



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS CRISTALINOS DE  
TETRAFENILETILENO Y SU EVALUACIÓN EN LA FORMACIÓN DE  
NUEVOS SÓLIDOS CON 4,4'-DIPIRIDIL Y DABCO MEDIANTE  
MECANOSÍNTESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**Eva María de Jesús Martínez Ahumada**



**CIUDAD DE MÉXICO**

**AÑO 2016**



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

**VOCAL:** M. en C. Margarita Romero Ávila

**SECRETARIO:** Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

**1er. SUPLENTE:** Dr. Miquel Gimeno Seco

**2° SUPLENTE:** Dr. Marcos Hernández Rodríguez

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 1-6, Edificio A, Departamento de Química Orgánica.  
Instituto de Química, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

**SUSTENTANTE:**

---

Eva María de Jesús Martínez Ahumada

## Contenido

Lista de tablas .....	5
Lista de esquemas .....	5
Lista de Figuras.....	6
Abreviaturas .....	10
1. Resumen .....	11
2. Antecedentes .....	12
2.1 Química supramolecular .....	12
2.1.1 Enlace de hidrógeno .....	14
2.1.2 Enlace de halógeno .....	15
2.2 Fluorescencia.....	16
2.2.1 Efecto AIE.....	17
2.2.2 Tetrafeniletileno .....	18
2.3 Cocristales .....	19
2.4 Mecanosíntesis .....	20
2.4.1 Variables en la molienda mecánica .....	21
2.5 Mecanocromismo .....	22
2.6 Aplicaciones .....	22
3. Objetivos .....	25
General .....	25
Particulares .....	25
4. Hipótesis.....	26
5. Metodología.....	27
5.1 Síntesis y caracterización de derivados del tetrafeniletileno. ....	27
5.2 Reacciones en estado sólido .....	29
5.3 Caracterización de sólidos .....	30
6. Resultados y discusión.....	31
6.1 Síntesis y caracterización de derivados del tetrafeniletileno. ....	31
6.1.1 Caracterización por RMN.....	32
6.1.2 Caracterización por espectrometría de masas (EM) .....	35

6.2 Mecanosíntesis .....	37
6.2.1 Molienda manual.....	38
6.2.2 Molienda automatizada.....	40
6.3 Caracterización de sólidos .....	44
6.3.1 Espectroscopia de infrarrojo .....	44
6.3.2 Análisis térmicos .....	48
6.3.3 Difracción de Rayos X en polvos .....	54
6.3.4 Análisis de fluorescencia .....	56
7. Conclusiones.....	59
8. Sección experimental .....	60
Anexo .....	64
Referencias .....	102

## Lista de tablas

Tabla 1. Principales interacciones supramoleculares y sus características. <sup>3</sup> .....	13
Tabla 2. Derivados del tetrafeniletieno sintetizados. ....	31
Tabla 3. Resultados obtenidos de la molienda manual con mortero y pistilo de ágata (30 minutos de molienda con 50 $\mu$ L de AcOEt). ....	39
Tabla 4. Estequiometría propuesta para las reacciones en estado sólido con molienda automatizada (30 minutos de molienda/ 600 rpm/ 50 $\mu$ L de AcOEt). ....	42

## Lista de esquemas

Esquema 1. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrafeniletieno. ....	27
Esquema 2. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-bromofenil)etieno. ....	27
Esquema 3. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-metoxifenil)etieno. ....	28
Esquema 4. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-hidroxifenil)etieno. ....	28
Esquema 5. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-iodofenil)etieno. ....	28
Esquema 6. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-carboxifenil)etieno. ....	29

## Lista de Figuras

Figura 1. Algunos descubrimientos en química supramolecular: a) éter corona (Charles J. Pedersen 1967) b) Criptando (Jean-Marie Lehn 1969) c) Esferando (Donald J. Cram 1973). <sup>2</sup> .....	12
Figura 2. Ejemplos de agregados supramoleculares unidos mediante puentes de hidrógeno (a,b) homosintones, (c,d,e) heterosintones. ....	15
Figura 3. a) Ejemplo de cadenas infinitas formadas a partir de enlaces de halógeno entre 1,4-diidodotetrafluorobenceno como donador y i) n-Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> , ii) n-Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , iii) n-Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> . b) Representación esquemática de la distribución de la densidad electrónica alrededor del enlace entre átomos de halógeno. <sup>8</sup> .....	16
Figura 4. Diagrama de Jablonski que esquematiza la fluorescencia. ....	17
Figura 5. Estructura del tetrafeniletileno (TFE) y emisión inducida por agregación. ....	18
Figura 6. Ejemplo de la modulación de la fluorescencia en el estado sólido por mecosíntesis, empleando 1,4-bis-p-cianoestirilbenceno (A) y varios cocristales obtenidos con los coformadores mostrados (B-G). ....	19
Figura 7. Relación entre la frecuencia de rotación ( $v_{rot}$ ), tiempo de molienda $t$ y rendimiento de la nopinona por oxidación de $\beta$ -pineno con KMnO <sub>4</sub> en un sistema planetario de molienda con bolas. ....	21
Figura 8. Estructura del compuesto con seis ácidos carboxílicos que forman nanocables mediante autoensamblaje y fotografía del compuesto fluorescente... ..	23
Figura 9. Imágenes del compuesto 1: (a) forma B y (b) forma G, bajo luz visible y UV (365 nm). (c) Representación esquemática de las estructuras ensambladas del compuesto colorido 1 en las formas B y G. ....	23
Figura 10. Posible interacción entre los derivados de TFE (donadores) y coformadores (aceptores) comerciales. ....	29
Figura 11. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del tetrakis(4-bromofenil)etileno (compuesto 2) [300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ]. ....	32
Figura 12. Espectro de <sup>13</sup> C-RMN del tetrakis(4-bromofenil)etileno compuesto 2 [75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ]. ....	33
Figura 13. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del tetrakis(4-hidroxifenil)etileno (compuesto 4) [300 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ]. ....	34
Figura 14. Espectro de <sup>13</sup> C-RMN del tetrakis(4-hidroxifenil)etileno compuesto 4 [75 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ]. ....	34
Figura 15. Espectro de masas para el compuesto 2. ....	35
Figura 16. Espectro de masas para el compuesto 4. ....	36
Figura 17. Los derivados del tetrafeniletileno sintetizados, muestran fluorescencia en estado sólido (lámpara UV 365 nm). ....	37
Figura 18. Estructura y punto de fusión de los coformadores utilizados en la molienda: 1,4-diazobis(2,2,2)octano (DABCO) (70-73°C), 4,4'-dipiridil (DIPI) (110-112°C) y pirazina (50-56°C) respectivamente. ....	37

Figura 19. a) Compuestos antes de la molienda, b) proporción 1:1, c) proporción 1:2 después de la molienda bajo lámpara UV (365 nm).....	38
Figura 20. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN de: 1) proporción (1:1) compuesto 2 y pirazina, 2) proporción (1:2) compuesto 2 y pirazina, 3) proporción (2:1) compuesto 2 y pirazina, 4) proporción (4:1) compuesto 2 y pirazina, 5) pirazina. [300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ].	40
Figura 21. a) Compuestos antes de la molienda, b) compuesto 4 y DIPI (1:2) después de 30 minutos de reacción, c) compuesto 4 y DABCO (1:2) después de 30 minutos de reacción. ....	41
Figura 22. Compuestos obtenidos de la molienda mecánica (600 rpm/30 min/AcOEt). a) Compuesto 4, b) mezcla (1:2) compuesto 4 y DABCO, c) mezcla (1:4) compuesto 4 y DABCO, d) mezcla (1:2) compuesto 4 y DIPI. Lámpara UV 365 nm. ....	41
Figura 23. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN de: 1) proporción (1:4) compuesto 4 y DIPI, 2) proporción (1:2) compuesto 4 y DIPI, 3) coformador DIPI puro, 4) Compuesto 4 puro [300 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ]......	43
Figura 24. Espectro de IR (ATR) del compuesto 2 tetrakis(4-bromofenil)etileno...	44
Figura 25. Espectro de IR (ATR) de la mezcla (1:2) compuesto 2 y DIPI.....	45
Figura 26. Espectro de IR (ATR) de la mezcla (1:2) compuesto 2 y DABCO. ....	45
Figura 27. Espectro de IR (ATR) del compuesto 4 tetrakis(4-hidroxifenil)etileno. .	46
Figura 28. Espectro de IR (ATR) de la mezcla (1:2) compuesto 4 y DIPI.....	47
Figura 29. Espectro de IR (ATR) de la mezcla (1:2) compuesto 4 y DABCO. ....	47
Figura 30. Curva de DSC para el compuesto 4.....	48
Figura 31. Análisis de TGA del compuesto 4. ....	49
Figura 32. Curva de DSC para el compuesto 4 con DIPI en proporción (1:2). ....	50
Figura 33. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 DIPI en proporción (1:2). ....	51
Figura 34. Curva de DSC para el compuesto 4 con DABCO en proporción (1:2). 52	
Figura 35. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 DABCO en proporción (1:2). ....	53
Figura 36. Difractograma de polvos para: a) Compuesto 4 molido, b) 4,4'-dipiridil, c) compuesto 4/DIPI proporción 1:2, d) compuesto 4/DIPI proporción 1:4.....	54
Figura 37. Difractograma de polvos para: a) Compuesto 4 molido, b) compuesto 4/DABCO proporción 1:2, c) compuesto 4/DABCO proporción 1:4.....	55
Figura 38. a) Derivados del TFE en estado sólido con efecto AIE, b) Derivados del TFE en disolución no muestran fluorescencia.....	56
Figura 39. Espectro de emisión para los compuestos 1, 2, 3 y 4. ....	56
Figura 40. Espectro de emisión para las mezclas del compuesto 4 y DIPI. ....	57
Figura 41. Espectro de emisión para las mezclas del compuesto 4 y DABCO. ....	58
Figura 42 Espectro de <sup>1</sup> H-RMN [300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ] del tetrafeniletileno compuesto 1. ....	64
Figura 43 Espectro de <sup>13</sup> C-RMN [75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ] del tetrafeniletileno compuesto 1	64



Figura 44 Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] del tetrakis(4-bromofenil)etileno compuesto 2.....	65
Figura 45. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] del tetrakis(4-bromofenil)etileno compuesto 2.....	65
Figura 46 Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] del tetrakis(4-metoxifenil)etileno compuesto 3.....	66
Figura 47 Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] del tetrakis(4-metoxifenil)etileno compuesto 3.....	66
Figura 48 Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] del tetrakis(4-hidroxifenil)etileno compuesto 4.....	67
Figura 49 Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] del tetrakis(4-hidroxifenil)etileno compuesto 4.....	67
Figura 50 Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] del tetrakis(4-carboxifenil)etileno compuesto 6.....	68
Figura 51 Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] del tetrakis(4-carboxifenil)etileno compuesto 6.....	68
Figura 52. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] del 4,4'-dipiridil.....	69
Figura 53. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] del 4,4'-dipiridil.....	69
Figura 54. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] del 4,4'-dipiridil.....	70
Figura 55. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] del 4,4'-dipiridil.....	70
Figura 56. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] del DABCO.....	71
Figura 57. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] del DABCO.....	71
Figura 58. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] del DABCO.....	72
Figura 59. . Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] del DABCO.....	72
Figura 60. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 2 y DIPI.....	73
Figura 61. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 2 y DIPI.....	73
Figura 62. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 4 y DIPI.....	74
Figura 63. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 4 y DIPI.....	74
Figura 64. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] de la mezcla 1:4 compuesto 4 y DIPI.....	75
Figura 65. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ] de la mezcla 1:4 compuesto 4 y DIPI.....	75
Figura 66. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 2 y DABCO.....	76
Figura 67. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 2 y DABCO.....	76
Figura 68. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:4 compuesto 2 y DABCO.....	77

Figura 69. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:4 compuesto 2 y DABCO.....	77
Figura 70. Espectro de IR (ATR) del compuesto 1 tetrafeniletieno.....	78
Figura 71. Espectro de IR (ATR) del compuesto 2 tetrakis(4-bromofenil)etieno....	79
Figura 72. Espectro de IR (ATR) del compuesto 3 tetrakis(4-metoxifenil)etieno. .	80
Figura 73. Espectro de IR (ATR) del compuesto 4 tetrakis(4-hidroxifenil)etieno. 81	
Figura 74. Espectro de IR (ATR) del compuesto 5 tetrakis(4-iodofenil)etieno. ....	82
Figura 75. Espectro de IR (ATR) del compuesto 6 tetrakis(4-carboxifenil)etieno. 83	
Figura 76. EM alta resolución (DART) del compuesto 1.....	84
Figura 77. EM alta resolución (DART) del compuesto 2 tetrakis(4-bromofenil)etieno. ....	85
Figura 78. EM alta resolución (DART) del compuesto 3 tetrakis(4-metoxifenil)etieno. ....	86
Figura 79. EM alta resolución (DART) del compuesto 4 tetrakis(4-hidroxifenil)etieno. ....	87
Figura 80. EM baja resolución (DART) del compuesto 5 tetrakis(4-iodofenil)etieno. ....	88
Figura 81. EM baja resolución (DART) del compuesto 6 tetrakis(4-carboxifenil)etieno. ....	89
Figura 82. Curva DSC para el compuesto 4.....	90
Figura 83. Curva DSC correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con 4,4'dipyridyl en proporción 1:2.....	91
Figura 84. Curva DSC correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con 4,4'dipyridyl en proporción (1:4). ....	92
Figura 85. Curva DSC correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con DABCO en proporción (1:2). ....	93
Figura 86. Curva DSC correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con DABCO en proporción (1:4). ....	94
Figura 87. Análisis de TGA para el compuesto 4 .....	95
Figura 88. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con 4,4'dipyridyl en proporción (1:2). ....	96
Figura 89. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con 4,4'dipyridyl en proporción (1:4). ....	97
Figura 90. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con DABCO en proporción (1:2). ....	98
Figura 91. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con DABCO en proporción (1:4). ....	99
Figura 92. Difractograma de polvos para: a) Compuesto 2 molido, b) compuesto 2/DIPI proporción 1:2, c) compuesto 2/DIPI proporción 1:4. ....	100
Figura 93. Difractograma de polvos para: a) Compuesto 2 molido, b) compuesto 2/DABCO proporción 1:2, c) compuesto 2/DABCO proporción 1:4.....	101

## Abreviaturas

<b>Acrónimo</b>	<b>Significado</b>	<b>Acrónimo</b>	<b>Significado</b>
<b>AcOEt</b>	Acetato de etilo	<b>mmol</b>	Milimol
<b>AIE</b>	Emisión inducida por agregación	<b>M</b>	Molar
<b>ATR</b>	Reflectancia total atenuada	<b>nm</b>	Nanometros
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado	<b>n-BuLi</b>	Butil litio
<b>cm</b>	Centímetros	<b>nm</b>	Nanometros
<b>°C</b>	Grados Celsius	<b>ns</b>	Nanosegundos
<b>DABCO</b>	1,4-Diazabicyclo[2,2,2] octano	<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>DART</b>	Análisis directo en tiempo real	<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>DCM</b>	Diclorometano	<b>s</b>	Segundos
<b>DIPI</b>	4,4'-dipiridil	<b>T</b>	Temperatura
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido	<b>t</b>	Tiempo
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido	<b>TFE</b>	Tetrafeniletileno
<b>EtOH</b>	Etanol	<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>EM</b>	Espectrometría de masas	<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>g</b>	Gramos	<b>TiCl<sub>4</sub></b>	Tetracloruro de titanio
<b>h</b>	horas	<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>IR</b>	Infrarrojo		
<b>LAG</b>	Molienda asistida por gota de disolvente		
<b>MeOH</b>	Metanol		
<b>mL</b>	Mililitros		
<b>µL</b>	Microlitros		

## 1. Resumen

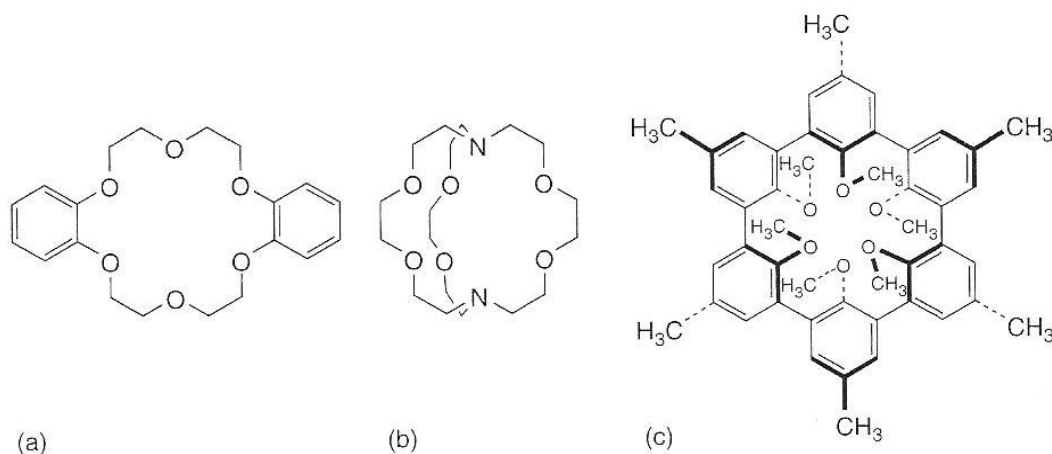
El creciente interés en el diseño de nuevos materiales orgánicos que presenten una respuesta a estímulos externos que puedan ser útiles en el campo de la tecnología ha mostrado un desarrollo importante en el área de la química orgánica, en especial aquellos compuestos considerados como materiales suaves o materiales inteligentes.<sup>1</sup> La aplicación de técnicas como la mecanosíntesis y la formación de compuestos supramoleculares que cambian sus propiedades gracias a un estímulo externo han sido ampliamente reportadas. En especial los compuestos que presentan fluorescencia pueden tener múltiples aplicaciones en ciencia y tecnología, como OLEDs y otros dispositivos ópticos.

Derivado de lo anterior el presente trabajo muestra la síntesis realizada para la obtención de derivados de tetrafeniletileno, un compuesto ampliamente fluorescente, así como su estudio en la formación de nuevas estructuras sólidas con coformadores comerciales mediante la búsqueda de interacciones débiles favorecidas en el estado sólido, como enlace de halógeno e hidrógeno. La formación de estos sólidos se llevó a cabo por mecanosíntesis manual (mortero y pistilo de ágata) y automatizada (molino planetario) por la técnica de molienda asistida con gota de disolvente (LAG). Los sólidos obtenidos muestran variaciones respecto a las propiedades físicas de los derivados iniciales del tetrafeniletileno, las cuales fueron evaluadas por técnicas del estado sólido como difracción de rayos X de polvos, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico y fluorescencia en el estado sólido.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Química supramolecular

El primer compuesto considerado dentro de la química supramolecular se descubrió tempranamente, a pesar de que todavía no se tenía definido este campo de la química, por el químico británico Sir Humphrey Davy en 1810 y se definió como un clatrato que es un compuesto formado por una red de un determinado tipo de molécula que atrapa y retiene a un segundo tipo de molécula. Posteriormente en 1894, cuando Emil Fischer introdujo el modelo de “llave y cerradura” para explicar la interacción que tiene una enzima y su sustrato se estableció uno de los principios fundamentales del reconocimiento molecular: la interacción entre una molécula huésped y una molécula que actúa como hospedero. Fue hasta 1978 que se definió el estudio de las interacciones intermoleculares como química supramolecular, término acuñado por Jean-Marie Lehn, el cual lo consideró como “la química del ensamblaje molecular y del enlace intermolecular”.<sup>2</sup> Con el desarrollo de la química macrocíclica para cationes metálicos Lehn, Charles J. Pedersen y Donald J. Cram asentaron las bases de este nuevo campo y su trabajo les valió el premio Nobel de química en 1987.<sup>3</sup>



**Figura 1. Algunos descubrimientos en química supramolecular: a) éter corona (Charles J. Pedersen 1967) b) Criptando (Jean-Marie Lehn 1969) c) Esferando (Donald J. Cram 1973).<sup>2</sup>**

Los compuestos supramoleculares están contruidos mediante el reconocimiento molecular que se da entre dos especies gracias a interacciones débiles atractivas como fuerzas de Van der Waals, ión-ión, ión-dipolo, puentes de hidrógeno, apilamientos  $\pi$ - $\pi$ , entre otras. En la Tabla 1 se pueden apreciar las principales interacciones supramoleculares, su energía promedio de interacción y algunos ejemplos de éstas, ordenadas de acuerdo a su direccionalidad.<sup>3</sup>

**Tabla 1. Principales interacciones supramoleculares y sus características.<sup>3</sup>**

<b>Interacción supramolecular</b>	<b>Direccionalidad</b>	<b>Energía de enlace (KJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ejemplos</b>
Ión-ión	No direccional	100-350	NaCl
Van der Waals	No direccional	<5	Compuestos de inclusión
Metal-metal	No direccional	5-60	Ag...Ag
Ión-dipolo	Ligeramente direccional	50-200	Na <sup>+</sup> éter corona
Dipolo-dipolo	Ligeramente direccional	5-50	Grupos -C≡N
Enlace de coordinación	Direccional	100-300	Metal-piridina
Enlace de hidrógeno	Direccional	4-120	Dímero de ácido carboxílico
Enlace de halógeno	Direccional	10-50	Complejos sulfuro-iodo
Interacciones $\pi$ - $\pi$	Direccional	2-50	Benceno (arista-cara), ADN (cara-cara)
Catión- $\pi$ y anión- $\pi$	Direccional	5-80	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·(tolueno)

El reconocimiento molecular y la direccionalidad de algunas de estas fuerzas pueden ser aprovechados para la construcción de nuevos materiales supramoleculares,<sup>4</sup> se pueden diseñar y construir especies moleculares complejas que no solo sirven para entender el fenómeno de las interacciones débiles, sino que proporcionan una herramienta importante en la predicción de las propiedades del material.<sup>5</sup>

En las siguientes secciones se detallan dos tipos de interacciones supramoleculares de gran relevancia para el presente trabajo, los enlaces de hidrógeno y halógeno.

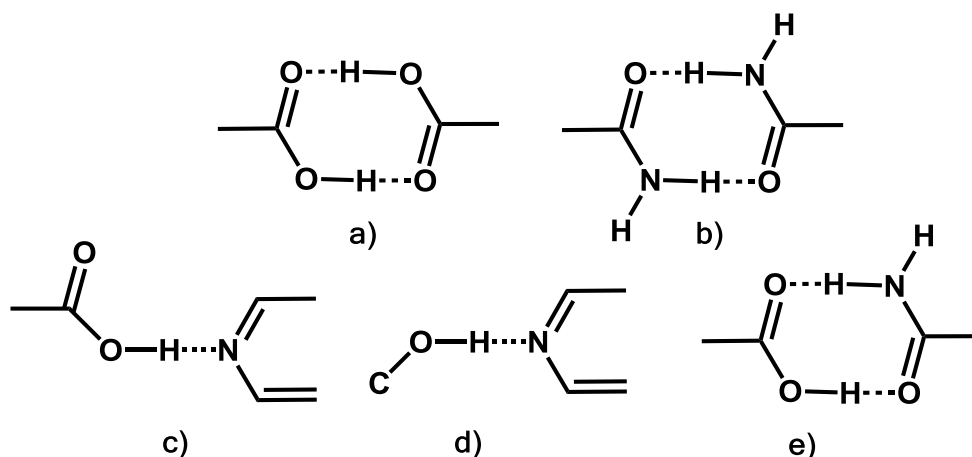
Este tipo de interacciones abarcan diversos campos de estudio que comprenden la química orgánica, inorgánica, química del estado sólido, biología, bioquímica y física, por lo que la química supramolecular se considera un campo multidisciplinario con un rápido crecimiento en los últimos 25 años.

### **2.1.1 Enlace de hidrógeno**

De acuerdo con la definición de la IUPAC,<sup>6</sup> un enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre un protón proveniente de una molécula tipo D-H donde D es un átomo más electronegativo que H, denominado donador del enlace de hidrógeno, y un átomo A de la misma o diferente molécula denominado aceptor del enlace de hidrógeno. Suele representarse como D-H...A-Z, el átomo A tiene regiones ricas en electrones, como pares solitarios o regiones con electrones  $\pi$  entre A-Z. Los mejores aceptores del enlace H son bases fuertes.<sup>7</sup> Un enlace de hidrógeno tiende a ser más fuerte si la electronegatividad del átomo D aumenta por lo que la polarización del enlace D-H es mayor, y entre más ácido sea el grupo D-H será un mejor donador del enlace de hidrógeno.

Se han descrito distintas clasificaciones del enlace de hidrógeno debido a su gran variedad. De acuerdo a su fuerza existen diferentes valores, aunque algunos autores no reportan un límite debido a la diversidad de éste. Desiraju<sup>8</sup> considera la energía de un enlace fuerte D-H...A entre 63-167 KJ mol<sup>-1</sup>, uno de fuerza media entre 17-63 KJ mol<sup>-1</sup> y un enlace débil con una fuerza menor a 17 KJ mol<sup>-1</sup>.

Gracias a la presencia de los enlaces de hidrógeno existe el reconocimiento intermolecular entre pares de moléculas llamados sintones supramoleculares, que son una herramienta utilizada en la construcción y diseño de estructuras cristalinas. Estos sintones pueden existir en dos diferentes categorías: homosintones que están compuestos por interacciones entre grupos iguales como los ácidos carboxílicos (dimeros) y los heterosintones compuestos por diferentes grupos funcionales (Figura 2).

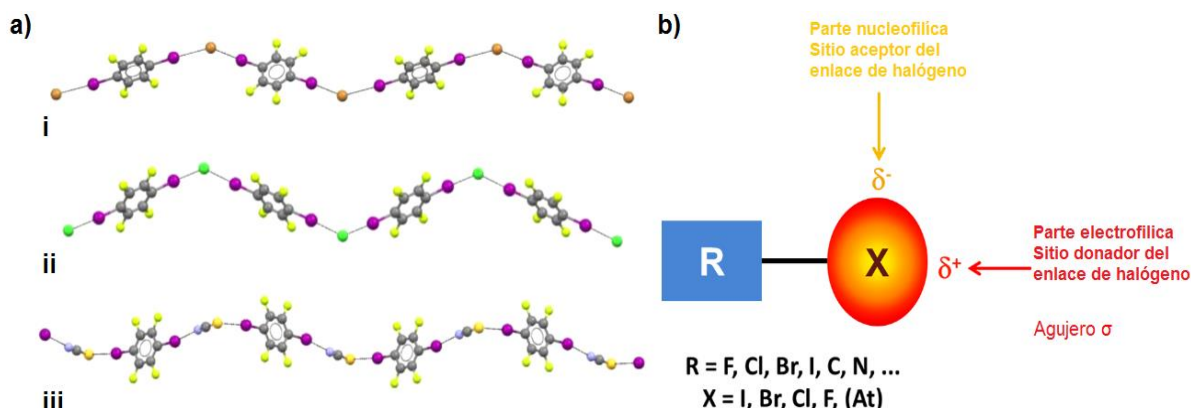


**Figura 2. Ejemplos de agregados supramoleculares unidos mediante puentes de hidrógeno (a,b) homosintones, (c,d,e) heterosintones.<sup>9</sup>**

### 2.1.2 Enlace de halógeno

Este enlace fue reportado por primera vez por J. J. Colin en 1814 en la especie  $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{I}_2$ , y su composición molecular exacta fue establecida por Guthrie en 1863.<sup>10</sup> En este enlace interviene un átomo de halógeno (X) como aceptor de densidad electrónica también conocido como donador de enlace de halógeno<sup>3</sup> y un átomo rico en densidad electrónica o base de Lewis (D) como el aceptor del enlace de halógeno. La interacción se representa similar a un enlace de hidrógeno  $\text{D}\cdots\text{X}\cdots\text{Y}$  donde Y puede ser un átomo de halógeno, carbono o nitrógeno. Esta interacción se da gracias a la polarización desigual de densidad electrónica del enlace lo que provoca una región electrofílica en el halógeno, un área de potencial positivo conocida como “agujero  $\sigma$ ” que es la responsable de la formación del enlace halógeno con un aceptor rico en electrones (Figura 3).





**Figura 3. a) Ejemplo de cadenas infinitas formadas a partir de enlaces de halógeno entre 1,4-diodotetrafluorobenceno como donador y i)  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ , ii)  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ , iii)  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{SCN}^-$ . b) Representación esquemática de la distribución de la densidad electrónica alrededor del enlace entre átomos de halógeno.<sup>8</sup>**

La fuerza de este enlace depende de los átomos que lo generan, se tiene reportado que en los enlaces débiles la energía de enlace es de 10 KJ/mol (por ejemplo en enlaces  $\text{N}\cdots\text{Cl}$ )<sup>11</sup> mientras que un enlace de halógeno fuerte<sup>12</sup> de 150 KJ/mol se puede observar en el aducto  $\text{I}_2\cdots\text{I}^-$ . El enlace de halógeno es altamente direccional e incluso más que el enlace de hidrógeno debido a la formación del agujero  $\sigma$ , el ángulo de este enlace  $\text{D}\cdots\text{X}-\text{Y}$  es aproximadamente de  $180^\circ$ <sup>13</sup> y otro de  $90^\circ$ .

## 2.2 Fluorescencia

Una de las propiedades de los sistemas supramoleculares que se puede modular con las interacciones débiles mencionadas en la sección anterior es la fluorescencia, ya que ésta se puede modificar al cambiar el entorno de las moléculas mediante la formación de nuevos sólidos con enlaces débiles que resulten en una supramolécula.

La fluorescencia es la emisión de luz de materiales conocidos como fluoróforos que ocurre desde estados electrónicos excitados al estado basal. La emisión de esta energía depende del fluoróforo y del ambiente químico<sup>14</sup>. El diagrama de Jablonski representa de manera condensada los estados electrónicos de una

molécula y la transición entre ellos (absorción-emisión), como se puede ver la Figura 4, en el estado basal ( $S_0$ ) los dos electrones del fluoróforo se encuentran con diferente espín y la absorción de luz de una determinada longitud de onda provoca que un electrón en el estado basal pase al primer estado excitado ( $S_1$ ) con espín opuesto al del estado basal, mientras que el regreso de este electrón al estado basal está permitido y ocurre rápidamente mediante la emisión de un fotón con una longitud de onda diferente a la inicial.<sup>15</sup> El tiempo de vida de la fluorescencia en moléculas orgánicas es cercano a los 10 ns ( $10^{-9}$  s).

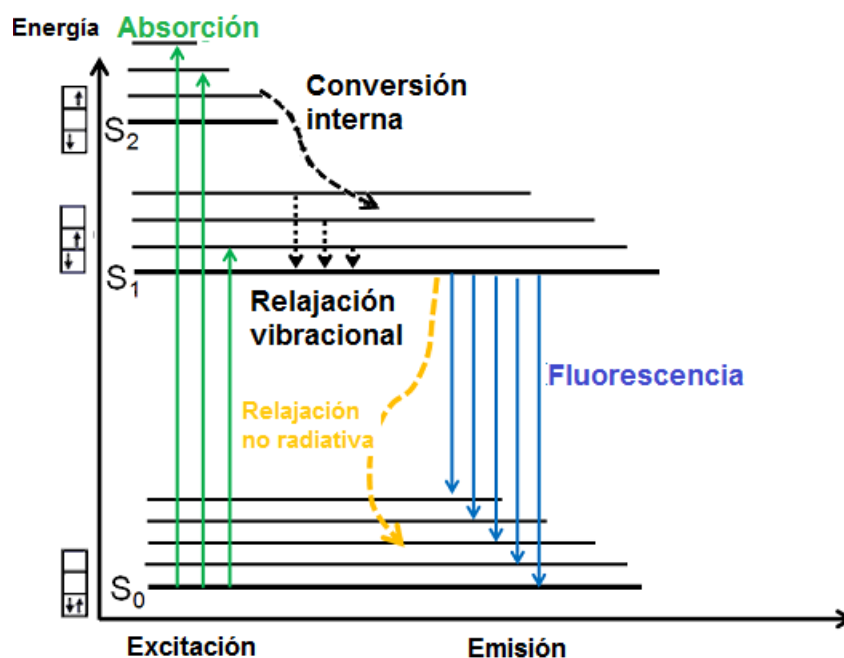


Figura 4. Diagrama de Jablonski que esquematiza la fluorescencia.

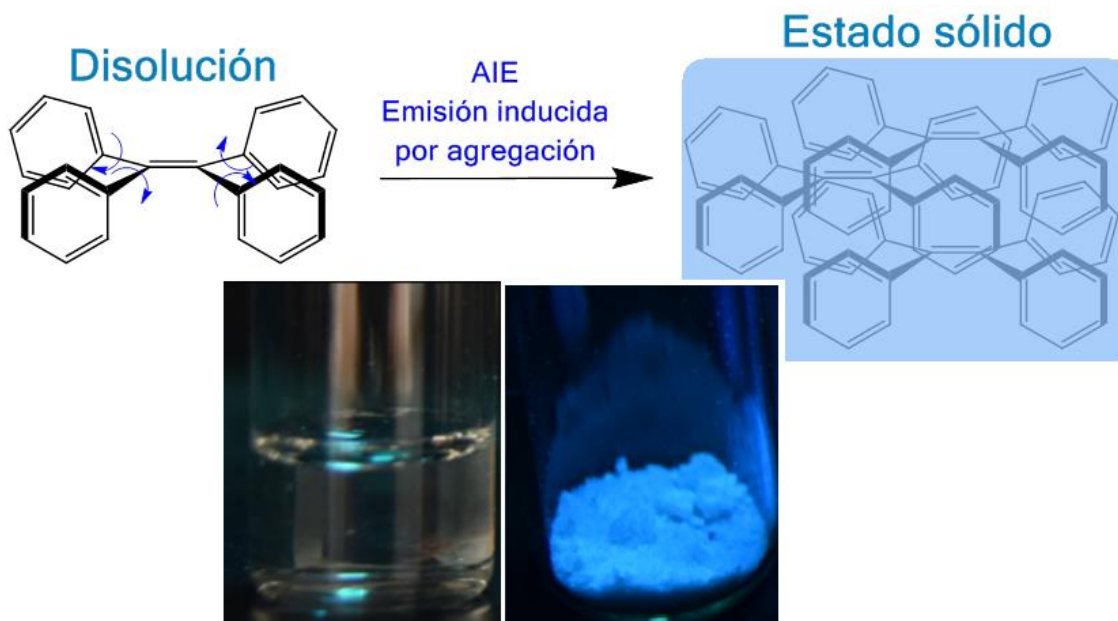
### 2.2.1 Efecto AIE

La emisión inducida por agregación AIE (Aggregation Induced Emission), es un fenómeno que presentan ciertos fluoróforos donde la emisión es más eficiente en estado sólido que en disolución.<sup>16</sup> Esto se debe principalmente a que en estado sólido se restringe la rotación y vibración intramolecular del compuesto disolución. Éste fenómeno fue reportado por primera vez en 2001 por el grupo de Ben Zhong Tang.<sup>17</sup> Existe una gran cantidad de moléculas que presentan el efecto AIE que

suelen ser compuestos poliaromáticos, una de ellas es el tetrafeniletileno y sus derivados.

### 2.2.2 Tetrafeniletileno

El etileno sustituido con cuatro anillos aromáticos (tetrafeniletileno) es una molécula orgánica sintetizada por primera vez por de Boissieu en 1888.<sup>18</sup> Esta molécula tiene enlaces  $\pi$  conjugados en toda su estructura (Figura 5) lo que le confiere propiedades ópticas características, que pueden ser modificadas con la sustitución apropiada en los anillos aromáticos.



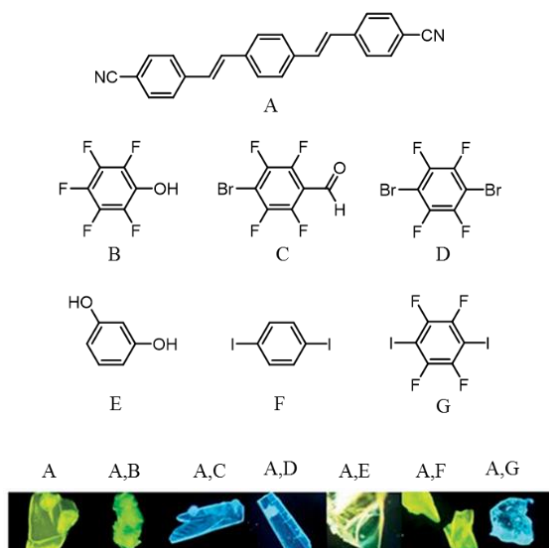
**Figura 5. Estructura del tetrafeniletileno(TFE) y emisión inducida por agregación.**

El tetrafeniletileno no es una molécula plana ya que la cercanía entre los anillos aromáticos provoca una torsión. Además en disolución los anillos aromáticos presentan una gran rotación intramolecular<sup>19</sup> por lo que en disolución el compuesto no presenta fluorescencia. En el estado sólido ésta molécula muestra el efecto de emisión inducida por agregación razón por la cual sus derivados son ideales para realizar estudios de formación de nuevos compuestos sólidos para cambiar la fluorescencia resultante mediante interacciones débiles con otros compuestos sólidos, formando cocristales.

## 2.3 Cocristales

Un cocrystal es un compuesto cristalino formado por dos o más especies moleculares diferentes en una relación estequiométrica definida, sólidas a temperatura ambiente y eléctricamente neutras, unidas entre sí por fuerzas no covalentes como lo son puentes de hidrógeno, puentes de halógeno e interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$ . Los cocristales se forman principalmente por la interacción supramoleculares entre ácidos carboxílicos, alcoholes, aminas aromáticas y halógenos.

Como se mencionó anteriormente una de las estrategias para inducir el cambio en la emisión de compuestos orgánicos fluorescentes es la formación de interacciones intermoleculares en el material por medio de la cocrystalización. El ejemplo de la Figura 6 muestra la variación en la emisión del compuesto A (1,4-bis-p-cianoestirilbenceno) al formar diferentes cocristales mediante enlaces de halógeno y de hidrógeno con cofomadores comerciales (B-G). Este método proporciona una forma fácil para el diseño y desarrollo de nuevos sólidos orgánicos con propiedades multifluorescentes.<sup>19</sup>



**Figura 6. Ejemplo de la modulación de la fluorescencia en el estado sólido por mecosíntesis, empleando 1,4-bis-p-cianoestirilbenceno (A) y varios cocristales obtenidos con los cofomadores mostrados (B-G).<sup>20</sup>**

Los cocristales pueden formarse por evaporación lenta de disolvente si la interacción a formar es más fuerte que las interacciones formadas en los compuestos puros, ya que la cristalización es principalmente una técnica de purificación y puede ocurrir que los compuestos cristalicen por separado en lugar de formar un cocrystal. Una alternativa más eficiente para formar cocristales en estado sólido sin necesidad de disolver los compuestos es la molienda mecánica conocida como mecano-síntesis.

## 2.4 Mecano-síntesis

Dado que mayoría de las reacciones orgánicas en disolución generan una cantidad de residuos considerable, en la actualidad los métodos de síntesis más amigables con el medio ambiente como la mecano-síntesis son muy atractivos y con rendimientos considerablemente altos.<sup>8,10,21</sup> Por definición una reacción mecanoquímica es aquella que es inducida por la absorción directa de energía mecánica<sup>22</sup> este tipo de reacciones tienen la ventaja de que pueden realizarse en ausencia de disolventes o en la mínima cantidad de éstos. La mecano-síntesis es una estrategia utilizada por la academia y la industria<sup>23</sup> en diferentes campos de la química como: síntesis orgánica e inorgánica<sup>24</sup>, química farmacéutica<sup>25</sup>, polímeros, catálisis, extracción de compuestos biológicamente activos y cocrystalización por mencionar algunos.<sup>8</sup>

La mecano-síntesis se puede realizar de manera manual con el uso de un mortero y pistilo o de manera automática con molinos mecánicos utilizados en un principio para el refinamiento de partículas.<sup>26</sup> La molienda es una técnica que conduce al rompimiento del sólido, la reducción del tamaño de partícula y por ende el aumento del área superficial, esto facilita las interacciones entre cada uno de los reactivos además de que la energía mecánica inducida en el proceso puede producir el cambio en la estructura química dando lugar a productos con propiedades diferentes a las iniciales (punto de fusión, luminiscencia, dureza, etc).<sup>10</sup>

Una de las técnicas más utilizadas en mecanoquímica es la molienda asistida por gota de disolvente (LAG por sus siglas en inglés)<sup>27</sup>, la cual utiliza una cantidad mínima de disolvente para favorecer las interacciones entre los reactivos y normalmente al término de la molienda el disolvente se ha evaporado, esta técnica ha mostrado una eficiencia superior para la formación de cocrisales en comparación con los métodos de cristalización en disolución.<sup>28</sup>

### 2.4.1 Variables en la molienda mecánica

Existen variables que pueden afectar considerablemente el rendimiento de una reacción mecanoquímica, las principales son la frecuencia de rotación, el tiempo de molienda y el material con el que se realiza la molienda, además se debe tomar en cuenta para cada reacción el tamaño y el número de bolas a utilizar.<sup>11</sup>

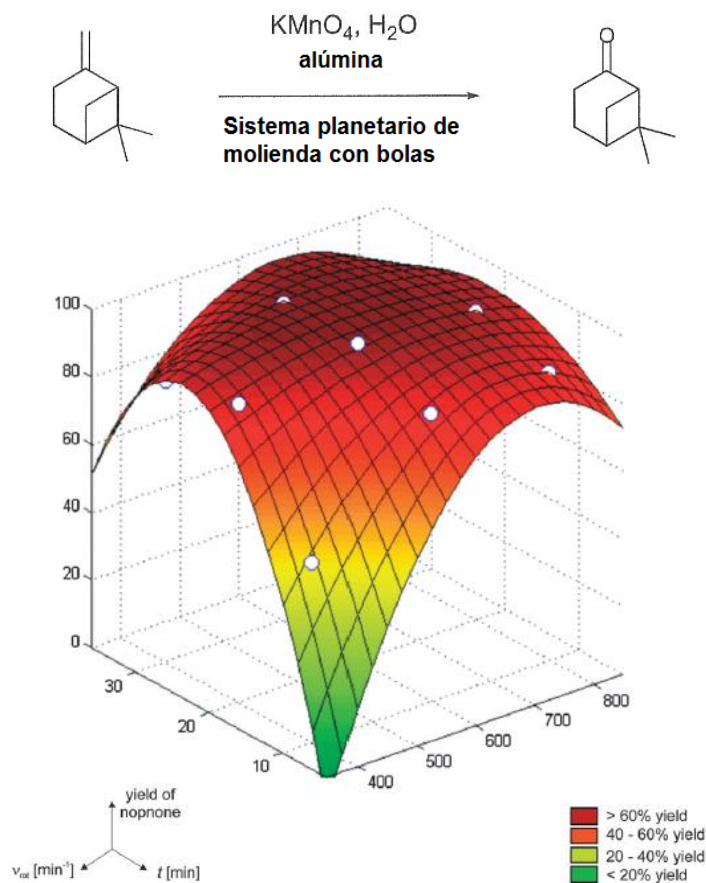


Figura 7. Relación entre la frecuencia de rotación ( $v_{\text{rot}}$ ), tiempo de molienda  $t$  y rendimiento de la nopinona por oxidación de  $\beta$ -pineno con  $\text{KMnO}_4$  en un sistema planetario de molienda con bolas.<sup>29</sup>

La reacción esquematizada en la Figura 7 es un ejemplo de la importancia de los parámetros anteriormente mencionados, la oxidación de  $\beta$ -pineno a la nopinona, se lleva a cabo con rendimientos altos si se muele alrededor de 20-30 minutos y con 600 rpm. También se debe considerar el tipo de reacción que se lleva a cabo por mecanosíntesis para optimizar los parámetros, pues son específicos para cada sistema.

## 2.5 Mecanocromismo

Cuando se aplica una fuerza mecánica a un compuesto colorido, éste puede presentar mecanocromismo que es el fenómeno de cambio de color de una muestra sólida causado por la aplicación de energía mecánica. Este cambio es reversible al color original mediante calentamiento o por recristalización.<sup>30,31</sup> Este fenómeno de molienda usualmente genera una forma metaestable en compuestos donde el arreglo molecular resultante no es tan rígido como en moléculas orgánicas. Por otra parte existe otro fenómeno llamado mecanofluorocromismo, que es el cambio en la emisión del compuesto cuando un estímulo externo como energía mecánica le es aplicado. Las propiedades fluorescentes de las moléculas en el estado sólido dependen del arreglo molecular, flexibilidad y de las interacciones moleculares del material.<sup>32</sup>

## 2.6 Aplicaciones

Algunas de las aplicaciones actuales de las propiedades anteriormente mencionadas se describen en los dos ejemplos que se muestran a continuación que presentan propiedades luminiscentes y están contruidos a base del autoensamblaje molecular. Estos pueden ser aplicados en el campo tecnológico como diodos orgánicos emisores de luz.<sup>33,34</sup>



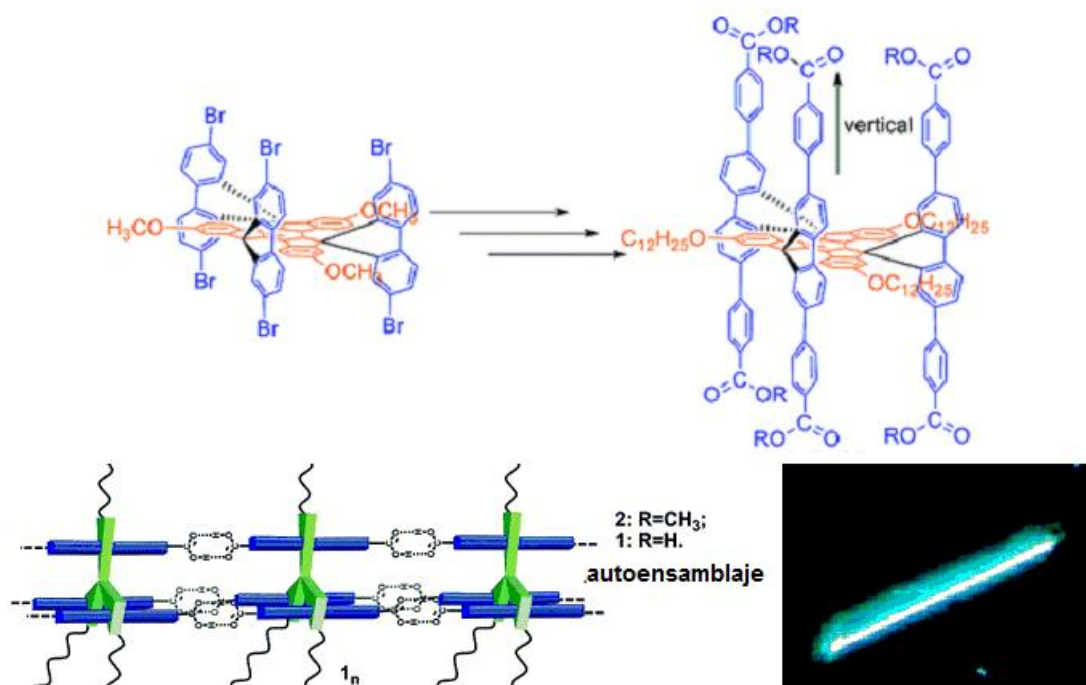


Figura 8. Estructura del compuesto con seis ácidos carboxílicos que forman nanocables mediante autoensamblaje y fotografía del compuesto fluorescente.

El compuesto supramolecular de la Figura 8 presenta seis ácidos carboxílicos que mediante el autoensamblaje forman un nanocable polimérico que presenta 22% de eficiencia en fotoluminiscencia en el estado sólido.<sup>35</sup>

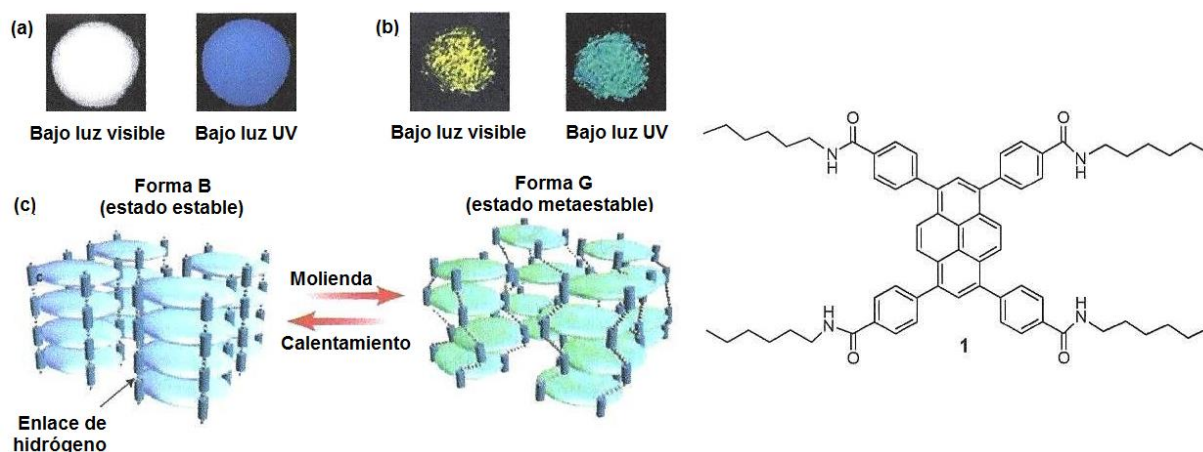


Figura 9. Imágenes del compuesto 1: (a) forma B y (b) forma G, bajo luz visible y UV (365 nm). (c) Representación esquemática de las estructuras ensambladas del compuesto colorido 1 en las formas B y G.



Por otro lado el compuesto **1** ilustrado en la Figura 9 muestra el fenómeno de mecanofluorocromismo, la forma sólida B se obtiene al agregar metanol a una solución del compuesto **1** con cloroformo precipitando un sólido blanco (a) que presenta una fuerte fluorescencia azul. Al presionar el sólido blanco con una espátula se observa el cambio de color a amarillo (b) y bajo una lámpara de UV la fluorescencia cambia a color verde. Este cambio puede revertirse al recristalizar el material.<sup>36</sup>

### 3. Objetivos

#### General

Estudiar la formación de nuevas estructuras sólidas fluorescentes a partir de derivados del tetrafeniletileno (TFE) mediante reconocimiento molecular con ayuda de coformadores comerciales y mecano-síntesis, para determinar sus propiedades resultantes como fluorescencia y estabilidad.

#### Particulares

- Sintetizar compuestos derivados del tetrafeniletileno que presenten propiedades fluorescentes y caracterizarlos en disolución por medio de las técnicas de  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  RMN, espectroscopia de IR, espectrometría de masas y fluorescencia.
- Sintetizar sólidos con propiedades diferentes a los derivados originales del TFE con ayuda de coformadores comerciales y establecer la estequiometría adecuada para su formación por mecano-síntesis.
- Comparar la efectividad de los métodos de mecano-síntesis con mortero y pistilo y la molienda automatizada para determinar el mejor método de síntesis.
- Caracterizar los sólidos obtenidos de la mecano-síntesis por medio del punto de fusión, espectroscopia de IR, difracción de rayos-X en polvos y análisis de estabilidad térmica.

## 4. Hipótesis

La energía mecánica aplicada a dos compuestos químicamente distintos pero con interacciones supramoleculares favorecidas dará paso a la formación de un nuevo sólido con propiedades diferentes a los materiales de partida. Los grupos funcionales situados en la posición *para* del anillo aromático en los derivados del tetrafeniletileno actuarán como donadores de enlace de hidrógeno o halógeno según sea el caso, y los coformadores que son bases nitrogenadas, como aceptores de estas interacciones.

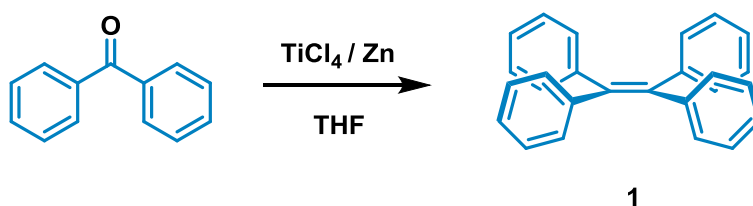
## 5. Metodología

### 5.1 Síntesis y caracterización de derivados del tetrafeniletileno.

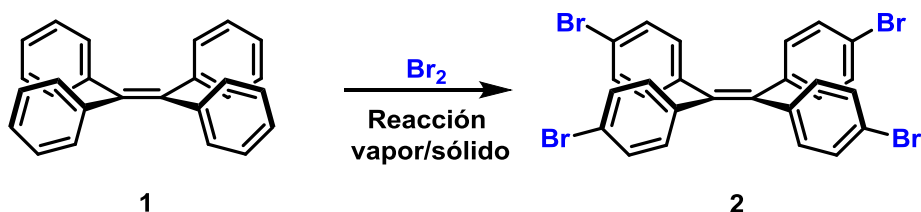
En esta sección se describirá la metodología planteada para sintetizar los compuestos deseados.

La síntesis del tetrafeniletileno **1** se realizará mediante un acoplamiento McMurry utilizando benzofenona,  $\text{TiCl}_4$ , zinc en polvo y THF seco.<sup>37</sup> La síntesis del tetrakis(4-bromofenil)etileno **2** se realizará mediante una sustitución electrofílica aromática del compuesto **1** por una reacción vapor/sólido con  $\text{Br}_2$ . Las reacciones se muestran en el Esquema 1, así como en el Esquema 2.

Esquema 1. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrafeniletileno.

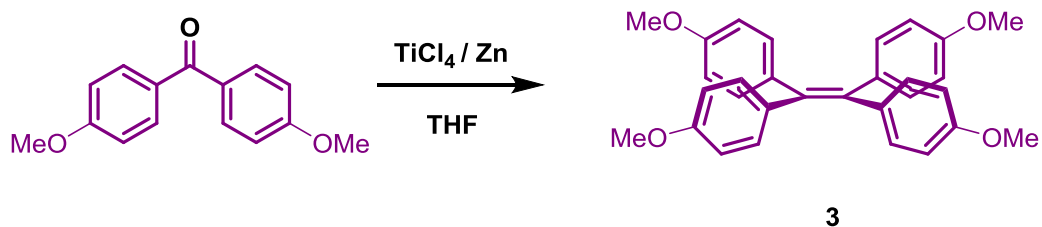


Esquema 2. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-bromofenil)etileno.

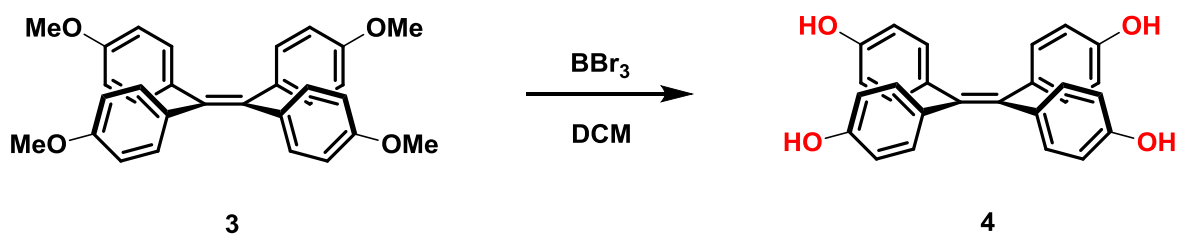


Para obtener el compuestos tetrakis(4-metoxifenil)etileno **3** se utilizará 4,4'-dimetoxibenzofenona,  $\text{TiCl}_4$ , zinc en polvo y THF seco, mediante un acoplamiento McMurry (Esquema 3). Por otra parte la síntesis del compuesto **4** tetrakis(4-hidroxifenil) etileno se obtendrá por la desprotección del compuesto **3** con  $\text{BBr}_3$  en DCM (Esquema 4).

**Esquema 3. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-metoxifenil)etileno.**

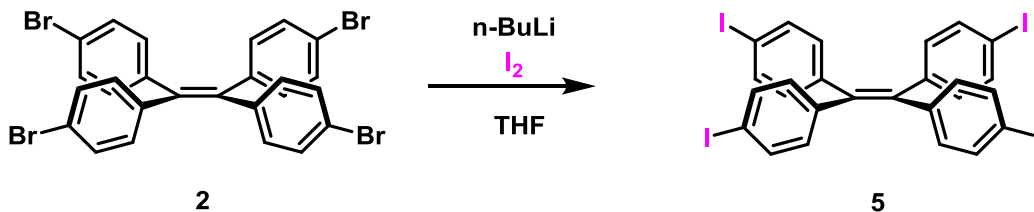


**Esquema 4. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-hidroxifenil)etileno.**



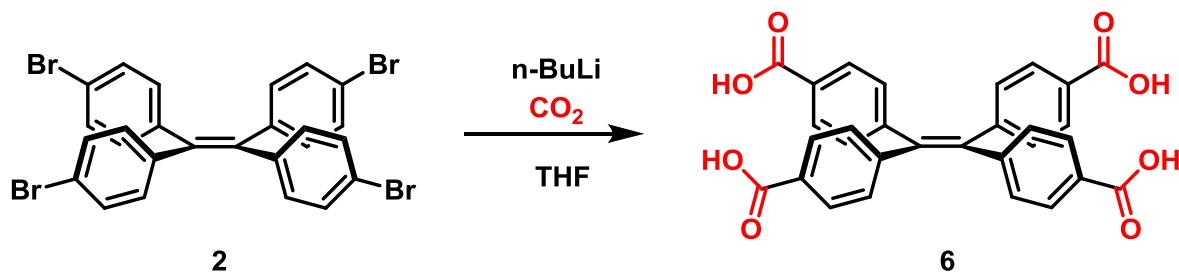
Para la formación del tetrakis(4-iodofenil)etileno **5** se pretende utilizar el compuesto **2** y mediante la reacción con n-butil litio, para dar paso a la formación del tetraanión del tetrafeniletileno. Posteriormente se añadirá  $\text{I}_2$  para formar el producto deseado (Esquema 5).

**Esquema 5. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-iodofenil)etileno.**



Al igual que el compuesto anterior, el tetrakis(4-carboxifenil) etileno **6** se obtendrá del compuesto tetrabromado **2** (Esquema 6).

Esquema 6. Propuesta de síntesis para la obtención de tetrakis(4-carboxifenil)etileno.



Los seis compuestos sintetizados se caracterizarán mediante las técnicas espectroscópicas de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en disolución, fluorescencia e IR en estado sólido, así como la técnica espectrométrica de masas (EM) DART. Los puntos de fusión se determinarán en un equipo Fisher-Johns.

## 5.2 Reacciones en estado sólido

Los compuestos propuestos se harán reaccionar por medio de mecano-síntesis con bases nitrogenadas para estudiar su reactividad, las interacciones que se pretenden formar son débiles tipo puente de hidrogeno y halógeno y se ilustran en la Figura 10. Para lograr la formación de nuevas formas solidas se deberá variar la estequiometria de la reacción en estado sólido y se determinará la eficiencia entre la molienda manual y la mecánica.

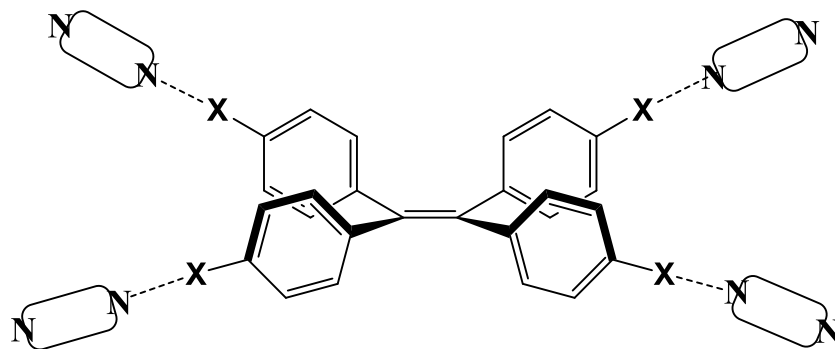


Figura 10. Posible interacción entre los derivados de TFE (donadores) y cofomadores (aceptores) comerciales.

### 5.3 Caracterización de sólidos

Para estudiar la formación de las interacciones entre los coformadores y cada uno de los derivados del TFE se utilizarán las siguientes técnicas:

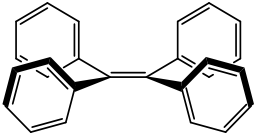
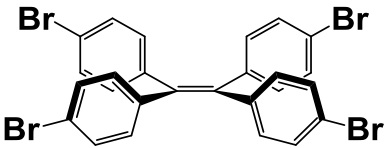
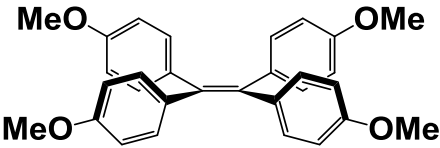
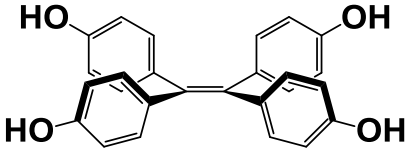
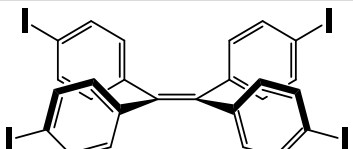
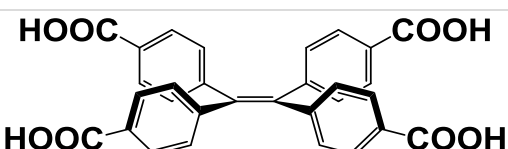
- a) Espectroscopia IR: Técnica ATR, es útil al proporcionar bandas vibracionales características en la formación de un puente de hidrógeno, en este caso entre los compuestos **4** y **6** y el coformador correspondiente.
- b) Espectroscopia de RMN en disolución: A pesar de que las interacciones que se forman son relativamente débiles y se pueden eliminar al disolver los compuestos molidos, se utilizará esta técnica para verificar que la proporción de los compuestos se mantenga después de la molienda.
- c) Análisis térmicos: Se realizan análisis de DSC y TGA, estas técnicas son útiles en la determinación transiciones de fase sólido-sólido o sólido-líquido, en particular para determinar el punto de fusión de los compuestos sintetizados y de las mezclas después de la molienda, además de saber la estabilidad térmica de los compuestos.
- d) Difracción de rayos X polvos: Esta técnica proporcionará la información necesaria para saber si se obtuvo una nueva fase cristalina de los sólidos en la molienda o si el material presenta amorfización, se pueden comparar los patrones de difracción de los derivados del tetrafeniletieno y las de las mezclas con los coformadores.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1 Síntesis y caracterización de derivados del tetrafeniletileno.

Mediante las reacciones propuestas en la metodología se logró sintetizar cada uno de los derivados del TFE en diferentes rendimientos, los cuales se caracterizaron por medio de RMN  $^1\text{H}$  Y  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masas (DART) y espectroscopia de IR. Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo Fisher-Johns sin correcciones posteriores. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

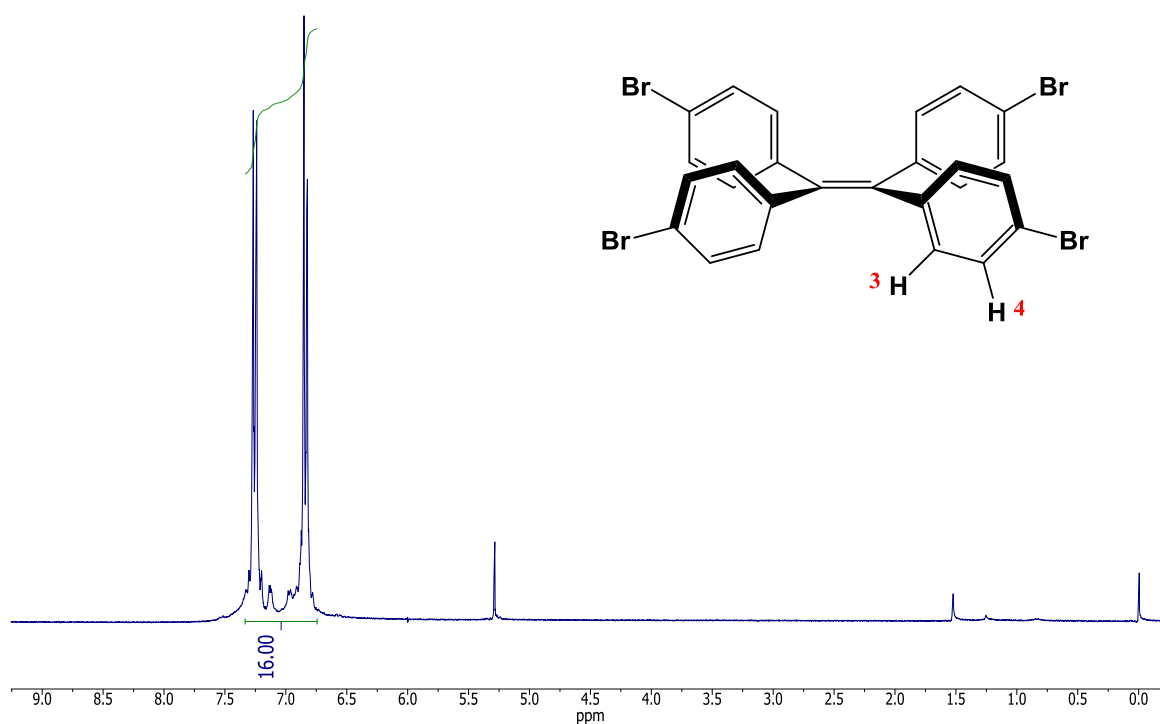
Tabla 2. Derivados del tetrafeniletileno sintetizados.

Compuesto	Rendimiento	Punto de fusión	Aspecto
	92%	203-205°C	Sólido blanco
	89%	244-246°C	Sólido blanco
	92%	181-184°C	Sólido blanco
	90%	329-332°C	Sólido morado.
	20%	230-235°C	Sólido color beige
	30%	>250°C	Sólido amarillo pálido



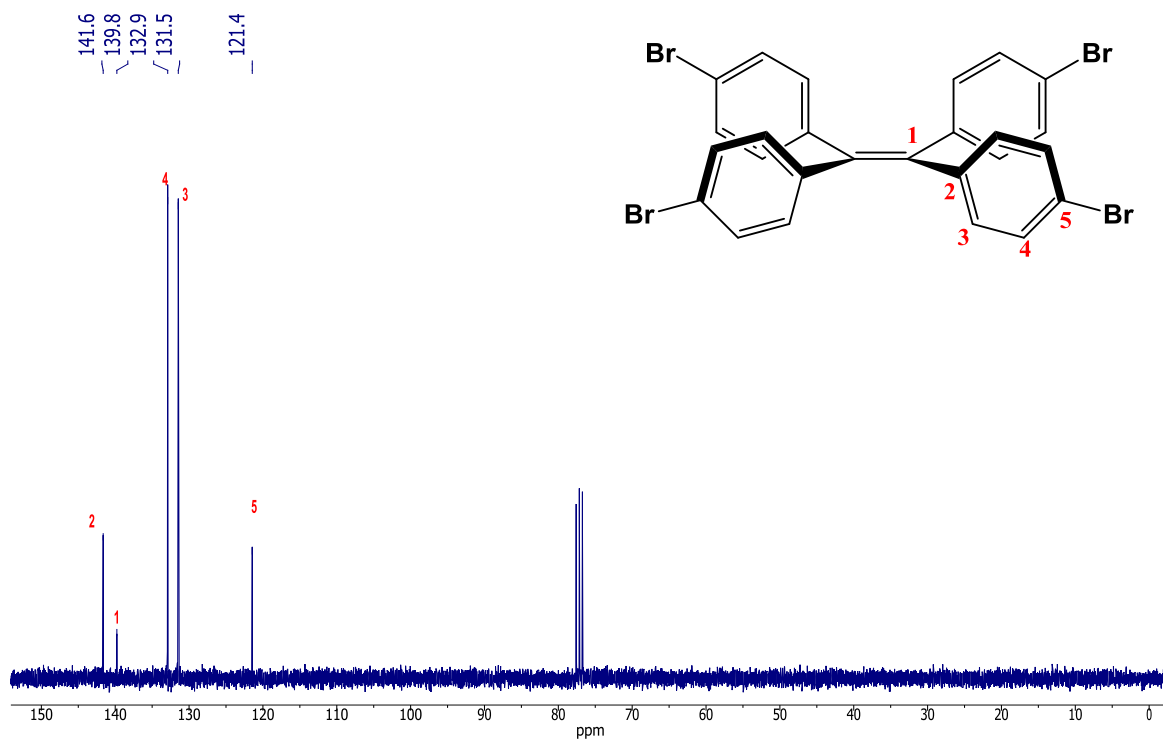
### 6.1.1 Caracterización por RMN

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por medio de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , dependiendo de su solubilidad se determinaron en los disolventes deuterados  $\text{CDCl}_3$  ó  $\text{DMSO-d}_6$ . Como ejemplo del análisis realizado a cada producto se tomó a los compuestos **2** y **4**. Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **1**, **3**, **5** y **6** se pueden consultar en la sección de anexo.



**Figura 11. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del tetrakis(4-bromofenil)etileno (compuesto 2) [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].**

En el espectro de  $^1\text{H}$  del compuesto **2** se observa el sistema AA'-BB' en 7.05 ppm (16H) para los protones del anillo aromático del tetrakis(4-bromofenil)etileno (Figura 11) que confirman su sustitución en la posición *para*. Así mismo en el espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **2** que se muestra en la Figura 12 se observan cinco señales en la región de carbonos aromáticos en 141.6 ( $\text{C}_2$ ), 139.7 ( $\text{C}_1$ ), 132.8 ( $\text{C}_3$ ), 131.4 ( $\text{C}_4$ ), 121.4 ( $\text{C}_5$ ). El desplazamiento del carbono 5 hacia campos altos confirma la presencia del átomo de bromo.



**Figura 12. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del tetrakis(4-bromofenil)etileno compuesto 2 [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].**

Para el compuesto **4** el espectro de  $^1\text{H}$  en dimetilsulfóxido- $d_6$  de la Figura 13 se observa el sistema AA'-BB' en 6.61 ppm correspondientes a los 16H de los anillos aromáticos que confirman de nuevo la sustitución en la posición *para* y la señal del protón proveniente del fenol en 9.3 ppm, lo cual corrobora que la desprotección del compuesto **3** se llevó a cabo de manera completa, además de que no hay presencia de los protones base de oxígeno del grupo metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ). Para el espectro de  $^{13}\text{C}$  mostrado en la Figura 14 se aprecian cinco señales en la región aromática consistentes a la simetría de la molécula: 155.4 ( $\text{C}_5$ ), 137.7 ( $\text{C}_1$ ), 135.1 ( $\text{C}_2$ ), 132 ( $\text{C}_3$ ), 114.5 ( $\text{C}_4$ ), la señal del carbono 5 pertenece a un carbono aromático  $p^2$  base de oxígeno razón por la cual se desplaza a mayores ppm lo que confirma la presencia del fenol.

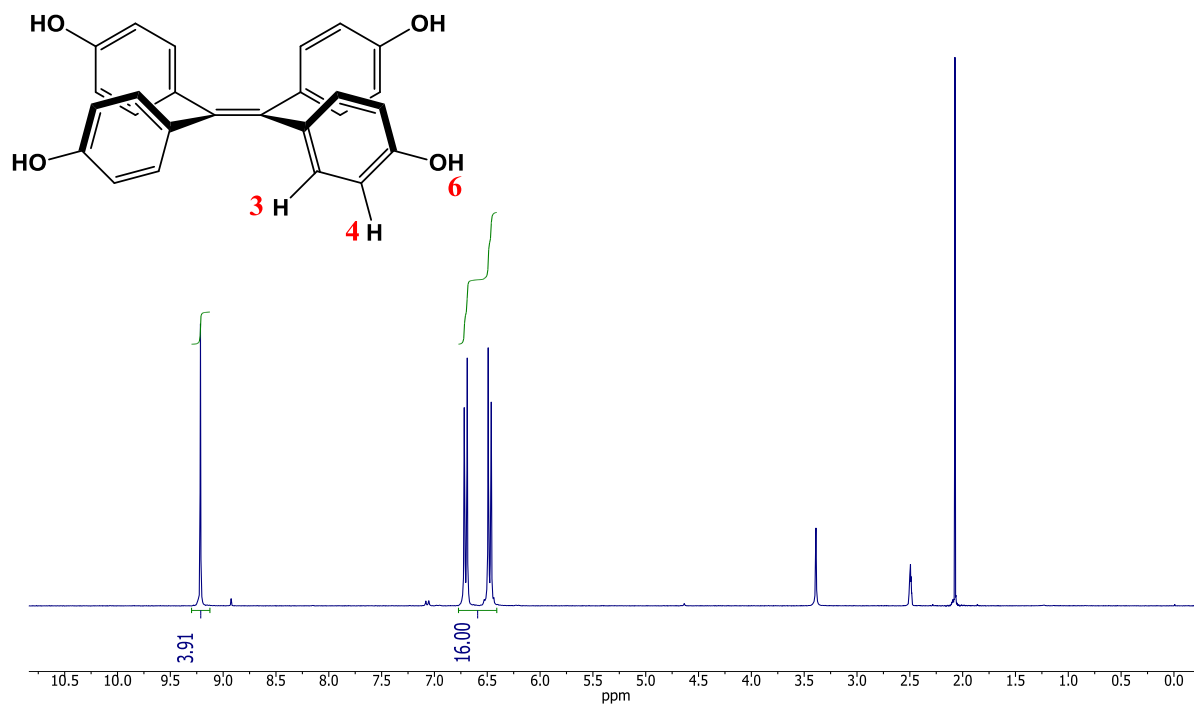


Figura 13. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del tetrakis(4-hidroxifenil)etileno (compuesto 4) [300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ].

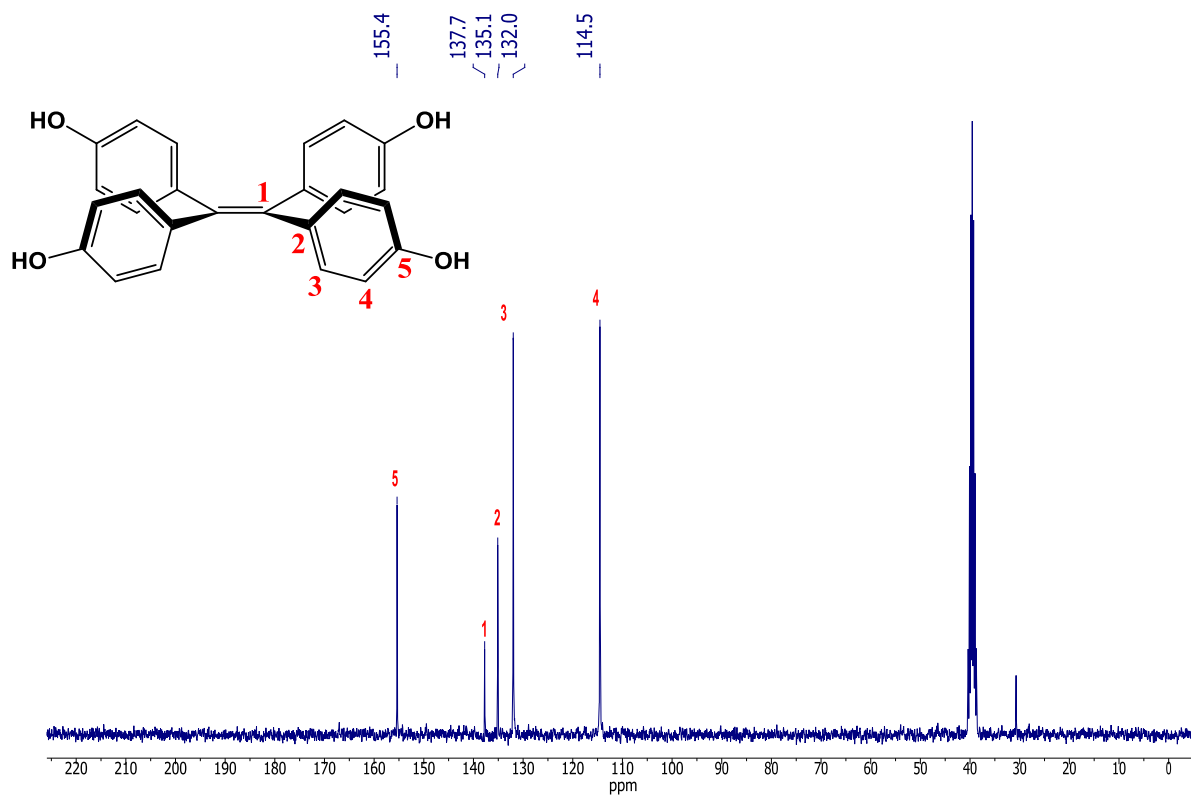


Figura 14. Espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  del tetrakis(4-hidroxifenil)etileno compuesto 4 [75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ].

### 6.1.2 Caracterización por espectrometría de masas (EM)

Los compuestos sintetizados se analizaron mediante espectrometría de masas por la técnica de DART alta resolución. Para el compuesto **2** tetrakis(4-bromofenil)etileno con fórmula molecular  $C_{26}H_{19}Br_4$  se encontró una masa de 648.80004 y se comparó con su masa calculada de 648.80228, lo que representa un error del 3.46 ppm. Esto confirma la obtención del compuesto tetrabromado además de que se muestra el patrón característico a la abundancia isotópica para el bromo, la molécula tiene cuatro bromos por lo que se tendrán los dos isótopos  $^{79}Br$  y  $^{81}Br$  (Figura 15).

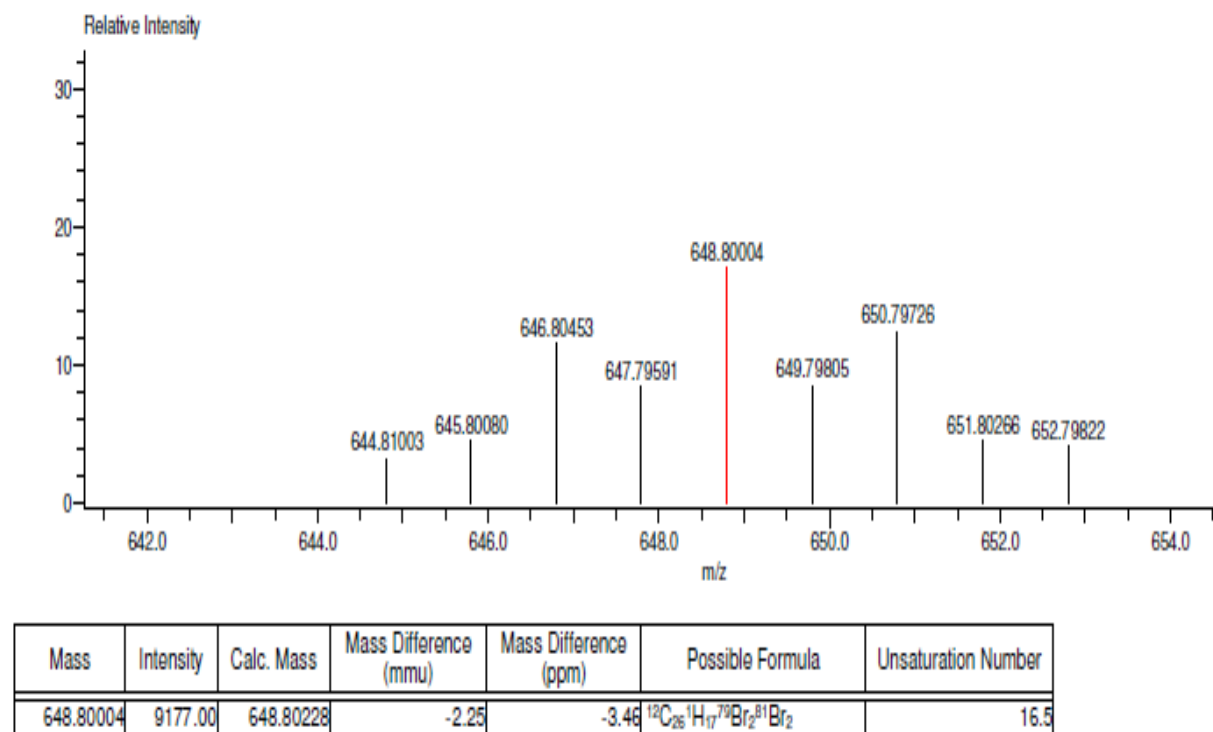
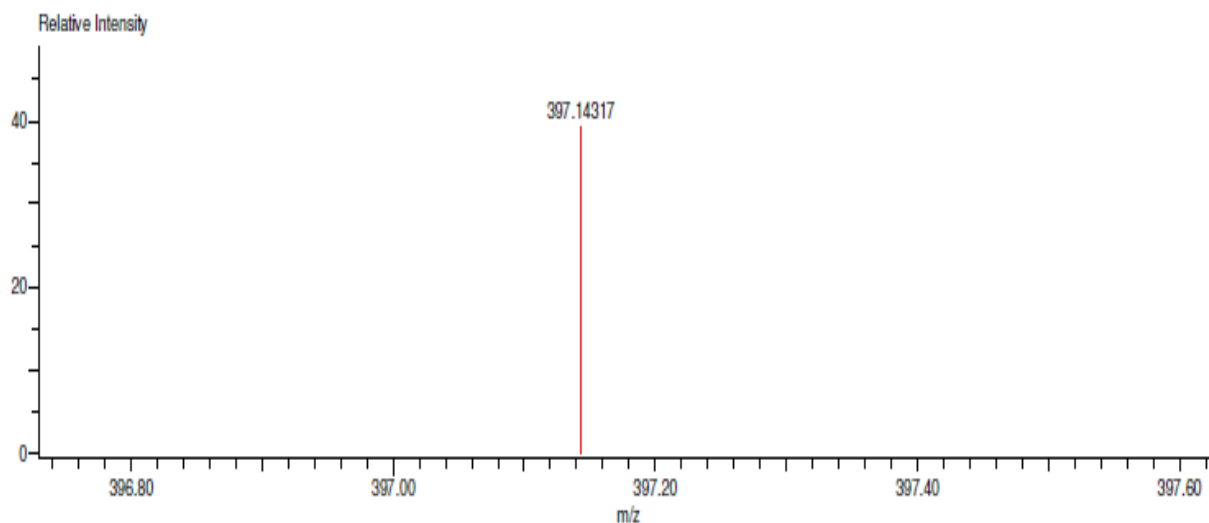


Figura 15 Espectro de masas para el compuesto **2**.

Para el compuesto **4** tetrakis(4-hidroxifenil)etileno con fórmula molecular  $C_{26}H_{21}O_4$  se encontró una masa de 397.14317, la masa calculada con base a su fórmula es de 397.14398 lo que representa un error de 2.05 ppm (Figura 16).

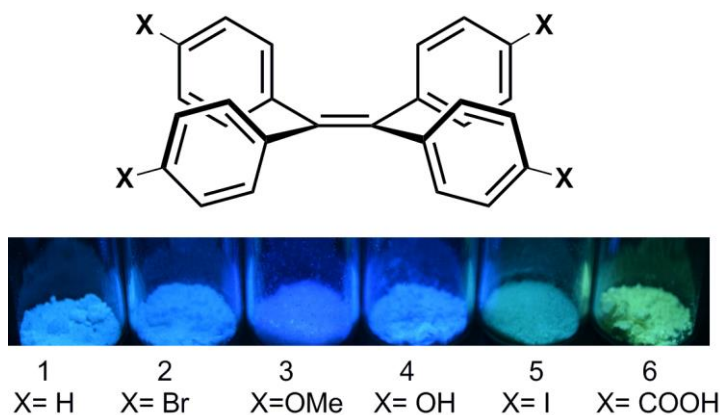


Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
397.14317	80801.44	397.14398	-0.81	-2.05	$^{12}C_{26}^{1}H_{21}^{16}O_4$	16.5

**Figura 16. Espectro de masas para el compuesto 4.**

Los espectros de masas de los compuestos **1**, **3**, **5** y **6** se pueden consultar en la sección de anexo.

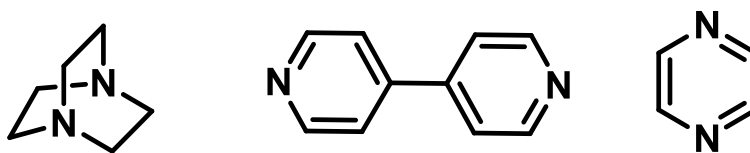
A pesar de que los seis compuestos sintetizados muestran fluorescencia en el estado sólido (Figura 17) se seleccionaron dos posibles formadores de cocrisales debido a su facilidad de obtención, lo que permite estudiar la formación de nuevas formas sólidas y explorar el cambio en su fluorescencia. Los compuestos **2** y **4** son de interés particular ya que la sustitución en la posición *para* del anillo aromático puede funcionar como donador de enlace halógeno para el caso del compuesto **2**, y como donador en un enlace de hidrogeno para el caso del compuesto **4**.



**Figura 17. Los derivados del tetrafeniletileno sintetizados, muestran fluorescencia en estado sólido (lámpara UV 365 nm).**

## 6.2 Mecanosíntesis

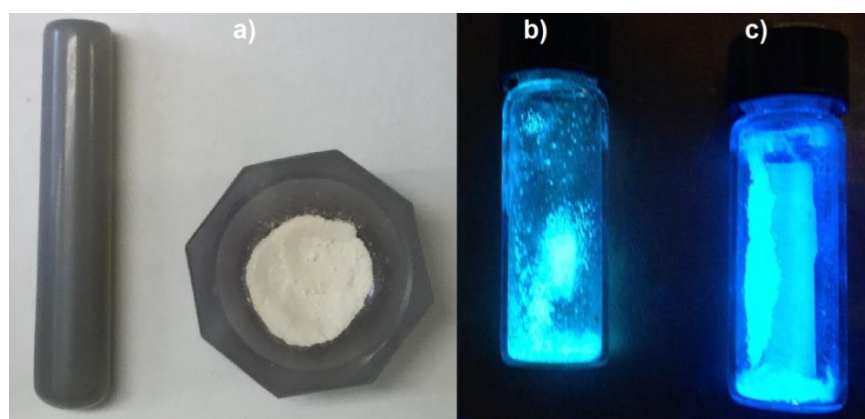
Para estudiar la reactividad y modulación de la fluorescencia en estado sólido de los compuestos sintetizados, se utilizó DABCO, 4,4'-dipiridil y pirazina como cofomadores, los cuales se obtuvieron comercialmente y se emplearon sin purificación adicional. Estos cofomadores son bases nitrogenadas ilustradas en la Figura 18 que se eligieron por ser buenos aceptores del enlace de hidrógeno y halógeno, se ha reportado su eficiencia en la formación de compuestos supramoleculares unidos por estas interacciones<sup>38</sup> además de ser compuestos de bajo costo. Las técnicas utilizadas para realizar la mecano-síntesis fueron la molienda manual con mortero y pistilo y la molienda con un molino mecánico, ambos asistidos con gota de disolvente.



**Figura 18. Estructura y punto de fusión de los cofomadores utilizados en la molienda: 1,4-diazobiciclo[2.2.2]octano (DABCO) (70-73°C), 4,4'-dipiridil (DIPI) (110-112°C) y pirazina (50-56°C) respectivamente.**

### 6.2.1 Molienda manual

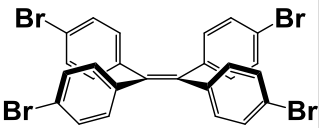
En un primer intento para dar paso a la formación de sólidos con propiedades diferentes, se utilizó un mortero de ágata con pistilo. Se realizaron pruebas con el compuesto **2** y como coformador la pirazina en proporciones 1:1, 1:2, 2:1 y 1:4. Los compuestos se colocaron en el mortero y se molieron durante 30 minutos junto con una gota de disolvente (AcOEt 50  $\mu$ L) por la técnica de LAG (molienda asistida por disolvente). Una vez terminada la molienda para cada mezcla no se observaron cambios aparentes en los sólidos (Figura 19).



**Figura 19. a) Compuestos antes de la molienda, b) proporción 1:1, c) proporción 1:2 después de la molienda bajo lámpara UV (365 nm).**

Los resultados del punto de fusión se presentan en la Tabla 3. Como ejemplo en la proporción 1:1 parte del compuesto comienza a fundir hasta 190-200°C que se puede asociar a la pirazina aunque el cambio son 134°C por arriba de su punto de fusión (50-56°C), que se puede atribuir a una interacción entre el bromo y el nitrógeno de la pirazina, el segundo punto de fusión observado en 253°C es cercano al punto de fusión de tetrafenil bromado (244-246°C).

**Tabla 3. Resultados obtenidos de la molienda manual con mortero y pistilo de ágata (30 minutos de molienda con 50  $\mu$ L de AcOEt).**

Compuesto	Coformador	Proporción	Punto de fusión
	PIRAZINA	1:1	Disminución de tamaño en 190-200°C, 220°C. Funde completamente en 253°C.
	PIRAZINA	1:2	180-210°C funde una parte, funde completamente en 250-254°C.
	PIRAZINA	2:1	225-236°C funde una parte, funde completamente en 251-254°C.
	PIRAZINA	1:4	Funde una cantidad considerable en 130-150°C, funde por completo en 248-252°C.

Posteriormente se realizó la caracterización de las mezclas mediante  $^1\text{H}$ -RMN en disolución para saber si la relación estequiométrica se mantuvo aún después de la molienda manual. Como se puede apreciar en los espectros de la Figura 20, la señal perteneciente a la pirazina (espectro 5) se encuentra en 8.5 ppm, y en los espectros 1-4 se muestran las proporciones molidas y no se observa la señal de la pirazina en ninguno de los cuatro casos, esto se puede atribuir a que la pirazina tiene un bajo punto de fusión (50-56°C) y al agregar una fuerza mecánica hay una pérdida significativa del coformador.

Con la variación en los puntos de fusión obtenidos de la molienda manual y la pérdida de pirazina, se optó por cambiar el coformador. La molienda manual con mortero y pistilo tiene grandes variaciones en la fuerza aplicada en cada molienda por lo que se consideró que no es reproducible, y puede existir pérdida de material por no ser un sistema cerrado, por esta razón se decidió hacer las reacciones en estado sólido con un molino automatizado. Además se definieron sólo dos proporciones relativas de TFE y coformador para las siguientes reacciones (1:2 y 1:4) ya que el derivado de tetrafeniletieno tiene cuatro posiciones reactivas y la



base nitrogenada escogida tiene dos, sabiendo esto se hizo la relación estequiométrica.

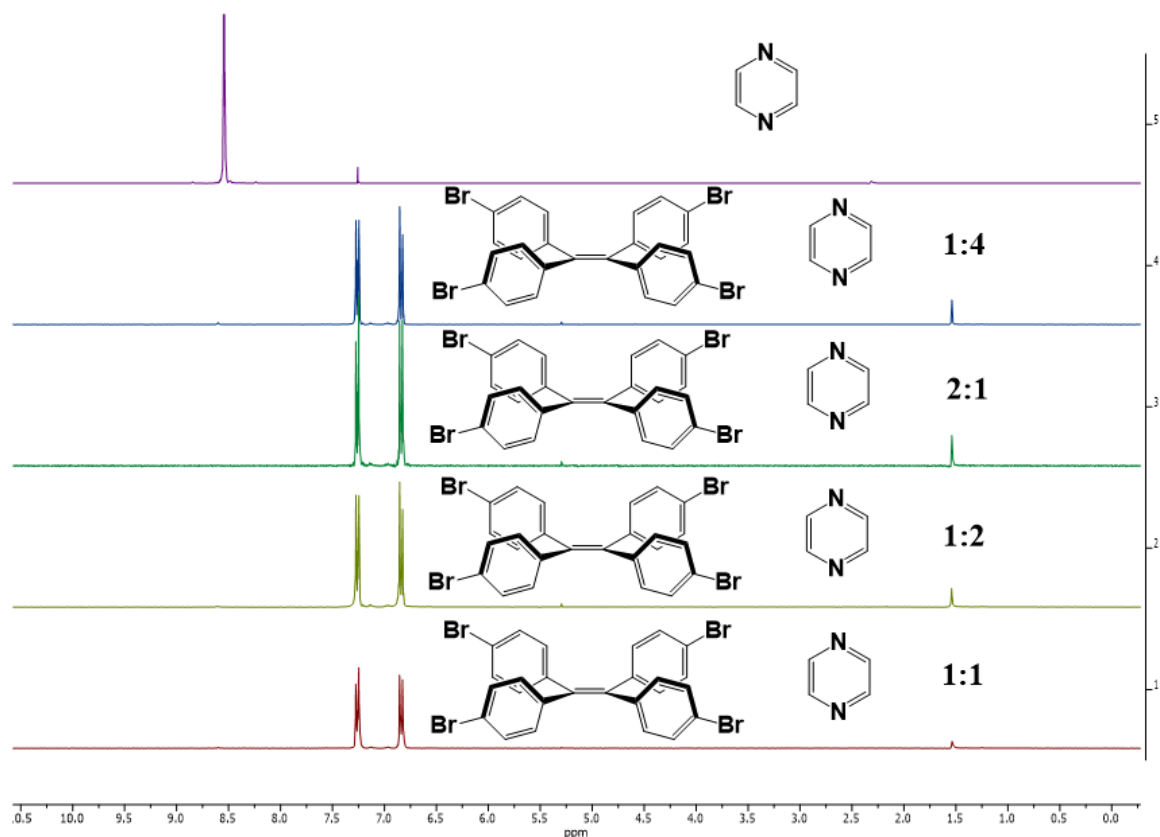


Figura 20. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de: 1) proporción (1:1) compuesto 2 y pirazina, 2) proporción (1:2) compuesto 2 y pirazina, 3) proporción (2:1) compuesto 2 y pirazina, 4) proporción (4:1) compuesto 2 y pirazina, 5) pirazina. [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

### 6.2.2 Molienda automatizada

Los compuestos **2** y **4** se mezclaron en cantidades estequiométricas con los cofomadores de la Figura 18 excepto la pirazina y se molieron empleando un molino planetario *PULVERISETTE 7 premium* marca Fritsch, por la técnica de LAG (molienda asistida por disolvente) utilizando 100 μL de AcOEt. Cada mezcla se molió durante 30 minutos a 600 rpm de acuerdo lo consultado en la literatura<sup>23</sup> No se variaron otras condiciones de molienda debido a la restricción del tiempo.

Las mezclas de reacción y el punto de fusión se muestran en la Tabla 4, el punto de fusión del DABCO es de 70-73°C y del DIPI es de 110-112°C.



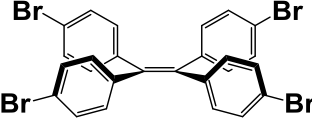
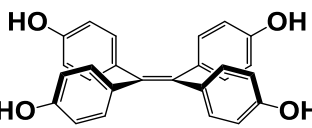
**Figura 21. a) Compuestos antes de la molienda, b) compuesto 4 y DIPI (1:2) después de 30 minutos de reacción, c) compuesto 4 y DABCO (1:2) después de 30 minutos de reacción.**

Después de la molienda se apreció un cambio de color en los sólidos, el más visible fue en el compuesto 4 con DIPI en proporción (1:2) que cambio a color amarillo y con DABCO en la misma proporción que el cambio de color fue a naranja pálido (Figura 21). También mostraron cambios notorios en su fluorescencia, como ejemplo se muestra en la Figura 22 inciso d, el tetrakis(4-hidroxifenil)etileno que al reaccionar con DIPI en proporción (1:2) ya no se observa fluorescencia. En el inciso c también se puede ver el cambio con respecto al compuesto puro del inciso a.

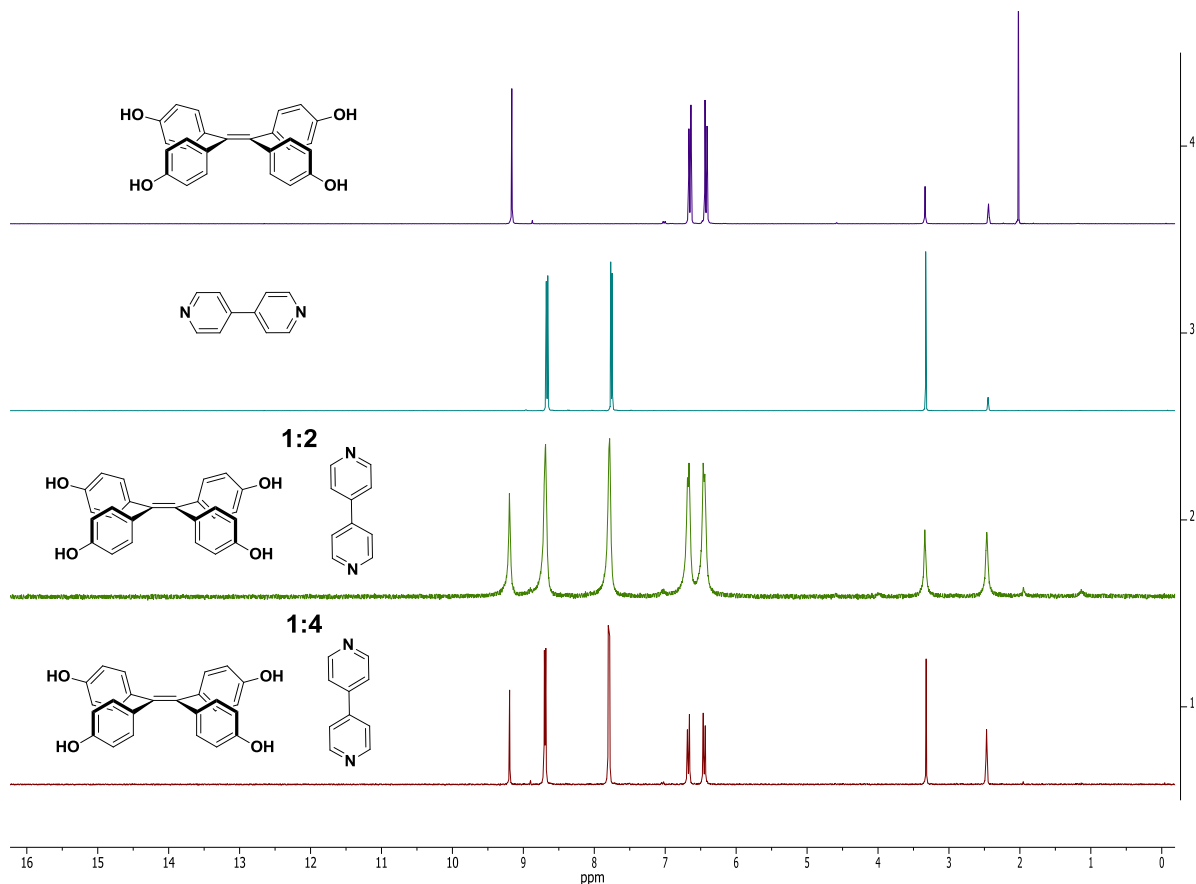


**Figura 22. Compuestos obtenidos de la molienda mecánica (600 rpm/30 min/AcOEt). a) Compuesto 4, b) mezcla (1:2) compuesto 4 y DABCO, c) mezcla (1:4) compuesto 4 y DABCO, d) mezcla (1:2) compuesto 4 y DIPI. Lámpara UV 365 nm.**

**Tabla 4. Estequiometría propuesta para las reacciones en estado sólido con molienda automatizada (30 minutos de molienda/ 600 rpm/ 50  $\mu$ L de AcOEt).**

Compuesto	Coformador	Proporción	Punto de fusión
	DABCO	1:2	198°C funde una parte Fundé completamente en 225-230°C
	DABCO	1:4	161°C funde una parte 200°C funde una parte 225°C funde completamente
	DIPI	1:2	Funde una pequeña parte en 110°C, solidifica en 170°C, comienza a fundir a partir de 238-246°C.
	DIPI	1:4	106°C comienza a fundir una parte, solidifica en 180°C, funde completamente en 240-245°C
	DABCO	1:2	No se muestran cambios en el sólido, a partir de 235°C toma un color rosa pálido.
	DABCO	1:4	No se muestran cambios en el sólido, a partir de 237°C toma un color rosa pálido.
	DIPI	1:2	El sólido perdió coloración amarilla en 100°C, no muestra cambio en la temperatura que funde el coformador, 210°C funde una pequeña parte, compuesto toma coloración naranja (T. máxima 260°C)
	DIPI	1:4	No muestra cambio en 110-112°C, en 255°C toma una coloración naranja (T. máxima 260°C).

Para asegurar que la proporción de los compuestos mezclados se mantenía después de la molienda automática se realizaron análisis de  $^1\text{H}$  RMN, los espectros en la Figura 23 muestran que las mezclas (1:2) y (1:4) para el compuesto **4** y DIPI sí guardan relación estequiométrica ya que no hay pérdida del coformador como en el caso de la molienda manual con mortero y pistilo.



**Figura 23. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de: 1) proporción (1:4) compuesto **4** y DIPI, 2) proporción (1:2) compuesto **4** y DIPI, 3) coformador DIPI puro, 4) Compuesto **4** puro [300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ].**

Los primeros resultados descritos anteriormente como el cambio en el punto de fusión, el cambio de color después de la molienda y la variación de fluorescencia en algunas mezclas muestran la posible formación de la interacción deseada, en la siguiente sección se describen los análisis realizados para corroborar esta información.

## 6.3 Caracterización de sólidos

### 6.3.1 Espectroscopia de infrarrojo

Los derivados de tetrafeniletileno y los cofomadores DABCO y DIPI se analizaron por medio de espectroscopia de IR, esto con el fin de obtener las bandas de vibración características para cada compuesto puro, y posteriormente compararlas con las mezclas obtenidas a partir de la molienda mecánica.

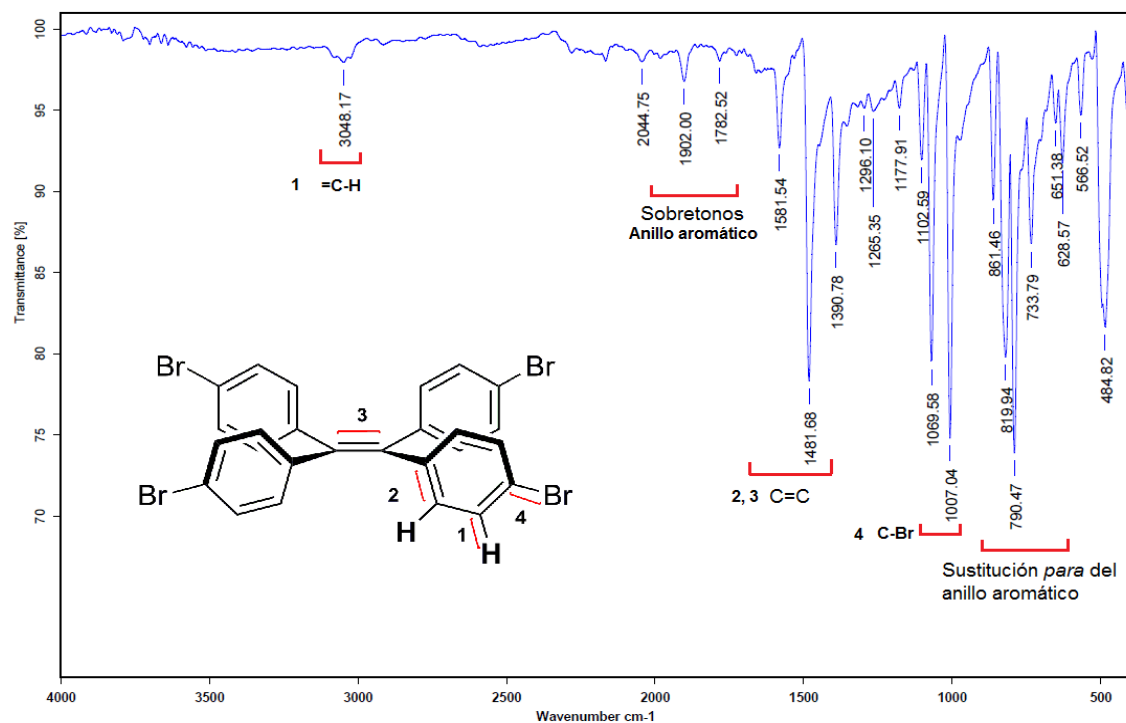


Figura 24. Espectro de IR (ATR) del compuesto 2 tetrakis(4-bromofenil)etileno.

Para el compuesto 2 se pueden observar las vibraciones de C-H para el anillo aromático, los sobretonos que confirman una sustitución del anillos aromático en la posición *para* y también la señal del enlace C-Br en 1007cm<sup>-1</sup> (Figura 24). Para el espectro de la Figura 25 se observa presencia de humedad en la muestra pero no se aprecian cambios con respecto al espectro del compuesto 2 puro y del cofomador (consultar sección de anexo).

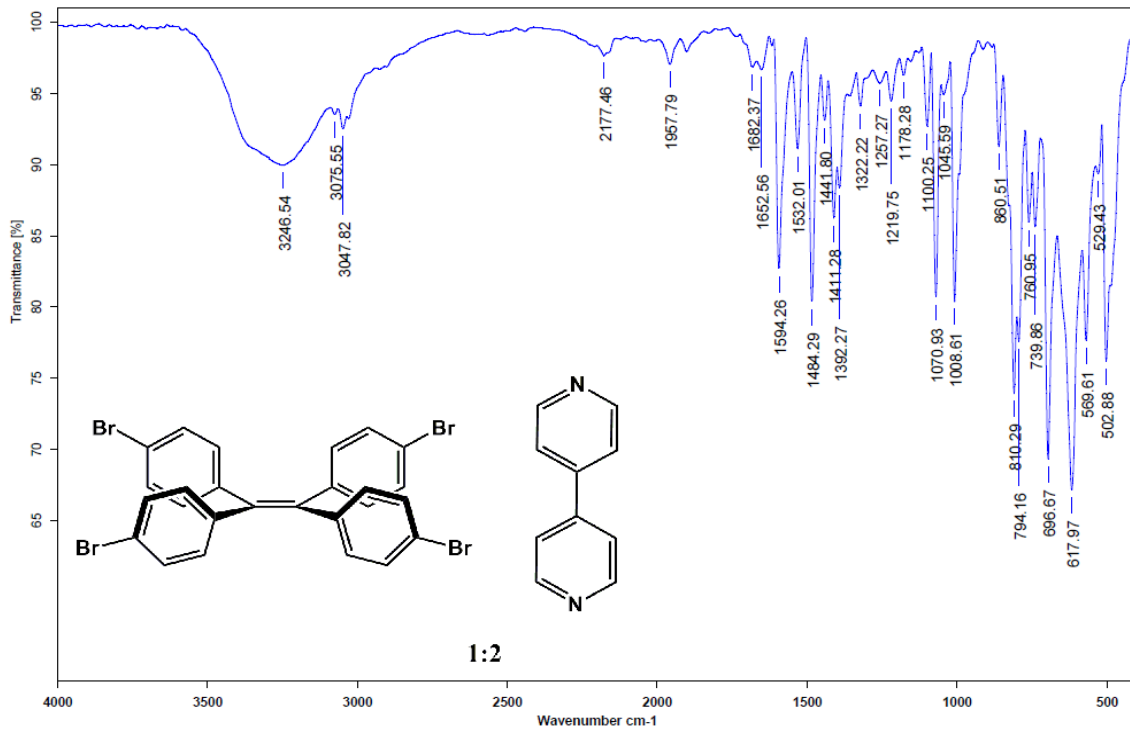


Figura 25. Espectro de IR (ATR) de la mezcla (1:2) compuesto 2 y DIPI.

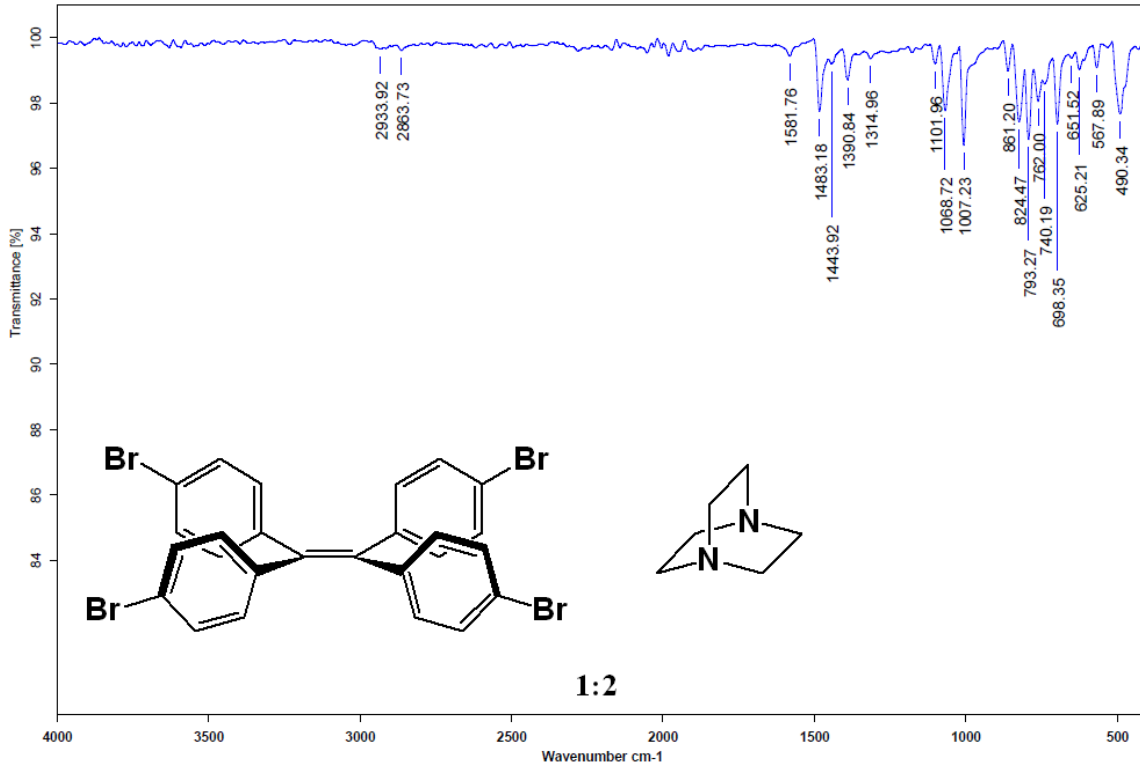


Figura 26. Espectro de IR (ATR) de la mezcla (1:2) compuesto 2 y DABCO.

Para la proporción (1:2) del compuesto **2** y DABCO el espectro de IR (Figura 26) muestra las vibraciones correspondientes a  $-\text{CH}_2$  provenientes del coformador DABCO ( $2933\text{-}2863\text{ cm}^{-1}$ ) y con respecto al compuesto puro **2** no hay cambios aparentes en las señales de la mezcla.

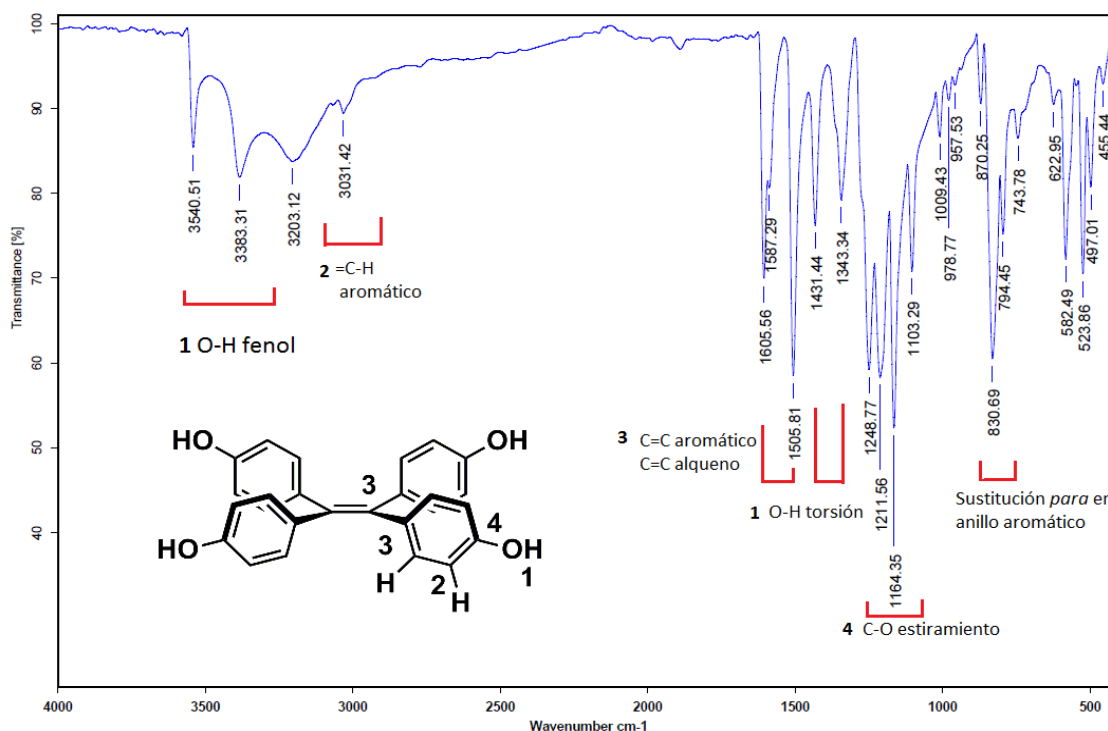


Figura 27. Espectro de IR (ATR) del compuesto **4** tetrakis(4-hidroxifenil)etileno.

Por otro lado el compuesto **4** (Figura 27) muestra bandas características arriba de  $3000\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al grupo fenol además de la tensión proveniente del enlace O-H en  $1300\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ , particularmente se espera un cambio en estas regiones al formarse un puente de H entre el nitrógeno del DIPI y el hidrogeno del OH.

Como se aprecia en el espectro de IR de la Figura 28 el sólido obtenido de la molienda del compuesto **4** con DIPI en proporción (1:2) muestra nuevas bandas: una en  $1700\text{ cm}^{-1}$  y las demás por arriba de  $2400\text{ cm}^{-1}$ , en especial la banda alrededor de  $2500\text{ cm}^{-1}$  proporciona información acerca de la formación de un puente de hidrogeno  $\text{O-H}\cdots\text{N}$  (heterociclo).<sup>39</sup>

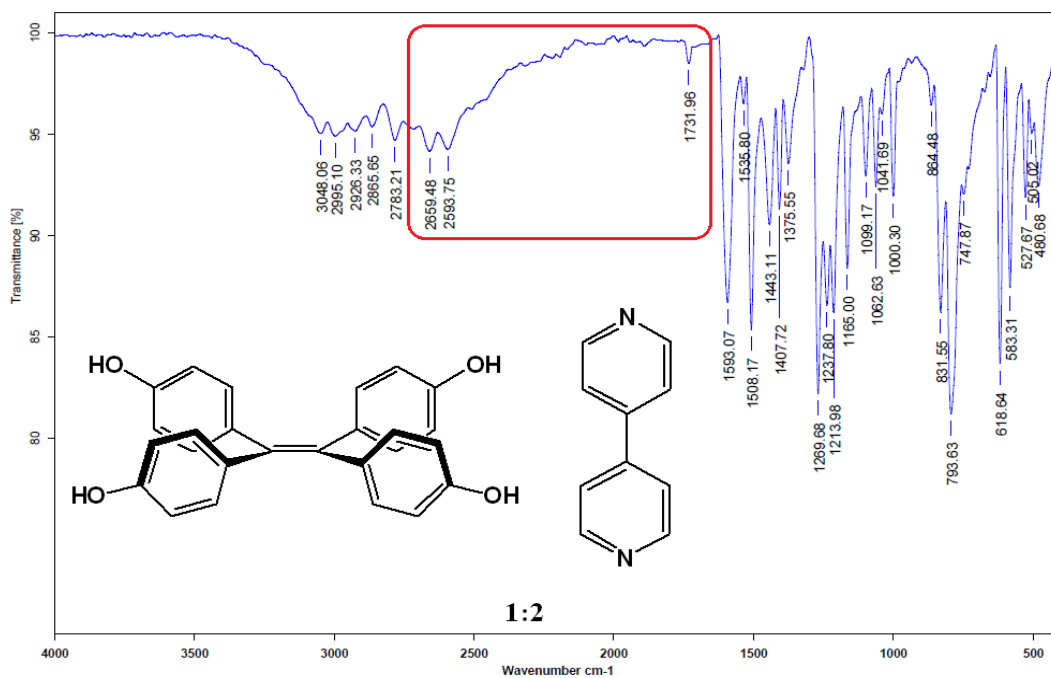


Figura 28. Espectro de IR (ATR) de la mezcla (1:2) compuesto 4 y DIPI.

El espectro de la Figura 29 muestra nuevas bandas comparadas con los compuestos puros, en la región de 1700-2700 cm<sup>-1</sup>. Estas señales también se atribuyeron a nuevas interacciones formadas a partir de la molienda mecánica.

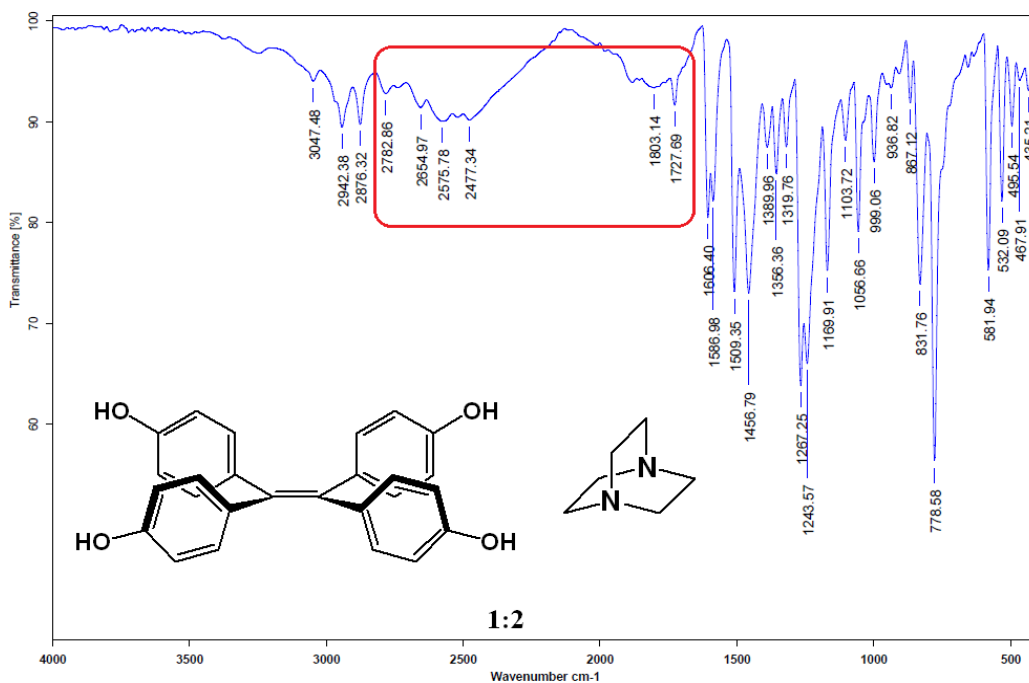
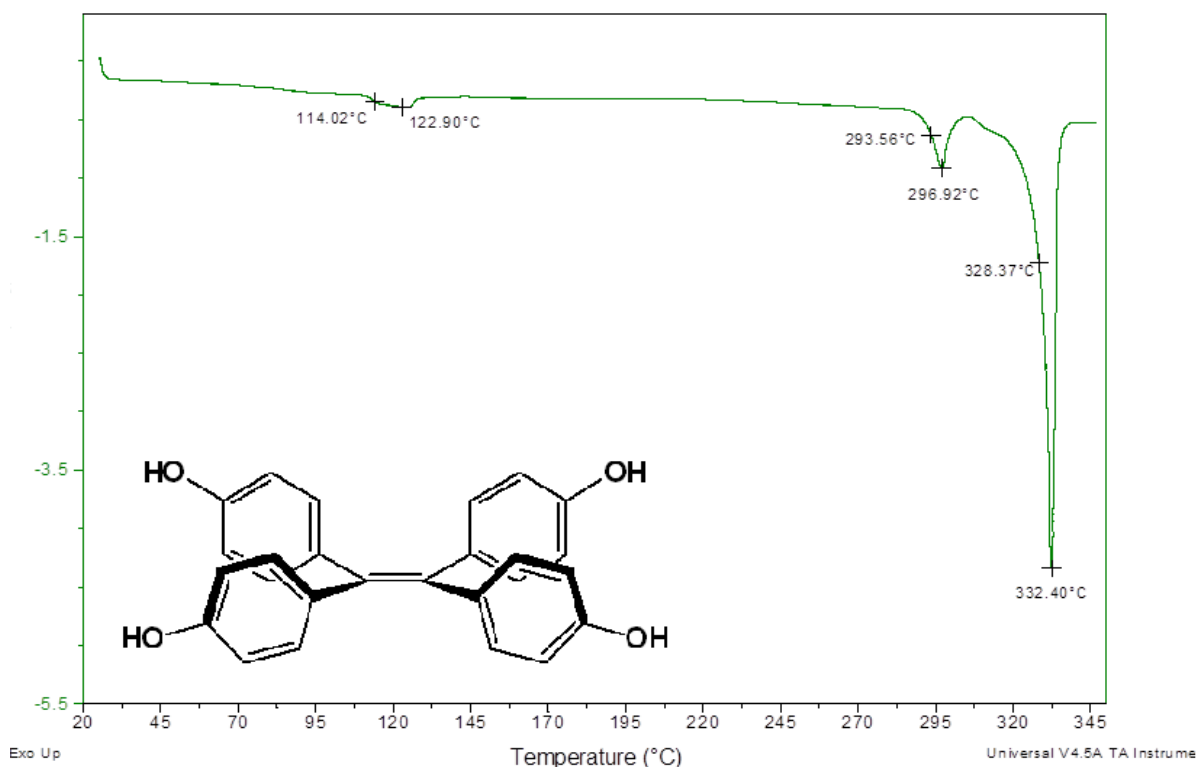


Figura 29. Espectro de IR (ATR) de la mezcla (1:2) compuesto 4 y DABCO.



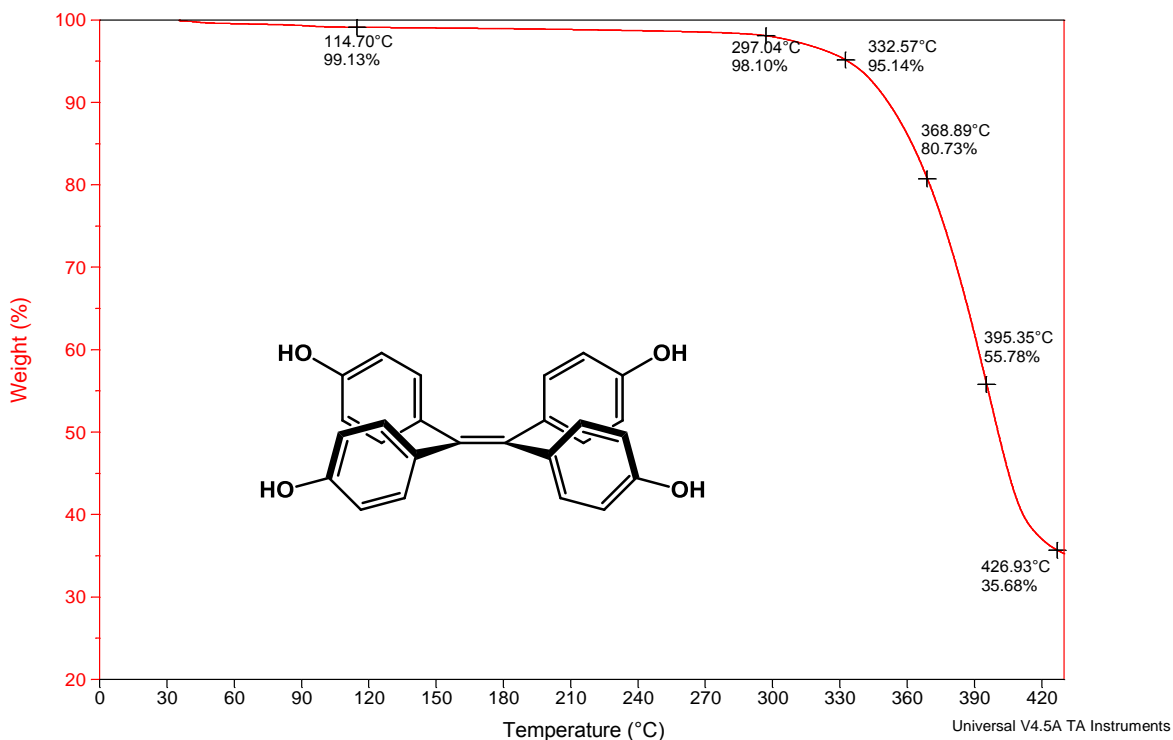
### 6.3.2 Análisis térmicos

Se realizaron los estudios de estabilidad térmica DSC y TGA para el compuesto **4** puro, así como los polvos obtenidos en cada molienda con los cofomadores DABCO y DIPI. Se seleccionó este compuesto debido a que presentó cambios más notorios que las mezclas del compuesto **2**, estos cambios se pueden ver en el punto de fusión y en los espectros de IR.



**Figura 30. Curva de DSC para el compuesto 4.**

El punto de fusión de compuesto **4** tetrakis(4-hidroxifenil)etileno se muestra en la curva de DSC (Figura 30) en 332.4°C. También se observa un cambio de fase sólido-sólido a partir de 114.02°C confirmándolo con el análisis de TGA en la figura 31 ya que en 114°C no hay un cambio de masa que se pueda asociar a la pérdida de disolvente. Otro endoterma se observa en 296.92°C como una posible transición de fase sólido-sólido.



**Figura 31. Análisis de TGA del compuesto 4.**

En el análisis de TGA (Figura 31) hay una pérdida de peso de 4% de 35°C a 318°C, de 332.57-395.35°C se pierde 39.36% del peso de la muestra por lo que el compuesto es estable hasta 330°C aproximadamente, después de que el compuesto funde comienza a descomponerse.

## Compuesto 4 y DIPI proporción (1:2)

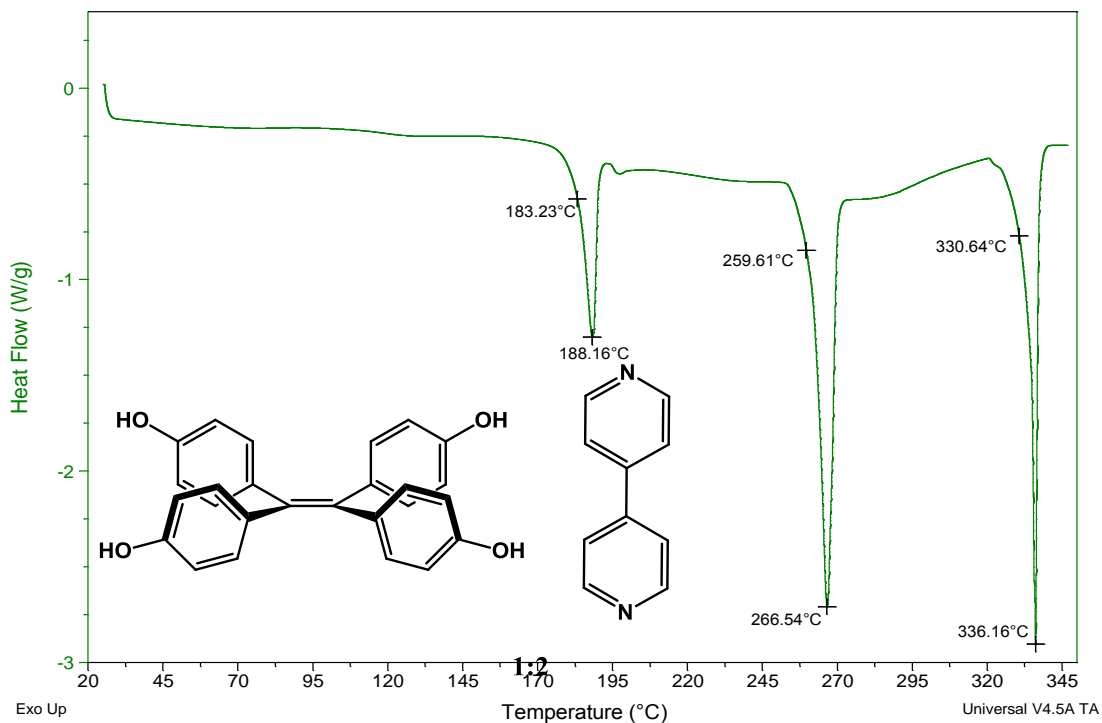
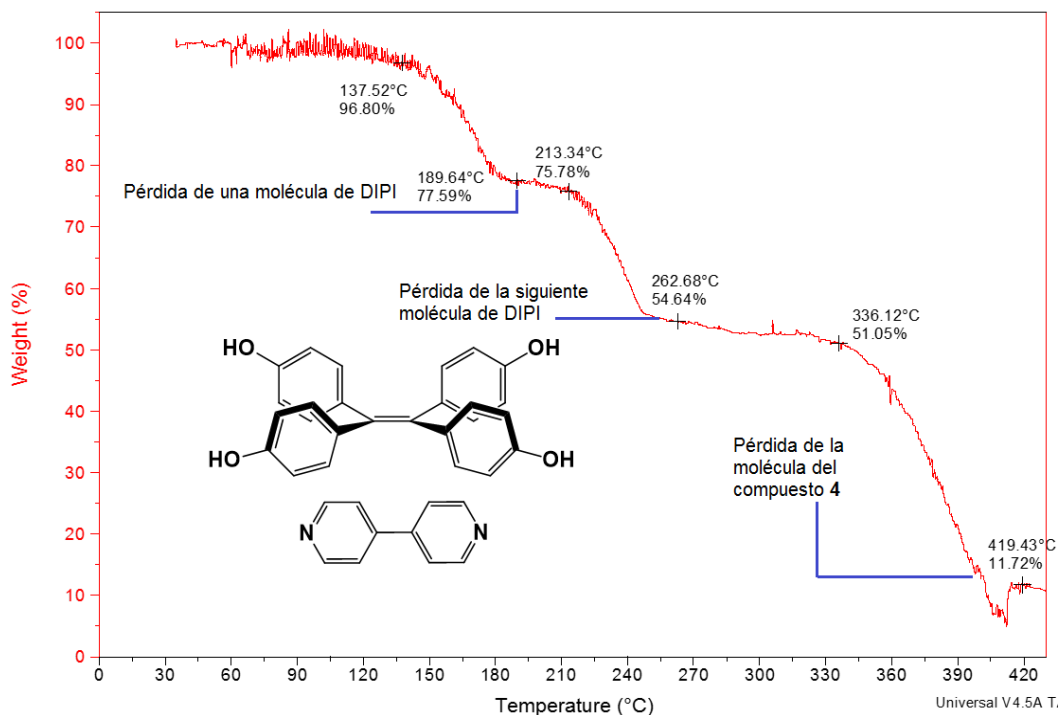


Figura 32. Curva de DSC para el compuesto 4 con DIPI en proporción (1:2).

Analizando la curva de DSC de la Figura 32 para la mezcla compuesto 4 con DIPI (1:2) se pueden apreciar tres endotermas 188.16°C, 266.56°C y 336.16°C, comparando esta curva con el compuesto puro se ve un cambio notable, que podemos atribuir a un compuesto diferente formado por interacciones tipo puente de hidrogeno. El punto de fusión del DIPI es de 110-112°C temperatura a la cual no se aprecia una transición de fase en la curva, esto puede deberse a que existe una interacción tipo puente de hidrógeno como se ha mencionado anteriormente, formándose así una nueva estructura sólida, ya que claramente no es la mezcla física de los dos compuestos.



**Figura 33. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 DIPI en proporción (1:2).**

El análisis de TGA para la mezcla anterior (Figura 33) muestra una pérdida de 22.41% en 189.64°C lo que corresponde a una molécula de DIPI (158.85 g) la siguiente pérdida es de 22.95% en 262.68°C que puede deberse a otra molécula de DIPI ya que la proporción analizada es (1:2) además de que el punto de fusión del DIPI es más bajo que el compuesto 4. En 336.12°C se ha perdido un 48.95% de la masa total, y después de esta temperatura comienza a descomponer el compuesto 4.

La proporción (1:4) no muestra diferencias significativas en estos análisis con respecto a la proporción (1:2), los análisis de DSC y TGA se pueden consultar en la sección de anexo.

## Compuesto 4 y DABCO proporción (1:2)

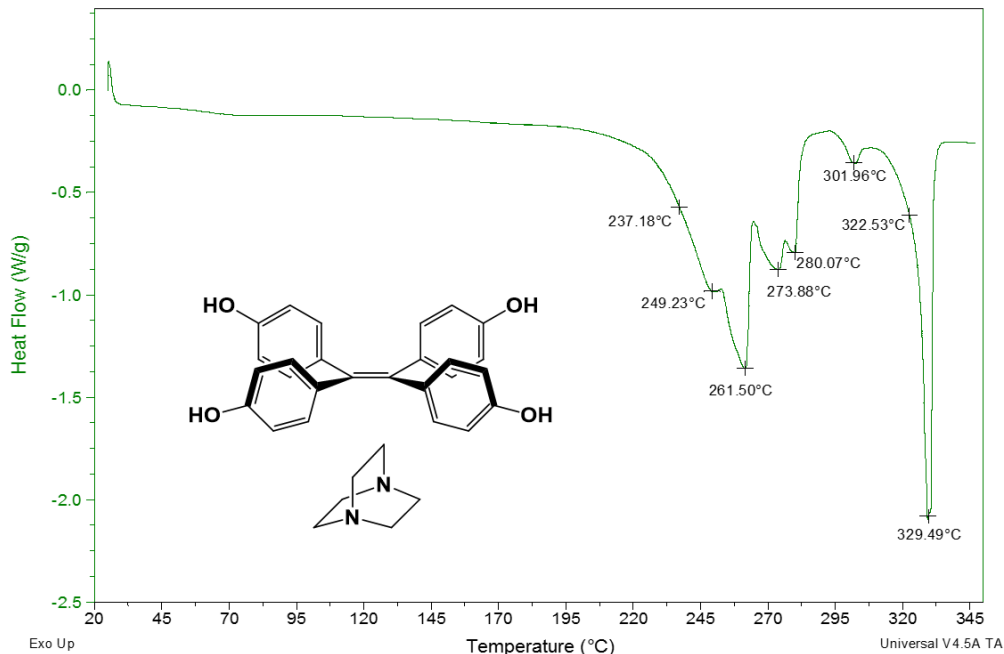
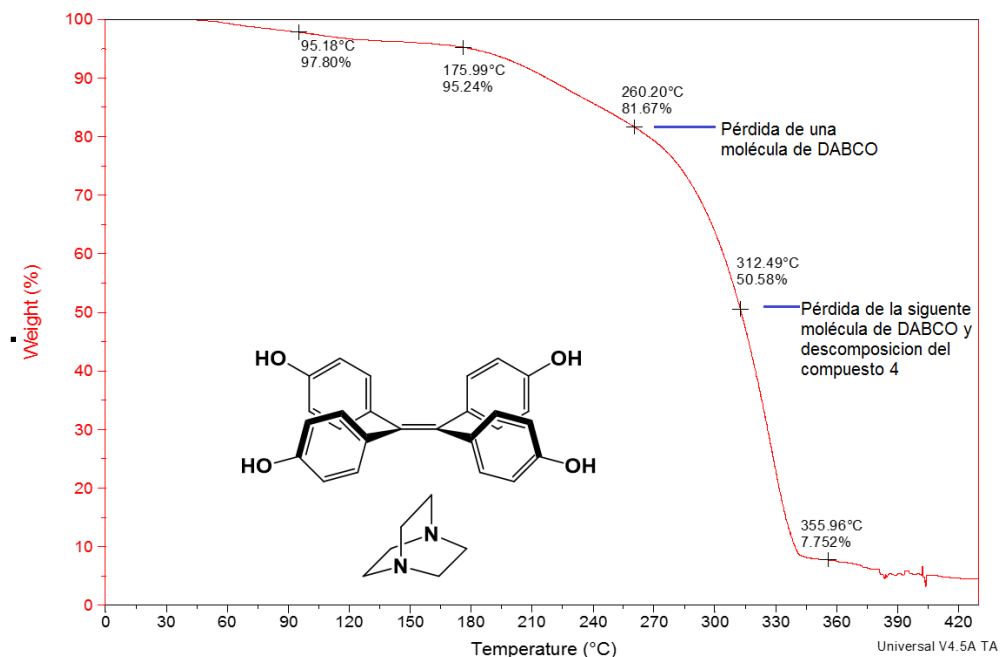


Figura 34. Curva de DSC para el compuesto 4 con DABCO en proporción (1:2).

La curva de DSC para esta mezcla tiene varios endotermas comenzando aproximadamente en 230°C, después en 249.23°C, 261.50°C, 273.88°C, estos endotermas se pueden atribuir al DABCO por el punto de fusión más bajo que el compuesto 4 (Figura 34). Este cambio en el punto de fusión se asocia a la formación de los cuatro enlaces de hidrógeno que se pueden dar entre el DABCO y el protón de los cuatro fenoles, el DABCO no funde en 70-73°C por esa interacción débil, y conforme aumenta la temperatura comienza a fundir el DABCO por partes, esto es primero se rompe una interacción, aumenta la temperatura y se pierde otra hasta llegar al punto de fusión del compuesto 4 que es el endoterma bien definido en 329.49°C. Comparando esta curva con el de la Figura 30 se puede ver que el punto de fusión del compuesto 4 disminuye 3°C aproximadamente de 332.4°C a 329.5°C.

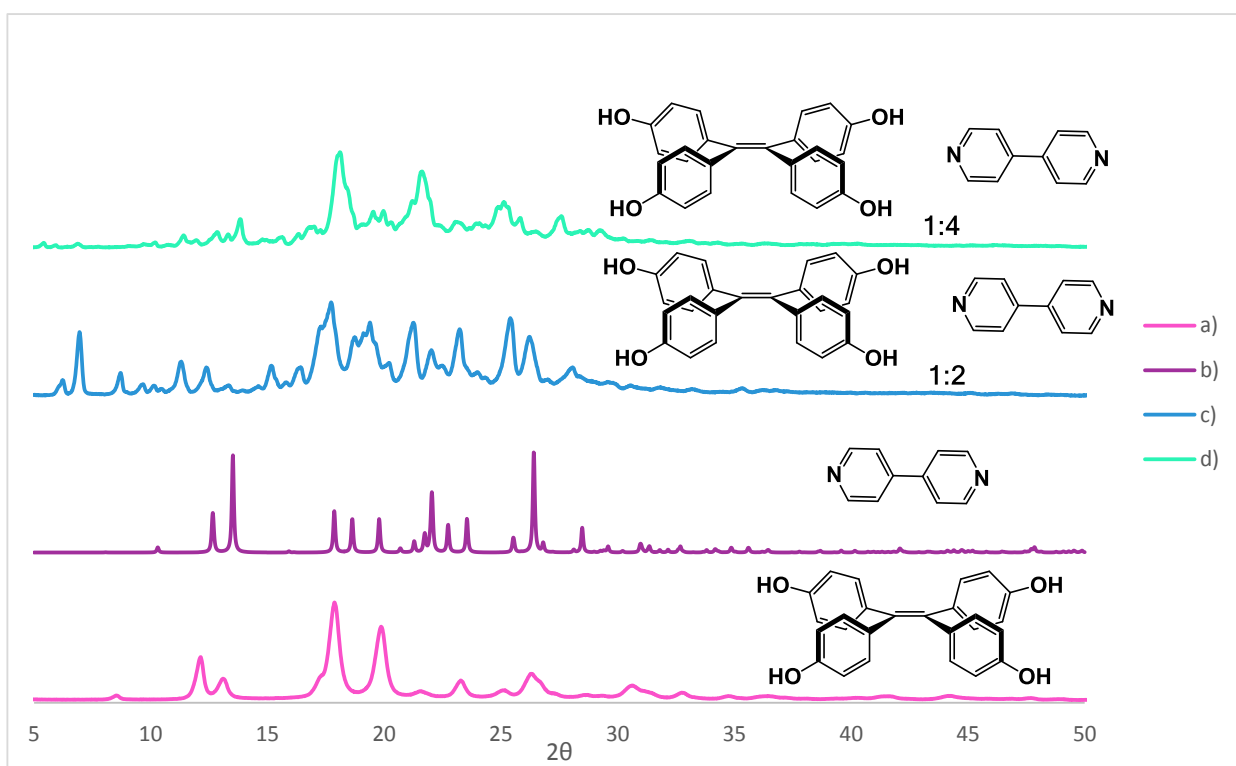


**Figura 35. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 DABCO en proporción (1:2).**

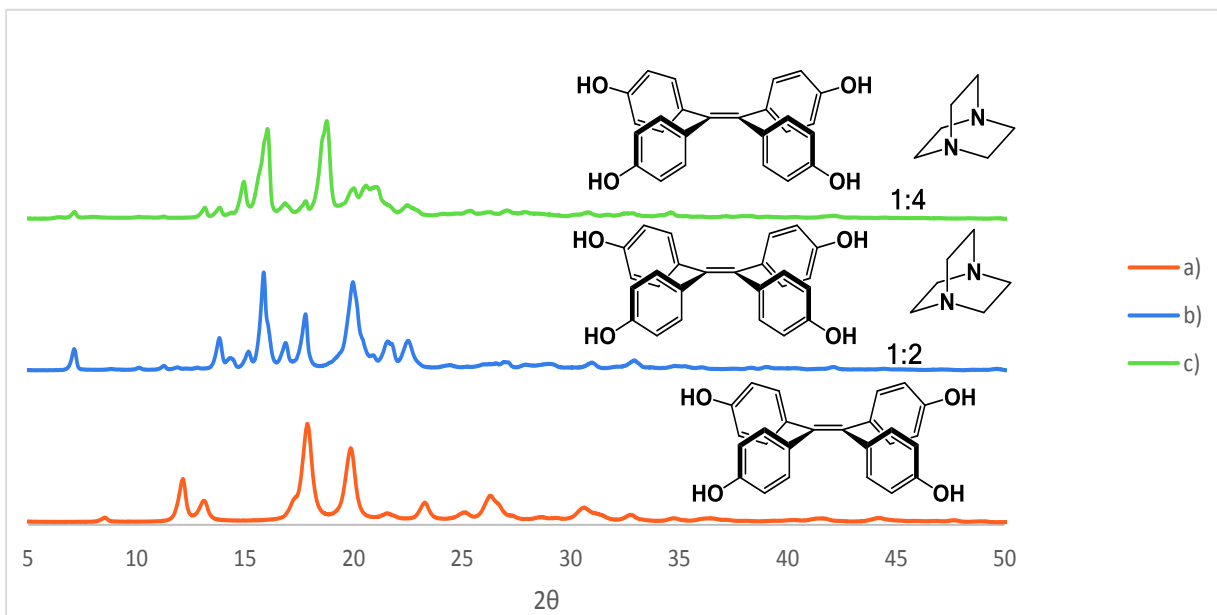
El análisis de TGA para esta mezcla (Figura 35) muestra una pérdida de 18% de la muestra (113.79 g) en 260.20°C que coincide con el primer endoterma en la curva de DSC y se asocia a una molécula de DABCO. En 312.49°C se ha perdido el 49.42% de la masa (193.01 g) que corresponde a la molécula de DABCO restante, por arriba de esta temperatura la pérdida de masa se asocia a la descomposición del compuesto 4.

### 6.3.3 Difracción de Rayos X en polvos

Posteriormente se realizó la difracción de polvos obtenidos de la molienda para el compuesto **4** puro y las mezclas con los dos coformadores (DABCO y DIPI) con las mismas condiciones de molienda exceptuando los coformadores ya que son difractogramas calculados. Esto con el objetivo de saber si la fuerza mecánica aplicada al material es suficiente para formar nuevas formas sólidas o por el contrario el material pierde cristalinidad.



**Figura 36.** Difractograma de polvos para: a) Compuesto **4** molido, b) 4,4'-dipiridil, c) compuesto **4**/DIPI proporción 1:2, d) compuesto **4**/DIPI proporción 1:4.



**Figura 37. Difractograma de polvos para: a) Compuesto 4 molido, b) compuesto 4/DABCO proporción 1:2, c) compuesto 4/DABCO proporción 1:4.**

Los resultados obtenidos de los difractogramas en la Figura 36 y Figura 37 muestra que los sólidos después de realizar la molienda no se amorfizan por completo pero sí reduce la cristalinidad ya que las señales comienzan a ensancharse. Esto se atribuye a que el tiempo de molienda o la fuerza aplicada fueron excesivas para el material, por esta razón se tiene que optimizar las condiciones de mecano-síntesis.

La siguiente información que podemos obtener de los difractogramas es saber si el material molido es una mezcla física de los dos compuestos o realmente existe una interacción entre ellos que provoque un arreglo cristalino diferente y como se puede ver en el difractograma c de la Figura 36 las señales son diferentes que la de los materiales puros confirmando que es un arreglo distinto. Estos resultados son alentadores para explorar nuevas condiciones de molienda para llegar a la formación de cocristales sin que se obtenga un material amorfo. Los difractogramas para las mezclas realizadas con el compuesto 2 se pueden consultar en el anexo.



### 6.3.4 Análisis de fluorescencia

Los seis derivados del tetrafeniletileno sintetizados muestran el efecto de emisión inducida por agregación (Figura 38) se puede observar que en estado sólido los compuestos son altamente fluorescentes y cuando se disuelven la fluorescencia se extingue debido a la libre rotación de los enlaces  $C_{ar}-C_{etileno}$  presentes en la estructura, la energía absorbida por los compuestos se libera mediante esta relajación no radiativa.

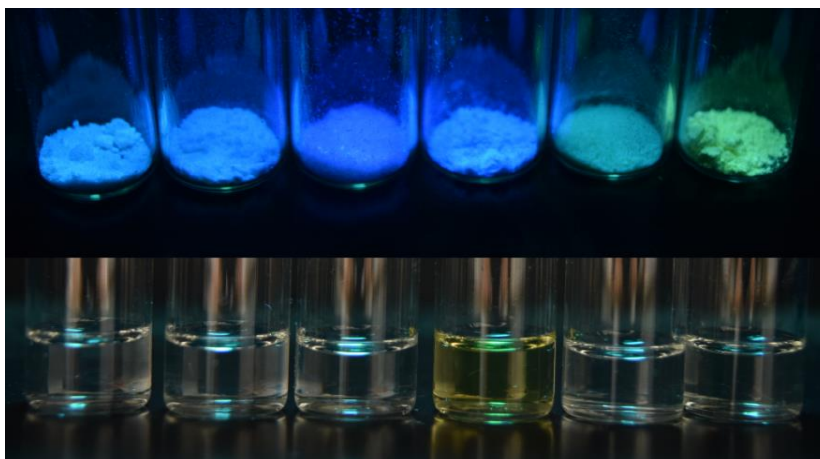


Figura 38. a) Derivados del TFE en estado sólido con efecto AIE, b) Derivados del TFE en disolución no muestran fluorescencia.

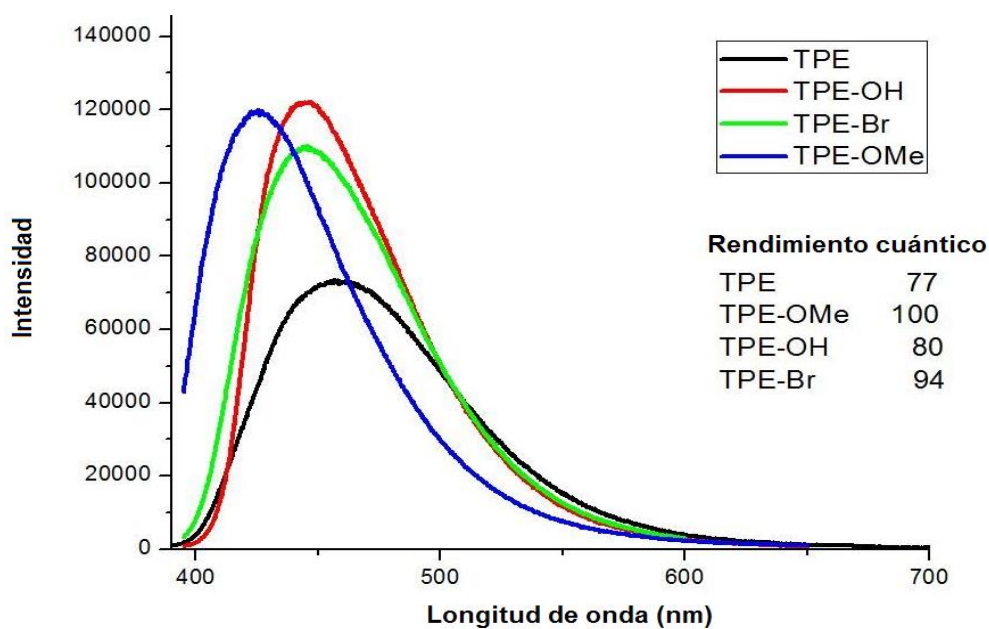
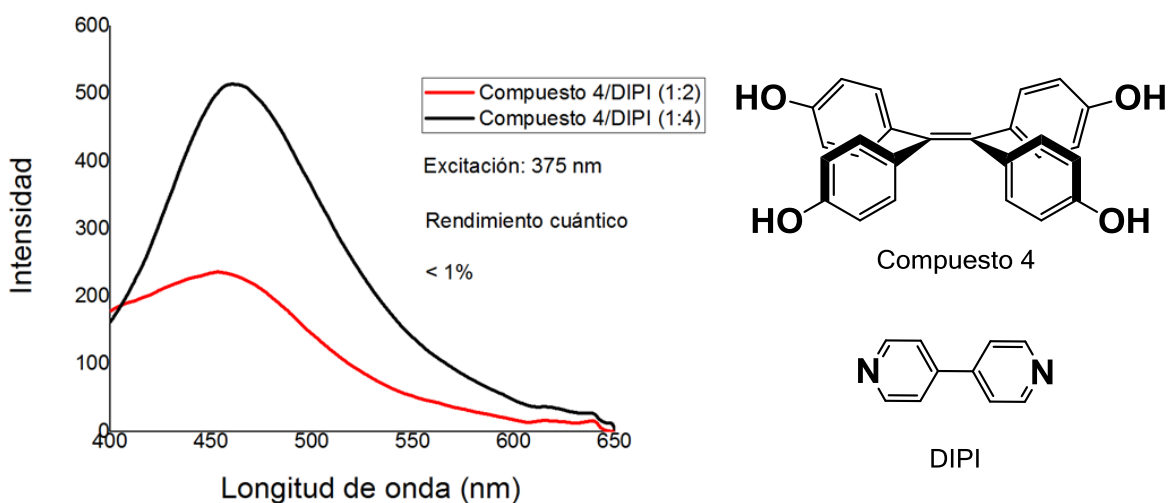


Figura 39. Espectro de emisión para los compuestos 1, 2, 3 y 4.

Se realizó también la caracterización mediante fluorescencia en el estado sólido de cuatro de los derivados de tetrafeniletileno sintetizados (compuesto **1**, **2**, **3** y **4**), los resultados obtenidos se muestran en la Figura 39 así como la eficiencia cuántica de cada uno. La emisión de los cuatro compuestos se encuentra entre 420 nm y 460 nm. El compuesto **2** (tetrakis(4-bromofenil)etileno) y el compuesto **4** (tetrakis(4-hidroxifenil)etileno) tiene una emisión en 445 nm con un rendimiento cuántico mayor al 80%, estos compuestos fueron los que se seleccionaron para realizar la formación de nuevas estructuras sólidas, aunque los cambios más relevantes obtenidos de los análisis anteriores se observaron en las mezclas del compuesto **4**. Por esta razón solo se seleccionaron estas mezclas para realizar los correspondientes análisis de fluorescencia en el estado sólido.

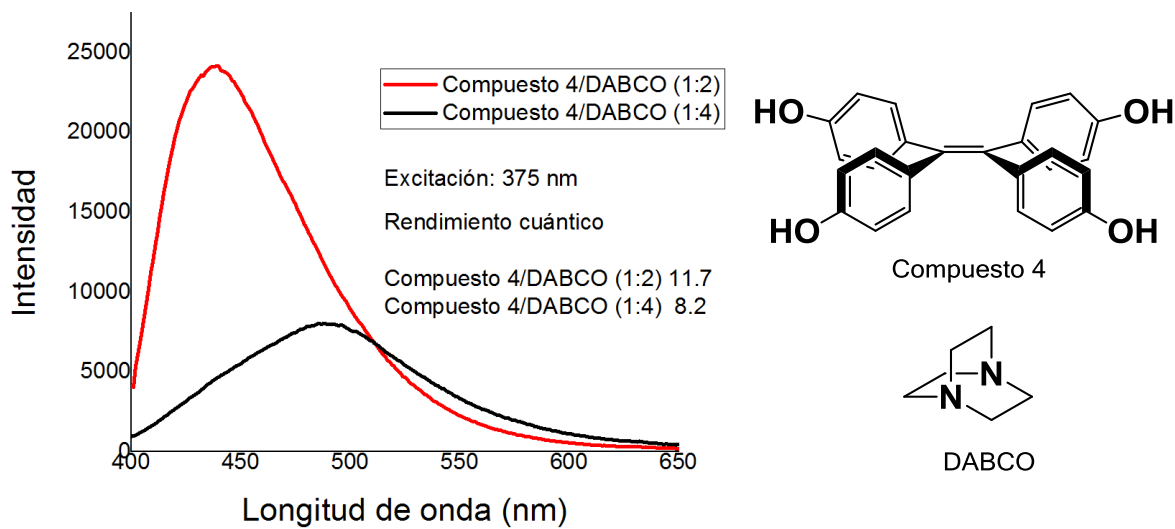
### Compuesto 4 y DIPI



**Figura 40. Espectro de emisión para las mezclas del compuesto 4 y DIPI.**

Los espectros de emisión de las mezclas con DIPI se muestran en la Figura 40, en estas mezclas se extingue casi por completo la fluorescencia de los materiales, el rendimiento cuántico es menor al 1%, este resultado concuerda con lo visto en la imagen de la Figura 22 donde la mezcla 1:2 del compuesto **4** con DIPI no muestra fluorescencia. El mismo comportamiento se observa para la mezcla en proporción 1:4.

## Compuesto 4 y DABCO



**Figura 41. Espectro de emisión para las mezclas del compuesto 4 y DABCO.**

Para las mezclas realizadas con el compuesto **4** y DABCO se presentan variaciones en la emisión con respecto al compuesto puro, como se observa en los espectros de la Figura 41 la emisión de mezcla en proporción 1:2 se encuentra por debajo de 450 nm, muy cercano al compuesto puro, pero en la mezcla con proporción 1:4 la emisión cambia considerablemente llegando a un valor cercano a 500 nm. El rendimiento cuántico en ambos casos disminuye considerablemente de un valor de 80% para el compuesto puro, a valores menores de 15%.

## 7. Conclusiones

Se lograron sintetizar y caracterizar 6 derivados de tetrafeniletieno con sustituyentes en la posición *para* que presentan propiedades fluorescentes en el estado sólido empleando la reacción de McMurry. Con rendimientos moderadamente buenos.

Fue posible obtener nuevas formas sólidas a partir de dos derivados del tetrafeniletieno y dos coformadores comerciales en relación estequiométrica 1:2 y 1:4 mediante mecano-síntesis.

Los mejores resultados obtenidos de las moliendas fueron aquellas realizadas con un molino planetario automatizado.

Las nuevas formas sólidas se caracterizaron por medio del punto de fusión, espectroscopia de IR, difracción de rayos-X en polvo y análisis de estabilidad térmica. Mostrando cambios notorios en cada una de las propiedades analizadas. Lo que nos lleva a concluir que se obtuvieron nuevas formas sólidas.

Con los resultados anteriormente mostrados se puede asegurar que se llevó a cabo la formación de nuevas estructuras sólidas a partir de interacciones débiles entre derivados de tetrafeniletieno y coformadores comerciales mediante mecano-síntesis, con variación en el punto de fusión, fluorescencia y los patrones de difracción de polvos para cada mezcla, en especial las del compuesto **4**.

Estos estudios permiten sentar las bases de la caracterización de nuevas formas sólidas que pueden ser exploradas en el futuro.

## 8. Sección experimental

Los reactivos utilizados fueron adquiridos comercialmente de Sigma-Aldrich y utilizados sin purificación previa. Los espectros de RMN fueron adquiridos en un equipo *BrukerAdvance 300* y *Jeol Eclipse 300*, para los espectros tomados con  $\text{CDCl}_3$  se usó como referencia el TMS, para los espectros adquiridos con  $\text{DMSO-d}_8$  y acetona- $\text{d}_6$  la referencia fue la señal característica de cada disolvente. Los espectros de masas fueron adquiridos en un espectrómetro *Jeol, TheAccuTOF JMS-T100LC* mediante DART en baja y alta resolución. Los espectros de IR fueron adquiridos en un equipo *Espectrofotómetro IR Bruker Tensor 27* mediante la técnica de ATR. Para determinar el punto de fusión se utilizó un equipo Fisher-Johns, los análisis térmicos se realizaron en un analizador termogravimétrico – TGA Q5000 de TA Instruments y en un calorímetro diferencial de barrido – DSC Q2000 de TA Instruments. Los análisis de difracción de RX de polvos fueron adquiridos en un Difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , y detector Linxeye. Para medir la fluorescencia en estado sólido se utilizó el equipo Edimburgh Instruments Spectrofluorometer FS5.

### Síntesis de tetrafeniletileno (1)

En un matraz redondo de dos bocas con una barra de agitación magnética y con un refrigerante en posición de reflujo, se añadió 1.6194 g (24.77 mmol) de zinc en polvo, bajo atmosfera de nitrógeno se inyectó THF seco (5 ml) y se colocó en un baño de hielo/sal. Se añadió lentamente una solución 1 M de  $\text{TiCl}_4$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  13.3 ml (13.24 mmol). El sistema se mantuvo en agitación durante dos horas. Transcurrido este tiempo se añadió benzofenona previamente disuelta en THF seco 3.00 g (12.38 mmol). Se mantuvo la reacción en reflujo a  $80^\circ\text{C}$  durante 1 hora. El producto de la reacción se lavó con una disolución acuosa al 10% m/v de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y se extrajo con DCM. La fase orgánica se evaporó y el compuesto se recrystalizó de etanol, se obtuvo un sólido blanco con punto de fusión  $203\text{-}205^\circ\text{C}$ , rendimiento del 92%.  $^1\text{H}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 7.09 (m, 20H);  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,

75 MHz)  $\delta$  143.9 (C<sub>2</sub>), 141.1 (C<sub>1</sub>), 131.5 (C<sub>4</sub>), 127.8 (C<sub>3</sub>), 126.5 (C<sub>5</sub>). IR (ATR) cm<sup>-1</sup>: C-H st (3074, 3049, 3021), C=C (1594, 1488, 1441), C-H (912.57, 744.37, 695.33, 621.53); EM (DART) C<sub>26</sub>H<sub>20</sub> Masa calculada: 333.1643, masa exacta: 333.1639, error: 3.41 ppm.

### **Síntesis de tetrakis(4-bromofenil)etileno (2)**

Se realizó una reacción vapor/sólido dentro de un desecador, se colocaron 3 ml de Br<sub>2</sub> en un matraz erlenmeyer de 250 ml, y éste se selló permitiendo que los vapores de Br<sub>2</sub> pasaran a través de un papel filtro con el compuesto **1** 1.5 g (4.52 mmol). El desecador se tapó se mantuvo así por 7 días. El sólido verde obtenido se recristalizó en DCM/Etanol. Se obtuvo un sólido blanco con un punto de fusión de 244-246°C y rendimiento de 89%. <sup>1</sup>HRMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  7.05 (AA'-BB', 16H). <sup>13</sup>CRMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  141.6 (C<sub>2</sub>), 139.7 (C<sub>1</sub>), 132.8 (C<sub>3</sub>), 131.4 (C<sub>4</sub>), 121.4 (C<sub>5</sub>); IR (ATR) cm<sup>-1</sup>: C-H st (3048), C=C (1581, 1481), sustitución *para* en anillo aromático (1902, 1782, 1265, 1177), C-H  $\delta$  (819, 790, 733), C-Br st (1069.58, 1007.04); EM (DART) C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>: Masa calculada: 648.8023, masa exacta: 648.80, error: 3.46 ppm.

### **Síntesis de tetrakis(4-metoxifenil)etileno (3)**

En un matraz redondo de dos bocas con una barra de agitación magnética y con un refrigerante en posición de reflujo, se añadió 0.81 g (12.38 mmol) de zinc en polvo, bajo atmosfera de nitrógeno se disolvió el sólido con 5 ml de THF seco y se colocó en un baño de hielo/sal, en agitación se agregó lentamente 9.9 ml (9.9 mmol) de una solución 1M de TiCl<sub>4</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El sistema se mantuvo en agitación durante dos horas. Transcurrido el tiempo se añadió 1.5 g (6.19 mmol) de 4,4'-dimetoxibenzofenona previamente disuelta en THF seco (8 ml). Con ayuda de un baño de aceite la reacción se mantuvo en reflujo a 80°C durante 1 hora. El producto de la reacción se lavó con una disolución acuosa de 10% m/v de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se extrajo con DCM. La fase orgánica se destiló y el producto se recristalizó con

etanol, se obtuvo un sólido blanco con punto de fusión 203-205°C y rendimiento de 92%. <sup>1</sup>HRMN(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 6.8 (AA'-BB', 16H), 3.75 (s, 12H); <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ 157.9 (C<sub>5</sub>), 138.5 (C<sub>1</sub>), 137 (C<sub>2</sub>), 132.6 (C<sub>3</sub>), 113.1 (C<sub>4</sub>), 55.2 (C<sub>6</sub>); IR (ATR) cm<sup>-1</sup>v: C-H st aromático (3036, 3009, 2949), C-H st en -OMe (2900, 2831), C-O-C st simétrico (1240, 1028), sustitución *para* en anillo aromático (860.70, 805.42); EM (DART) C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>; Masa calculada: 453.2066, masa exacta: 453.2048, error: 4.02 ppm.

### Síntesis de tetrakis(4-hidroxifenil)etileno (4)

En un matraz redondo de 50 ml y con una barra de agitación magnética se añadió 1.04 g (2.29 mmol) del compuesto 3, se disolvió con 5 ml de DCM, bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> y a 0°C se agregó gota a gota 3.2 ml (34.4 mmol) de BBr<sub>3</sub>. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Para finalizar la reacción se añadió metanol, y el producto final se precipitó con agua fría y filtró a sequedad. Se obtuvo un sólido blanco con punto de fusión mayor a 260°C, el rendimiento fue de 90%. <sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ 9.21 (s, 4H), 6.61 (AA'-BB', 16H). <sup>13</sup>C RMN (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ 155.4 (C<sub>5</sub>), 137.7 (C<sub>1</sub>), 135.1 (C<sub>2</sub>), 132 (C<sub>3</sub>), 114.5 (C<sub>4</sub>). IR (ATR) cm<sup>-1</sup>v: fenol O-H st (3540), C-H st aromático (3031), aromático C-C (1605, 1505), C-O-H δ (1343), aromático C-OH st (1248, 1211), sustitución *para* en anillo aromático (830); EM (DART) C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>: Masa calculada: 397.14398, masa exacta: 397.14317, error: 2.05 ppm.

### Síntesis de tetrakis(4-iodofenil)etileno (5)

En un matraz redondo de 50 ml se colocó 0.3 g (0.46 mmol) del compuesto 2, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> el compuesto se disolvió con 2 ml de THF seco. Bajo un baño de hielo seco/acetona (-78°C), se agregó 1.5 ml (3.7 mmol) de una disolución 2.5 M de n-BuLi en hexano. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura por dos horas. En un matraz por separado se disolvieron 3.5 g (5.56 mmol) de I<sub>2</sub> con THF seco (5ml), esta disolución se agregó al primer matraz

lentamente y se retiró del baño de hielo seco/acetona. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante dos horas a temperatura ambiente. Posteriormente se realizó una extracción del producto con DCM y se recristalizó con etanol, el rendimiento de la reacción fue de 20%. IR (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ v: C-H st aromático (3045, 2920, 2850), sustitución *para* en anillo (1901, 1003, 859, 815.55) aromático C-C (1577), C-I st (621, 566, 487); EM (DART)  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{I}_4$ : Pico base 710,  $\text{M}^+$ : 836,  $\text{M}^{+1}$ : 837.

### **Síntesis de tetrakis(4-carboxifenil)etileno (6)**

En un matraz redondo con una barra de agitación magnética se colocó 0.2 g (0.31 mmol) del compuesto 2 y en atm de  $\text{N}_2$  se añadió 5 ml de THF seco para disolverlo. El matraz se mantuvo en un baño de hielo seco/acetona ( $-78^\circ\text{C}$ ). Al matraz se le inyectó 1 ml de una disolución de n-BuLi 2.5 M en hexano. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 2 horas, una vez transcurrido el tiempo se añadió hielo seco  $\text{CO}_2$  (previamente triturado) y se dejó en agitación hasta que el  $\text{CO}_2$  se consumió. Se agregó agua (5 ml) y se llevó a pH básico con una disolución de NaOH 2M, la fase orgánica se desechó y la fase acuosa se trató con HCl concentrado gota a gota hasta tener un pH de 1. Se observó la formación de un precipitado blanco al alcanzar el pH de 1. Se realizó una extracción con AcOEt, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y posteriormente se destiló la mayor cantidad de disolvente, el producto deseado se precipitó con hexano. Se obtuvo un sólido amarillo pálido con rendimiento de 30%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 7.49 (AA'-BB', 16H).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 166.6 ( $\text{C}_6$ ), 146.2 ( $\text{C}_2$ ), 140.9 ( $\text{C}_1$ ), 130.6 ( $\text{C}_3$ ), 129.1 ( $\text{C}_4$ ), 128.9 ( $\text{C}_5$ ). IR (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ v: Puentes de hidrógeno, st (3540), C-H st aromático (3031), aromático C-C (1605, 1505), C-O-H  $\delta$  (1343), aromático C-OH st (1248, 1211), sustitución *para* en anillo aromático (830); EM (DART)  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_8$ : Pico base 447,  $\text{M}^+$ : 509.



## Anexo

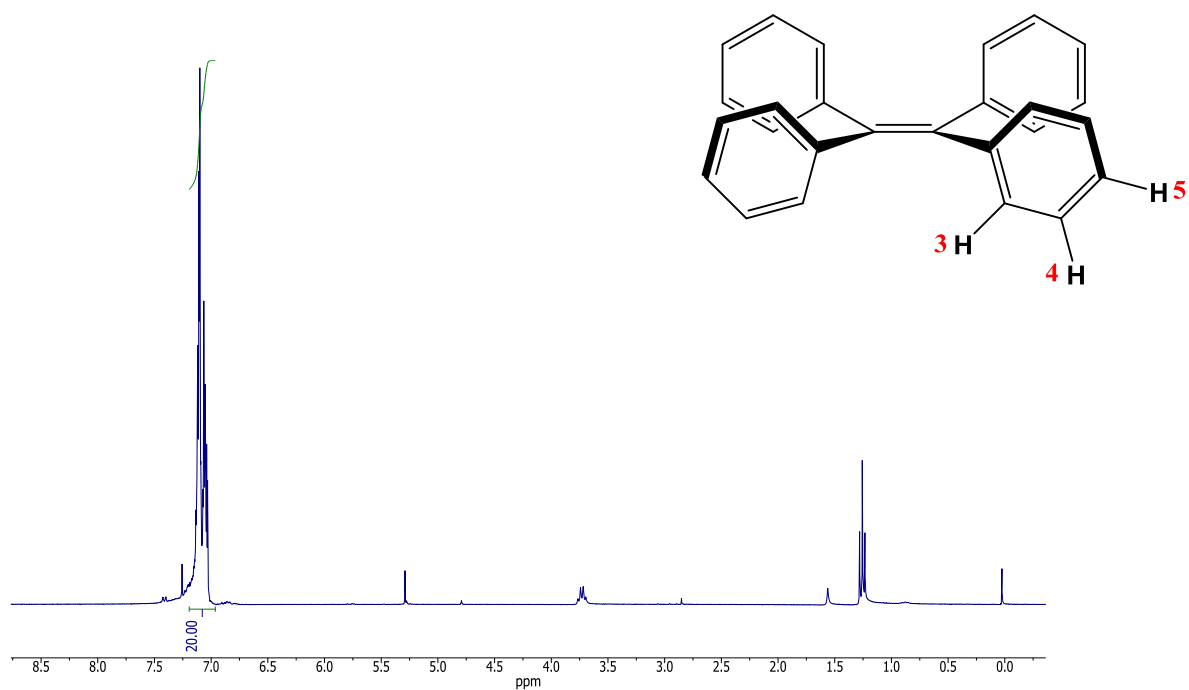


Figura 42 Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] del tetrafeniletileno compuesto 1.

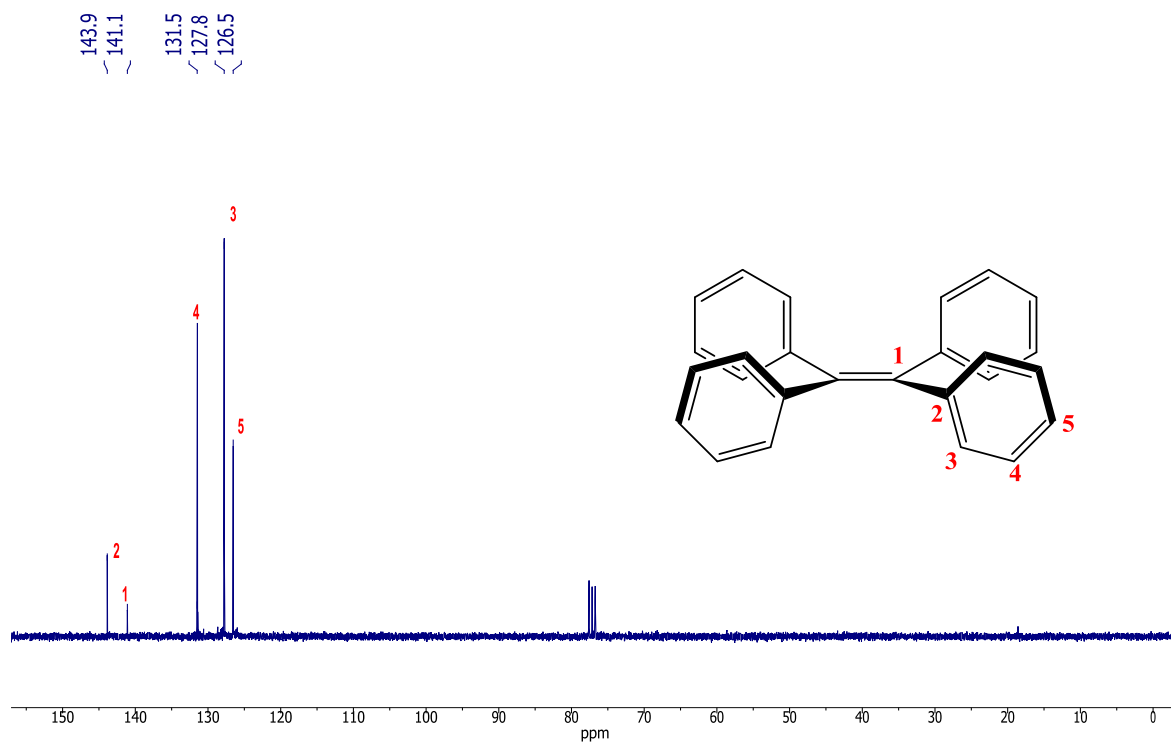


Figura 43 Espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] del tetrafeniletileno compuesto 1

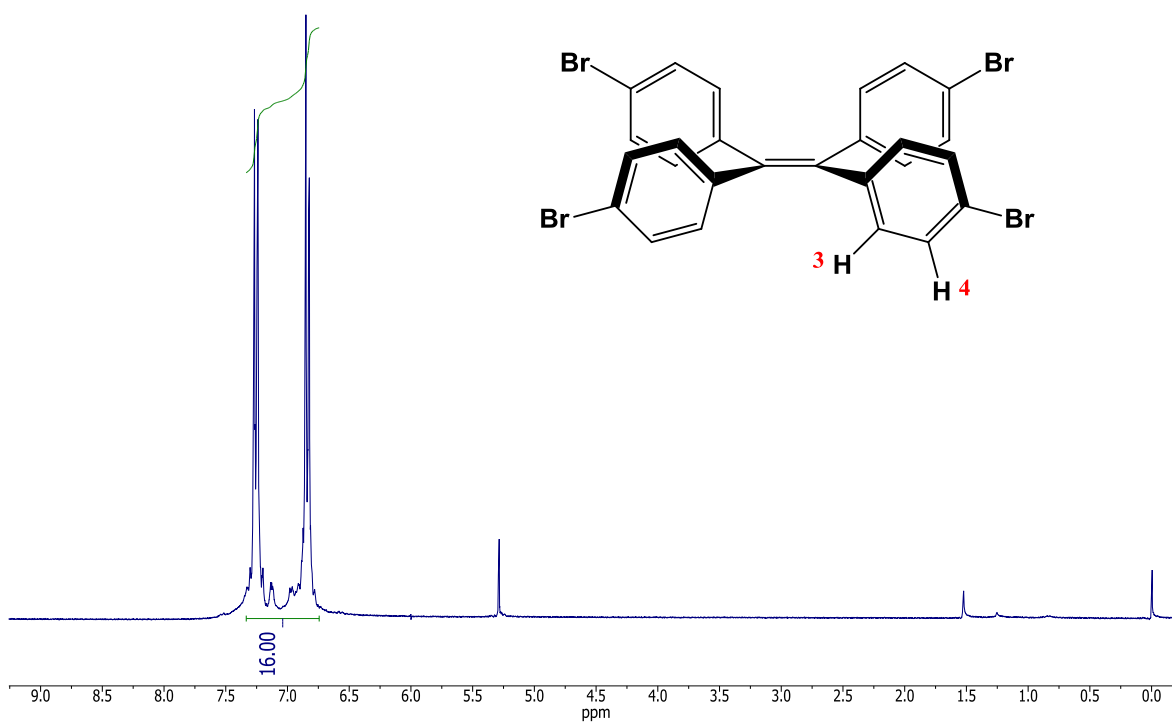


Figura 44 Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] del tetrakis(4-bromofenil)etileno compuesto 2.

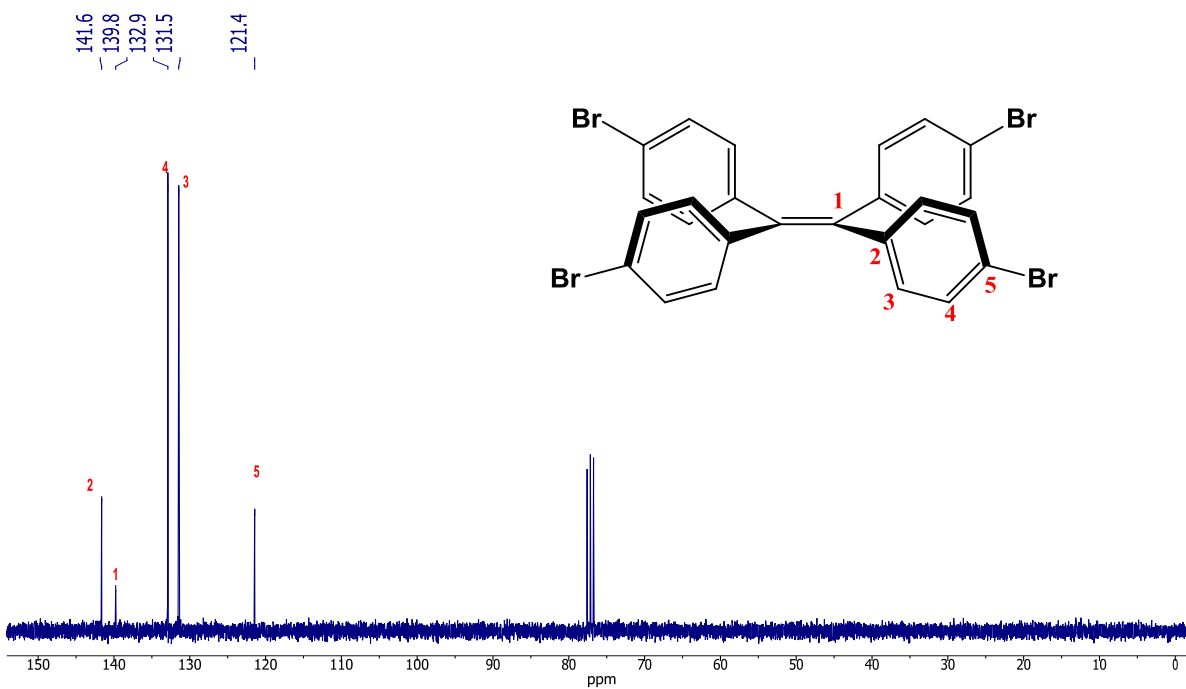


Figura 45. Espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] del tetrakis(4-bromofenil)etileno compuesto 2.

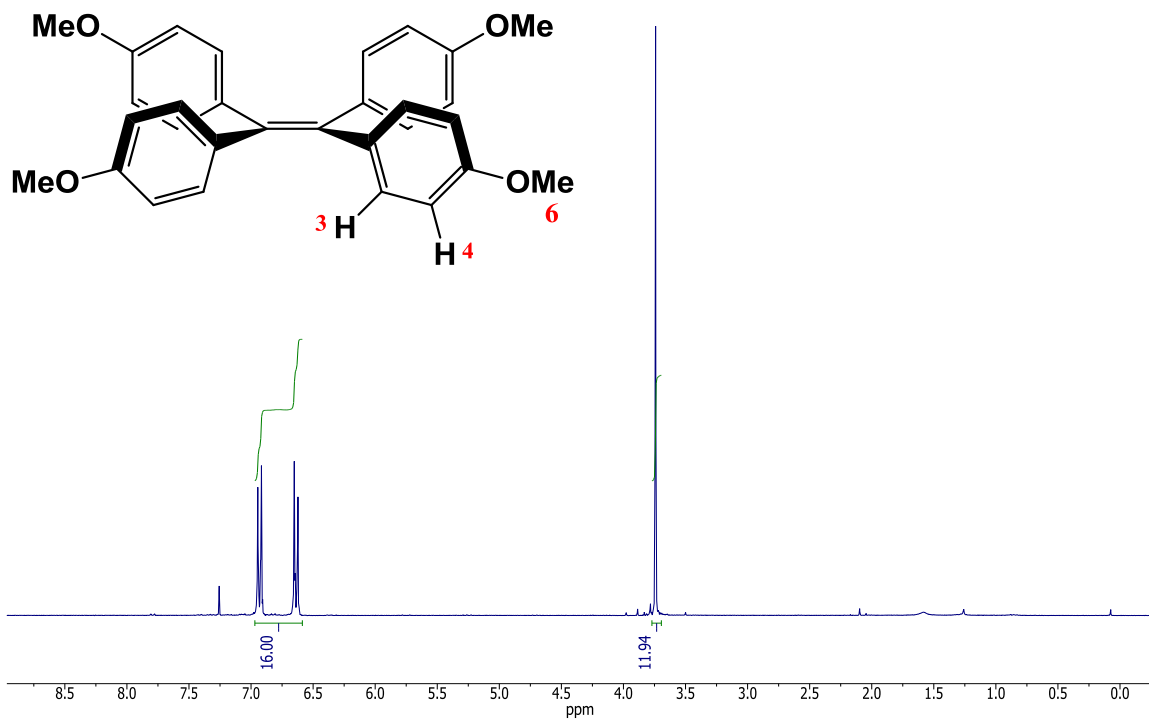


Figura 46 Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] del tetrakis(4-metoxifenil)etileno compuesto 3.

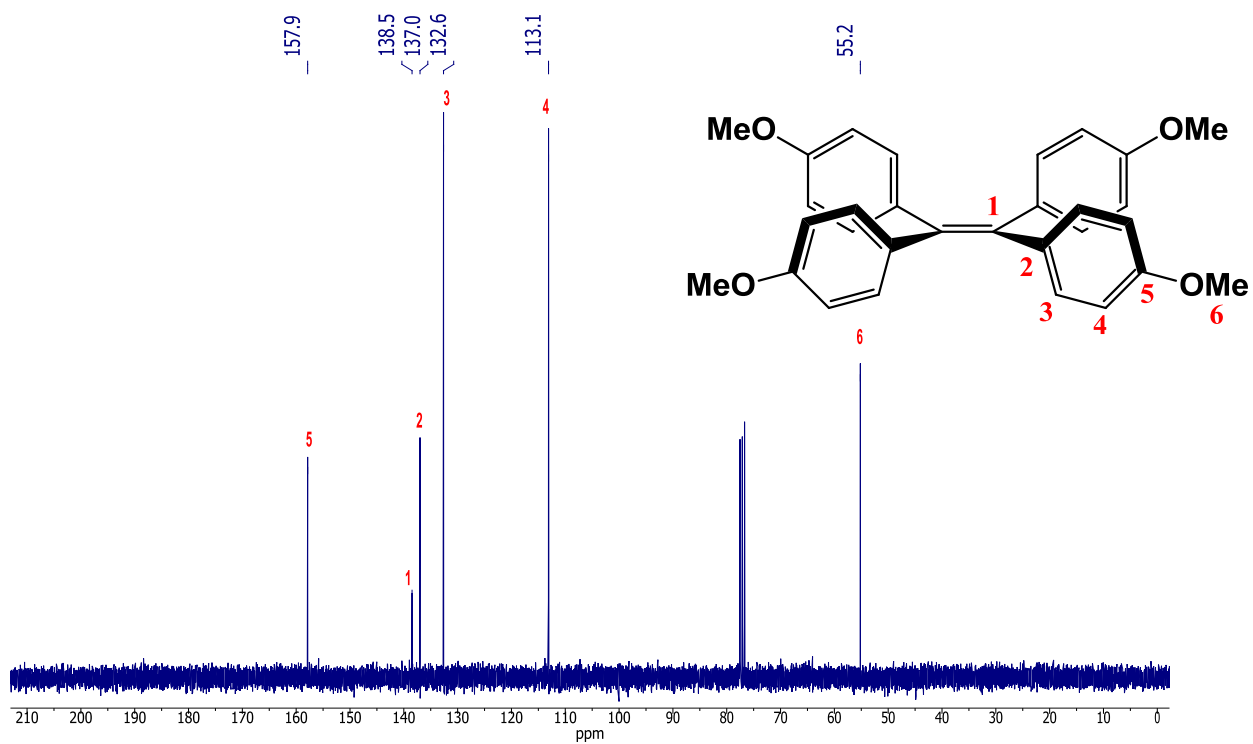


Figura 47 Espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] del tetrakis(4-metoxifenil)etileno compuesto 3.

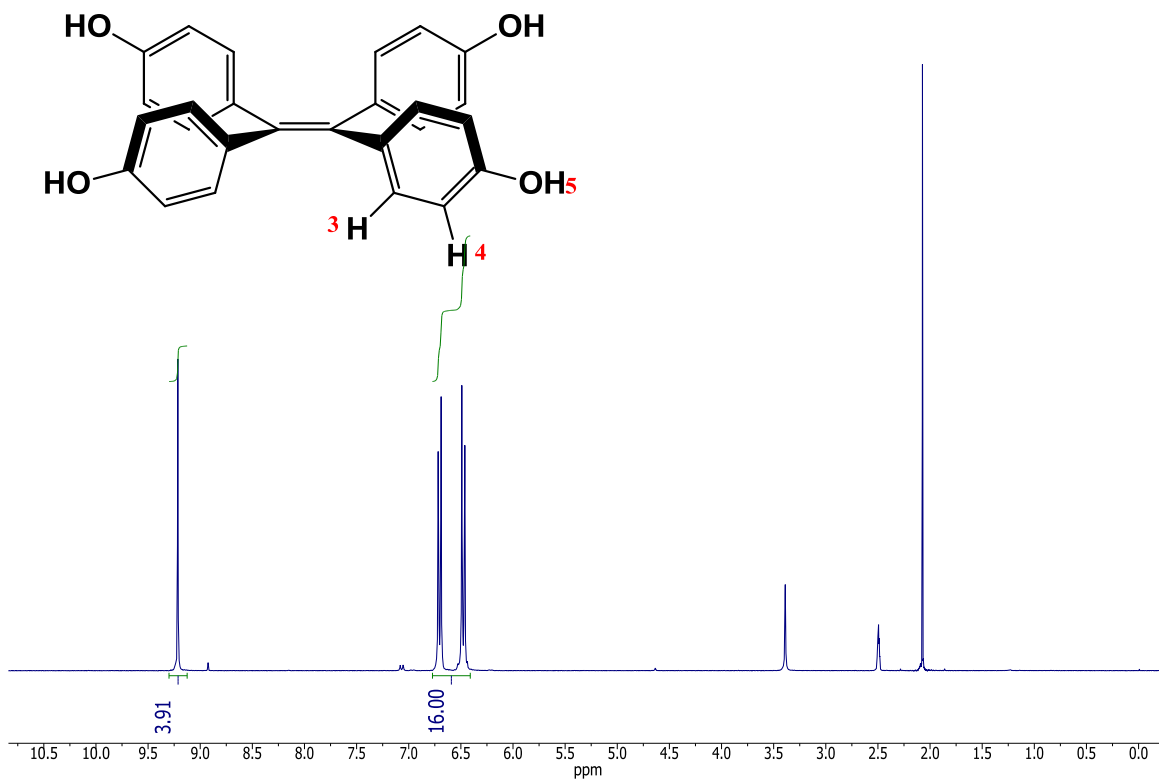


Figura 48 Espectro de <sup>1</sup>H-RMN [300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>] del tetrakis(4-hidroxifenil)etileno compuesto 4.

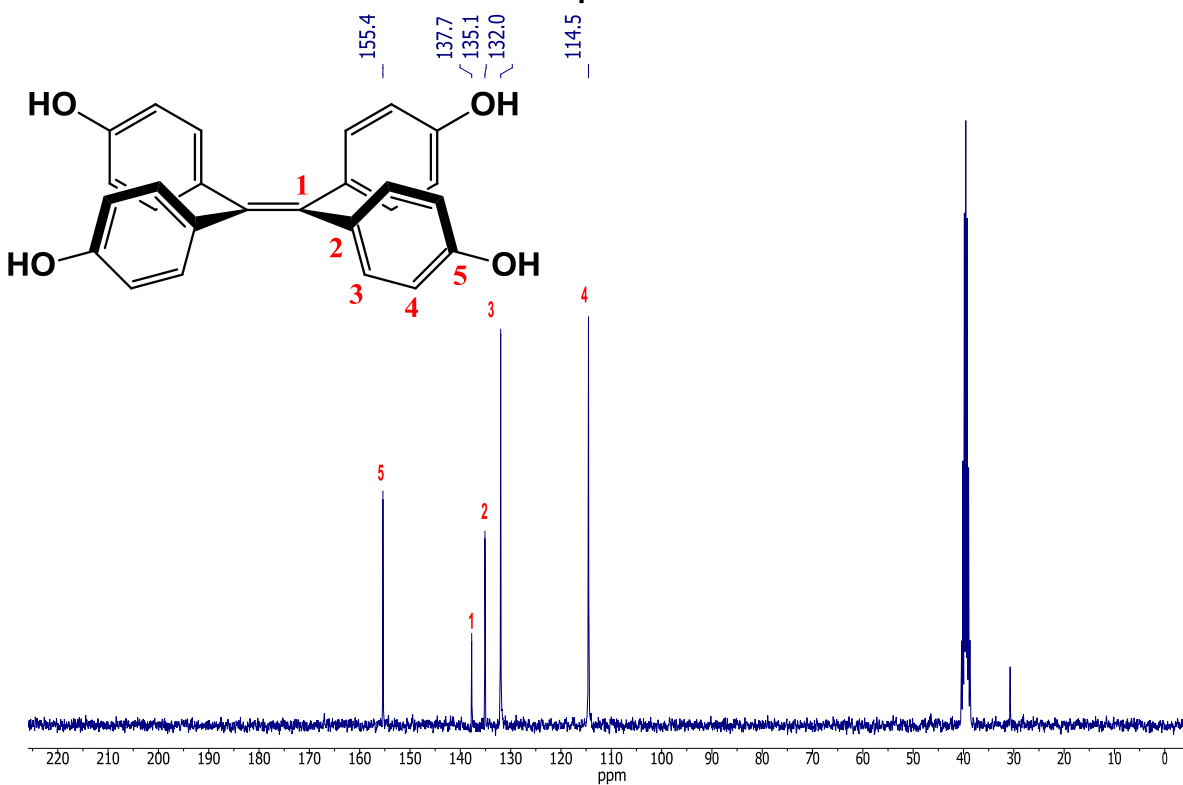


Figura 49 Espectro de <sup>13</sup>C-RMN [75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>] del tetrakis(4-hidroxifenil)etileno compuesto 4

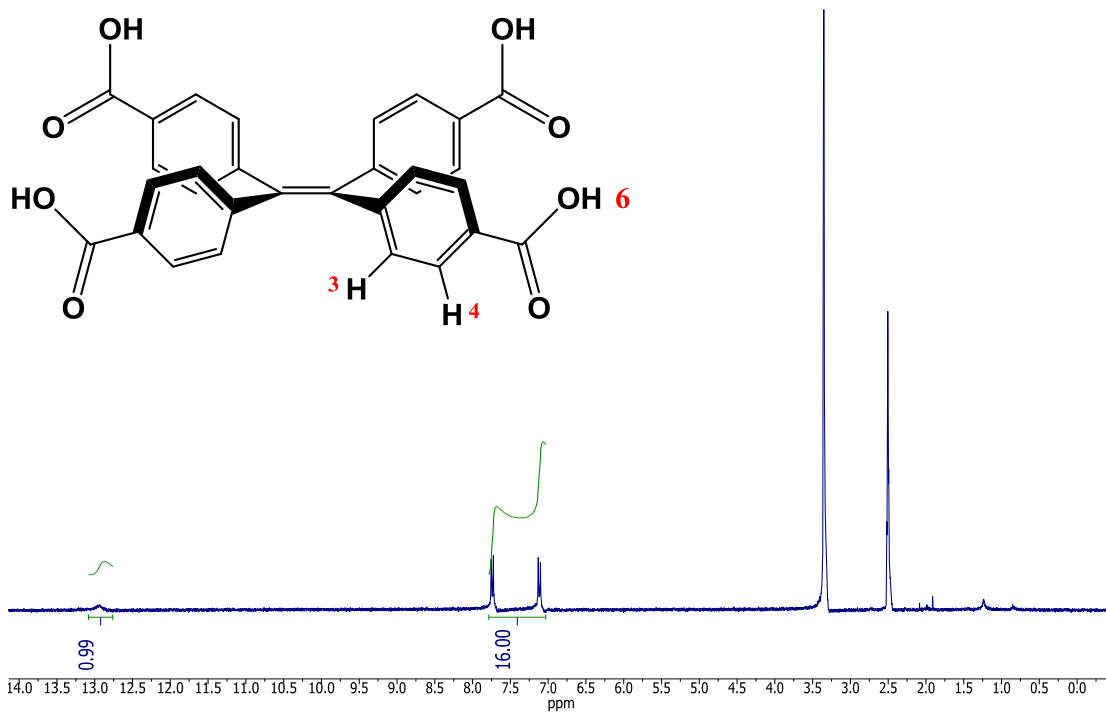


Figura 50 Espectro de <sup>1</sup>H-RMN [300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>] del tetrakis(4-carboxifenil)etileno compuesto 6.

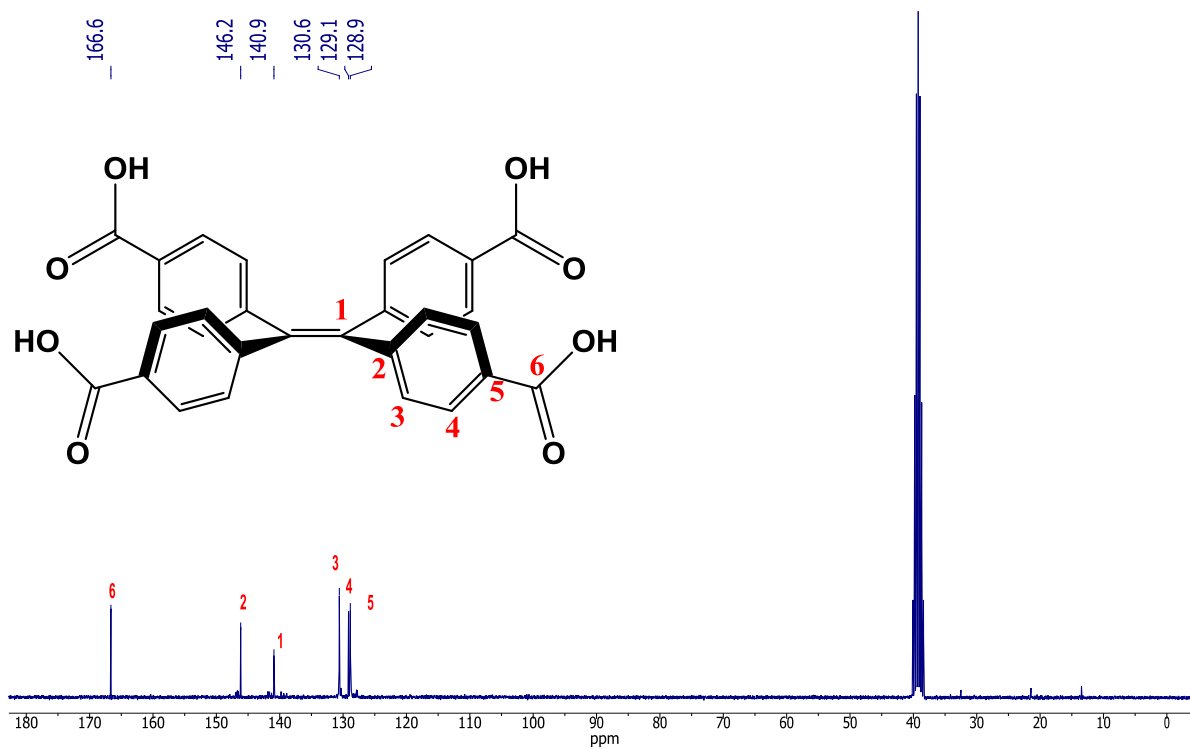


Figura 51 Espectro de <sup>13</sup>C-RMN [75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>] del tetrakis(4-carboxifenil)etileno compuesto 6.

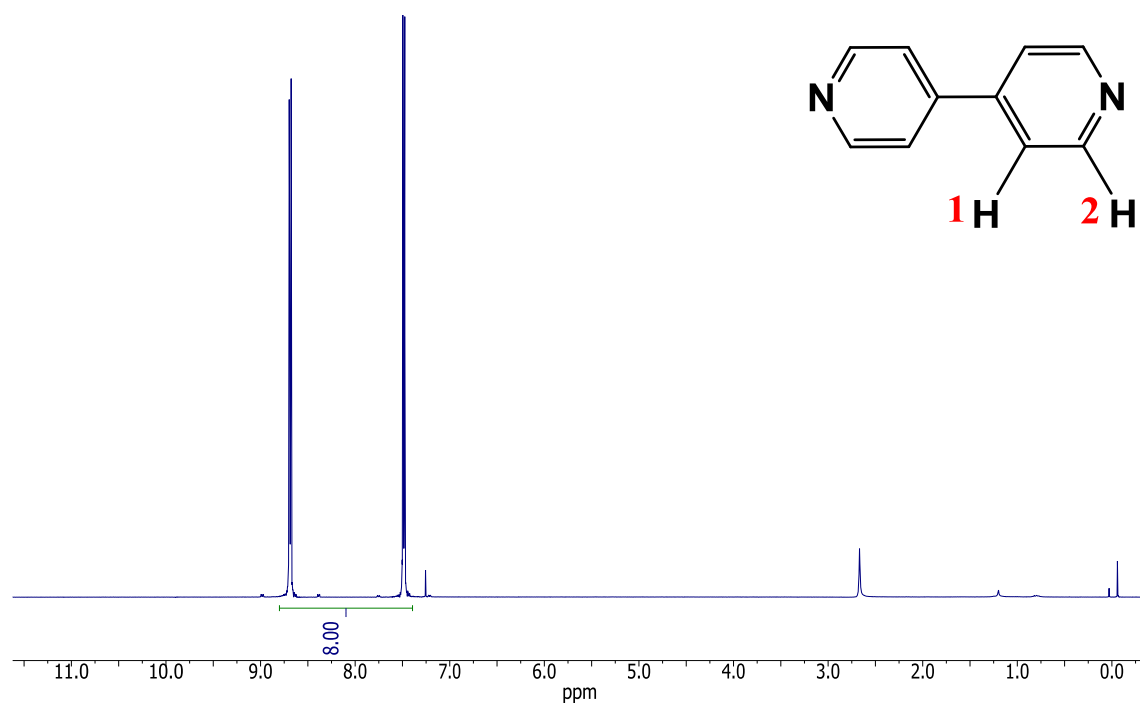


Figura 52. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] del 4,4'-dipiridil.

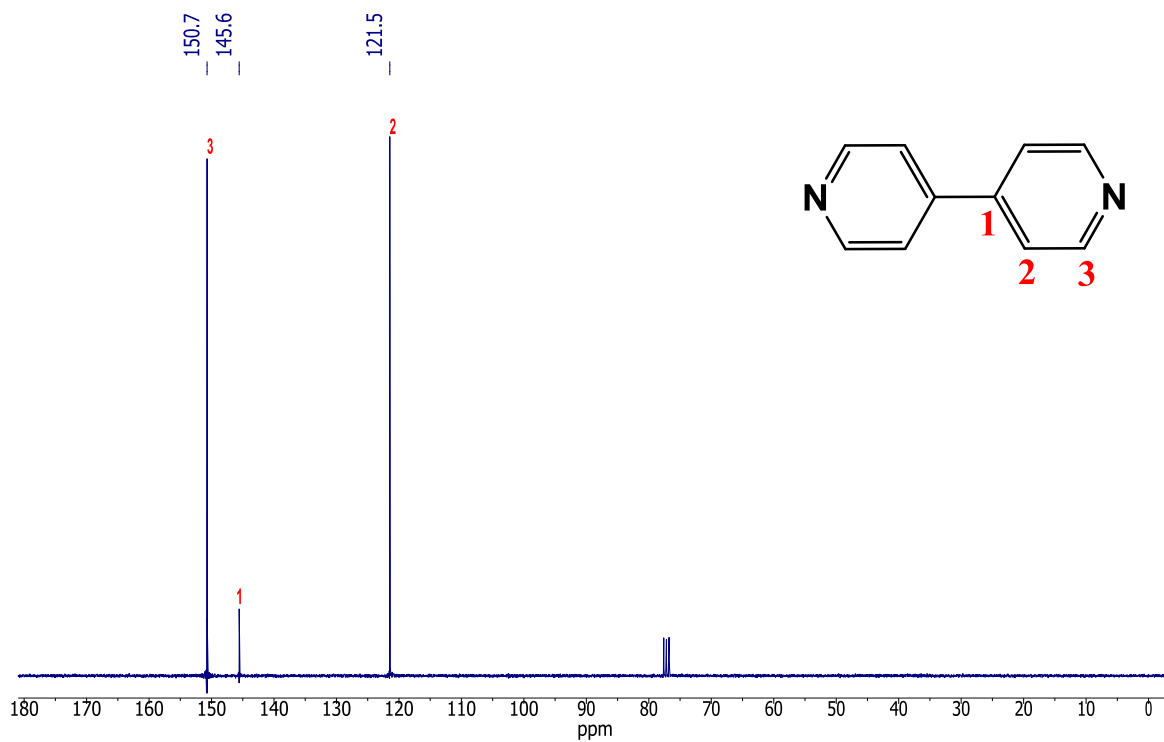


Figura 53. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] del 4,4'-dipiridil.

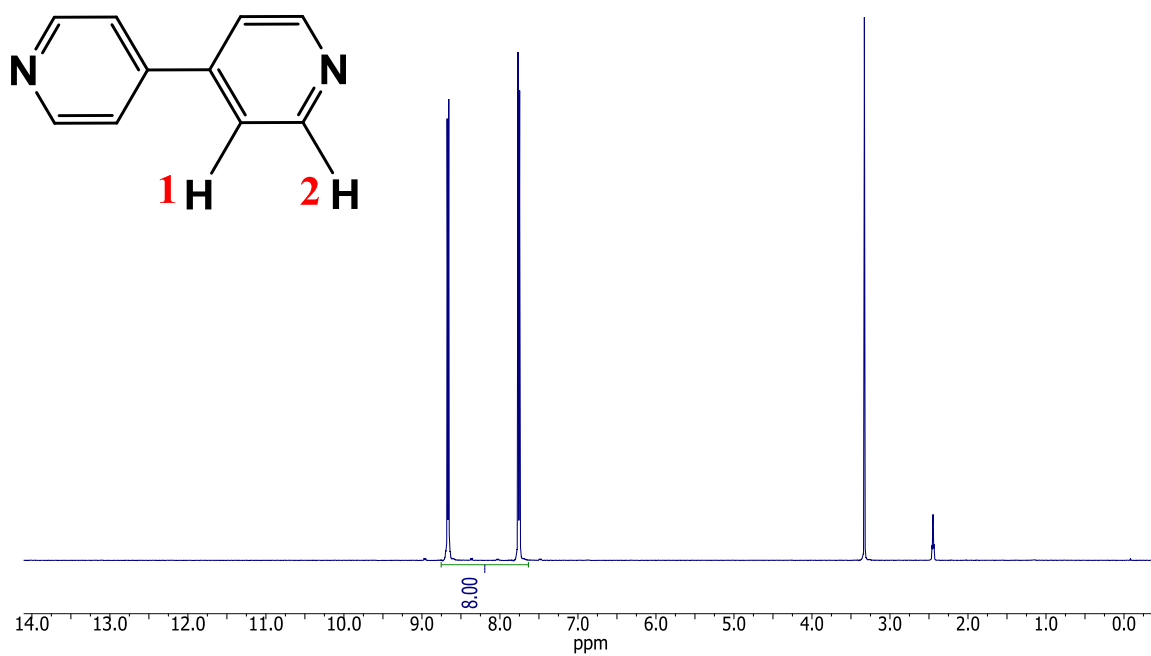


Figura 54. Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  [300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ] del 4,4'-dipiridil.

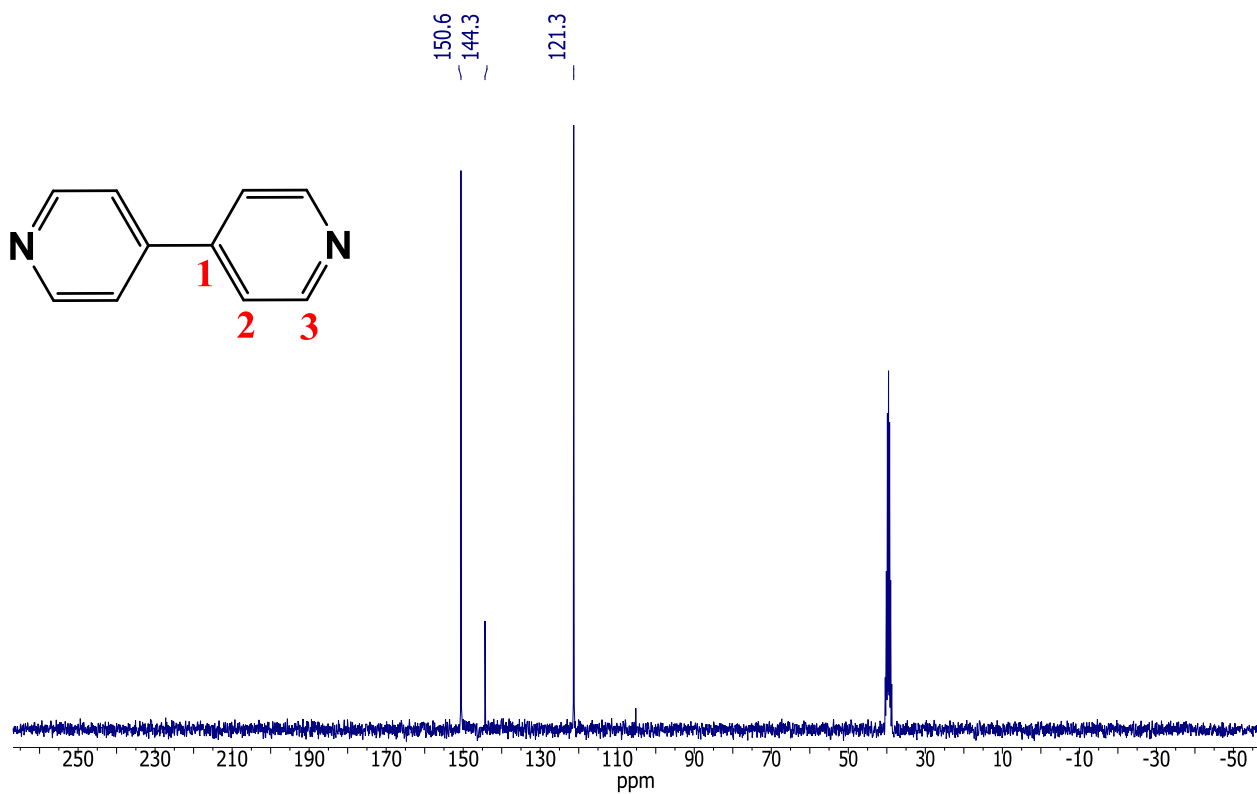


Figura 55. Espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  [75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ] del 4,4'-dipiridil.

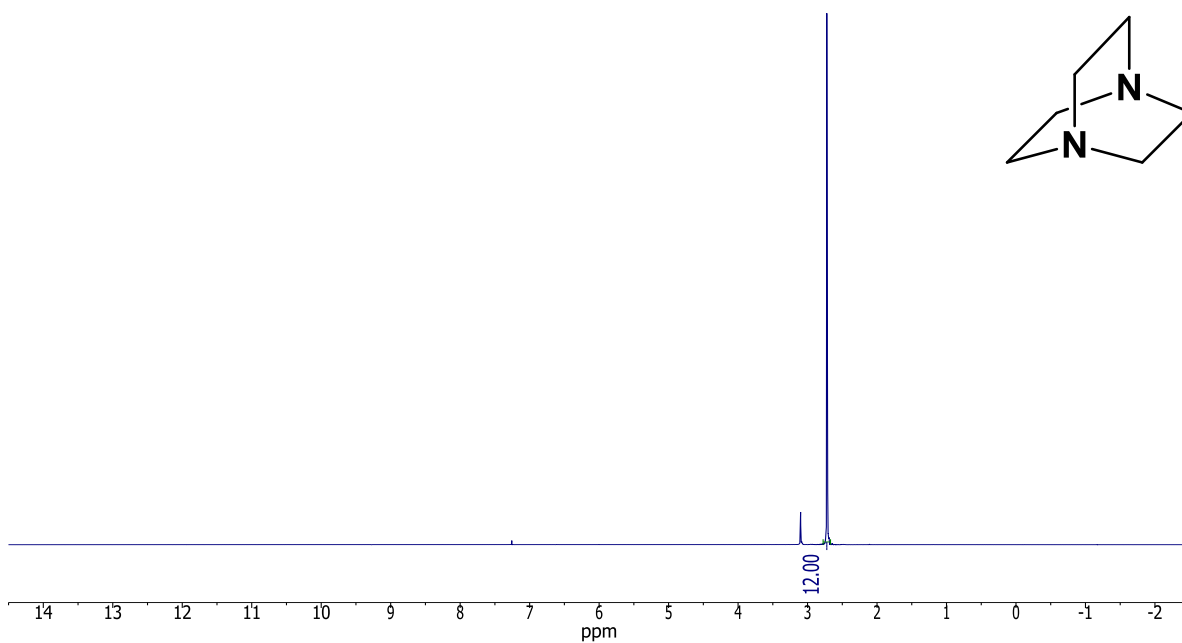


Figura 56. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] del DABCO.

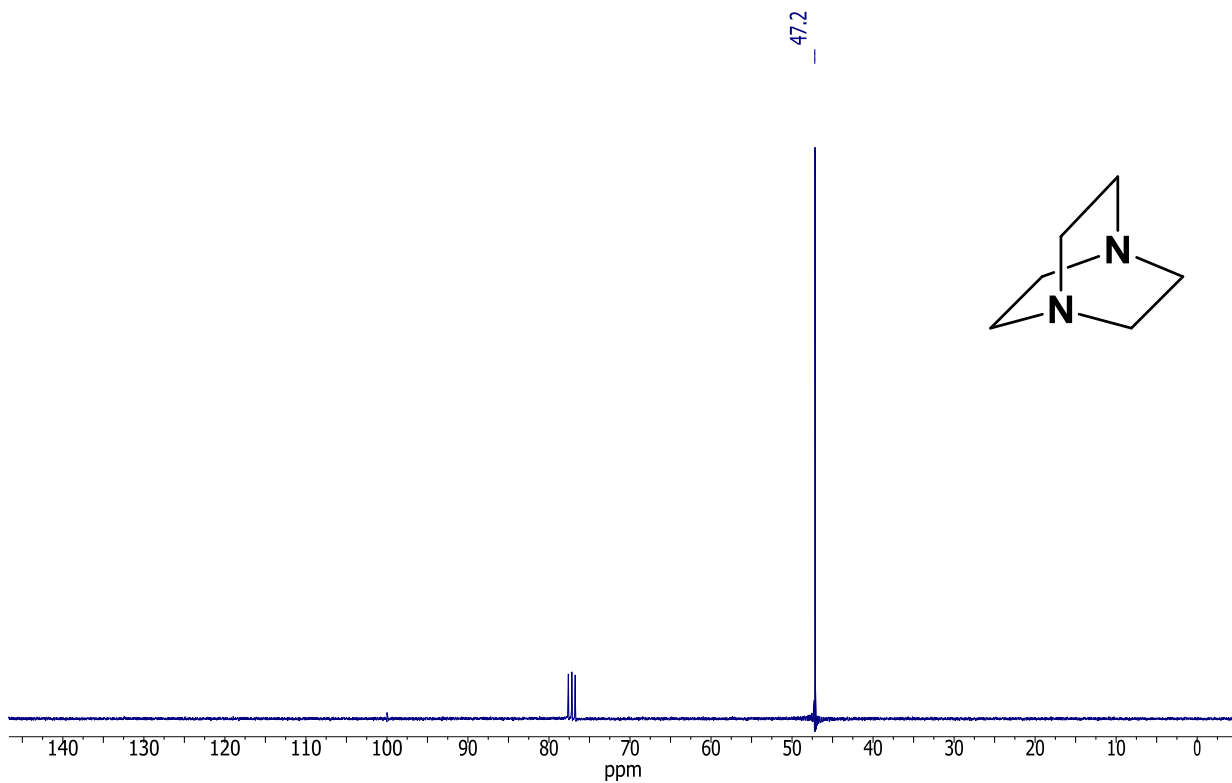


Figura 57. Espectro de <sup>13</sup>C-RMN [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] del DABCO.



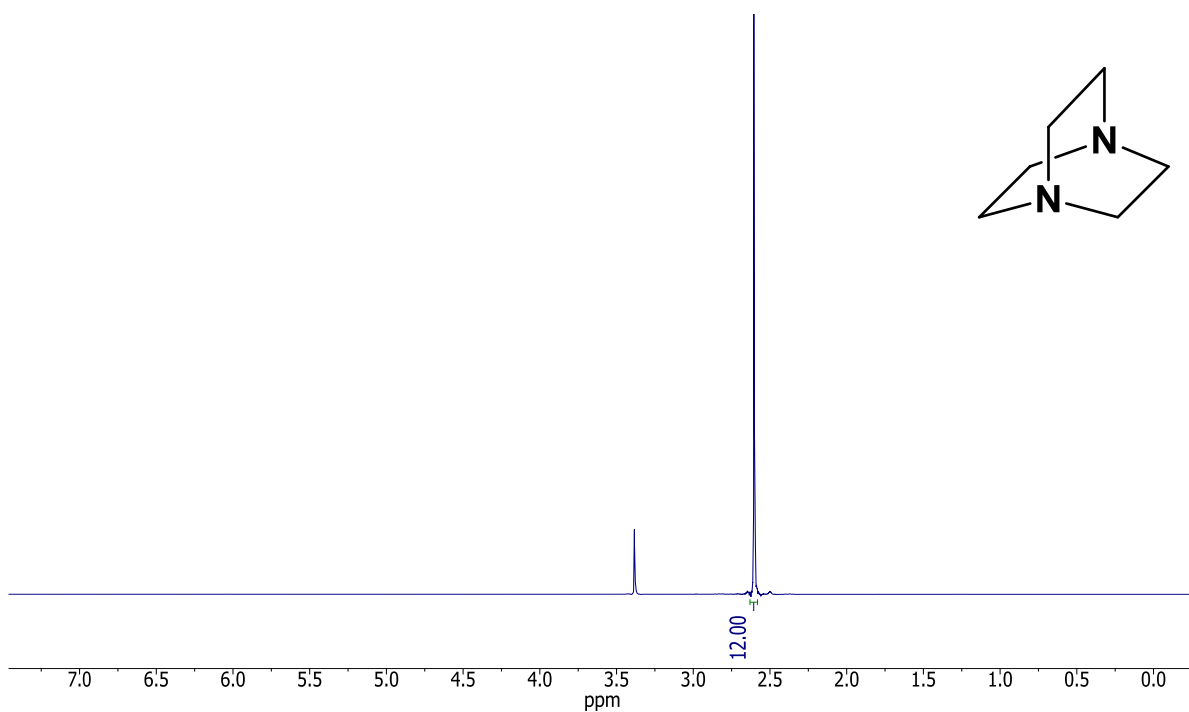


Figura 58. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ] del DABCO.

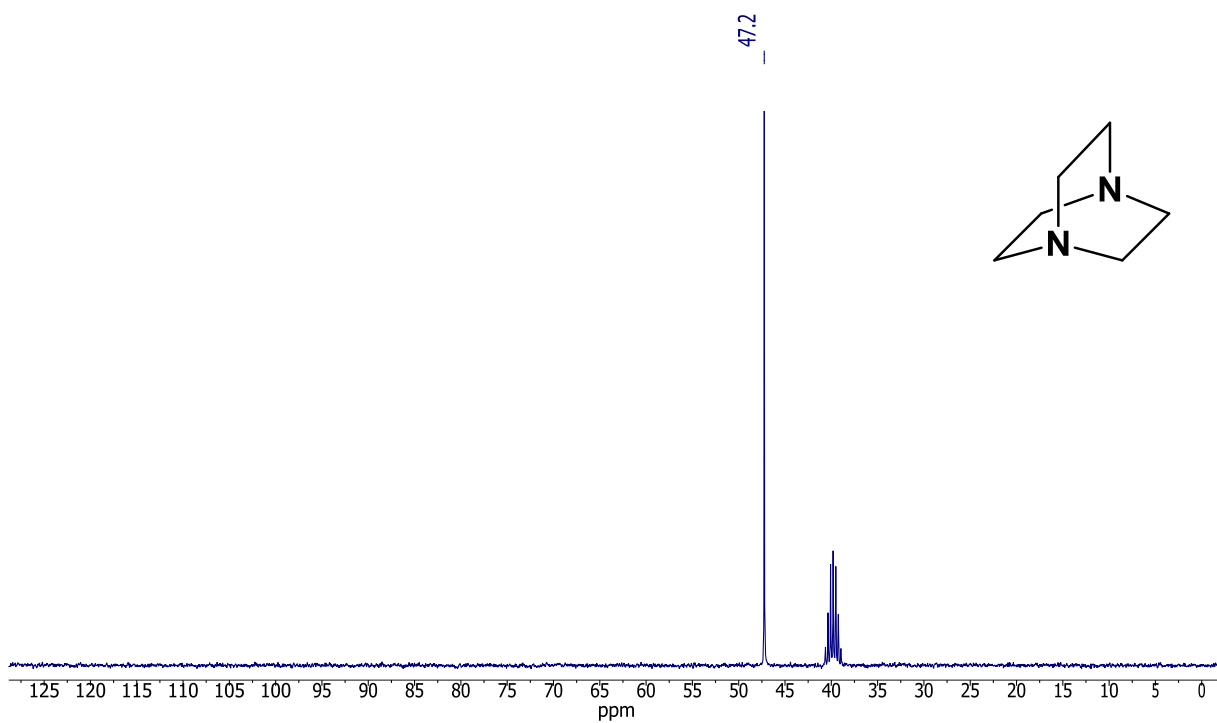
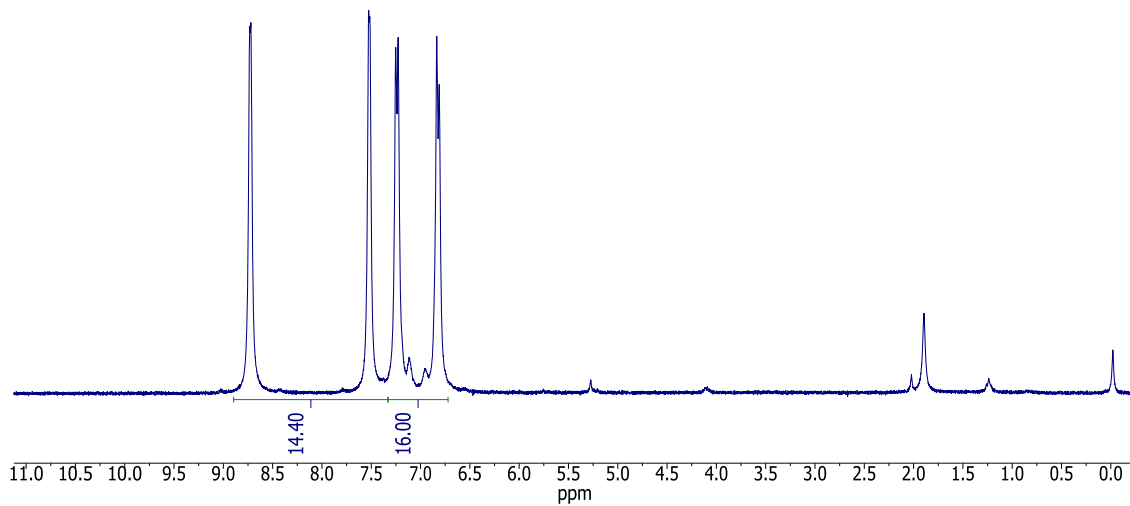
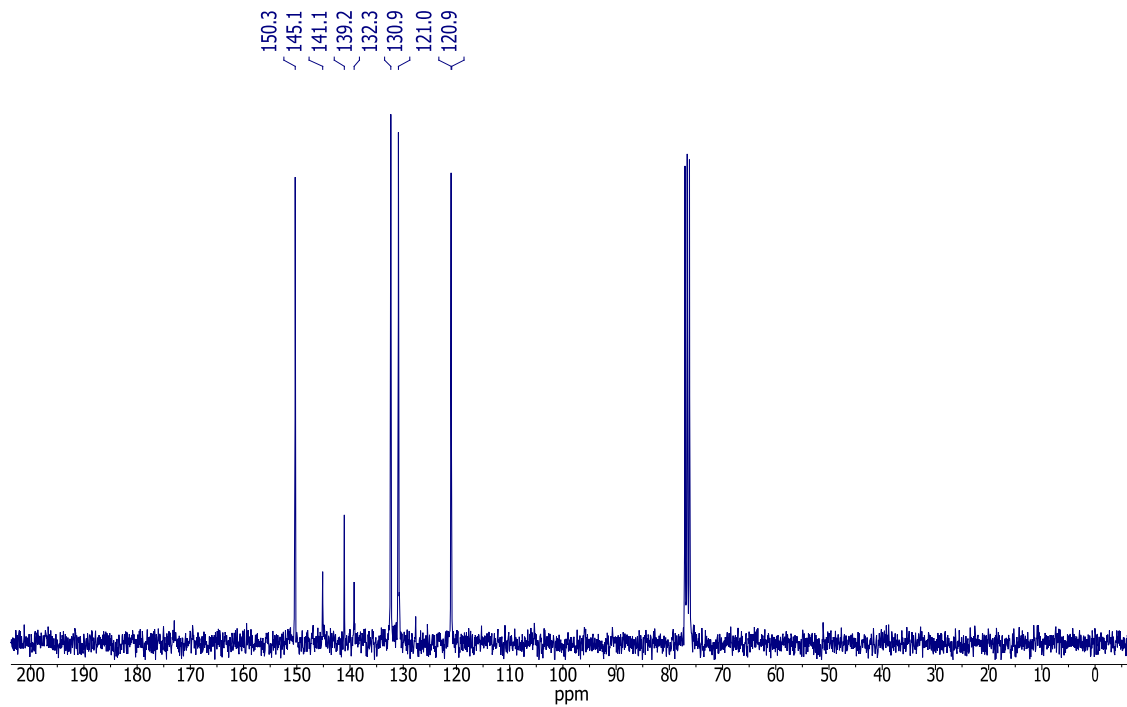


Figura 59. . Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ] del DABCO.



**Figura 60.** Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 2 y DIPI.



**Figura 61.** Espectro de  $^{13}\text{C-RMN}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 2 y DIPI.

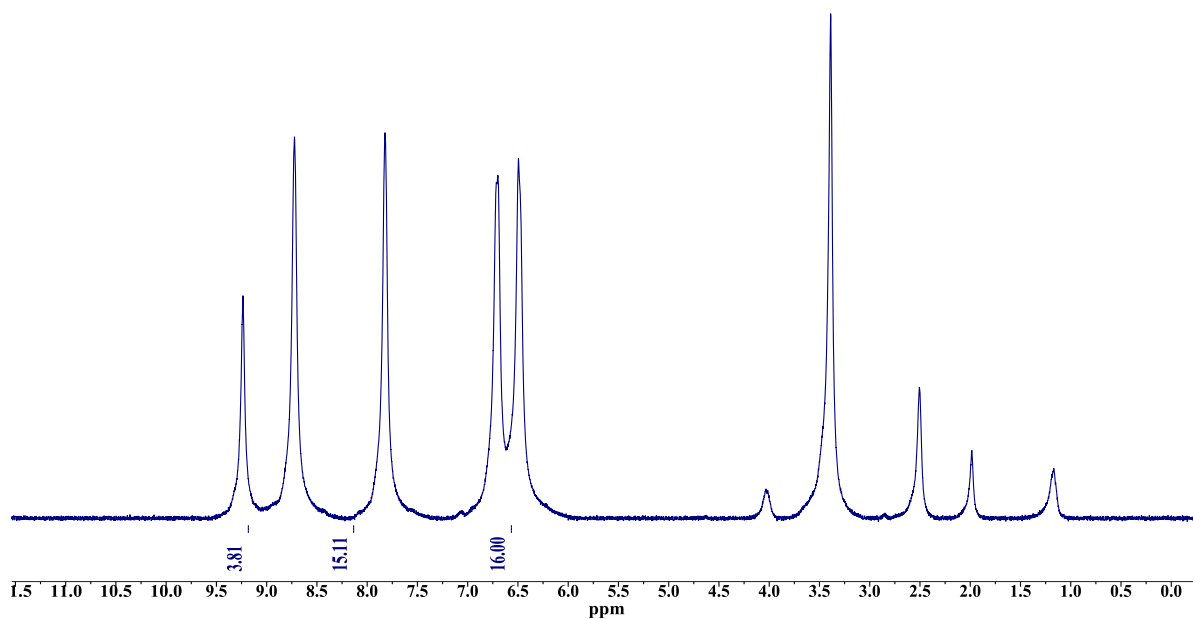


Figura 62. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 4 y DIPI.

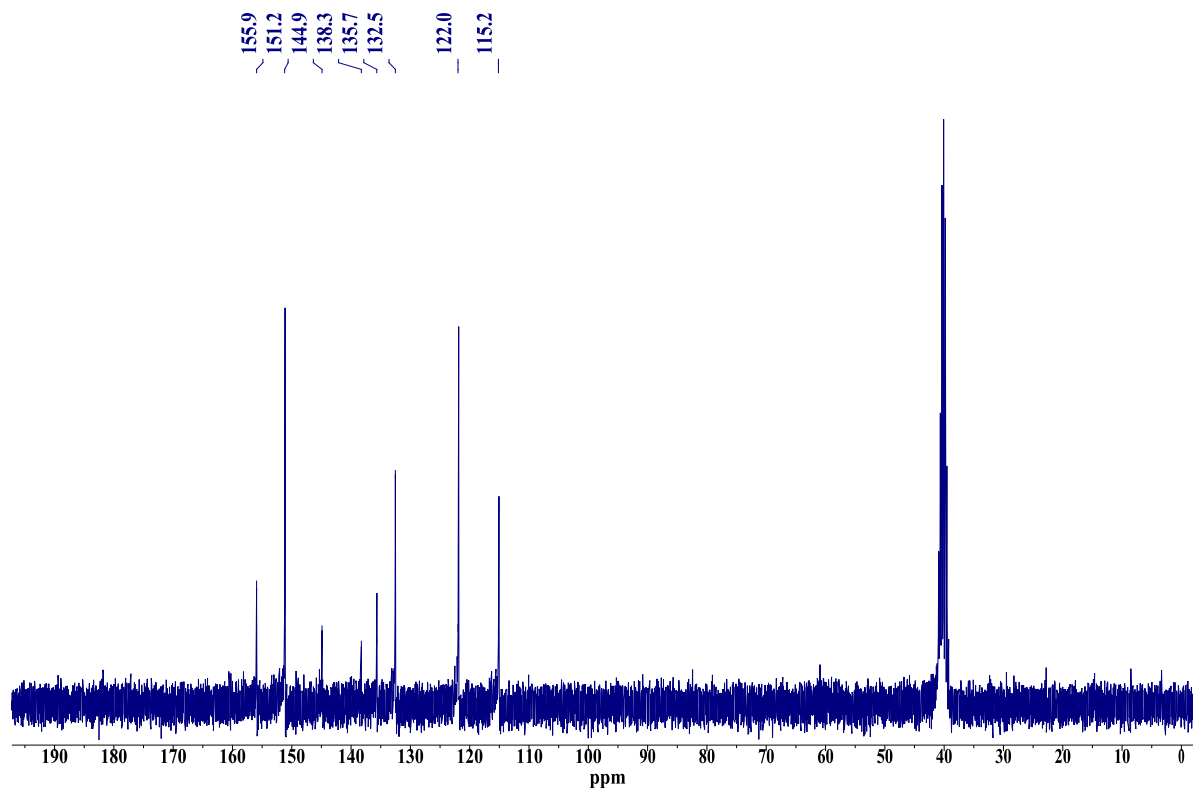


Figura 63. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 4 y DIPI.

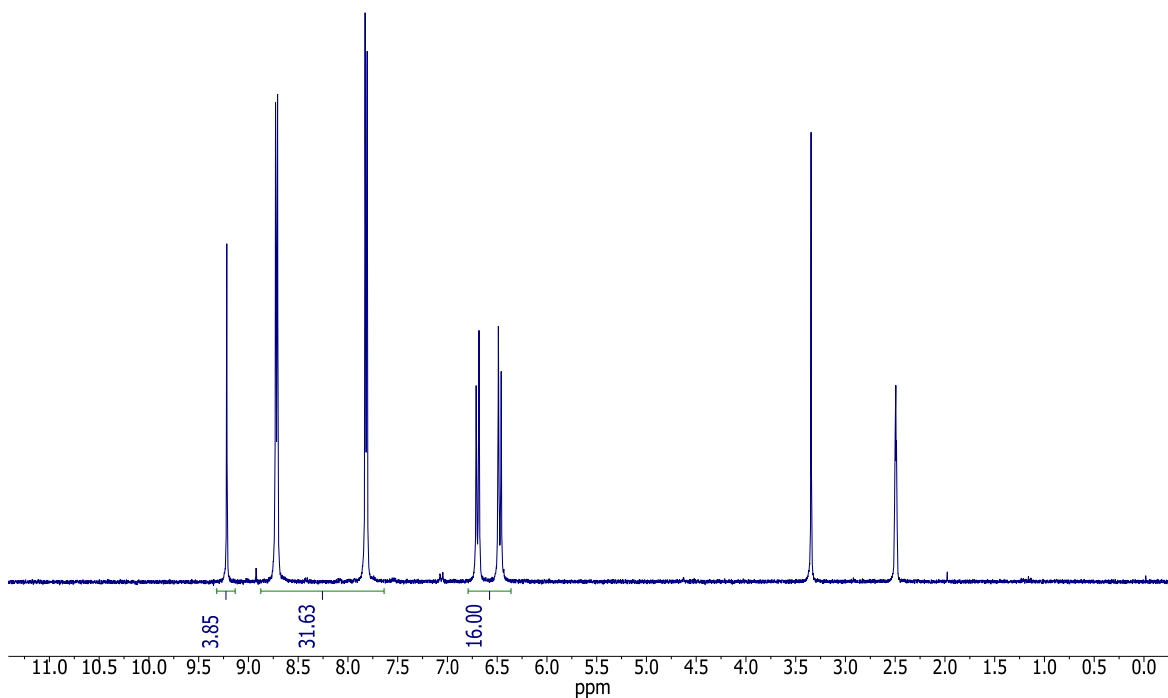


Figura 64. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN [300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>] de la mezcla 1:4 compuesto 4 y DIPI.

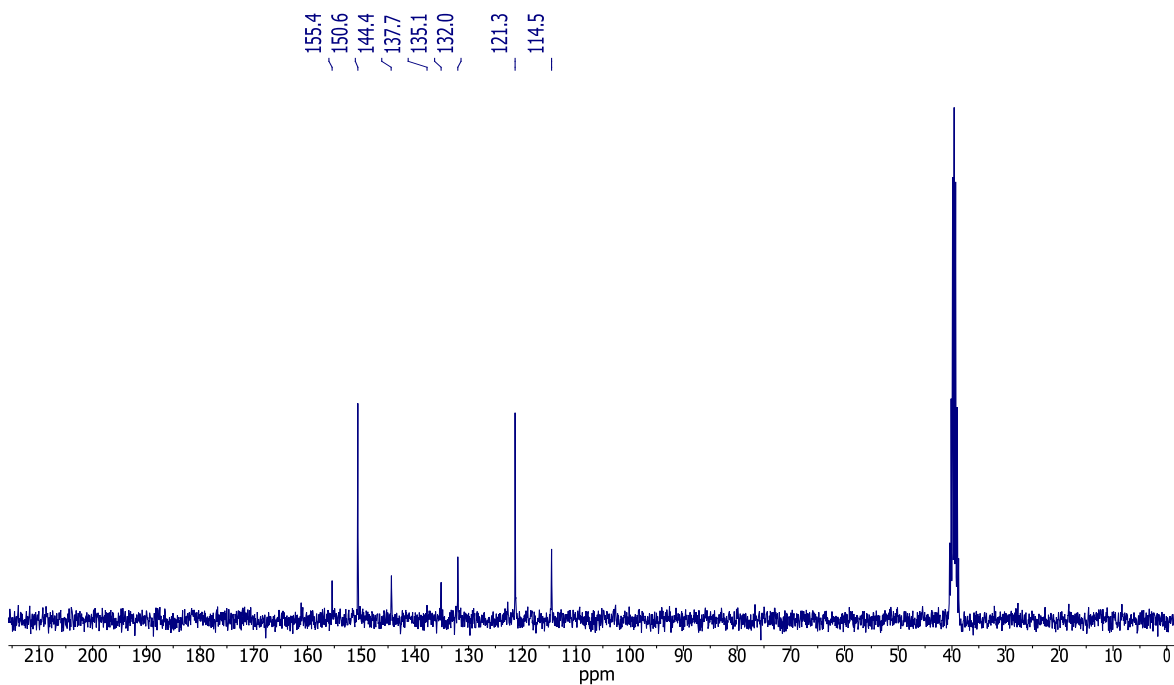


Figura 65. Espectro de <sup>13</sup>C-RMN [75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>] de la mezcla 1:4 compuesto 4 y DIPI.

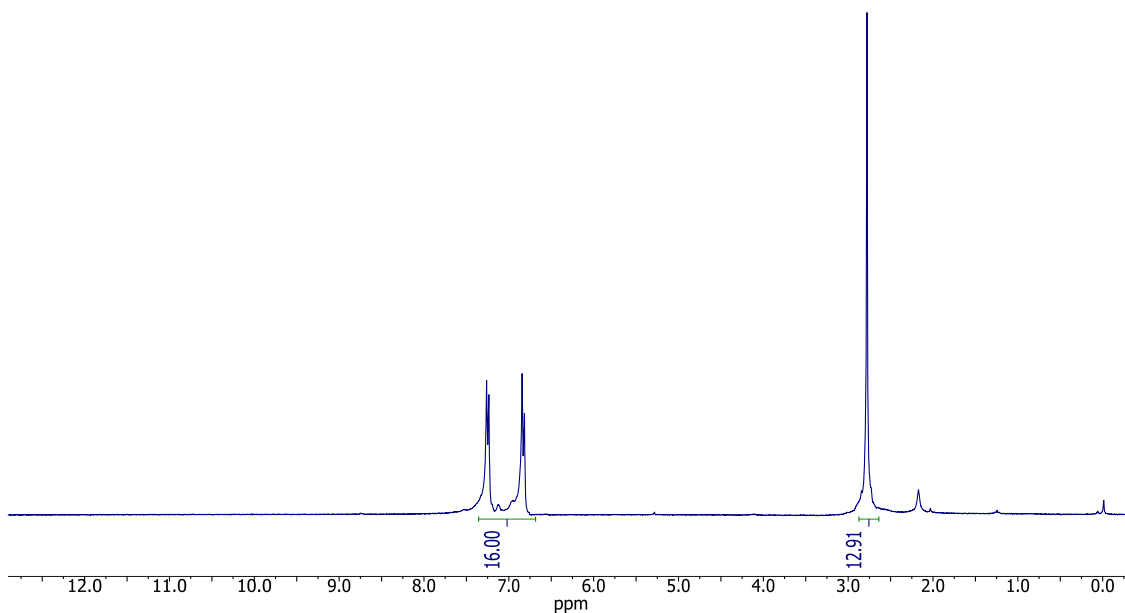


Figura 66. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 2 y DABCO.

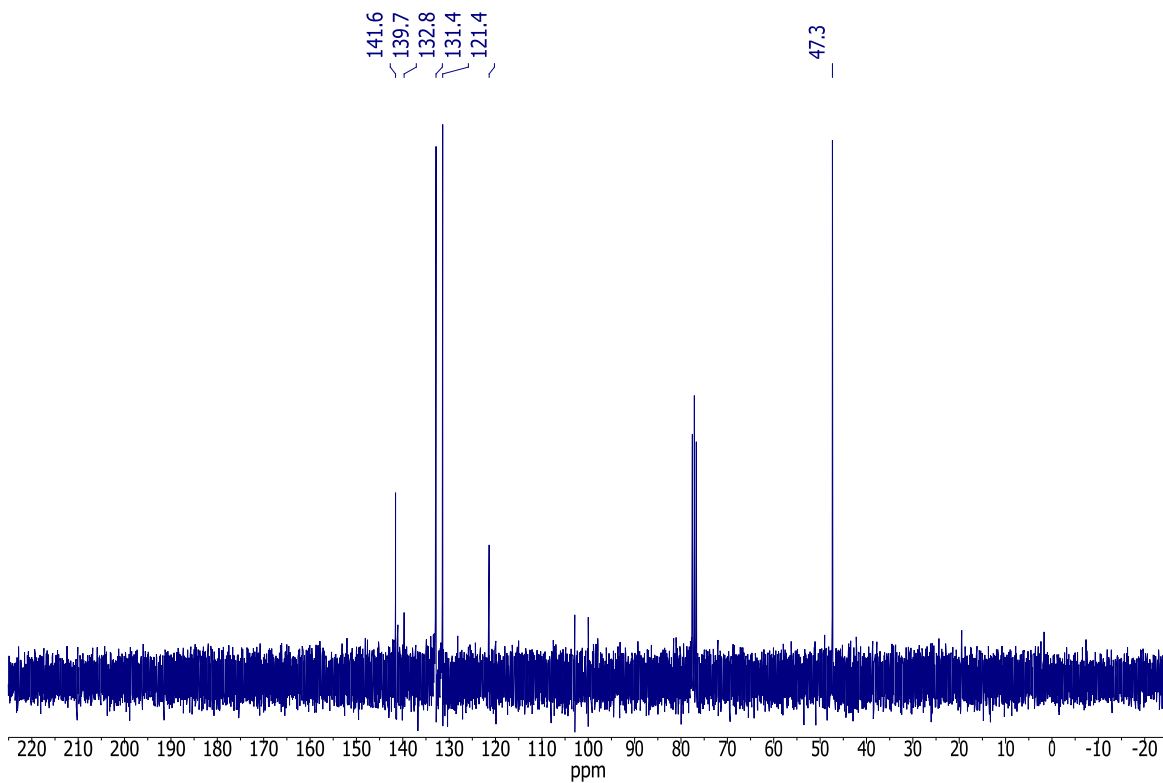


Figura 67. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de la mezcla 1:2 compuesto 2 y DABCO.

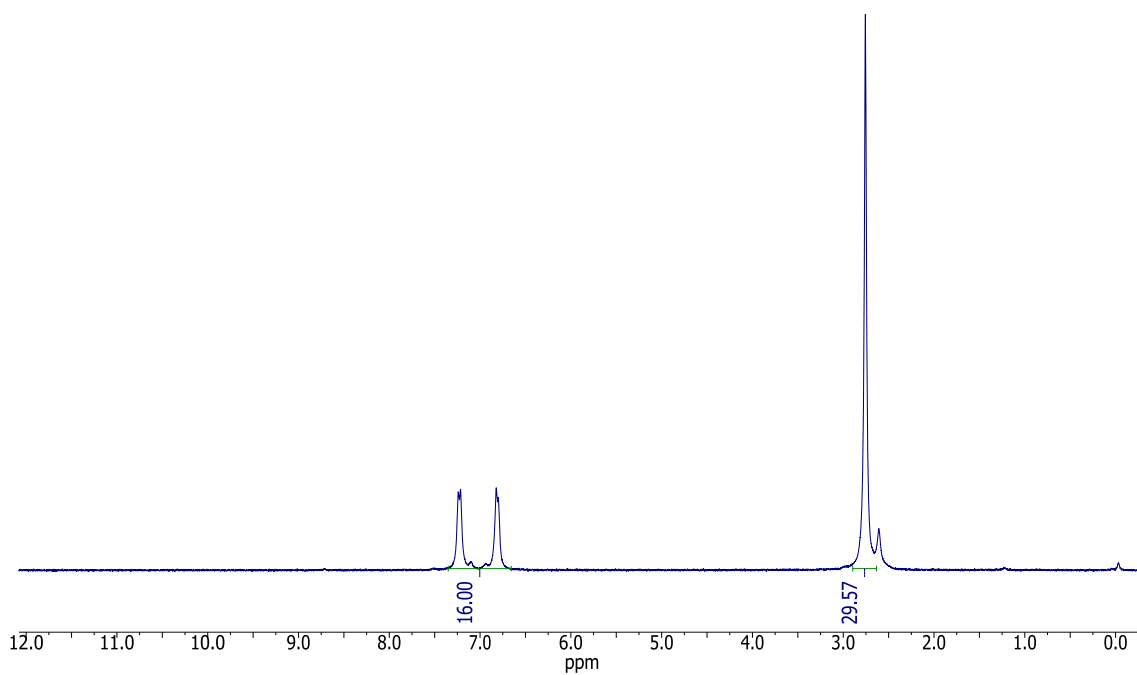


Figura 68. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] de la mezcla 1:4 compuesto 2 y DABCO.

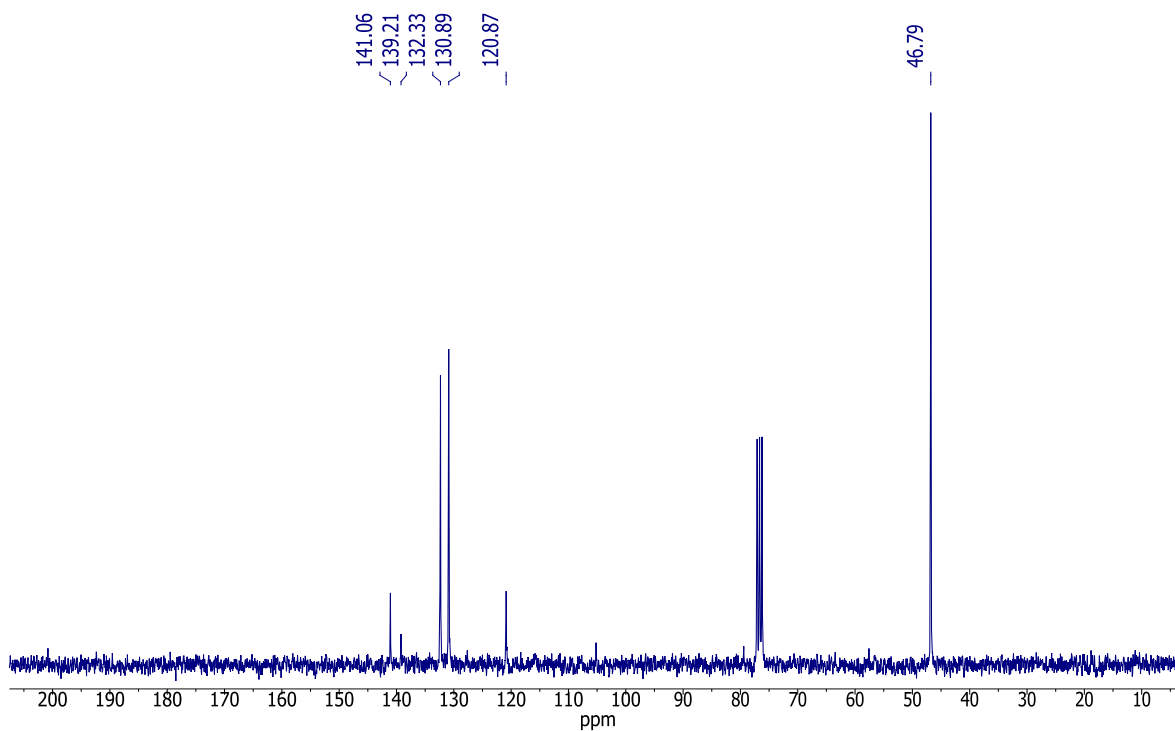


Figura 69. Espectro de <sup>13</sup>C-RMN [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] de la mezcla 1:4 compuesto 2 y DABCO.

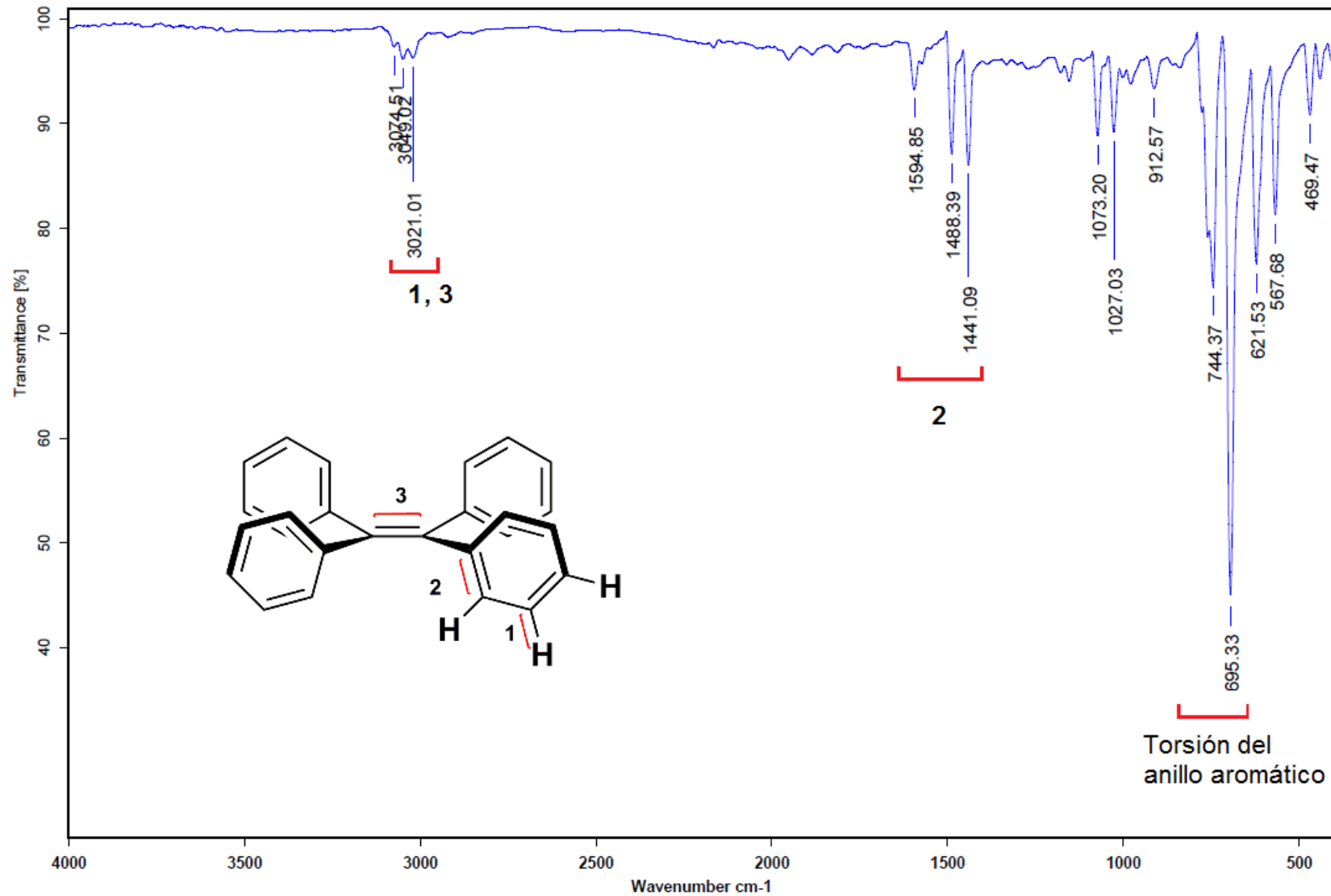


Figura 70. Espectro de IR (ATR) del compuesto 1 tetrafeniletieno.

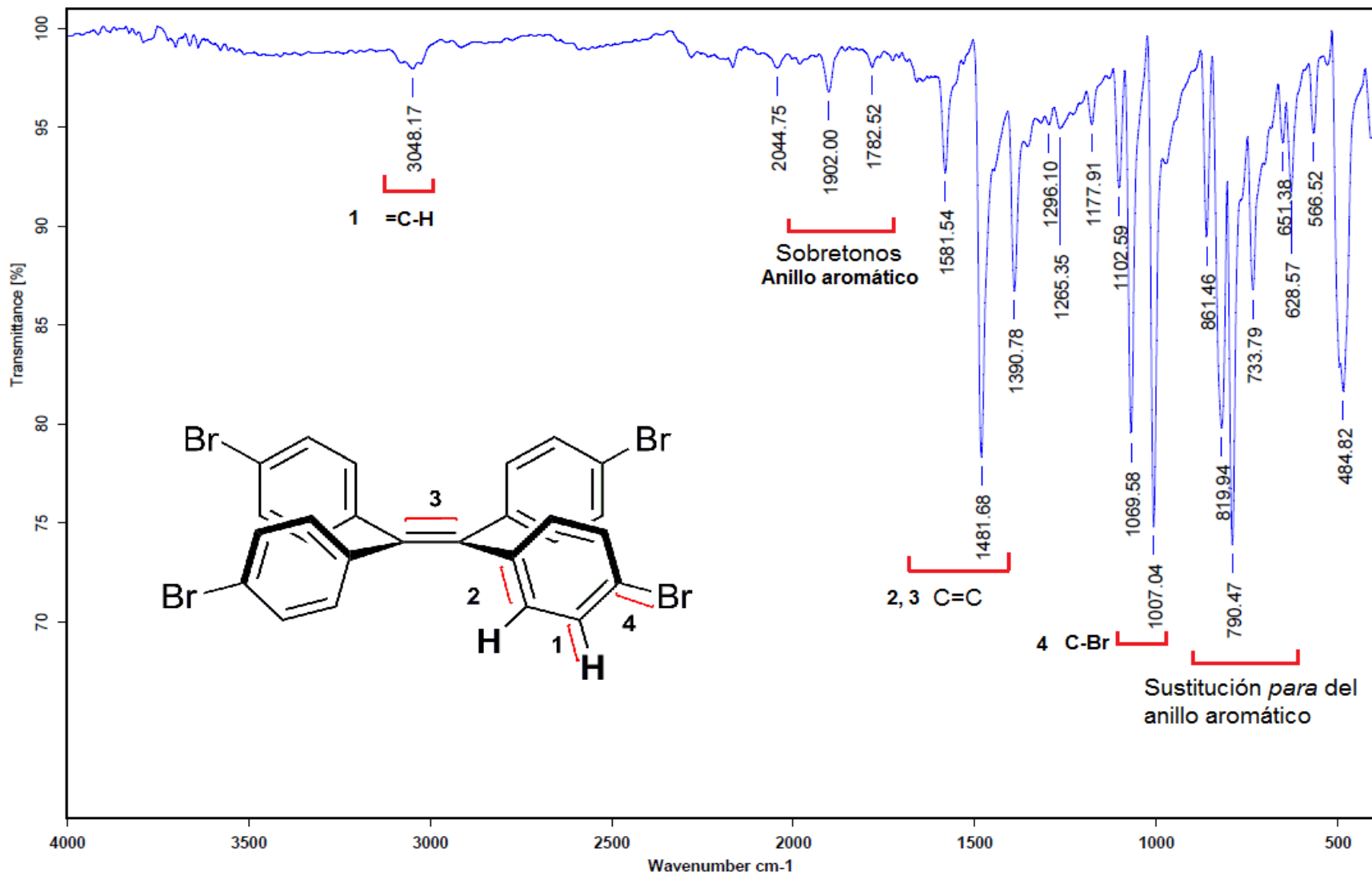


Figura 71. Espectro de IR (ATR) del compuesto 2 tetrakis(4-bromofenil)etileno.



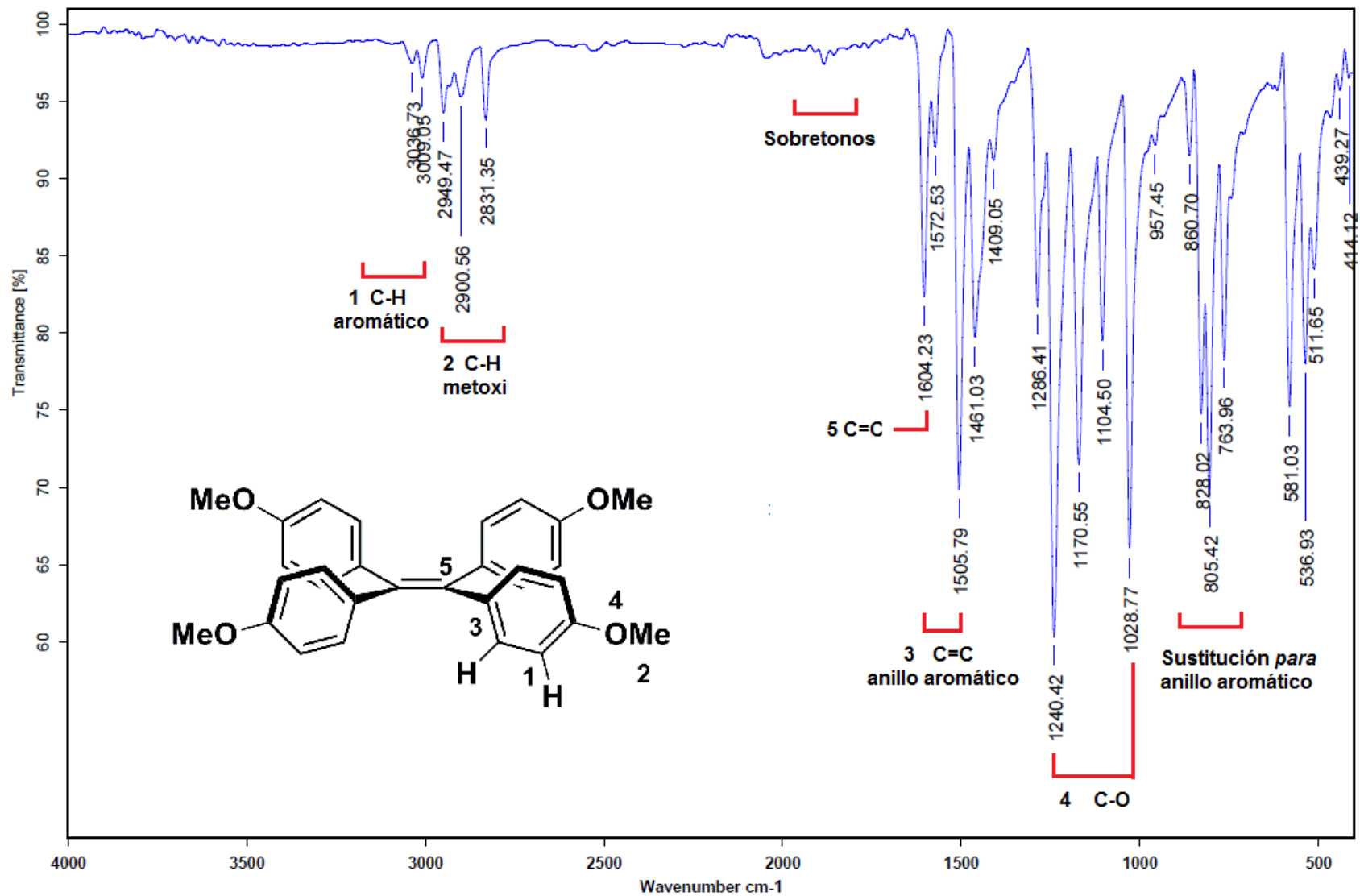


Figura 72. Espectro de IR (ATR) del compuesto 3 tetrakis(4-metoxifenil)etileno.

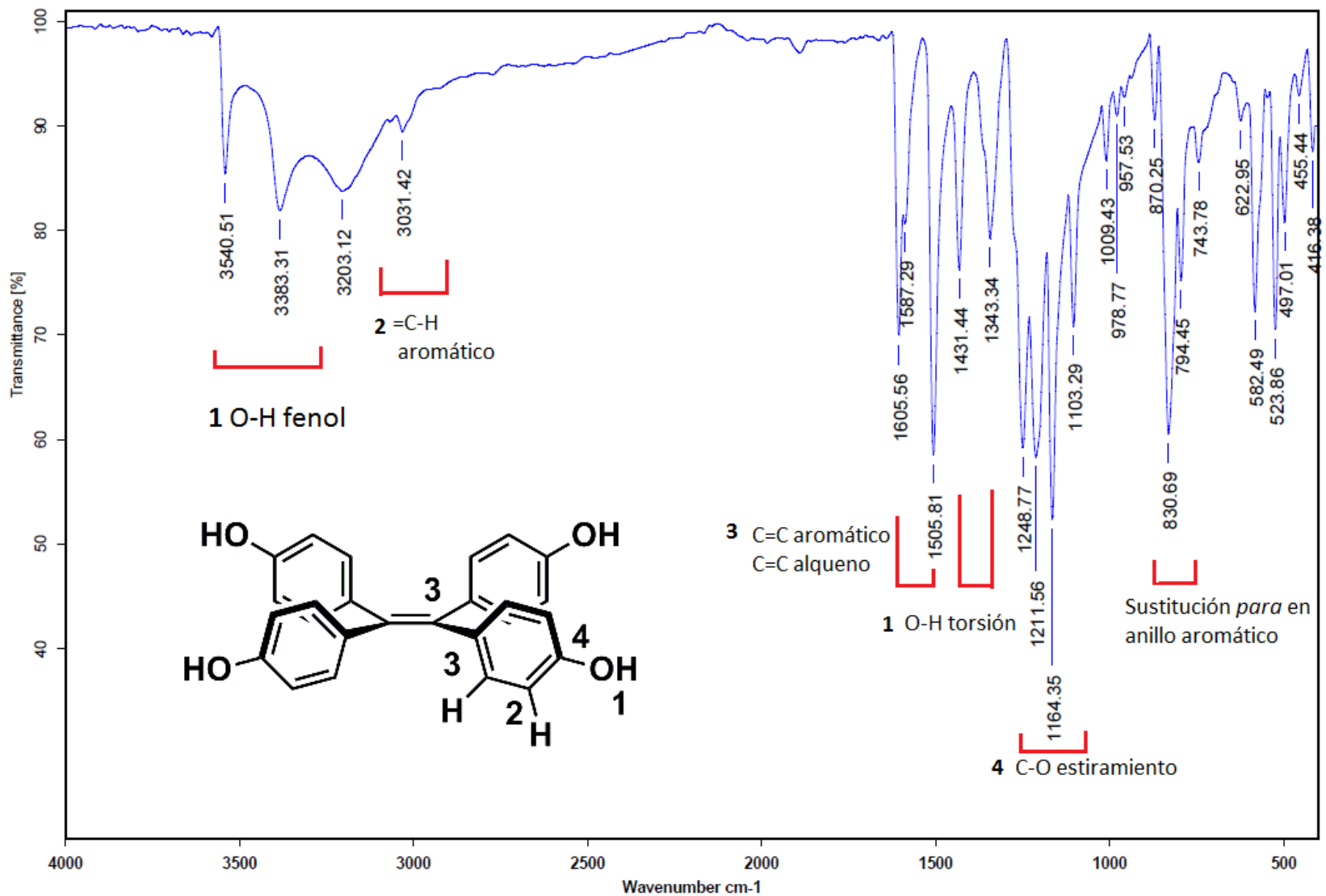


Figura 73. Espectro de IR (ATR) del compuesto 4 tetrakis(4-hidroxifenil)etileno.

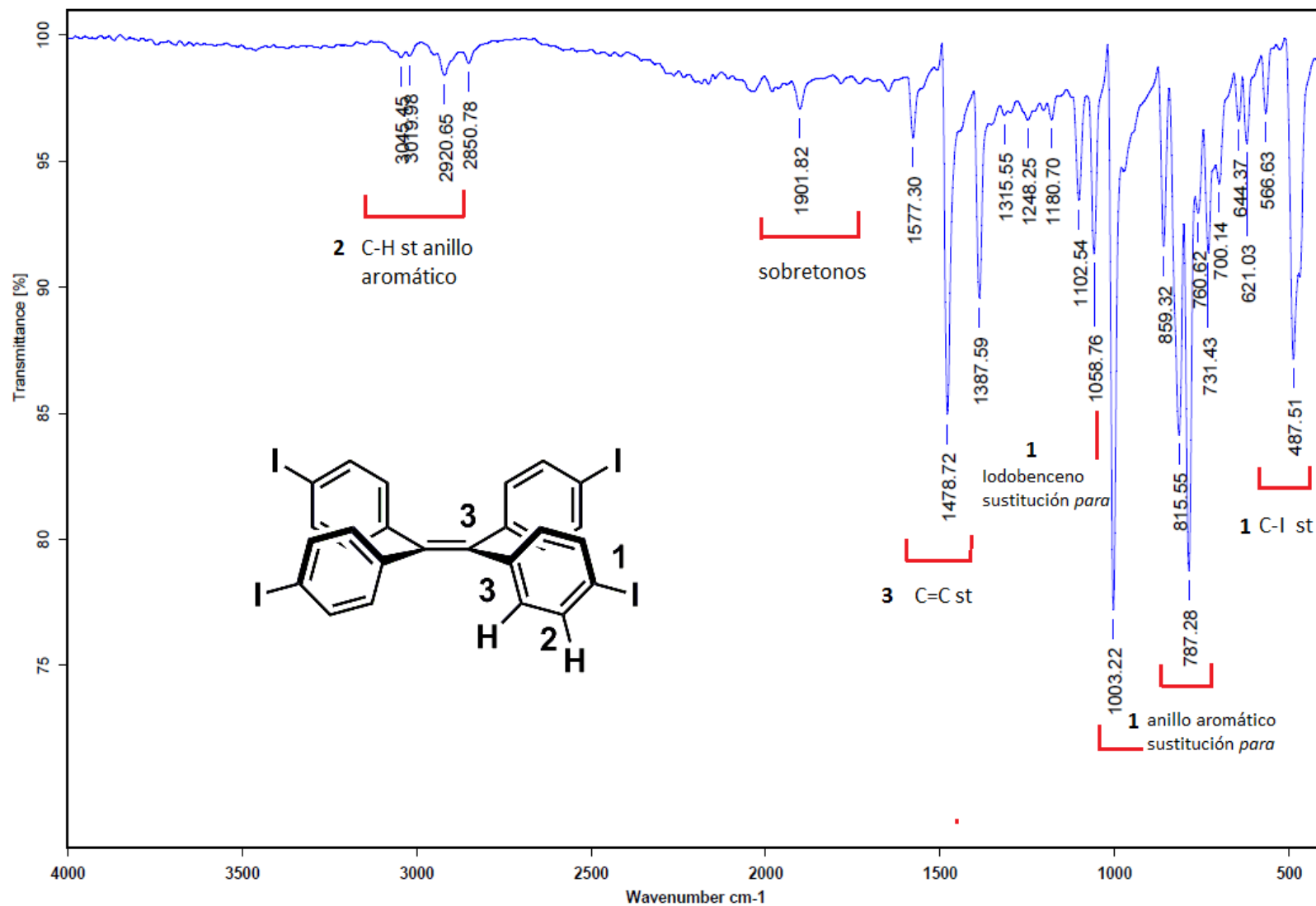


Figura 74. Espectro de IR (ATR) del compuesto 5 tetrakis(4-iodofenil)etileno.

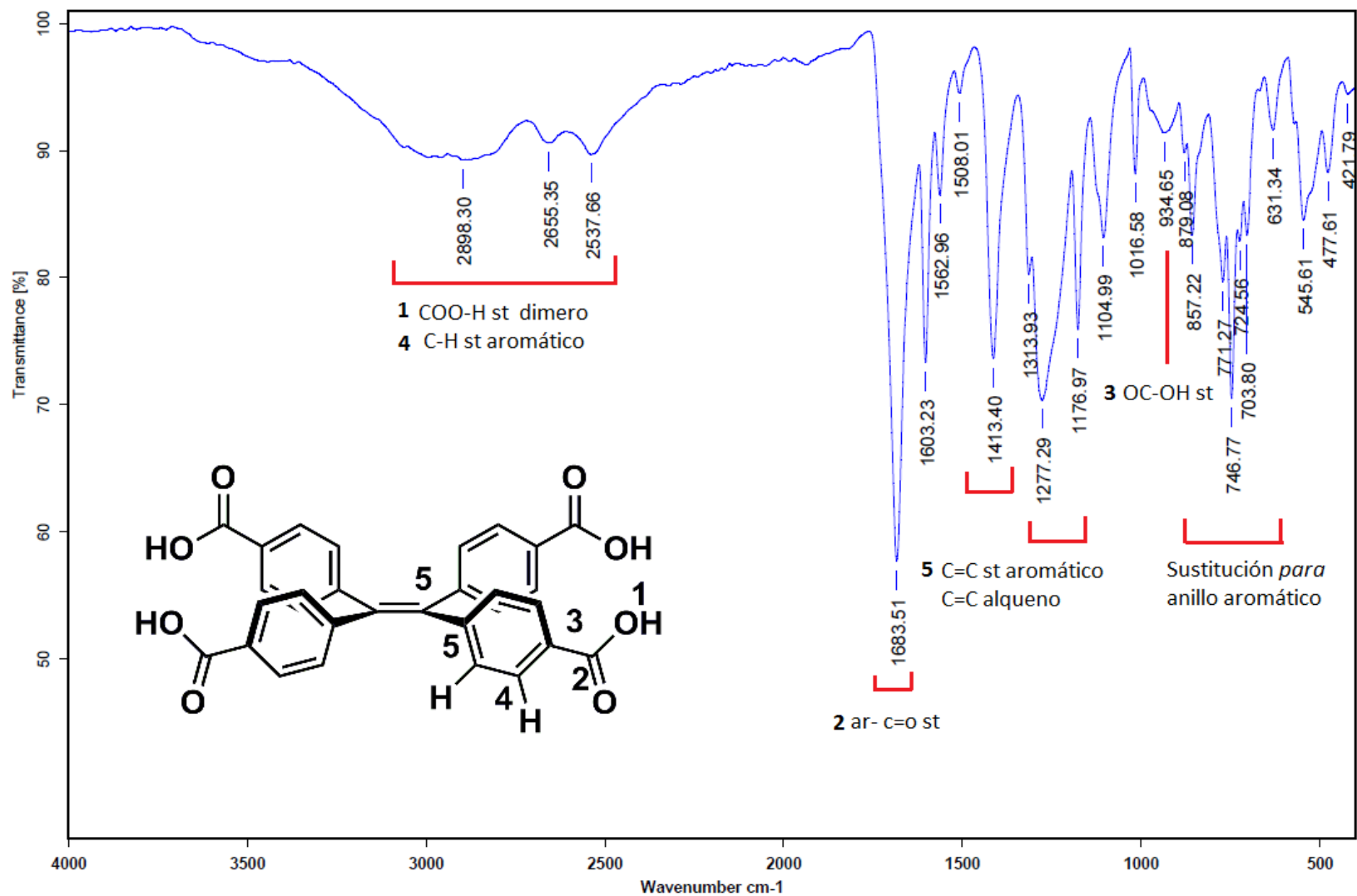


Figura 75. Espectro de IR (ATR) del compuesto 6 tetrakis(4-carboxifenil)etileno.

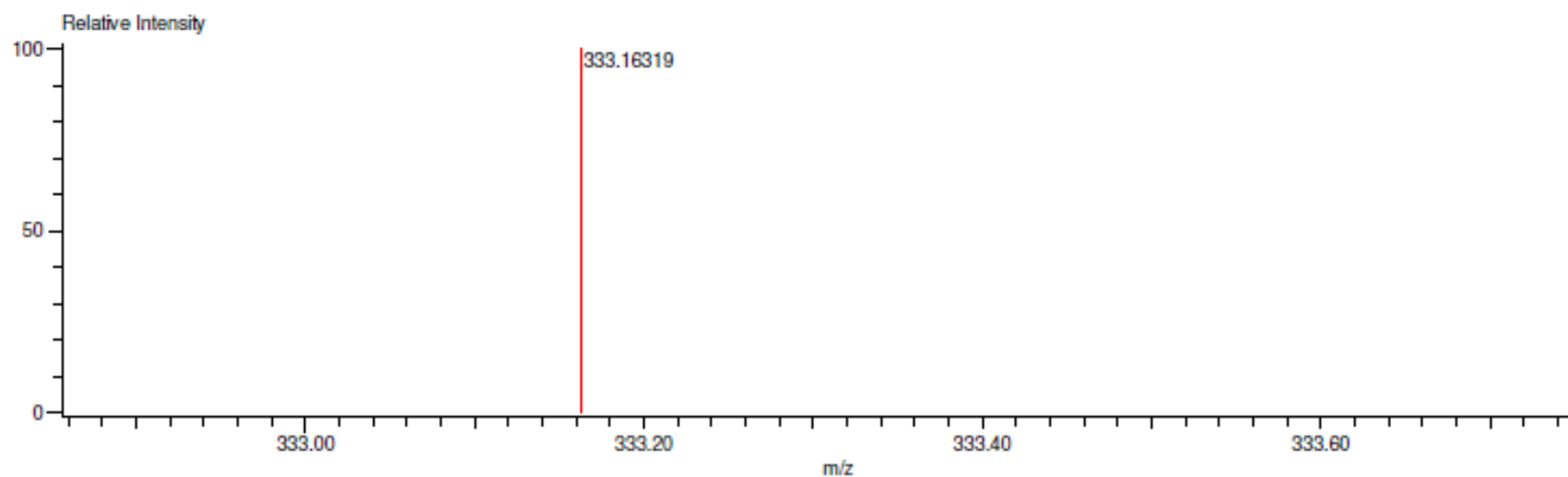
Data:213 TPE  
 Sample Name:Dr Braulio R  
 Description:  
 Ionization Mode:ESI+  
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average[MS[1] 2..2)

Acquired:1/22/2016 11:15:50 AM  
 Operator:AccuTOF  
 Mass Calibration data:Cal\_Peg\_600  
 Created:1/22/2016 11:44:32 AM  
 Created by:AccuTOF

Charge number:1  
 Element:<sup>12</sup>C:0 .. 30, <sup>1</sup>H:0 .. 30

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
333.16319	483730.02	333.16433	-1.14	-3.41	<sup>12</sup> C <sub>26</sub> <sup>1</sup> H <sub>21</sub>	16.5

Figura 76. EM alta resolución (DART) del compuesto 1

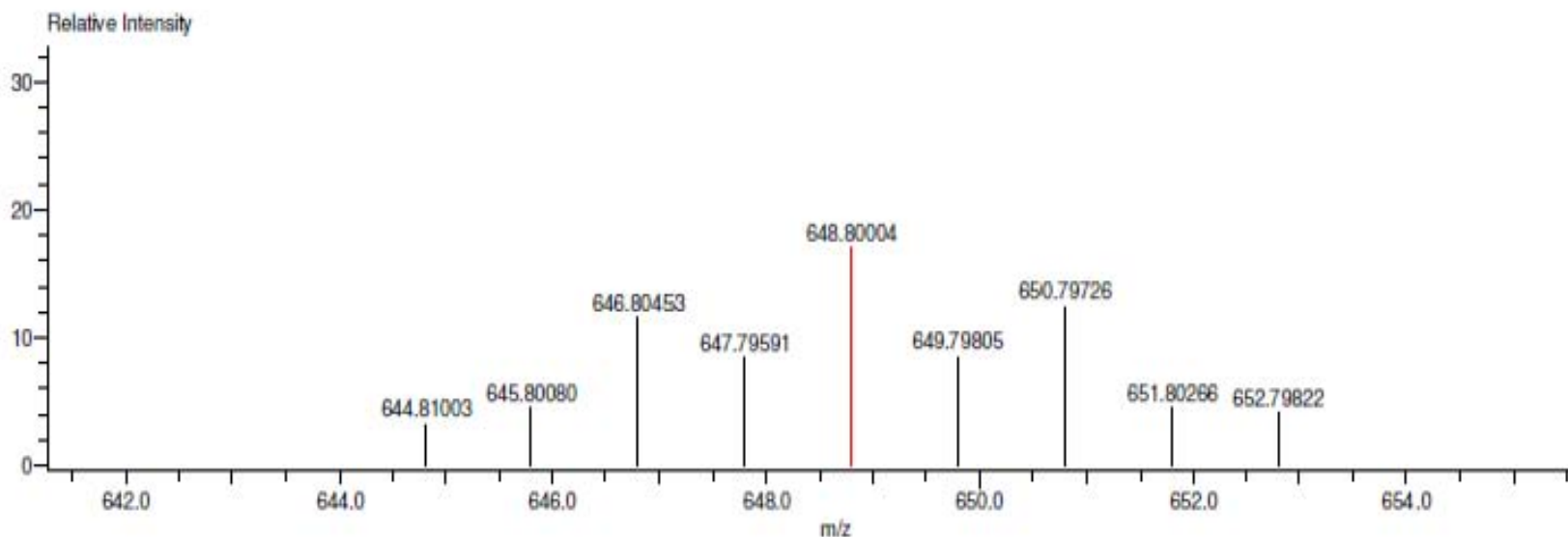
Data:157-TPE-BR  
 Sample Name:Dr Braulio Rodriguez/ Operador: Carmen /DART+  
 Description:  
 Ionization Mode:ESI+  
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 1..1)

Acquired:1/19/2016 3:48:12 PM  
 Operator:AccuTOF  
 Mass Calibration data:Cal\_Peg\_600  
 Created:1/19/2016 4:17:29 PM  
 Created by:AccuTOF

Charge number:1  
 Element:<sup>12</sup>C:0 .. 30, <sup>1</sup>H:0 .. 30, <sup>79</sup>Br:0 .. 4, <sup>81</sup>Br:0 .. 4

Tolerance:10.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
648.80004	9177.00	648.80228	-2.25	-3.46	<sup>12</sup> C <sub>28</sub> <sup>1</sup> H <sub>17</sub> <sup>79</sup> Br <sub>2</sub> <sup>81</sup> Br <sub>2</sub>	16.5

Figura 77. EM alta resolución (DART) del compuesto 2 tetrakis(4-bromofenil)etileno.

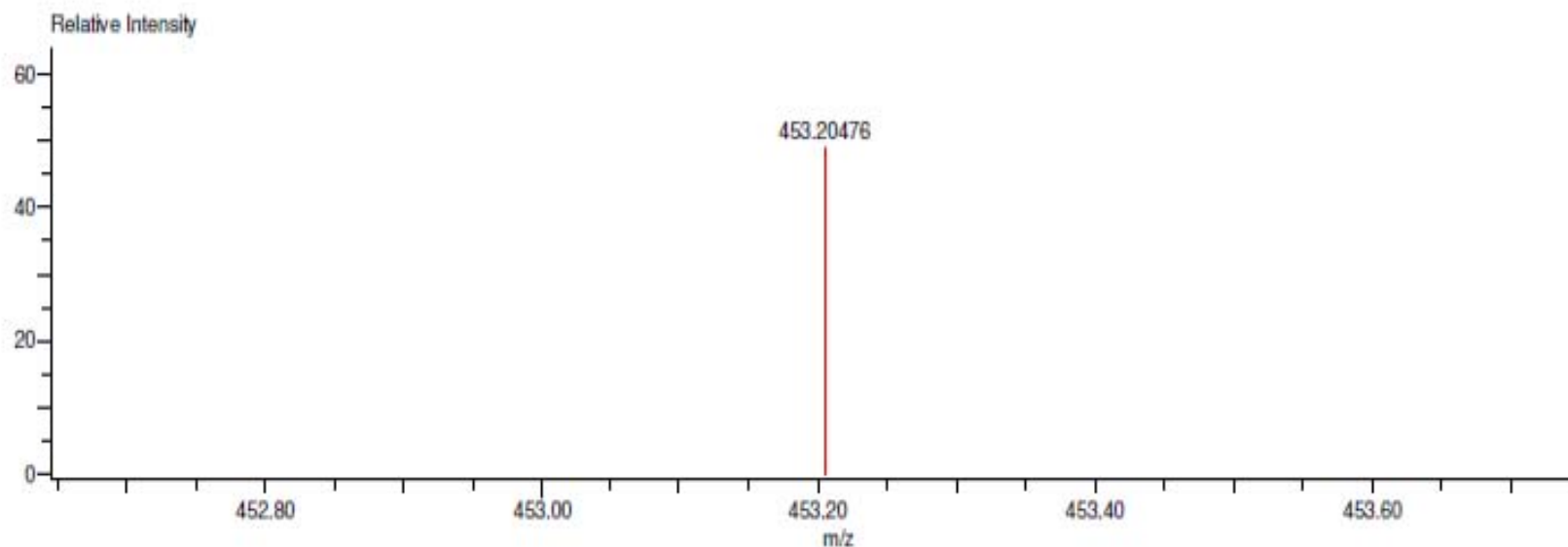
Data:214 TPE-OMe  
 Sample Name:Dr Braulio R  
 Description:  
 Ionization Mode:ESI+  
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 1..1)

Acquired:1/22/2016 11:19:47 AM  
 Operator:AccuTOF  
 Mass Calibration data:Cal\_Peg\_600  
 Created:1/22/2016 11:49:43 AM  
 Created by:AccuTOF

Charge number:1  
 Element:<sup>12</sup>C:0 .. 30, <sup>1</sup>H:0 .. 30, <sup>16</sup>O:0 .. 10

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
453.20476	277192.00	453.20658	-1.82	-4.02	<sup>12</sup> C <sub>30</sub> <sup>1</sup> H <sub>29</sub> <sup>16</sup> O <sub>4</sub>	16.5

Figura 78. EM alta resolución (DART) del compuesto 3 tetrakis(4-metoxifenil)etileno.

Data:215 TPE-OH  
Sample Name:Dr Braulio R  
Description:  
Ionization Mode:ESI+

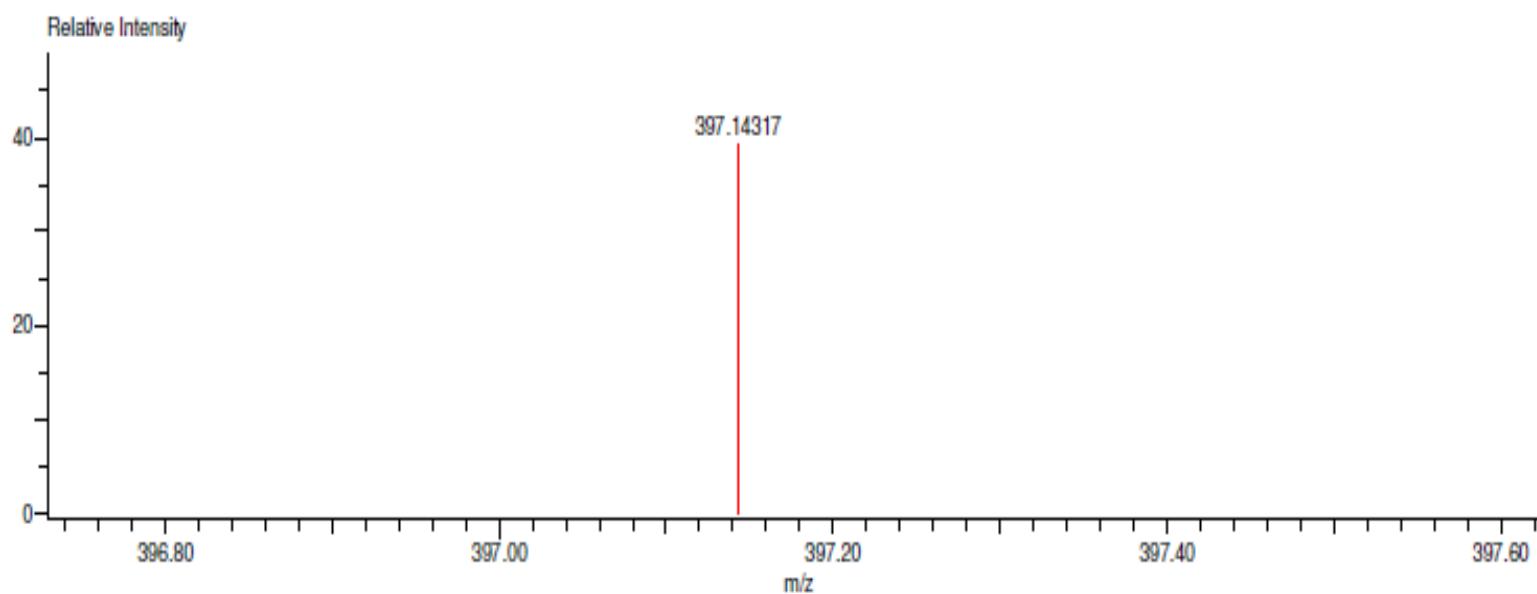
History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 0..1)

Acquired:1/22/2016 11:25:26 AM  
Operator:AccuTOF  
Mass Calibration data:Cal\_Peg\_600  
Created:1/22/2016 11:38:35 AM  
Created by:AccuTOF

Charge number:1  
Element:<sup>12</sup>C:0 .. 30, <sup>1</sup>H:0 .. 30, <sup>16</sup>O:0 .. 10

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 30.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
397.14317	80801.44	397.14398	-0.81	-2.05	<sup>12</sup> C <sub>26</sub> <sup>1</sup> H <sub>21</sub> <sup>16</sup> O <sub>4</sub>	16.5

Figura 79. EM alta resolución (DART) del compuesto 4 tetrakis(4-hidroxifenil)etileno.



Experiment Date/Time: 1/12/2016 12:25:31 PM  
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1..1)  
Dr Rodriguez Braulio /Operador: Carmen Garcia-Javier P...

Acq. Data Name: 50 MAE31  
MS Tune Method Name:

Instrument Configuration: JMS-T100LC

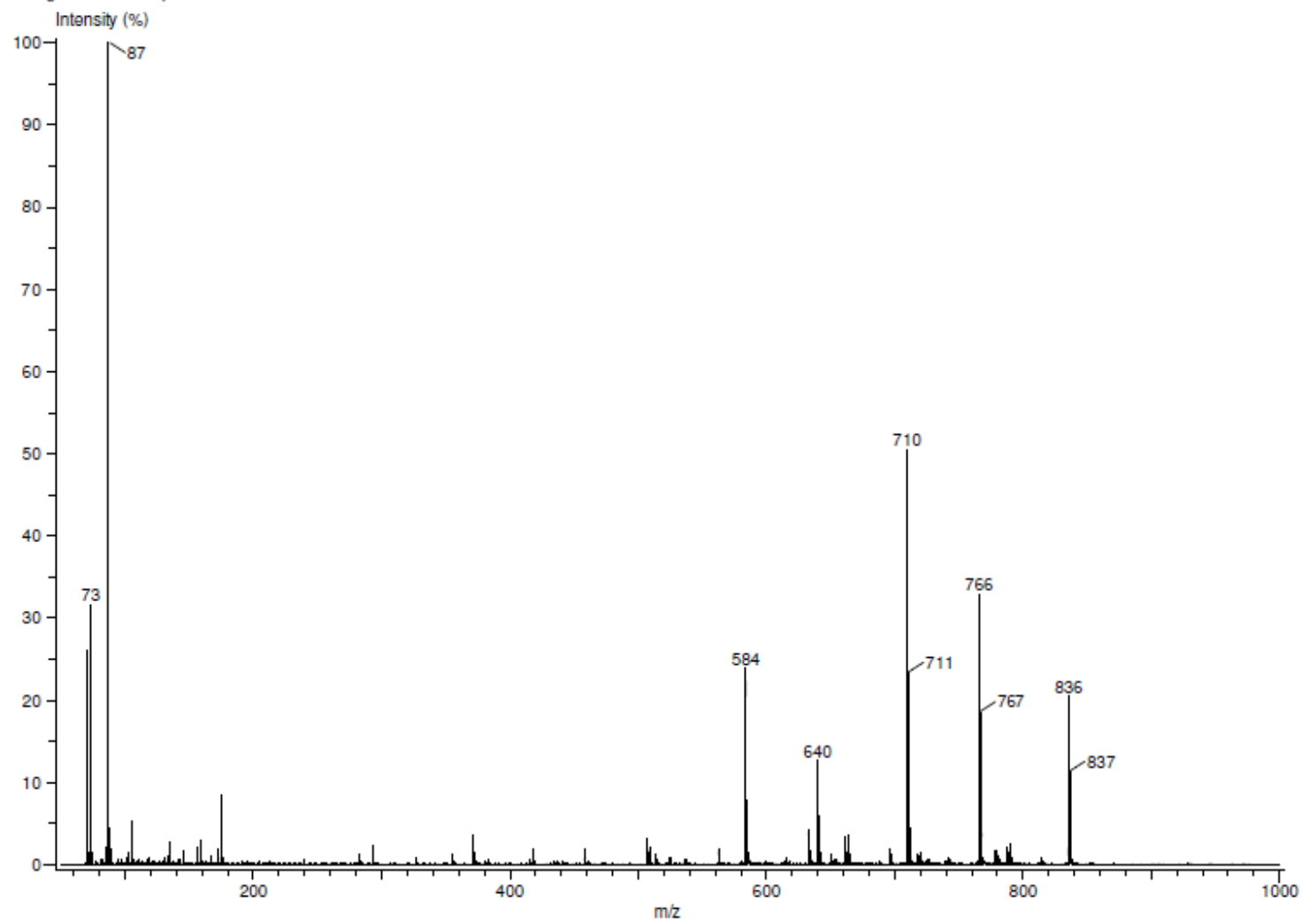


Figura 80. EM baja resolución (DART) del compuesto 5 tetrakis(4-iodofenil)etileno.

Experiment Date/Time: 1/12/2016 12:21:38 PM  
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1...1)  
Dr Rodriguez Braulio/Operador: Carmen Garcia-Javier P...

Acq. Data Name: 51 MAE-32  
MS Tune Method Name:

Instrument Configuration: JMS-T100LC

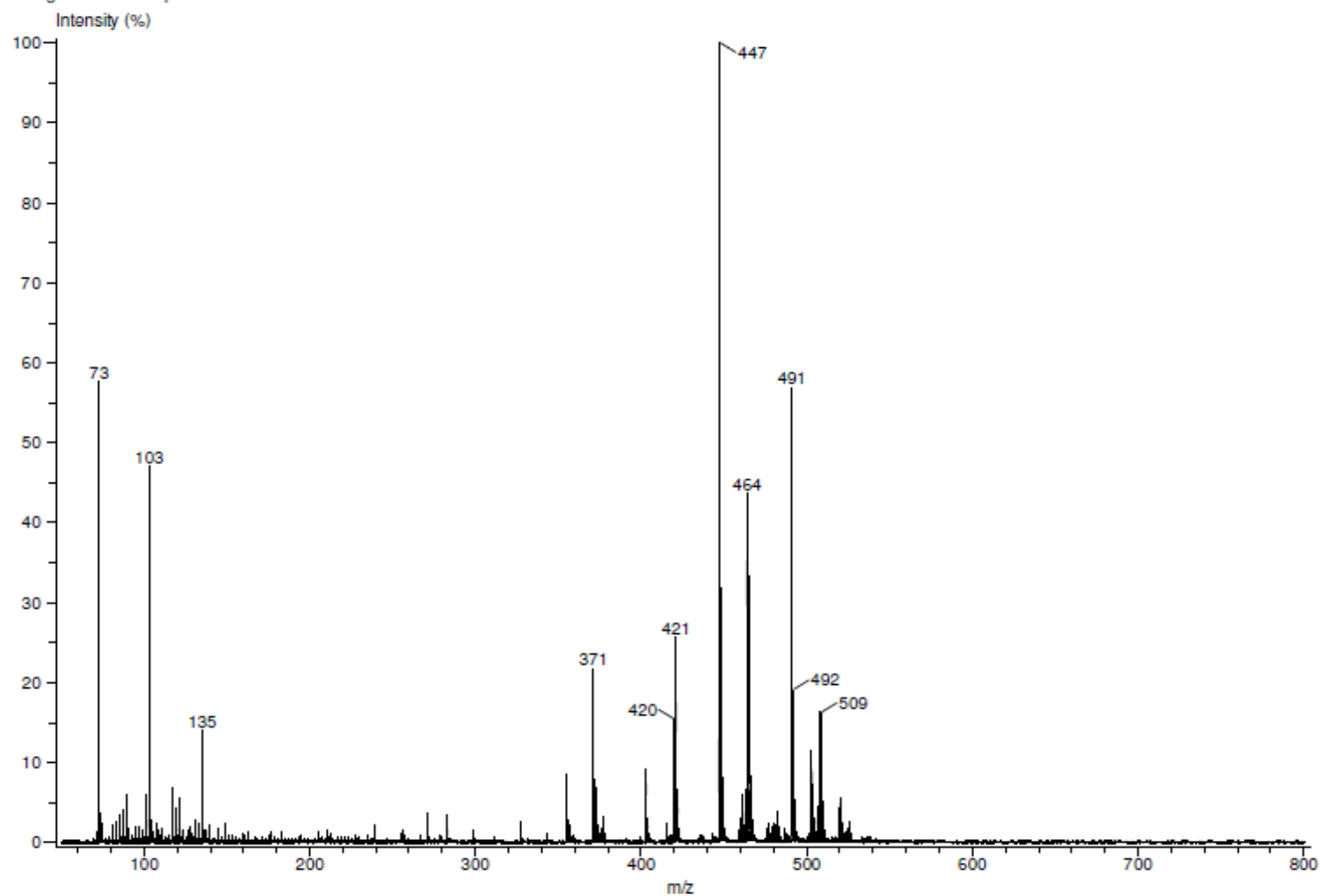


Figura 81. EM baja resolución (DART) del compuesto 6 tetrakis(4-carboxifenil)etileno.

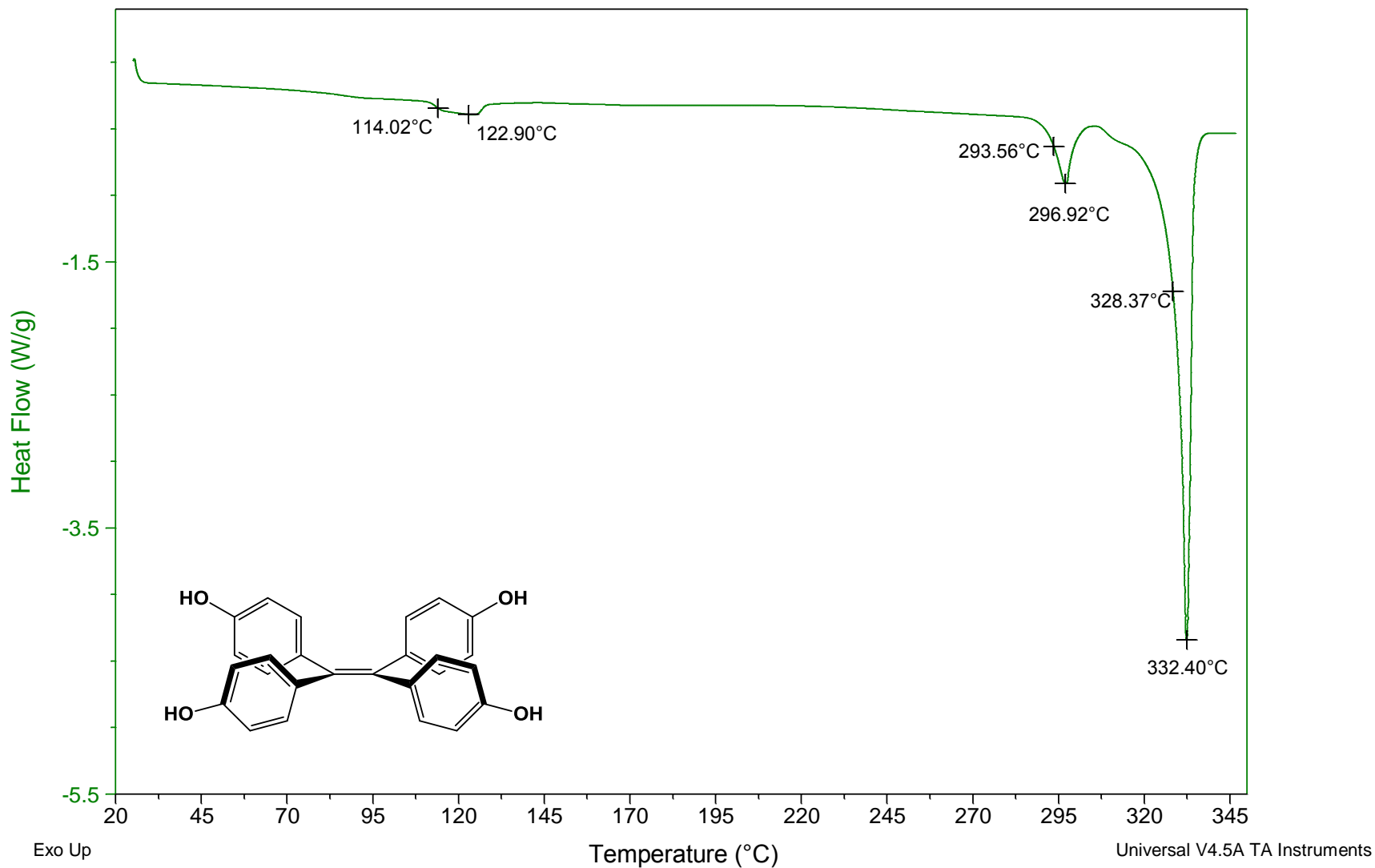
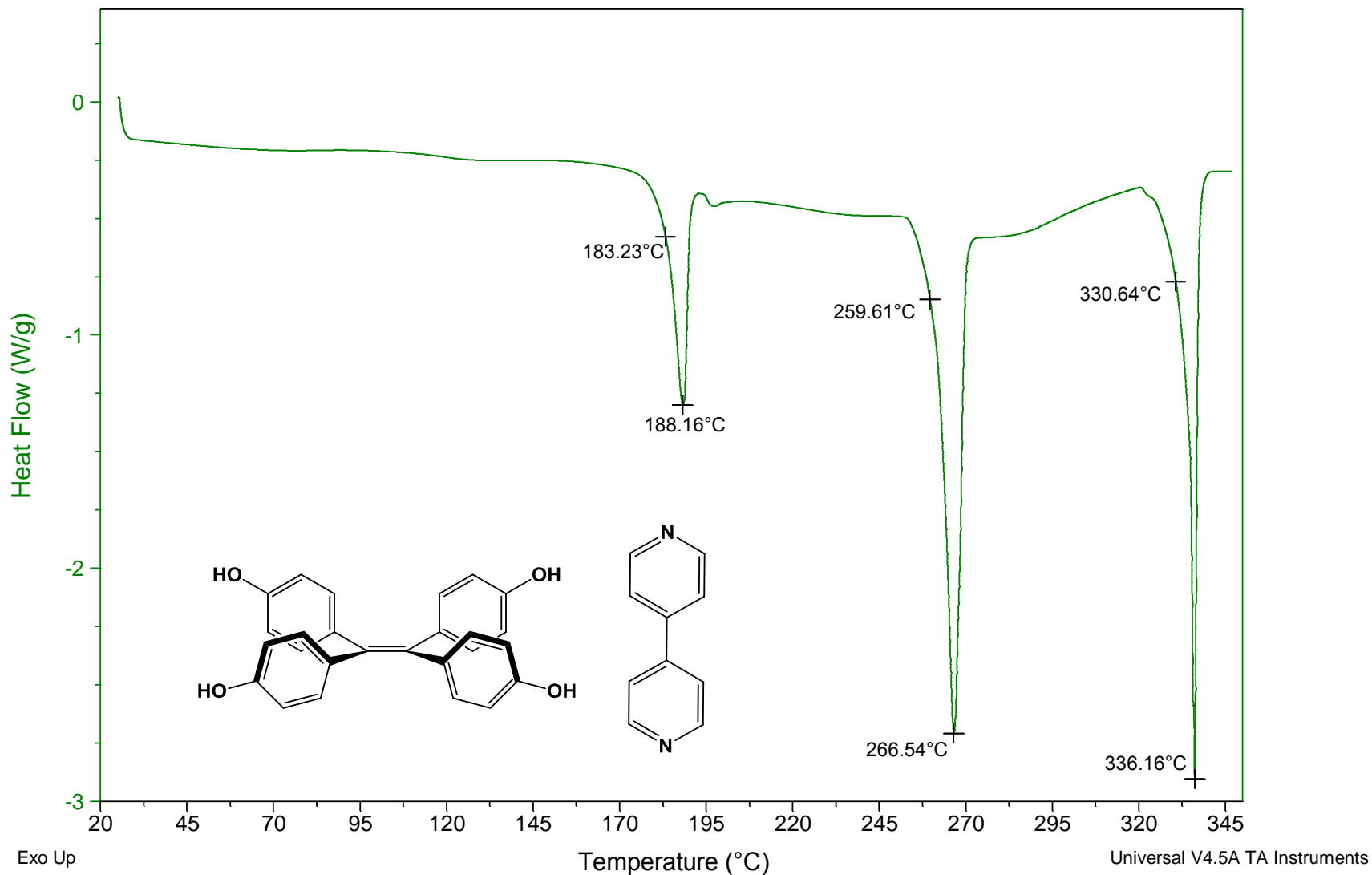


Figura 82. Curva DSC para el compuesto 4



**Figura 83. Curva DSC correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con 4,4'dipiridyl en proporción 1:2**

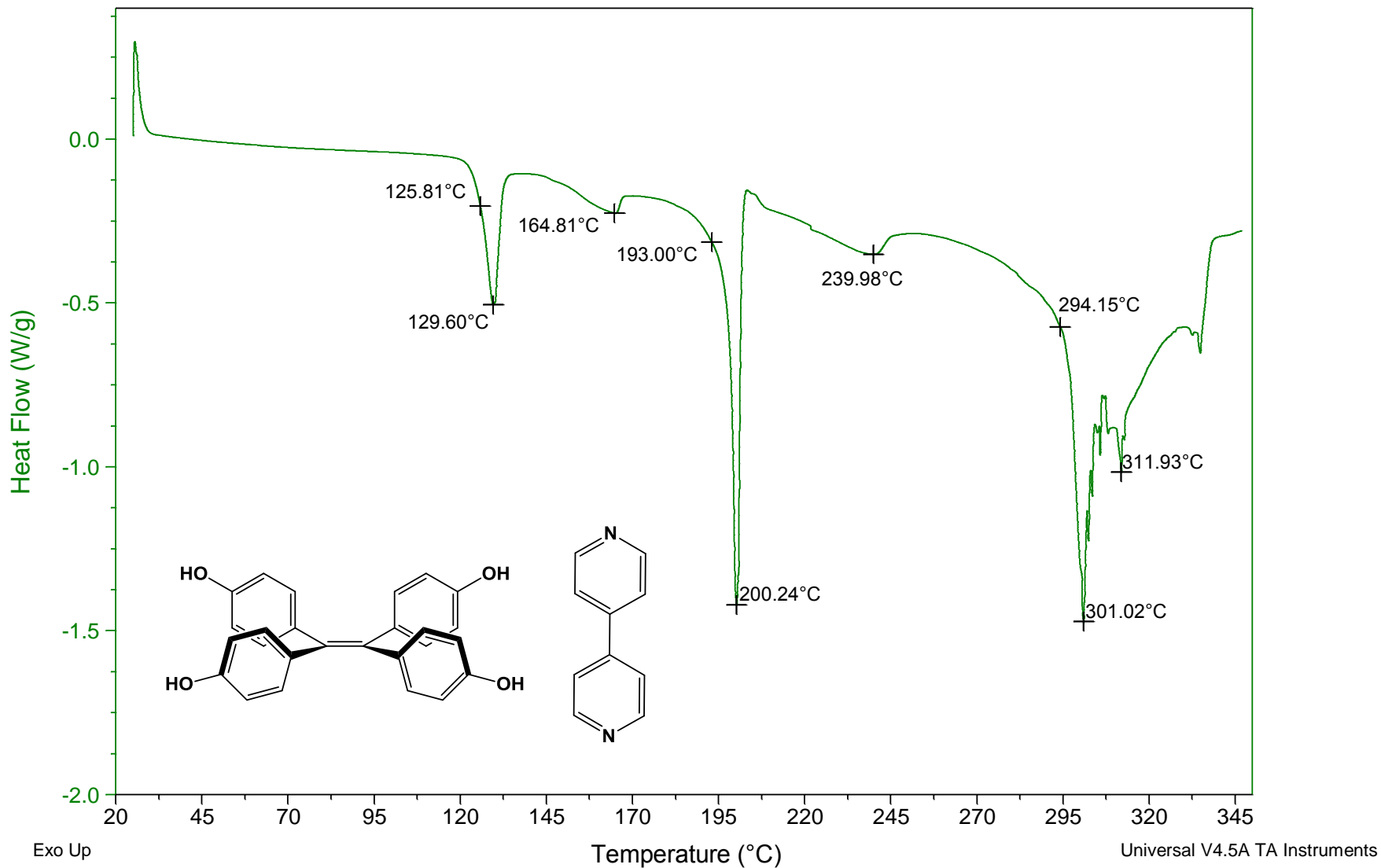


Figura 84. Curva DSC correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con 4,4'dipiridyl en proporción (1:4).

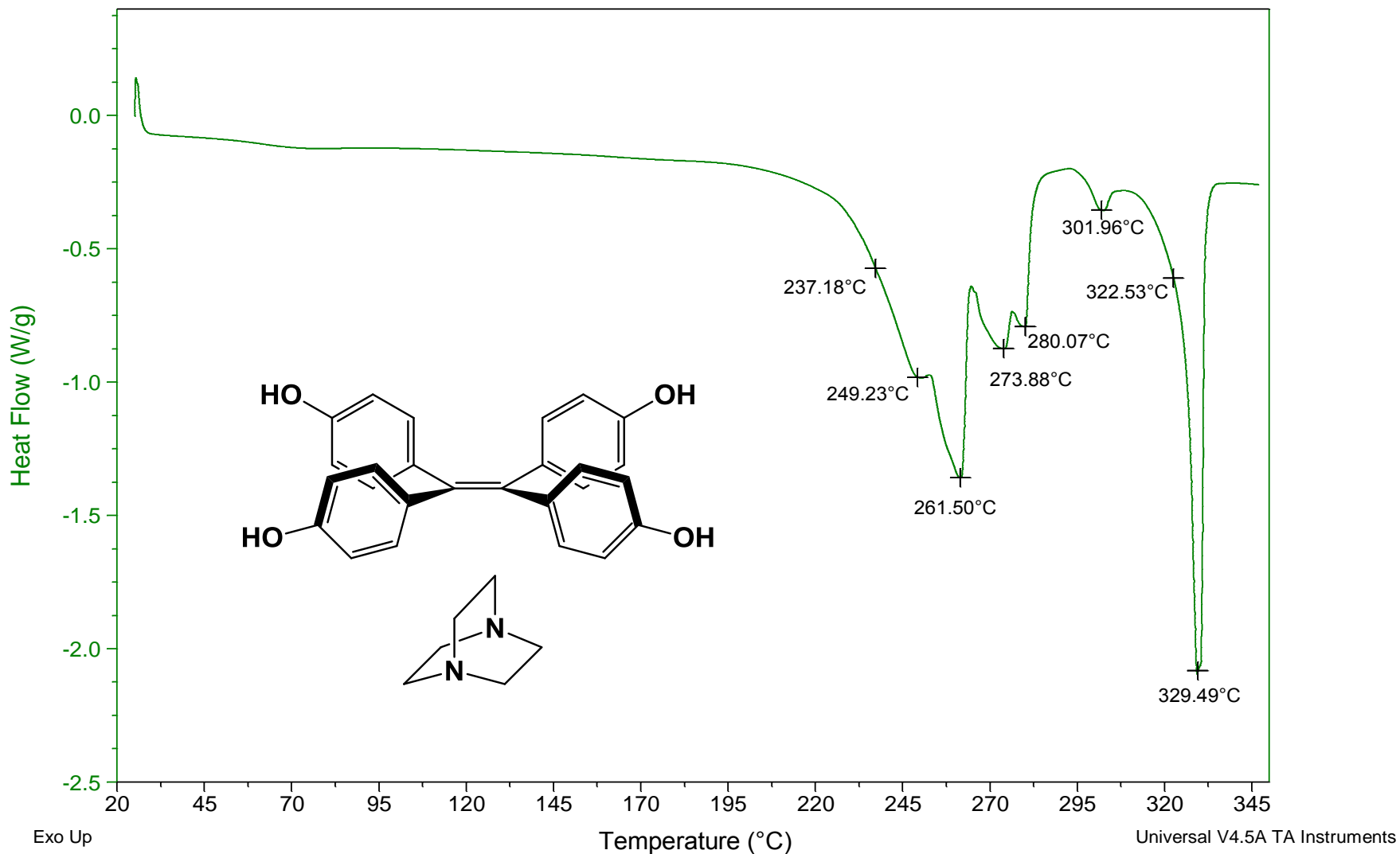
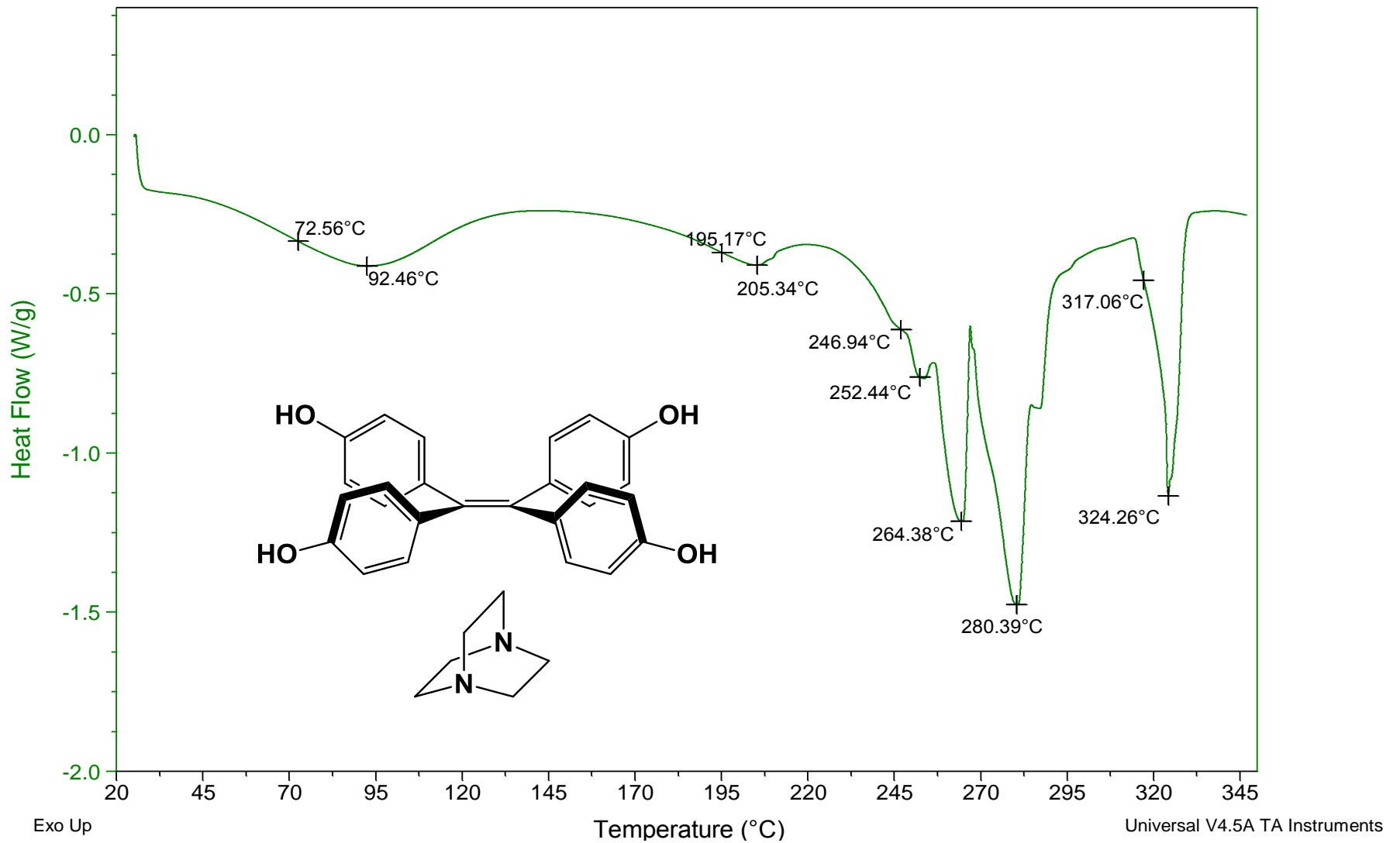


Figura 85. Curva DSC correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con DABCO en proporción (1:2).



**Figura 86. Curva DSC correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con DABCO en proporción (1:4).**

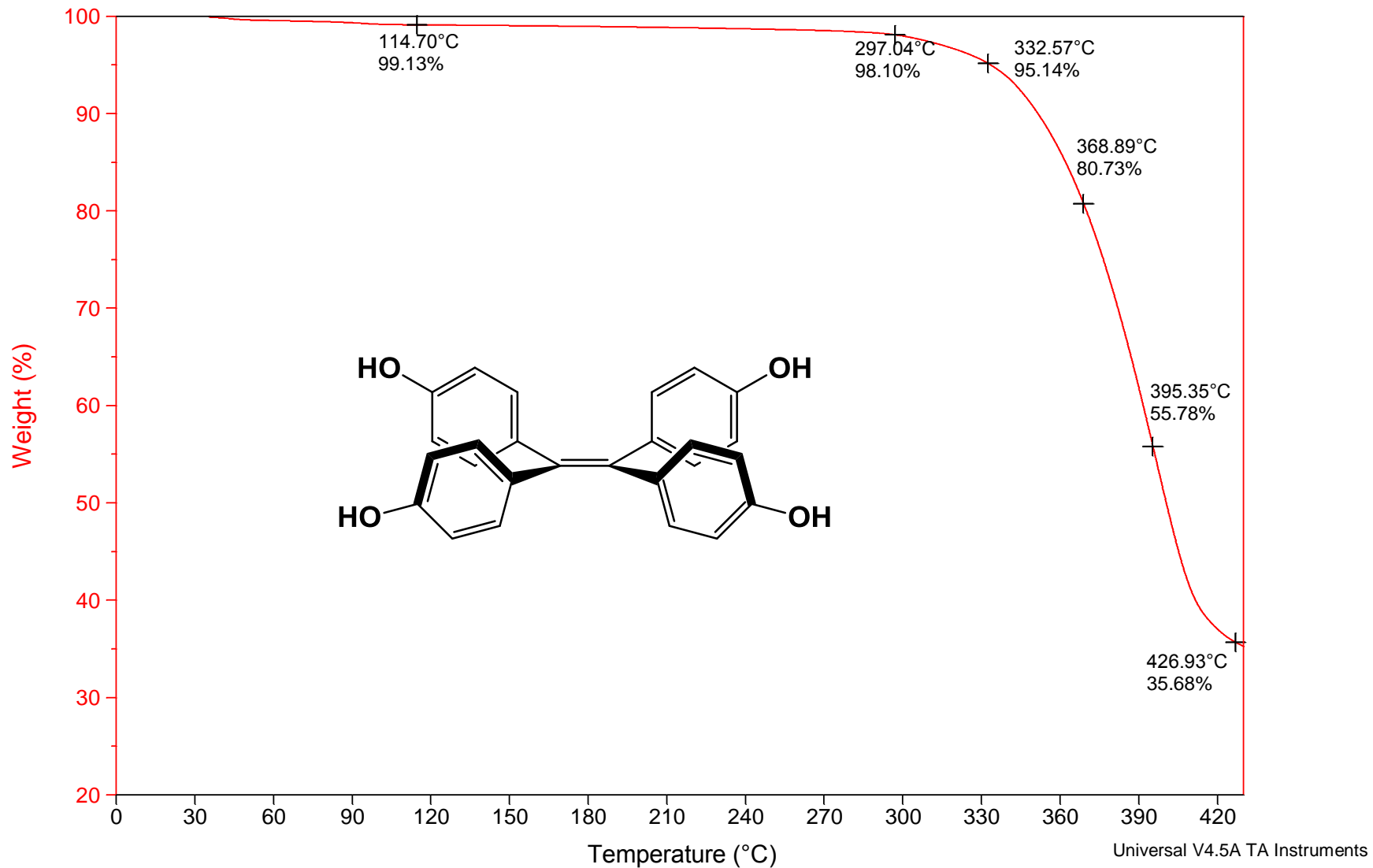


Figura 87. Análisis de TGA para el compuesto 4



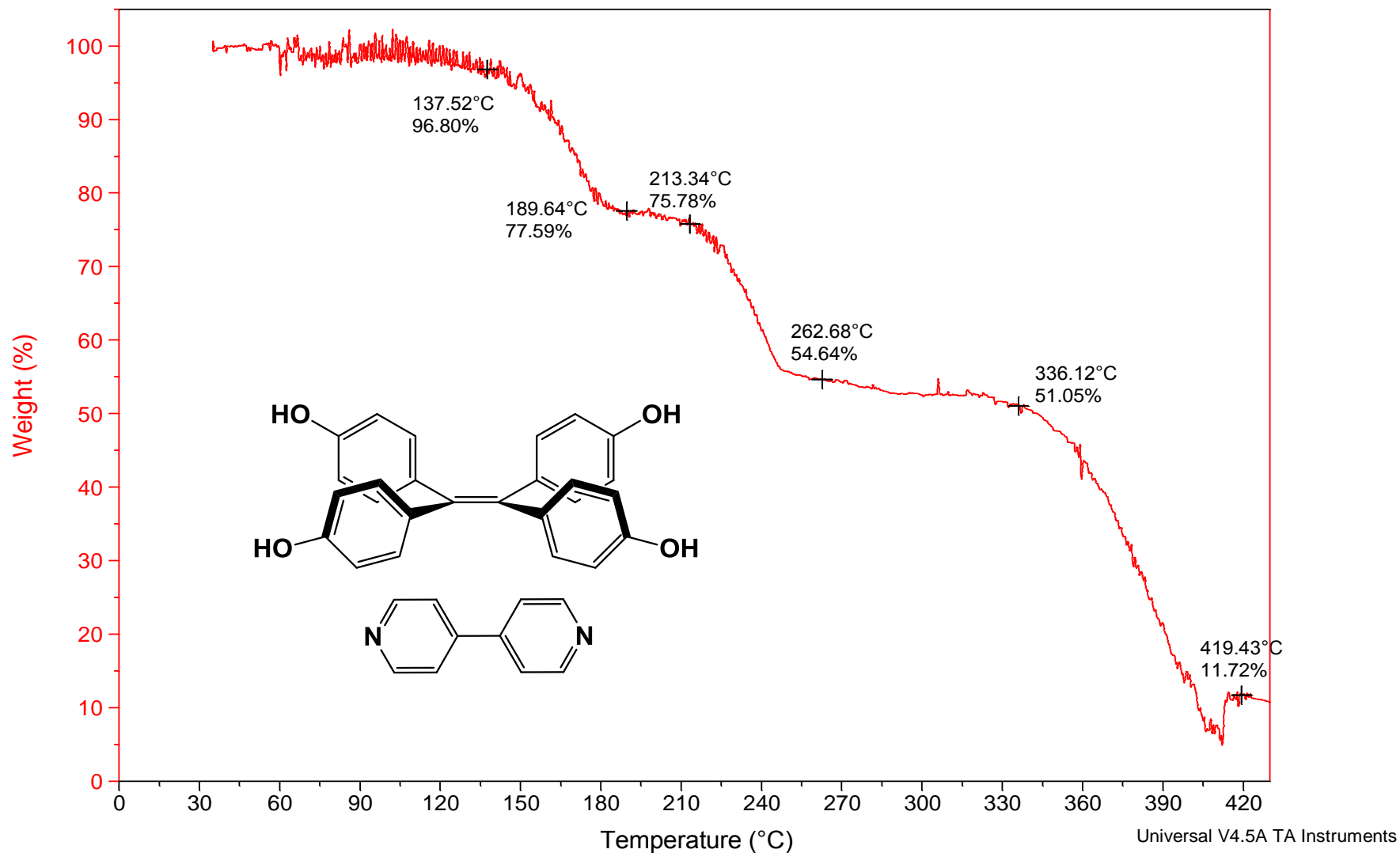


Figura 88. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con 4,4'dipiridyl en proporción (1:2).

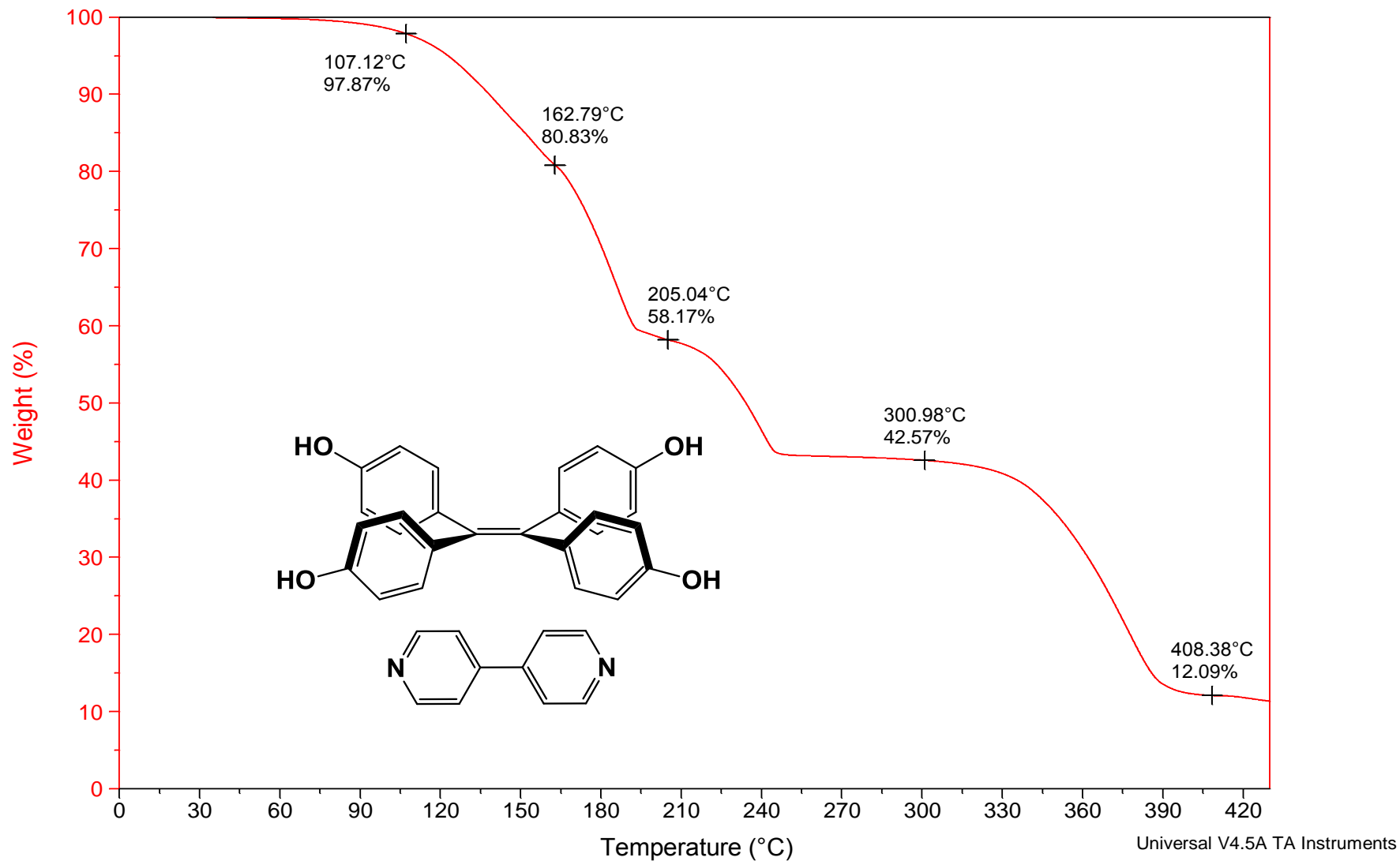


Figura 89. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con 4,4'dipiridyl en proporción (1:4).

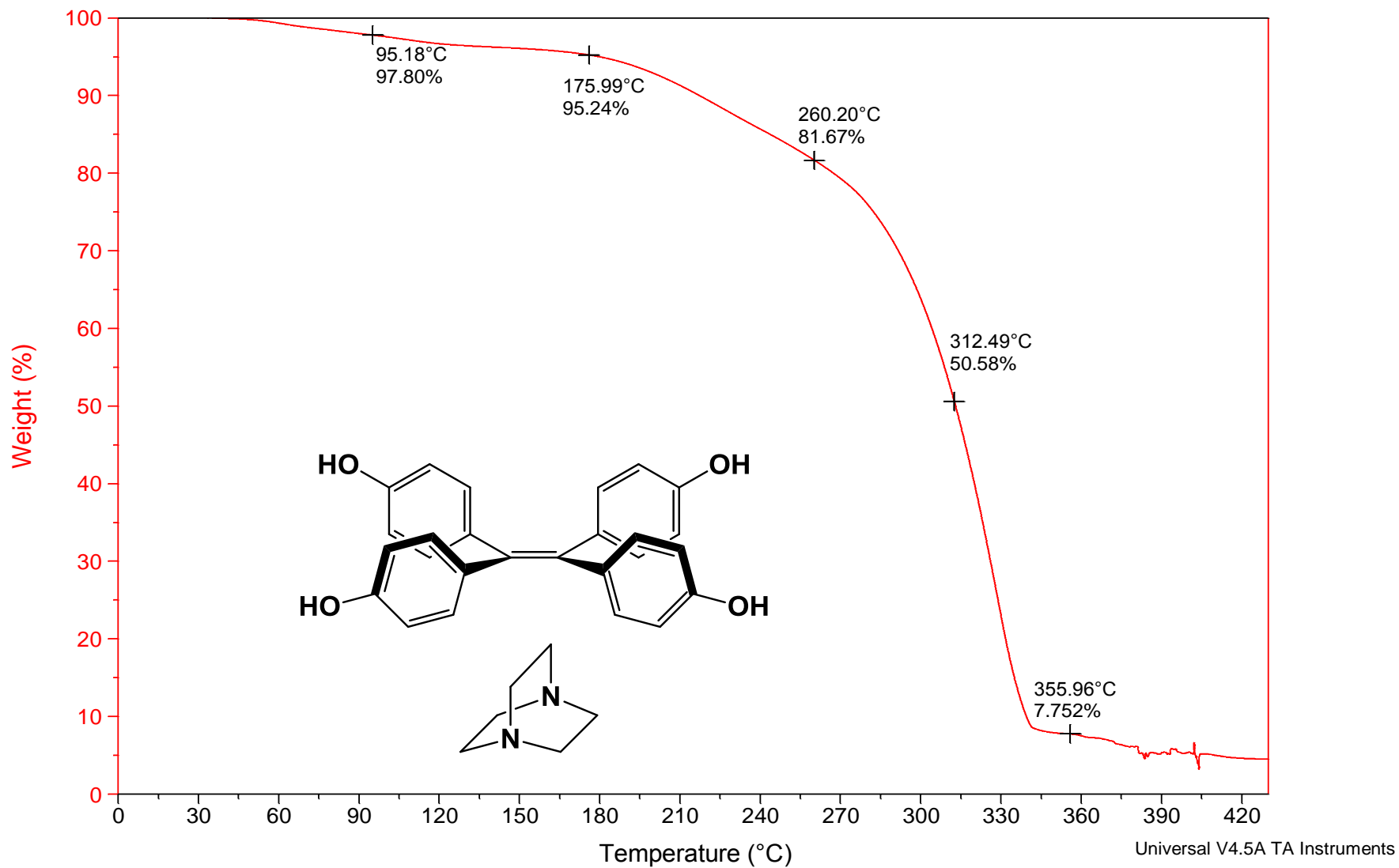


Figura 90. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con DABCO en proporción (1:2).

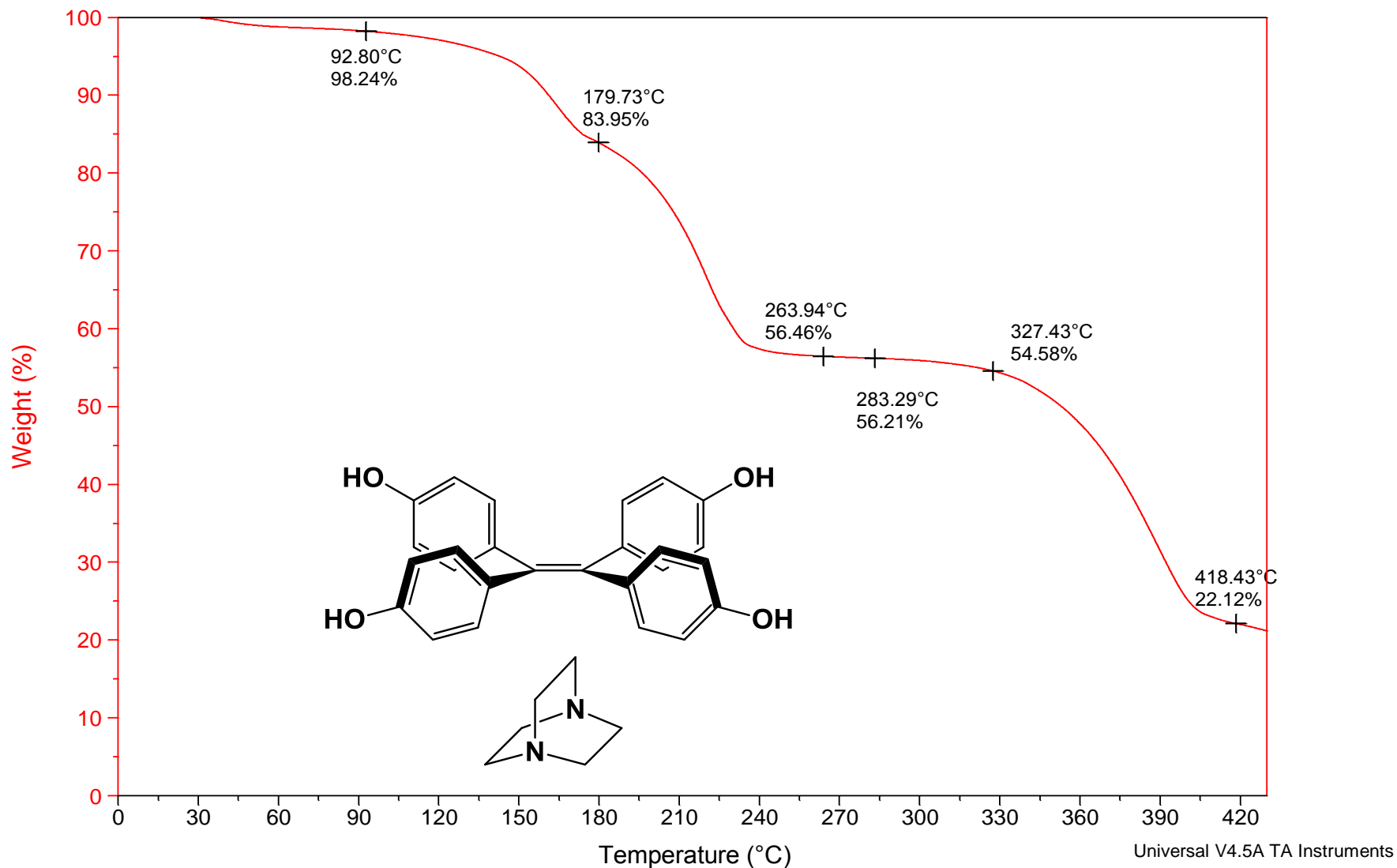


Figura 91. Análisis de TGA correspondiente a la mezcla del compuesto 4 con DABCO en proporción (1:4).

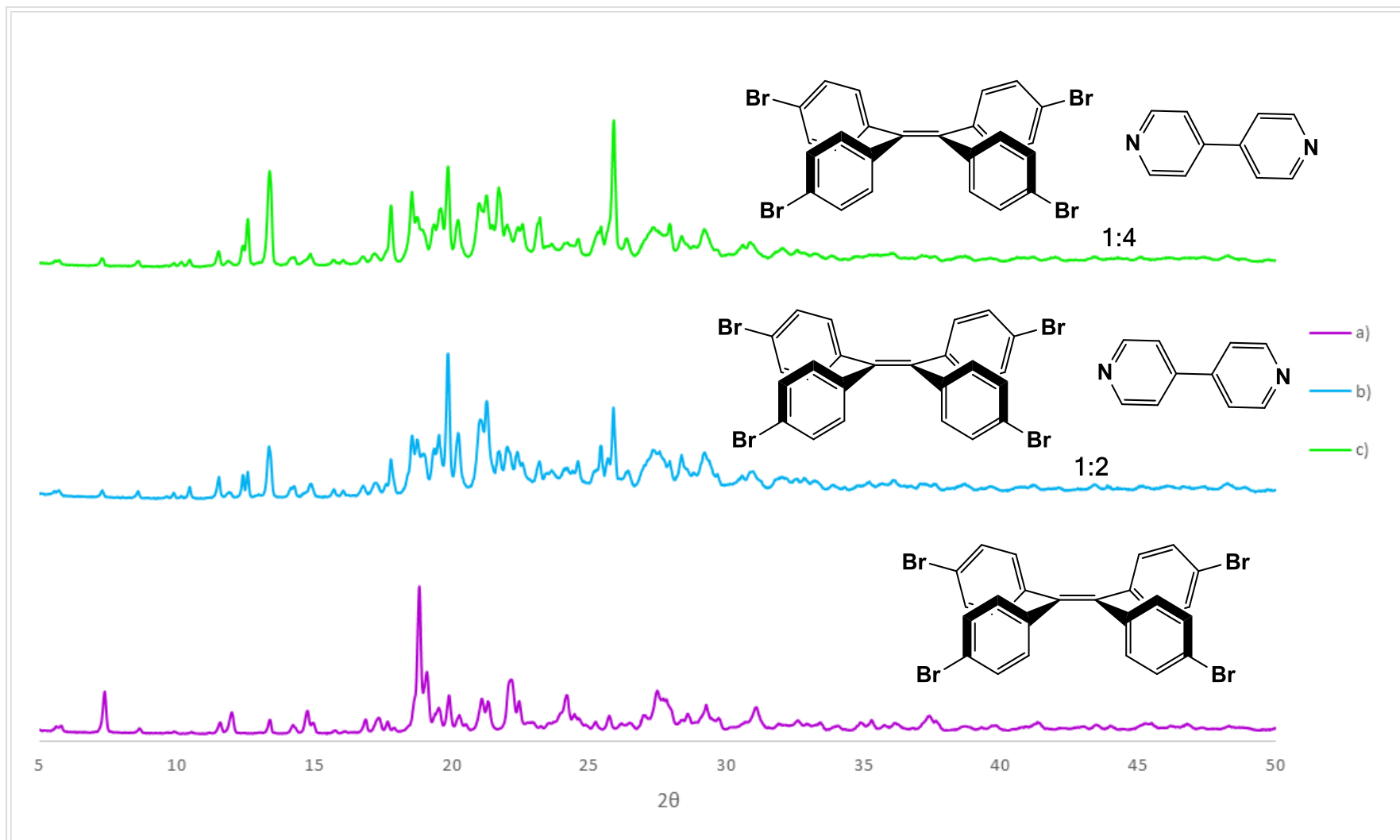


Figura 92. Difractograma de polvos para: a) Compuesto 2 molido, b) compuesto 2/DIPI proporción 1:2, c) compuesto 2/DIPI proporción 1:4.

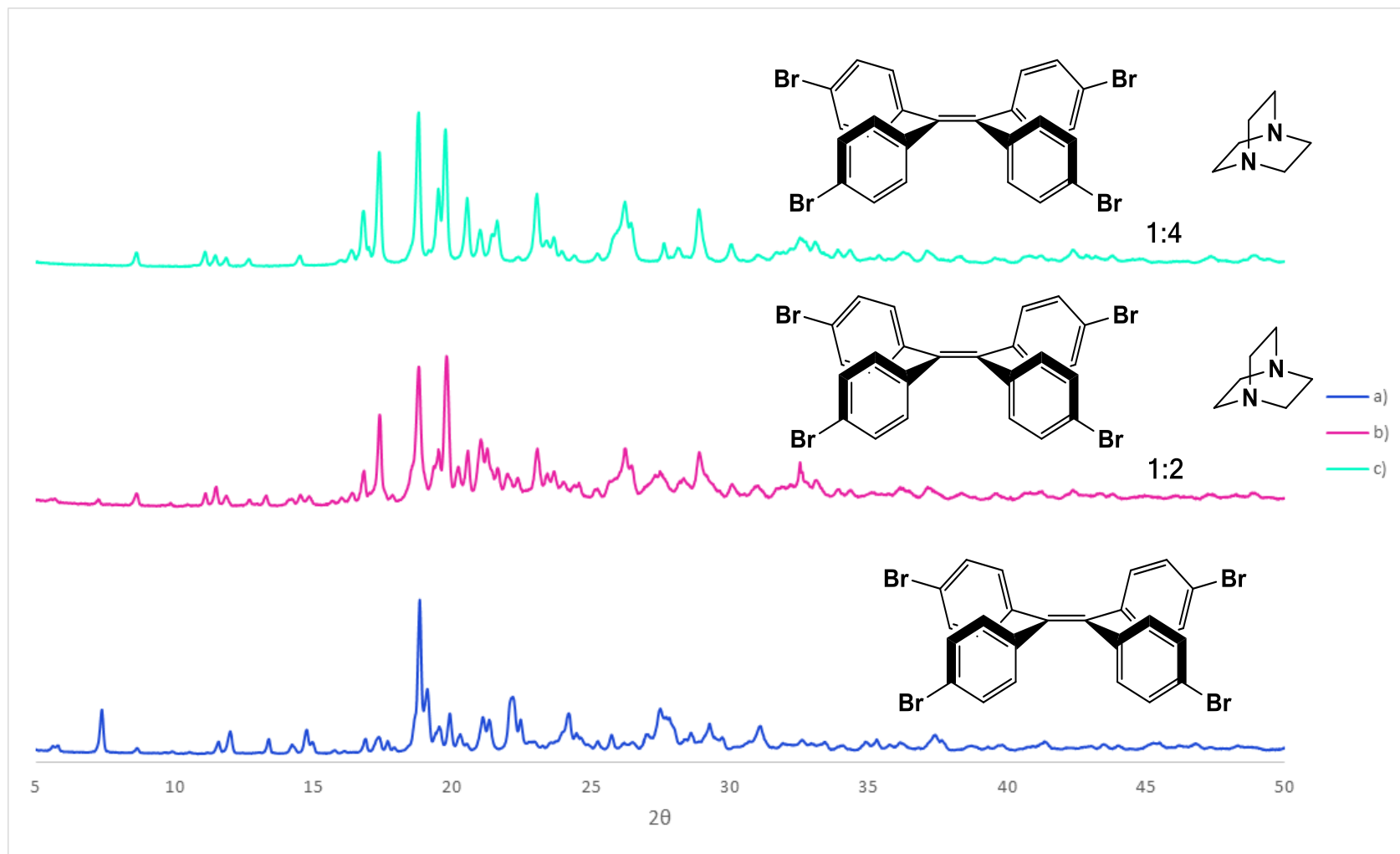


Figura 93. Difractograma de polvos para: a) Compuesto 2 molido, b) compuesto 2/DABCO proporción 1:2, c) compuesto 2/DABCO proporción 1:4.

## Referencias

- <sup>1</sup> Ariga, K.; Mori, T.; Hill, J. P. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 158-176.
- <sup>2</sup> Lehn, J.-M., *Pure & Appl. Chem.*, **1978**, *50*, 871.
- <sup>3</sup> Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood. *Supramolecular Chemistry*. 2nd Ed. Wiley, **2009**.
- <sup>4</sup> Dushyant, B. V.; John, R.G. S.; Tomislav, F.; Leonard, R. *Supramolecular Interactions*. P.p. 11-14 en *Supramolecular Chemistry from molecules to nanomaterials*. **2012**. Wiley. U. K.
- <sup>5</sup> W. Jones, C.N.R. Rao. *Supramolecular organization and materials design*. Cambridge University Press, **2002**.
- <sup>6</sup> Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Sadlej, K. j.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J., *Pure & Appl. Chem.*, **2011**, *83*, No. 8, 1637–1641.
- <sup>7</sup> Gilli, P.; Gilli, G. *Noncovalent interactions in crystals*. P.p. 2854-2864 en *Supramolecular Chemistry from molecules to nanomaterials*. Wiley. U. K. **2012**.
- <sup>8</sup> Desiraju, G. R., *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565-573
- <sup>9</sup> Shattock, T. R.; Arora, K. K.; Vishweshwar, P.; Zaworotko, M. J., *Cryst. Growth. Des.* **2008**, *8*, 12, 4533-4545.
- <sup>10</sup> Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Chem. Rev.* **2016**, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00484
- <sup>11</sup> Xu, K.; Ho, D. M.; Pascal, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 105–110.
- <sup>12</sup> Muller, M.; Albrecht, M.; Gossen, V.; Peters, T.; Hoffmann, A.; Raabe, G.; Valkonen, A.; Rissanen, K. *Chem.- Eur. J.* **2010**, *16*, 12446–12453.
- <sup>13</sup> Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. *Phys. Chem*, **2010**, *12*, 7748–7757.
- <sup>14</sup> Sauer Markus. *Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging from single molecules to ensembles*. Wiley, **2011**.
- <sup>15</sup> Lakowicz, Joseph R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer Verlag, **2006**.
- <sup>16</sup> Zhang, T.; Ma, H.; Niu, Y.; Li, W.; Wang, D.; Peng, Q.; Shuai, Z.; Liang, W. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119*, 5040-5047.

- 
- <sup>17</sup> Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *18*, 1740-1741.
- <sup>18</sup> P. de Boissieu. *J. Chem. Soc., Abstracts.*, **1888**, *54*, 959.
- <sup>19</sup> Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*.**2009**, 4332.
- <sup>20</sup> Yan, D. P.; Delori, A.; Lloyd, G. O.; Friscic, T.; Day, G. M.; Jones, W.; Lu, J.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12483.
- <sup>21</sup>a) Stuart, L. James.; Christopher, J. A.; Carsten, B.; Dario, B.; Paul, C.; Tomislav, F.; Fabrizia, G.; Kenneth, D. M. H.; Geoff, H.; William, J.; Anke, K.; James, M.; Lucia, M.; A. Guy, O.; Ivan, P. P.; William, C. S.; Jonathan, W.; Daniel, C. W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413-447.
- <sup>22</sup> Boldyreva, E. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 7719.
- <sup>23</sup> AchimStolle. "Technical implication" en Ball Milling Towards Green Synthesis Applications, Projects, challenges. RSC Green Chemistry. UK.**2015**.
- <sup>24</sup> Hernandez, J. G.; García-López, V.; Juaristi, E. *Tetrahedron*. **2012**, *68*, 92-97.
- <sup>25</sup> Luedeker, D.; Gossmann, R.; Langer, K.; Brunklaus, G. *Cryst. Growth Des.* **2016**, DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01619
- <sup>26</sup> Baláz, P. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag, Berlin, **2008**.
- <sup>27</sup> Tomislav, F. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3493-3510.
- <sup>28</sup> Aakeröy, C. B.; Chopade, P. D. *Cocrystals: synthesis, structure, and applications*. P.p. 2979-2990 en *Supramolecular Chemistry from molecules to nanomaterials*. Wiley. U. K.**2012**.
- <sup>29</sup> Stollo, A.; Szuppa, T.; Leonhardt, S. E. S.; Ondruschka, B. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 2317-2329.
- <sup>30</sup> Dong, Y. Q.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3429-3436.
- <sup>31</sup> Gong, Y.; Chen, G.; Peng, Q.; Yuan, W. Z.; Xie, Y.; Li, S.; Zhang, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6195-6201.
- <sup>32</sup> Ma, Z.; Wang, Z.; Meng, X.; Ma, Z.; Xu, Z.; Ma, Y.; Jia, X. *Angew. Chem. INT. Ed.* **2016**, *55*, 519-522.
- <sup>33</sup> Varughese, S. I. *Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 3499.



- 
- <sup>34</sup> Zhang, J.; Zhang, K.; Huang, X.; Cai, W.; Zhou, C.; Liu, S.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 12759.
- <sup>35</sup> Luo, J.; Lei, T.; Wang, L.; Ma, Y.; Cao, Y.; Wang, J.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2076.
- <sup>36</sup> Sagara, Y.; Kato, T. *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 605-610.
- <sup>37</sup> Mukaiyama, T.; Sato, T.; Hanna. *J. Chem. Lett.* **1973**, 1041–1044.
- <sup>38</sup> Aakeröy, C.; Spartz, C.; Dembowski, S.; Dwyre, S.; Desper, J. *IUCrJ*, **2015**, *2*, 498-510.