos cristalinos correspondientes a los compuestos **11** y **12** también fueron observados bajo luz UV (360 nm). Esto evidenció que el cambio sutil en la posición del metilo en el nitrógeno del benzotriazol, les confiere a las moléculas resultantes propiedades emisivas distintas. Ambos compuestos son similares en apariencia ya que los dos fueron aislados como sólidos beige; sin embargo, al irradiarlos con luz UV se observa que la emisión es distinta. El compuesto **11** presenta una emisión de color turquesa mientras que el compuesto **12** se observa azul bajo estas mismas condiciones (Figura 40).

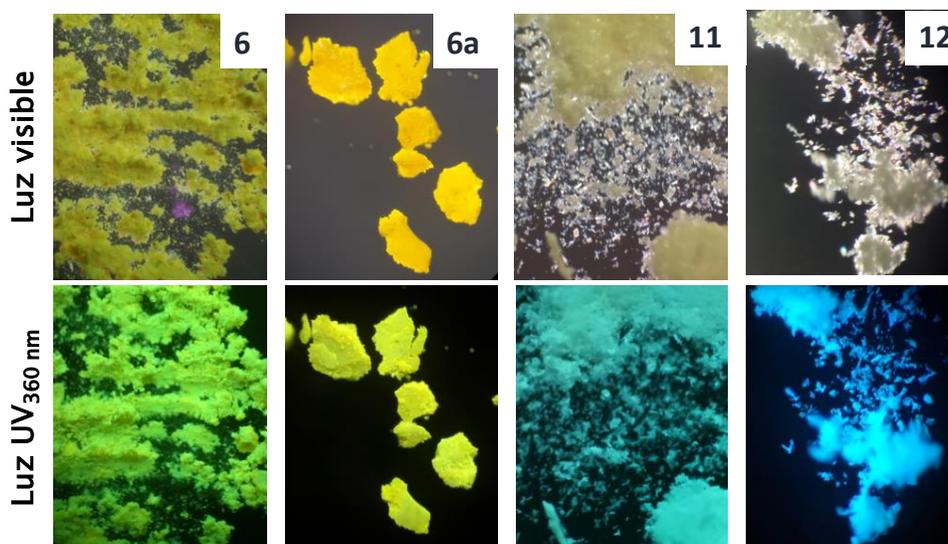


Figura 40. Propiedades fotofísicas de las moléculas bajo estudio irradiadas a una $\lambda=360$ nm.

A continuación, se muestran los espectros de emisión en estado sólido obtenidos para las tres muestras cristalinicas del compuesto **6**; sólido cristalino sin disolvente, la forma solvato a partir de CHCl_3 y amorfizada.

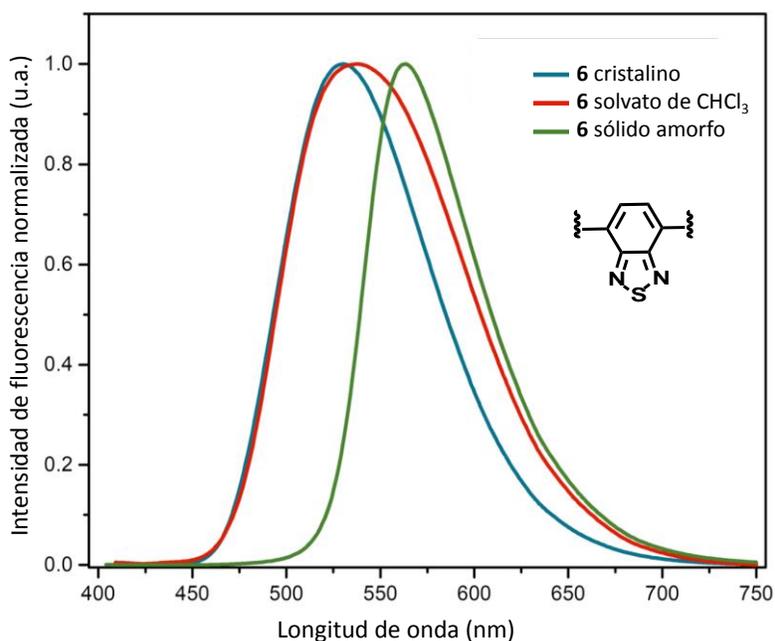


Figura 41. Espectros de emisión en estado sólido para los compuestos **6** ($\lambda_{\text{máx}} = 530$ nm), **6** solvato de CHCl_3 ($\lambda_{\text{máx}} = 537$ nm) y amorfo ($\lambda_{\text{máx}} = 563$ nm) excitados a 398, 399, 394 nm, respectivamente.

Al igual que en disolución, no se observa un cambio significativo en los espectros de absorción en estado sólido; sin embargo, en los espectros de emisión se observa que el compuesto que sufre un mayor desplazamiento hacia el rojo es la especie amorfa del compuesto **6**. En la figura 41 se observa que la forma solvato y libre de disolvente poseen una emisión a una longitud de onda similar, existiendo un desplazamiento hacia el rojo de 7 nm de la emisión correspondiente a la forma solvato del compuesto **6**.

Por otro lado, se tiene un máximo de emisión en 530 para la estructura libre de disolvente, 537 nm para el solvato de cloroformo y 563 nm para el sólido amorfo. Lo anterior refleja un ligero desplazamiento batocrómico de 33 nm de la emisión del sólido cristalino al sólido amorfo. Esto sugiere que después del tratamiento mecánico se mejoró la interacción D-A, de igual forma el cambio en la longitud de onda de emisión puede deberse a que en el sólido amorfo se suprimen sustancialmente las interacciones supramoleculares que pueden bloquear las propiedades emisivas de las moléculas.⁴⁹

⁴⁹ Yu, Y.; Hsu, C.; Weng, C. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 12619-12627.

Cabe resaltar que el arreglo cristalino de los fluoróforos ejerce una gran influencia en las propiedades fotofísicas debido a que en el estado sólido dichas propiedades están regidas por un conjunto de moléculas en lugar de moléculas individuales.⁵⁰

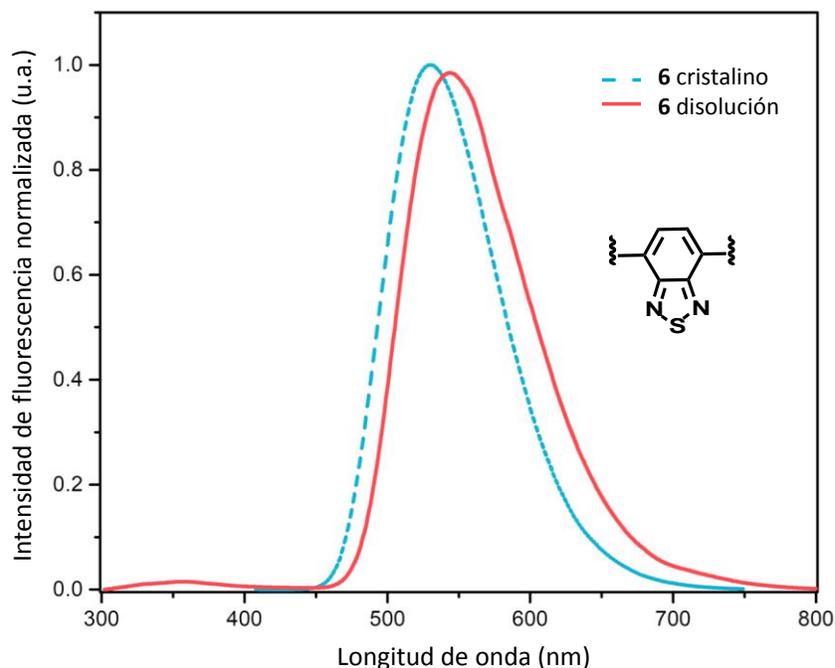


Figura 42. Comparación entre la emisión del compuesto **6** en disolución ($\lambda_{\text{máx}}= 545$ nm, línea punteada) y en el estado sólido ($\lambda_{\text{máx}}= 530$ nm, línea sólida).

A partir de los datos obtenidos se comparó la emisión del compuesto **6** en disolución (THF) y en estado sólido. En este caso, la emisión de **6** en disolución de THF presentó un máximo de emisión en 545 nm mientras que para el mismo compuesto en fluorescencia de estado sólido se observó un desplazamiento negativo (hipsocromico) de 15 nm al presentar un máximo de emisión a 530 nm.

El desplazamiento hacia el rojo en las emisiones del estado sólido resulta de la interacción de los fragmentos polares, tomando en cuenta que los compuestos son más polares en los estados excitados que en los estados fundamentales; por lo tanto, la interacción intermolecular entre fragmentos con mayor carácter electroattractor generará estados excitados polares más estables lo que provocará una disminución en el nivel energético de estos, provocando una emisión a longitudes de onda mayor.⁵¹

⁵⁰ Anthony, S. P. *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 518-531.

⁵¹ Adhikari, R. M.; Neckers, D. C.; Shah, B. K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3341-3349.

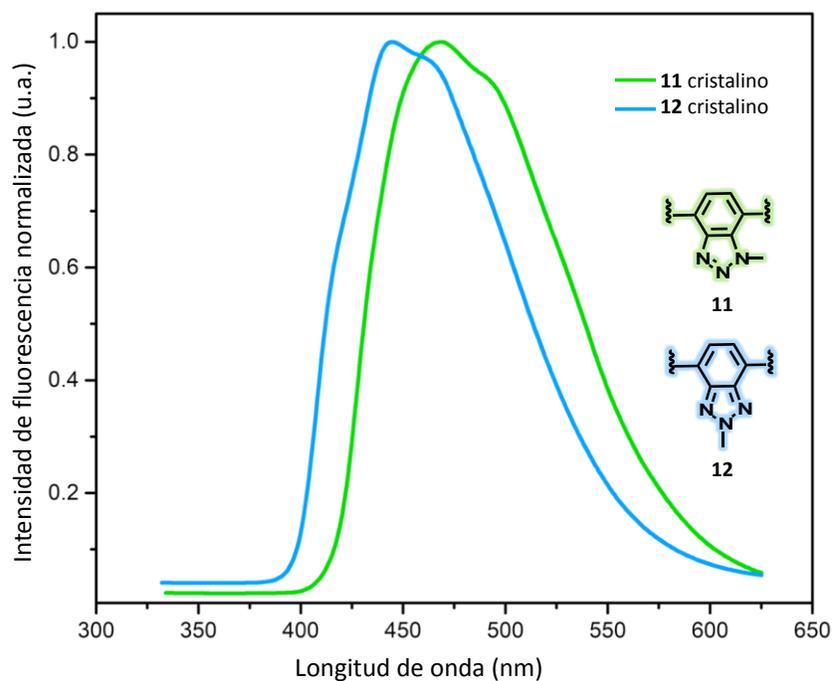


Figura 43. Espectros de emisión en estado sólido para los compuestos **11** ($\lambda_{\text{máx}}= 468$ nm) y **12** ($\lambda_{\text{máx}}= 445$ nm) excitados a 324 y 322 nm, respectivamente.

Los espectros de emisión en estado sólido para los compuestos **11** y **12** también fueron comparados. Es importante resaltar que los espectros de absorción para dichos sólidos cristalinos tampoco sufrieron un cambio importante; sin embargo, en los espectros de emisión se observa que el compuesto **11** sufre un ligero desplazamiento hacia el rojo de 23 nm con respecto al compuesto **12**, presentando un valor máximo de emisión en 468 nm mientras que, el compuesto **12** exhibe un máximo de emisión en 445 nm (Figura 43). Estos resultados sugieren que a pesar de que se trata del mismo fragmento aceptor (benzotriazol), la posición del metilo no sólo afecta la estabilidad térmica de los compuestos, también repercute en las propiedades emisivas de los mismos. En este caso podría establecerse que, el estado excitado del compuesto **11** se encuentra más estabilizado al presentar una emisión desplazada hacia el rojo.⁴⁷

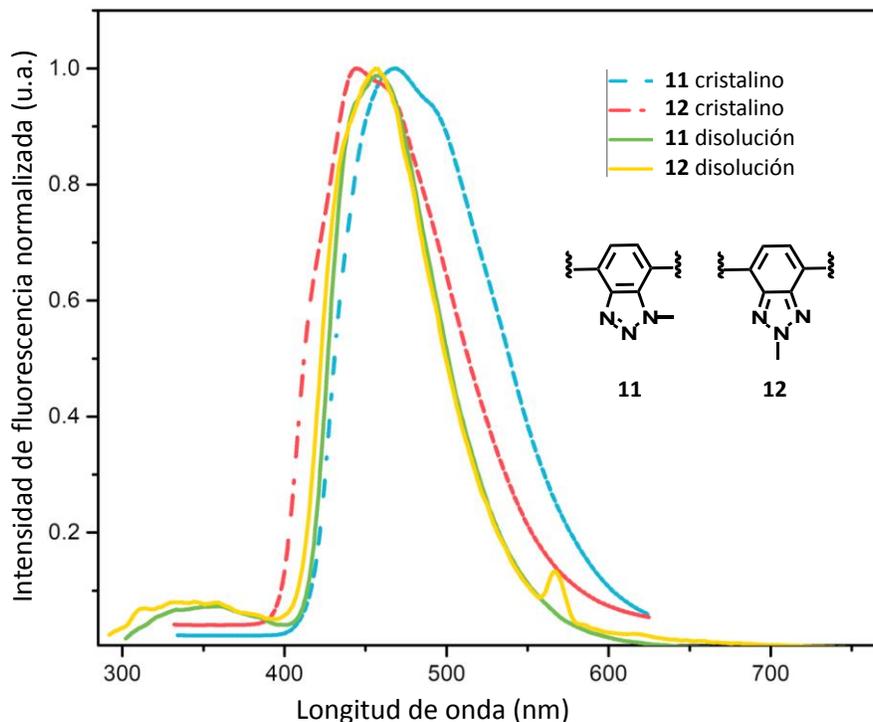


Figura 44. Comparación entre la emisión en disolución (línea punteada) y en el estado sólido (línea sólida) para **11** y **12**.

De igual forma, se comparó la emisión de los compuestos **11** y **12** tanto en disolución (THF) y en estado sólido. En este caso, ambos compuestos presentan prácticamente la misma emisión en disolución de THF, mostrando un máximo de emisión en 456 y 457 nm, respectivamente. Sin embargo, en la emisión en el estado sólido es donde se presenta un cambio más notorio observándose un desplazamiento hacia el rojo por parte del compuesto **11** al observarse una $\lambda_{\text{máx,em}} = 468$ nm por el contrario, la emisión del compuesto **12** se desplazó hipsocrómicamente, presentando un máximo de emisión a 445 nm (Figura 44). Además, los espectros de emisión en el estado sólido son más anchos y estructurados que sus análogos en disolución, lo que podría deberse a la formación de dímeros en el estado excitado (excímeros).⁵²

⁵² Shimizu, M.; Hiyama, T. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1516–1531.

5. Conclusiones

- Se sintetizaron tres compuestos de tipo carbazol-aceptor-carbazol, sustituyendo el fragmento aceptor de la estructura por benzotiadiazol (BTD) y benzotriazol (BTz) metilado en las posiciones 1 y 2 de los nitrógenos del heterociclo.
- La caracterización en el estado sólido empleando análisis de difracción de rayos X de polvos proporcionó información sobre el solvato del compuesto **6**, el cual se presentó una amorfización al someter el sólido cristalino a molienda.
- Los tres compuestos sintetizados en el presente trabajo presentan una alta estabilidad térmica, al superar 300 °C, incluyendo el sólido amorfo proveniente del solvato de **6**.
- Con base en los estudios de fluorescencia se puede establecer que, al incluir fragmentos deficientes de electrones en la estructura D-A-D, basada en carbazol, se presenta un desplazamiento batocrómico al incrementar el carácter electroattractor del motivo aceptor.
- Los compuestos **6**, **11** y **12** presentaron un efecto de solvatocromismo en la emisión al variar la polaridad del disolvente. Sin embargo, en presencia de disolventes polares el compuesto **6** fue el único que presentó un abatimiento en la intensidad de fluorescencia, lo cual se atribuye a la estabilización del estado excitado TICT, que se genera en ambientes polares.
- En el caso de los compuestos **11** y **12**, el estado excitado de transferencia de carga intramolecular se encuentra más fuertemente solvatado al aumentar la polaridad del medio por lo que se lleva a cabo una mejor distribución de carga, dando como resultado el desplazamiento batocrómico de la emisión para estos compuestos.

6. Parte experimental

Los reactivos y disolventes empleados fueron adquiridos a la compañía Sigma-Aldrich y no se realizó una purificación previa. Para secar el tetrahidrofurano (THF) se utilizó sodio metálico como agente desecante y benzofenona como indicador. Los productos fueron purificados mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice con tamaño de poro de 60 Å (malla 230-400) como fase estacionaria y como fase móvil hexano o mezcla hexano/diclorometano. El avance de reacción fue monitoreado mediante cromatografía en capa fina (TLC, por sus siglas en inglés) para lo cual se utilizaron placas de aluminio (2 x 3.5 cm) recubiertas con gel de sílice (60 GF₂₅₄ Merck). Los espectros de masas tanto de baja como alta resolución fueron determinados por la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés) en un espectrómetro JEOL JMS-AccuTOF o mediante la técnica de Bombardeo Rápido de Átomos (FAB⁺, por sus siglas en inglés) en un espectrómetro MStation JMS-700. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se adquirieron en espectrómetros Jeol Eclipse, Bruker Fourier y Bruker Avance de 300 y 700 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) y como disolvente se empleó CDCl₃. La calorimetría diferencial de barrido y los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo de análisis simultáneo TGA-DSC, Netzsch STA 449 F3 Júpiter bajo atmósfera de nitrógeno 99.999%, usando un ciclo de calentamiento de 25 a 450 °C, a una velocidad de calentamiento típica de 10°C/min. La colección de datos empleada para realizar la determinación estructural de las moléculas objetivo se obtuvo en un difractómetro Bruker APEX-II CDD con radiación MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) a 295 K. Para el refinamiento de las estructuras se utilizó el programa SHELXL-2014. Todos los átomos distintos a hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Los análisis de difracción de rayos X de polvos se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano a 295 K, radiación CuK α ($\lambda = 1.5406$ Å). Empleando un intervalo de barrido de $2\theta = 5 - 45^\circ$, tamaño de paso de 0.017° , tiempo de paso de 40.005 s y una intensidad de 10000 y 80000 cuentas. Los espectros de absorción se adquirieron a 20°C en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico en un espectrofotómetro Cary-50 Varian. En el caso de los espectros de fluorescencia, esto se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary-Eclipse Varian. Los espectros de absorción se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Ocean Optics modelo DT 1000 CE UV/Vis, con un rango espectral del 200 a 1100 nm. Los espectros de emisión fueron adquiridos mediante un espectrofotómetro Horiba Scientific FluoroMax-4 con una fuente de Xenón a 150 W. Todos los espectros de emisión se determinaron a condiciones de temperatura ambiente.

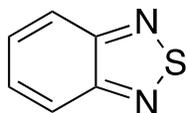
7. Procedimiento general para el acoplamiento cruzado de Sonogashira

En un matraz balón de dos bocas bajo atmósfera inerte, se colocó el alquino terminal (0.200 g) y el halogenuro de arilo correspondiente (0.100 g) en una proporción 2:1, PdCl₂(PPh₃) (10% mol),

CuI (5% mol), tetrahidrofurano anhidro (0.01837 mmol/mL) y 0.5 mL de trietilamina. Se dejó en agitación por 4 h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo, el crudo de reacción se trató con 30 mL de una disolución saturada de NH₄Cl y la fase orgánica se extrajo con diclorometano (3 x 15 mL) y se secó sobre Na₂SO₄ anhidro. El disolvente se eliminó por evaporación y el producto se purificó mediante columna cromatográfica empleando una mezcla hexanos/diclorometano como eluyente.

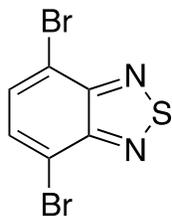
8. Síntesis de los compuestos

2,1,3-benzotiadiazol (**4**)³⁹



En un matraz bola de 250 mL de dos bocas se colocó *o*-fenilendiamina (2 g, 18.5 mmol) en 60 mL de CH₂Cl₂ y 10 mL de trietilamina (7.45g, 74 mmol). Dicha disolución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente hasta que el sólido se disolvió completamente. Posteriormente, se adicionó gota a gota cloruro de tionilo (4.34 g, 37 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 5 horas, una vez finalizado el tiempo de reacción se removió el disolvente a presión reducida y se añadió agua (70 mL). Se añadió HCl concentrado hasta alcanzar pH = 1 y el compuesto se extrajo con diclorometano (3 x 15 mL). El producto se purificó mediante cromatografía en columna usando una mezcla hexanos/diclorometano (8:2). Se obtuvo el compuesto **4** como un sólido beige (1.88 g, 75%, p.f. 42-44 °C). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.99 (dd, (*J* = 6.9 Hz y *J* = 3.2 Hz, 2H), 7.57 (dd, *J* = 6.8 Hz y *J* = 3.2 Hz, 2H). ¹³C RMN (75MHz, CDCl₃) δ: 121.7, 129.4, 154.9. EMAR (DART) *m/z* [C₆H₄N₂S]⁺ calculado: 137.01734, encontrado: 137.01712.

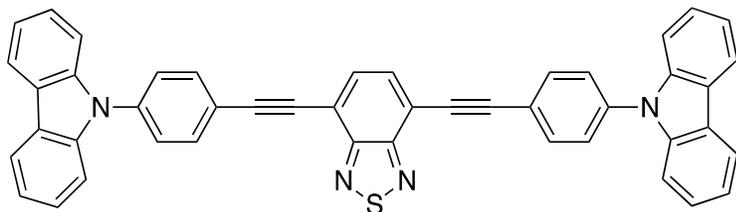
4,7-dibromobenzotiadiazol (**5**)³⁹



En un matraz bola de 100 mL de dos bocas se colocaron el compuesto **4** (2g, 14.68 mol) y HBr (30 mL, 48%) bajo agitación vigorosa. Posteriormente, se adicionó lentamente una disolución de Br₂ (7.04 g, 44.06 mmol) en HBr (20 mL). Una vez finalizada la adición de Br₂, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 5 horas. Después de transcurrido este tiempo, se vertieron 50 mL de una disolución saturada de NaHSO₃, dando como resultado un sólido naranja. Dicho sólido se filtró al vacío y se lavó con agua. El producto se purificó mediante columna cromatográfica empleando una mezcla hexanos/diclorometano (8:2), obteniendo de esta manera el compuesto **5** como un sólido blanco (4.015 g, 93%, p.f. 182-184 °C). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.72 (s, 2H).

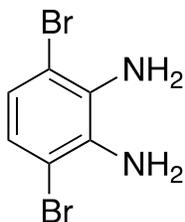
^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) δ : 114.0, 132.5, 153.1. EMAR (DART) m/z $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}]^+$ calculado: 294.83632, encontrado: 294.83502.

4,7-bis((4-(carbazol-9-il)fenil)etnil)benzotiadiazol (6)



Siguiendo el procedimiento general para el acoplamiento cruzado de Sonogashira se emplearon los siguientes reactivos y cantidades: (3) (0.100 g, 0.374 mmol), 4,7-dibromobenzotiadiazol (5) (0.054, 0.1837mmol), $\text{PdCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ (0.012 g, 0.017 mmol), CuI (0.0017 g, 0.0089 mmol), tetrahidrofurano anhidro (12 mL) y trietilamina (0.5 mL). El producto se purificó mediante cromatografía en columna empleando una mezcla hexanos/diclorometano (8:2). Se obtuvo el compuesto 6 como un sólido amarillo (0.0526 g, 43%, p.f. 312.9 °C, determinado por DSC). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.16 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.87 (s, 2H), 7.79 (AA'XX', 8H, $J_{\text{AX}} = 8.4$ Hz), 7.52 -7.41 (m, 8H), 7.32 (ddd, $J = 8.0, 6.5, 1.7$ Hz, 4H). ^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) δ : 154.5 (C15), 140.5 (C6), 138.5 (C7), 133.7 (C9), 132.6 (C14), 127.0 (C8), 126.2 (C2), 123.8 (C5), 121.4 (C10), 120.6 (C4), 120.5 (C3), 117.3. (C13), 109.8 (C1), 97.0 (C11), 86.3 (C12). EMAR (DART) m/z $[\text{C}_{46}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}]^+$ calculado: 667.19564, encontrado: 667.19592.

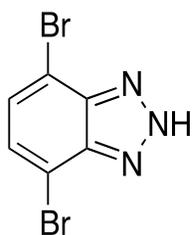
1,2-diamino-3,6-dibromo (7)⁵³



En un matraz balón de una boca se colocó 4,7-dibromobenzotiadiazol (5) (0.5 g, 1.70 mmol) y se adicionó etanol anhidro (15 mL). Posteriormente, se agregó NaBH_4 (1.1582 g, 18 eq), y la reacción se mantuvo en baño de hielo con agitación constante durante una hora. Al finalizar este tiempo, se retiró del baño de hielo y se dejó reaccionando por 5 horas más. Se eliminó el disolvente a presión reducida y se extrajo con diclorometano. El producto se aisló mediante columna cromatográfica con una mezcla hexanos/diclorometano (8:2). Se obtuvo el compuesto 7 como un sólido blanco (0.9046 g, 79.5%, p.f. 95-97 °C). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.84 (s, 2H), 3.90 (s, 4H). ^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) δ : 110.2, 123.8, 134.2. EMAR (DART) m/z $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2]^+$ calculado: 266.89555, encontrado: 266.89475.

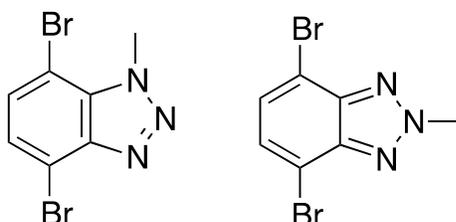
⁵³ Fronk, S. L.; Shi, Y.; Siefried, M.; Mai, C.-K.; McDowell, C.; Bazan, G. C. *Macromolecules* **2016**, *49*, 9301-9308.

4,7-dibromo-1,2,3-benzotriazol (**8**)⁵³



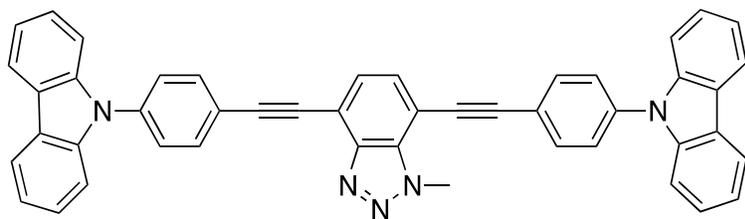
En un matraz balón de una boca se colocó 1,2-diamino-3,6-dibromo (**7**) (0.5 g, 1.88 mmol) en CH₃COOH (6 mL) y NaNO₂ (0.1875g, 2.71 mmol) en agua (2 mL). Después de 40 min el producto de reacción deseado se filtró y lavó con abundante agua. El compuesto **8** se obtuvo como un sólido rosa (0.7289 g, 70%, p.f. > 300 °C). **EMAR** (DART) *m/z* [C₆H₃Br₂N₃]⁺ calculado: 277.87515, encontrado: 277.87474.

4,7-dibromo-1-metil-1,2,3-benzotriazol (**9**) y 4,7-dibromo-2-metil-1,2,3-benzotriazol (**10**)



En un matraz balón de una boca se colocó 4,7-dibromo-1,2,3-benzotriazol (**8**) (0.5 g, 1.8 mmol), NaH en dispersión de aceite mineral al 60% (0.0866g, 2eq) y se adicionó lentamente DMF anhidra (7 mL). Después de transcurridos 10 min se adicionó CH₃I (0.98 g, 3.6 mmol). Se realizó una extracción con diclorometano (3 x 15 mL) y el producto final se purificó mediante columna cromatográfica empleando una mezcla hexanos/diclorometano (7:3). Se aisló el compuesto **9** como un sólido blanco (0.2784 g, 53%, p.f. 152-154 °C). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 4.56 (s, 3H), 7.38 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H) y 7.47 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H). ¹³C RMN (75MHz, CDCl₃) δ: 37.0, 101.6, 112.6, 127.6, 131.5, 132.2, 145.5. **EMAR** (DART) *m/z* [C₇H₅Br₂N₃]⁺ calculado: 291.88568, encontrado: 291.88693. Asimismo, el compuesto **10** se obtuvo como un sólido blanco (0.2206 g, 42%, p.f. 132-134 °C). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 4.58 (s, 3H), 7.44 (s, 2H). ¹³C RMN (75MHz, CDCl₃) δ: = 44.5, 110.39, 130.26, 144.50. **EMAR** (DART) *m/z* [C₇H₅Br₂N₃]⁺ calculado: 291.88459, encontrado: 291.88592.

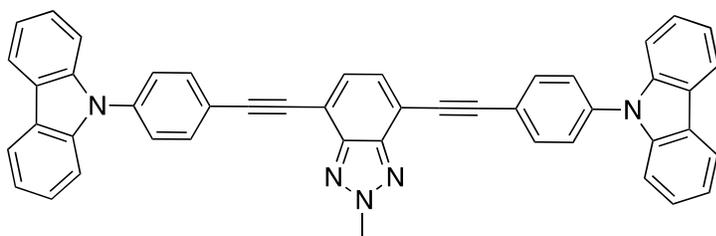
4,7-bis((4-(carbazol-9-il)fenil)etil)- 1-metil-1,2,3-benzotriazol (**11**)



Siguiendo el procedimiento general para el acoplamiento cruzado de Sonogashira se emplearon los siguientes reactivos y cantidades: (**3**) (0.100 g, 0.374 mmol), 4,7-dibromo-1-metil-1,2,3-benzotriazol (**9**) (0.0544, 0.187 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.012 g, 0.017mmol), CuI (0.0017 g, 0.0089 mmol), tetrahidrofurano anhidro (12 mL) y trietilamina (0.5 mL). El producto

se purificó mediante cromatografía en columna empleando una mezcla hexanos/diclorometano (7:3). El compuesto **11** se aisló como un sólido beige (0.0682 g, 55 %, p.f. 285.5 °C , determinado por DSC). ¹H RMN (700 MHz, CDCl₃) δ: 8.16 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.60 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J* = 8.1, 2.5 Hz, 4H), 7.45 (tdd, *J* = 8.1, 2.8, 1.0 Hz, 4H), 7.36 – 7.29 (m, 4H), 4.74 (s, 3H). ¹³C RMN (175MHz, CDCl₃) δ:146.2 (C15), 140.4, 140.3 (C6, C26), 138.5 (C7), 138.2 (C25),133.6 (C23), 132.8 (C8), 132.7 (C17), 131.5 (C19), 127.8 (C14), 127.0 (C9), 126.7 (C24), 126.1, 126.0 (C2, C28), 123.7, 123.6 (C5, C31), 121.5 (C22), 120.9 (C10), 120.5, 120.4 (C4, C30), 120.3, 120.2 (C3, C29), 115.9 (C18), 109.7, 109.6 (C1, C27), 106.5 (C13), 96.7 (C21), 95.7(C11), 85.8 (C12), 85.3 (C20), 36.2 (C16). EMAR (FAB⁺) C₄₇H₂₉N₅ *m/z* calculado: 663.2423, encontrado: 663.2416.

4,7-bis((4-(carbazol-9-il)fenil)etinil)- 2-metil-1,2,3-benzotriazol (12)



Siguiendo el procedimiento general para el acoplamiento cruzado de Sonogashira se emplearon los siguientes reactivos y cantidades: (**3**) (0.100 g, 0.374 mmol), *4,7-dibromo-2-metil-1,2,3-benzotriazol* (**12**)

(0.0544, 0.187 mmol), PdCl₃(PPh₃)₂ (0.012 g, 0.017mmol), CuI (0.0017 g, 0.0089 mmol), tetrahidrofurano anhidro (12 mL) y trietilamina (0.5 mL). El producto se purificó mediante cromatografía en columna empleando una mezcla hexanos/diclorometano (7:3). El compuesto **12** se aisló como un sólido beige (0.0645 g, 52 %, p.f. 311.1 °C, calculado por DSC). ¹H RMN (700 MHz, CDCl₃) δ: 8.16 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.67 (s, 2H), 7.73 (AA'XX', 8H, *J*_{AX} = 8.4 Hz), 7.48 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.46 – 7.43 (m, 4H), 7.34 – 7.31 (m, 4H), 4.66 (s, 3H). ¹³C RMN (175MHz, CDCl₃) δ: 144.7 (C15), 140.6 (C6), 138.2 (C7), 133.6 (C9), 130.3 (C14), 126.9 (C8), 126.2 (C2), 123.7 (C5), 121.8 (C10), 120.5 (C3), 120.4 (C4), 113.8 (C13), 109.8 (C1), 95.9 (C11), 86.1 (C12), 43.8 (C16). (FAB⁺) C₄₇H₂₉N₅ *m/z* calculado: 663.2423, encontrado: 663.2407.

Anexo I

Espectros de ^1H y ^{13}C en disolución

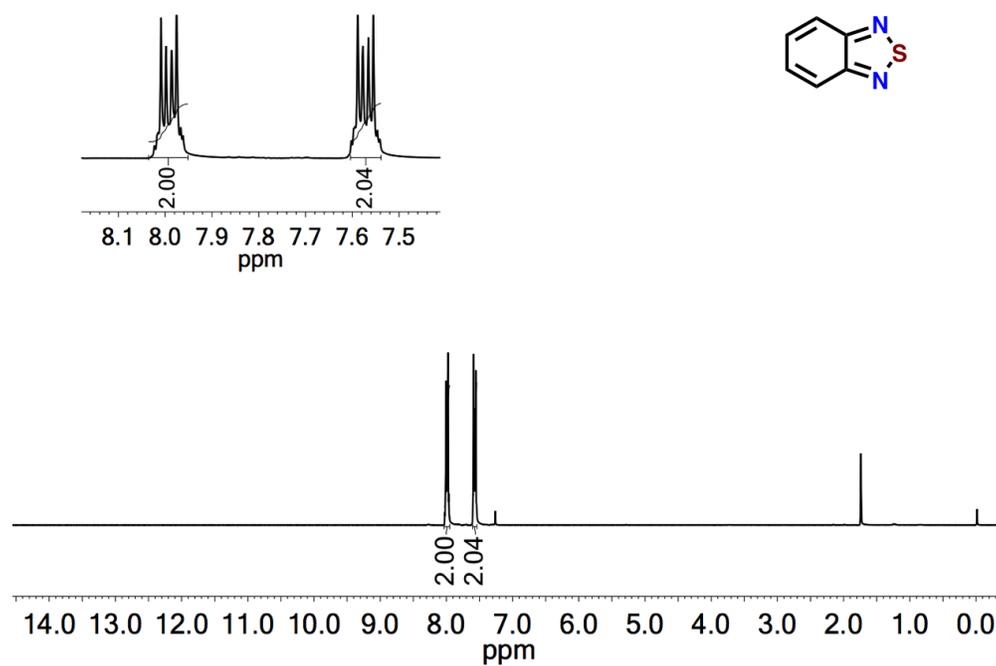


Figura 45. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 4 (300 MHz, CDCl_3).

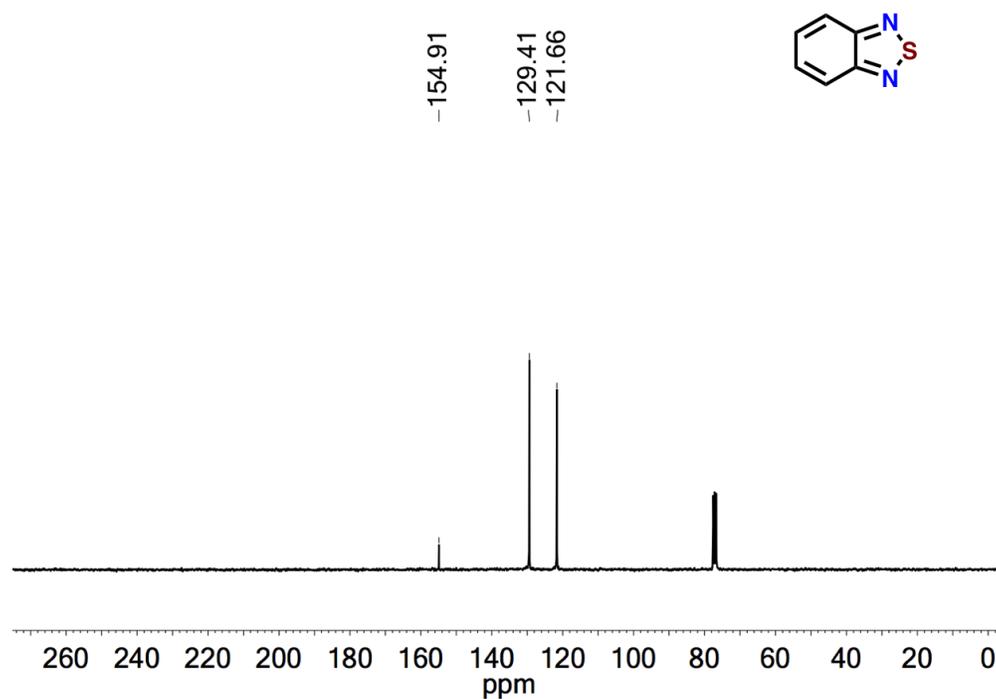


Figura 46. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 4 (75 MHz, CDCl_3).

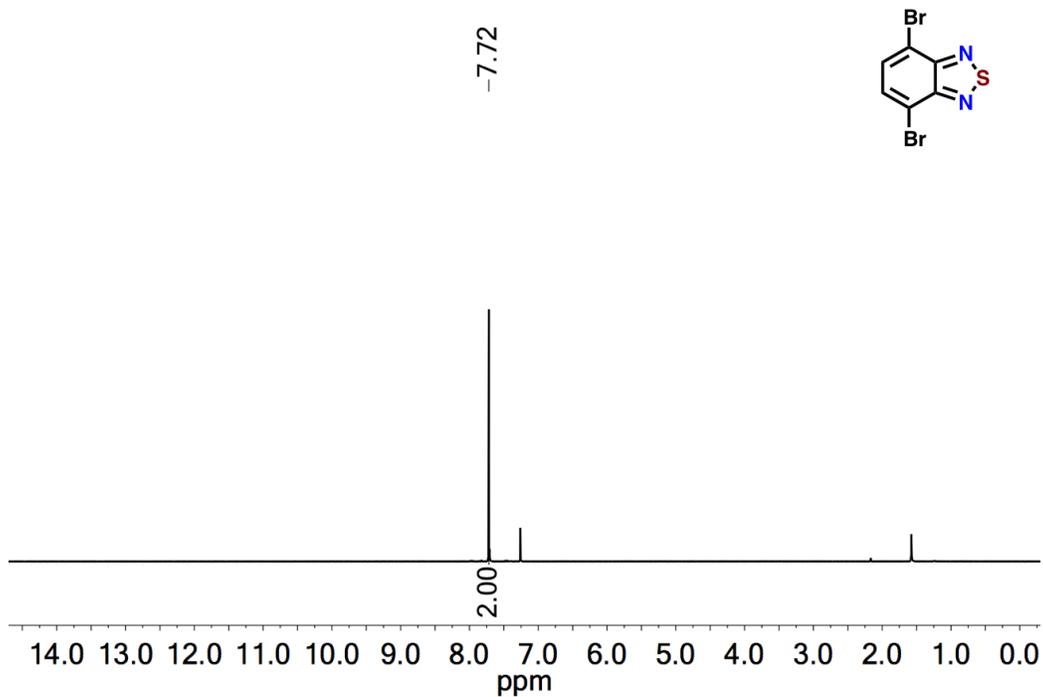


Figura 47. Espectro de RMN de ¹H del compuesto 5 (300 MHz, CDCl₃).

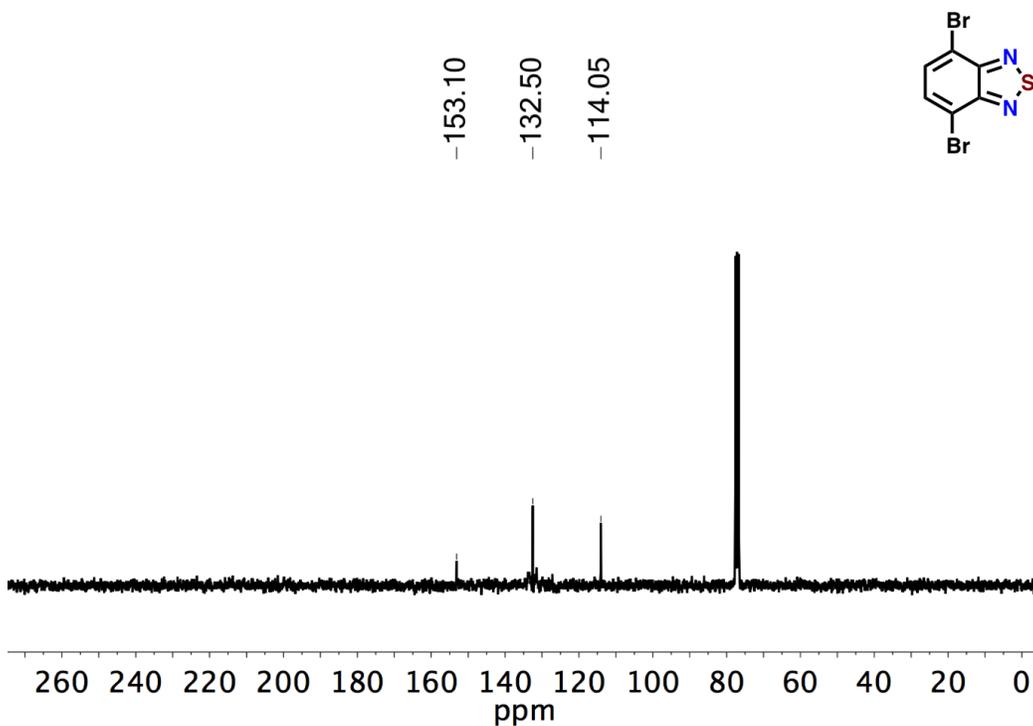


Figura 48. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 5 (75 MHz, CDCl₃).

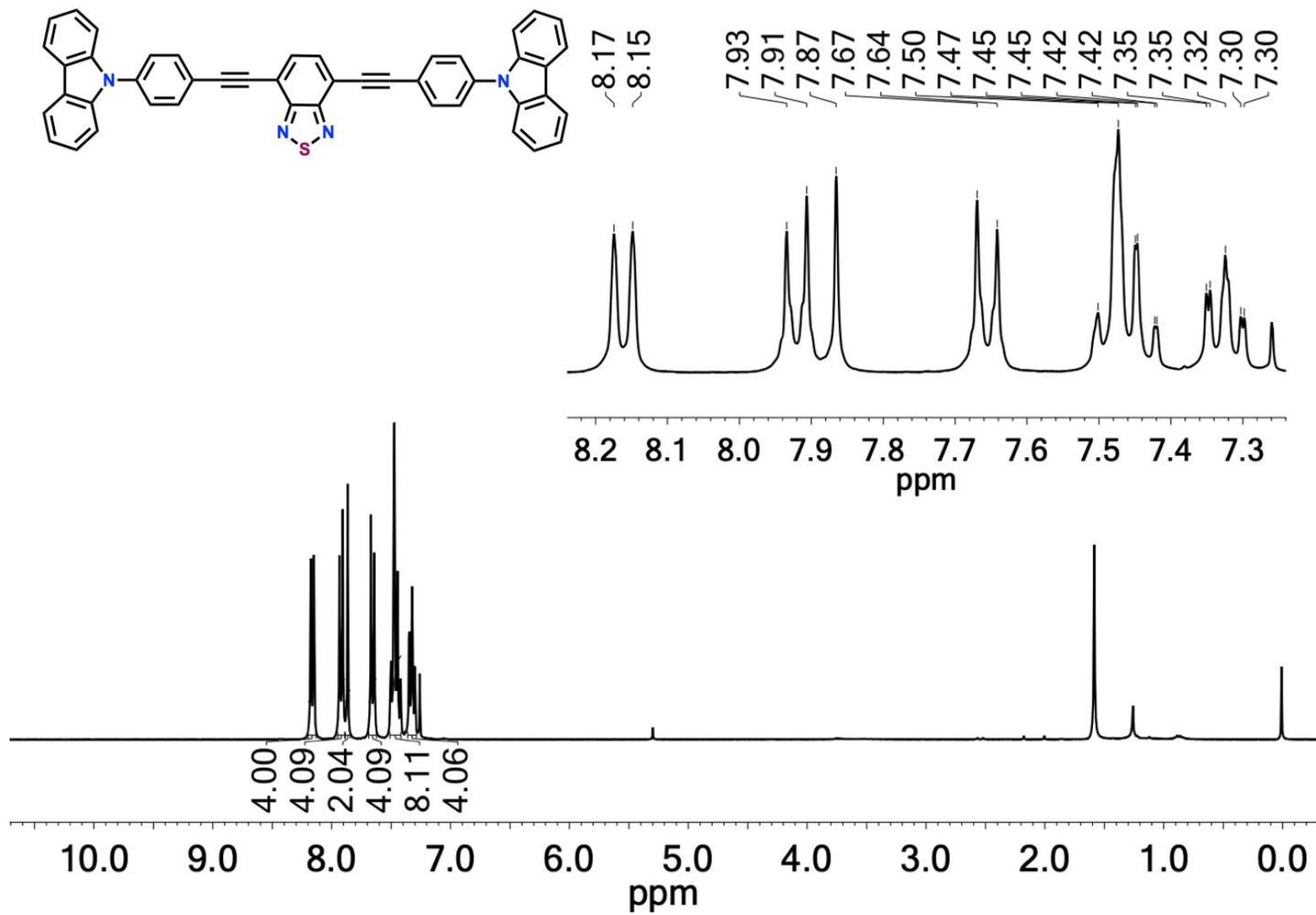


Figura 49. Espectro de RMN de ¹H del compuesto 6 (300 MHz, CDCl₃).

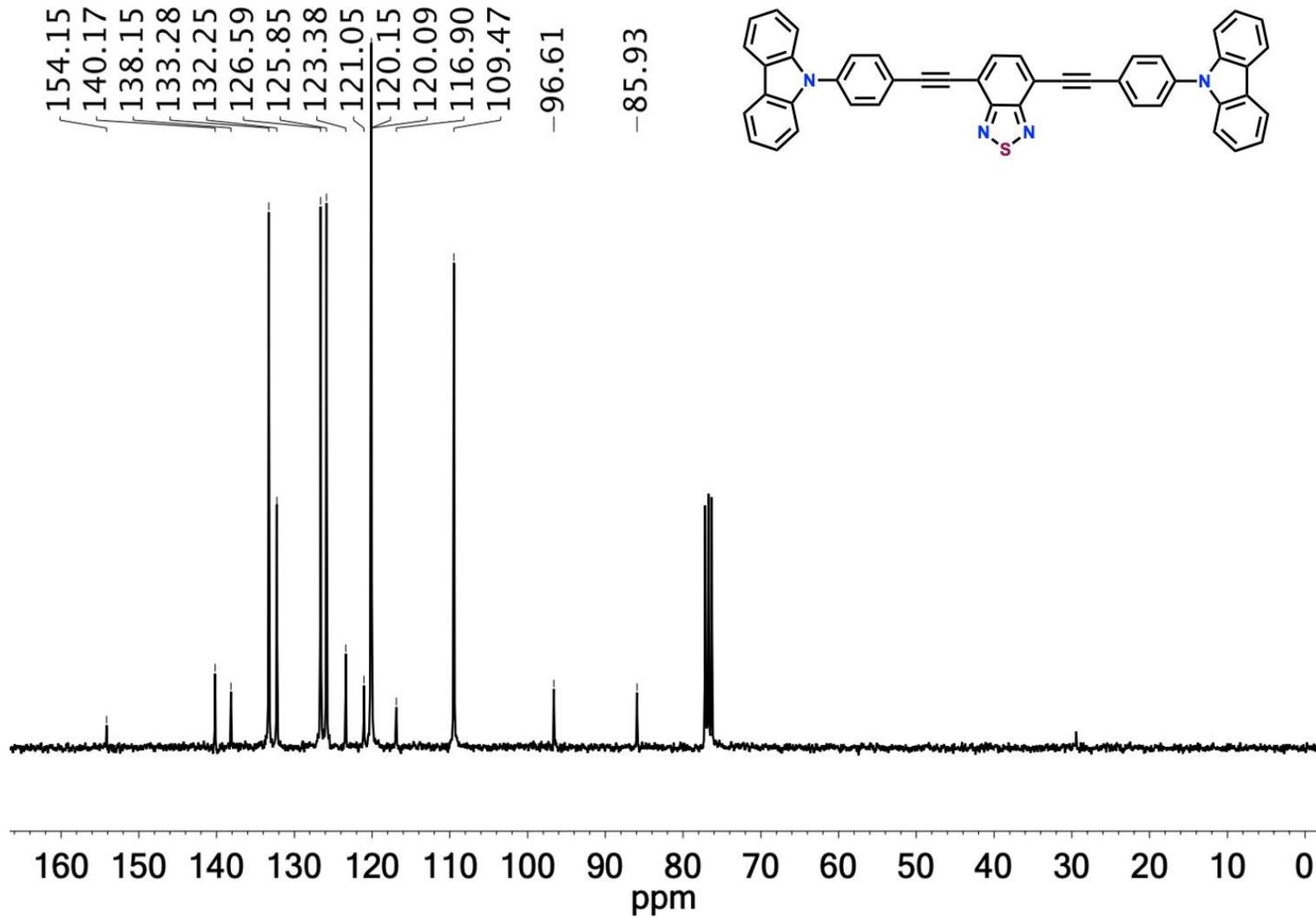


Figura 50. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 6 (75 MHz, CDCl_3).

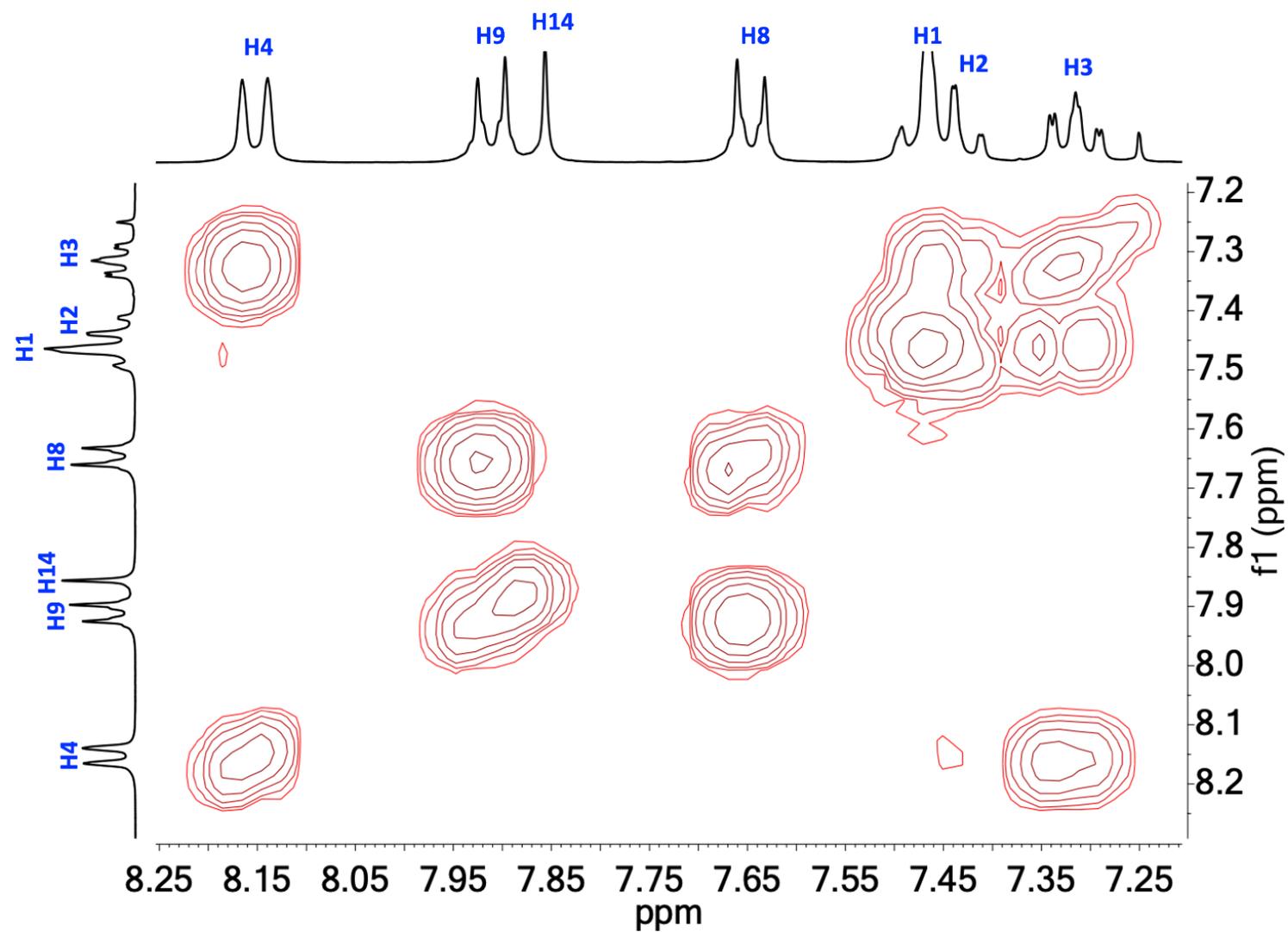


Figura 51. Espectro COSY del compuesto 6 (300 MHz, CDCl₃).

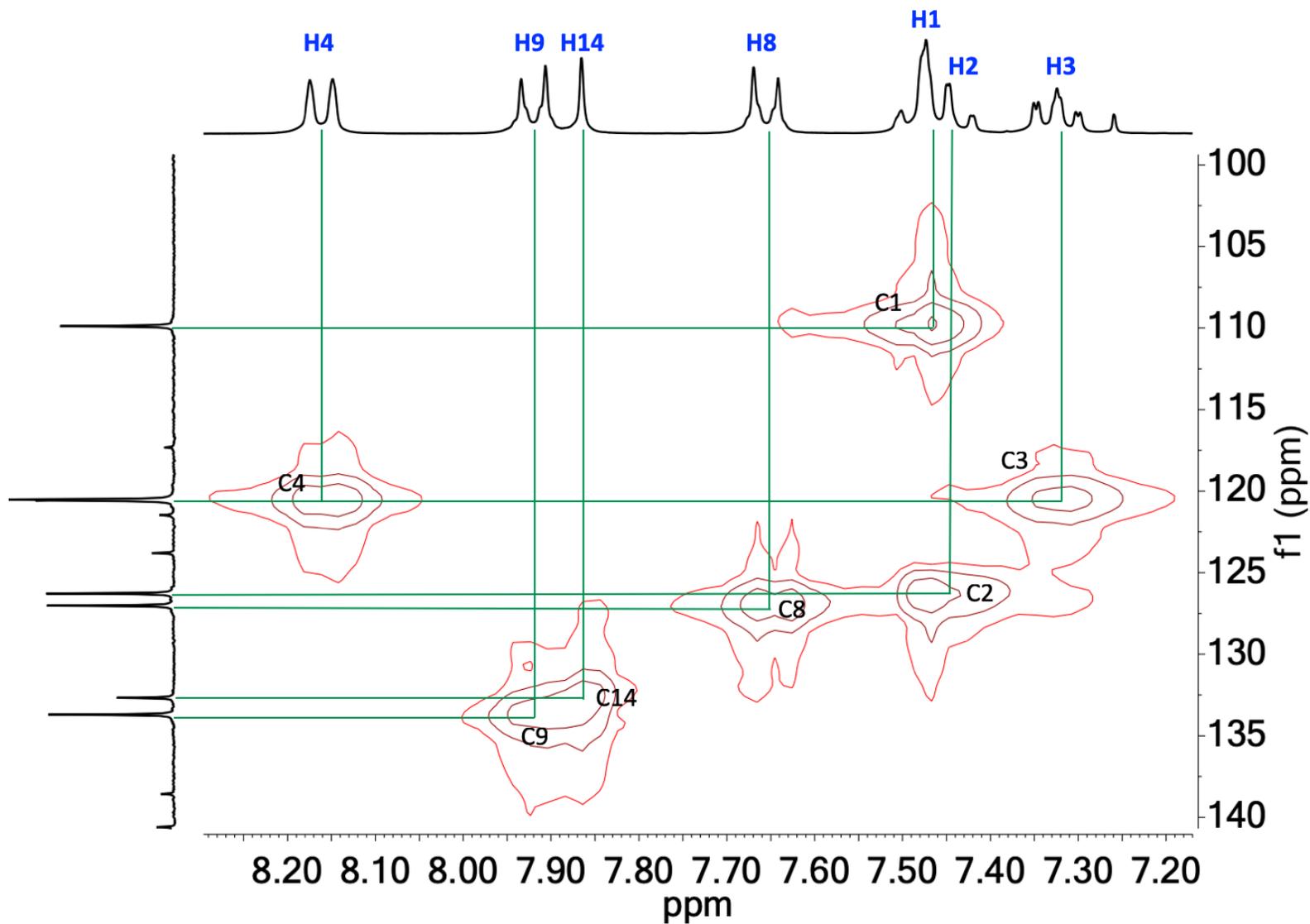


Figura 52. Espectro HSQC del compuesto 6 (75 y 300 MHz, CDCl₃).

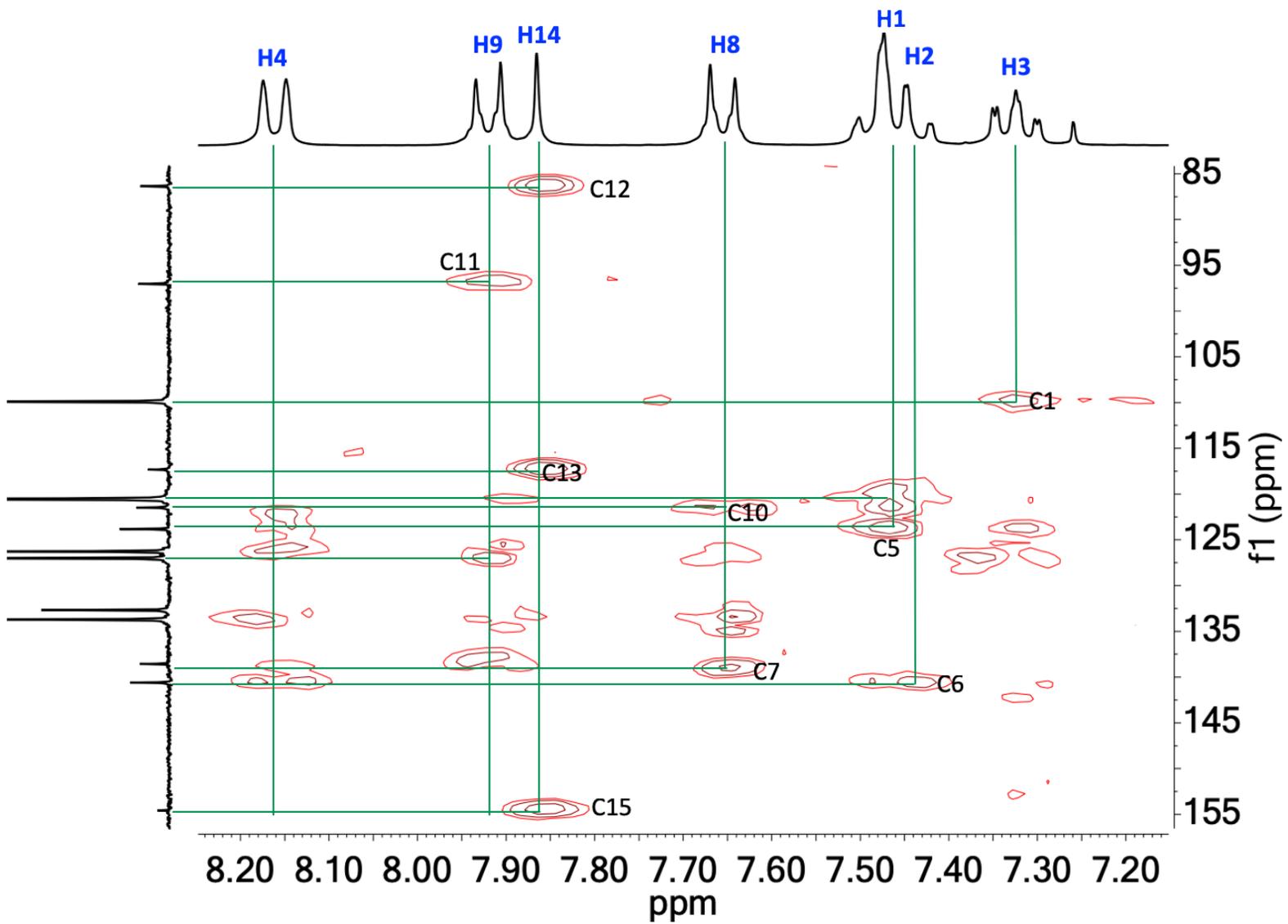


Figura 53. Espectro HMBC del compuesto 6 (75 y 300 MHz, CDCl_3).

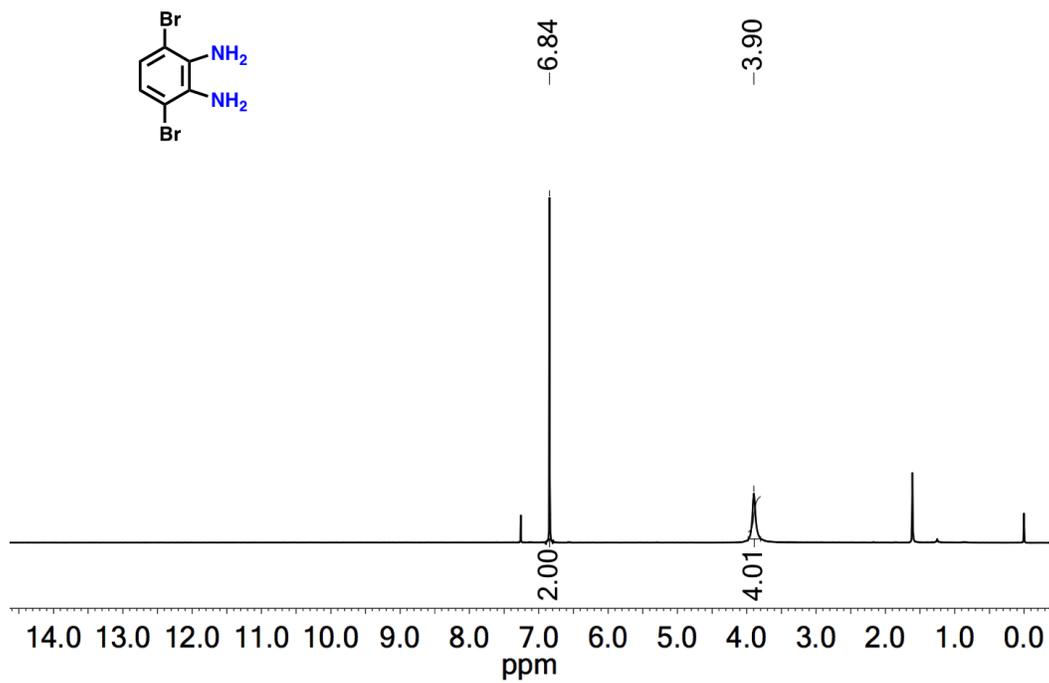


Figura 54. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 7 (300 MHz, CDCl_3).

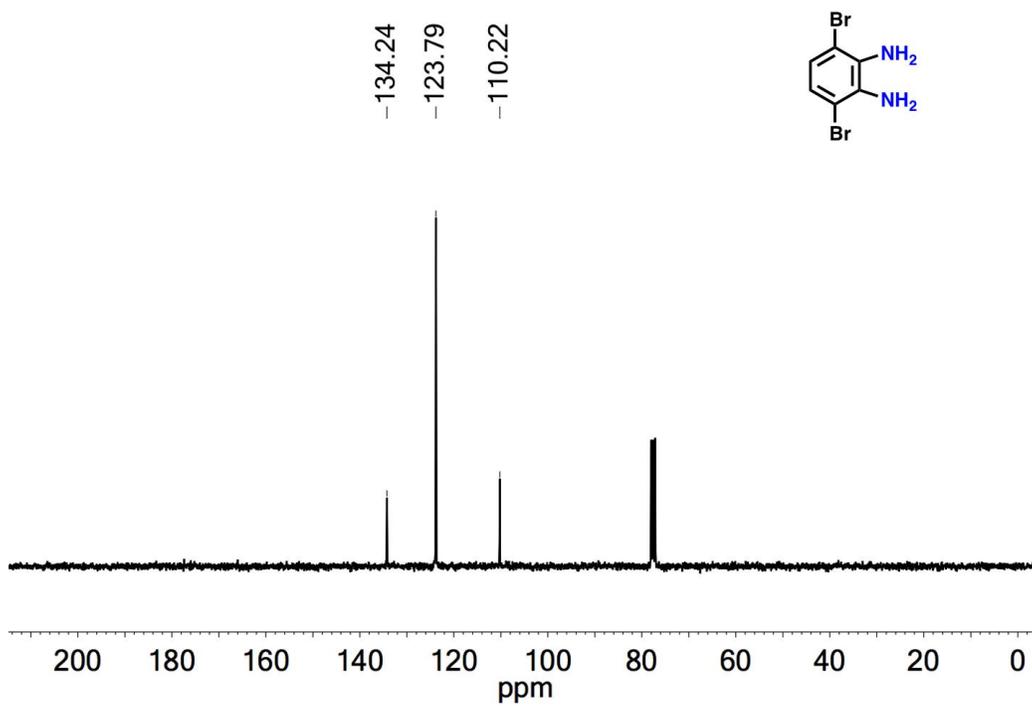


Figura 55. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 7 (75 MHz, CDCl_3).

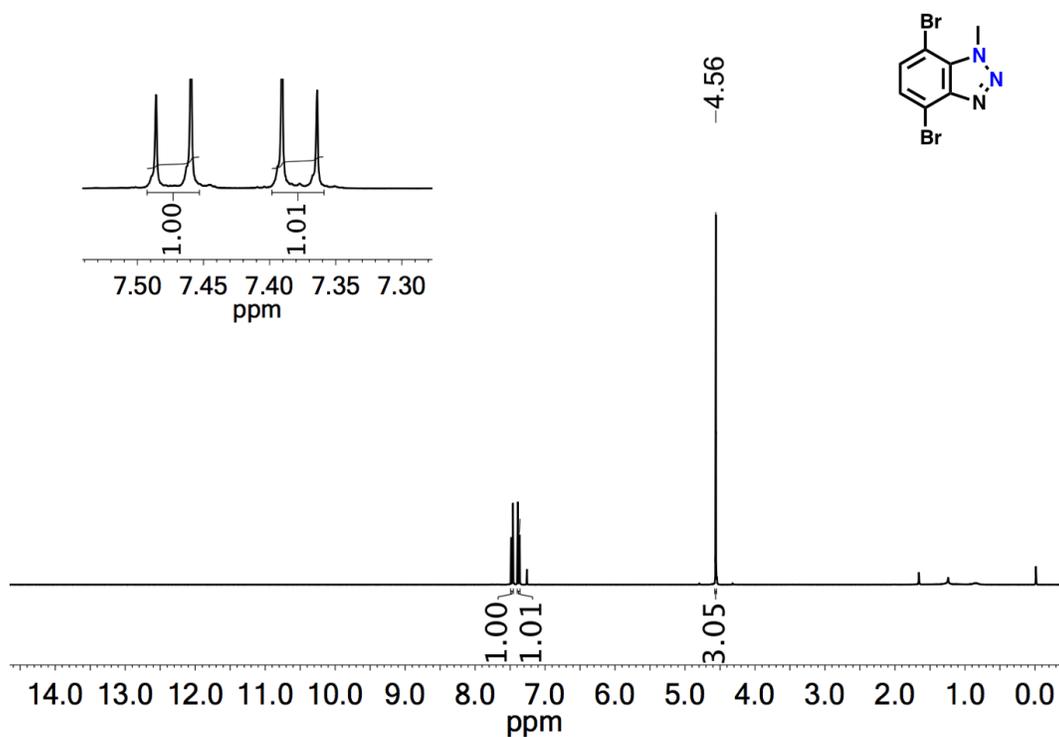


Figura 56. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 9 (300 MHz, CDCl_3).

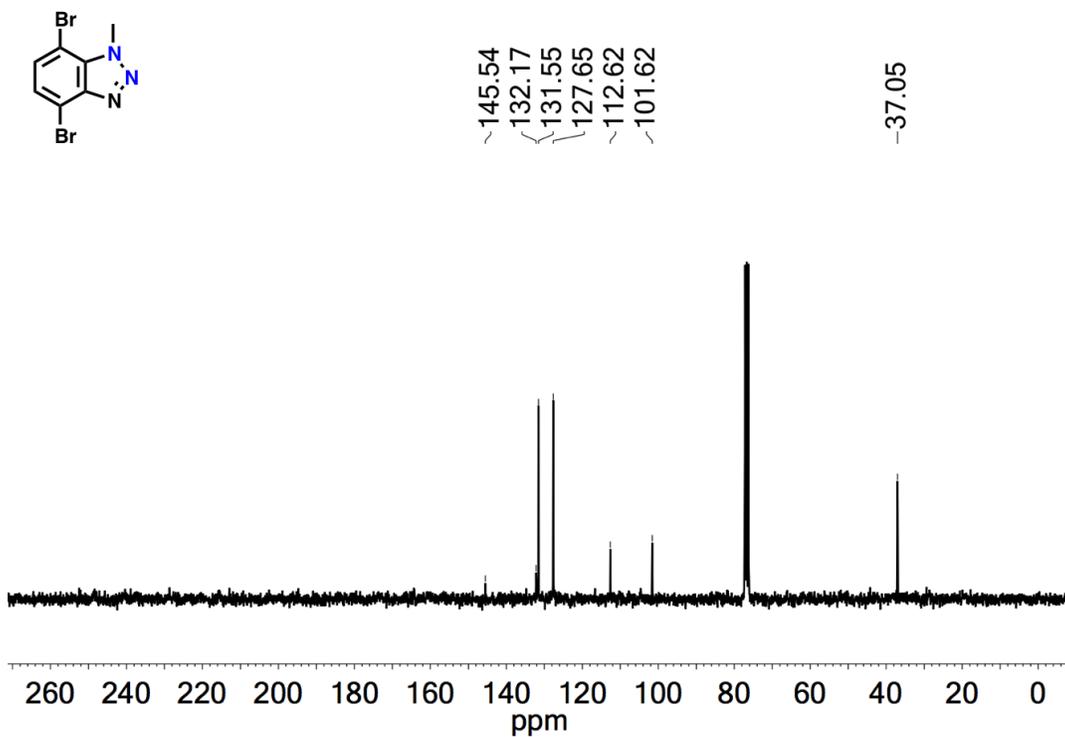


Figura 57. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 9 (75 MHz, CDCl_3).

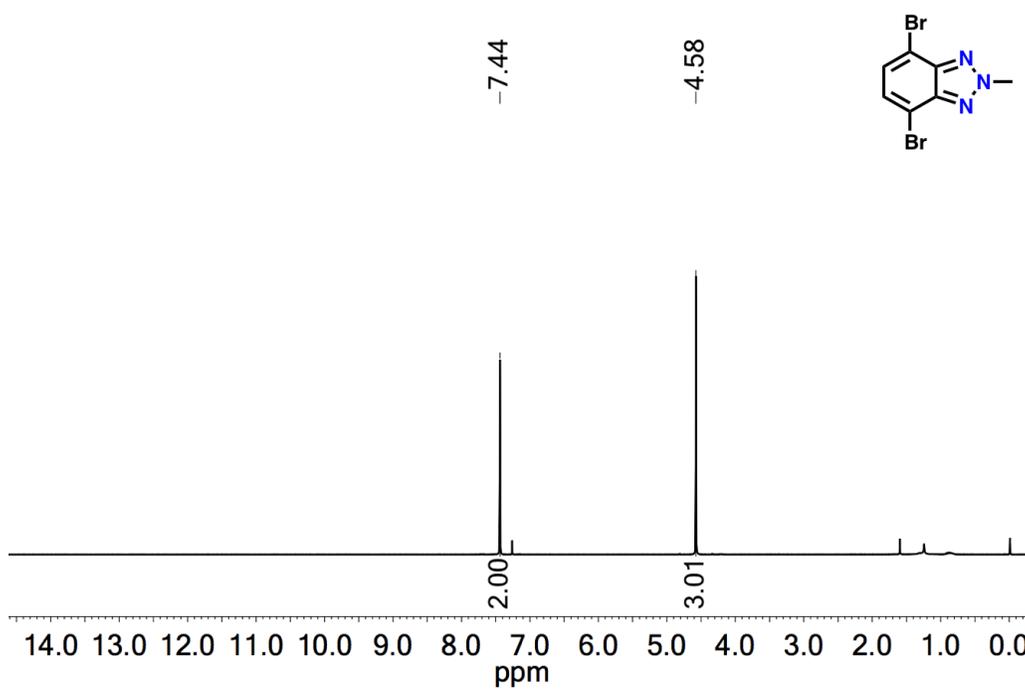


Figura 58. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **10** (300 MHz, CDCl_3).

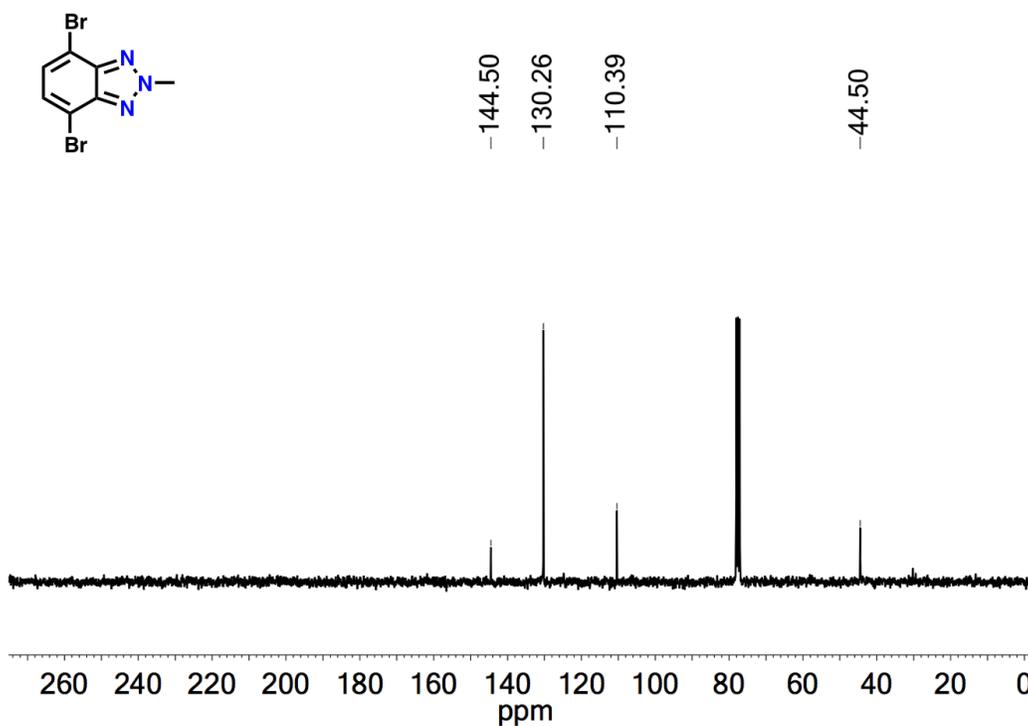


Figura 59. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **10** (75 MHz, CDCl_3).

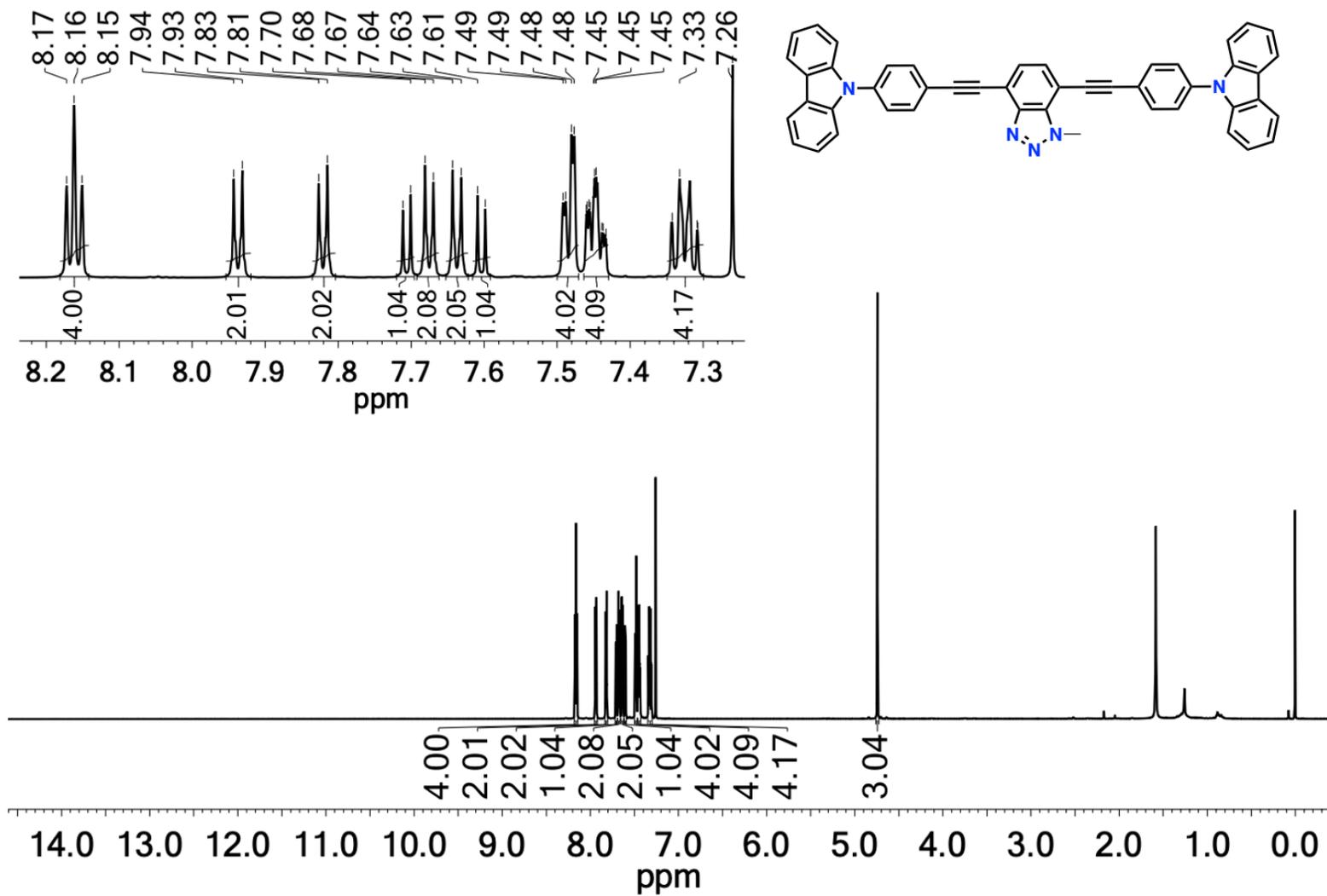


Figura 60. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **11** (700 MHz, CDCl_3).

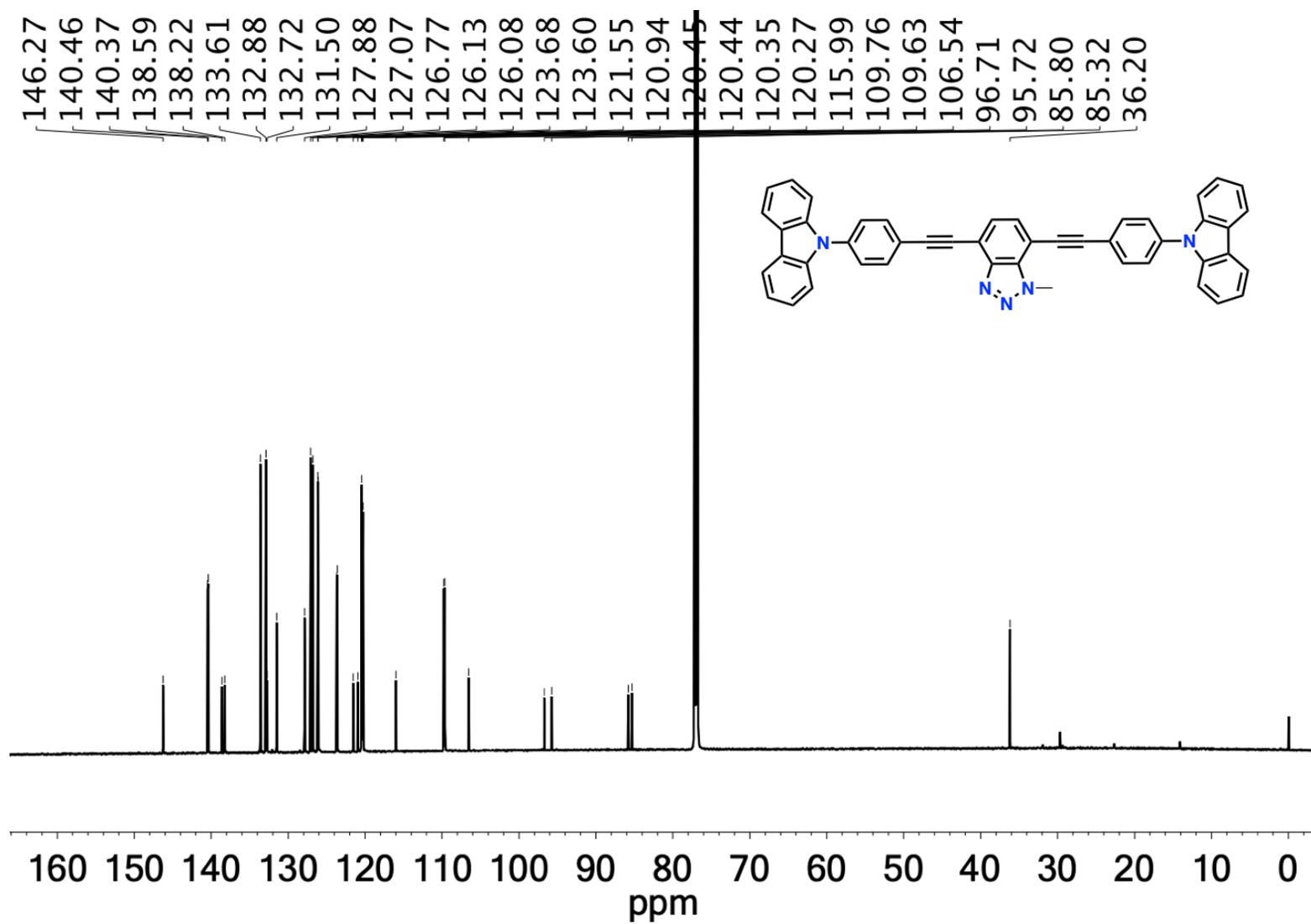


Figura 61. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 11 (175 MHz, CDCl₃).

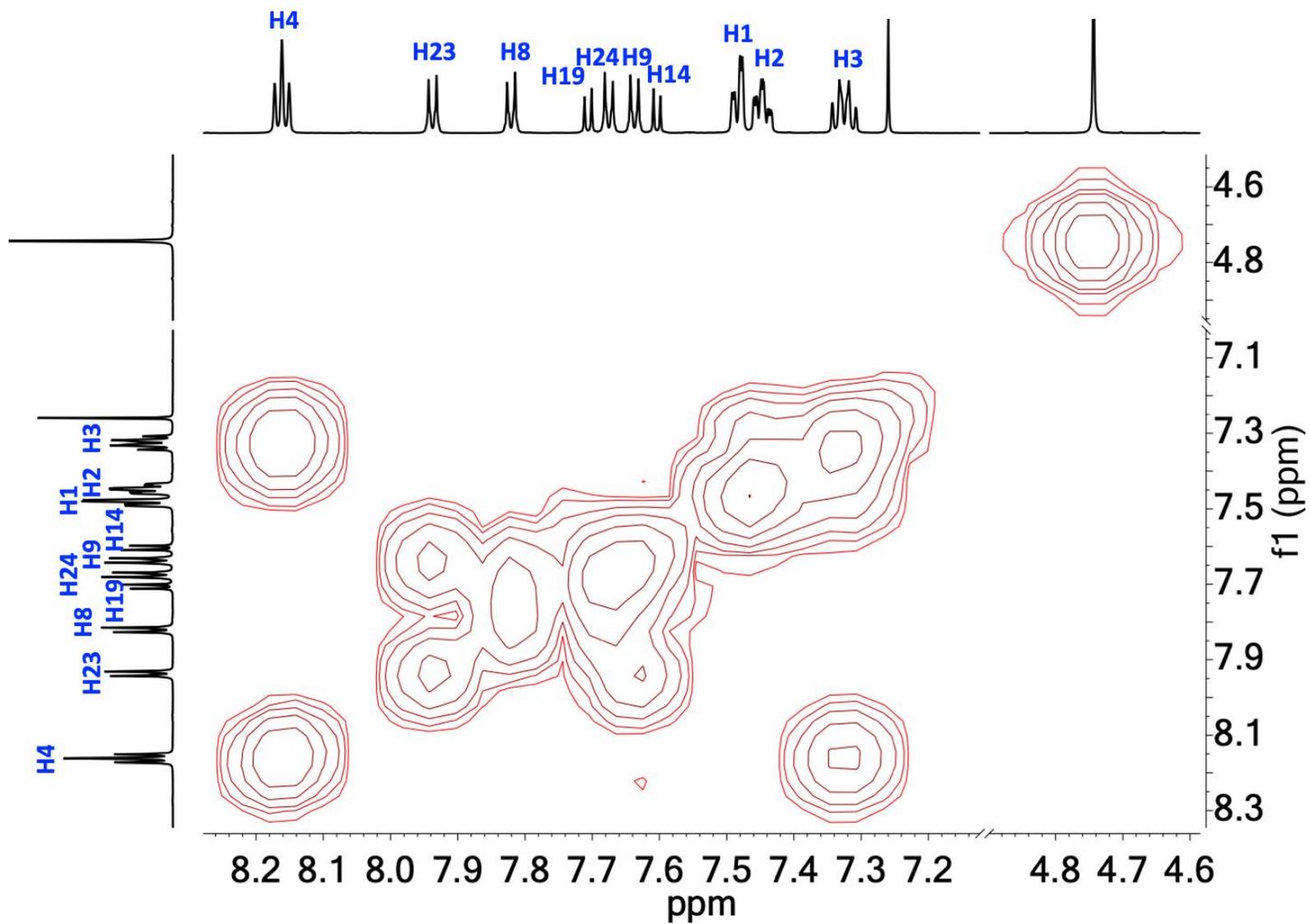


Figura 62. Espectro COSY del compuesto 11 (700 MHz, CDCl₃).

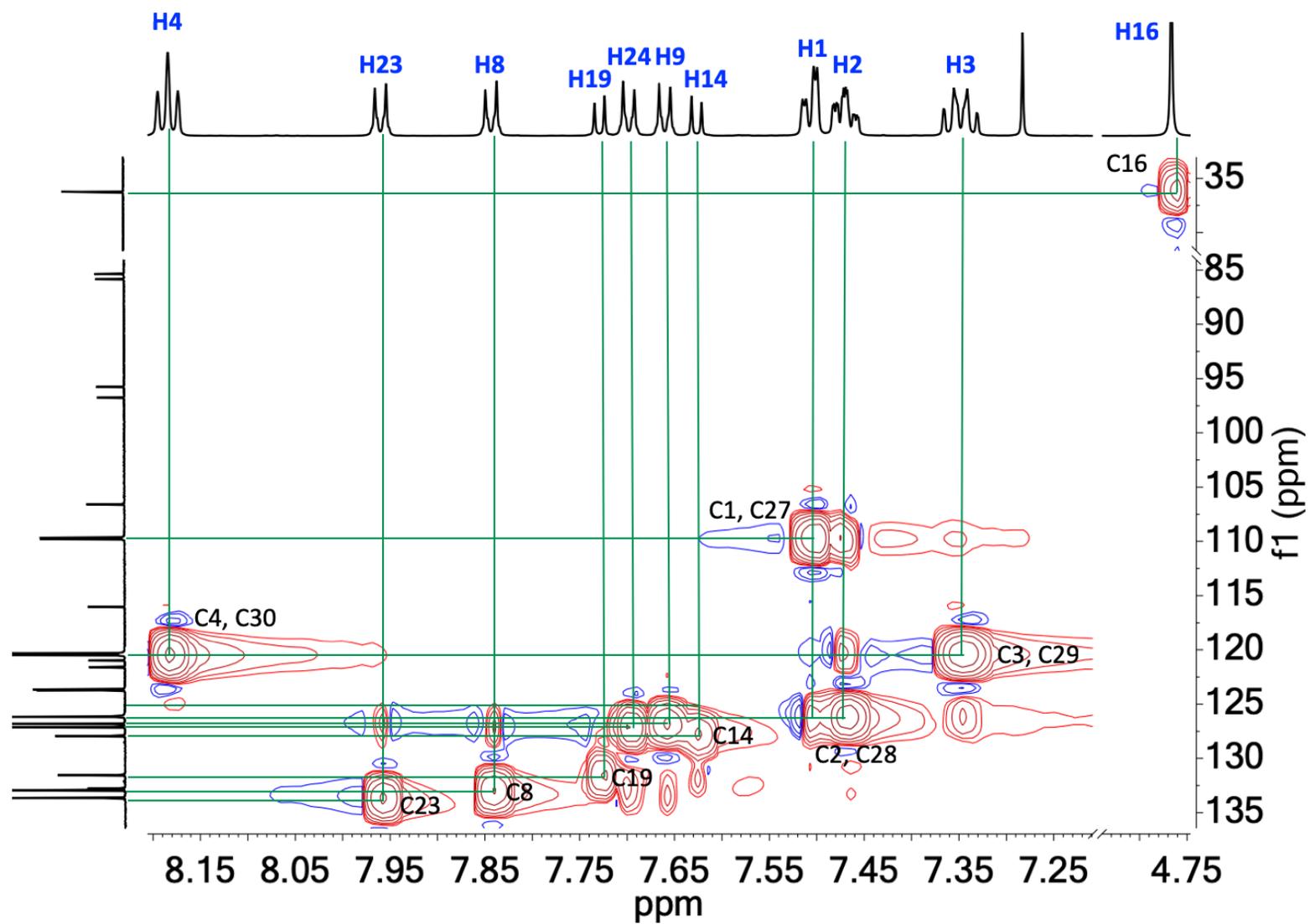


Figura 63. Espectro HSQC del compuesto 11 (175 y 700 MHz, CDCl_3).

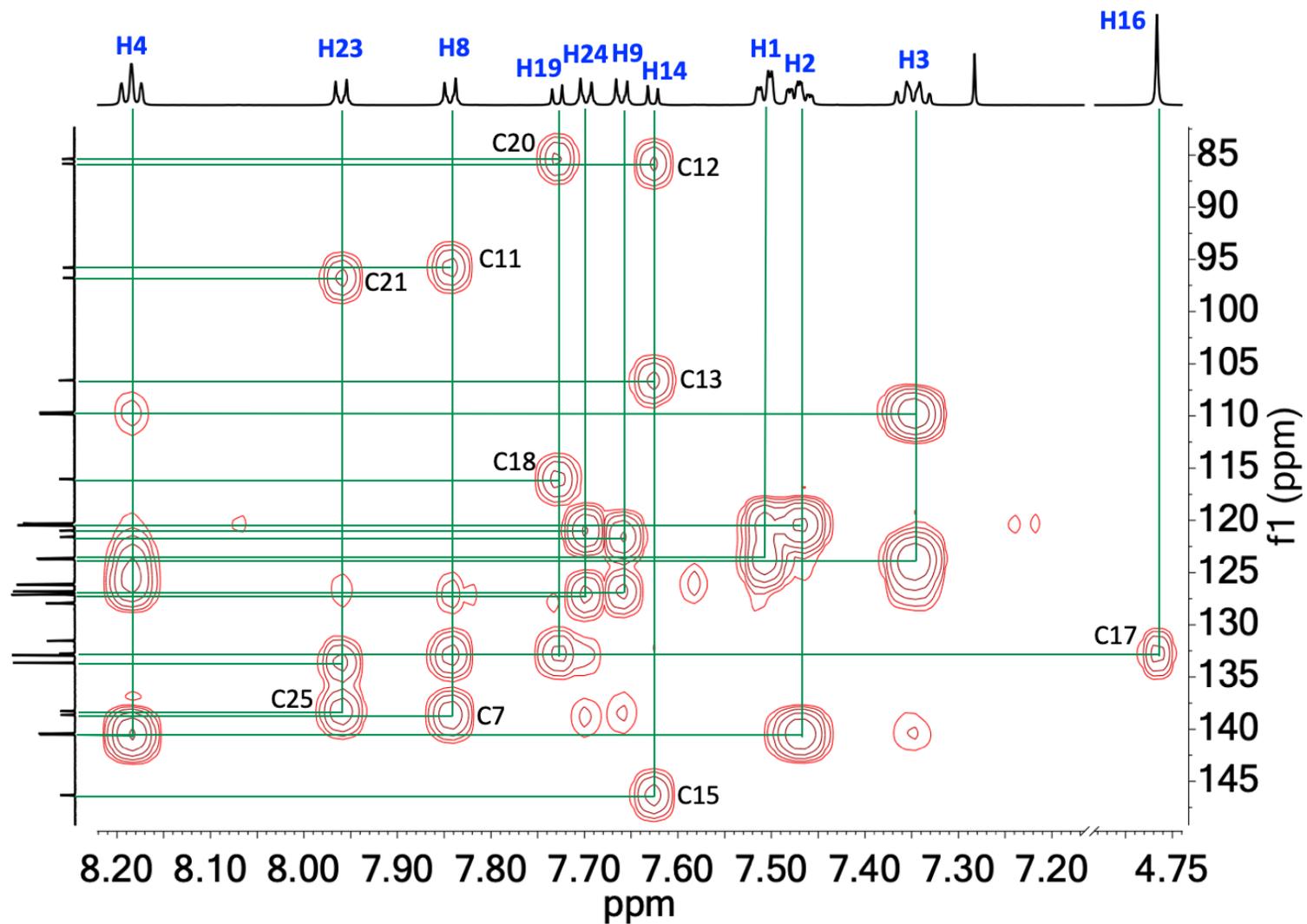


Figura 64. Espectro HMBC del compuesto 11 (175 y 700 MHz, CDCl₃).

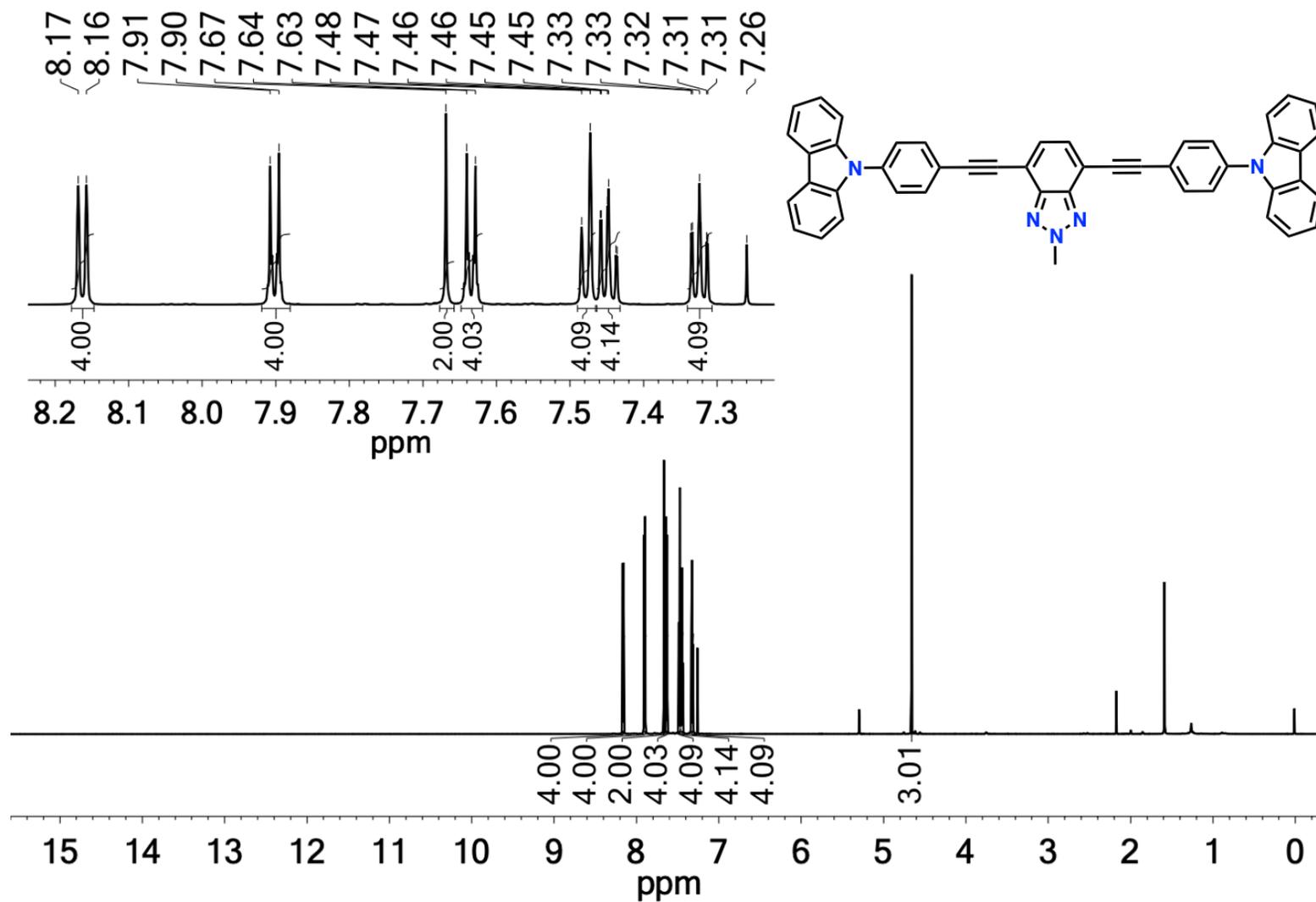


Figura 65. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **12** (700 MHz, CDCl_3).

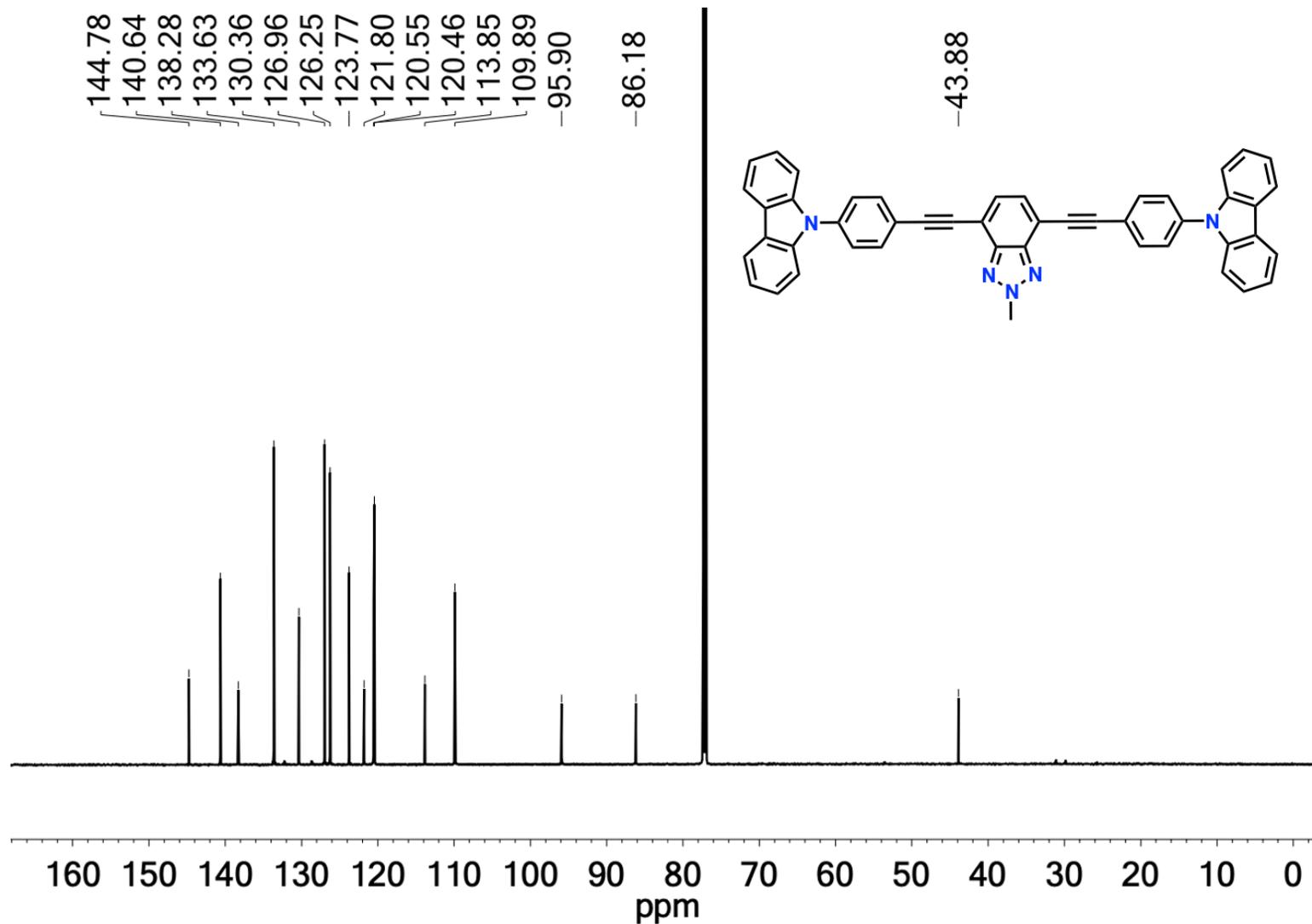


Figura 66. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 12 (175 MHz, CDCl₃).

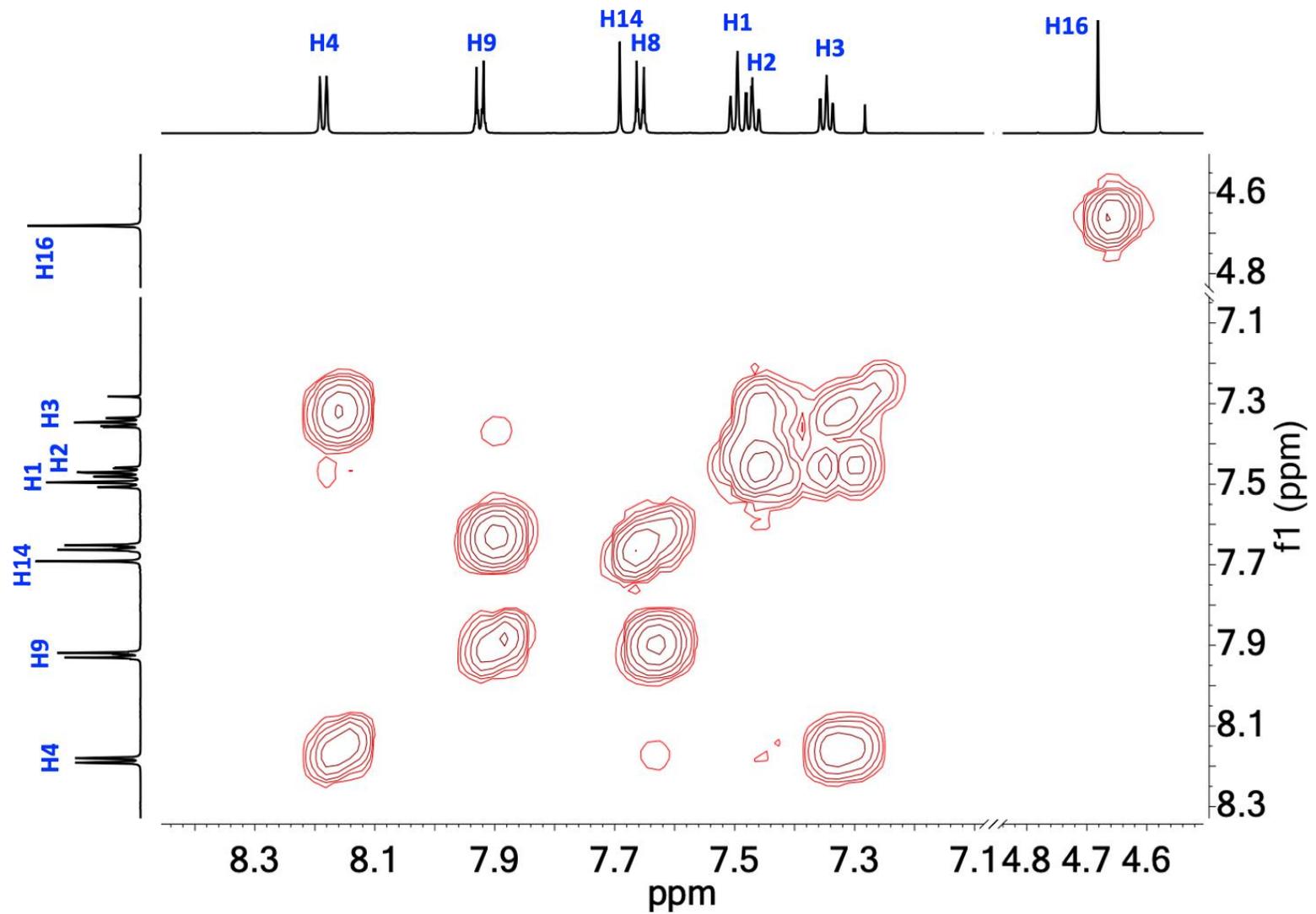


Figura 67. Espectro COSY del compuesto 12 (700 MHz, CDCl₃).

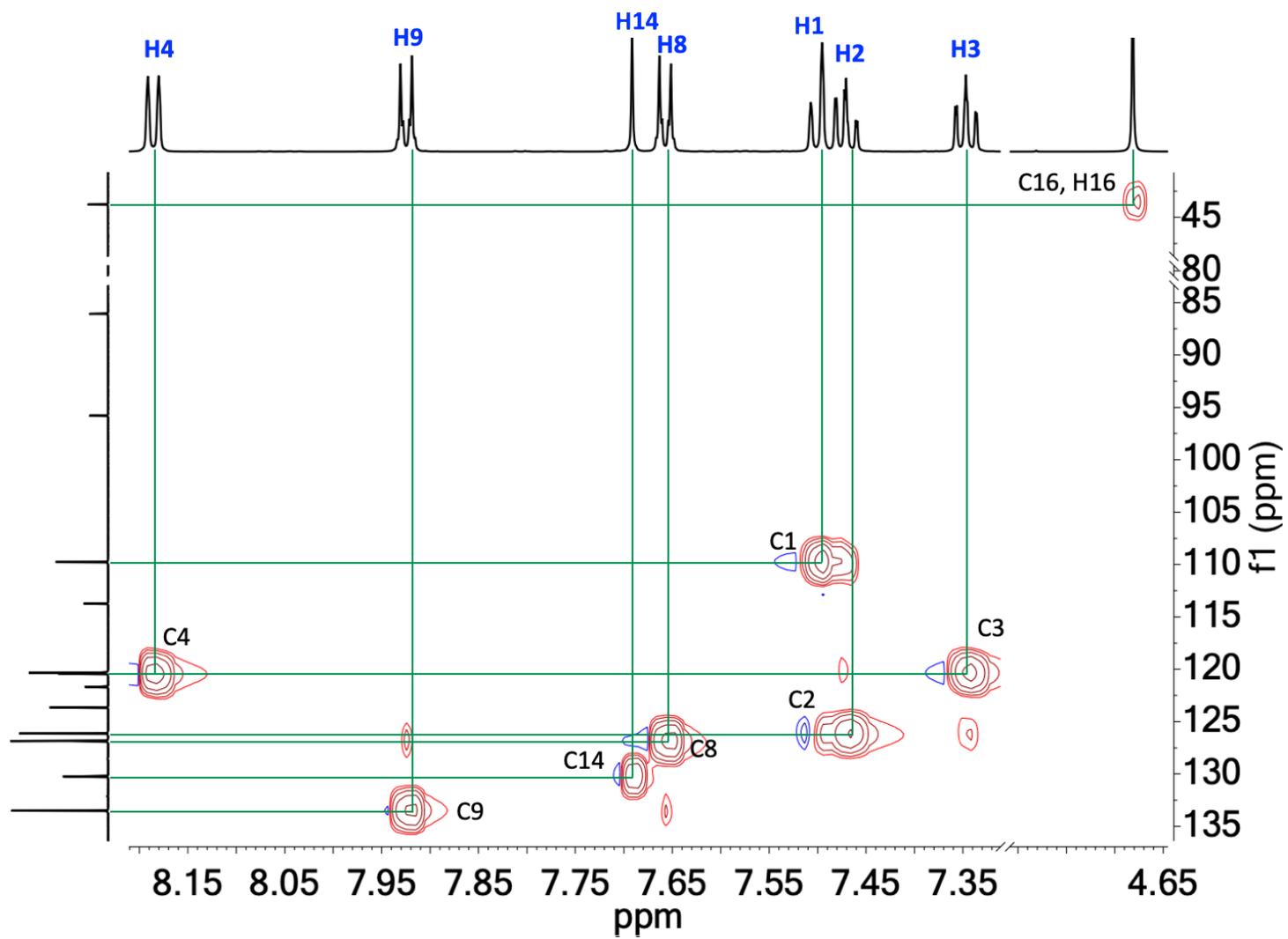


Figura 68. Espectro HSQC del compuesto 12 (175 y 700 MHz, CDCl_3).

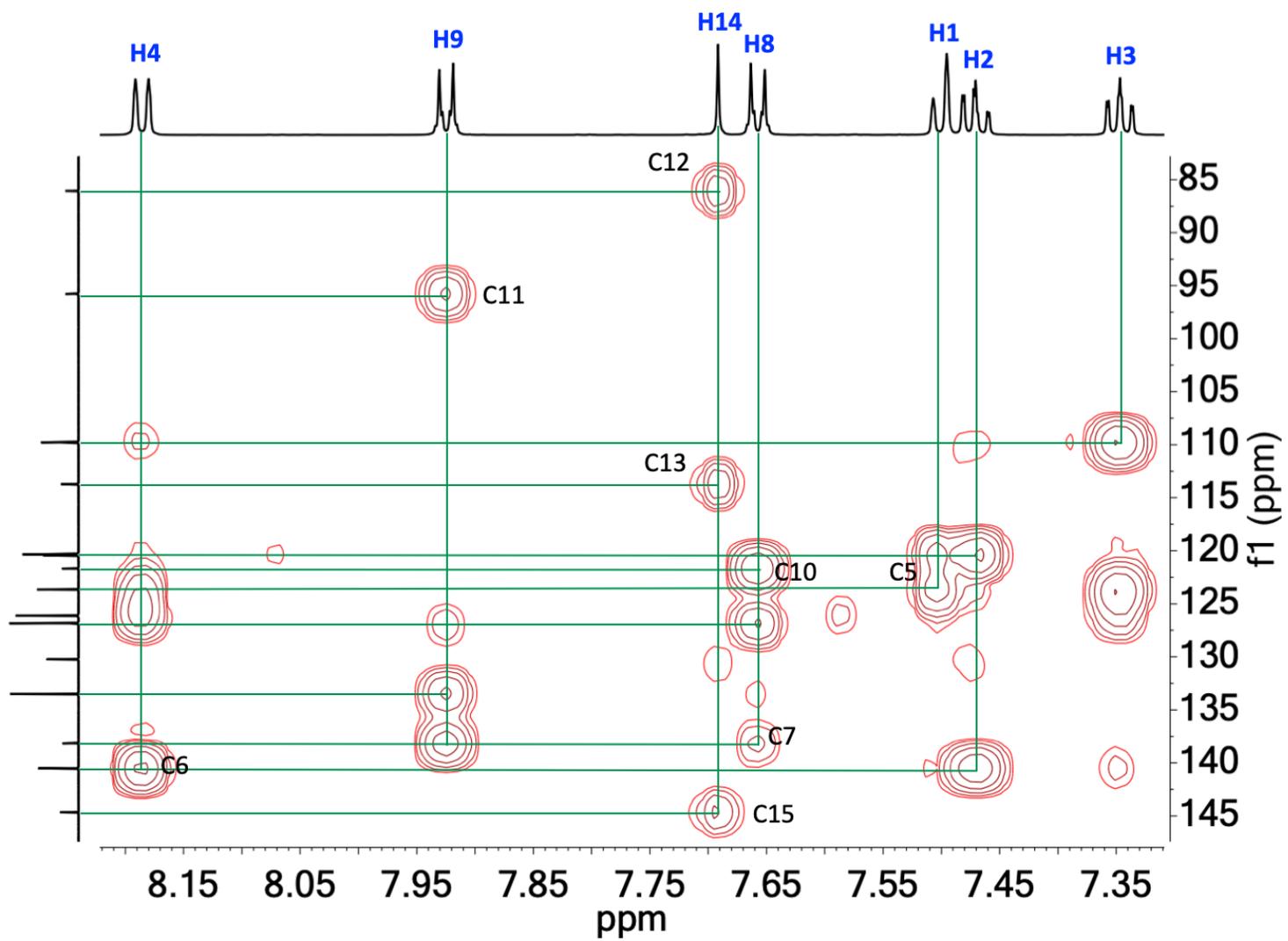


Figura 69. Espectro HMBC del compuesto 12 (175 y 700 MHz, CDCl₃).

Anexo II

Parámetros de rayos X

Tabla 3. Datos cristalográficos para los compuestos **6** y **11**.

Compuesto	6	6 Solvato	11
Fórmula	C ₄₆ H ₂₆ N ₄ S	C ₄₆ H ₂₆ N ₄ S	C ₄₇ H ₂₉ N ₅
Peso molecular (g/mol)	666.77	666.77	663.75
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a/Å	21.371(2)	11.7773(6)	20.878 (3)
b/Å	8.5369(8)	17.4711(8)	13.3124(18)
c/Å	19.081(2)	19.9712(9)	12.1583(15)
α(°)	90	90	90
β(°)	102.989(3)	94.9581	101.031(3)
γ(°)	90	90	90
V/Å ³	3392.1(6)	4093.95(3)	3316.8(8)
Z	4	4	4
Z'	1	1	1
ρ _c /gcm ⁻³	1.306	1.469	1.329
Reflexiones colectadas	43692	43726	56150
Ind. Ref. (Rint)	7208	9362	6542
R[F ² >2σ(F ²)]	0.07	0.05	0.10
R _w	0.1721	0.1068	0.2216
Δρ _{máx} /eÅ ³	0.991	0.934	0.998
Δρ _{mín} /eÅ ³	0.953	0.886	0.982
T(K)	298	100	298

Anexo III

Espectros de absorción y emisión en estado sólido

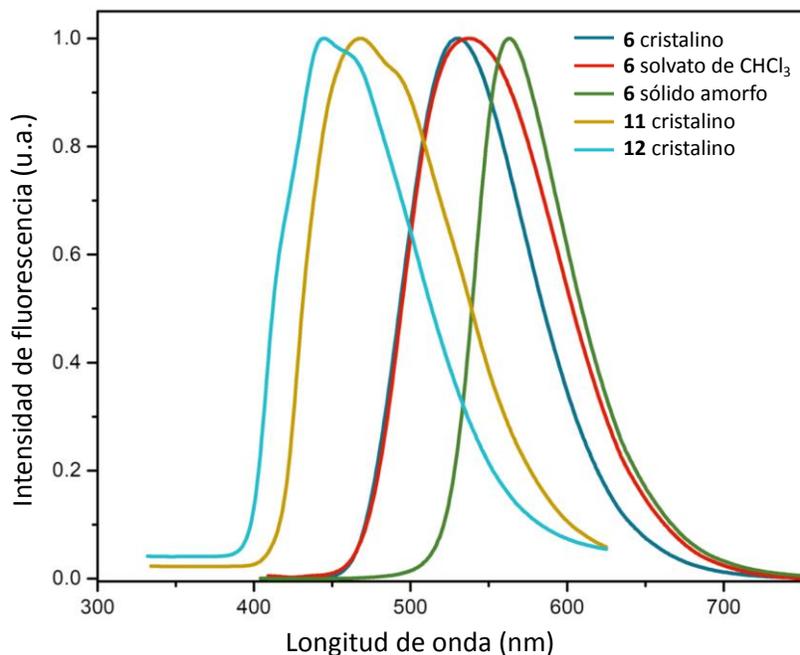


Figura 70. Espectros de absorción en estado sólido para los compuestos 6 ($\lambda_{\text{máx}}= 398 \text{ nm}$), 6 ($\lambda_{\text{máx}}= 399 \text{ nm}$) solvato y amorfo ($\lambda_{\text{máx}}= 394 \text{ nm}$) así como de los compuestos 11 ($\lambda_{\text{máx}}= 388 \text{ nm}$) y 12 ($\lambda_{\text{máx}}= 322 \text{ nm}$).

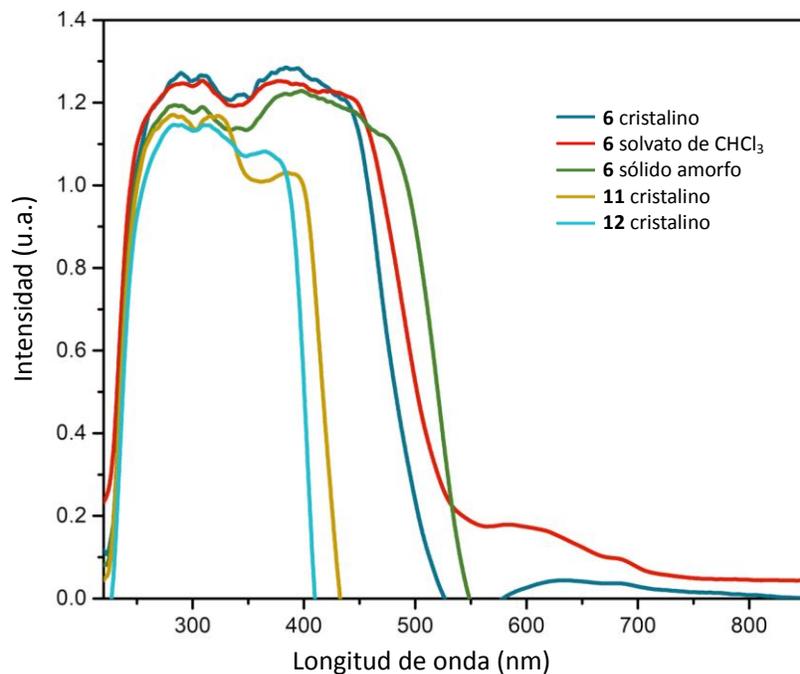


Figura 71. Espectros de emisión en estado sólido para los compuestos 6, 11 y 12.