



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. RICARDO DANIEL MARTÍNEZ SERRANO

DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA

INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx. NOVIEMBRE 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.

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio 1-6 del Departamento de Química Orgánica, en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Braulio V. Rodríguez Molina, con apoyo financiero del proyecto CONACYT 238913, así como la beca otorgada por Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de registro: 604106

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

Algunos de los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en la modalidad de cartel en el simposio interno del Instituto de Química correspondiente al 2017, donde se obtuvo el **primer lugar** a nivel maestría con el trabajo “Synthesis and characterization of butterfly-shaped molecules comprising a carbazole core and TPE wings”.

Jurado Asignado

Presidente	Dr. Raúl Guillermo Enríquez Habib
Vocal	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
Vocal	Dr. Herbert Höpfl Bachner
Vocal	Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez
Secretario	Dr. Diego Solís Ibarra

Q. Ricardo Daniel Martínez Serrano
Sustentante

Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina
Asesor

Agradecimientos

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

A los técnicos académicos del Instituto de Química de la UNAM: Dra. Beatriz Quiroz, M. en C. Elizabeth Huerta Salazar, Q. María de los Ángeles Peña Ortiz y al M. en C. Héctor Ríos Olivares por su apoyo en la capacitación y adquisición de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear. Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya por los análisis de espectroscopía de Infrarrojo. Al I. Q. Luis Velasco Ibarra, Dra. María del Carmen García González y Dr. Francisco Javier Pérez Flores por los análisis de espectrometría de masas. A los técnicos académicos del Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable UAEM-UNAM: M. en C. Alejandra Núñez Pineda por los análisis térmicos y Dr. Uvaldo Hernández Balderas por la difracción de rayos X de polvos.

Contenido

Jurado Asignado.....	3
Agradecimientos.....	4
Resumen.....	10
1. Antecedentes.....	11
1.1 Extinción causada por agregación (ACQ).....	13
1.2 Emisión inducida por agregación (AIE).....	14
1.2.1 Restricción del movimiento intramolecular (RIM).....	15
1.3 Diseño molecular de nuevos fluoróforos con AIE	17
1.4 Estructuras con arquitectura tipo mariposa	18
1.5 Modificaciones útiles para ajustar la emisión	18
1.5.1 Estructura conjugada.....	19
1.5.2 Grupos sustituyentes.....	20
1.5.2 Estructura donador-aceptor	21
1.6 Propiedades mecanocrómicas.....	22
1.7 Ajuste en la emisión de compuesto tipo mariposa.....	23
2. Hipótesis	26
3. Objetivos	28
3.1 General	29
3.2 Particulares.....	29
4. Metodología.....	30
5. Resultados y Discusión	35
5.1 Síntesis y caracterización.....	36
5.2 Fluorescencia	48
Compuesto 8.....	49
Compuesto 12.....	50
Compuesto 17.....	52
Compuesto 22.....	53
5.3 Caracterización en estado sólido.....	56
5.3.1 Difracción de Rayos X de Polvos (DRXP).....	56

5.3.2 Análisis térmico	59
5.3.3 Fluorescencia en estado sólido	63
6. Conclusiones	66
7. Sección experimental	68
7.1 Reactivos e Instrumentación	69
7.2 Síntesis de los compuestos reportados en este trabajo	71
Método general 1, para la yodación en las posiciones 3 y 6 de derivados de carbazol.....	71
Método general 2, para el acoplamiento cruzado de Sonogashira entre los derivados yodados en las posiciones 3 y 6 de carbazol y el etinil trimetil silano.	72
Método general 3 desililación de los compuestos obtenidos mediante el método general 2.	73
Método general 4, para el acoplamiento tipo Ullmann para carbazol.	74
3,6-diiodo-9H-carbazol (1).....	75
3,6-bis((trimetilsilil)etinil)-9H-carbazol (2)	75
3,6-dietinil-9H-carbazol (3).....	76
1,1,2,2-tetrafeniletileno (4)	76
4-(1,2,2-trifenilvinil)nitrobenzoceno (5)	77
4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina (6)	77
4-(1,2,2-trifenilvinil)iodobenzoceno (7)	78
3,6-bis((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)etinil)-9H-carbazol (8).....	79
3,6-diiodo-9-isopropil-carbazol (9).....	80
9-isopropil-3,6-bis((trimetilsilil)etinil)- carbazol (10)	80
3,6-dietinil-9-isopropil-carbazol (11).....	81
9-isopropil-3,6-bis((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)etinil)- carbazol (12).....	82
9-fenil-carbazol (13)	83
3,6-diiodo-9-fenil-carbazol (14)	83
9-fenil-3,6-bis((trimetilsilil)etinil)-carbazol (15).....	84
3,6-dietinil-9-fenil-carbazol (16)	84
9-fenil-3,6-bis((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)etinil)- carbazol (17).....	85
9-(4-nitrofenil)- carbazol (18)	86
3,6-diiodo-9-(4-nitrofenil)- carbazol (19)	86
9-(4-nitrofenil)-3,6-bis((trimetilsilil)etinil)-carbazol (20).....	87

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

3,6-dietinil-9-(4-nitrofenil)-carbazol (21)	87
9-(4-nitrofenil)-3,6-bis((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)etinil)-carbazol (22)	88
9-(4-metoxifenil)-carbazol (23)	89
3,6-diiodo-9-(4-metoxifenil)-carbazol (24)	89
9-(4-metoxifenil)-3,6-bis((trimetilsilil)etinil)-carbazol (25).....	90
3,6-dietinil-9-(4-metoxifenil)-carbazol (26)	90
8. Anexo	91

Abreviaturas y acrónimos

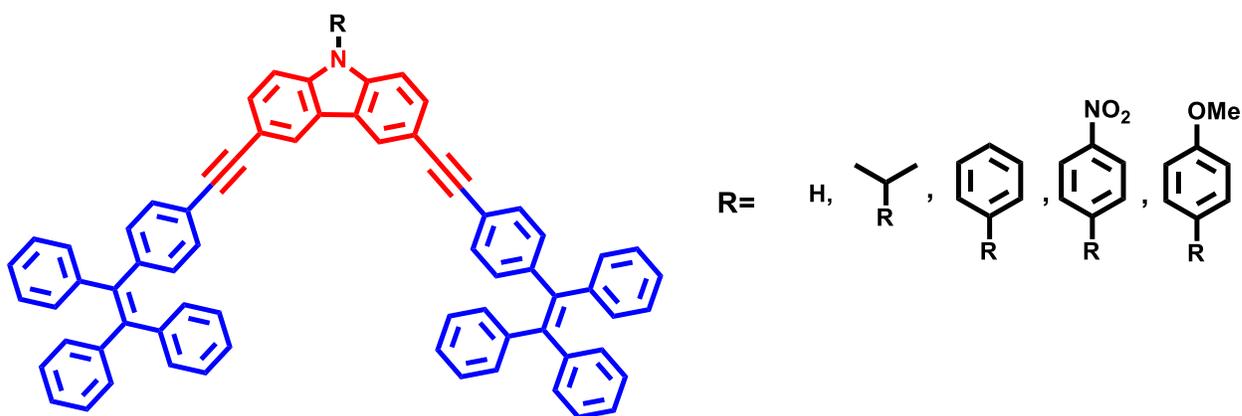
AcOEt	Acetato de Etilo
ATR	Reflectancia Total Atenuada (por sus siglas en inglés)
ACN	Acetonitrilo
BTEAC	Benciltriethyl cloruro de amonio
°C	Grados Celsius
Ccf	Cromatografía en capa fina
cm ⁻¹	Número de onda
d	Señal doble
DCM	Diclorometano
DMF	N,N-dimetilformamida
DRXP	Difracción de Rayos X de polvos
EtOH	Etanol
ETS	Etiniltrimetil silano
EMAR	Espectrometría de Masas de Alta Resolución
h	Horas
IR-TF	Infrarrojo con transformada de Fourier
m	Señal múltiple
MeOH	Metanol
mL	Mililitro
mmol	Milimol

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

RRI	Restricción de la rotación intramolecular
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple
THF	Tetrahidrofurano
TPE	1,1',2,2'-tetrafeniletileno

Resumen

El presente trabajo describe la síntesis y caracterización estructural de una familia de compuestos conjugados que presentan una arquitectura tipo mariposa, los cuales fueron construidos empleando carbazol, como “cuerpo” de la mariposa y tetrafeniletileno, como “alas”.



De manera complementaria, se estudió la influencia del sustituyente enlazado al átomo de nitrógeno del carbazol (grupo R), en las propiedades de emisión de los compuestos sintetizados. Los compuestos finales y sus intermediarios se caracterizaron mediante RMN en disolución, IR y EM. Finalmente, se llevaron a cabo experimentos de fluorescencia en disolución para determinar las propiedades de emisión en disolución de los compuestos sintetizados, donde los 4 compuestos sintetizados presentan AIE, mostrando una mejora en la emisión del sustituyente – H, seguido del sustituyente isopropilo y finalmente el sustituyente fenilo fue el que presentó la mejor emisión de los compuestos sintetizados. Por otro lado, el compuesto con sustituyente nitrofenilo, presenta una débil emisión, a pesar de esto mantiene un comportamiento de AIE. Además, se realizaron experimentos para determinar de manera cualitativa la emisión de estos compuestos en estado sólido, donde se comprobó que presentan una tendencia similar, en cuanto a intensidad de emisión, con lo observado en disolución.

1. Antecedentes

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual ciertas moléculas se pueden excitar por absorción de radiación electromagnética para posteriormente, relajarse a su estado basal, liberando el exceso de energía en forma de fotones de una longitud de onda distinta a la absorbida.¹ La comprensión de los procesos involucrados en el fenómeno de fluorescencia, a nivel molecular, en la actualidad es uno de los temas más estudiados por distintos grupos de investigación. Los compuestos orgánicos altamente conjugados capaces de presentar fluorescencia, ya sea en disolución o en estado sólido, despiertan un gran interés debido a la accesibilidad que presentan al realizar modificaciones químicas sobre estos, para ajustar sus propiedades físicas y de emisión.² Han llamado especial atención las aplicaciones potenciales que se les puede dar a dichos compuestos en distintos campos como en optoelectrónica³ o sensores,⁴ por mencionar algunos, donde actúan como componentes con roles importantes. No obstante, no todos los sistemas que presentan fluorescencia resultan aptos para su aprovechamiento en distintas aplicaciones, ya que la mayoría de los fluoróforos, a pesar de presentar excelentes propiedades de emisión en disolución, ésta se ve drásticamente disminuida o incluso se extingue al formar agregados o pasar al estado sólido, dando paso a un fenómeno conocido como extinción causada por agregación o ACQ por sus siglas en inglés (Aggregation Caused Quenching).⁵ Por el contrario, han surgido una serie de compuestos capaces de presentar buena emisión de fluorescencia en estado sólido; fenómeno que recibe el nombre de emisión inducida por agregación o AIE por sus siglas en inglés (Aggregation Induced Emission), reportado por Tang,⁶

¹ Skoog, A., Holler, J., *Principles of Instrumental Analysis*, **2006**, Brooks/Cole, U.S.A

² Zhang, G., Wang, H., Aldred, M., Chen, T., Zhu, M. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4433–4446

³ Lee, S., Yasuda, T., Komiyama, H., Adachi, C., *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4019-4024

⁴ Wang, M., Zhang, G., Zhu, D., Tang, B. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 1858–1867

⁵ Mei, J., Leung, N., Kwok, R. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718–11940

⁶ Luo, J., Xie, Z., Lam, J., Qiu, C., Kwok, H., Zhu, D., Tang, B. *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741

1.1 Extinción causada por agregación (ACQ)

Un fenómeno común en moléculas que presentan fluorescencia en disolución es el dramático abatimiento o incluso la extinción de dicha emisión al encontrarse en altas concentraciones del compuesto.⁷ Este fenómeno se conoce como extinción inducida por agregación o ACQ por sus siglas en inglés (Aggregation Caused Quenching).⁸ Los compuestos que presentan el efecto ACQ son principalmente moléculas rígidas planas, siendo el perileno un ejemplo clásico para ilustrar este fenómeno, como se presenta en la Figura 1.

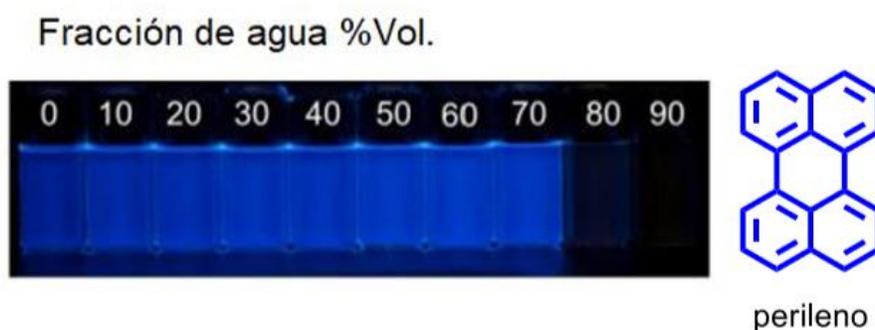


Figura 1. Efecto ACQ para la molécula de perileno.

Cuando el perileno se encuentra disuelto en un disolvente, por ejemplo THF, la solución de perileno muestra una intensa fluorescencia, pero al añadir gradualmente un incremento de otro disolvente en el cual la molécula no es soluble, por ejemplo agua, la emisión se ve dramáticamente reducida, hasta la extinción de la misma, debido a la formación de agregados.⁹ La estructura plana del perileno permite la formación de agregados, los cuales pueden apilarse de manera cofacial. A este tipo de agregados se les conoce como agregados tipo π , resultando en un marcado comportamiento de ACQ. Estos agregados permiten la

⁷ Tesis "Síntesis y caracterización de compuestos con propiedades de emisión inducida por agregación basados en tetrafeniletileno sustituido con grupos tritilo", Ricardo Daniel Martínez Serrano, Braulio Rodríguez Molina, **2016**

⁸ Hong, Y., Lam, J., Tang, B. *Chem. Commun.*, **2009**, 4332–4353

⁹ Förster, T., Kasper, K. *Z. Phys. Chem.* **1954**, *1*, 275-278

formación de excímeros, los cuales son especies diméricas de corta vida formada por dos especies, donde al menos una de ellas se encuentra en un estado electrónico excitado¹⁰. Sumado a esto el tamaño de partícula, imperfecciones en los sistemas cristalinos y la relajación causada por los efectos de transferencia de carga intermoleculares por torsión (TICT),¹¹ contribuyen a la desactivación de los estados excitados, lo que modifica las propiedades de absorción y emisión de este tipo de moléculas. Cabe señalar que el efecto ACQ es perjudicial para el aprovechamiento de estos compuestos en posibles aplicaciones prácticas.¹²

1.2 Emisión inducida por agregación (AIE)

De manera opuesta al fenómeno de ACQ, existen ciertas especies que no presentan emisión al encontrarse en disolución, pero al formar agregados de dichas especies, estos agregados son capaces de emitir de manera intensa. Este fenómeno es conocido como emisión inducida por agregación o AIE por sus siglas en inglés (Aggregation Induced Emission)¹³ (Figura 2).

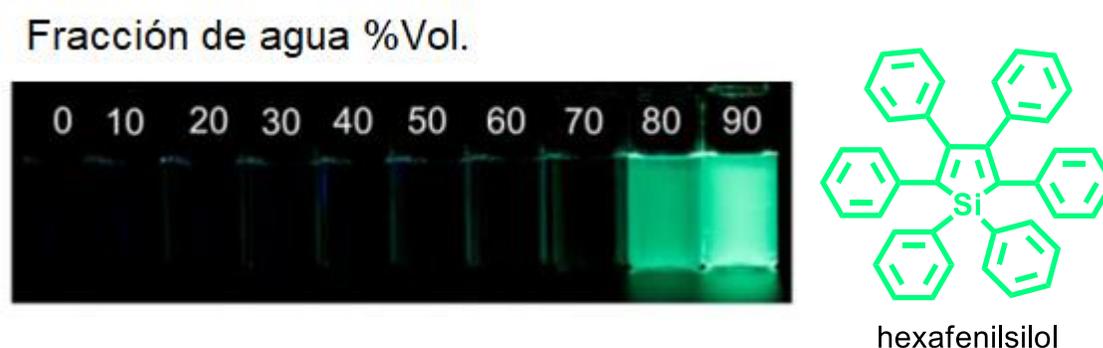


Figura 2. Emisión Inducida por Agregación para el hexafenilsilol

¹⁰ Birks, J., Christophorou, L. *Nature*, **1963**, 197, 1064-1067

¹¹ Gravowski, Z., Rotkiewicz, K. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899-4031

¹² Ma, X., Sun, R., Cheng, J., Liu, J. *J. Chem. Educ.* **2016**, 93, 345-350

¹³ Tang, B., Zhan, X., Yu, G., Lee, P., Liu, Y., Zhu, D. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2974-2978

Por ejemplo, al encontrarse disuelto en THF, el hexafenilsilol no presenta emisión alguna, pero al añadir un incremento gradual de agua la fluorescencia empieza a aparecer. El incremento gradual de agua obliga a la molécula a formar agregados que evitan las interacciones tipo π debido a la estructura del hexafenilsilol, la cual presenta una torsión de los anillos aromáticos en la periferia a través del enlace sencillo que los une con el núcleo del silol. Está alejando la estructura de la planaridad y en consecuencia, sus agregados presentan un impedimento en la rotación de dichos anillos, lo que deriva en una alta emisión de fluorescencia.

1.2.1 Restricción del movimiento intramolecular (RIM)

Existen distintas propuestas que intentan explicar cómo ocurre este fenómeno. La explicación más aceptada la conocida como “restricción del movimiento intramolecular” o RIM por sus siglas en inglés (Restriction of Intramolecular Motions).¹⁴

Debido a que cualquier movimiento consume energía, los movimientos moleculares que incluyen rotaciones y vibraciones, favorecen mecanismos de relajación no radiativos para estados excitados. Mientras que al encontrarse en estado sólido, estas rotaciones intramoleculares se ven restringidas por la proximidad que existe entre las moléculas, impidiendo los mecanismos de relajación antes mencionados y promoviendo un proceso de relajación radiativo. Esto es conocido como restricción de la rotación intramolecular o RIR por sus siglas en inglés (Restriction of Intramolecular Rotation).¹⁵

Ciertamente, no todas las moléculas que presentan AIE contienen elementos rotatorios; por esta razón su emisión no puede ser explicada mediante la restricción de la rotación intramolecular. Un ejemplo es la molécula de THBA, la

¹⁴ Chen, J., Law, C., Lam, J., Dong, Y., Zhu, D., Tang, B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1535-1546

¹⁵ Fan, X., Sun, J., Wang, F., Chu, Z., Tang, B., Zou, D. *Chem. Commun.* **2008**, 2889-2893

cual exhibe propiedades de AIE, pero carece de fragmentos con libre rotación; en su lugar presenta dos partes rígidas, en cada una de ellas dos anillos aromáticos que están unidos mediante una región flexible.¹⁶ Al encontrarse en disolución, el fragmento flexible puede presentar vibraciones que permiten mecanismos de relajación no radiativos para estados excitados. Sin embargo, al formarse agregados de este compuesto y encontrarse en estado sólido, la limitación en el espacio restringe las vibraciones intramoleculares. En consecuencia, los mecanismos de relajación no radiativos quedan bloqueados abriendo paso a un canal de decaimiento emisivo, permitiendo que el THBA muestre AIE.¹⁷ Esta clase de comportamiento es conocido como restricción de la vibración intramolecular o RIV por sus siglas en inglés (Restriction of Intramolecular Vibration).¹⁸

Las dos propuestas planteadas anteriormente (RIR y RIV), se conjuntan en una explicación más robusta acerca del fenómeno de AIE, arrojando el modelo de restricción del movimiento intramolecular o RIM por sus siglas en inglés (Restriction of Intramolecular Motion), como se ilustra en la Figura 3.

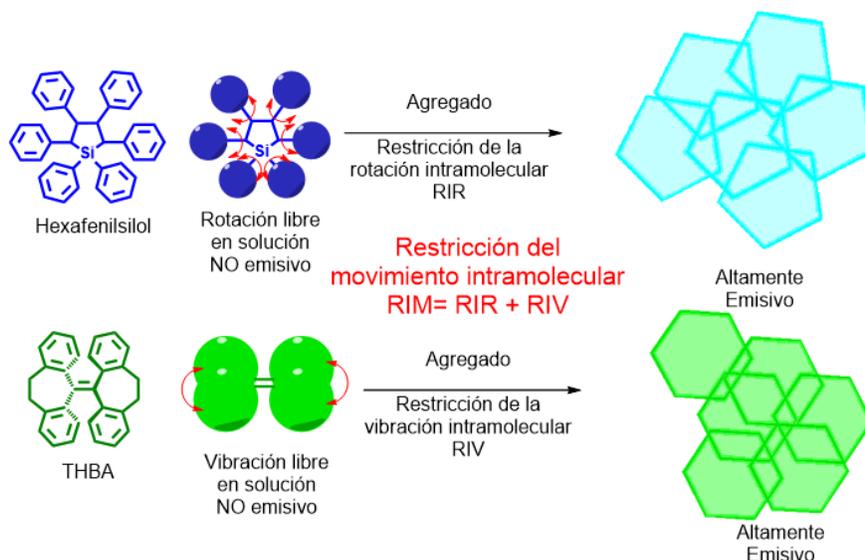


Figura 3. Restricción del movimiento intramolecular para el hexafenilsilol y el THBA.

¹⁶ Luo, J., Song, K., Gu, F., Miao, Q. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2029-2034

¹⁷ Leung, N., Xie, N., Yuan, W., Wu, Q., Tang, B. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 15349–15353

¹⁸ Bu, F., Xie, Y., Peng, Q., Tang, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14492–14497

1.3 Diseño molecular de nuevos fluoróforos con AIE

El desarrollo de nuevas estructuras capaces de presentar AIE y sus modificaciones adicionales con grupos funcionales para obtener aplicaciones más especializadas son importantes oportunidades de investigación en la química de materiales. Los estudios de diseño molecular, asociados con una modificación con el fin de obtener el fenómeno de AIE, son escasos hasta la fecha.¹⁹

En un esquema general, el desarrollo de nuevos sistemas que presenten AIE se basa en el uso de bloques de construcción que son capaces de presentar este fenómeno, tales como el hexafenilsilol, tetrafeniletileno, entre otros. El reto de generar nuevas moléculas con esta propiedad aún es centro de atención para muchos grupos de investigación. Una de las estrategias más prometedoras es la conversión de moléculas con ACQ a moléculas con AIE, incorporando unidades móviles con propiedades AIE a un núcleo con propiedades ACQ²⁰ (Figura 4). En esta búsqueda de nuevos sistemas con buena emisión han despertado el interés los compuestos que presentan arquitectura tipo mariposa, como se describe detalladamente a continuación.



Figura 4. Diseño de nuevos sistemas AIE a partir de bloques de construcción conocidos

¹⁹ Peng, Z., Ji, Y., Tong, B., Dong, Y. *Mater. Chem. Front.*, **2018**, 2, 1175-1183

²⁰ Zhao, Q., Li, K., Chen, J., Ding, D., Liu, B., Tang, B. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 15128–15135.

1.4 Estructuras con arquitectura tipo mariposa

De la premisa propuesta en la sección anterior, surgió la idea de diseñar compuestos que presenten una arquitectura tipo mariposa, de los cuales no existe una definición formal, pero gracias a la observación de las estructuras y propiedades asociadas a estas se pueden rescatar algunas características importantes. Principalmente, están conformados por un núcleo, el cual puede ser una molécula rígida conjugada que presente buena emisión en solución (ACQ). Este núcleo funciona como el “cuerpo de la mariposa”, al que se unen por lo menos dos fragmentos adicionales que cumplan con la función de “alas de la mariposa”. Dichas alas son principalmente fragmentos que le confieran propiedades de AIE (Figura 5).^{21,22}

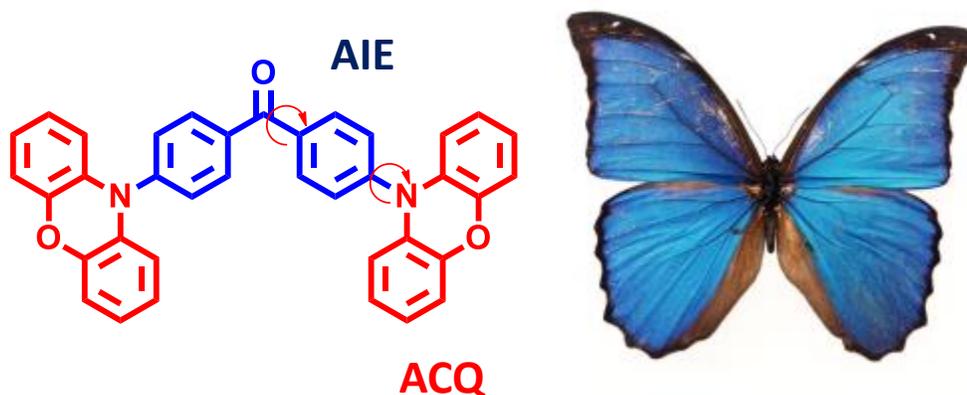


Figura 5. Compuesto con arquitectura tipo mariposa.

1.5 Modificaciones útiles para ajustar la emisión

Existe una serie de factores que pueden influir de manera notable, en la intensidad de fluorescencia de los compuestos orgánicos, como es el caso de la conjugación del sistema, los grupos sustituyentes, por mencionar algunos. Estos factores son

²¹ Tong, H., Dong, Y., Ren, Y., Häussler, M., Tang, B. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 2000-2007

²² Lee, S., Yasuda, T., Yang, S., Zhang, Q., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6402-6406

aprovechados en la construcción de estructuras tipo mariposa con el fin de ajustar sus propiedades físicas y de emisión.

1.5.1 Estructura conjugada

La fluorescencia se presenta comúnmente y en forma más intensa en compuestos que presentan enlaces conjugados, generando un sistema de electrones π con un alto grado de estabilidad por resonancia. Los grupos funcionales aromáticos promueven bajas energías de transición $\pi \rightarrow \pi^*$.²³ Por este motivo, los bloques de construcción predilectos para estructuras mariposa son moléculas altamente conjugadas conformadas por grupos aromáticos, unidos con fragmentos móviles que impidan la formación de agregados π . Con este arreglo se da paso al fenómeno de AIE, el cual se ejemplifica en la Figura 6, donde se puede observar un incremento cercano a 400 veces la intensidad de la emisión del compuesto, al formar agregados.²⁴

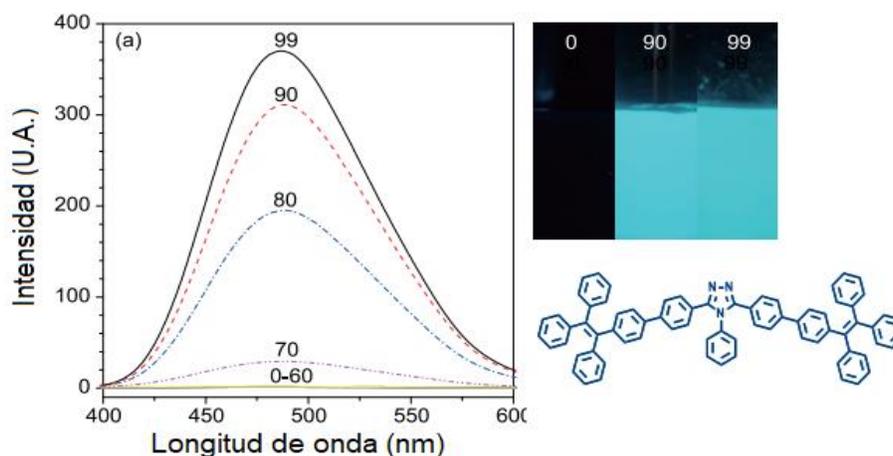


Figura 6. Espectro de emisión para compuesto con arquitectura tipo mariposa con propiedades AIE

²³ Perepichka, D., Bryce, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5370-5373

²⁴ Shi, Y., Cai, Y., Wang, Y., Chen, M., Tang, B. *Sci China Chem.* **2017**, *60*, 635-641

1.5.2 Grupos sustituyentes

La fluorescencia también se puede ver modificada en función de los grupos sustituyentes presentes en las moléculas, ocasionando desplazamientos en los máximos de longitud de onda de absorción y emisión. Cuando el sustituyente es un grupo electro-donador, se produce un desplazamiento hacia longitudes de onda menores o de mayor energía, lo que se conoce como desplazamiento hipsocrómico o corrimiento hacia el azul. De manera opuesta, la adición de un grupo electro-atractor produce un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda o de menor energía, esto se conoce como desplazamiento batocrómico o corrimiento hacia el rojo.²⁵ Un ejemplo de esto se puede observar en el trabajo presentado por el grupo de Feng,²⁶ el cual presenta una molécula con una estructura con arquitectura tipo mariposa basada en pireno y en las alas presenta distintos grupos funcionales capaces de modificar la longitud de onda de emisión de dichos compuestos (Figura 7).

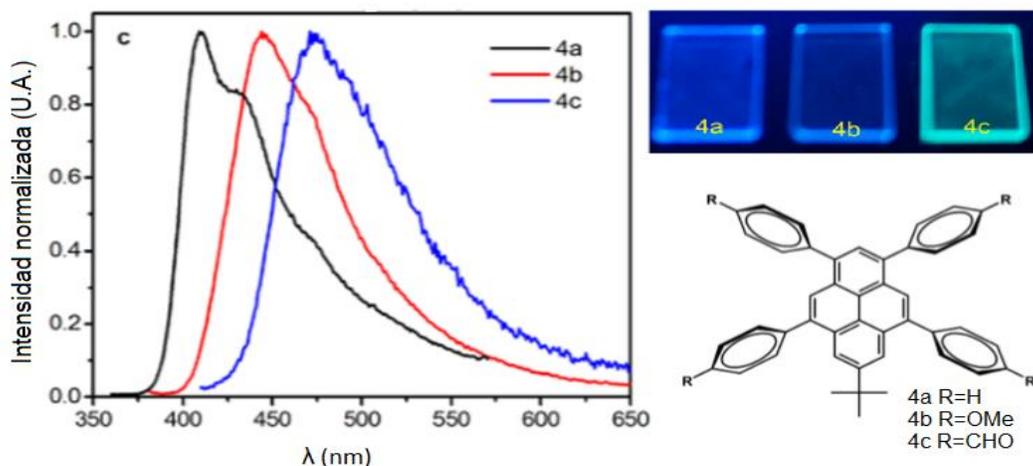


Figura 7. Desplazamiento en los máximos de emisión en un derivado de pireno

²⁵ Meier, H., Gerold, J., Kolshorn, H., Mühlhng, B. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 360-370

²⁶ Feng, X., *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 1318-1321

1.6 Propiedades mecanocrómicas

Otra característica particular que presentan algunos compuestos con arquitectura tipo mariposa es la capacidad de presentar cambios en su emisión al ser sometidos a algún estímulo externo como molienda mecánica, calentamiento, exposición a vapores, entre otros. Esto es atribuido principalmente a las múltiples formas cristalinas que puede adquirir un compuesto emisor en estado sólido; dichos polimorfos son capaces de exhibir emisiones totalmente distintas entre ellos.³¹ Existen distintas formas para promover el polimorfismo de algún material, uno de los más utilizados es la molienda mecánica, la cual, tras un estímulo mecánico ayuda a pasar un material de una fase cristalina a otra diferente o incluso amorfizar el material. Este cambio de fase refleja en ocasiones un cambio en las propiedades de emisión de los compuestos, fenómeno conocido como mecanocromismo.³² Este fenómeno se puede observar en la estructura tipo mariposa reportada por el grupo de Tang,³³ donde se puede observar como la molécula TDHA transita por distintas formas cristalinas al ser sometida a molienda mecánica y en consecuencia los distintos polimorfos cristalinos exhiben una diferencia apreciable en su emisión (Figura 9).

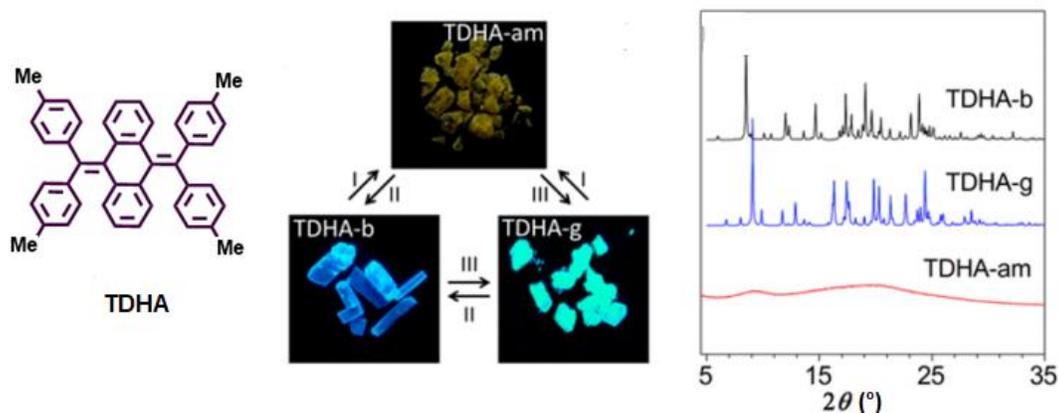


Figura 9. Mecanocromismo exhibido por un compuesto con arquitectura tipo mariposa.

³¹ Galer, P., Korosec, R., Vidmar, M., Sket, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7383–7394

³² Zhao, Z., Chen, T., Jiang, S., Fang, D., Dong, Y. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 4800-4804

³³ He, Z., Zhang, L., Mei, J., Lam, J., Tang, B. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6601–6607

1.7 Ajuste en la emisión de compuesto tipo mariposa

Como se ha mencionado en las secciones anteriores, existe una serie de factores que intervienen en la emisión de un compuesto. A continuación se muestra un ejemplo de estructura tipo mariposa que engloba lo anteriormente mencionado, mostrando la versatilidad de estos compuestos. El trabajo reportado por el grupo de Xutang, presenta una estructura tipo mariposa basada en un cuerpo de pirazina y alas de TPE. El diseño de esta molécula presenta una estructura altamente conjugada, decorada con grupos nitrilo en la cabeza de la mariposa para formar un sistema donador-aceptor. Además de estar dotada de fragmentos móviles atribuidos al TPE capaces de promover un comportamiento de AIE, donde los autores reportan un incremento en la intensidad de emisión³⁴ (Figura 10).

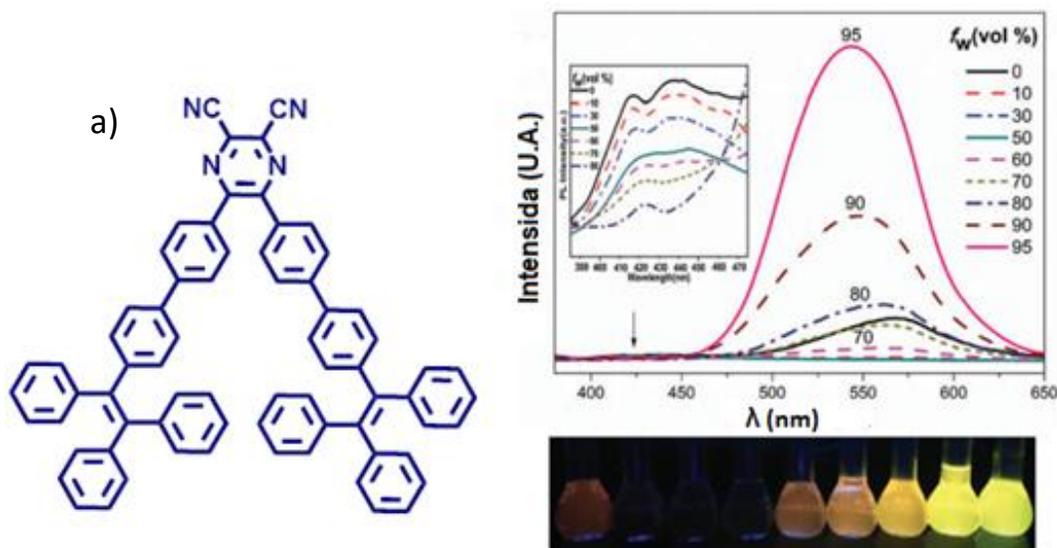


Figura 10. AIE de molécula tipo mariposa a) a base de pirazina y TPE.

³⁴ Chao G., Yang L., Xin Y., Xiaoxin Z., Quanxiang H., Jie L., Xutang T. *Mater. Chem. Front*, **2017**, 1, 530-537

La molécula tipo mariposa mostrada en la Figura 10 fue modificada en su cuerpo, incrementando la conjugación de éste y volviéndolo más rígido en comparación de su homólogo, lo cual derivó en un cambio apreciable en las propiedades, resaltando un desplazamiento hipsocrómico y un comportamiento de AIE distinto a la molécula tipo mariposa a) (Figura 11).

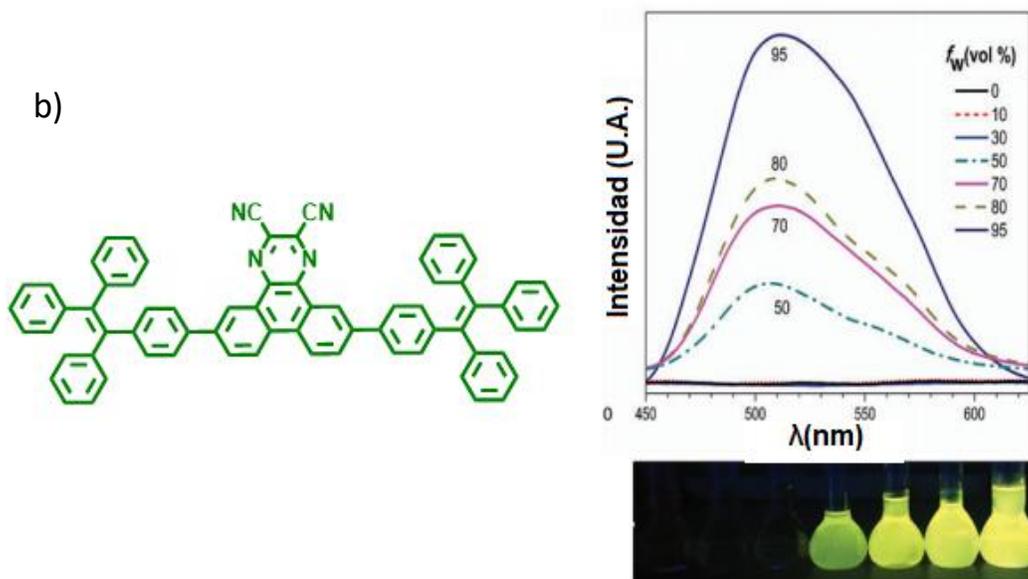


Figura 11. AIE de molécula tipo mariposa b) a base de pirazina y TPE.

Así mismo, ambas moléculas presentan una emisión al encontrarse en estado sólido, en el caso de la molécula a). Esta emisión pudo ser modificada al someter a molienda mecánica los cristales, donde en un principio presenta una fase cristalina con una emisión color verde y posterior a la molienda se logró cambiar a una fase amorfa, con una emisión color amarillo. El cambio en la fase cristalina se ve reflejado en los estudios de DRXP. En el caso de la molécula b) se mantuvo la misma fase cristalina (Figura 12).

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

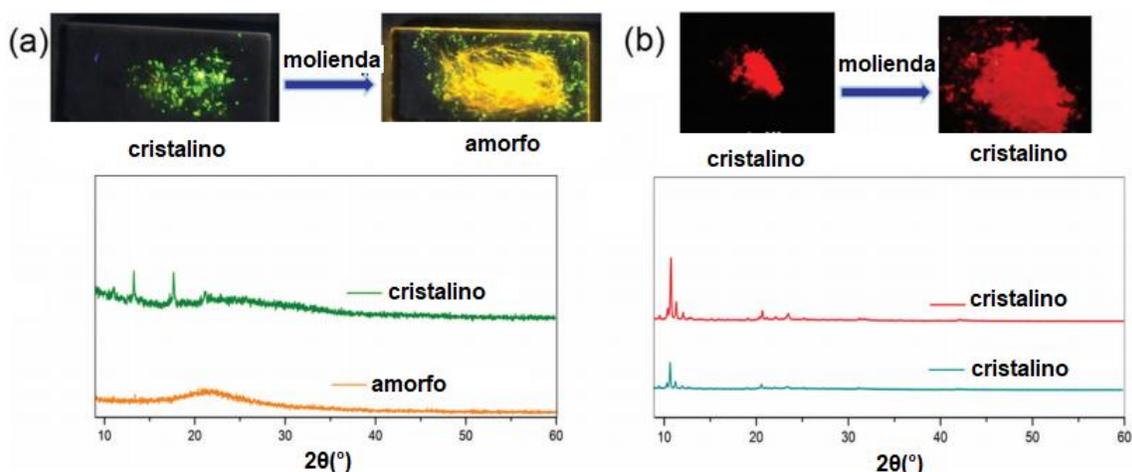


Figura 12. Estudio mecanocrómico de los compuestos mariposa a) y b) basados en pirazina y TPE.

Este trabajo muestra la versatilidad que presentan los compuestos tipo mariposa, ya que pueden cubrir un amplio abanico de posibilidades en cuanto a sus propiedades de emisión y estructura.

Inspirados en las diversidades estructurales de los compuestos tipos mariposa antes mencionados, en el presente trabajo se propone la síntesis y caracterización de una familia de compuestos tipo mariposa, basados en carbazol y tetrafeniletileno. Esto debido a que ambos son compuestos conocidos por nuestro grupo de investigación, además de la facilidad que presenta el carbazol de funcionalización en sus posiciones 3, 6 y 9, sumado a las propiedades de emisión que este presenta al igual que el tetrafeniletileno (Figura 13).

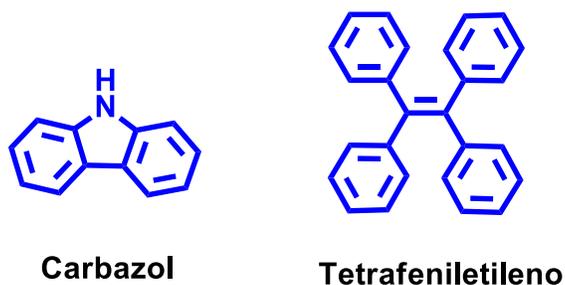


Figura 13. Estructura de las moléculas de carbazol y tetrafeniletileno.

2. Hipótesis

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletieno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

Es posible cambiar las propiedades de emisión de compuestos conjugados tipo mariposa basados en carbazol y tetrafeniletieno, mediante modificaciones estructurales sobre el átomo de nitrógeno del carbazol.

3. Objetivos

3.1 General

Sintetizar una familia de compuestos altamente conjugados que presenten una estructura en forma de mariposa basados en un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletieno para evaluar sus propiedades de emisión al realizar modificaciones en la cabeza de la mariposa.

3.2 Particulares

Síntesis de una familia de compuestos con arquitectura tipo mariposa basada en carbazol y tetrafeniletieno, mediante modificaciones estructurales sobre el átomo de nitrógeno del carbazol.

Realizar la caracterización en disolución de los compuestos sintetizados mediante espectroscopia de RMN en disolución y EM los intermediarios y compuestos tipo mariposa obtenidos.

Realizar la caracterización en el estado sólido de los compuestos sintetizados mediante espectroscopia de IR, difracción de rayos X de polvos y análisis térmicos.

Estudiar las propiedades de emisión en disolución y en estado sólido de los compuestos con arquitectura tipo mariposa obtenidos.

Estudiar los procesos de cristalización de los compuestos finales obtenidos.

4. Metodología

Para comenzar el trabajo, se planteó el diseño de una familia de compuestos con arquitectura tipo mariposa a partir de carbazol y tetrafeniletileno que generasen compuestos altamente conjugados, con un núcleo que sirva como cuerpo de la mariposa y dos apéndices que asemejen alas de esta misma. Partiendo de esta premisa, se propusieron dos alternativas: la primera de ellas era utilizar al tetrafeniletileno como cuerpo de la mariposa y al carbazol como alas, mientras que en la segunda, se invertía el orden anteriormente propuesto, haciendo al carbazol el cuerpo y al tetrafeniletileno las alas. Esta propuesta se ilustra en la Figura 14.

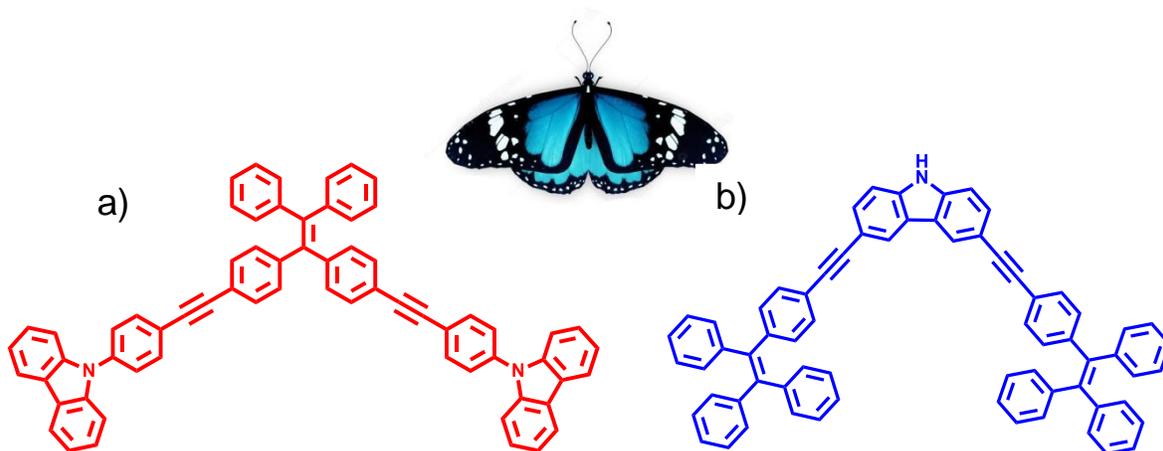


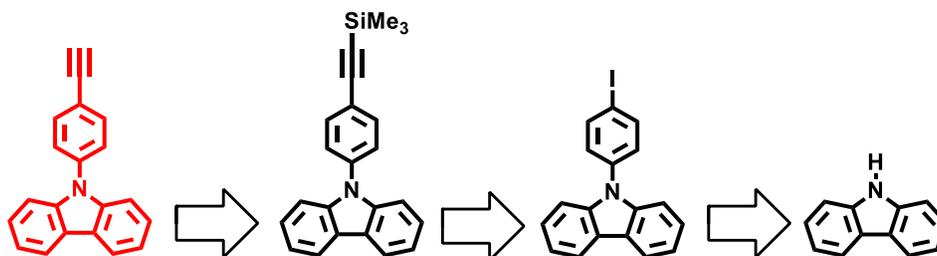
Figura 14. Propuesta de compuestos con arquitectura tipo mariposa.

Para ambos casos se propuso una síntesis convergente, por un lado se realizó las síntesis de las alas, mientras que por otro lado se llevó a cabo la síntesis del cuerpo, utilizando dos fragmentos conocidos por nuestro grupo de investigación, carbazol y tetrafeniletileno.

Aunque la alternativa a) se omitió debido a algunos problemas que presentó, la estrategia sintética propuesta para la obtención del diseño a) partiría, por un lado, con la preparación de las alas de la mariposa, basadas en carbazol sustituido en la posición 9 por un anillo de 4-etinilfenilo, para facilitar el posterior acoplamiento de Sonogashira con el fragmento correspondiente al cuerpo de la mariposa. Esto se muestra en la ruta retrosintética del Esquema 1.

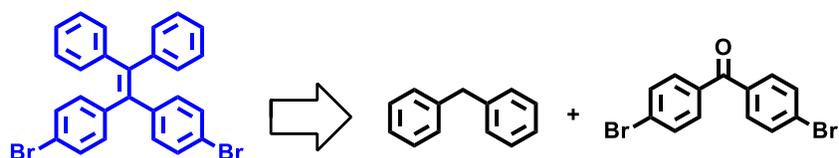
Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

Esquema 1. Retrosíntesis para la obtención de las alas del compuesto mariposa diseño a)



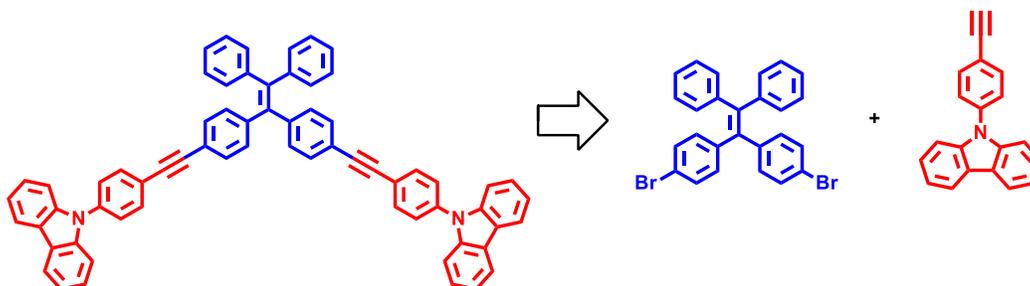
Por otra parte se llevaría a cabo la síntesis del cuerpo de la mariposa, el cual está basado en una molécula de tetrafeniletileno sustituido en las posiciones 3 y 6 con átomos de bromo. Tal como se presenta en la ruta retrosintética del Esquema 2.

Esquema 2. Retrosíntesis para la obtención del cuerpo del compuesto mariposa diseño a)



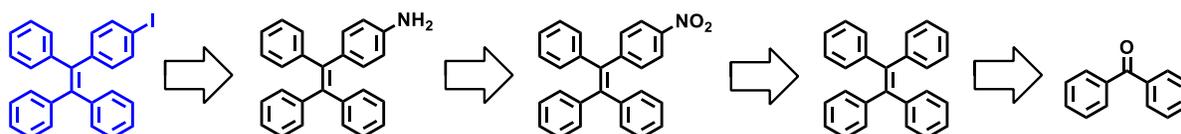
Finalmente, se llevara a cabo el acoplamiento de Sonogashira entre las alas y el cuerpo de la mariposa (Esquema 3).

Esquema 3. Retrosíntesis para la obtención del compuesto mariposa del compuesto mariposa diseño a)



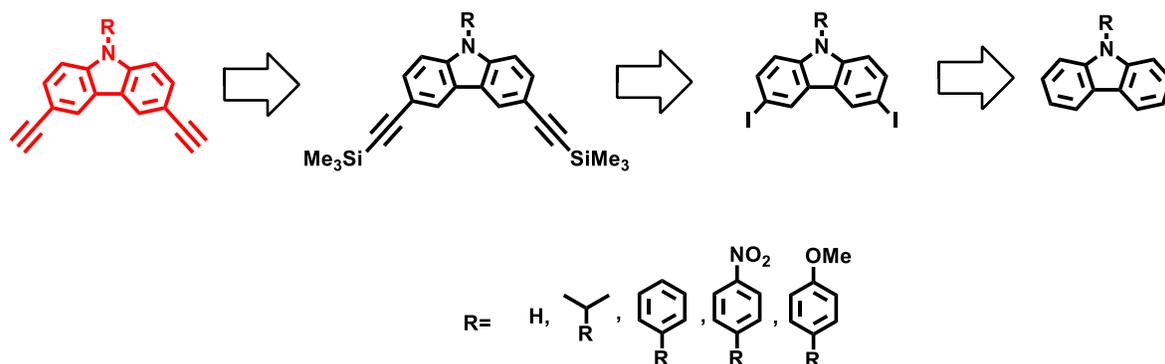
La estrategia sintética propuesta para la obtención del diseño b), comenzó con las síntesis del fragmento correspondiente a las alas basadas en TPE monoyodado. Esto se muestra en la ruta retrosintética del Esquema 4.

Esquema 4. Restrosíntesis para la obtención de las alas del compuesto mariposa diseño b)



Por otra parte se llevó a cabo la síntesis del cuerpo de la mariposa, el cual está basado en la molécula de carbazol sustituida en las posiciones 3 y 6 con grupos alquinos terminales, con el fin de poder llevar un acoplamiento de Sonogashira con las alas; modificando el grupo R, para tener un abanico de posibilidades: sin sustituyente, con sustituyente alifático, aromático, aromático electroattractor y aromático electrodonador, presente en la cabeza de la mariposa, con el fin de modificar las propiedades de emisión de la familia de compuestos sintetizados. Tal como se presenta en la ruta retrosintética propuesta (Esquema 5).

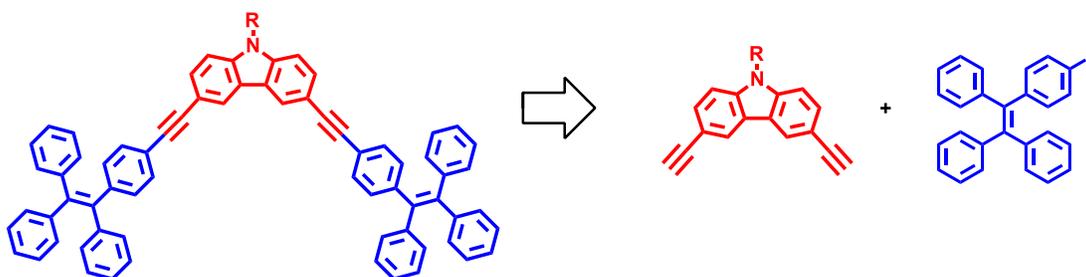
Esquema 5. Restrosíntesis para la obtención del cuerpo del compuesto mariposa diseño b)



Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

Finalmente, se llevara a cabo el acoplamiento de Sonogashira entre las alas y el cuerpo de la mariposa como se muestra en el Esquema 6.

Esquema 6. Retrosíntesis para la obtención del compuesto mariposa diseño b)

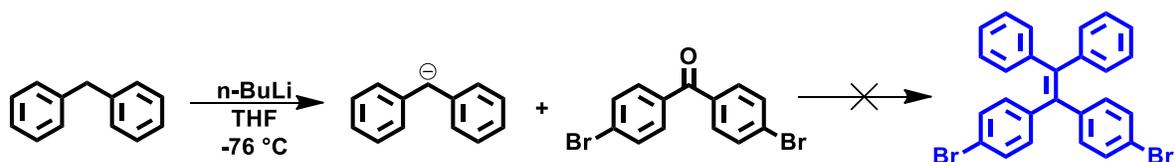


5. Resultados y Discusión

5.1 Síntesis y caracterización

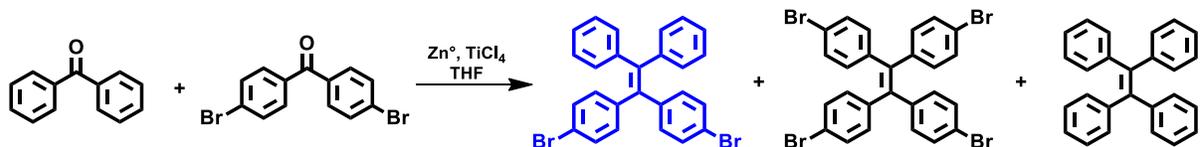
Para comenzar el trabajo, se realizó la síntesis del cuerpo de la mariposa del diseño a), basado en tetrafeniletileno, mediante la ruta sintética mostrada en el Esquema 7.

Esquema 7. Ruta sintética para obtener el cuerpo de la mariposa a)



Al monitorear esta reacción por ccf. se pudo observar que la reacción no procedía, ya que se podía observar las señales debidas a la materia prima de la reacción. Por este motivo se optó por buscar una alternativa para solucionar el problema, por lo tanto, se realizó un acoplamiento de McMurry entre la benzofenona y la 4,4'-dibromobenzofenona, esperando poder aislar el producto deseado, pero la formación de subproductos impedía la reproducibilidad de los rendimientos obtenidos del producto deseado, por lo cual tampoco fue una alternativa viable. Esto se muestra en el Esquema 8.

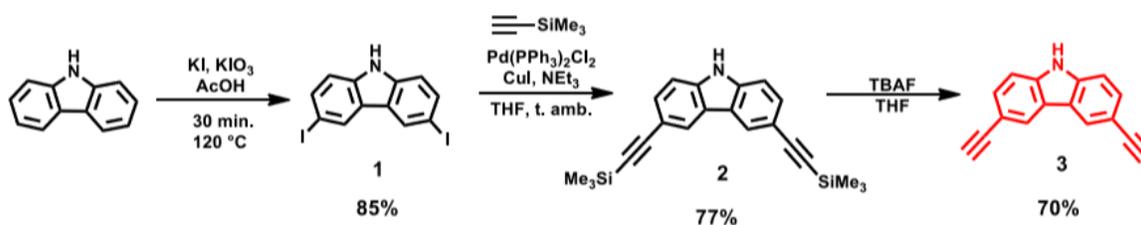
Esquema 8. Alternativa para la síntesis del cuerpo de la mariposa a)



Debido a las dificultades sintéticas que representó la síntesis del cuerpo en el diseño a), esta opción se descartó y se optó por el segundo diseño planteado, donde la molécula de carbazol funge como cuerpo de la mariposa.

La caracterización espectroscópica por IR, RMN y EM que permitió confirmar la obtención de todos los compuestos y sus intermediarios, se muestra en la sección experimental de este documento. Para comenzar la síntesis de la opción b), se realizó la preparación del cuerpo de la mariposa partiendo de la yodación del carbazol, para posteriormente realizar un acoplamiento de Sonogashira con el ETS y su posterior desililación, como se muestra en la ruta sintética mostrada en el Esquema 9.³⁵

Esquema 9. Ruta sintética para obtener el compuesto **3**



El derivado de carbazol sintetizado se obtuvo con buenos rendimientos y se caracterizó mediante técnicas en disolución. La principal evidencia de la obtención del compuesto **3** se observa en su espectro de RMN ¹H, al observar el patrón característico del carbazol sustituido en las posiciones 3 y 6; además de la presencia de una señal en 3.08 ppm correspondiente al protón de los alquinos terminales (Figura 15). Este mismo patrón se observó en los compuestos **11**, **16**, **21** y **26**, los cuales presentan la misma estructura base.

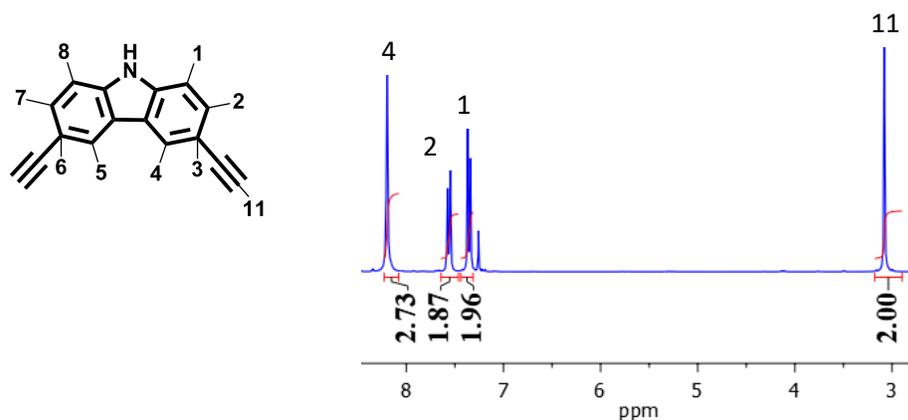
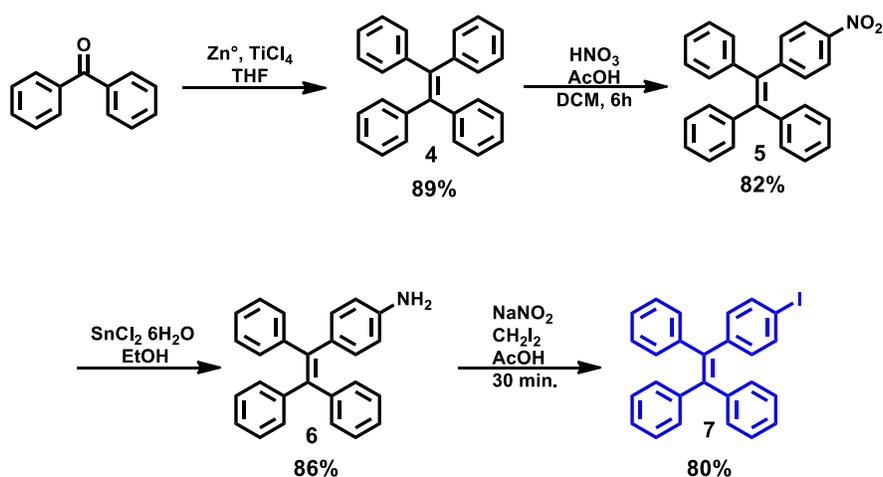


Figura 15. Espectro de RMN ¹H del compuesto **3** sustituido en posiciones 3 y 6 por grupos alquino terminales (300MHz, CDCl₃)

³⁵ Shanmugaraju, S., Kumar, A., Sarathi, P., *Organometallics* **2010**, 29, 2971–2980

Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de las alas de TPE-I para poder realizar el acoplamiento cruzado de Sonogashira entre estas y el cuerpo. Utilizando benzofenona como materia de partida se llevó a cabo un acoplamiento de McMurry, para obtener **4**, a continuación se llevó a cabo una nitración de este, seguida de una reducción y finalmente una reacción de sales de diazonio para obtener **7**. Con esta premisa en mente, se siguió la ruta sintética mostrada en el Esquema 10.³⁶

Esquema 10. Ruta sintética para la obtención del compuesto **7**



La preparación de las alas procedió con rendimientos del 80% y fueron caracterizadas mediante técnicas en disolución, en donde resalta la RMN ¹H del compuesto yodado, el cual presenta un patrón AA'XX' ν_0 7.09 (AA' XX', J_{AX} = 8.5 Hz, 4H) característico de un anillo aromático sustituido en posición para con distintos sustituyentes (Figura 16).

³⁶ Xiong, J., Sun, P., Wang, J., Feng, T., Zhang, H., Zheng, Y., *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3720–3726

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

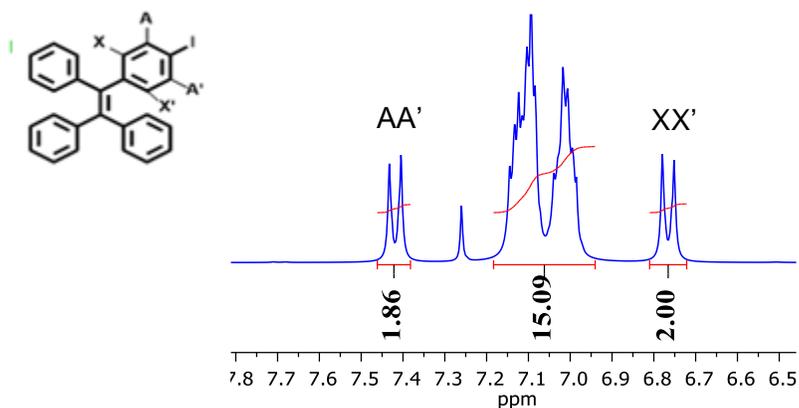
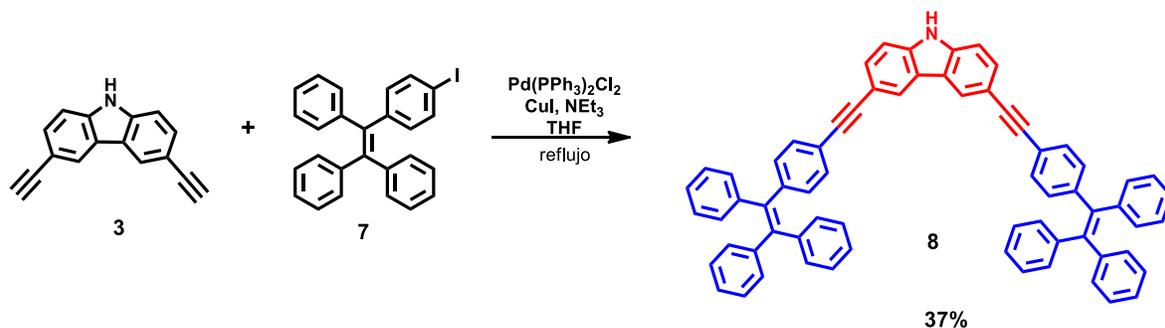


Figura 16. Espectro de RMN ^1H del compuesto **7** (300 MHz, CDCl_3)

Una vez sintetizados los fragmentos que servirían como alas y cuerpo del compuesto **8** (mariposa 1), se llevó a cabo el acoplamiento entre estos mediante una reacción de Sonogashira, como se muestra en el Esquema 11.

Esquema 11. Ruta sintética para la obtención del compuesto **8**



Se obtuvo el primer compuesto con arquitectura tipo mariposa en un bajo rendimiento, debido a la baja solubilidad que esta presenta, en su caracterización por RMN ^1H se puede resaltar la presencia del patrón característico de un carbazol sustituido en posiciones 3 y 6 en 8.21 ppm, 7.57 ppm y 7.37 ppm, además de una señal doble perteneciente a los protones en posición *orto* al alquino presentes en las alas en 7.32 ppm. También, se observa un amplio grupo de señales debido a los sistemas aromáticos que presenta la molécula (Figura 17).

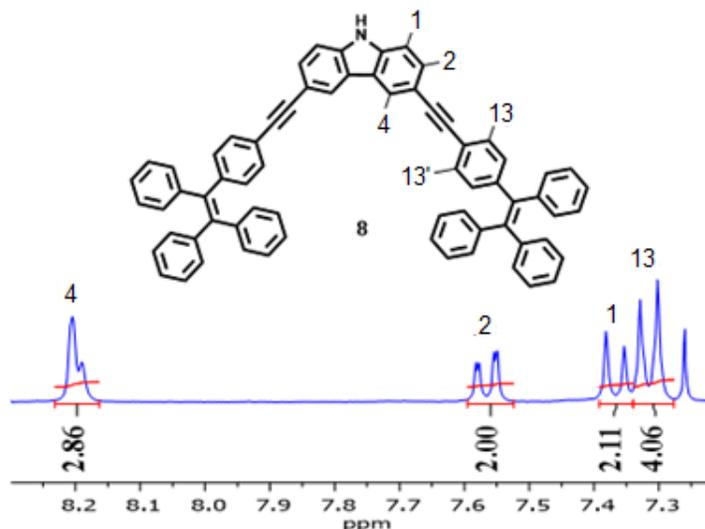
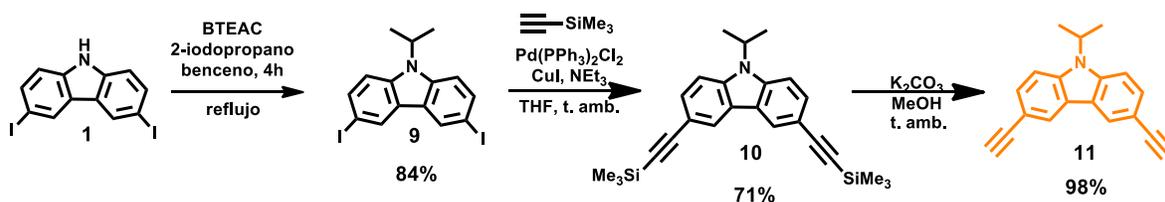


Figura 17. Señales de interés en el espectro de RMN ^1H del compuesto **8** (300 MHz, CDCl_3)

Posteriormente, se realizó la sustitución del átomo de hidrógeno en la cabeza de la mariposa (posición 9 del fragmento de carbazol) por un grupo isopropilo. Esto con el propósito de modificar la influencia del enlace N-H en sus propiedades de emisión, la cual se discute en la sección de fluorescencia, además de servir como una modificación estética a modo de antenas para la mariposa. La síntesis del compuesto **11** se muestra en el Esquema 12.

Esquema 12. Ruta sintética para la obtención del compuesto **11**



El compuesto mariposa (**12**) presentó un patrón de señales en RMN ^1H similar al presentado en el compuesto **8**, además de la presencia de un aparente quintuplete en 4.97 ppm y una señal doble en 1.72 ppm en la región alifática, debidas a la presencia de la antena. (Figura 18)

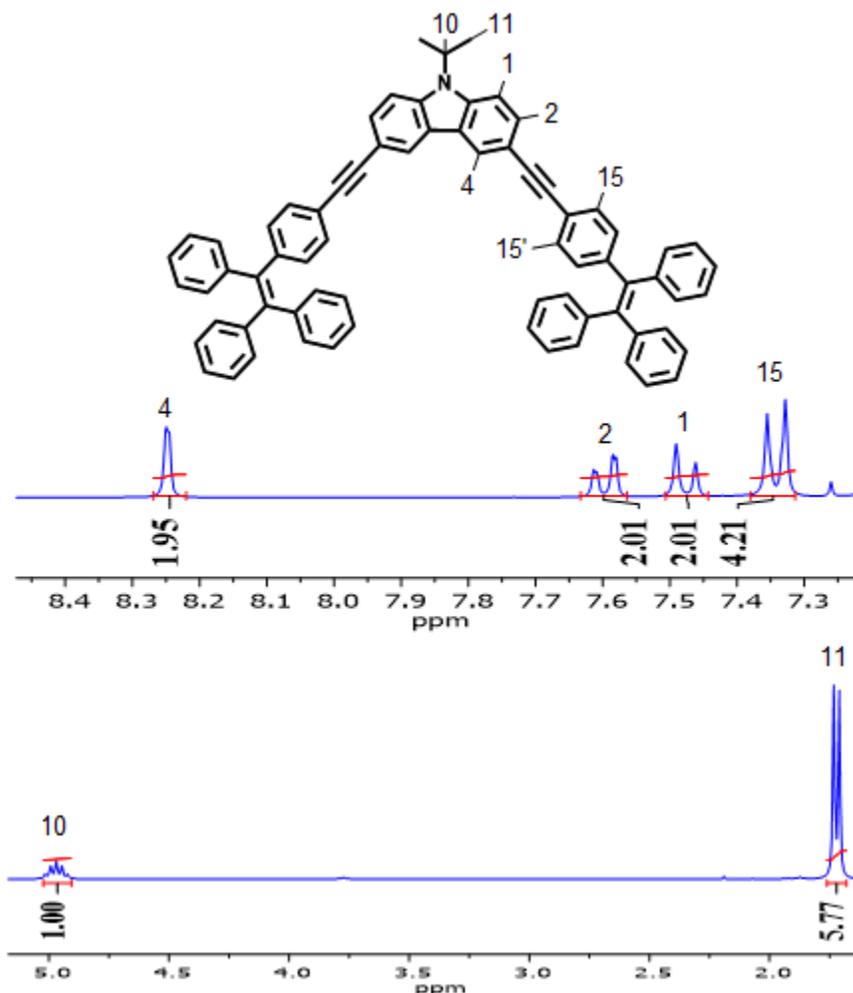
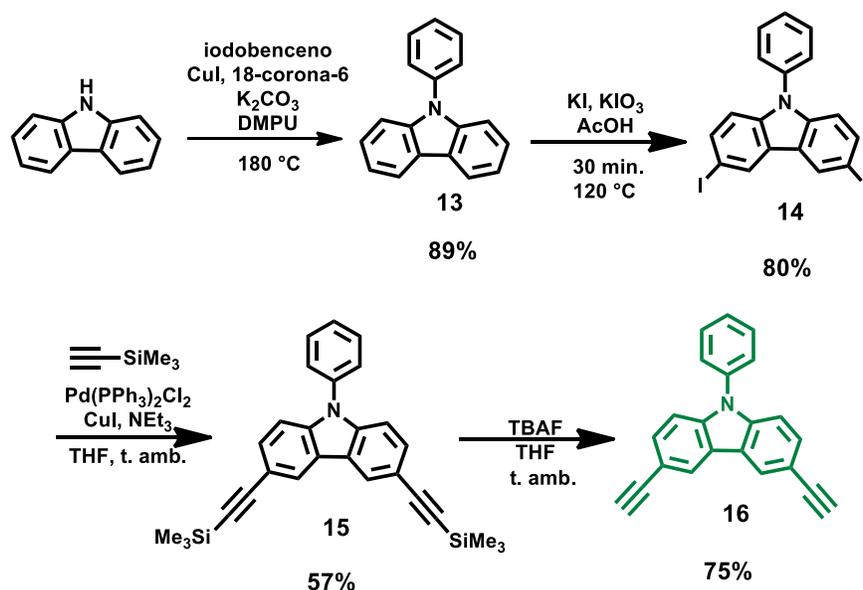


Figura 18. Señales de interés en el espectro de RMN ^1H del compuesto **12** (300 MHz, CDCl_3)

Esta evidencia sumada a la presencia de las señales de los átomos de carbono presentes en la antena observadas en el espectro de RMN ^{13}C , presente en el anexo de este documento, ayudan a confirmar la obtención del compuesto mariposa **12**.

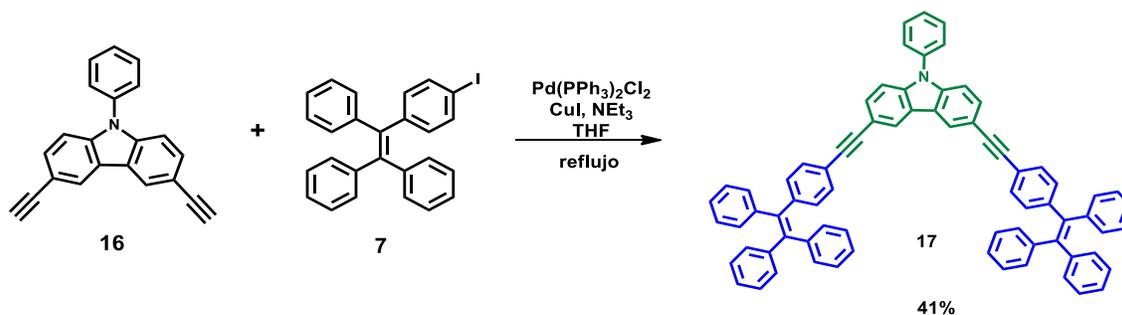
El siguiente paso fue la sustitución del N-H del carbazol por un grupo aromático, el cual se preparó mediante la síntesis mostrada en el Esquema 14.³⁷ Iniciando con un acoplamiento tipo Ullmann entre el carbazol y el yodobenceno, para posteriormente llevar a cabo la yodación del compuesto obtenido y así poder añadir los grupos alquino terminales.

Esquema 14. Ruta sintética para la obtención del compuesto **16**



La síntesis del compuesto **16** procedió con buenos rendimientos, permitiendo realizar el acoplamiento con **7** mediante la reacción indicada en el Esquema 15. Esto para obtener el compuesto **17** en un 41% de rendimiento.

Esquema 15. Ruta sintética para la obtención del compuesto **17**



³⁷ Aguilar, A., Pérez, S., Roa, A., Hernández, J., Hernández, S., Rodríguez, M., Rodríguez, B., *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3435-3442

El compuesto **17** corresponde a la tercera molécula con arquitectura tipo mariposa, la cual procedió con un rendimiento moderado y fue caracterizada de igual manera que los compuestos anteriores. El espectro de RMN ^1H proporcionó información relevante para corroborar la identidad del compuesto, ya que permite observar nuevamente el patrón característico del carbazol sustituido en posiciones 3 y 6, en esta ocasión las señales debidas al anillo aromático de la cabeza presentaron isocronía con las señales del carbazol y con la señal doble perteneciente a las alas, además de esto, se puede observar un conjunto de señales con la integración esperada en relación a los demás átomos de hidrógeno en la región aromática (Figura 19).

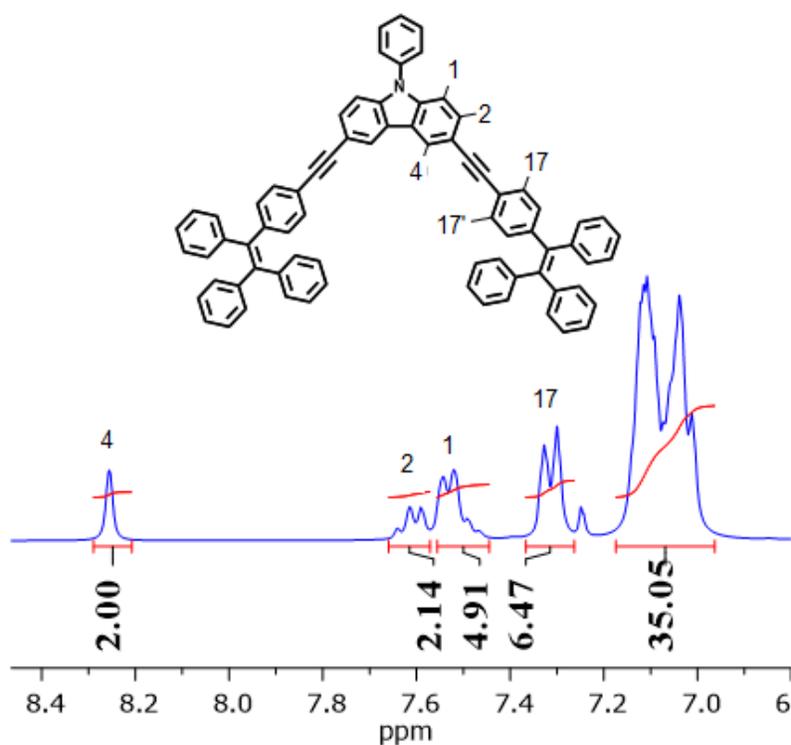


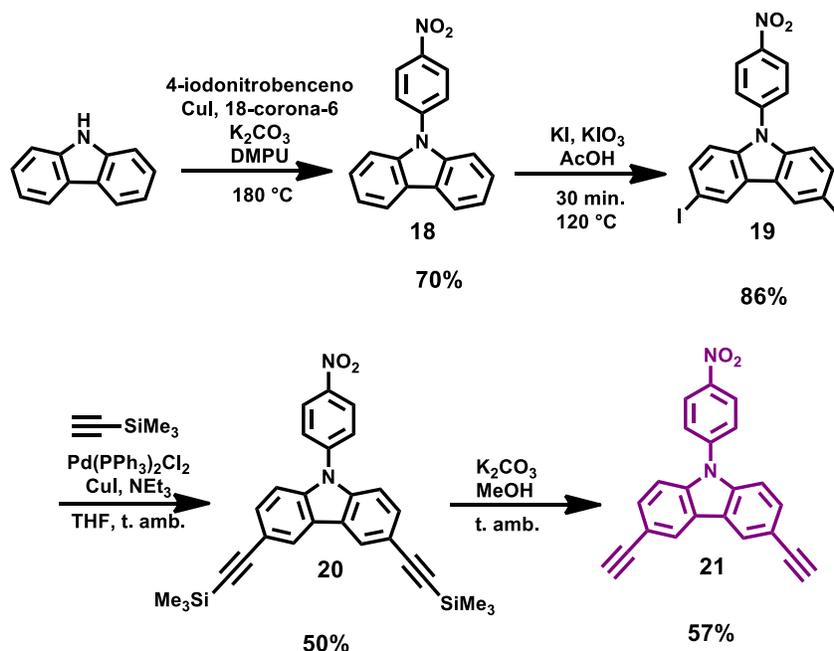
Figura 19. Espectro de RMN ^1H del compuesto **17** (300 MHz, CDCl_3)

A continuación se optó por realizar una modificación en la cabeza de la mariposa, añadiendo un grupo electro-atractor, con el fin de diseñar un sistema donador-

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

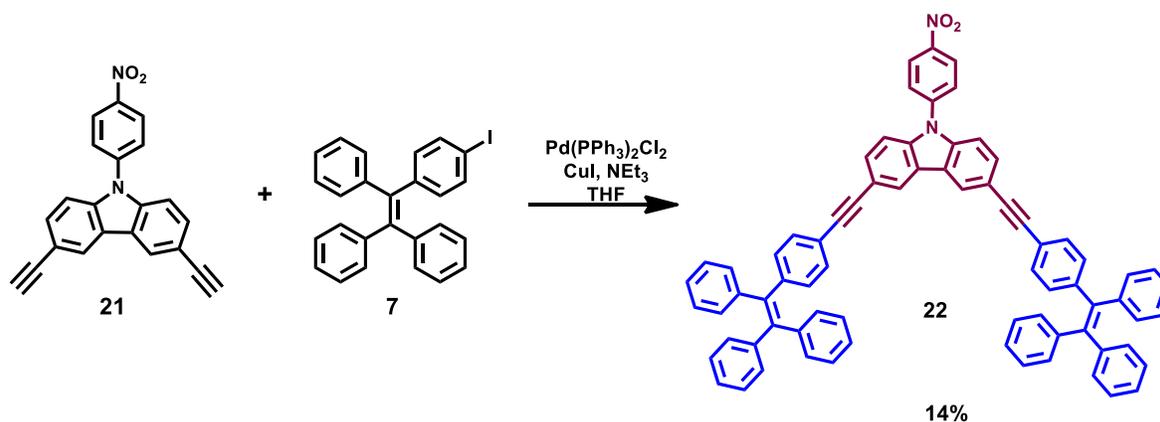
aceptor. Con esto en mente, se procedió a llevar a cabo la preparación del compuesto **21**, mediante la ruta propuesta en el Esquema 16.

Esquema 16. Ruta sintética para la obtención del compuesto **21**



La obtención del compuesto **21** procedió con rendimientos moderados y se empleó para llevar a cabo la síntesis del compuesto con arquitectura tipo mariposa **22**, mediante una reacción de Sonogashira (Esquema 17).

Esquema 17. Ruta sintética para la obtención del compuesto **22**



El compuesto **22** se obtuvo en bajos rendimientos, debido a la baja solubilidad que este presentó, lo que dificultó su purificación, aun así, fue caracterizado satisfactoriamente. En este caso, el espectro de RMN ^1H muestra, además de lo observado en los compuestos mariposa anteriores, un sistema AA'XX' en ν_0 8.14 ppm debido al grupo nitrofenilo en la cabeza de la mariposa (Figura 20).

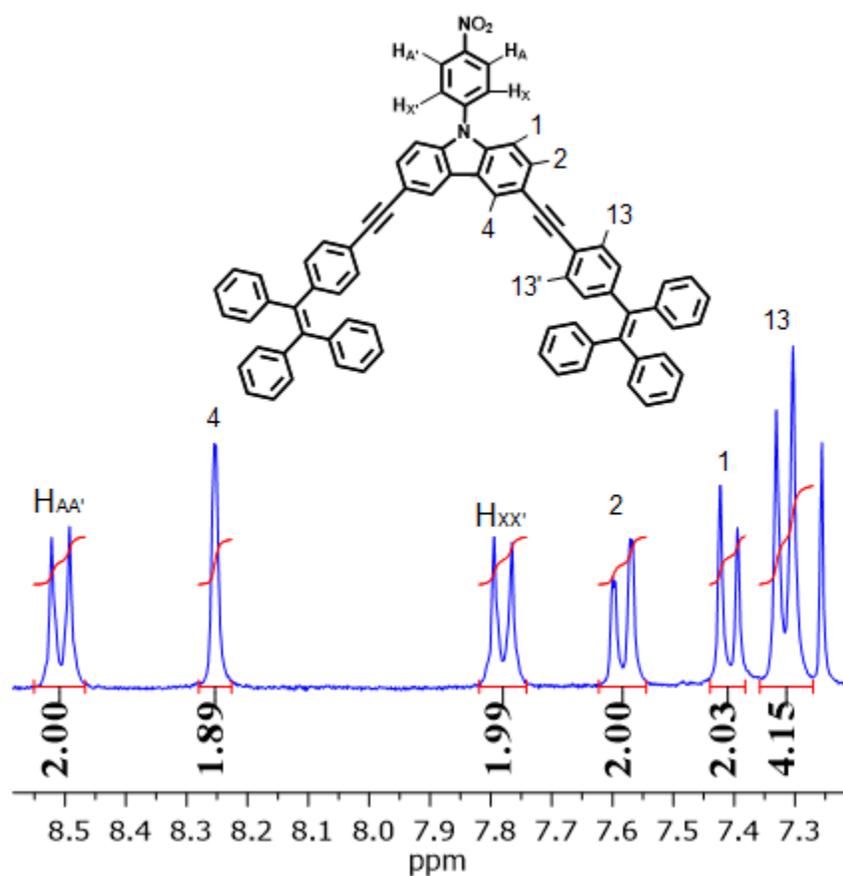
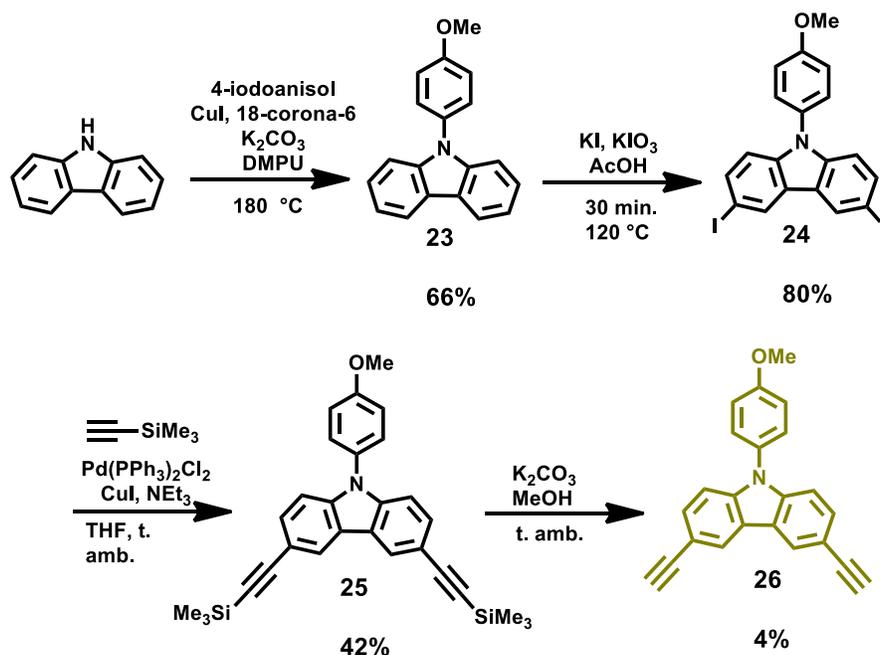


Figura 20. Señales de interés en el espectro de RMN ^1H del compuesto **22** (300 MHz, CDCl_3)

Finalmente, se inició la síntesis de un quinto compuesto, el cual presenta un grupo electro-donador en el anillo aromático de la cabeza de la mariposa mediante la ruta mostrada en el Esquema 18.

Esquema 18. Ruta sintética para la obtención del compuesto **26**



Desafortunadamente, el compuesto **26** se obtuvo en un rendimiento extremadamente bajo, que impidió que se llevara a cabo la reacción de acoplamiento con las alas. En resumen, se logró la obtención de 4 compuestos con arquitectura tipo mariposa con rendimientos de moderados a bajos, los cuales se muestran en la Figura 21.

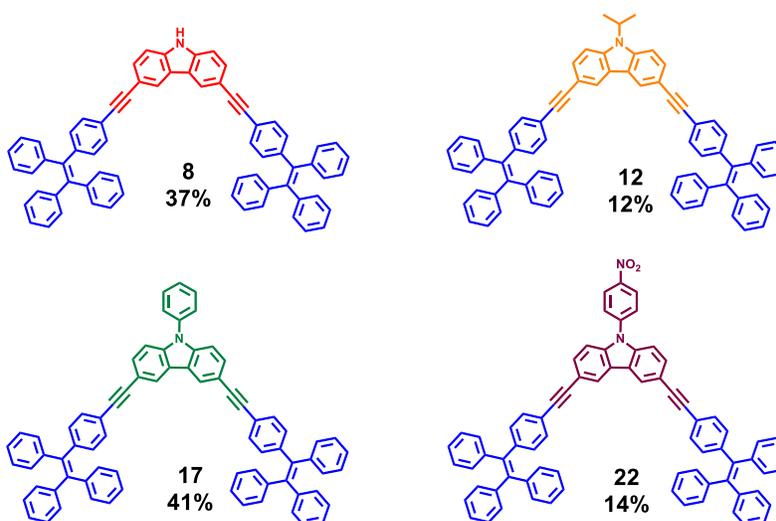


Figura 21. Familia de compuestos con arquitectura tipo mariposa sintetizados

5.2 Fluorescencia

Los compuestos con arquitectura tipo mariposa **8**, **12**, **17** y **22** presentan estructuras altamente conjugadas que al encontrarse en estado sólido, muestran emisión de fluorescencia al observarse bajo la lámpara de luz UV (Figura 22). Considerando esto, el siguiente paso en el proyecto fue estudiar la influencia del fragmento de TPE presente en las alas y comprobar las propiedades de emisión inducida por agregación, como se describe en los antecedentes.

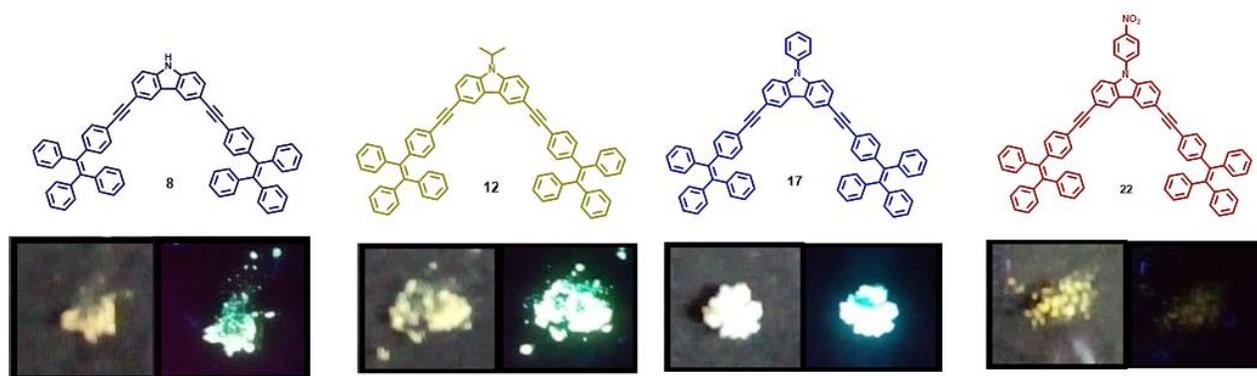


Figura 22. Emisión en estado sólido de los compuestos tipo mariposa sintetizados

Con el fin de entender este comportamiento, se realizaron experimentos de fluorimetría para determinar si los compuestos sintetizados presentan emisión inducida por agregación. Para esto, se prepararon soluciones de los compuestos **8**, **12**, **17** y **22** en THF a una concentración 1×10^{-6} M y se añadieron fracciones graduales de agua, en la cual los compuestos son insolubles. Esto con el fin de favorecer la formación de agregados, debido al carácter hidrofóbico que presentan los compuestos sintetizados; y poder observar cómo se incrementa la intensidad de la emisión a medida que se forman estos agregados.

Compuesto 8

El compuesto **8** presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 350 nm. En cuanto a la emisión, se puede observar que este compuesto no presenta emisión alguna cuando se encuentra disuelto al 100% en THF, sino hasta que la concentración del THF es del 30% y 70% la fracción de agua. A esta concentración se puede observar un incremento en la emisión del compuesto, comportamiento clásico observado en compuestos con AIE.

El experimento se siguió hasta una concentración de 10% de THF y un 90% de agua, ya que al hacer la medición de la muestra al 100% de agua se propicia la formación de agregados, los cuales impedían el paso de la luz en el equipo, lo que derivaba en una señal de menor intensidad que la observada al 10% de THF.

La Figura 23 muestra el incremento en la intensidad de la emisión para el compuesto **8** de 10% a 100% de THF.

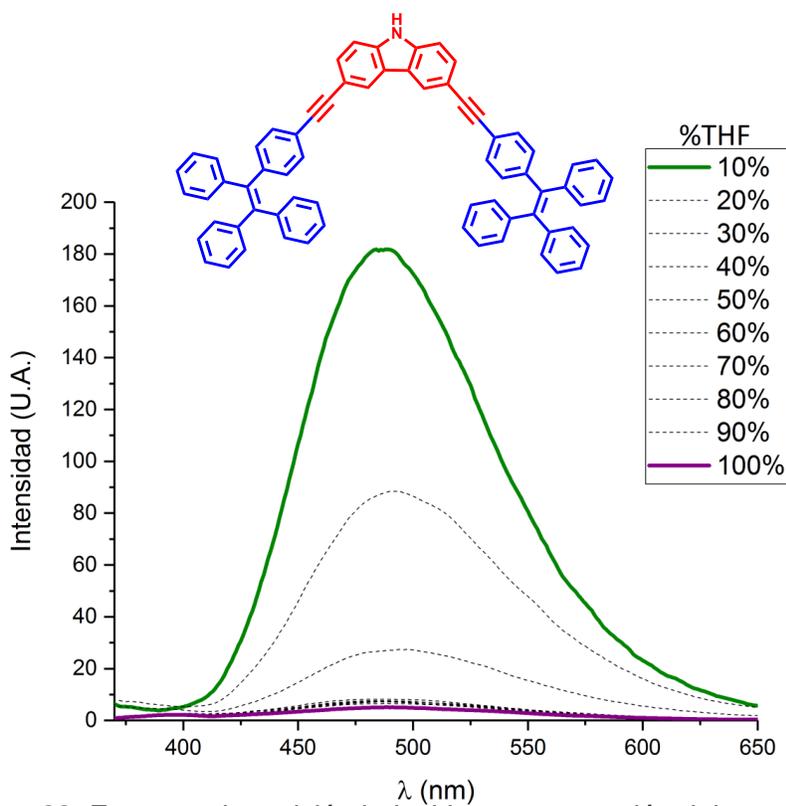


Figura 23. Espectro de emisión inducida por agregación del compuesto **8**

Como se puede observar en la Figura 23, la emisión máxima del compuesto ocurre a una longitud de onda de 487 nm y existe un incremento de la emisión del mismo, debido a la formación de agregados tal y como describe Tang y colaboradores. Esto se atribuyó principalmente a fenómenos de restricción vibracional y rotacional en el tetrafeniletileno. Otro aspecto importante de resaltar es que a pesar de existir emisión del compuesto al formar agregados, la intensidad no es muy alta. Esta emisión se atribuye a interacciones del N-H del fragmento de carbazol con el disolvente, lo cual deriva en una disipación de la energía mediante métodos no radiativos.³⁸ Por este motivo, fue importante modificar el átomo de hidrógeno en el fragmento N-H del carbazol.

Compuesto 12

Como se describió en la sección de síntesis, en el compuesto **12** se intercambié el hidrógeno de la posición 9 del fragmento del carbazol con un grupo alifático isopropilo, con el fin de eliminar las interacciones que presentaba el compuesto **8** con el disolvente y con ello observar un cambio en sus propiedades de emisión. Se sometió al compuesto **12** al mismo experimento de agregación para determinar si presentaba AIE. Este compuesto absorbe a una longitud de onda de 350 nm. El experimento se inició a una concentración al 100% THF, donde no presenta ninguna emisión. En contraste a una concentración de 20% THF, se presenta un máximo de emisión a una longitud de onda de 491 nm y una evidente mejora de la intensidad de emisión respecto al compuesto **8**. El experimento se detuvo a la concentración de 20% THF debido a la saturación del equipo. Los resultados se presentan en la Figura 24.

³⁸ Tamuly , C., Barooah, N., *Supramolecular Chemistry*, **2006**, 18, 605–613

Compuesto 17

El compuesto **17** presenta un grupo fenilo en sustitución del átomo de hidrógeno en la cabeza de la mariposa. En este caso se llevó a cabo el experimento de 100% THF hasta 20% THF, ya que de la misma manera que el compuesto **12**, el equipo se saturaba al realizar la medición al 10% de THF. El resultado se observa en la Figura 25.

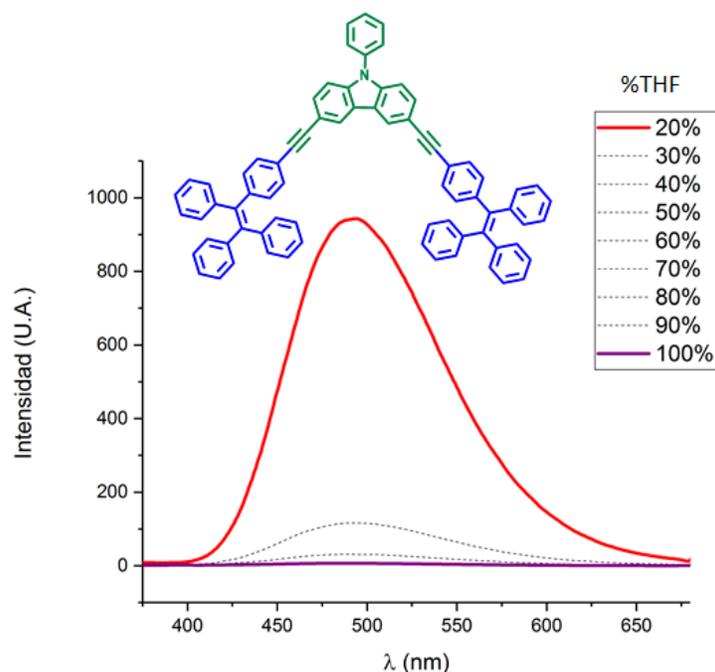


Figura 25. Espectro de emisión inducida por agregación del compuesto **17**

El compuesto **17** absorbe a una longitud de onda de 345 nm y presenta un máximo de emisión a una longitud de onda de 491 nm, presentando la máxima intensidad de emisión en la familia de compuestos sintetizados. Este incremento puede deberse a la extensión de la conjugación del sistema π en la molécula. Si ponemos en perspectiva este incremento en la emisión, en comparación de los trabajos del grupo de Tang²⁴ o del grupo de Xutang³⁴ mostrados en la sección de antecedentes de este trabajo, donde ambos poseen en común el uso de la molécula de TPE como alas del compuesto tipo mariposa, mostrando ambos un

incremento en la intensidad de la emisión de unos cientos de veces, mientras que el compuesto **17** presenta un incremento en su emisión de 1000 veces respecto a la observada en la medición a una concentración de 100% de THF, lo cual lo vuelve bastante competente en perspectiva de los trabajos antes mencionados.

Compuesto 22

El compuesto **22** que presenta en la cabeza de la mariposa un anillo aromático con un grupo nitro contiene un sistema donador-aceptor, entre el átomo de nitrógeno del carbazol (donador) y el grupo nitro (aceptor). En este caso, el compuesto presentó un máximo de absorción a una longitud de onda de 350 nm. El experimento de emisión se realizó de 100% de THF hasta 10% de THF ya que al igual que en el compuesto **8** la formación de agregados impidió el libre paso de la luz en el equipo, resultando en una intensidad de emisión menor a la obtenida al 10% de THF. Los resultados se pueden observar en la Figura 26.

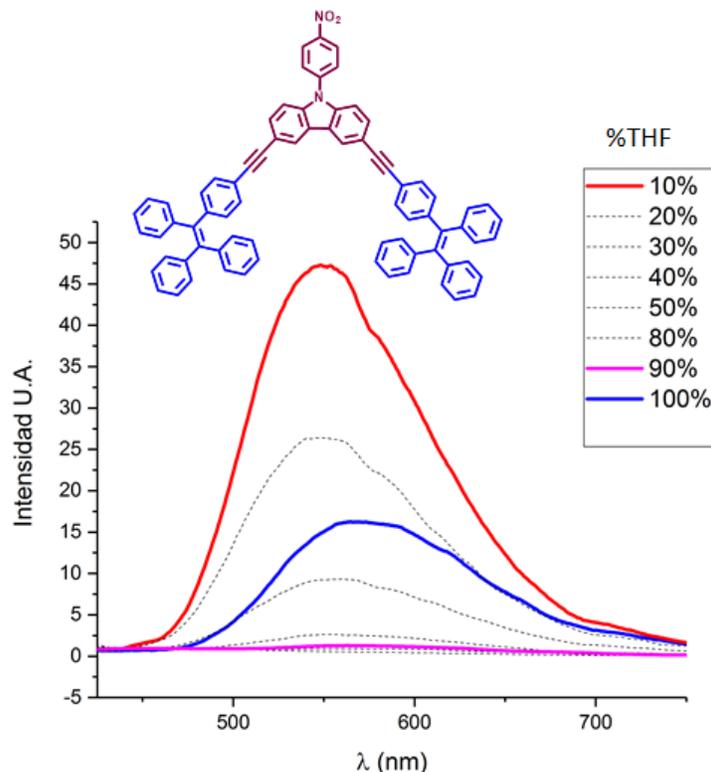


Figura 26. Espectro de emisión inducida por agregación del compuesto **22**

El compuesto **22** presentó una longitud de onda de emisión de 548 nm, mostrando un desplazamiento batocrómico (desplazamiento hacia el rojo) con respecto a sus análogos, esto debido a la presencia del grupo electroattractor. Otro factor importante a resaltar es que la presencia de dicho grupo deriva en un drástico abatimiento de la emisión, como se puede observar en su intensidad máxima de emisión. De varias posibilidades, la principal razón de su baja emisión podría atribuirse a una transferencia intramolecular de carga (TICT).^{39,40} Sin embargo, cabe resaltar que a pesar de esta débil emisión se mantiene el comportamiento de emisión inducida por agregación observado en los demás compuestos con arquitectura tipo mariposa.

Con el fin de observar de manera más clara la diferencia en la intensidad de emisión en disolución que existe entre las cuatro moléculas, se realizó un gráfico donde se compara su intensidad de emisión en la fracción correspondiente al 20% de THF y 80% de agua, el cual se muestra en la Figura 27.

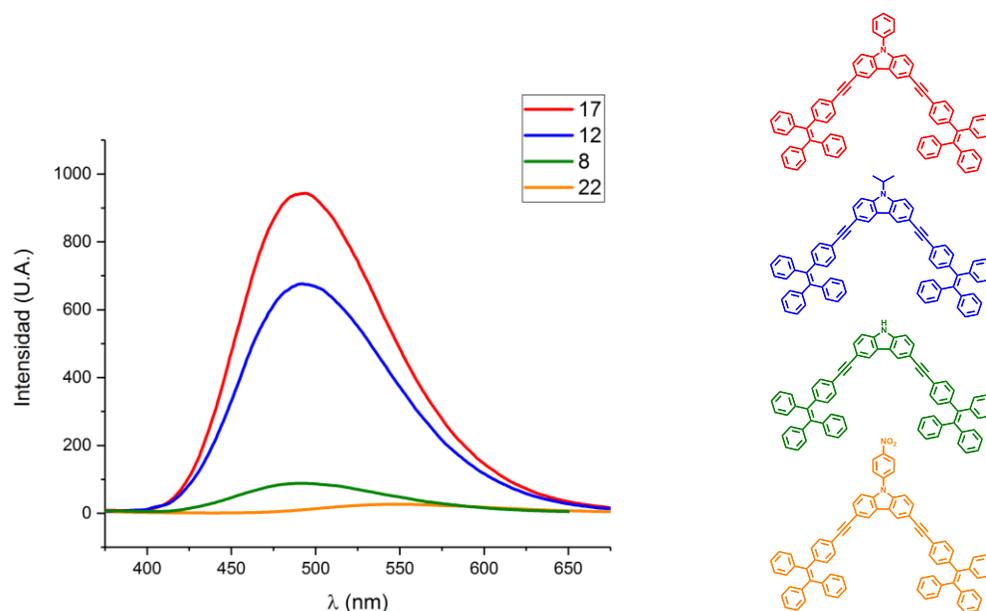


Figura 27. Comparación en la intensidad de la emisión a una concentración de 20% THF de los compuestos sintetizados

³⁹ Caspar, J., Kober, E., Sullivan, P., Meyer, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 2631-2635

⁴⁰ Hu, R., Lager, E., Liu, J., Peña, E., Tang, B., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 15845-15852

Se puede observar como la intensidad en la emisión se ve modificada de manera ascendente iniciando con el compuesto **22**, donde la emisión es casi nula, mostrando un incremento en el compuesto **8**, el cual aún presenta una baja intensidad, continuando con el compuesto **12**, el cual mejora su emisión de manera considerable respecto a los compuestos anteriores y finalmente está el compuesto **17**, el cual alcanza la intensidad de emisión más alta de la familia de compuestos.

Adicionalmente se presenta un gráfico donde la intensidad se encuentra normalizada, en el cual es más evidente el desplazamiento batocrómico del compuesto **22**, con respecto a los demás miembros de la familia de compuestos tipo mariposa sintetizados (Figura 28).

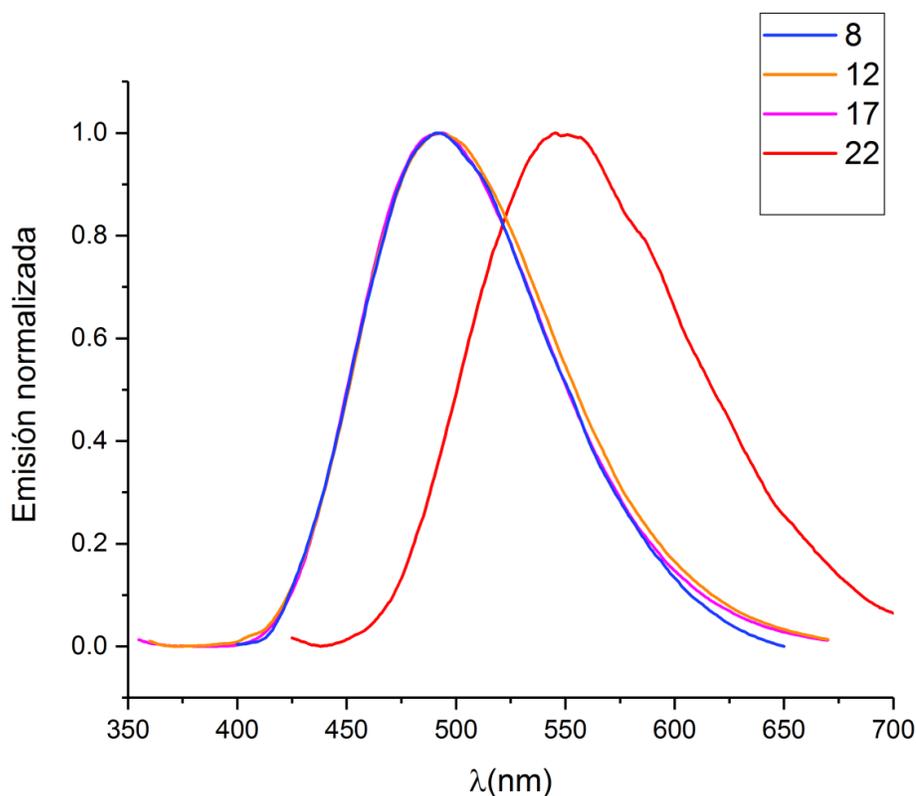


Figura 28. Espectro de emisión en disolución normalizado para los compuestos mariposa sintetizados.

5.3 Caracterización en estado sólido

5.3.1 Difracción de Rayos X de Polvos (DRXP)

La Difracción de Rayos X de Polvos (DRXP) es un método efectivo para identificar la naturaleza cristalina o amorfa de los sólidos obtenidos. Con el fin de analizar la naturaleza cristalina de los compuestos obtenidos, se realizaron experimentos de difracción de rayos X de polvos. Los compuestos sintetizados fueron sometidos a distintas pruebas de cristalización en una amplia gama de disolventes y mezclas de estos. Sin embargo, a pesar de la numerosa cantidad de esfuerzos no se logró obtener ninguna especie apta para difracción de rayos X de monocristal. A continuación se presenta un resumen de los disolventes utilizados para los experimentos de cristalización.

Tabla 1. Pruebas de solubilidad y cristalización para los compuestos sintetizados.

Solubilidad				
Disolvente	8	12	17	22
Acetona	✓	✓	✓	✓
EtOAc	✓	X	✓	✓
EtOH	X	X	X	X
DCM	✓	✓	✓	✓
ACN	X	X	X	X
Benceno	✓	✓	✓	✓
Tolueno	✓	✓	✓	✓
DMF	✓	✓	✓	✓
THF	✓	✓	✓	✓
p-Xileno	✓	✓	✓	✓
Hex:EtOAc	✓	✓	✓	✓
EtOAc:EtOH	✓	✓	✓	✓
THF:EtOH	✓	✓	✓	✓

El difractograma obtenido para el compuesto **8** muestra que se trata de un material amorfo debido a que no muestra picos de difracción bien definidos y en su lugar solo presenta una señal ancha (Figura 29).

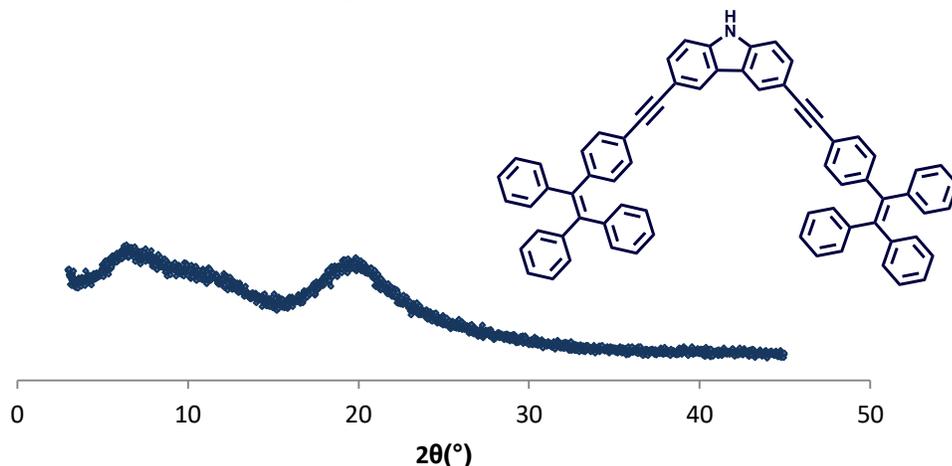


Figura 29. Patrón de difracción de polvos del compuesto **8**

En el caso del compuesto **12**, el difractograma obtenido solo presenta una señal ancha correspondiente a material amorfo. Se puede resaltar que la sustitución del átomo de hidrógeno por el grupo isopropilo no mejora la cristalinidad del compuesto, ya que se mantiene un patrón característico de un compuesto amorfo al igual que lo observado en el compuesto **8** (Figura 30).

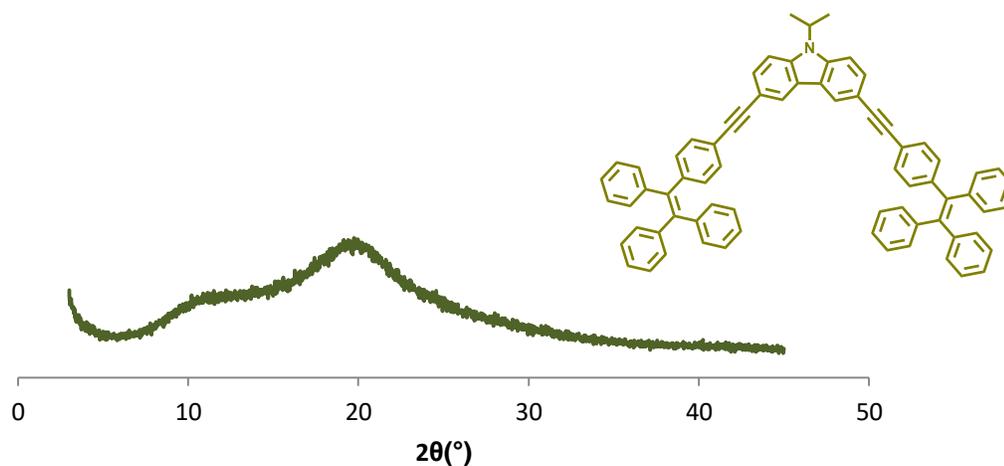


Figura 30. Patrón de difracción de polvos del compuesto **12**

Para el compuesto **17**, el difractograma presenta varios picos de difracción definidos, lo que demuestra que se trata de un material que presenta una cierta cristalinidad. Esta ligera mejora en la cristalinidad se atribuye a la inclusión de un anillo aromático en la estructura, a diferencia del compuesto **8** y **12**. A pesar de mostrar cierta cristalinidad, no se pudo obtener un espécimen adecuado para difracción de rayos X de monocristal (Figura 31).

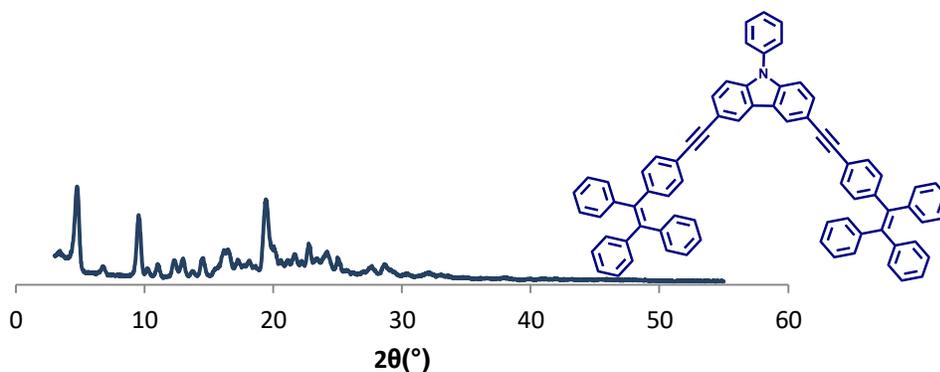


Figura 31. Patrón de difracción de polvos del compuesto **17**

El caso del compuesto **22** es similar a lo ocurrido en el compuesto **17**, la presencia de un anillo aromático en la cabeza de la mariposa derivó en la obtención de un difractograma con picos de difracción definidos, correspondientes a la presencia de un material con cierta cristalinidad, pero como se mencionó anteriormente, no se pudo obtener un espécimen adecuado para difracción de rayos X de monocristal (Figura 32).

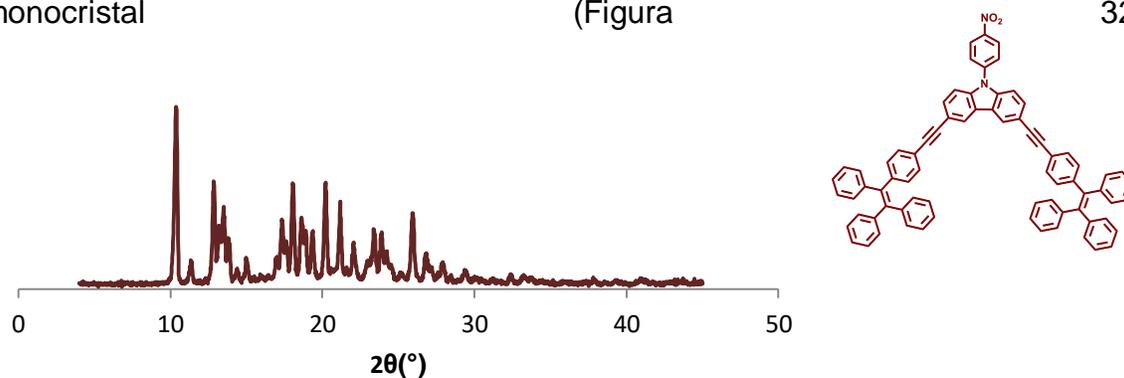


Figura 32. Patrón de difracción de polvos del compuesto **22**

Tras observar los difractogramas de polvos de los cuatro compuestos, se puede apreciar que el añadir un anillo aromático en la cabeza de dicha estructura ayuda a aumentar ligeramente la cristalinidad de los compuestos, ya que estos presentan picos de difracción definidos correspondientes a una cierta cristalinidad. En contraste al mantener el átomo de hidrógeno del fragmento de carbazol y al sustituirlo por un grupo alifático, el difractograma solo muestra una señal ancha correspondiente a sólido amorfo.

5.3.2 Análisis térmico

Se realizaron experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), con el propósito de evaluar la estabilidad térmica de los compuestos **8**, **12**, **17** y **22**. El estudio por DSC permite detectar transiciones de fase que se presentan como curvas endotérmicas o exotérmicas en un gráfico de energía absorbida contra temperatura. Por otro lado, el estudio por TGA permite observar cambios en la masa de una muestra respecto a la temperatura.

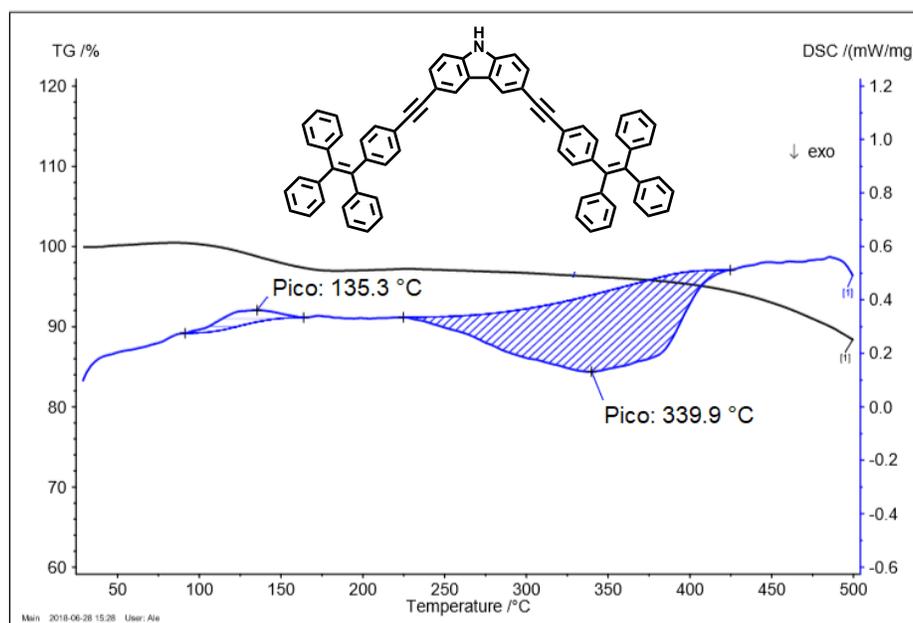


Figura 33. DSC y TGA del compuesto **8**

Como se puede observar en la Figura 33, correspondiente al compuesto **8**, en el análisis por DSC (azul) existe una transición endotérmica a una temperatura de 135 °C, la cual se asoció a la pérdida de trazas de disolvente, y no se observa ninguna transición asociada a un punto de fusión, lo que indica la falta de cristalinidad del compuesto. Esto concuerda con los resultados obtenidos por DRXP, donde se mostró como un material amorfo. Finalmente, el pico observado en 339 °C se puede asociar al inicio de descomposición del material. Adicionalmente, el resultado de TGA (línea negra), no mostró pérdidas significativas que pudieran ser asociadas a la descomposición de la muestra, mostrando una buena estabilidad térmica.

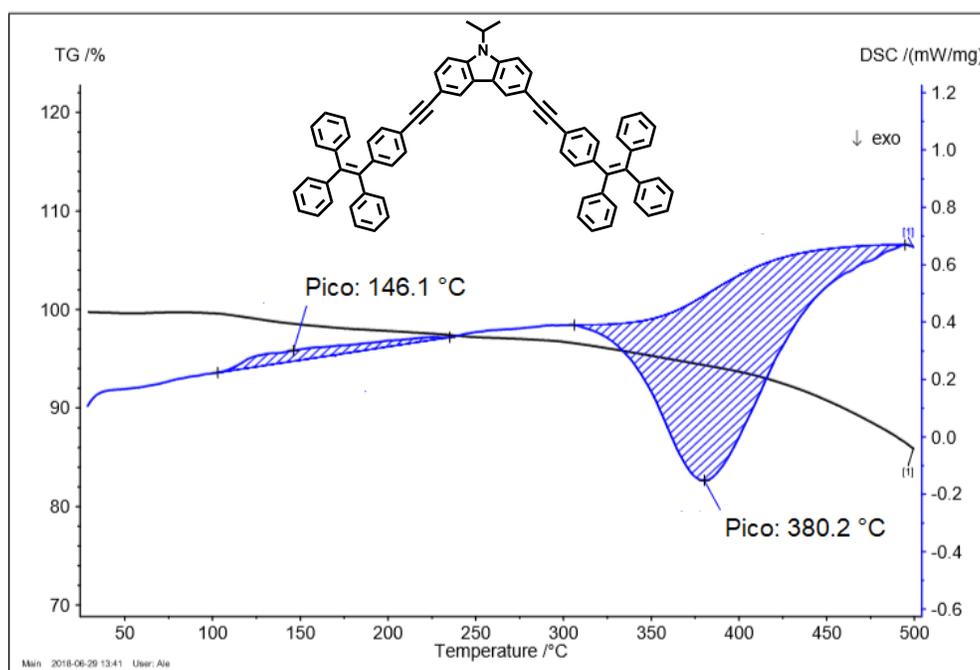


Figura 34. DSC y TGA del compuesto **12**

En la Figura 34, correspondiente al compuesto **12**, en el análisis por DSC (azul) existe una transición endotérmica a una temperatura de 146 °C, la cual se asoció a la pérdida de disolvente. De manera similar al compuesto **8**, no presenta un punto de fusión definido, concordando con los resultados de DRXP.

Adicionalmente, el resultado de TGA (negro) no mostró pérdidas significativas que pudieran ser asociadas a la descomposición de la muestra.

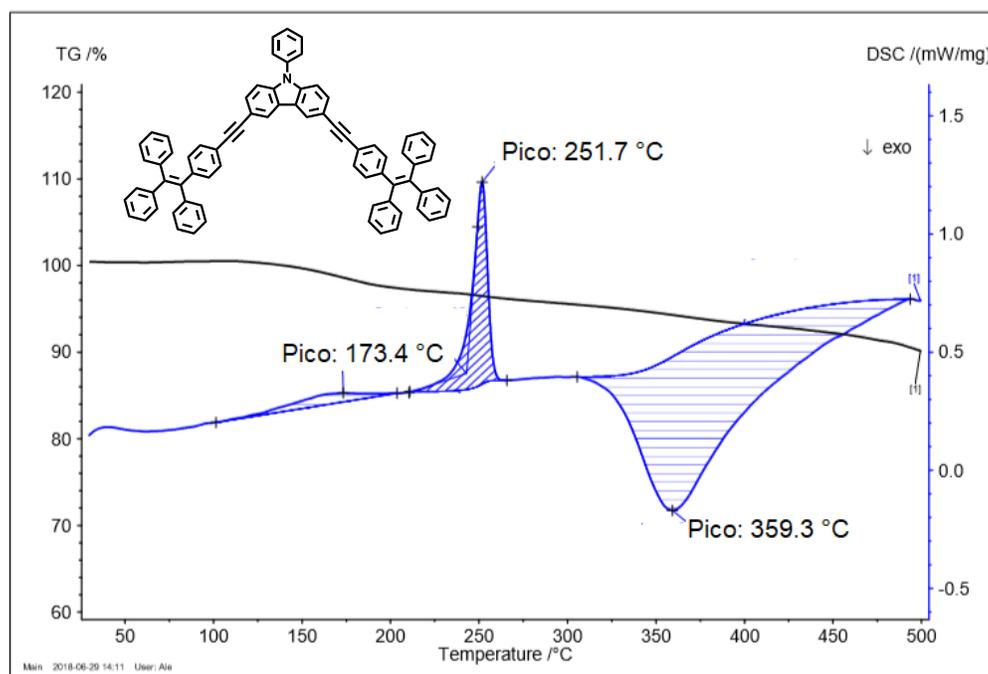


Figura 35. DSC y TGA del compuesto **17**

El caso de la Figura 35, correspondiente al compuesto **17**, muestra el análisis por DSC (azul) en el cual se puede observar una transición endotérmica a una temperatura de 251 °C, la cual se asoció al punto de fusión de la muestra. Antes de esta temperatura no se observan otras transiciones, lo cual indica la ausencia de algún reordenamiento que pudiera resultar en otro arreglo cristalino. La transición exotérmica marcada en 359 °C se asoció al inicio de descomposición de la muestra. Adicionalmente, el resultado de TGA (negro) no mostró pérdidas significativas que pudieran ser asociadas a la descomposición de la muestra.

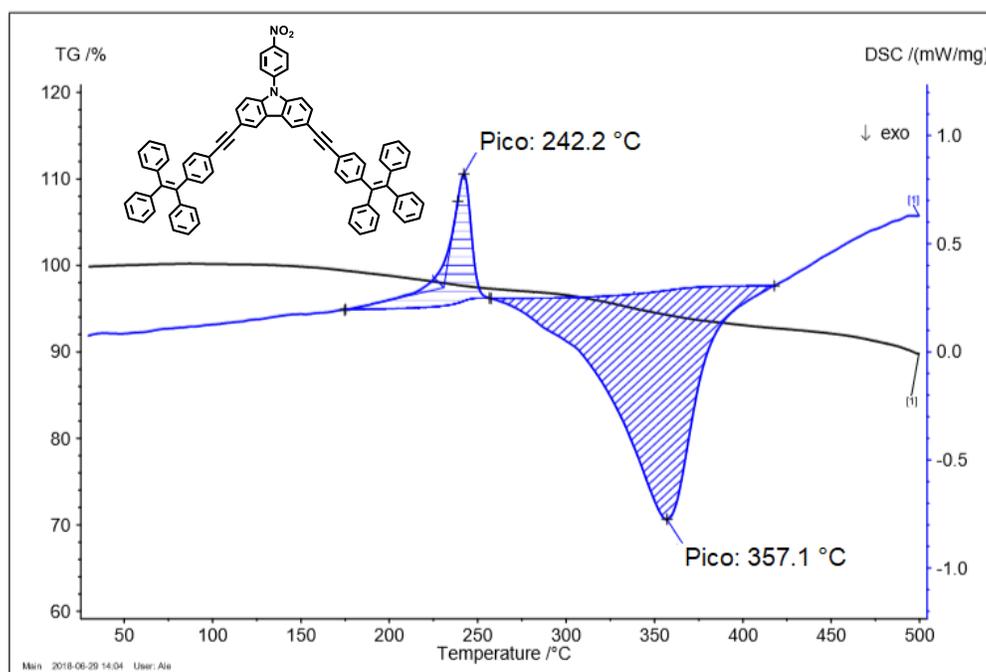


Figura 36. DSC y TGA del compuesto **22**

La Figura 36, correspondiente al compuesto **22**, muestra el análisis por DSC (azul) en el cual se puede observar una transición endotérmica a una temperatura de 242 °C, la cual se asoció al punto de fusión de la muestra. De manera similar al compuesto **17**, no se observa otra transición previa al punto de fusión, además de una transición exotérmica marcada por el pico a 357 °C asociado al inicio de la descomposición de la muestra. El análisis por TGA (negro) no mostró pérdidas significativas que pudieran ser asociadas a la descomposición de la muestra.

En resumen, los datos obtenidos de los análisis térmicos de DSC permiten observar transiciones endotérmicas bien definidas asociadas a la temperatura de fusión de los compuesto **17** y **22**, mientras que los compuestos **8** y **12** no presentan dichas transiciones. Estos resultados concuerdan con los datos arrojados por los experimentos de DRXP, donde los compuestos **8** y **12** son materiales amorfos, mientras que los compuestos **17** y **22** se tratan de material que presenta una liegra cristalinidad. Además, los resultados de TGA dejan ver una alta estabilidad térmica de los compuestos sintetizados, a pesar que en el

intervalo de barrido no se puede observar una pérdida apreciable, el análisis por DSC muestra el inicio de descomposición de estos compuestos a partir de los 300 °C.

5.3.3 Fluorescencia en estado sólido

Dado que el atractivo de la emisión de los compuestos sintetizados reside en el estado sólido, se realizó un estudio cualitativo de fluorescencia en estado sólido. Para esto, se prepararon películas sobre una placa de cuarzo a partir de los cuatro compuestos sintetizados, utilizando 5 mg de compuesto disuelto en 0.5 mL de DCM. Los resultados de emisión de los compuestos **8**, **12**, **17** y **22** se presentan en la Figura 37.

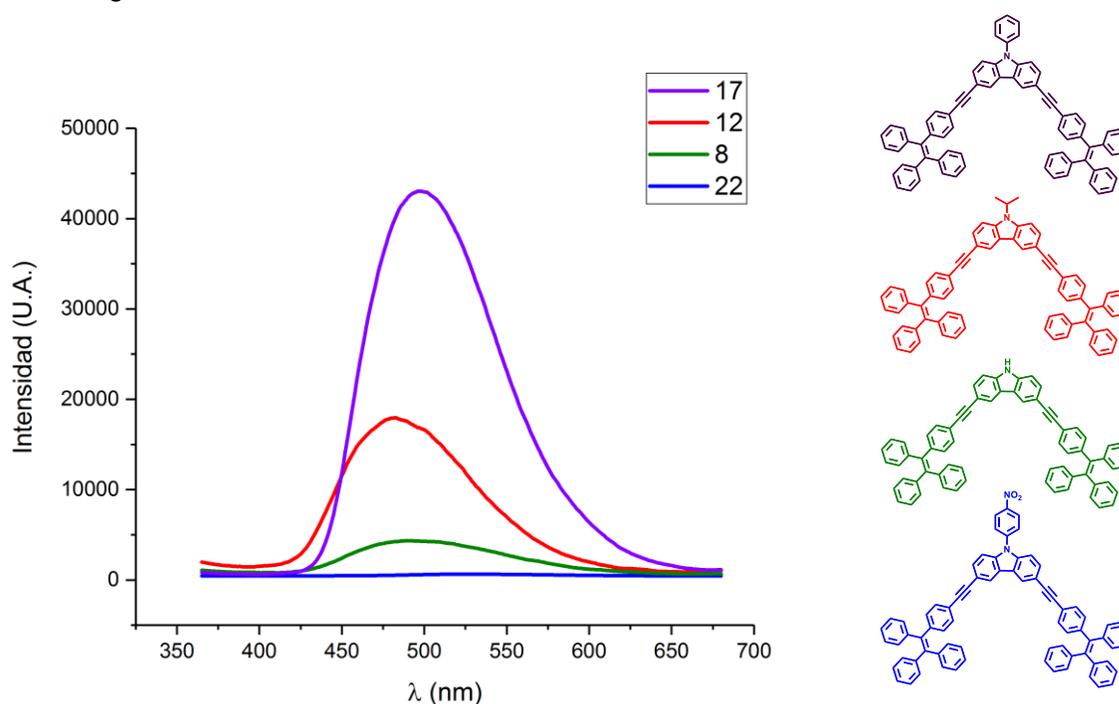


Figura 37. Comparación de la intensidad de la emisión en estado sólido de los compuestos sintetizados

Como se puede observar, presenta la misma tendencia que fue observada en los estudios en disolución. El compuesto **17** presenta su máximo de emisión a una

longitud de onda de 492 nm, siendo el compuesto que presenta la mayor intensidad de emisión de la familia de compuestos sintetizados. El compuesto **12** presenta un máximo de emisión a una longitud de onda de 482 nm, presentando una intensidad de emisión cercana a la mitad de la mostrada por el compuesto **17**. Por su parte, el compuesto **8**, presenta su máximo de emisión a una longitud de onda de 497 nm, aunque la intensidad en la emisión de este es muy baja en comparación con la presentada por los compuestos **12** y **17**. Finalmente, el compuesto **22** presenta un máximo de emisión a una longitud de onda de 525 nm, pero una intensidad de emisión prácticamente nula en comparación de sus análogos. Como se puede observar la emisión de los 4 compuestos sintetizados es superior en estado sólido, con respecto a la que presentaron en disolución. Estos resultados abonan información adicional que permite afirmar que la familia de compuestos sintetizados presenta propiedades de AIE y que las distintas modificaciones realizadas en la cabeza de la mariposa permiten modificar dicha emisión.

Igualmente, se adjunta un gráfico de emisión con la intensidad normalizada en estado sólido, donde es evidente apreciar el desplazamiento batocrómico presente en el compuesto **22**, con respecto a los demás miembros de la familia de compuestos tipo mariposa sintetizados.

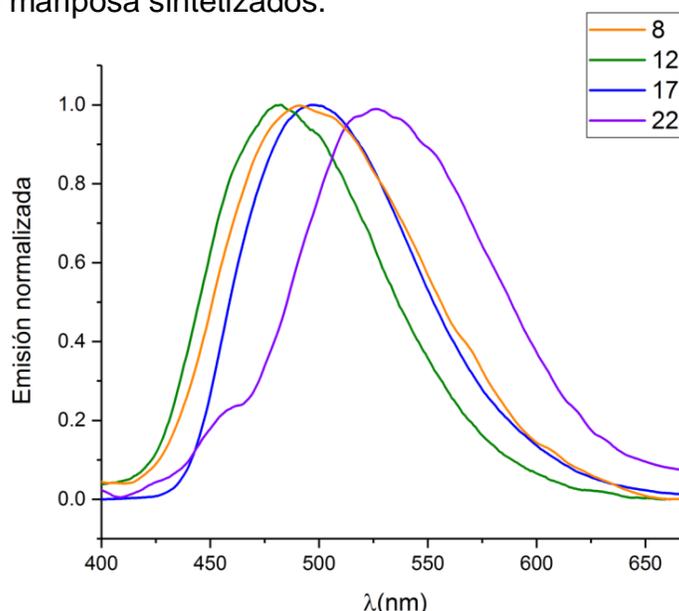


Figura 38. Espectro de emisión en estado sólido normalizado para los compuestos mariposa sintetizados.

A continuación, se presenta un resumen de las propiedades de emisión tanto en disolución como en sólido de la familia de compuestos sintetizados.

Tabla 2. Propiedades de emisión en disolución y estado sólido de la familia de compuestos sintetizados

Compuesto	Absorción λ_{\max} (nm)	Emisión en THF λ_{em} (nm)	Emisión en sólido λ_{em} (nm)	Intensidad en disolución (U.A.)	Intensidad en sólido (U.A.)
8	350	487	497	87	4431
12	350	491	482	676	17893
17	345	491	492	941	43074
22	350	548	525	25	773

Las diferencias estructurales entre los cuatro compuestos son determinantes para la modificación de la emisión que estos presentan. La sustitución del átomo de hidrógeno en el fragmento del carbazol de la cabeza de la mariposa del compuesto **8** por grupos alifáticos y aromáticos, en los compuestos **12** y **17**, repercute directamente en la mejora de las propiedades de emisión de estos compuestos. Sin embargo, la presencia del grupo nitro en el compuesto **22** extingue casi en su totalidad la emisión de éste, volviéndolo el compuesto que presenta la menor intensidad de emisión de la familia sintetizada.

6. Conclusiones

Se logró la síntesis de una familia de compuestos altamente conjugados con arquitectura tipo mariposa basados en carbazol y tetrafeniletieno, los cuales fueron caracterizados satisfactoriamente por técnicas espectroscópicas en disolución (RMN, EM).

Se realizó la caracterización en estado sólido de los compuestos sintetizados mediante espectroscopia de IR, difracción de rayos X de polvos, en donde cabe resaltar, como la modificación efectuada en el cuerpo de la mariposa ayudó a pasar de un material amorfo en el caso de los compuestos **8** y **12**, donde se presenta un átomo de hidrógeno y un grupo alifático en la cabeza de la mariposa; a tener un material que presenta una cierta cristalinidad en el caso de los compuesto **17** y **22**, donde se presenta un anillo aromático en la posición mencionada. Estos datos se ven respaldados por lo observado en los análisis térmicos donde solo los compuestos **17** y **22** presentan transiciones de fase endotérmicas, que se relacionan con el punto de fusión de los compuestos, mientras que los compuestos amorfos **8** y **12**, no presentan dichas transiciones.

Adicionalmente, se estudiaron las propiedades de emisión en disolución de los compuestos sintetizados donde se puede resaltar cómo el grupo unido en la cabeza de la mariposa influye en la intensidad de la emisión de los distintos compuestos. Se pudo observar que la emisión mejora al pasar del átomo de hidrógeno (**8**) a un grupo alifático (**12**) y a su vez a un grupo aromático (**17**), con la excepción del compuesto **22**, donde la presencia del grupo nitro reduce la emisión del compuesto significativamente.

7. Sección experimental

7.1 Reactivos e Instrumentación

Los reactivos utilizados fueron de la marca Aldrich y utilizados sin previo tratamiento. El THF utilizado fue secado previo a su uso por medio de destilación utilizando Na^o/benzofenona como agente desecante.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Bruker Tensor-27 por la técnica de pastilla de KBr; las unidades de las bandas se encuentran expresadas en cm⁻¹.

Los espectros de RMN ¹H y ¹³C se determinaron utilizando los equipos Bruker Fourier 300 MHz y Jeol, Eclipse 300 MHz. Las señales se reportaron en δ(ppm) referido al disolvente.

Los estudios de espectrometría de masas de alta y baja resolución se obtuvieron con un equipo Jeol JMS-T100LC The AccuTOF. Esto para obtención de espectros de masas por la técnica DART y The MStation JMS-700 para la técnica FAB⁺.

Los análisis de difracción de rayos X de polvos se llevaron a cabo en un difractómetro Rigaku ULMINA IV con una radiación de Cu-K_{α1} = 1.5406 Å, con filtro de níquel en un rango de barrido 2Θ= 5-55°, con un paso angular de 0.02°.

La calorimetría diferencial de barrido se realizó en un equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter bajo atmósfera de argón o nitrógeno, usando un ciclo de calentamiento de 25 °C a 400 °C, a un velocidad de calentamiento típica a 10 °C/min. Los análisis termogravimétricos fueron obtenidos bajo atmósfera de argón usando un intervalo de temperatura de 40 °C a 500 °C con un rango de calentamiento de 10 °C/min.

Los espectros de absorción fueron adquiridos en un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 900 en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico a una temperatura de 20 °C.

Los espectros de fluorescencia en disolución fueron obtenidos en un espectrofotómetro Edinburgh FS5 o Cary-Eclipse Varian, en una celda de cuarzo

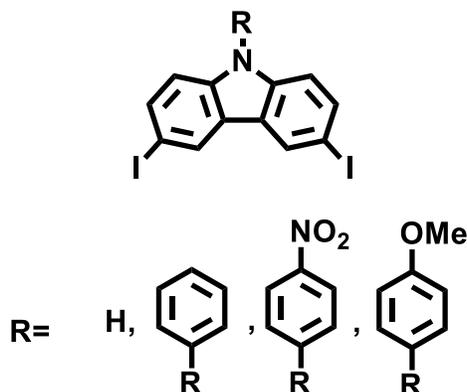
Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

de 1 cm de paso óptico, a una temperatura de 20 °C. Todos los espectros de fluorescencia fueron tomados en THF con un valor respectivo de absorbancia menor o igual a 0.05 de intensidad de longitud de onda de excitación correspondiente para evitar efectos por concentraciones mayores.

Los espectros de fluorescencia en sólido fueron obtenidos en un espectrofotómetro Fluorolog-FL3C-11-1486-C-5011-FL Horiba en una placa de cuarzo de 1 mm de espesor.

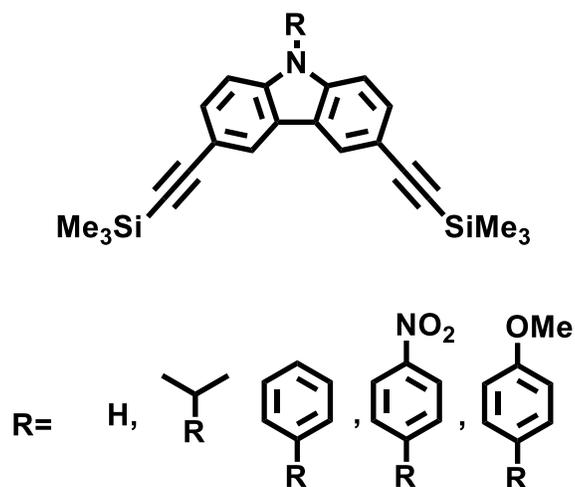
7.2 Síntesis de los compuestos reportados en este trabajo

Método general 1, para la yodación en las posiciones 3 y 6 de derivados de carbazol.



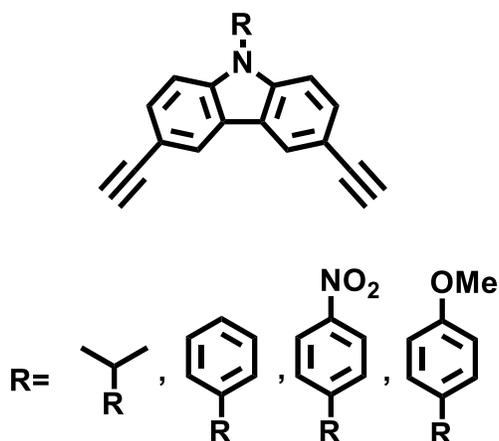
En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo se coloca 1 eq. de carbazol, 1.3 eq. de KI, 1 eq. de KIO₃ y 10 mL de HOAc. El matraz se coloca dentro de un baño de aceite mineral, previamente calentado a 120 °C, y se deja la reacción durante 30 min. Terminado el tiempo de reacción, se remueve el matraz del baño de aceite y se añaden 20 mL de una solución saturada de Na₂SO₃, obteniendo un precipitado el cual se deja en agitación durante 30 min. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, se filtra al vacío el sólido obtenido y éste se recristaliza de acetonitrilo para obtener el producto deseado.

Método general 2, para el acoplamiento cruzado de Sonogashira entre los derivados yodados en las posiciones 3 y 6 de carbazol y el etinil trimetil silano.



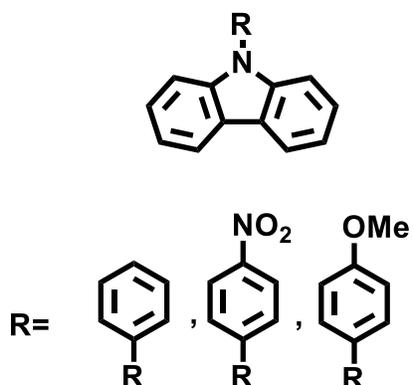
En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo se añaden 1 eq. del derivado de carbazol yodado en las posiciones 3 y 6, catalizador de Pd(PPh₃)₂Cl₂ al 10%, cocatalizador de CuI al 5% y 10 mL de THF. El matraz se cierra y se burbujea nitrógeno a la mezcla de reacción durante 20 min. Posteriormente, se añaden 2.2 eq. de etiniltrimetilsilano y 3 mL de tretimina. La reacción se calienta a reflujo por 4 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se añaden 15 mL de una solución saturada de NH₄Cl y se realiza una extracción con 30 mL de DCM. Se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na₂SO₄ anhidro. Posteriormente, se realiza la purificación del producto mediante cromatografía en columna, para obtener el producto deseado.

Método general 3 desililación de los compuestos obtenidos mediante el método general 2.



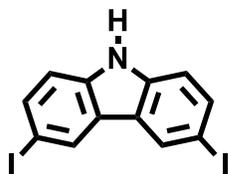
En un matraz bola se colocan 1 eq. del compuesto sililado, 4 eq. de K_2CO_3 y 15 mL de MeOH. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 h. Transcurrido el tiempo de reacción se añaden 10 mL de H_2O y se realiza una extracción con 30 mL de DCM y se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro. Posteriormente, se realiza la purificación del producto mediante cromatografía en columna, obteniendo el compuesto deseado.

Método general 4, para el acoplamiento tipo Ullmann para carbazol.



En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo se colocan 1 eq. de carbazol, 2 eq. del sustituyente aromático yodado, catalizador de CuI al 5%, éter 18-corona-6 al 2%, 2 eq. de K₂CO₃ y 3 mL de DMPU. El sistema se cierra y se burbujea con nitrógeno durante 10 minutos. Posteriormente, se calienta a reflujo durante 6 horas. Terminado el tiempo de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden 5 mL de agua, obteniendo así un precipitado el cual se filtra y posteriormente se disuelve en DCM y se realiza una extracción con una solución saturada de NH₄Cl. El remanente de agua de la fase orgánica se remueve utilizando Na₂SO₄ anhidro. Posteriormente, se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna, obteniendo el compuesto deseado.

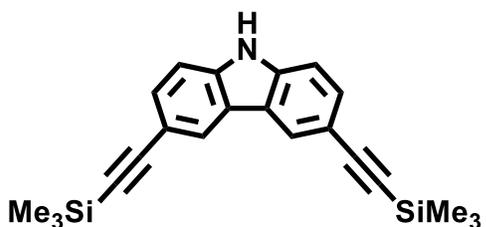
3,6-diiodo-9H-carbazol (1)



Siguiendo el método 1 para 1.0 g de carbazol, se obtiene un sólido color morado correspondiente a **1** con una masa de 1.8 g, correspondientes a un 72% de rendimiento, con un punto de fusión de 211-213 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3400, 3053, 1572, 667.

RMN de ^1H [300MHz, Acetona- d_6] (δ , ppm): 8.52 (d, $J= 1.8$ Hz, 2H), 7.69 (dd, $J= 8.5, 1.8$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J= 8.6$ Hz, 2H). RMN de ^{13}C [75 MHz, Acetona- d_6] (δ , ppm): 139.3, 134.6, 129.4, 124.5, 113.4, 81.4. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{I}_2\text{N}$ 419.99964. Encontrado, 420.78345 diferencia 2.15 ppm.

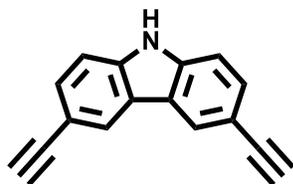
3,6-bis((trimetilsilil)etnil)-9H-carbazol (2)



Siguiendo el método 2 para 0.9 g de **1**, con la excepción de que la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. La cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano:acetato de etilo 9:1. Obteniendo un

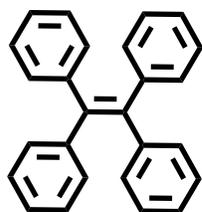
compuesto sólido de color café correspondiente a **2** con una masa de 0.6 g, correspondientes a un 77% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3350, 2954, 2922, 2155, 837. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.18 (d, $J= 2.0$ Hz, 2H), 7.53 (dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J= 8.0$ Hz, 2H), 0.28 (s, 18H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 139.5, 130.3, 124.7, 122.8, 114.5, 110.7, 106.3, 92.3, 0.2. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NSi}_2$ 359.61168. Encontrado, 360.15865 diferencia -4.79 ppm.

3,6-dietinil-9H-carbazol (3)



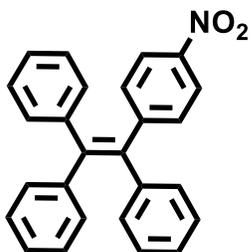
En un matraz de bola se colocan 0.6 g del compuesto **2** (1.6×10^{-3} mol), estos se disuelven en 10 mL de THF y posteriormente se inyectan 2.49 mL de TBAF (2.5×10^{-3} mol), la mezcla de reacción se deja en agitación durante 3 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se añaden 15 mL de agua y se realiza una extracción con 20 mL de DCM, se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realiza la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente, obteniendo un sólido color marrón correspondiente a **3** con una masa de 0.29 g, correspondientes a un 70% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3482, 3289, 3031, 2104, 839. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.2 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 7.57 (dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.08 (s, 2H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 39.7, 130.4, 124.8, 122.8, 113.5, 110.9, 84.6, 75.6. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}$ 215.24948. Encontrado, 216.08024 diferencia -5.00 ppm.

1,1,2,2-tetrafeniletileno (4)



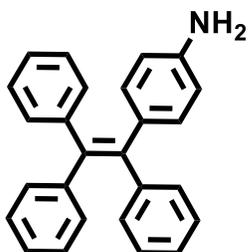
El compuesto **4** fue sintetizado de acuerdo con los procedimientos previamente establecidos en el grupo de investigación, la cual procede con un 89% de rendimiento con un punto de fusión 204-205 °C. IR-FT (cm^{-1}): 3077, 3053, 3022, 1668, 1594, 743, 694. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.14-7.00 (m, 20H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 143.8, 141.0, 131.4, 127.7, 126.5. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ 332.43703. Encontrado, 333.1632 diferencia -3.41 ppm.

4-(1,2,2-trifenilvinil)nitrobencono (5)



En un matraz bola puesto en un baño de hielo colocar 1.5 g de **4** (4.5×10^{-3} mol) y disolverlo en 12 mL de DCM. Posteriormente inyectar gota a gota una mezcla de 0.5 mL de CH_3COOH y 0.36 mL de HNO_3 . La mezcla de reacción se deja en agitación dentro del baño de hielo durante 30 min. Transcurrido este tiempo se remueve del baño de hielo y se deja en agitación durante 6 h. a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción se añaden 20 mL de agua y se realiza una extracción con 30 mL de DCM, se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realiza la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente, obteniendo un sólido color amarillo correspondiente a **5** con una masa de 1.4 g, correspondientes a un 82% de rendimiento, con un punto de fusión de 87-90 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3077, 3056, 3023, 1668, 1598, 1394, 743, 694. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.96 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.15 (m, 11H), 7.02 (m, 6H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 151.1, 146.0, 143.9, 142.8, 142.7, 142.6, 138.9, 132.1, 131.3, 131.2, 128.2, 127.9, 127.6, 127.4, 127.2, 123.1. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NO}_2$, 377.43467. Encontrado, 378.14863 diferencia -2.05 ppm.

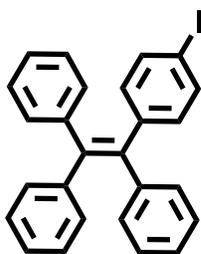
4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina (6)



En un matraz bola se colocan 1.0 g de **5** (2.6×10^{-3} mol), 3.0 g de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.3×10^{-2} mol) y 32 mL de EtOH. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 1.5 h. Transcurrido el tiempo de reacción se deja enfriar la mezcla de reacción y se añaden 10 mL de una solución de NaOH al 50% y se mantiene la agitación durante 10 min. Posteriormente, se realiza una extracción con 30 mL

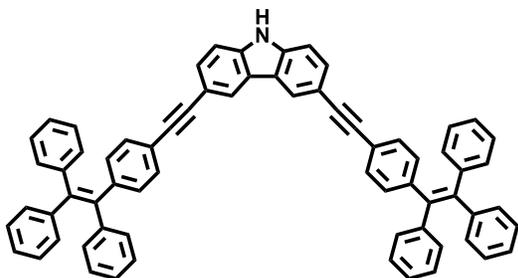
de DCM, se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realiza la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente, obteniendo un sólido color blanco correspondiente a **6** con una masa de 0.8 g, correspondientes a un 86% de rendimiento, con un punto de fusión de 202-204 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3203, 1597, 1492, 1443, 1071, 694. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.10 (m, 15H), ν_0 6.62 (AA' XX', $J_{AX} = 8.5$ Hz, 4H), 3.57 (s, 2H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 144.9, 144.4, 144.3, 141.0, 139.4, 134.1, 132.6, 131.5, 131.5, 131.4, 127.7, 127.6, 127.6, 126.3, 126.1, 114.4. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}$, 347.45146. Encontrado, 348.17555 diferencia 0.94 ppm.

4-(1,2,2-trifenilvinil)iodobenceno (**7**)



En un matraz bola se colocan 0.50 g de **6** (1.4×10^{-3} mol), 0.50 g de NaNO_2 (7.2×10^{-3} mol), 0.23 mL de CH_2I_2 (2.8×10^{-3} mol) los cuales se disuelven en 5 mL de DCM y 5 mL de H_2O dejándolos en agitación durante 5 min. Una vez transcurridos se añaden gota a gota 1.7 mL de HOAc y se deja en agitación a temperatura ambiente durante 20 min. Posteriormente se realiza una extracción con 30 mL de DCM, se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realiza la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente, obteniendo un sólido color blanco correspondiente a **7** con una masa de 0.52 g, correspondientes a un 80% de rendimiento, con un punto de fusión de 224-227 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3035, 1600, 840, 670. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.11 (m, 8H), ν_0 7.09 (AA' XX', $J_{AX} = 8.5$ Hz, 4H), 7.01 (m, 6H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 143.4, 143.3, 143.2, 141.6, 139.7, 136.8, 133.2, 131.3, 131.2, 127.8, 127.7, 127.6, 126.7, 126.6, 92.1. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{I}$, 458.33375. Encontrado, 459.06155 diferencia 1.26 ppm.

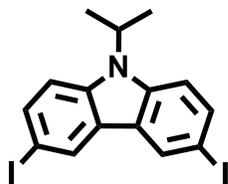
3,6-bis((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)etnil)-9H-carbazol (**8**)



En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo colocar 0.10 g de **3** (1.4×10^{-2} mol), 0.50 g de **7** (1.0×10^{-3} mol), 0.03 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (4.27×10^{-5} mol) y 0.004 g de CuI (2.10×10^{-5} mol)) y 10 mL de THF. El matraz se cierra y

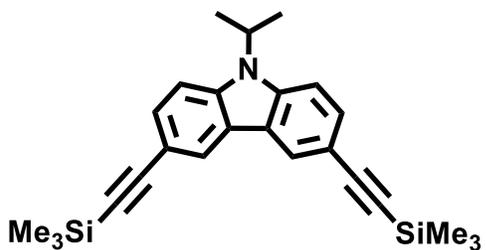
se burbujea nitrógeno a la mezcla de reacción durante 20 min. Posteriormente se añaden 3 mL de NEt_3 y se calienta a reflujo durante 6 h. Transcurrido el tiempo de reacción se añaden 15 mL de una solución saturada de NH_4Cl y se realiza una extracción con 30 mL de DCM, se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano:acetona 9:1. Obteniendo un compuesto sólido de color café correspondiente a **8** con una masa de 0.15 g, correspondientes a un 37% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280°C . IR-TF (cm^{-1}): 3415, 3022, 2206, 1598, 698. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.21 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.57 (dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.09 (m, 17H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 143.6, 143.5, 143.4, 141.5, 140.3, 139.3, 131.4, 131.3, 130.8, 127.8, 127.7, 127.6, 126.6, 126.6, 126.5, 124.1, 122.9, 121.5, 114.6, 110.8, 90.6, 88.1. EMAR (FAB^+) Calculado para $\text{C}_{68}\text{H}_{45}\text{N}$, 876.09126. Encontrado, 875.3552 diferencia 0.0 ppm.

3,6-diiodo-9-isopropil-carbazol (9)



En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo colocar 1.20 g de **1** (2.8×10^{-3} mol), 0.40 g de BTEAC (1.4×10^{-3} mol), 0.50 mL de 2-iodopropano y 5 mL de benceno. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 4 h. Transcurrido el tiempo de reacción se añaden 15 mL de H₂O y se realiza una extracción con 30 mL de DCM, se remueve el exceso de agua de la fase orgánica utilizando Na₂SO₄ anhidro, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano. Obteniendo un compuesto sólido cristalino color blanco correspondiente a **9** con una masa de 1.10 g, correspondientes a un 84% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm⁻¹): 3053, 2970, 1620, 700. RMN de ¹H [300MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 8.33 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.68 (dd, *J* = 8.7, 1.7 Hz, 2H), 7.28 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.88 (ap. q, 1H), 1.66 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H). RMN de ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 138.6, 134.3, 129.4, 124.5, 112.2, 81.6, 47.1, 20.8. EMAR (DART, *m/z*) Calculado para C₁₅H₁₃I₂N, 461.07194. Encontrado, 461.92591 diferencia 2.14 ppm.

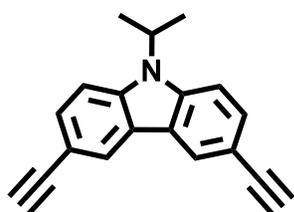
9-isopropil-3,6-bis((trimetilsilil)etnil)- carbazol (10)



Siguiendo el método general 2 para 0.9 g de **9**, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano. Se obtiene un compuesto sólido de color café correspondiente a **10** con una masa de 0.56 g, correspondientes a un 71% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm⁻¹): 3010, 2930, 1550, 850. RMN de ¹H [300MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 8.21 (d, 2H), 7.54 (dd, *J* = 8.6,

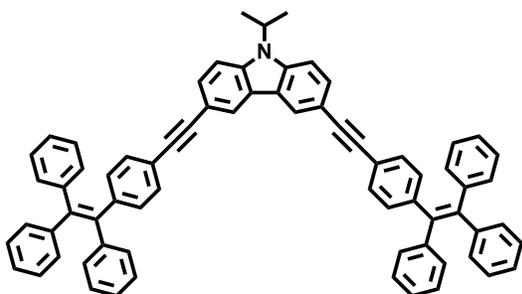
1.6 Hz, 2H), 7.41 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 4.93 (ap. q, 1H), 1.69 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.29 (s, 18H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 139.4, 129.5, 124.4, 122.6, 113.4, 109.8, 106.1, 91.9, 46.9, 20.6, 0.0. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NSi}_2$, 410.69213. Encontrado, 402.20689 diferencia -1.09 ppm.

3,6-dietinil-9-isopropil-carbazol (**11**)



Siguiendo el método general 3 para 0.2 g de **10**, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano. Obteniendo un compuesto sólido de color café correspondiente a **11** con una masa de 0.13 g, correspondientes a un 98% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3160, 3025, 2975, 1530. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.22 (s, 2H), 7.56 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 4.93 (ap. q, 1H), 3.07 (s, 2H), 1.67 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 139.7, 129.8, 124.7, 122.7, 112.5, 110.2, 84.7, 75.5, 47.1, 20.8. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$, 257.32591. Encontrado, 258.12782 diferencia -1.77 ppm.

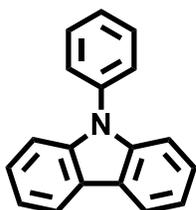
9-isopropil-3,6-bis((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)etnil)- carbazol (12)



En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo colocar 0.10 g de **11** (1.1×10^{-4} mol), 0.50 g de **7** (1.0×10^{-3} mol), 0.03 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (4.27×10^{-5} mol) y 0.003 g de CuI (1.57×10^{-5} mol)) y 10 mL de THF. El matraz se cierra

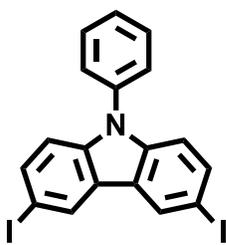
y se burbujea nitrógeno a la mezcla de reacción durante 20 min. Posteriormente se añaden 3 mL de NEt_3 y se calienta a reflujo durante 6 h. Transcurrido el tiempo de reacción se añaden 15 mL de una solución saturada de NH_4Cl y se realiza una extracción con 30 mL de DCM, se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano:acetato de etilo 9:1. Obteniendo un compuesto sólido de color amarillo correspondiente a **12** con una masa de 0.042 g, correspondientes a un 12% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3053, 2925, 2204, 1595, 698. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.25 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.60 (dd, $J = 8.5$, 1.6 Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.11 (m, 34H), 4.97 (ap. q, 1H), 1.72 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 143.6, 143.5, 143.4, 141.5, 140.4, 139.4, 131.4, 131.3, 130.8, 129.4, 127.8, 127.7, 127.7, 126.7, 126.6, 124.0, 123.0, 121.6, 113.8, 110.2, 90.8, 88.1, 47.1, 20.9. EMAR (FAB $^+$) Calculado para $\text{C}_{71}\text{H}_{51}\text{N}$, 917.17213. Encontrado, 917.40220 diferencia - 4.10 ppm.

9-fenil-carbazol (**13**)



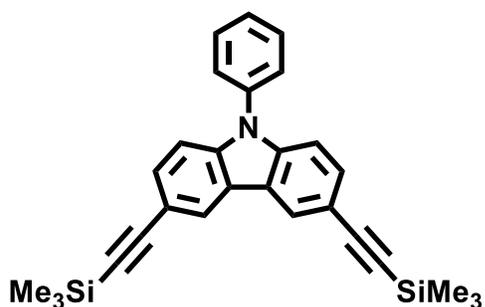
Siguiendo el método general 4 para 1.0 g de carbazol y 1.3 mL de iodobenceno, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano, se obtuvo un compuesto cristalino color blanco correspondiente a **13** con una masa de 1.3 g, correspondiente al 89% de rendimiento, con un punto de fusión de 92-94 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3791, 3035, 1585, 1027. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.18 (dd, $J= 7.9, 1.1$ Hz, 2H), 7.61 (m, 4H), 7.43 (m, 5H), 7.31 (m, 2H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 141.0, 137.8, 130.0, 127.5, 127.2, 126.0, 123.4, 120.4, 120.0, 109.8. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}$, 243.30625. Encontrado, 244.19509 diferencia -3.19 ppm.

3,6-diiodo-9-fenil-carbazol (**14**)



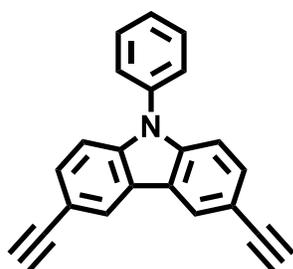
Siguiendo el método general 1 para 1.0 g de **13**, se obtiene un sólido color blanco correspondiente a **14** con una masa de 0.48 g, correspondientes a un 80% de rendimiento, con un punto de fusión de 180-182 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3810, 3050, 1585, 1027, 710. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.38 (s, 2H), 7.63 (dd, $J= 17.6, 8.2$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J= 7.9$ Hz, 3H), 7.14 (d, $J= 8.7$ Hz, 2H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 140.1, 136.7, 134.8, 130.1, 129.3, 128.1, 126.9, 124.4, 111.9, 82.9. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{I}_2\text{N}$, 495.09456. Encontrado, 495.90591 diferencia -1.39 ppm.

9-fenil-3,6-bis((trimetilsilil)etnil)-carbazol (**15**)



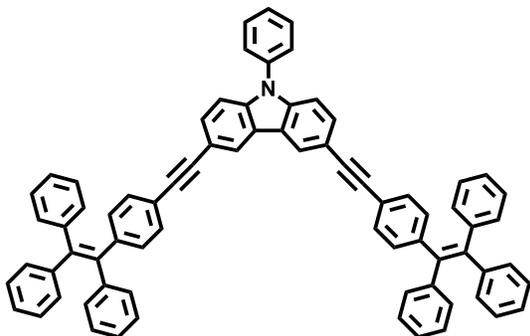
Siguiendo el método general 2 para 0.30 g de **14**, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano:acetato de etilo 9:1. Obteniendo un compuesto sólido de color café correspondiente a **15** con una masa de 0.15 g, correspondientes a un 57% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3810, 3050, 2954, 1585, 1027, 710. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.25 (s, 2H), 7.61 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 5H), 7.27 (m, 2H), 0.30 (s, 18H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 141.2, 137.1, 130.6, 130.3, 128.3, 127.3, 124.9, 123.1, 115.2, 110.2, 106.4, 92.7, 0.4. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NSi}_2$, 435.70976. Encontrado, 436.19219 diferencia 1.17 ppm.

3,6-dietnil-9-fenil-carbazol (**16**)



Siguiendo el método general 3 para 0.10 g de **15**, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano. Obteniendo un compuesto sólido de color blanco correspondiente a **16** con una masa de 0.05 g, correspondientes a un 75% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3760, 3254, 3032, 2154, 1634, 987, 710. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.27 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.55 (m, 4H), 7.31 (dd, $J = 8.5, 0.7$ Hz, 2H), 3.10 (s, 2H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 141.1, 136.7, 130.4, 130.1, 128.1, 127.0, 124.7, 122.7, 113.8, 110.0, 84.5, 75.8. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}$, 291.34253. Encontrado, 292.11030 diferencia -2.32 ppm.

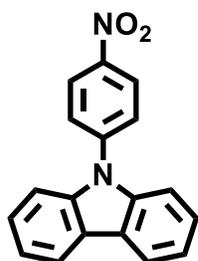
9-fenil-3,6-bis((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)etnil)- carbazol (17)



En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo colocar 0.10 g de **16** (3.4×10^{-4} mol), 0.34 g de **7** (7.4×10^{-4} mol), 0.02 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2.8×10^{-5} mol) y 0.003 g de CuI (1.5×10^{-5} mol)) y 10 mL de THF. El matraz se cierra y se burbujea nitrógeno a la mezcla de

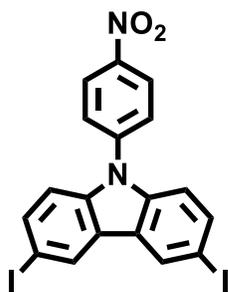
reacción durante 20 min. Posteriormente se añaden 3 mL de NEt_3 y se calienta a reflujo durante 6 h. Transcurrido el tiempo de reacción se añaden 15 mL de una solución saturada de NH_4Cl y se realiza una extracción con 30 mL de DCM, se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano:acetato de etilo 9:1. Obteniendo un compuesto sólido de color amarillo correspondiente a **17** con una masa de 0.13 g, correspondientes a un 41% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3462, 3072, 2207, 1747, 816. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.26 (s, 2H), 7.60 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=7.7$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J=8.0$ Hz, 6H), 7.08 (m, 35H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 143.6, 143.5, 143.5, 143.4, 141.5, 140.8, 140.3, 136.8, 131.4, 131.3, 130.8, 130.0, 129.9, 128.0, 127.8, 127.7, 127.6, 127.0, 126.6, 126.5, 123.9, 122.9, 121.5, 115.1, 110.0, 90.6, 88.3. EMAR (FAB^+) Calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{49}\text{N}$, 952.18076. Encontrado, 952.39430 diferencia 0.20 ppm.

9-(4-nitrofenil)- carbazol (**18**)



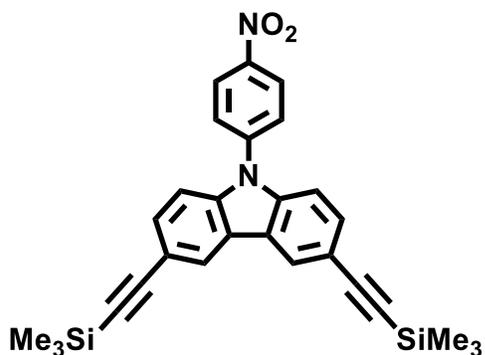
Seguendo el método general 4 para 1.0 g de carbazol y 1.6 g de 1-iodo-4-nitrobenceno, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano:acetato de etilo 9:1. Se obtuvo un compuesto color dorado correspondiente a **18** con una masa de 1.19 g, correspondiente al 70% de rendimiento, con un punto de fusión de 209-210 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3791, 3035, 1592, 1585, 1335. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.14 (d, $J= 8.6$ Hz, 2H), ν_0 8.11 (AA'XX', $J_{AX}= 8.9$ Hz, 4H), 7.46 (m, 4H), 7.34 (ddd, $J = 8.1, 6.7, 1.6$ Hz, 2H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 145.4, 143.4, 139.4, 126.3, 126.1, 125.1, 123.8, 120.8, 120.2, 109.2. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, 288.30011. Encontrado, 289.24130 diferencia -1.39 ppm.

3,6-diiodo-9-(4-nitrofenil)- carbazol (**19**)



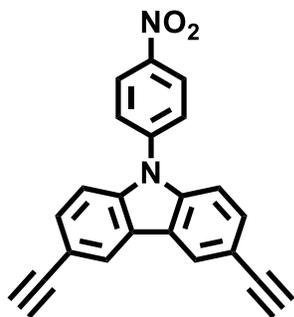
Seguendo el método general 1 para 0.3 g de **18**, se obtiene un sólido color amarillo correspondiente a **19** con una masa de 0.45 g, correspondientes a un 86% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3742, 3055, 1737, 1585, 1340, 680. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.75 (d, $J= 1.7$ Hz, 2H), ν_0 8.21 (AA' XX', $J_{AX}= 9.0$ Hz, 2H), 7.76 (dd, $J= 8.7, 1.7$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J= 8.7$ Hz, 2H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 142.4, 139.1, 135.6, 130.2, 129.6, 127.7, 126.1, 125.1, 112.8, 85.2. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 540.09321. Encontrado, 540.89437 diferencia -1.19 ppm.

9-(4-nitrofenil)-3,6-bis((trimetilsilil)etnil)-carbazol (**20**)



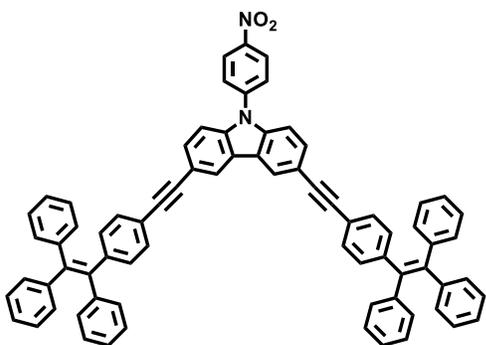
Siguiendo el método general 2 para 0.20 g de **19**, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano:acetato de etilo 9:1. Obteniendo un compuesto sólido de color dorado correspondiente a **20** con una masa de 0.08 g, correspondientes a un 50% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3542, 3060, 2852, 2155, 1782, 1510, 1350. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): ν_0 8.13 (AA' XX', $J_{\text{AX}} = 8.9$ Hz, 4H), 8.23 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 7.55 (dd, $J = 8.6, 1.6$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 0.29 (s, 18H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 142.9, 139.9, 130.8, 127.0, 125.7, 124.9, 123.6, 121.9, 116.3, 109.7, 105.5, 93.3, 0.1. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$, 480.70251. Encontrado, 481.17668 diferencia -0.16 ppm.

3,6-dietnil-9-(4-nitrofenil)-carbazol (**21**)



Siguiendo el método general 3 para 0.10 g de **20**, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano:acetato de etilo 9:1. Obteniendo un compuesto sólido de color amarillo correspondiente a **21** con una masa de 0.04 g, correspondientes a un 57% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3552, 3136, 2972, 2113, 1782, 1538, 1397. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.30 (d, $J = 8.5$, 2H), ν_0 8.14 (AA' XX', $J_{\text{AX}} = 8.9$ Hz, 4H), 7.60 (dd, $J = 8.6, 1.5$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 0.7$ Hz, 2H), 3.13 (s, 2H). El espectro de RMN ^{13}C no fue posible de obtener. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, 336.34629. Encontrado, 337.52093 diferencia -2.34 ppm.

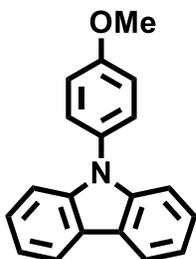
9-(4-nitrofenil)-3,6-bis((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)etnil)-carbazol (22)



En un matraz de dos bocas con un refrigerante en posición de reflujo colocar 0.10 g de **21** (2.9×10^{-4} mol), 0.30 g de **7** (6.5×10^{-4} mol), 0.02 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2.8×10^{-5} mol) y 0.002 g de CuI (1.0×10^{-5} mol) y 10 mL de THF. El matraz se cierra y se burbujea nitrógeno a la mezcla de reacción durante 20

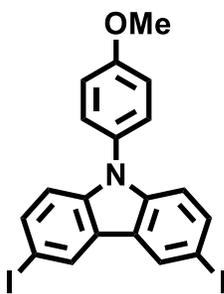
min. Posteriormente se añaden 3 mL de NEt_3 y se calienta a reflujo durante 6 h. Transcurrido el tiempo de reacción se añaden 15 mL de una solución saturada de NH_4Cl y se realiza una extracción con 30 mL de DCM, se remueve el exceso de agua de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, posteriormente se realizó la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano:acetato de etilo 9:1. Obteniendo un compuesto sólido de color amarillo correspondiente a **22** con una masa de 0.04 g, correspondientes a un 14% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280°C . IR-TF (cm^{-1}): 3422, 3055, 2853, 1592, 1340. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.25 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), ν_0 8.14 (AA'XX', $J_{\text{AX}}=8.8$ Hz, 4H), 7.58 (dd, $J=8.5, 1.5$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.08 (m, 36H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 143.8, 143.4, 143.3, 142.9, 141.6, 140.3, 139.7, 131.4, 131.3, 130.8, 130.4, 127.8, 127.7, 127.6, 126.9, 126.6, 125.6, 124.1, 123.7, 121.1, 116.4, 109.8, 90.0, 88.9. EMAR (FAB^+) Calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$, 997.18759. Encontrado, 997.90591 diferencia 2.18 ppm.

9-(4-metoxifenil)-carbazol (**23**)



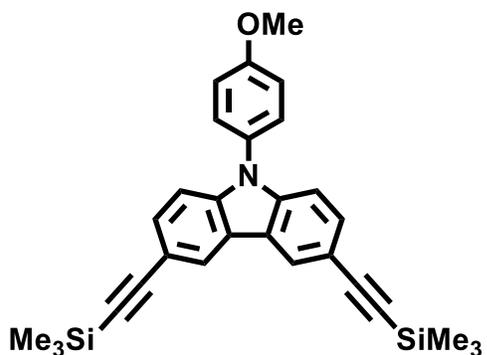
Siguiendo el método general 4 para 1.0 g de carbazol y 2.0 g de 4-iodoanisol, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano, obteniendo un compuesto cristalino color blanco correspondiente a **23** con una masa de 1.05 g, correspondiente al 66% de rendimiento, con un punto de fusión de 148-150 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3610, 3331, 3030, 2893. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.13 (d, $J= 7.7$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J= 8.8$ Hz, 2H), 7.38 (m, 2H), 7.33 (t, $J= 1.0$ Hz, 3H), 7.24 (m, 1H), 7.10 (d, $J= 8.9$ Hz, 2H), 3.91 (s, 3H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 158.8, 141.3, 128.5, 125.8, 123.1, 120.2, 119.6, 115.0, 109.6, 109.1, 55.6. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}$, 273.32985. Encontrado, 274.49590 diferencia -4.39 ppm.

3,6-diiodo-9-(4-metoxifenil)-carbazol (**24**)



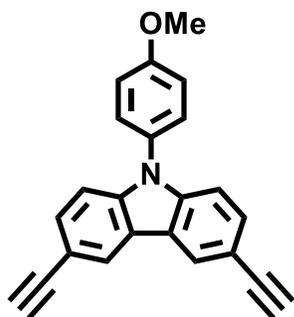
Siguiendo el método general 1 para 0.30 g de **23**, se obtiene un sólido color blanco correspondiente a **24** con una masa de 0.46 g, correspondientes a un 80% de rendimiento, con un punto de fusión de 188-190 °C. IR-TF (cm^{-1}): 3562, 3421, 3053, 3012, 1560, 687. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.38 (d, $J= 1.7$ Hz, 2H), 7.65 (dd, $J= 8.6, 1.7$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J= 8.9$ Hz, 2H), 7.08 (m, 4H), 3.91 (s, 3H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 169.8, 140.5, 134.8, 129.2, 128.3, 124.1, 115.2, 111.9, 82.6, 55.6. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{I}_2\text{NO}$, 525.12316. Encontrado, 526.85210 diferencia -1.39 ppm.

9-(4-metoxifenil)-3,6-bis((trimetilsilil)etnil)-carbazol (25)



Siguiendo el método general 2 para 0.30 g de **24**, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano:acetato de etilo 9:1. Obteniendo un compuesto viscoso color café correspondiente a **25** con una masa de 0.11 g, correspondientes a un 42% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. Debido al difícil manejo del compuesto se utilizó sin caracterización para la siguiente reacción.

3,6-dietnil-9-(4-metoxifenil)-carbazol (26)



Siguiendo el método general 3 para 0.10 g de **25**, donde la purificación del producto mediante cromatografía en columna se realizó usando como eluyente hexano. Obteniendo un compuesto viscoso color beige correspondiente a **26** con una masa de 0.005 g, correspondientes a un 7% de rendimiento, con un punto de fusión superior a 280 °C. RMN de ^1H [300MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.25 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.53 (dd, $J = 8.5, 1.6$ Hz, 2H), ν_0 7.24 (AA'XX', $J_{AX} = 8.9$ Hz, 4H), 7.22 (d, $J = 9.42$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.09 (s, 2H). RMN de ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 159.3, 141.6, 130.3, 128.4, 124.6, 122.4, 115.2, 113.6, 110.0, 84.6, 75.6, 55.6. EMAR (DART, m/z) Calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$, 321.37213. Encontrado, 322.80721 diferencia -2.93 ppm.

8. Anexo

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

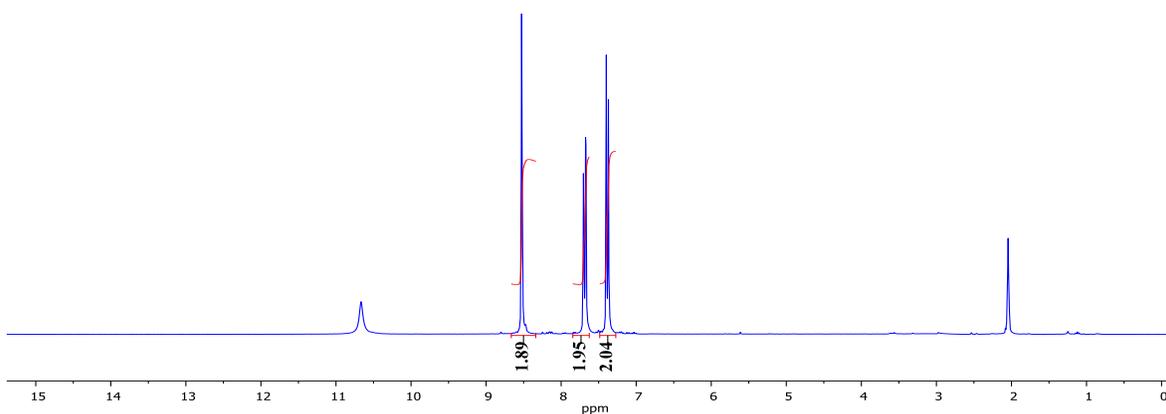
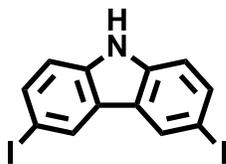


Figura 39 Espectro de RMN ^1H del compuesto **1** (300 MHz, Acetona- d_6)

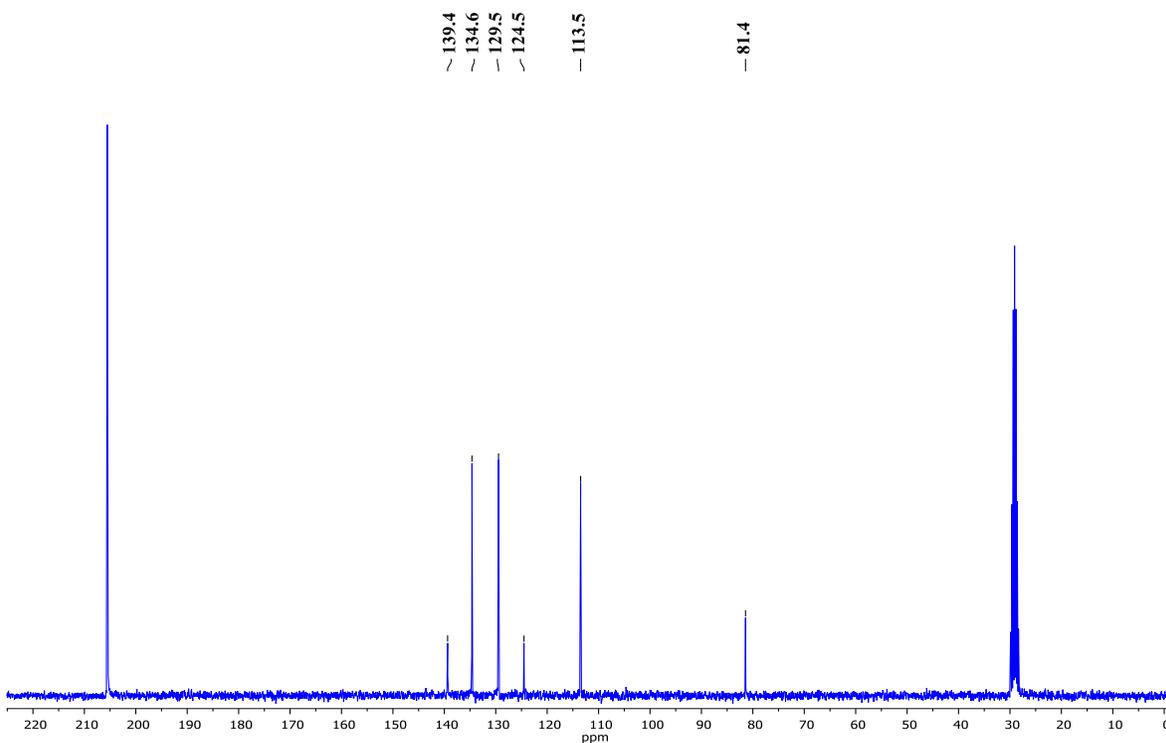


Figura 40 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **1** (75 MHz, Acetona- d_6)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

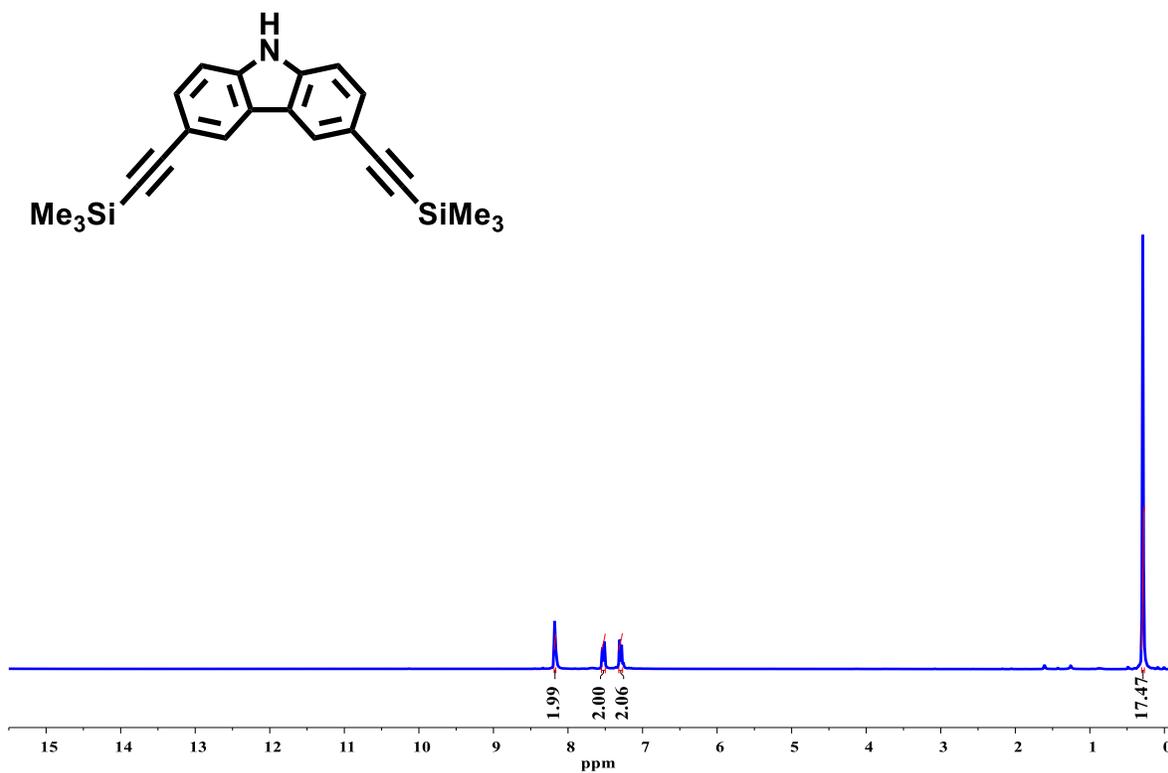


Figura 41 Espectro de RMN ¹H del compuesto 2 (300 MHz, CDCl₃)

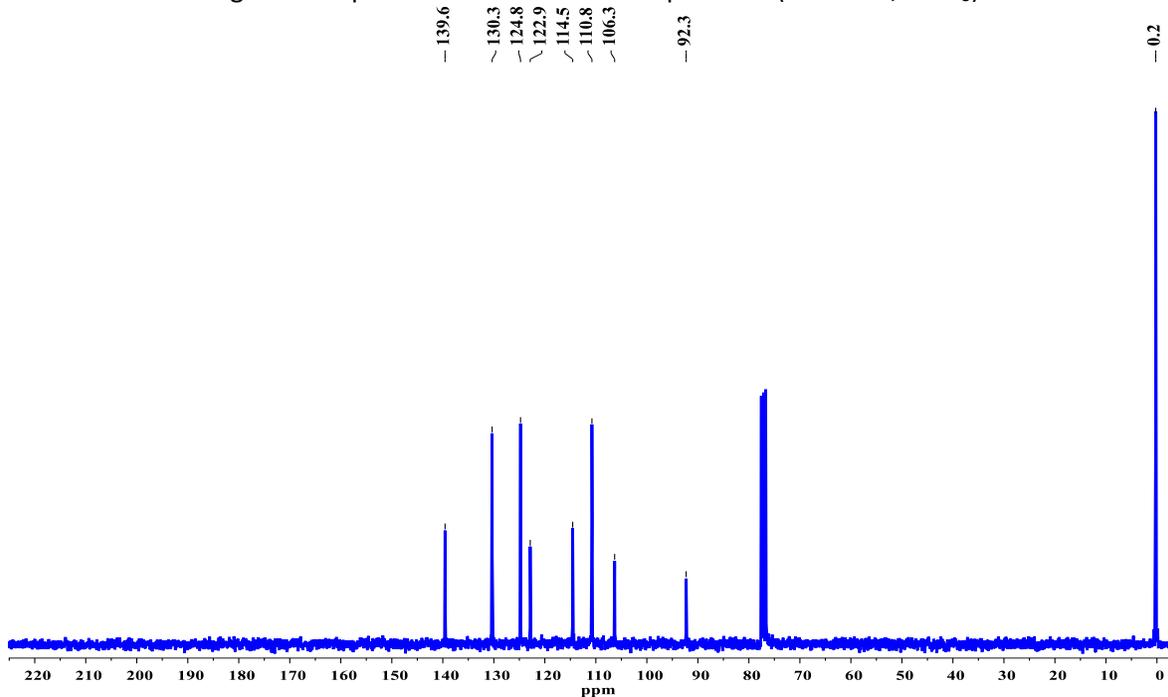


Figura 42 Espectro de RMN ¹³C del compuesto 2 (75 MHz, CDCl₃)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

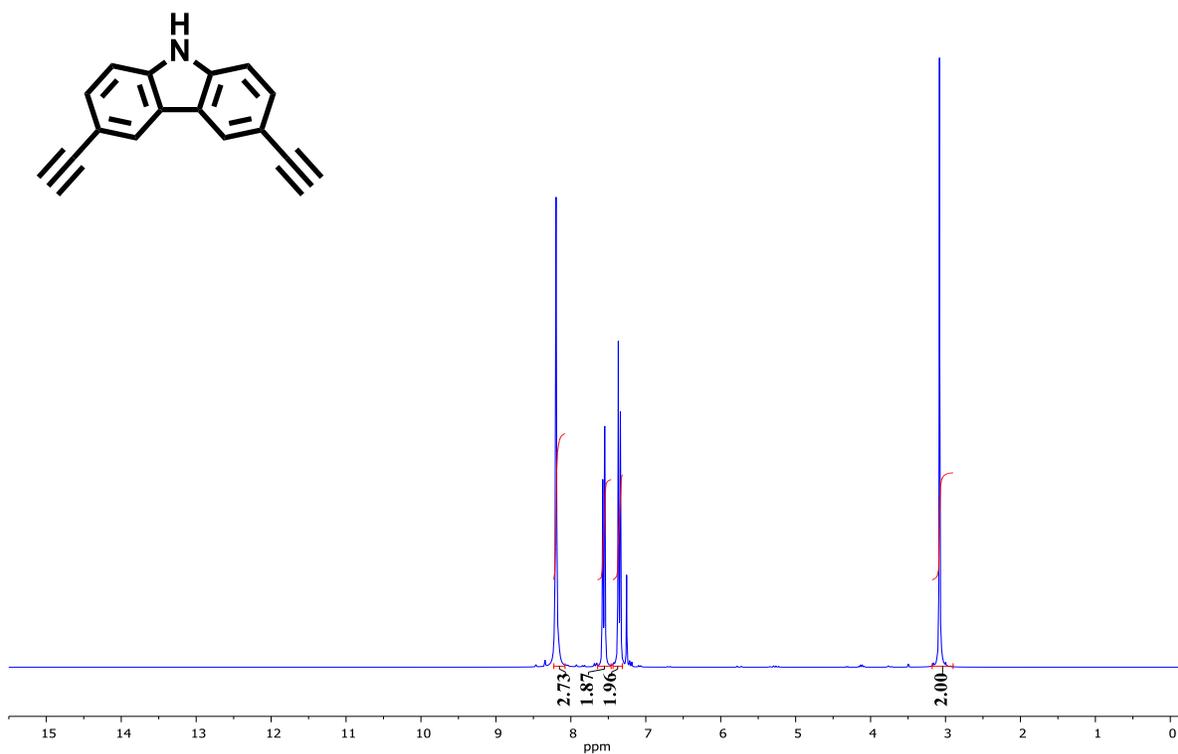


Figura 43 Espectro de RMN ¹H del compuesto **3** (300 MHz, CDCl₃)

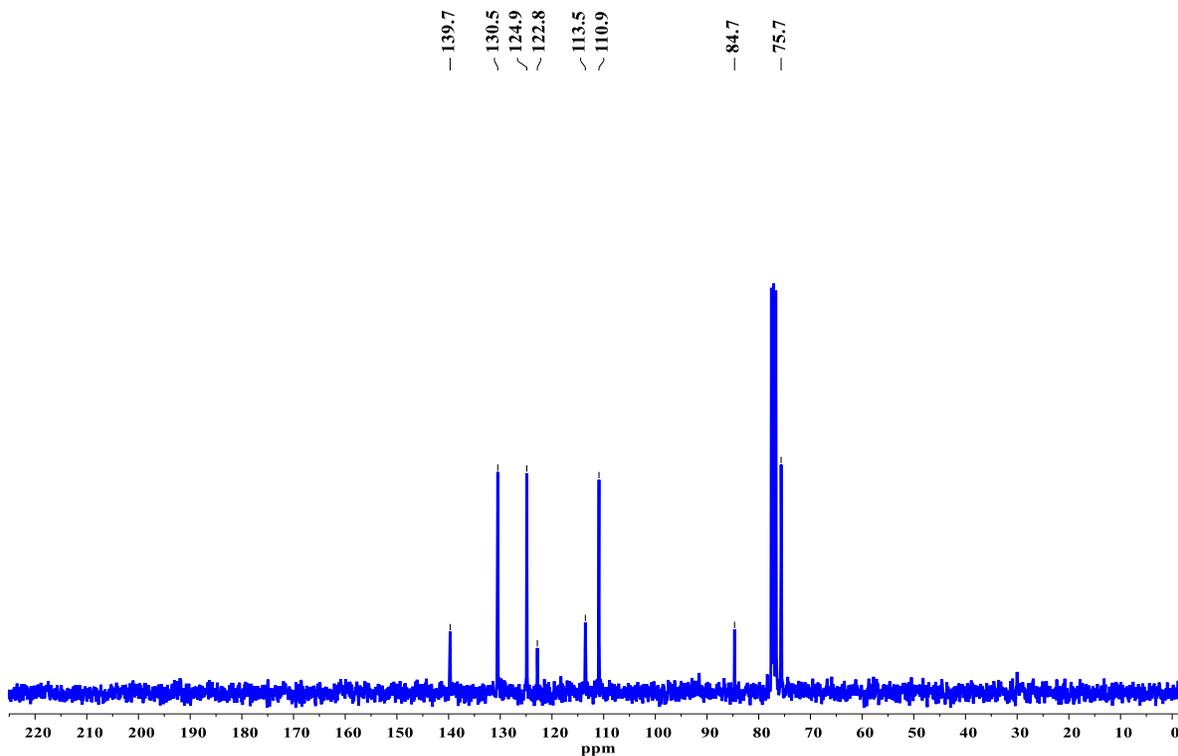


Figura 44 Espectro de RMN ¹³C del compuesto **3** (75 MHz, CDCl₃)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

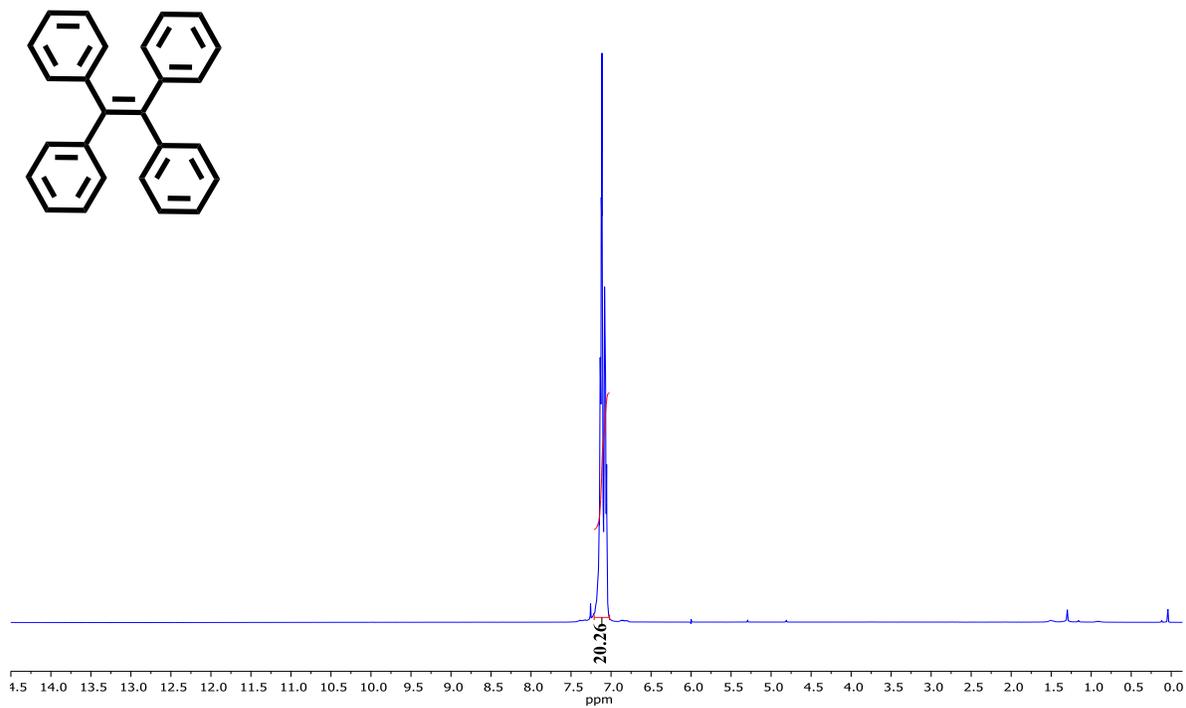


Figura 45 Espectro de RMN ¹H del compuesto 4 (300 MHz, CDCl₃)

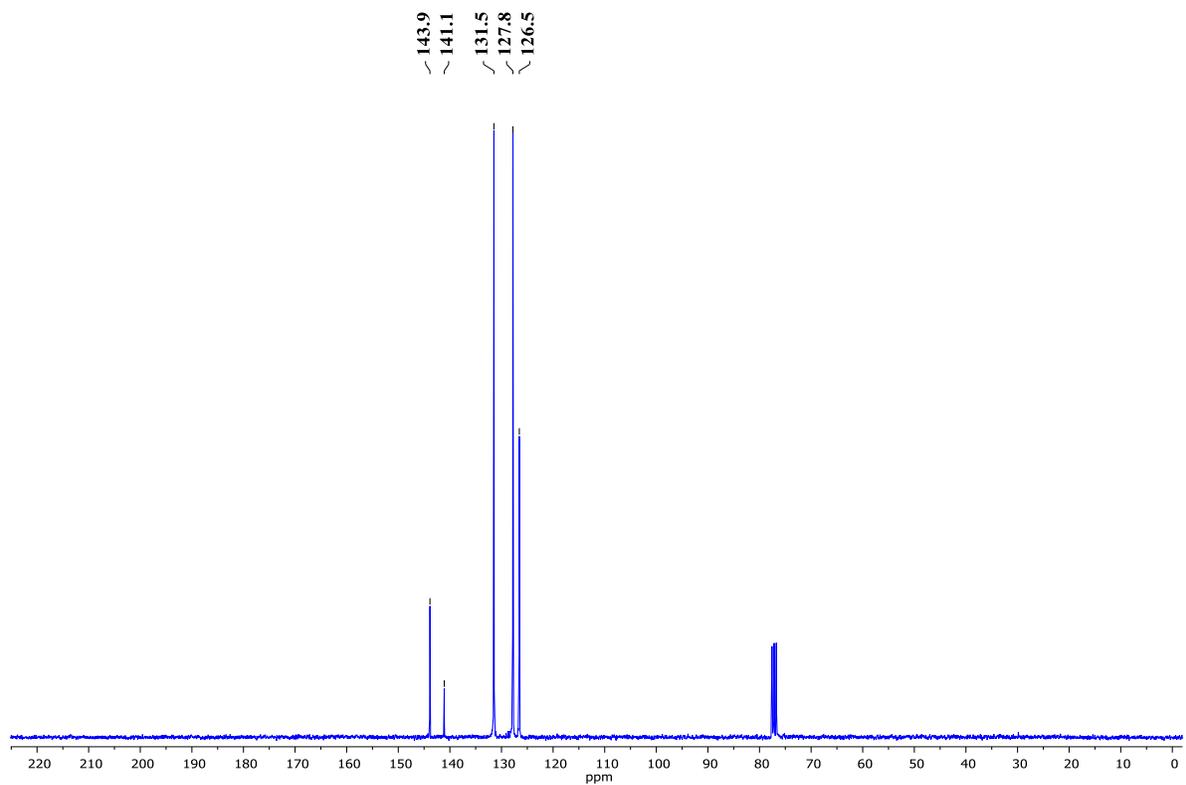


Figura 46 Espectro de RMN ¹³C del compuesto 4 (75 MHz, CDCl₃)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

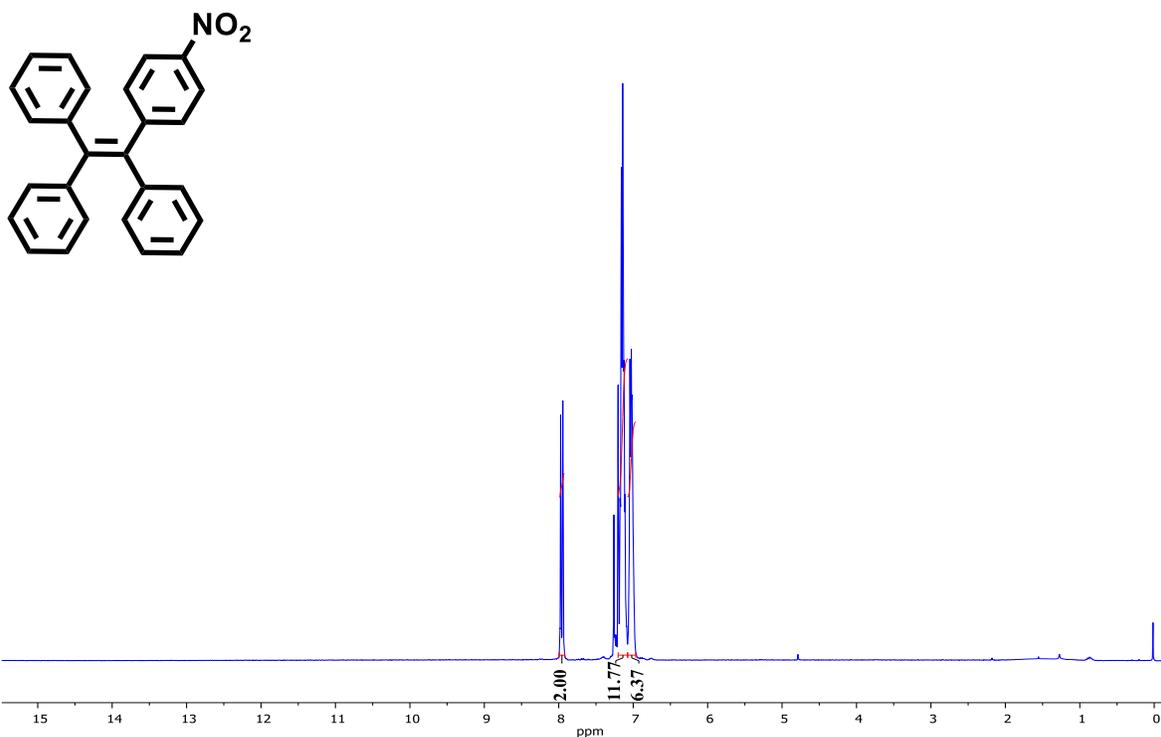


Figura 47 Espectro de RMN ¹H del compuesto 5 (300 MHz, CDCl₃)

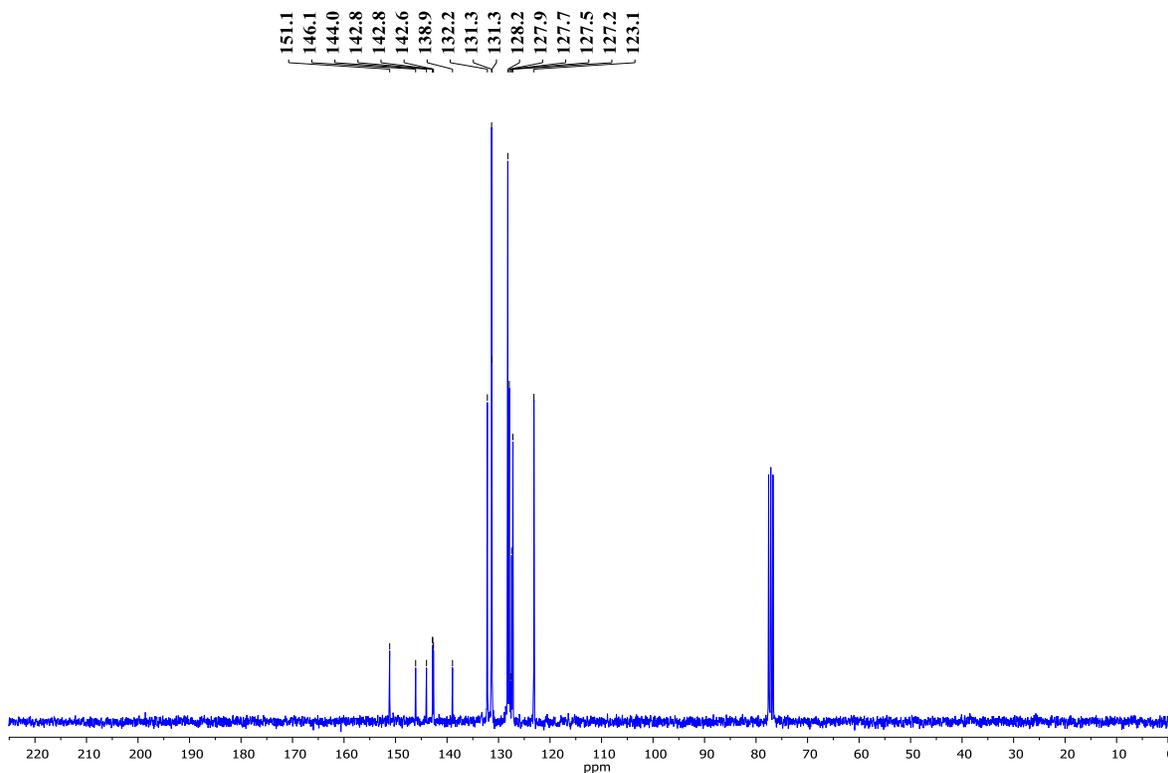


Figura 48 Espectro de RMN ¹³C del compuesto 5 (75 MHz, CDCl₃)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

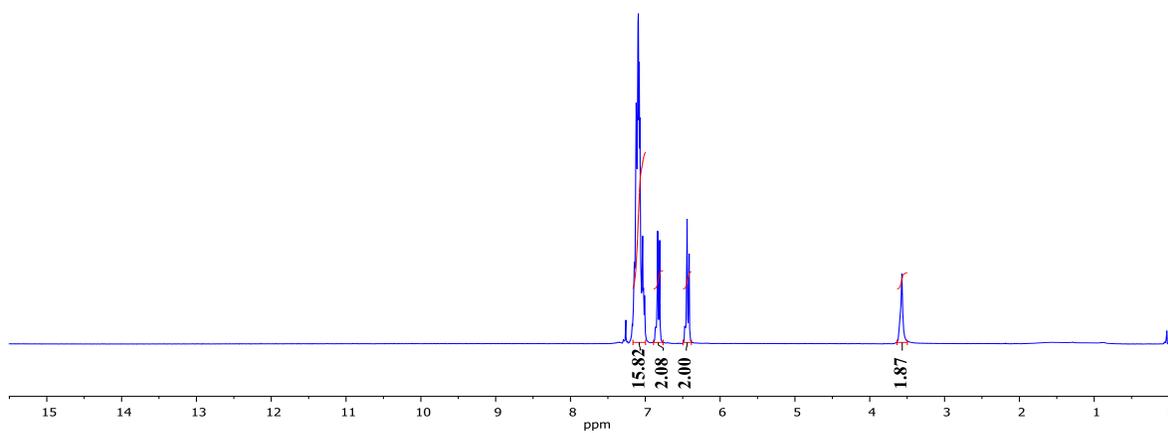
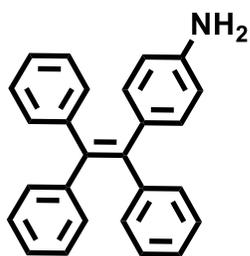


Figura 49 Espectro de RMN ^1H del compuesto 6 (300 MHz, CDCl_3)

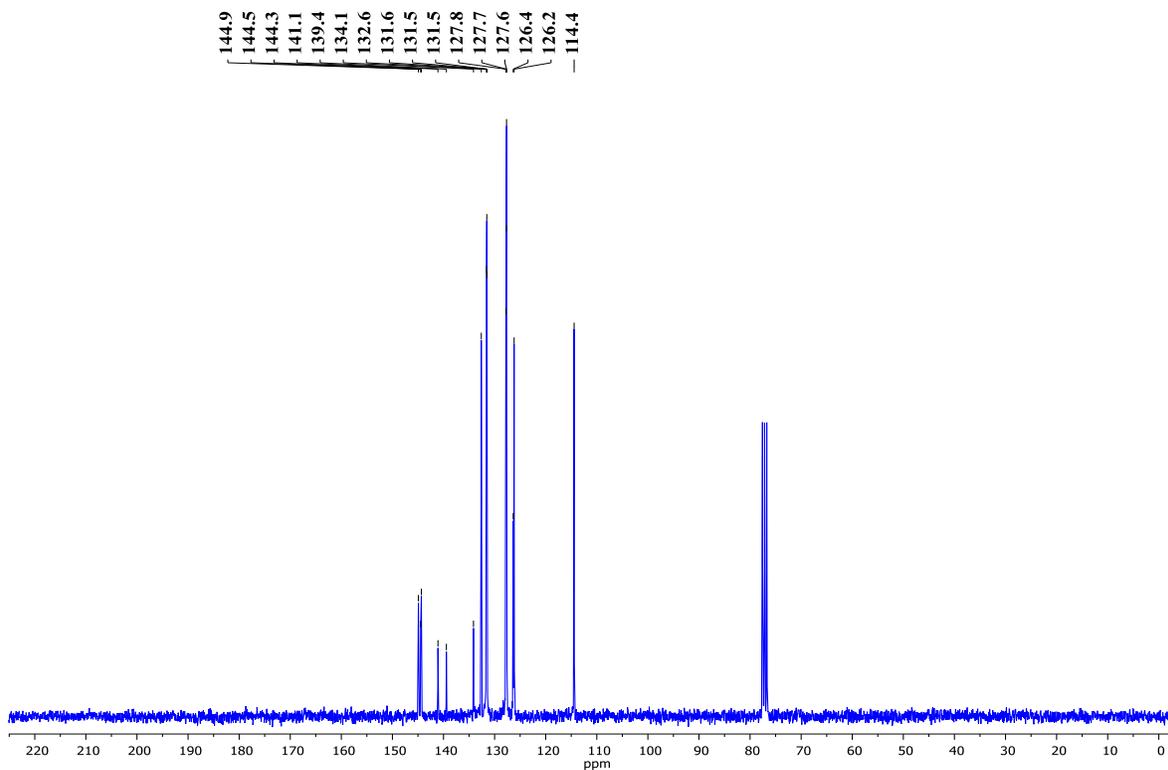


Figura 50 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 6 (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

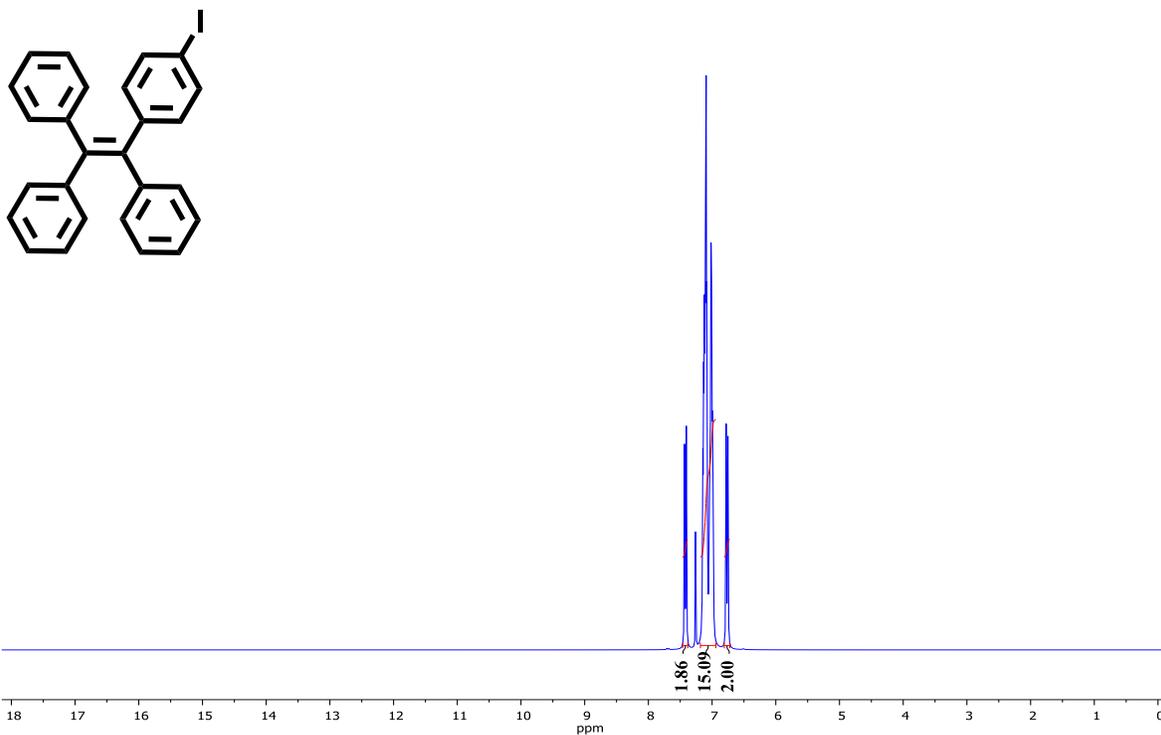


Figura 51 Espectro de RMN ^1H del compuesto 7 (300 MHz, CDCl_3)

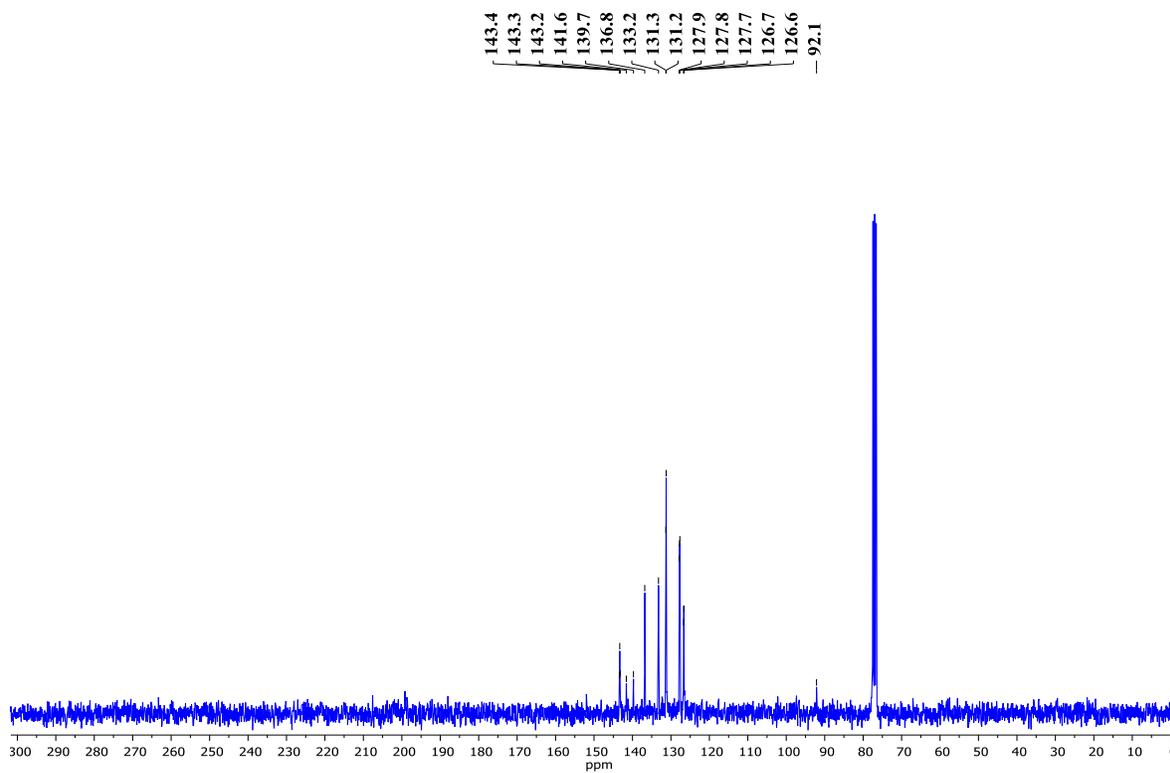


Figura 52 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 7 (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

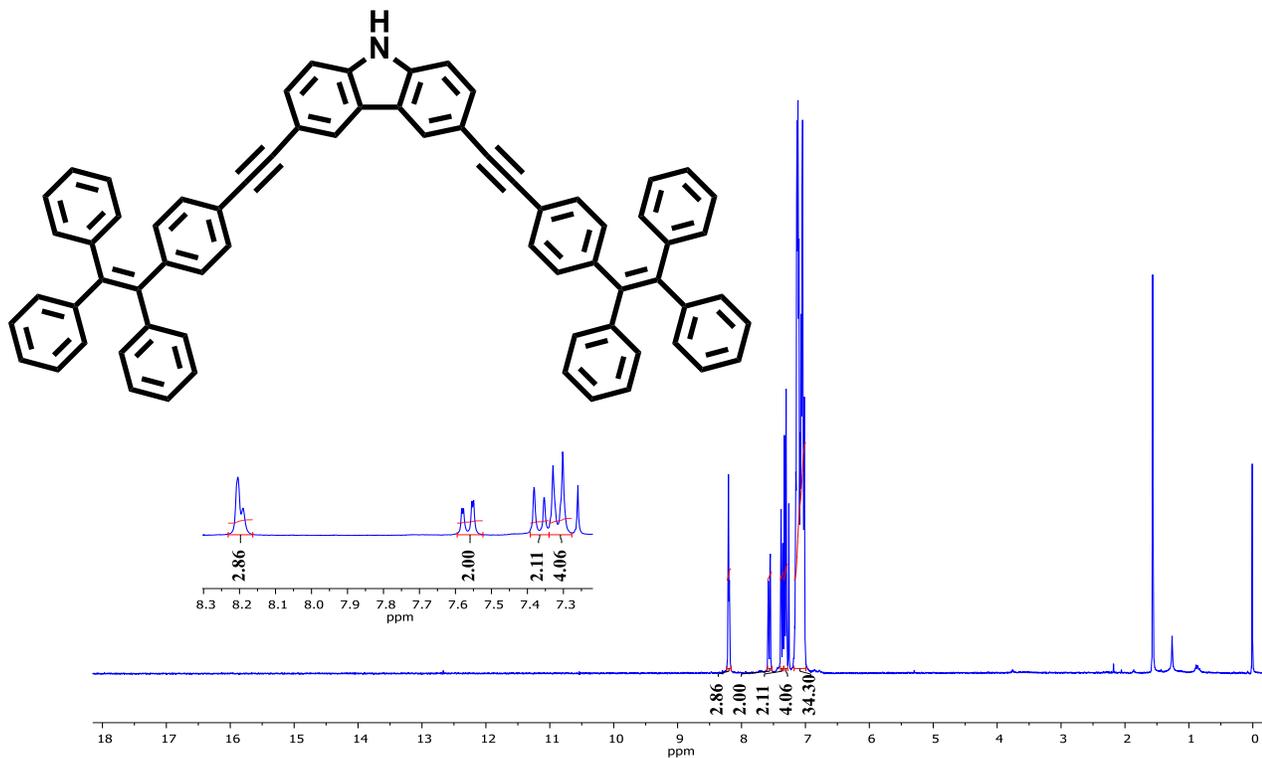


Figura 53 Espectro de RMN ^1H del compuesto **8** (300 MHz, CDCl_3)

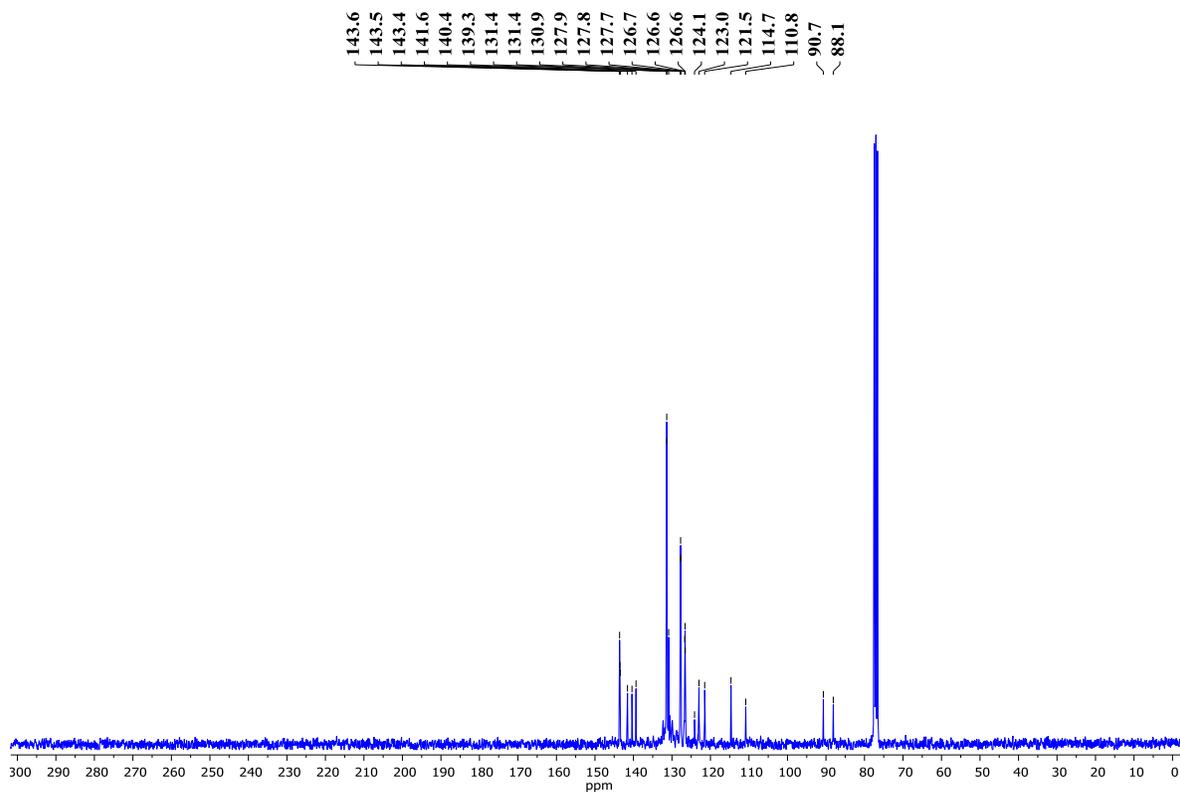


Figura 54 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **8** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

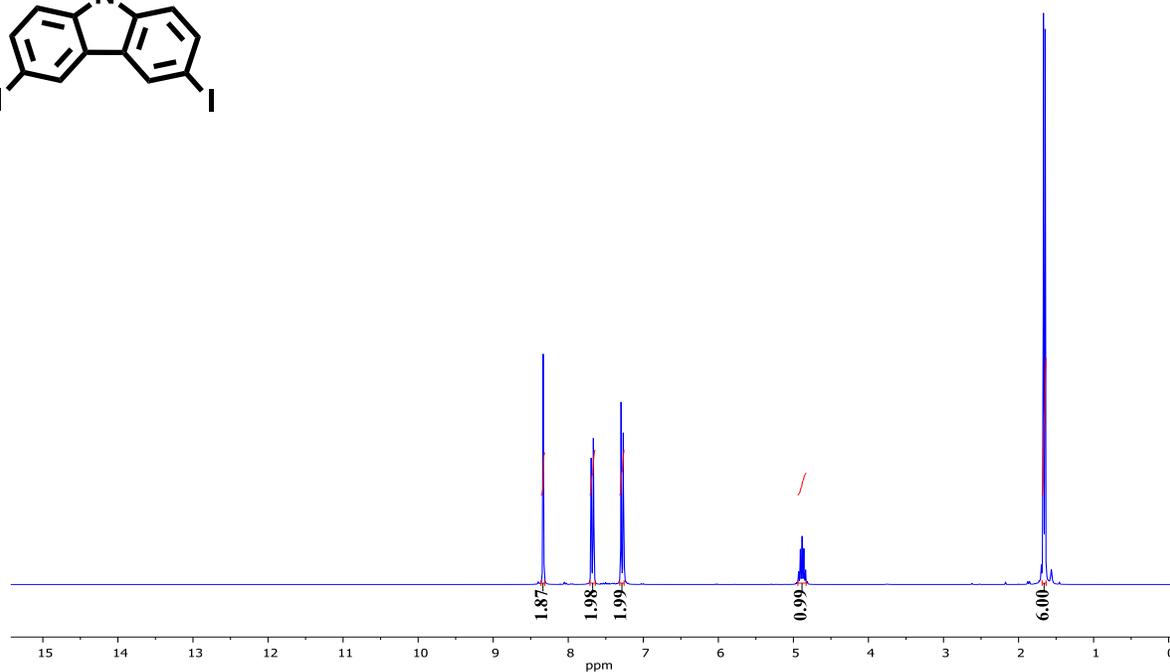
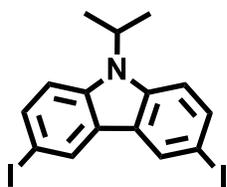


Figura 55 Espectro de RMN ^1H del compuesto **9** (300 MHz, CDCl_3)

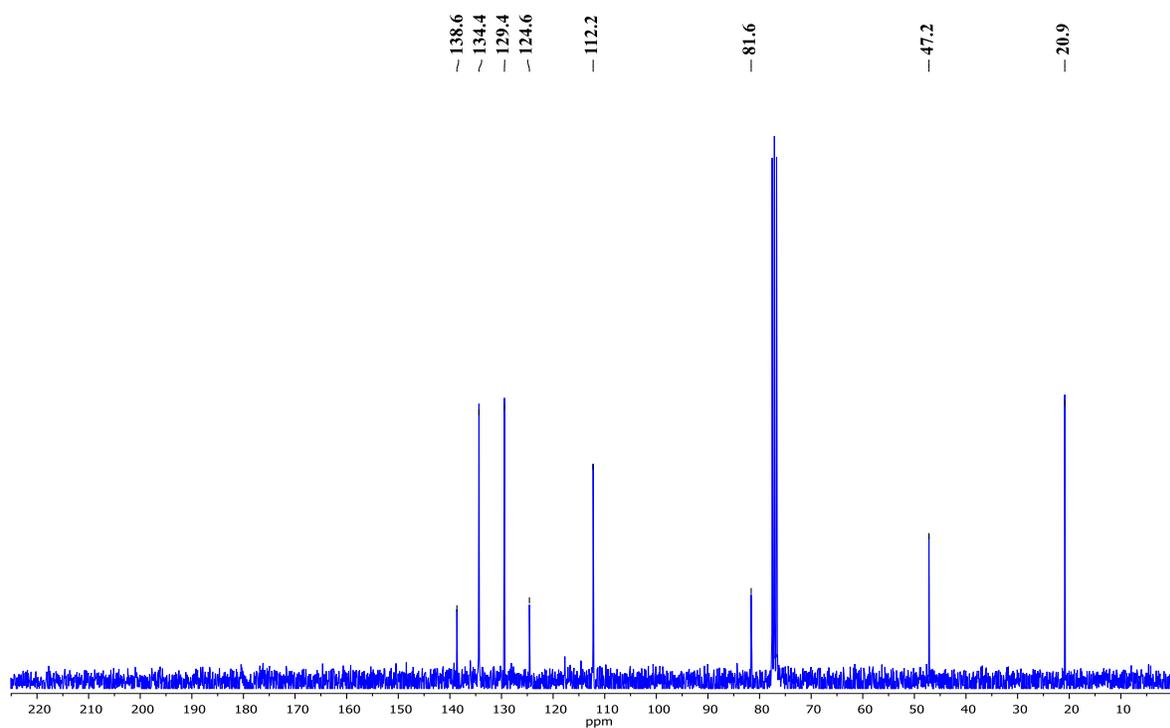


Figura 56 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **9** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

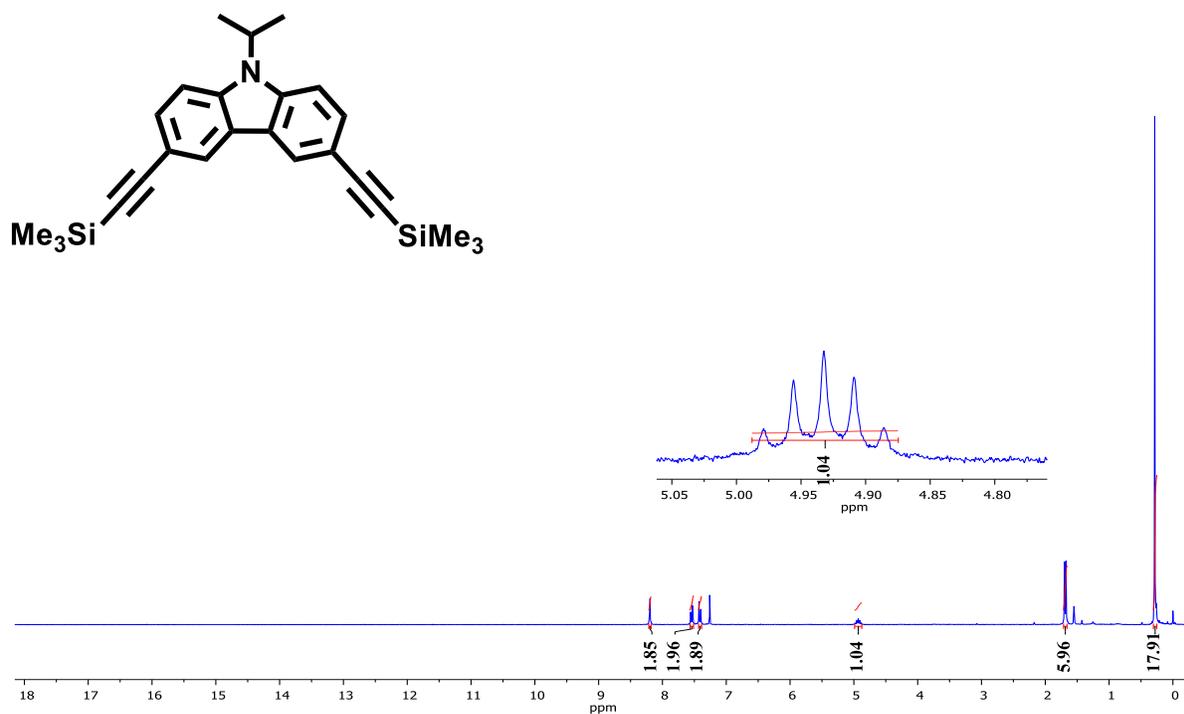


Figura 57 Espectro de RMN ¹H del compuesto **10** (300 MHz, CDCl₃)

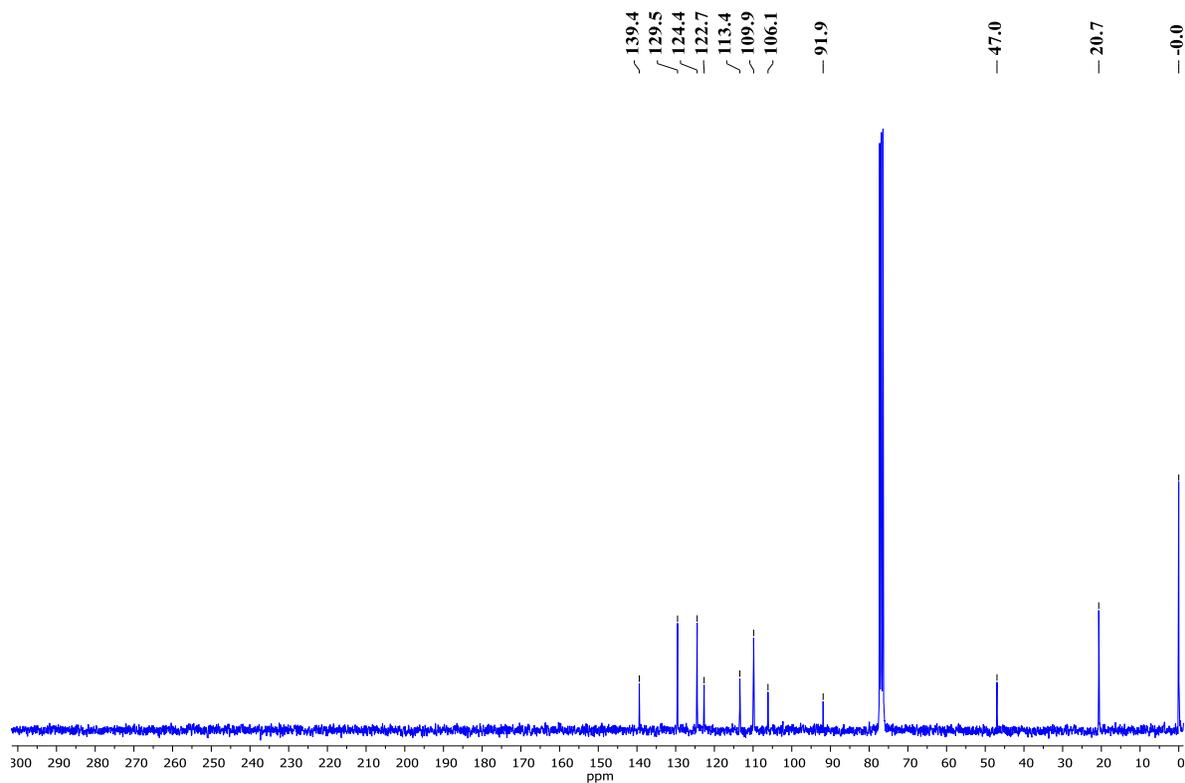


Figura 58 Espectro de RMN del compuesto **10** (75 MHz, CDCl₃)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

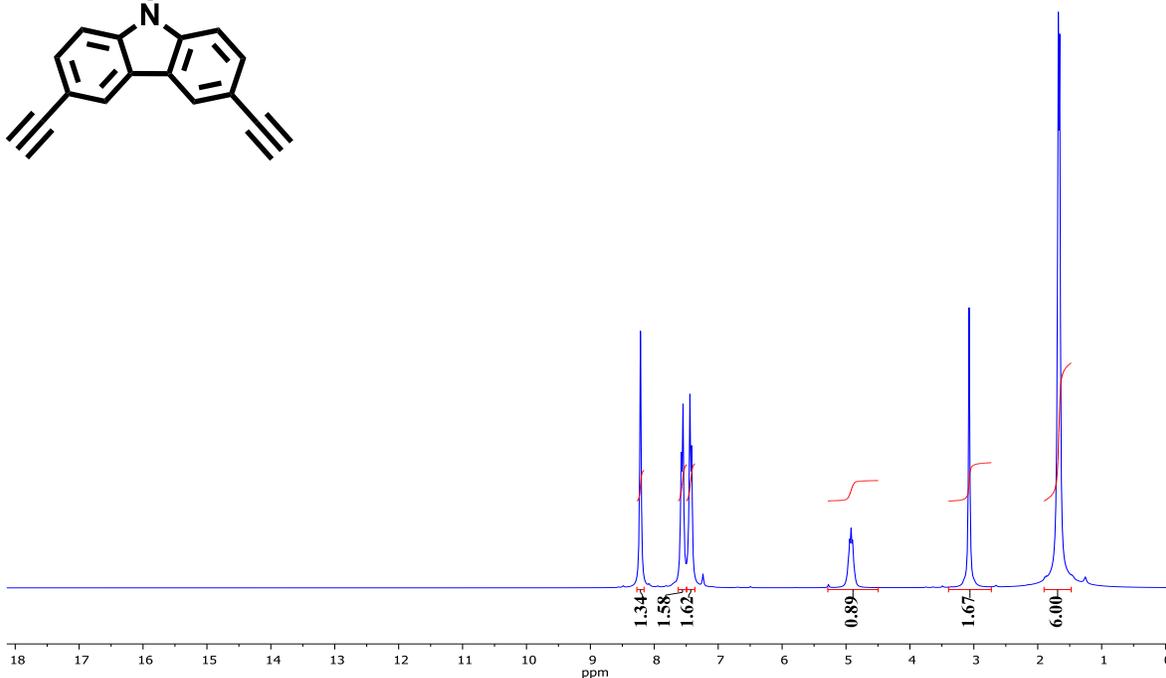
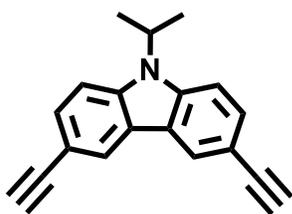


Figura 59 Espectro de RMN ^1H del compuesto **11** (300 MHz, CDCl_3)

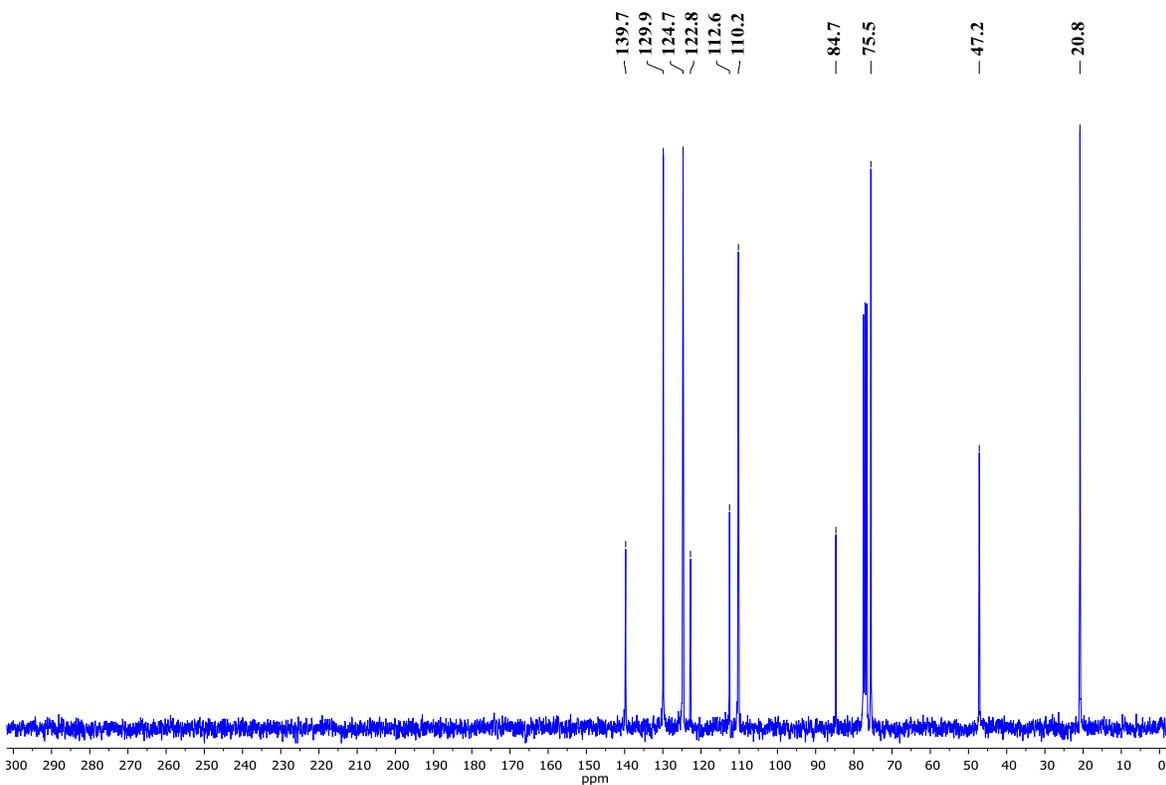


Figura 60 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **11** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

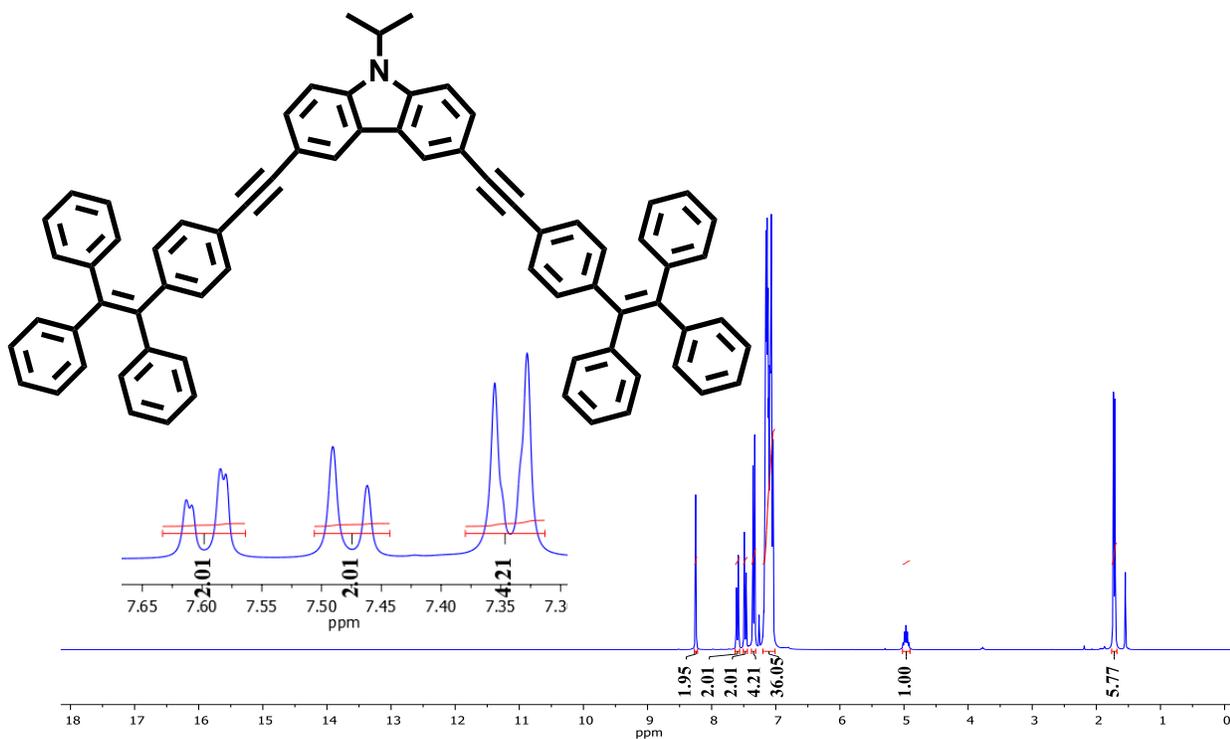


Figura 61 Espectro de RMN ^1H del compuesto **12** (300 MHz, CDCl_3)

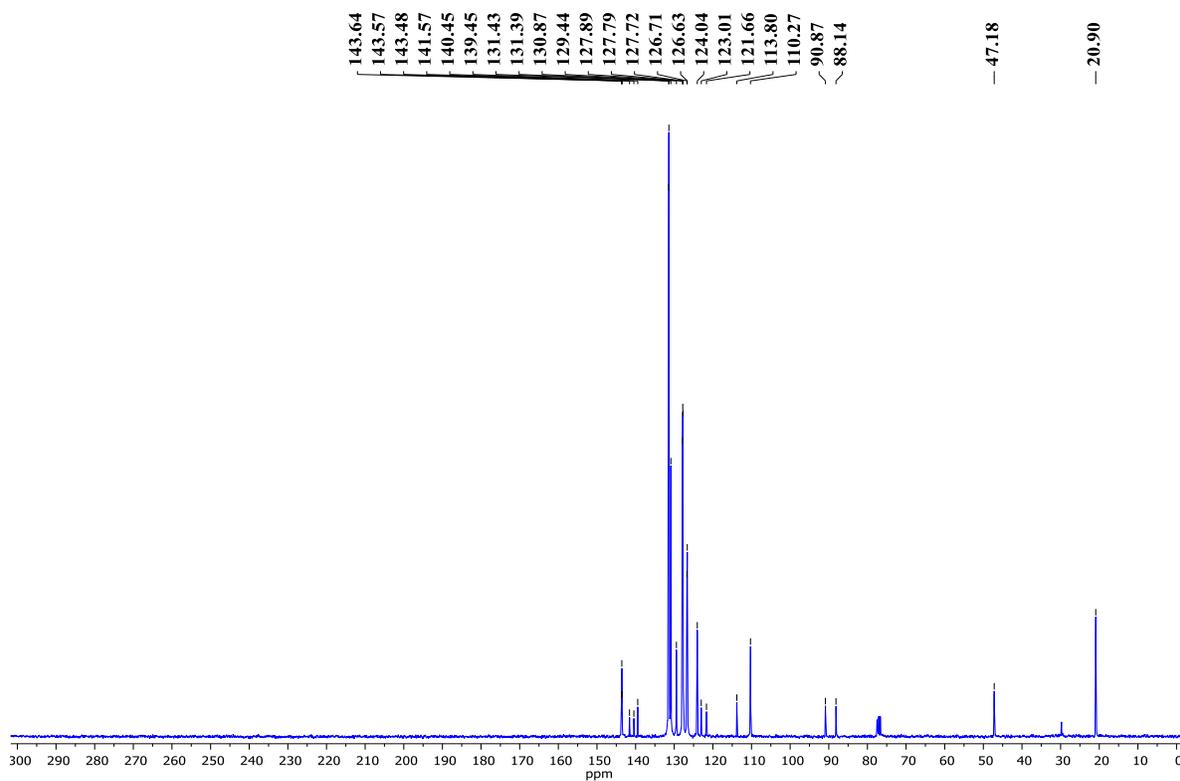


Figura 62 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **12** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

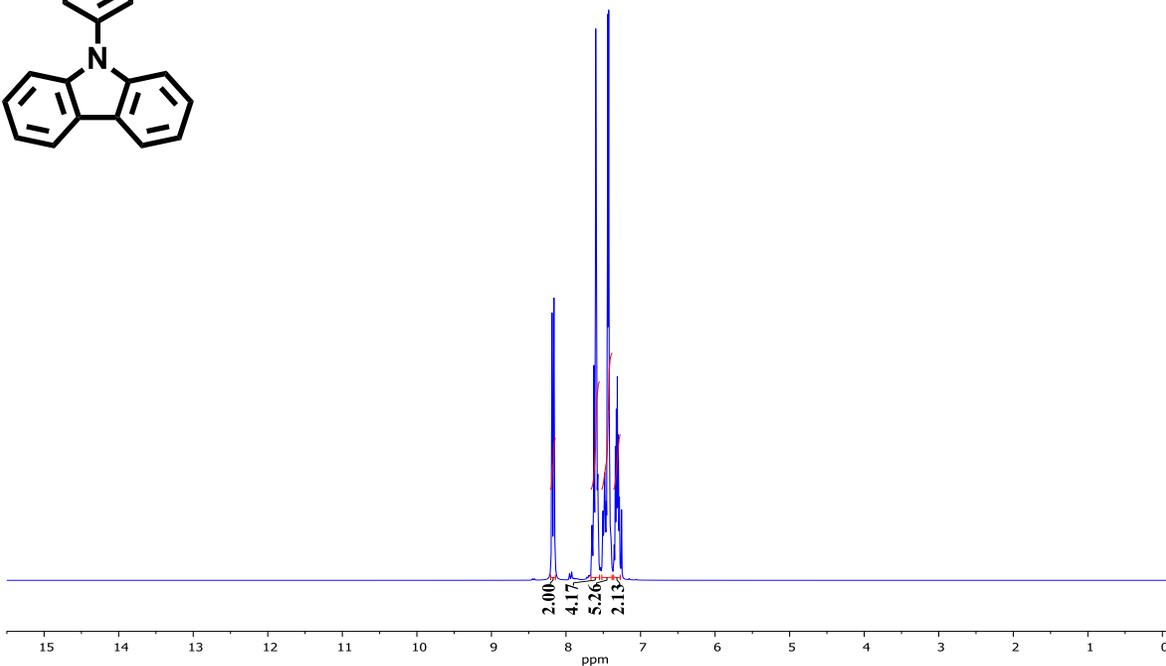
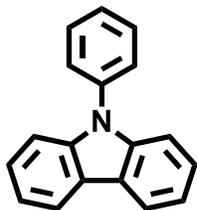


Figura 63 Espectro de RMN ^1H del compuesto **13** (300 MHz, CDCl_3)

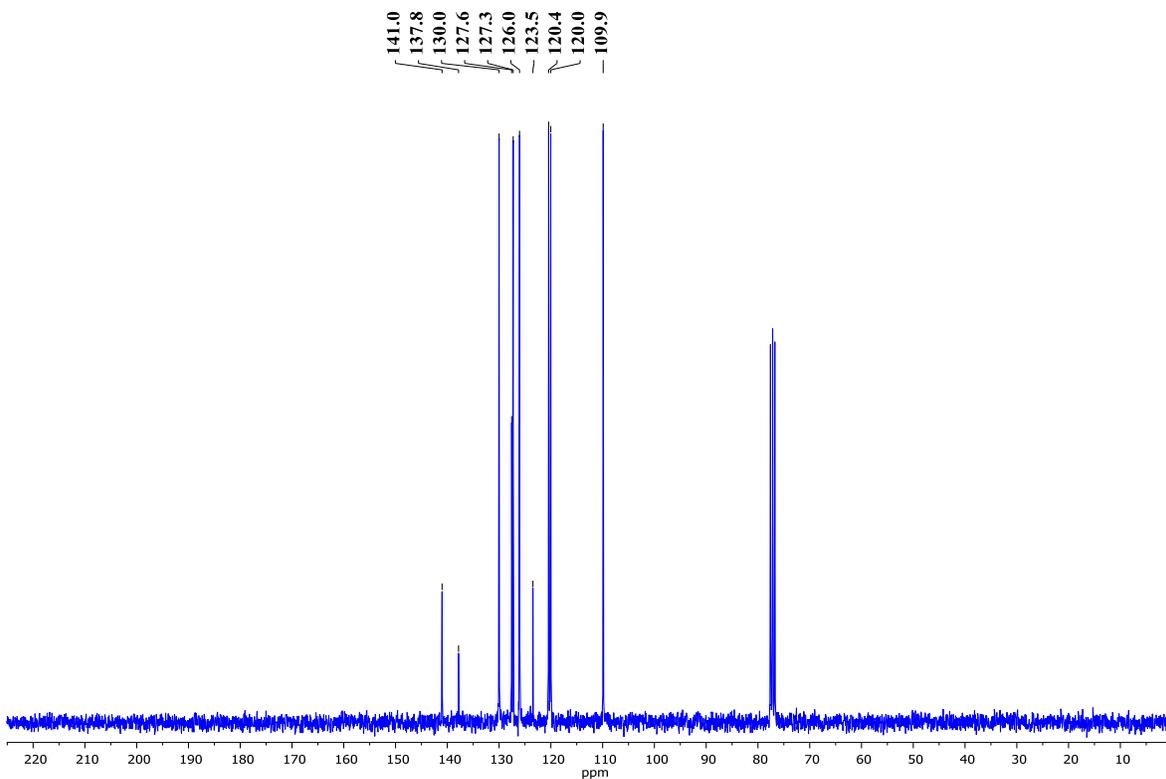


Figura 64 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **13** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

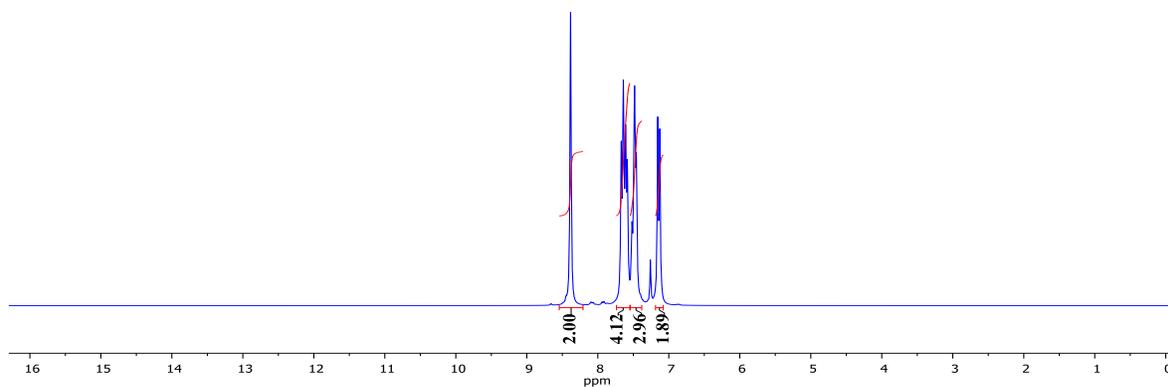
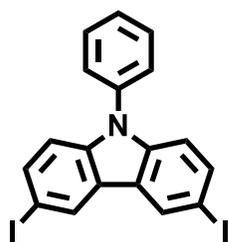


Figura 65 Espectro de RMN ^1H del compuesto **14** (300 MHz, CDCl_3)

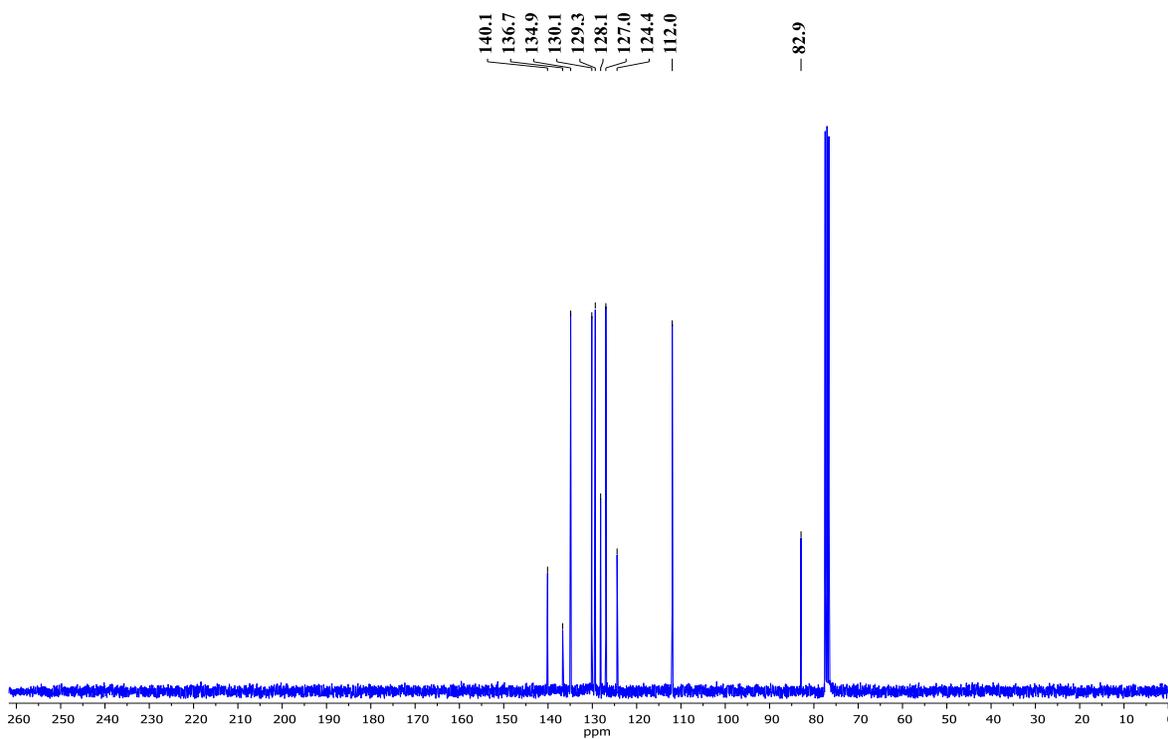


Figura 66 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **14** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

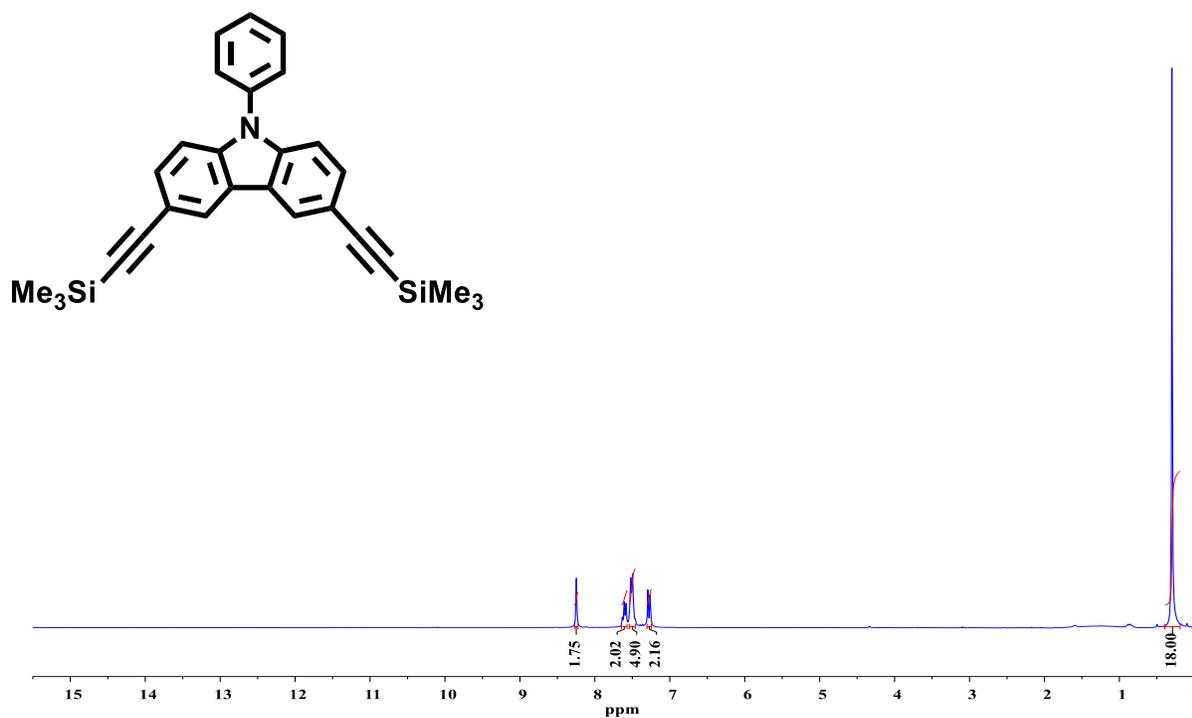


Figura 67 Espectro de RMN ^1H del compuesto **15** (300 MHz, CDCl_3)

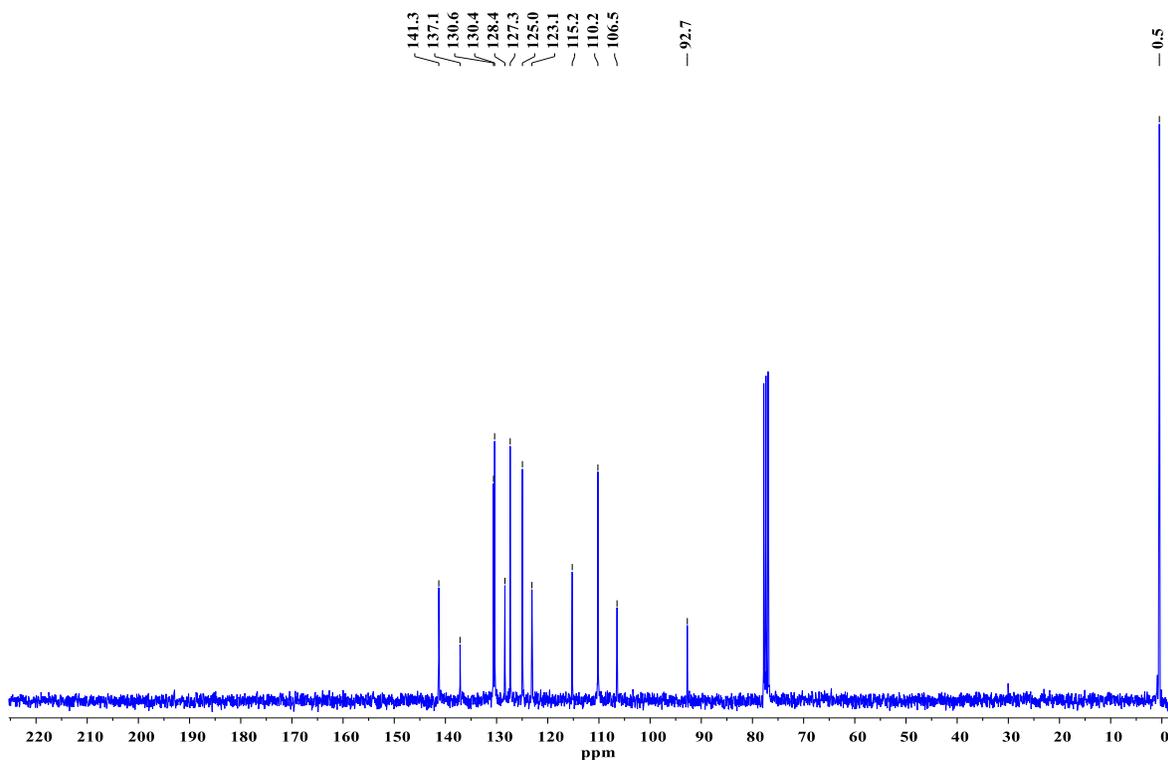


Figura 68 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **15** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

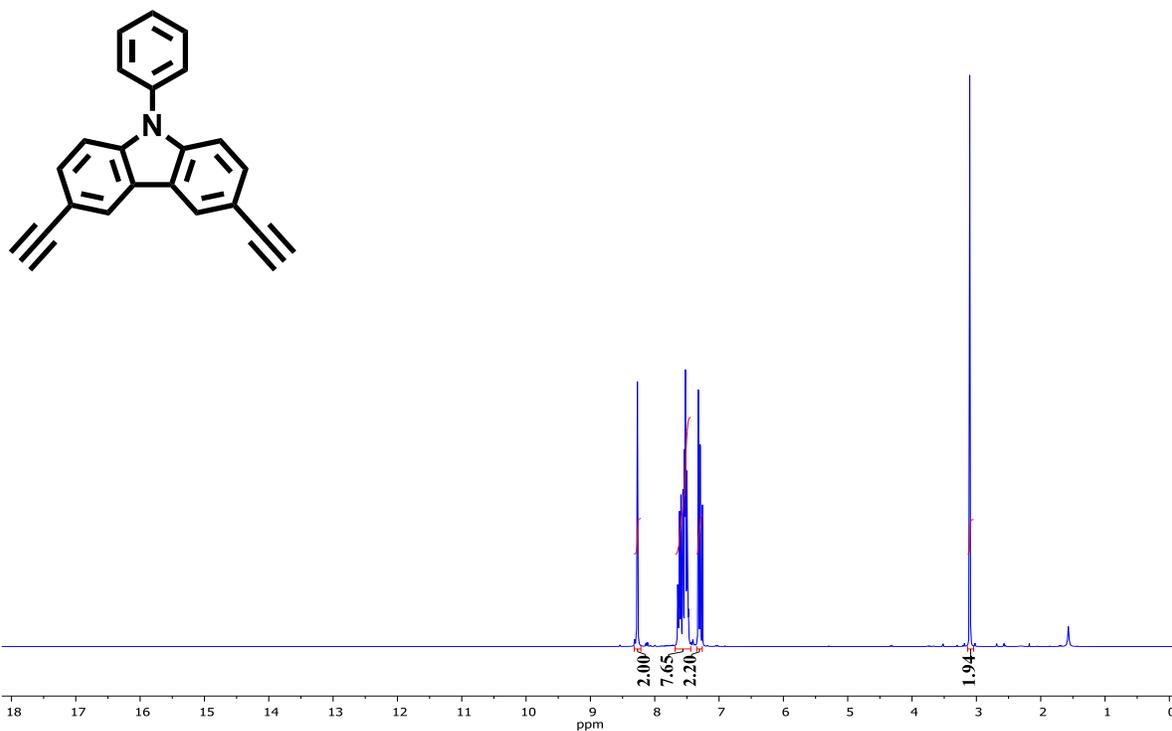


Figura 69 Espectro de RMN ¹H del compuesto **16** (300 MHz, CDCl₃)

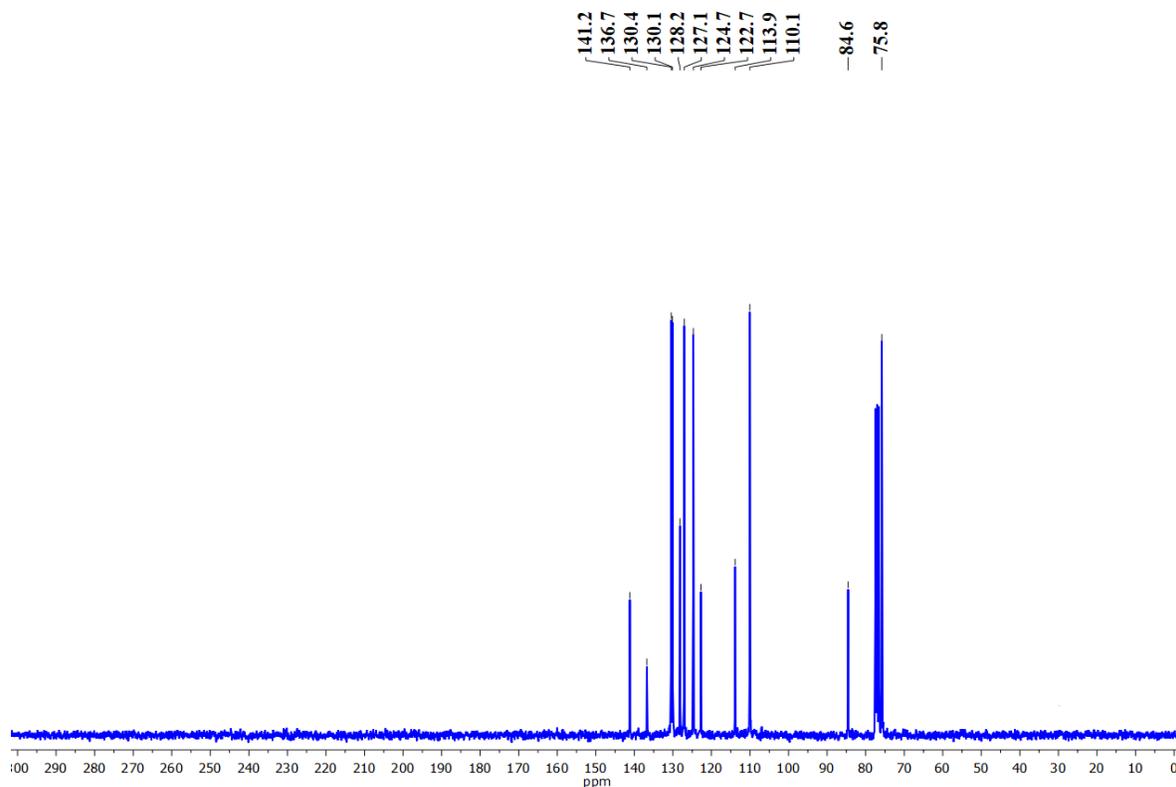


Figura 70 Espectro de RMN ¹³C del compuesto **16** (300 MHz, CDCl₃)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

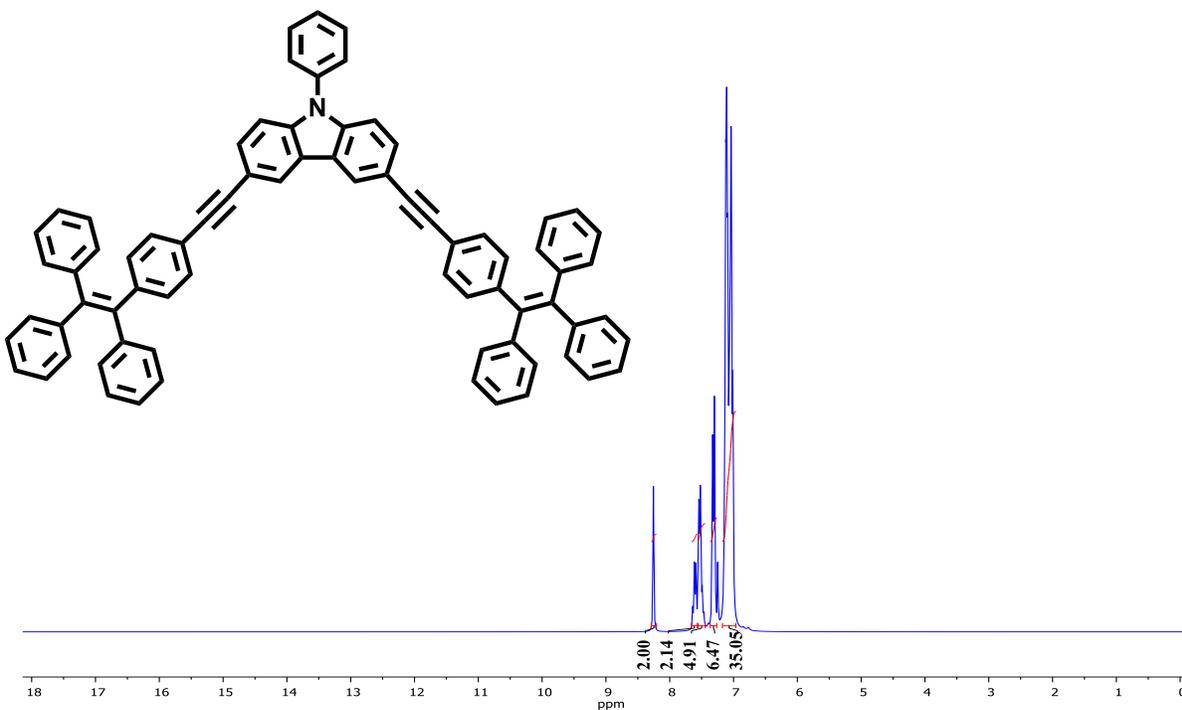


Figura 71 Espectro de RMN ¹H del compuesto **17** (300 MHz, CDCl₃)

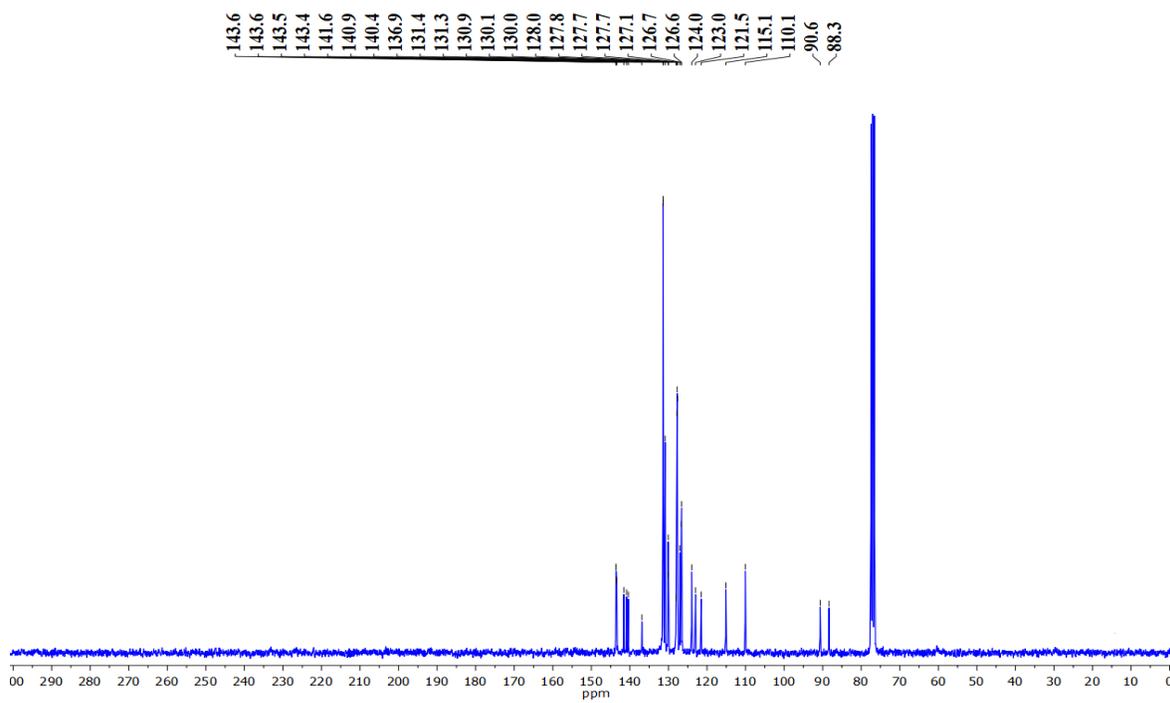


Figura 72 Espectro de RMN ¹³C del compuesto **17** (75 MHz, CDCl₃)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafenilileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

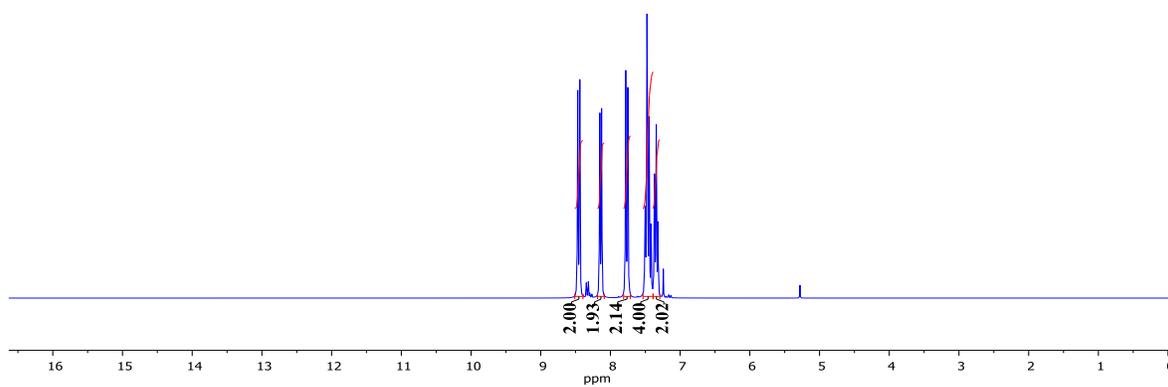
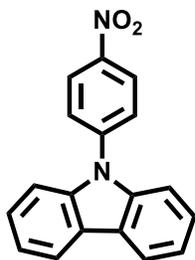


Figura 73 Espectro de RMN ^1H del compuesto **18** (300 MHz, CDCl_3)

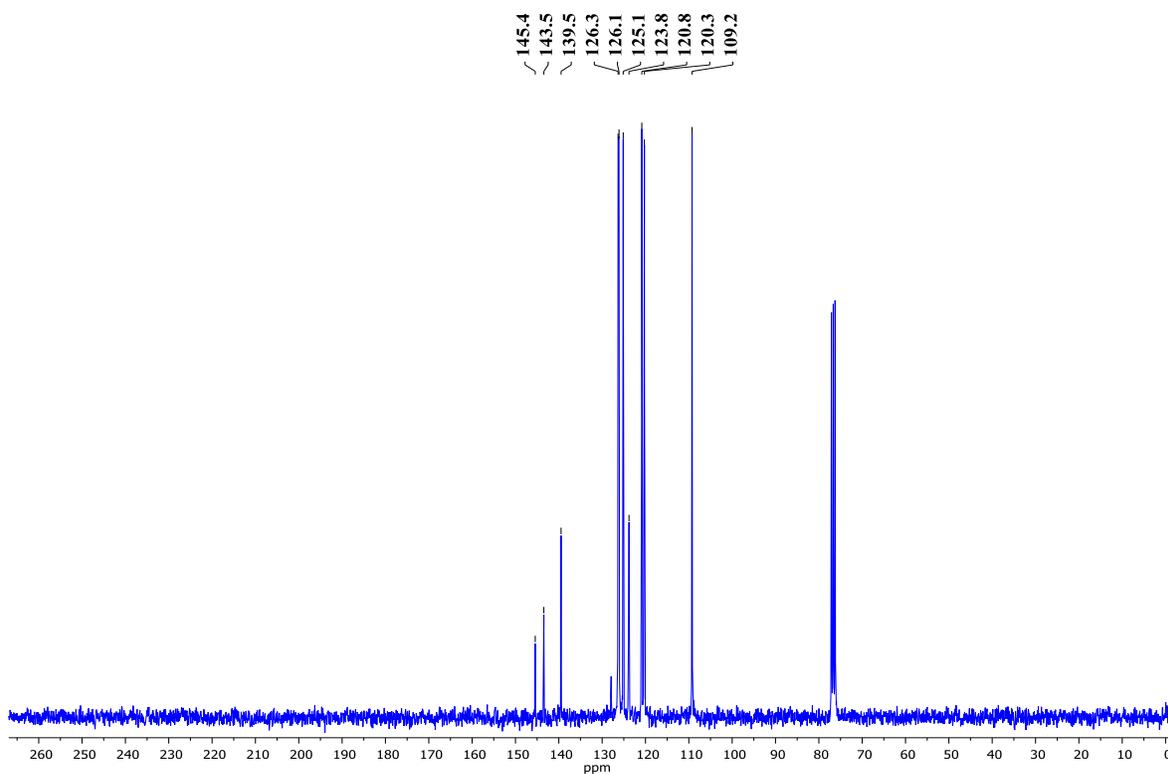


Figura 74 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **18** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafenilileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

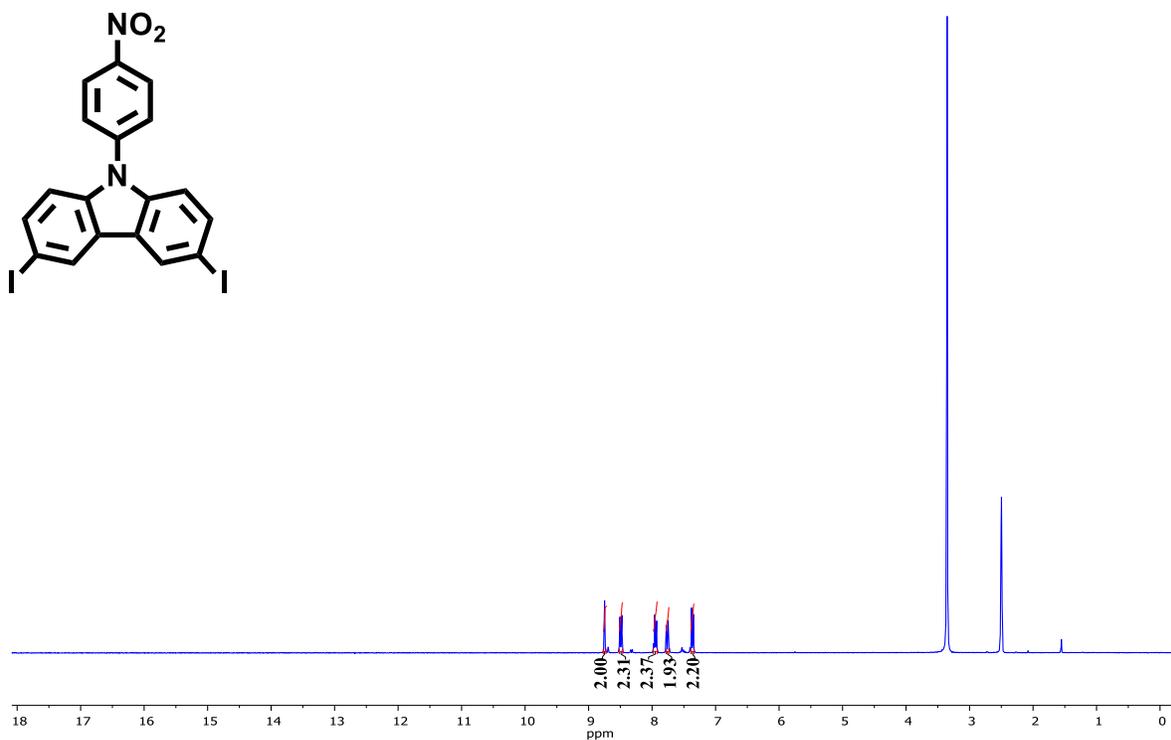


Figura 75 Espectro de RMN ^1H del compuesto **19** (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

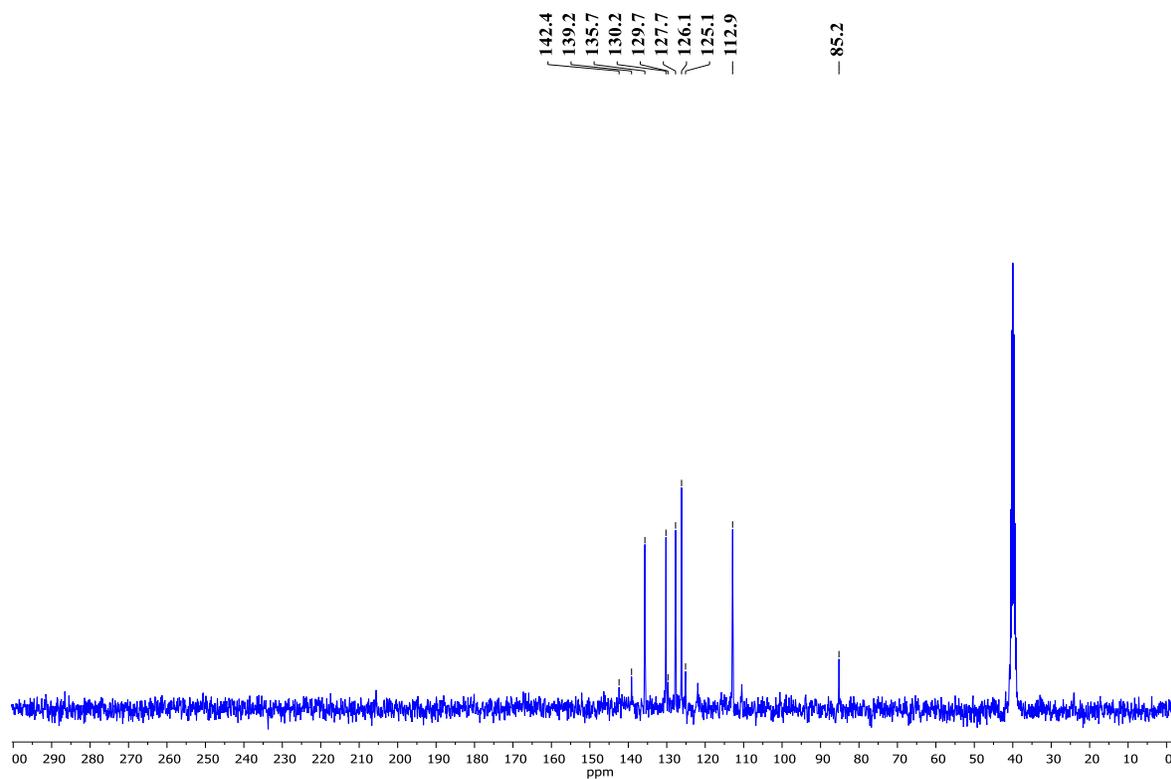


Figura 76 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **19** (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

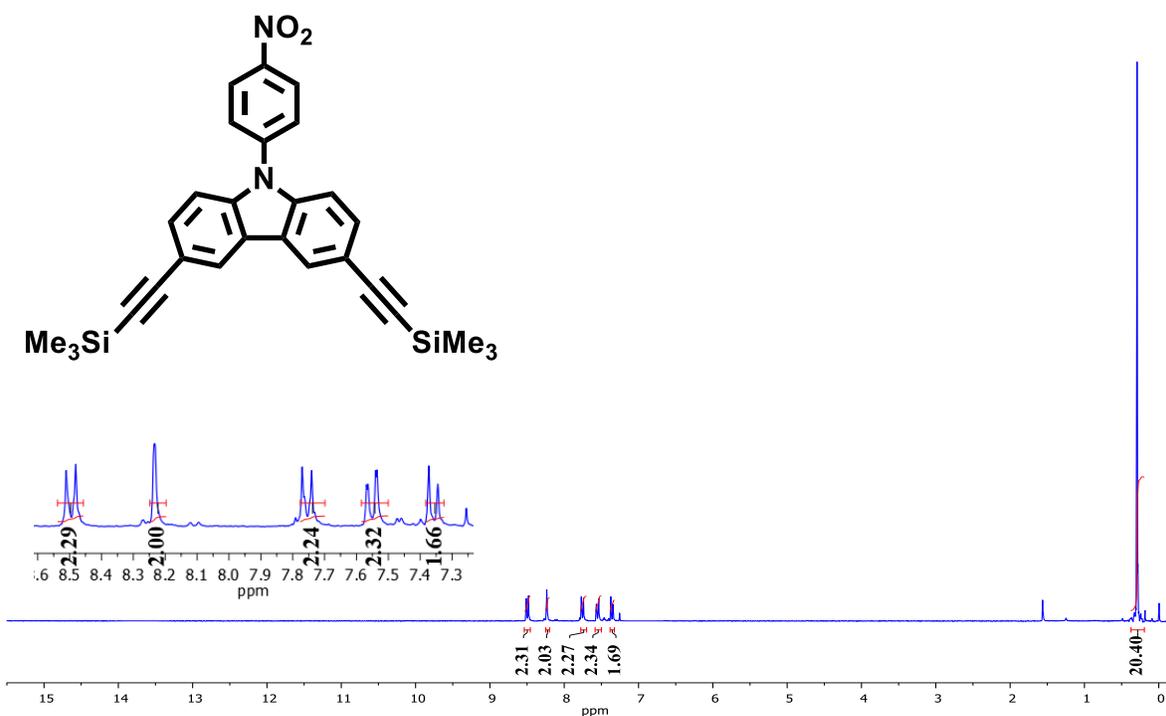


Figura 77 Espectro de RMN ^1H del compuesto **20** (300 MHz, CDCl_3)

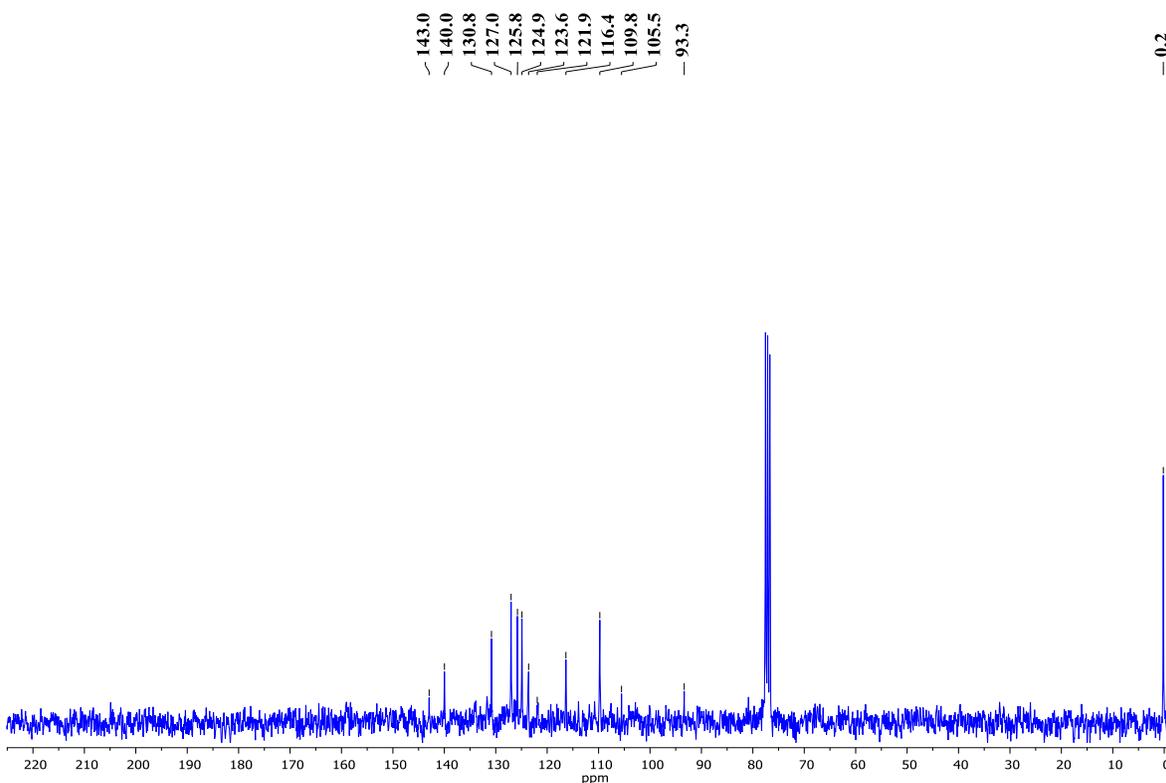


Figura 78 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **20** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

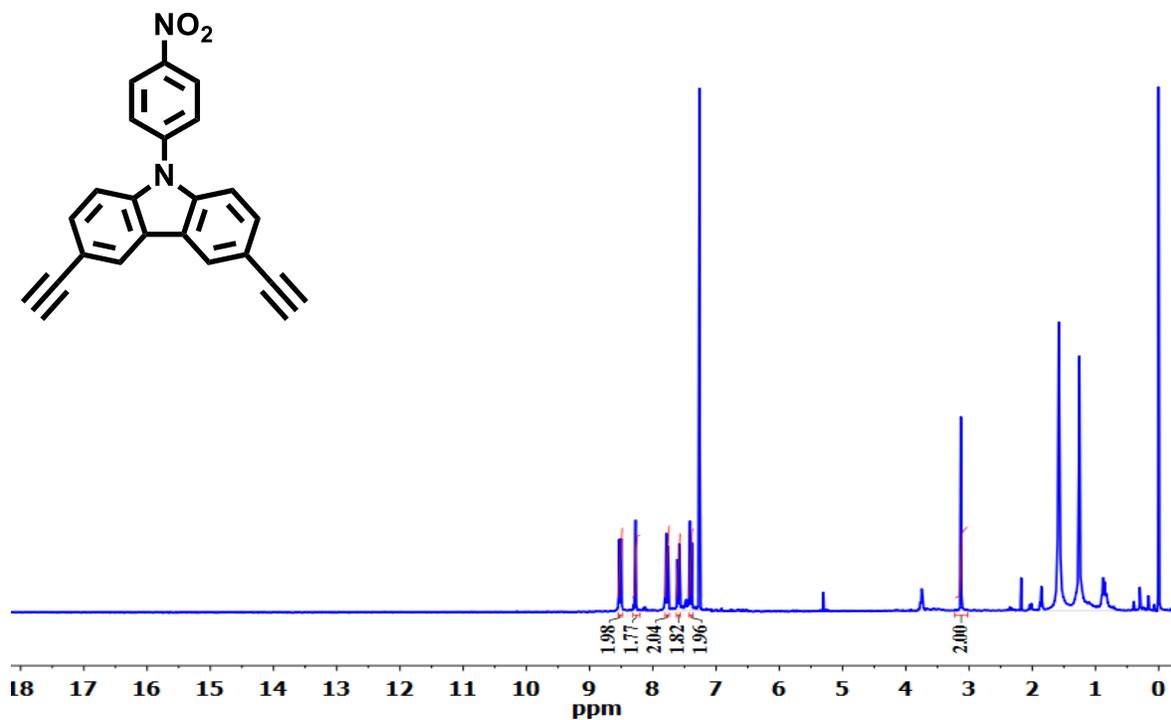


Figura 79 Espectro de RMN ^1H del compuesto **21** (300 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

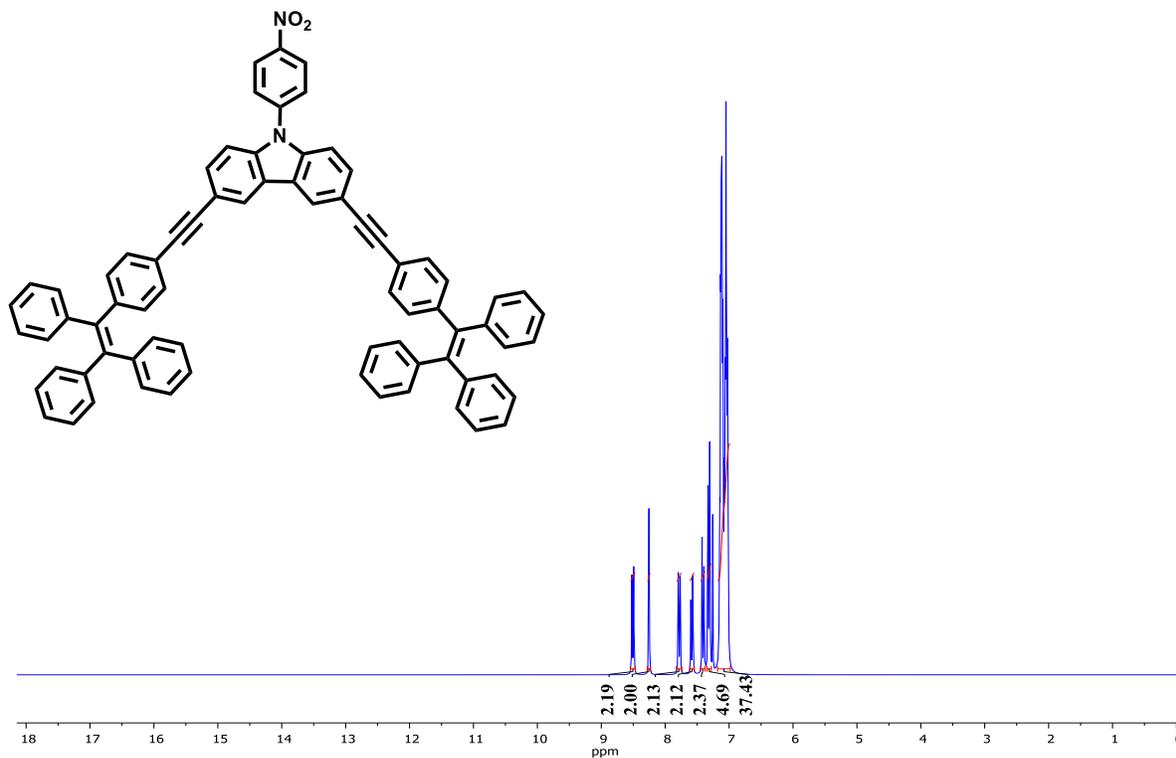


Figura 80 Espectro de RMN ^1H del compuesto **22** (300 MHz, CDCl_3)

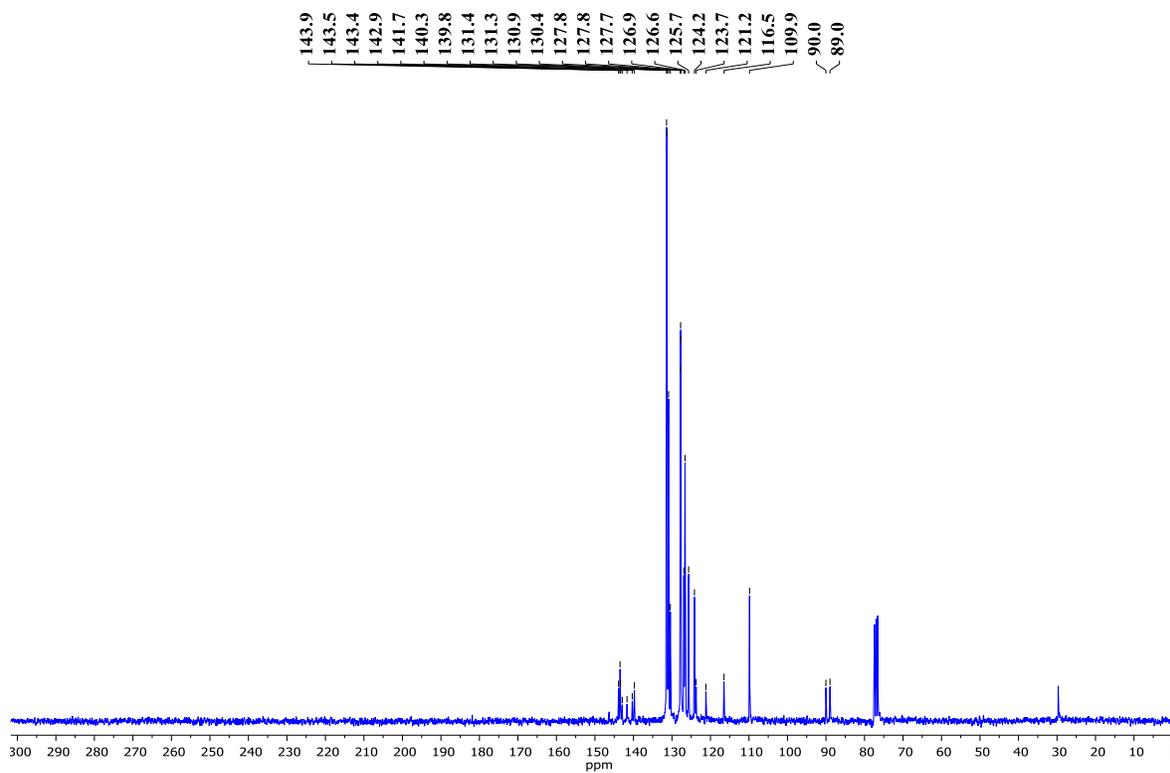


Figura 81 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **22** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafenilileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

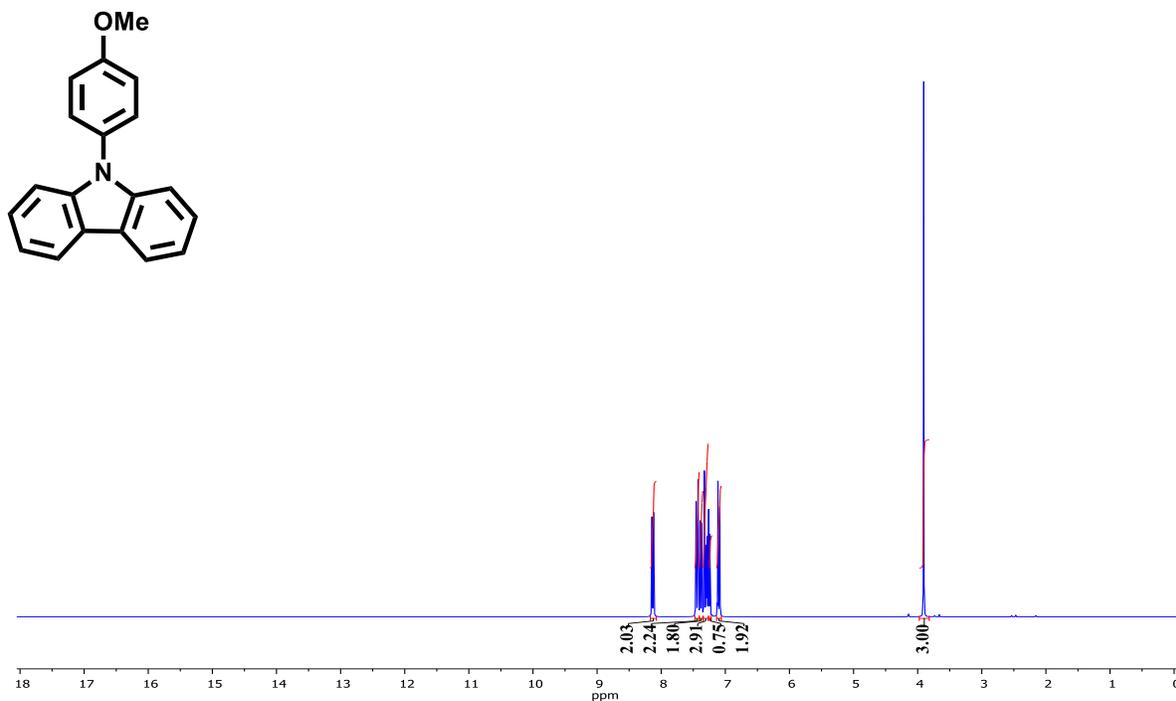


Figura 82 Espectro de RMN ^1H del compuesto **23** (300 MHz, CDCl_3)

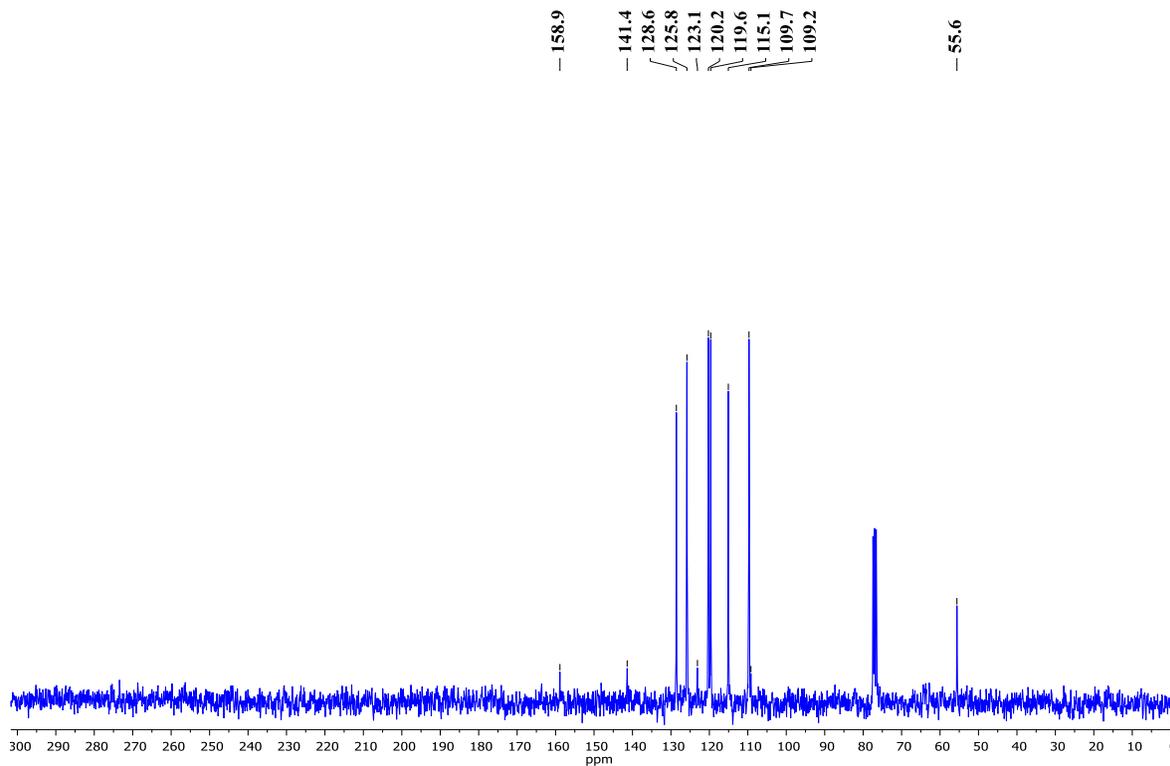


Figura 83 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **23** (75 MHz, CDCl_3)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafeniletileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

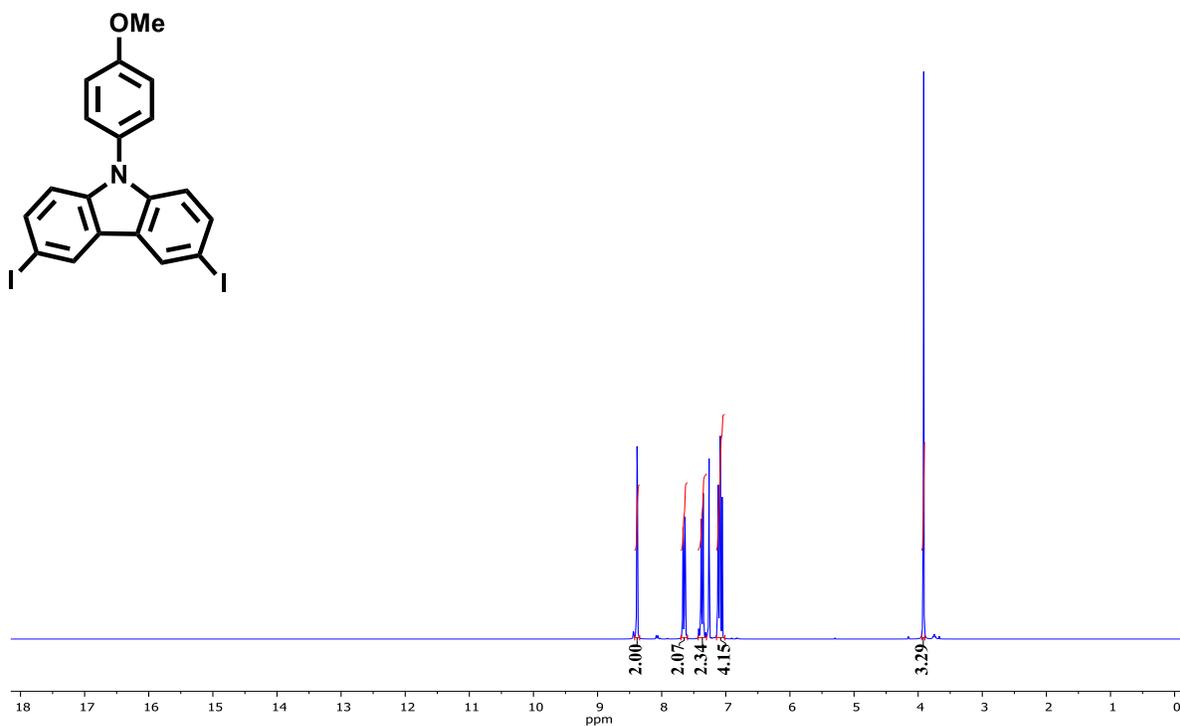


Figura 84 Espectro de RMN ¹H del compuesto **24** (300 MHz, CDCl₃)

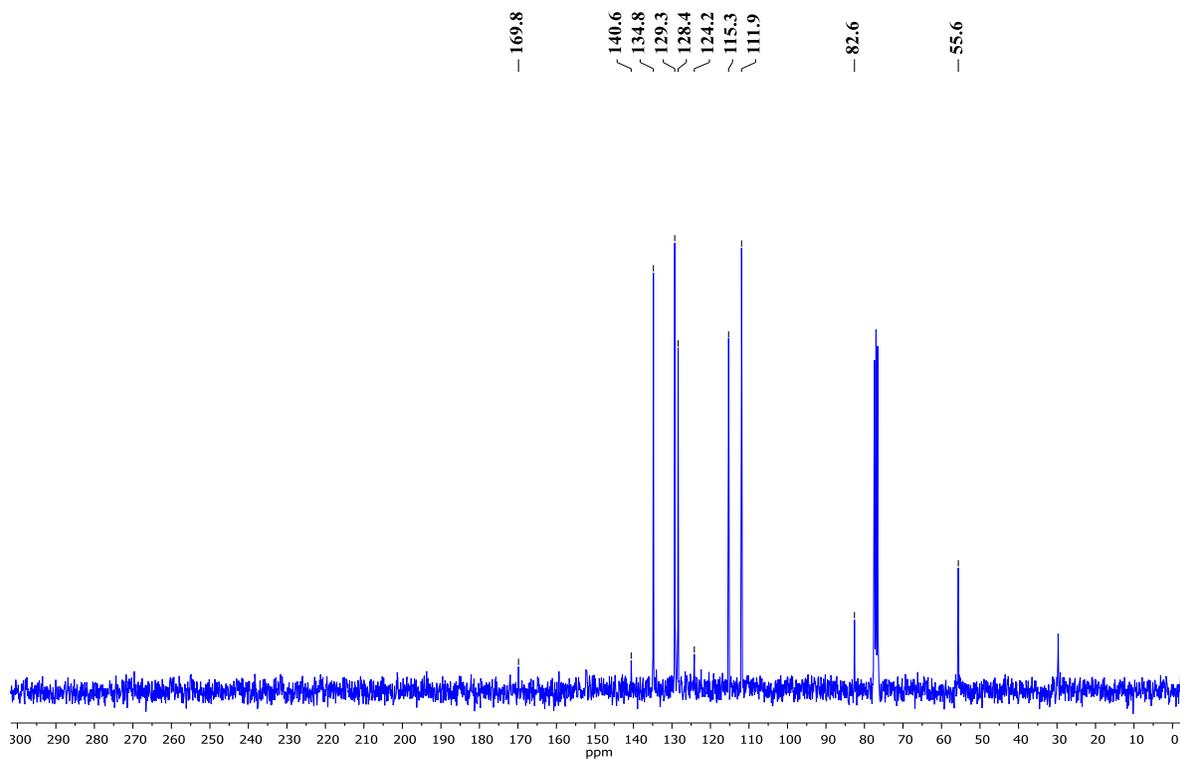


Figura 85 Espectro de RMN ¹³C del compuesto **24** (75 MHz, CDCl₃)

Síntesis de compuestos tipo mariposa con un cuerpo de carbazol y alas de tetrafenilileno y caracterización de su emisión inducida por agregación.

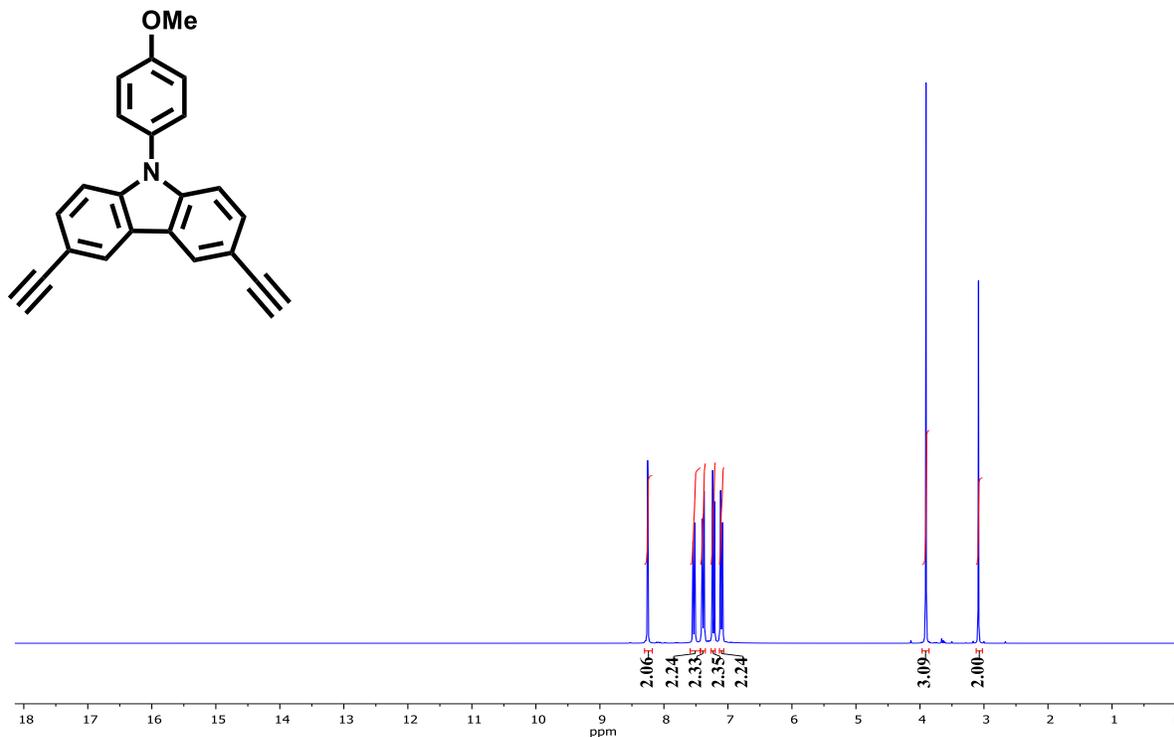


Figura 86 Espectro de RMN ^1H del compuesto **26** (300 MHz, CDCl_3)

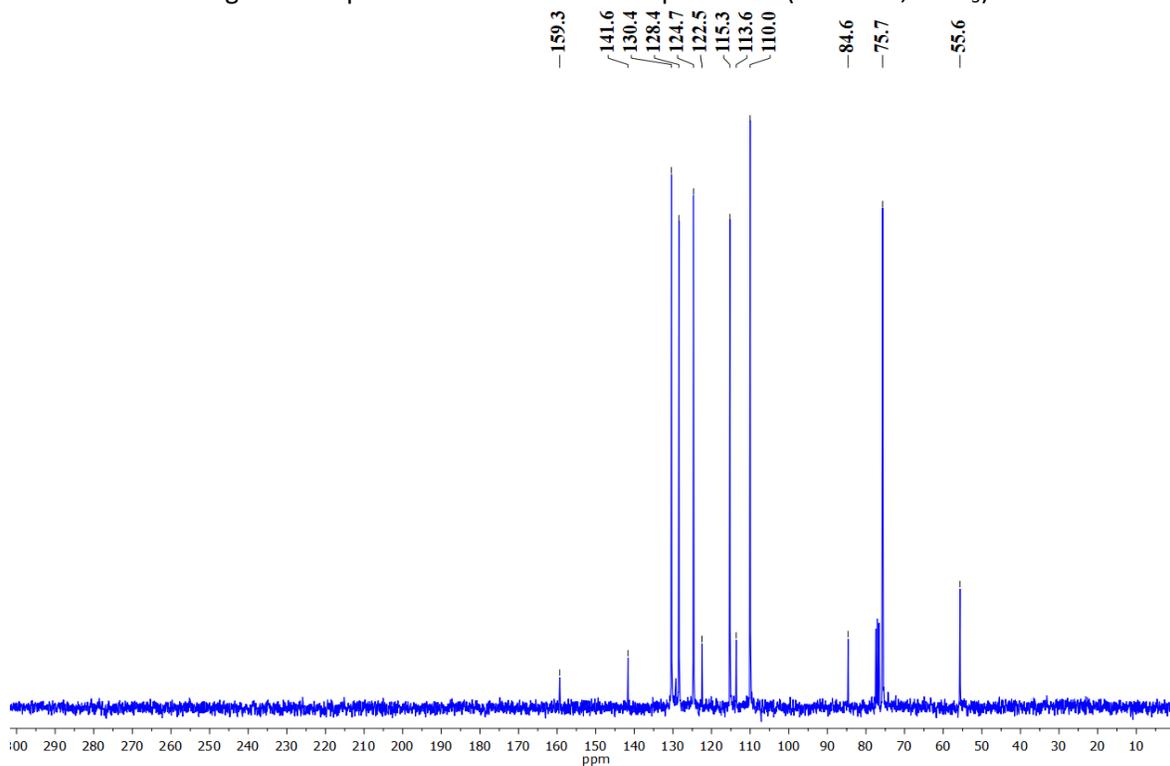


Figura 87 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **26** (75 MHz, CDCl_3)