



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS LINEALES DE
CARBAZOL Y FENILOS FLUORADOS CON ARQUITECTURA
MOLECULAR DONADOR-ACEPTOR-DONADOR**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

Teresa Andrea García Rodríguez

CIUDAD DE MÉXICO

2017





Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Blas Flores Pérez

SECRETARIO: Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

1er. SUPLENTE: M. en C. Jacinto Eduardo Mendoza Pérez

2° SUPLENTE: Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 1-6 del edificio A del Instituto de Química de la UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

SUPERVISOR TECNICO:

M. en C. Andrés Aguilar Granda

SUSTENTANTE:

Teresa Andrea Garcia Rodriguez

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la elaboración de esta tesis dentro del proyecto de ciencia básica 238913 *“Diseño y síntesis de sólidos cristalinos con fluorescencia controlable. Caracterización de su dinámica molecular y estudio de nuevas formas cristalinas”*

Al Instituto de Química por los equipos e infraestructura brindada para la realización de este proyecto.

Los resultados del presente trabajo de investigación se presentaron en modalidad de cartel en el Simposio del Instituto de Química el cual tuvo lugar los días 15 y 16 de Junio del 2017.

Índice

Abreviaturas

Introducción

1. Antecedentes	
1.1 Química supramolecular	16
1.1.2 Interacciones supramoleculares.....	17
1.1.3 Enlace de hidrógeno.....	18
1.1.4 Interacciones de tipo π - π	21
1.2 Ingeniería de cristales	24
1.2.1 Polimorfismo.....	26
1.3 Fluorescencia	27
1.3.1 Energía de banda prohibida.....	29
1.3.2 Conjugación de sistema.....	30
1.3.3 Grupo sustituyente.....	32
1.3.4 Rigidez.....	34
1.4 Estructura conjugada Donador-Aceptor-Donador	35
2. Hipótesis	40
3. Objetivos	
3.1 Objetivos generales.....	41
3.2 Objetivos específicos.....	41
4. Discusión de resultados	
4.1 Síntesis y caracterización en disolución.....	43
4.2 Caracterización en el estado sólido.....	66
5. Conclusiones	82
6. Sección experimental	
6.1 Reactivos e instrumentación.....	84
6.2 <i>N</i> -(4-yodofenil)carbazol (1).....	86
6.3 1,4-tris(trimetilsililetinil)-2-fluorobenceno (2).....	87
6.4 1,4-dietinil-2-fluorobenceno (3).....	88
6.5 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2-fluorobenceno (4).....	89
6.6 1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etinil)-2,5-difluorobenceno (5).....	90
6.7 1,4-dietinil-2,5-difluorobenceno (6).....	91
6.8 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2,5-difluorobenceno (7).....	92
6.9 <i>N</i> -(4-trimetilsililetinil)fenil-carbazol (8).....	93

6.10	<i>N</i> -(4-etinilfenil)carbazol (9).....	94
6.11	1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2,3-difluorobenceno (10).....	95
6.12	1,4-bis(4-(9-carbazoil)fenil) buta-1,3-diino (11).....	96

7. Anexo

7.1	Datos cristalográficos.....	98
7.2	RMN de ^1H y ^{13}C	100

8. Referencias bibliográficas.....104

Abreviaturas y acrónimos

Å	Angstrom (1 Å= 1 x 10 ⁻¹⁰ m)
°	Grado
° C	Grados Celsius
CCF	Cromatografía en capa fina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
cm ⁻¹	Longitud de onda
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
D-A-D	Donador-Aceptor-Donador
DCM	Diclorometano
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMPU	N,N'-dimetilpropilenurea
DRXM	Difracción de rayos X de monocristal
EMAR	Espectrometría de masas de alta resolución
g	Gramo
h	Horas
IR-FT	Infrarrojo con transformada de Fourier
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal múltiple
MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Relación masa-carga
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Señal simple
THF	Tetrahidrofurano

Lista de figuras

Figura 1. Tipos de enlaces de hidrógeno a) Donador bifurcado y b) Aceptor bifurcado.....	20
Figura 2. Interacciones π - π a) cara-borde b) cara-cara desfasada c) cara-cara..	21
Figura 3. Interacción cara-cara con haloaromáticos.....	22
Figura 4. Cuatro empaquetamientos cristalinos básicos ejemplificados por naftaleno (espina de pescado), coroneno (motivo- γ), pireno (sandwich) y tribenzopireno (motivo- β); una representación diagramática de espina de pescado (a), sandwich-espina de pescado (d) motivo- β (c), motivo- γ (d).....	23
Figura 5. Sintones supramoleculares.....	25
Figura 6. a) homosintones b) heterosintones.....	26
Figura 7. Diagrama de Jablonski.....	28
Figura 8. Niveles y transiciones electrónicas.....	29
Figura 9. Representación de band-gap.....	30
Figura 10. Diagramas de band-gap de etileno, 1,3-butadieno y 1,3,5-hexatrieno.....	31
Figura 11. a) naftaleno b) antraceno c) naftaceno d) pentaceno.....	32
Figura 12. Ejemplos de emisión. A) Efecto hipsocrómico B) Molécula base C) Efecto batocrómico.....	33
Figura 13. Serie de naftalenos halogenados con sus respectivos rendimientos cuánticos.....	33
Figura 14. Moléculas de fluoreno (izq) y bifenilo (der) con su respectivo rendimiento cuántico.....	34
Figura 15. Estructura de la molécula de carbazol.....	35
Figura 16. Diagrama de energía de un sistema D-A	36
Figura 17. “brazo donador” de la molécula.....	37
Figura 18. Molécula de 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)benceno 0 reportada previamente.....	37
Figura 19. Compuestos fluorados descritos en este trabajo.....	38
Figura 20. Espectro de RMN- ¹³ C de 1,4-tris(trimetilsililetinil)-2-fluorobenceno 2 [75	

MHz, CDCl ₃]	40
Figura 21. Espectro de RMN- ¹³ C de 1,4-dietinil-2-fluorobenceno 3 [75 MHz, CDCl ₃].	47
Figura 22. Espectro de RMN- ¹ H de 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etinil)-2-fluorobenceno 4 [300 MHz, CDCl ₃]	49
Figura 23. Espectro de RMN- ¹³ C de 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etinil)-2-fluorobenceno 4 [75 MHz, CDCl ₃]	49
Figura 24. Espectro de RMN- ¹ H de 1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etil)-2,5-difluorobenceno 5 [300 MHz, CDCl ₃]	51
Figura 25. Espectro de RMN- ¹ H de 1,4-dietinil-2,5-difluorobenceno 6 [300 MHz, CDCl ₃].	53
Figura 26. Espectro de RMN- ¹ H de 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2,5-difluorobenceno 7 [300 MHz, CDCl ₃]	55
Figura 27. Espectro de RMN- ¹³ C de 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2,5-difluorobenceno 7 [75 MHz, CDCl ₃]	55
Figura 28. Espectro de RMN- ¹ H de <i>N</i> -(4-trimetilsililetinil)fenil-carbazol 8 [300 MHz, CDCl ₃]	57
Figura 29. Espectro de RMN- ¹³ C de <i>N</i> -(4-trimetilsililetinil)fenil-carbazol 8 [75 MHz, CDCl ₃]	57
Figura 30. Espectro de RMN- ¹ H de <i>N</i> -(4-etinilfenil)carbazol 9 [300 MHz, CDCl ₃].	59
Figura 31. Espectro de RMN- ¹³ C de <i>N</i> -(4-etinilfenil)carbazol 9 [75 MHz, CDCl ₃].	59
Figura 32. Espectro de RMN- ¹ H de 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2,3-difluorobenceno 10 [300 MHz, CDCl ₃]	61
Figura 33. Espectro de RMN- ¹³ C de 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2,3-difluorobenceno 10 [75 MHz, CDCl ₃]	62
Figura 34. 1,4-bis(4-(9-carbazolil)fenil)buta-1,3-diino.....	66
Figura 35. Espectros de emisión de los compuestos 4,7 y 10 en THF.....	63
Figura 36. Cristales obtenidos del compuesto 7 a) benceno, b) THF y c) DCM.....	68
Figura 37. Estructura y empaquetamiento del compuesto 0	70

Figura 38. Análisis de interacciones para el compuesto 0	70
Figura 39. Estructura y empaquetamiento del compuesto 4	72
Figura 40. Representación de interacciones tipo π - π para el compuesto 4	73
Figura 41. Estructura y empaquetamiento del compuesto 7	74
Figura 42. Representación de enlace de hidrógeno para el compuesto 7	75
Figura 43. Representación de interacciones tipo π - π para el compuesto 7	76
Figura 44. Estructura y empaquetamiento del compuesto 10	77
Figura 45. Representación de enlace de hidrógeno para el compuesto 10	78
Figura 46. Representación de interacciones tipo π - π para el compuesto 10	79
Figura 47. Espectro de RMN- ¹ H de 1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etil)-2-fluorobenceno 2 [300 MHz, CDCl ₃]	100
Figura 48. Espectro de RMN- ¹ H de 1,4-dietinil-2-fluorobenceno 3 [300 MHz, CDCl ₃].....	100
Figura 49. Espectro de RMN- ¹³ C de 1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etil)-2,5-difluorobenceno 5 [75 MHz, CDCl ₃]	101
Figura 50. Espectro de RMN- ¹³ C de 1,4-dietinil-2,5-difluorobenceno 6 [75 MHz, CDCl ₃].....	101
Figura 51. Espectro de RMN- ¹ H de 1,4-bis(4-(9-carbazolil)fenil)buta-1,3-diino 11 [300 MHz, CDCl ₃]	102
Figura 52. Espectro de RMN- ¹³ C de 1,4-bis(4-(9-carbazolil)fenil)buta-1,3-diino 11 [75 MHz]	102

Lista de esquemas

Esquema 1. Síntesis de <i>N</i> -(4-yodofenil)carbazol 1	43
Esquema 2. Síntesis de 1,4-tris(trimetilsililetinil)-2-fluorobenceno 2	44
Esquema 3. Síntesis de 1,4-dietinil-2-fluorobenceno 3	45
Esquema 4. Síntesis de 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2-fluorobenceno 4	47
Esquema 5. Síntesis de 1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etinil)-2,5-difluorobenceno 5 ..	50
Esquema 6. Síntesis de 1,4-dietinil-2,5-difluorobenceno 6	51
Esquema 7. Síntesis de 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2,5-difluorobenceno 7 ...	53
Esquema 8. Síntesis de <i>N</i> -(4-trimetilsililetinil)fenil-carbazol 8	56
Esquema 9. Síntesis de <i>N</i> -(4-etinilfenil)carbazol 9	58
Esquema 10. Síntesis de 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etinil)-2,3-difluorobenceno 10 ..	60
Esquema 11. Síntesis de 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etinil)-2,3,5,6-terafluorobenceno.....	63
Esquema 12. Síntesis de 1,4-bis(4-(9-carbazolil)fenil)buta-1,3-diino 11	65

Lista de tablas

Tabla 1. Interacciones no covalentes y sus fuerzas de enlace.....	17
Tabla 2. Requisitos estructurales para el enlace de hidrógeno.....	18
Tabla 3. Dos modelos de clasificación de enlace de hidrógeno.....	19
Tabla 4. Condiciones de reacción para la síntesis del compuesto tetra-fluorado...	64
Tabla 5. Experimentos de cristalización para el compuesto 4	67
Tabla 6. Experimentos de cristalización para el compuesto 7	68
Tabla 7. Resumen de interacciones supramoleculares del compuesto 4	73
Tabla 8. Resumen de interacciones supramoleculares del compuesto 7	76
Tabla 9. Resumen de interacciones supramoleculares del compuesto 10	79
Tabla 10. Datos cristalográficos para el Compuesto 0	98
Tabla 11. Datos cristalográficos para el Compuesto 4	98
Tabla 12. Datos cristalográficos para el Compuesto 7	99
Tabla 13. Datos cristalográficos para el Compuesto 10	99

Introducción

Los cristales orgánicos con fluorescencia tienen un gran potencial en el campo de los materiales, como por ejemplo en dispositivos de luminiscencia, tales como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)¹ y sensores², entre otras aplicaciones. Sin embargo, estas propiedades dependen en gran medida del arreglo cristalino que se obtiene al preparar el material. Este arreglo molecular puede ser alterado a partir de los diversos grupos funcionales incluidos mediante modificaciones químicas apropiadas, y como consecuencia su disposición espacial se ve afectada.

Por lo tanto, uno de los campos que ha emergido en la actualidad en la ciencia de los materiales, es aquél que busca estrategias para poder controlar el empaquetamiento de los sólidos cristalinos, para con ello poder modificar las propiedades resultantes del nuevo compuesto.

En este proyecto se empleó como referencia una molécula orgánica conjugada que ya ha sido estudiada con anterioridad, y se exploró el efecto que tiene en su estructura la inserción de un átomo electronegativo, como el flúor, para así poder estudiar las nuevas interacciones supramoleculares que puedan formarse y el efecto de las mismas en el arreglo final del compuesto.

Además, al ser compuestos conjugados, el átomo de flúor se colocó en el centro de la molécula para obtener el diseño Donador-Aceptor-Donador, ya que esta clase de compuestos facilita una fuerte transferencia de carga intramolecular (CT) y, por tanto, una menor energía de intervalo de banda, lo que representaría una mayor longitud de onda y se acercaría a la emisión de luz blanca, el cual es uno de los desafíos más grandes que enfrenta el campo de la fluorescencia, ya que busca que un solo compuesto presente dicha característica.

Antecedentes

Química Supramolecular

La química supramolecular es un área multidisciplinaria enfocada al estudio y empleo de ensamblajes moleculares unidos a través de interacciones no-covalentes.³ Esta área puede verse como una extensión de la química clásica del enlace covalente, que une átomos para formar moléculas, hacia una química del enlace no-covalente, que une moléculas, es decir que estudia interacciones intermoleculares ya que, con frecuencia, se etiqueta como “la química más allá de la molécula” según los conceptos de J. M. Lehn,⁴ premio Nobel de Química 1987.

Las especies supramoleculares se mantienen unidas mediante una gran variedad de interacciones no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas de tipo π - π , enlaces de halógeno, fuerzas de dispersión y enlaces de coordinación. Este grupo de interacciones no covalentes, o también mencionadas en algunas ocasiones como interacciones supramoleculares, fueron reconocidas por primera vez por Van der Waals en el siglo XIX.⁵

En 1894, el premio Nobel Hermann Emil Fischer introdujo uno de los principales conceptos de la química supramolecular. Sugirió que las interacciones enzima-sustrato se asemejan a una interacción "llave-cerradura", el cual constituyó el principio fundamental del reconocimiento molecular y la química anfitrión-huésped.⁶ A principios del siglo XX, los enlaces no covalentes se entendieron con más detalle, como el enlace de hidrógeno que describieron Latimer y Rodebush en 1920.⁷

Con el tiempo, los químicos fueron capaces de tomar estos conceptos y aplicarlos a nuevos compuestos; el gran avance se produjo en la década de 1960 con la síntesis de los éteres corona por Charles J. Pedersen.⁸ A raíz de este trabajo, otros investigadores como Donald James Cram, Jean-Marie Lehn y Fritz Vögtle continuaron trabajando con esta química a lo largo de la década de 1980, lo que les permitió ganar el Premio Nobel de Química en 1987, por su contribución en la química de hospedero-huésped.⁹

Recientemente en el año 2016 los químicos Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart, y Ben L. Feringa fueron reconocidos con el Premio Nobel de Química por el diseño y síntesis de máquinas moleculares, una más de las aplicaciones de la química supramolecular.¹⁰

Entender los principios de la química supramolecular permite trazar una ruta para realizar la síntesis de compuestos con la capacidad de presentar distintas interacciones intermoleculares, con la finalidad de intentar controlar la estructura del mismo y obtener propiedades físicas y químicas deseables.

Interacciones supramoleculares

Como se mencionó anteriormente, en el estado sólido las especies moleculares se mantienen unidas mediante una gran variedad de interacciones no covalentes. En términos generales, estas son de menor fuerza comparada con un enlace covalente, alcanzando valores de enlace entre 2-300 KJ mol⁻¹, mientras los enlaces covalentes se encuentran entre 150-450 KJ mol⁻¹. En la Tabla 1, se muestran las principales interacciones y fuerzas de enlace que presentan.¹¹

Interacción	Fuerza KJ mol ⁻¹
Ión-Ión	200-300
Ión-Dipolo	50-200
Dipolo-Dipolo	5-50
Enlace de hidrógeno	4-120
Catión- π	5-80
π - π	0-50
Van der Waals	<5

Tabla 1. Interacciones no covalentes y sus fuerzas de enlace.

Para este proyecto, se resaltarán principalmente las interacciones de enlace de hidrógeno y las de tipo π - π , ya que son las de mayor importancia en el trabajo que se ha realizado, por lo cual se detallarán con mayor profundidad a continuación.

Enlace de Hidrógeno

Los enlaces de hidrógeno son descritos como una interacción estable, esencialmente electrostática entre un fragmento X-H (donador de hidrógeno) y un fragmento A (aceptor de hidrógeno); donde X puede ser un átomo electronegativo y A un átomo o grupo de átomos ricos en densidad electrónica. Esta definición puede representarse estructuralmente de la siguiente manera: X-H...A. En donde X y A pueden ser cualquiera de estos elementos: O, N, C, F, Cl, S y P.¹²

Al igual que otras interacciones intermoleculares con componente electrostática, los enlaces de hidrógeno dependen fundamentalmente de la distancia entre los átomos interactuantes (mientras la distancia de la interacción va en aumento, la fuerza de la interacción va decreciendo) y de la geometría del enlace en cuestión; los parámetros antes mencionados corresponden a los requisitos estructurales del enlace de hidrógeno y se describen en la Tabla 2.

Distancia H-A	Menor a la suma de radios de Van der Waals
Distancia X-A	Menor a la suma de radios de Van der Waals
Ángulo X-H-A	Próximo a 180° (interacción fuerte) 120-160° (interacción de fuerza media) Mayor 90° (interacción débil)

Tabla 2. Requisitos estructurales para el enlace de hidrógeno

Jeffrey y Saenger¹³ han clasificado los enlaces de hidrógeno como "fuertes" y "débiles" donde se refieren a "fuerte" a los enlaces de hidrógeno que son capaces

de controlar la cristalización y la estructura supramolecular de manera importante. Esto, por ejemplo, incluye los de tipo O-H--O=C, N-H--O=C y O-H--O-H. Por "débil", se entiende los enlaces de hidrógeno cuya influencia sobre la estructura cristalina y el empaquetamiento es variable.

Otra forma de clasificar las interacciones de enlaces de hidrógeno se basa en la convencionalidad de los grupos donante y aceptor. Tradicionalmente, los donantes incluyen N-H, O-H, halógeno-H y tal vez S-H. Los aceptores convencionales incluyen estos mismos átomos en diferentes hibridaciones según sea apropiado. Mientras que los no convencionales no siempre siguen estas reglas¹⁴.

La mayoría de los enlaces de hidrógeno débiles son también no convencionales. Sin embargo, hay excepciones, y en la Tabla 3 se pueden observar ambas clasificaciones.

	Muy fuerte	Fuerte	Débil
Convencional	F-H--F ⁻ Esponja de protones X ⁺ -H--A ⁻	N-H--O=C O-H--O-H Hal-H--O Agua--Agua O-H--O=C O-H-- Hal ⁻	O-H--O Bifurcados O-H--S S-H--S O-H--F-C O-H--Cl-C
No convencional		N ⁺ -H- -π O-H- -π N-H- -H-B X-H- -C	C-H--O C-H--N O/N-H--π C-H--π O-H--M M-H--O P-H--O O/N-H--P O/N-H--Se C-H--F-C Si-H—O

Tabla 3. Dos modelos de clasificación de enlace de hidrógeno

De este tipo de enlaces, es conveniente resaltar el de **C-H...F-C**, el cual se considera un enlace no convencional débil, este tipo de enlace se da por la cercanía de los átomos involucrados, más que por fuerza de atracción, aun así, direcciona el arreglo tridimensional del compuesto

También en algunos casos, las interacciones de los enlaces de hidrógeno son de amplio rango en distancias. Un grupo X-H puede estar enlazado a la vez a más de un grupo aceptor A; por consiguiente, si hay dos grupos aceptores A_1 y A_2 se forma el enlace de hidrógeno donador bifurcado, así mismo un grupo Y-A puede enlazarse con más de un grupo H-X generando un enlace aceptor bifurcado, los cuales se muestran en la Figura 1.

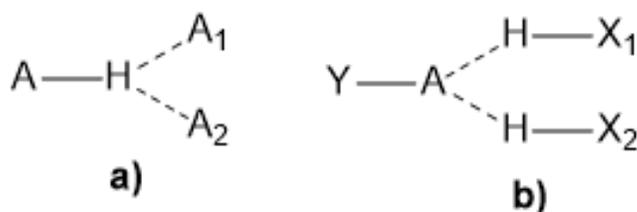


Figura 1. Tipos de enlaces de hidrógeno a) Donador bifurcado y b) Aceptor bifurcado

Una de las características principales del enlace de hidrógeno es la direccionalidad que provee en los arreglos cristalinos, puesto que un enlace de hidrógeno fuerte tiene un ángulo cercano a 180° entre el donador y aceptor de hidrógeno, se puede establecer que se trata de una interacción lineal, lo que ha permitido definir la estructura cristalina final de un compuesto.

Este tipo de interacción resulta significativo en la determinación de la conformación molecular, agregación molecular y en el funcionamiento de un gran número de sistemas químicos que va desde lo inorgánico a lo biológico.

Interacciones tipo π - π

Este tipo de interacciones se establecen entre anillos aromáticos, principalmente entre sistemas π conjugados. Los compuestos aromáticos poseen una ligera polarización en los enlaces C-H, resultando en una ligera carga negativa en el enlace conjugado, en relación con la ligera carga positiva de los hidrógenos del borde de la molécula, lo cual puede introducir dipolos moleculares, en los cuales se considera como negativa la nube de electrones π del sistema conjugado, mientras que la contraparte positiva es la estructura σ de una molécula vecina. En consecuencia, se ha encontrado que las interacciones de tipo π - π presentan principalmente dos conformaciones, la primera es cuando las dos unidades se encuentran desplazadas, haciendo que la interacción se lleve a cabo entre el centro de la cara de una de ellas con la periferia de la otra (cara- cara desplazada), y la segunda, conocida como conformación T o cara-borde, la interacción entre el centro de una de ellas con el borde de la otra, adquiriendo una conformación en forma de T.

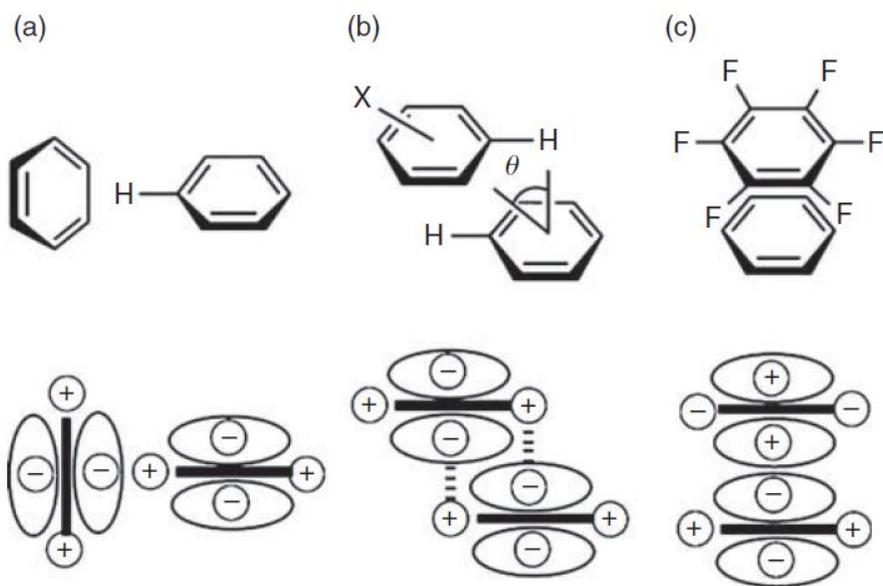


Figura 2: Interacciones π - π a) cara-borde b) cara-cara desfasada c) cara-cara

Existe un tercer arreglo para este tipo de interacciones, que ocurre cuando dos sistemas π , se apilan de manera exacta cara-cara; sin embargo, se considera poco favorable entre anillos aromáticos idénticos ya que resulta en una superposición del sistema π lo cual resulta en interacciones repulsivas, por lo cual estas interacciones solo son favorecidas entre moléculas aromáticas y haloaromáticas.

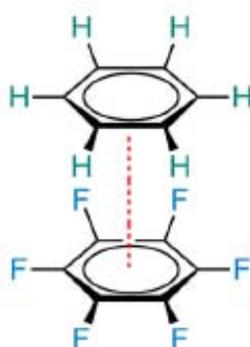


Figura 3. Interacción cara-cara con haloaromáticos.

Cuando en un anillo aromático los hidrógenos son sustituidos por halógenos, la densidad se invierte dejando una carga parcialmente positiva en el centro del anillo y una carga parcialmente negativa en los bordes, por lo cual la repulsión que genera entre anillos iguales desaparece y las interacciones cara-cara aparecen.

La separación aceptada para las interacciones cara-cara y cara-cara desfasada es 3.3-3.8 Å, mientras que una distancia de centroide a centroide es de hasta 5 Å para las interacciones cara-borde.

Este tipo de interacciones favorecen cuatro empaquetamientos diferentes según sean las asociaciones entre moléculas vecinas. La presencia de interacciones de tipo cara-cara promueve el apilamiento de capas teniendo un empaquetamiento de tipo grafito, llamada motivo- β . Las interacciones de tipo cara-borde contribuyen a la formación del empaquetamiento conocido como espina de pescado. El apilamiento de cara-cara desplazado, así como las interacciones de cara-borde, se observan en el empaquetamiento de tipo sandwich-espina de pescado, donde las moléculas son apiladas en pares. El empaquetamiento sándwich-espina de

pescado es considerado un intermediario entre el tipo de empaquetamiento de espina de pescado y el motivo- γ . Por último en el motivo- γ , las moléculas forman pilas interminables a lo largo de una dirección y una forma de tipo de espina de pescado a lo largo de otra dirección.

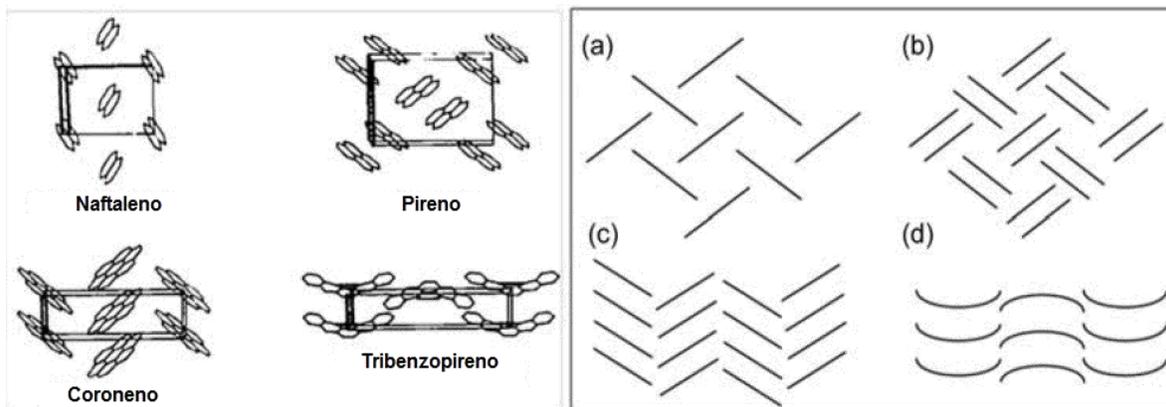


Figura 4. Cuatro empaquetamientos cristalinos básicos ejemplificado por naftaleno (espina de pescado), coroneno (motivo- γ), pireno (sandwich) y tribenzopireno (motivo- β); una representación diagramática de espina de pescado (a), sandwich-espina de pescado (b), motivo- β (c), motivo- γ (d).

Todas estas interacciones son débiles, de tal forma que la interacción de un par de moléculas de benceno tiene una fuerza de 2.2 kJ/mol. Los sistemas heteroaromáticos (O, N y S incorporados en la estructura) son más propensos a presentar estas interacciones, debido a que se observa un incremento en la deslocalización de electrones en el sistema y se favorecen las conformaciones desplazadas; de igual forma las cargas netas presentes en estos sistemas influyen en su geometría y energía.¹⁵

Se puede argumentar que las interacciones de tipo π - π tienen poco efecto sobre el ensamblaje de moléculas en un cristal y son simplemente el resultado de un acuerdo impuesto por interacciones más fuertes. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las estructuras cristalinas son más a menudo un equilibrio entre muchas interacciones que no pueden ser separadas y que en conjunto orientan la disposición espacial del compuesto, por lo cual ninguna interacción es de menor importancia.

Teniendo en cuenta estas posibles interacciones, es posible llegar a diseñar un compuesto que tenga las características adecuadas que favorezcan una disposición espacial apropiada para así poder obtener propiedades convenientes en el material resultante este es el campo de estudio de la ingeniería de cristales.

Ingeniería de cristales

Todos los compuestos orgánicos, y algunos inorgánicos, se forman a través de la asociación de moléculas, cationes o aniones por fuerzas intermoleculares y pueden en principio considerarse como supramoléculas con una estructura periódica.

Gracias al desarrollo de la química supramolecular, se ha introducido el uso del concepto del reconocimiento molecular, para el ajuste predecible de las unidades estructurales a partir de las cuales se construye la red cristalina con propiedades deseadas.

De esta manera surge la ingeniería de cristales definida como “el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento de los cristales y el empleo de este conocimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas”.¹⁶

Las propiedades deseadas de un sólido cristalino pueden ser muy diferentes, incluyendo, por ejemplo, la presencia de poros, canales de tamaño definido para usarlo con absorción selectiva de moléculas huéspedes; propiedades magnéticas, ópticas, etc.

La cristalización, es un proceso de autoensamblaje en el que los componentes de un cristal, denominados sintones supramoleculares o cristalinos, deben encontrarse y reconocerse en disolución para conseguir una orientación óptima en un periodo de tiempo relativamente corto. Se trata de un fenómeno en el que intervienen tanto factores cinéticos como termodinámicos.

Los sintones, término de la química orgánica introducido por Corey en 1967¹⁷, cuando se aplica en la ingeniería de cristales, permiten no solo construir modelos, sino también predecir la disposición espacial de los grupos funcionales entre dos o más moléculas. En la Figura 5. se observan algunos de los sintones supramoleculares más representativos.

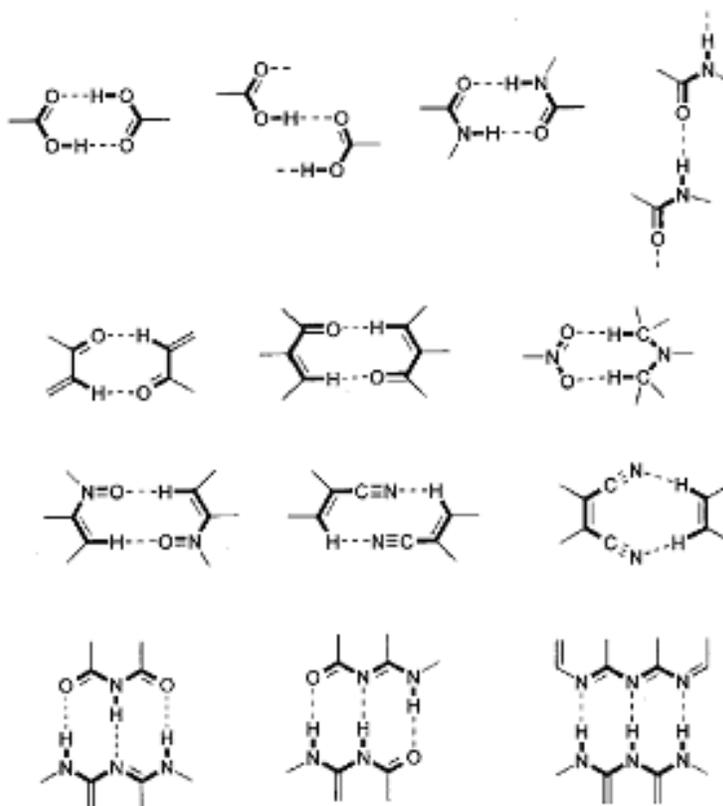


Figura 5. Sintones supramoleculares

Existen dos tipos de sintones supramoleculares (Figura 6), aquellos que son el resultado de la interacción entre grupos funcionales autocomplementarios (homosintones) y aquellos que están compuestos por grupos funcionales diferentes pero complementarios (heterosintones). Por tanto, la formación de los sólidos orgánicos se lleva a cabo mediante un procedimiento conocido como autoensamblaje, el cual consiste en un proceso espontáneo mediante el cual varias moléculas se asocian, a través de enlaces no covalentes, para generar agregados estables.

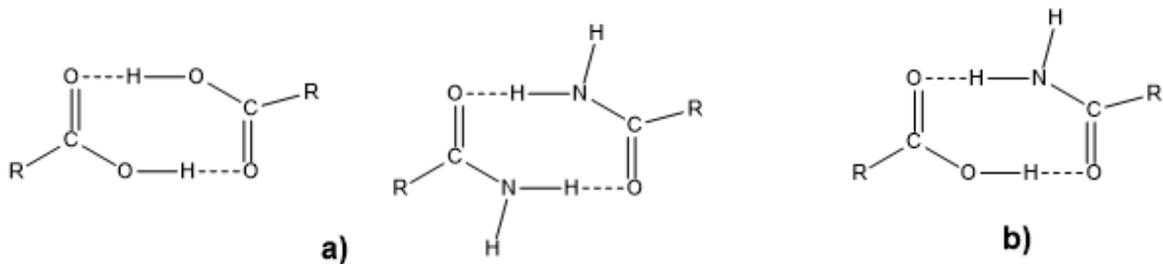


Figura 6. a) homosintones b) heterosintones

Entre los sintones supramoleculares o elementos estructurales que realizan el reconocimiento molecular, entre las moléculas que forman la red cristalina, se encuentran algunos basados en interacciones intermoleculares muy débiles como C-H...O y C-H...N, que casi no contribuyen al reconocimiento molecular en disolución. Las interacciones de menor energía que las energías de movimiento térmico de traslación y rotación no son significativas en fase líquida y gaseosa, pero en fase cristalina estos movimientos desaparecen y las interacciones de energía aún muy bajas contribuyen de manera notable

Polimorfismo

La estructura cristalina final, resulta en muchos casos de las condiciones de cristalización, por ejemplo, las formas polimórficas no son más que cristales con los mismos componentes, pero con un empaquetamiento diferente. Las estructuras que se forman más rápidamente predominan sobre las más estables.

Es importante destacar que en disolución la formación de complejos o agregados supramoleculares se trata de una reacción en equilibrio controlada termodinámicamente, en la que los componentes son capaces de seleccionar entre una gran variedad de estructuras posibles hasta encontrar aquella de máxima estabilidad.

La existencia de polimorfos muestra que más de una forma cristalina de una determinada molécula o moléculas pueden existir, por tanto, diferentes interacciones pueden estar involucradas.

Existe un tipo de polimorfismo donde los diferentes tipos de cristal son el resultado de hidratación o solvatación. Esto se conoce como solvatomorfismo, en el cual no solo existen interacciones entre las moléculas del compuesto entre sí, sino también con el disolvente en el que se encuentran, y dichas interacciones favorecen un nuevo empaquetamiento de la molécula.

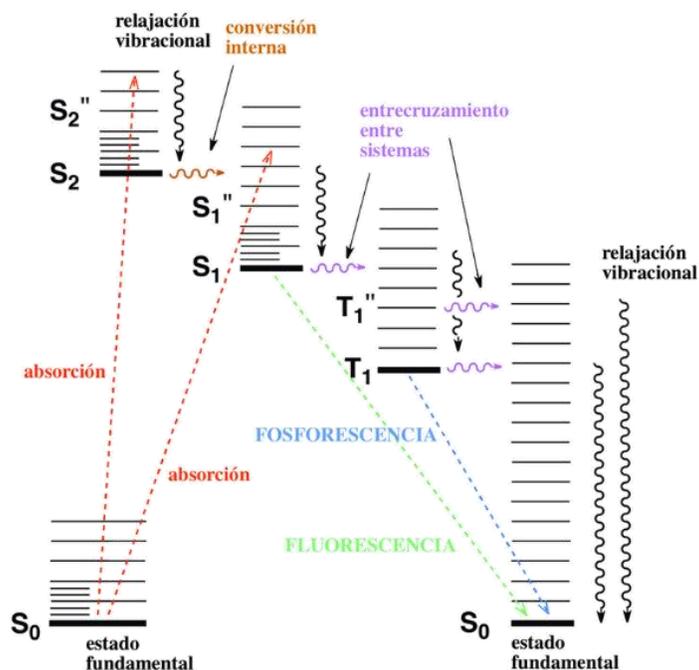
Otro fenómeno importante de la cristalización es el de isoestructuralidad, que se define cuando se presenta la misma estructura cristalina pero distinta composición química, es decir, cuando dos moléculas diferentes presentan la misma disposición espacial.

Fluorescencia

Uno de los campos en los que la ingeniería de cristales y la química supramolecular desarrollan un papel importante es en el desarrollo de materiales que muestran una conmutación de fotoluminiscencia multicolor, provocada por estímulos externos, ya que aprovecha el hecho de que las propiedades ópticas del compuesto pueden ajustarse mediante interacciones no covalentes y por tanto pueden ser modificadas por métodos químicos.

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual ciertas moléculas son capaces de absorber radiación electromagnética y posteriormente, las especies excitadas se relajan al estado basal, liberando su exceso de energía en forma de fotones de una longitud de onda distinta a la absorbida.

El modelo gráfico más sencillo para explicar el fenómeno de la fluorescencia es el diagrama de Jablonski (Figura 7). Cuando una molécula en el estado electrónico fundamental (S_0) absorbe un fotón de energía adecuada, un electrón es promovido a uno de los niveles vibracionales de los estados electrónicos excitados S_1 o S_2 . Así, esta absorción energética puede desactivarse de forma interna (es decir, retorno directo al estado fundamental sin emisión de fluorescencia), cruce entre sistemas (posiblemente seguido por emisión de fosforescencia), transferencia de carga intramolecular y cambio conformacional, o puede dar lugar al fenómeno de la emisión de fluorescencia.¹⁸



. Figura 7. Diagrama de Jablonski

En el caso de la fluorescencia, en primer lugar, ocurrirá una relajación del electrón hasta el nivel vibracional excitado más bajo de S_1 , proceso en el cual hay una pérdida de energía en la molécula. Finalmente, el electrón decae desde S_1 hasta cualquier nivel vibracional de S_0 emitiendo un fotón. Esta emisión de fluorescencia siempre ocurre a mayores longitudes de onda (y por lo tanto menor energía), que el proceso de absorción debido a los procesos de pérdida de energía vibracional en los niveles excitados

La fluorescencia surge, generalmente, de una transición desde el nivel vibracional más bajo del primer estado electrónico excitado a uno de los niveles vibracionales del estado electrónico fundamental. Para la mayoría de los compuestos fluorescentes, la radiación se produce por una transición $n-\pi^*$ o $\pi-\pi^*$, dependiendo de cuál de ellas sea la menos energética. (Figura 8).

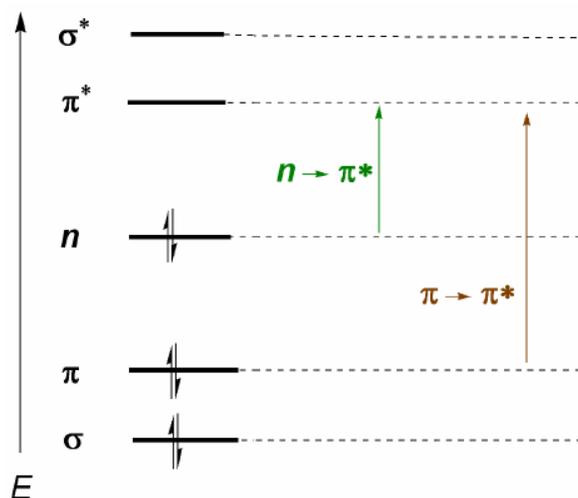


Figura 8. Niveles y transiciones electrónicas.

Existen algunas variables que afectan la fluorescencia de una molécula como, por ejemplo; la conjugación del sistema, la rigidez de la molécula, los grupos sustituyentes e incluso el disolvente en el que se encuentra, pero para poder entender de una mejor manera como la fluorescencia se ve afectada, primero se explicará el concepto de band-gap que es de suma importancia para la comprensión de dichos cambios.

Energía de banda prohibida

El orbital molecular ocupado de más alta energía es el orbital HOMO (por sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) y el orbital molecular de más baja energía desocupado es el orbital LUMO (por sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital).¹⁹

La banda prohibida o brecha energética (en inglés band-gap), es la diferencia en energía entre el orbital HOMO y LUMO, el cual algunas veces sirve como medida de la excitabilidad de la molécula, entre más pequeña la diferencia energética, más fácilmente es excitable la molécula.

Una molécula puede absorber un fotón, cuando la energía del fotón incidente es más grande que el band-gap, permitiendo la absorción del fotón. Los fotones absorbidos permiten una transición electrónica resultando en la generación de un electrón en LUMO y un agujero en HOMO.

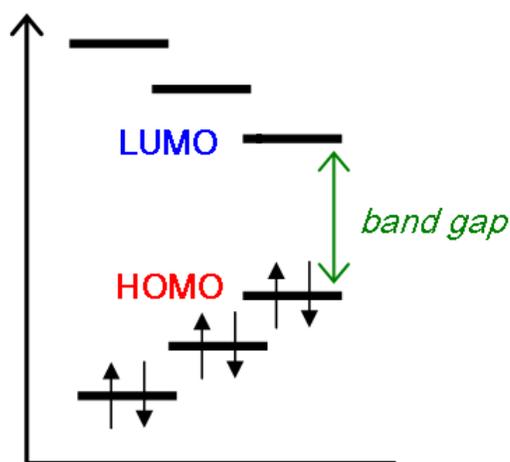


Figura 9. Representación de band-gap

Para este proyecto se buscó reunir una serie de características que hagan posible que el band-gap sea de menor tamaño y requiera de una menor energía para excitar al compuesto, dichas características serán descritas con mayor profundidad a continuación.

Conjugación del sistema

Una estructura conjugada, se basa en átomos de carbono con hibridación sp^2 . Esto conduce a un sistema de electrones π altamente deslocalizados con una polarizabilidad electrónica grande, lo cual permite tanto la absorción dentro de la

región de luz visible debido a las transiciones π - π^* entre los orbitales P_z enlazantes y antienlazantes, y el transporte de carga electrónica.

La conjugación existe gracias a la presencia de enlaces simples y dobles alternados, los electrones que forman los enlaces dobles se deslocalizan, es decir, uno o varios electrones pueden distribuirse o moverse entre varios átomos en una molécula y se sitúan de manera uniforme alrededor del compuesto. Estos electrones deslocalizados no forman en realidad enlaces dobles entre dos átomos en particular, sino que pertenecen a todo el grupo de átomos, que le dan más estabilidad y fuerza al enlace simple, sin llegar a ser un doble enlace.²⁰

En la teoría de los orbitales moleculares, se considera que los electrones π de un sistema conjugado están deslocalizados por conjugación. El efecto de esta deslocalización es el descenso del nivel de energía del orbital π^* , como consecuencia los máximos de absorción se desplazan hacia longitudes de onda más largas. La adición de más átomos de carbono produce más estados cercanos, tanto del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) como del orbital molecular más alto ocupado (HOMO), a medida que la conjugación aumenta decrece la diferencia energética entre HOMO y LUMO y la radiación necesaria para producir la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, disminuyendo su longitud de onda.²¹

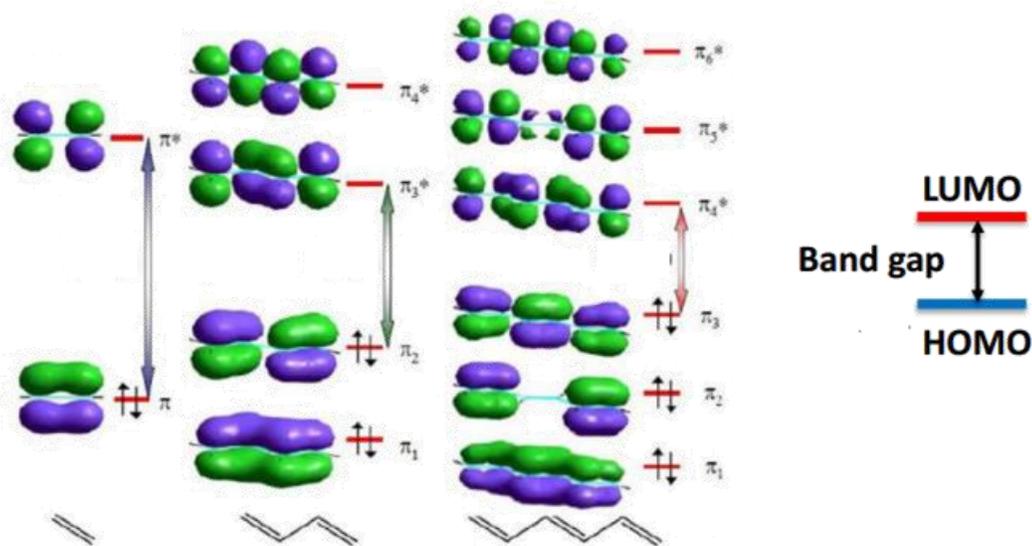


Figura 10. Diagramas de band-gap de etileno, 1,3-butadieno y 1,3,5-hexatrieno

La mayoría de los compuestos fluorescentes son aromáticos. Algunos compuestos alifáticos altamente insaturados son también fluorescentes. En términos generales, un aumento en la extensión del sistema de electrones π (es decir, el grado de conjugación) conduce a un desplazamiento de los espectros de absorción y fluorescencia a longitudes de onda más largas y a un aumento en el rendimiento cuántico de fluorescencia. Esta regla simple se ilustra por la serie de hidrocarburos aromáticos lineales: naftaleno, antraceno, naftaceno y pentaceno que emiten fluorescencia en ultravioleta, azul, verde y rojo, respectivamente (Figura 11).

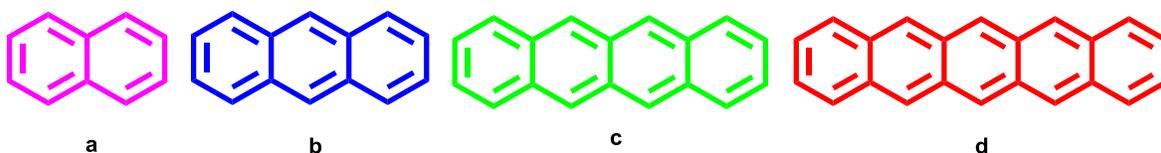


Figura 11. a) naftaleno b) antraceno c) naftaceno d) pentaceno

Grupos sustituyentes

Uno de los factores que más afecta la fluorescencia son los grupos sustituyentes, ya que estos ocasionan desplazamientos en la longitud de onda de los máximos de absorción y los correspondientes cambios en los picos de fluorescencia. La introducción de grupo electro-atractor causa un desplazamiento batocrómico, en el cual la longitud de onda de absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda más grandes o de menor energía; también conocido como corrimiento hacia el rojo. (Figura 12).²²

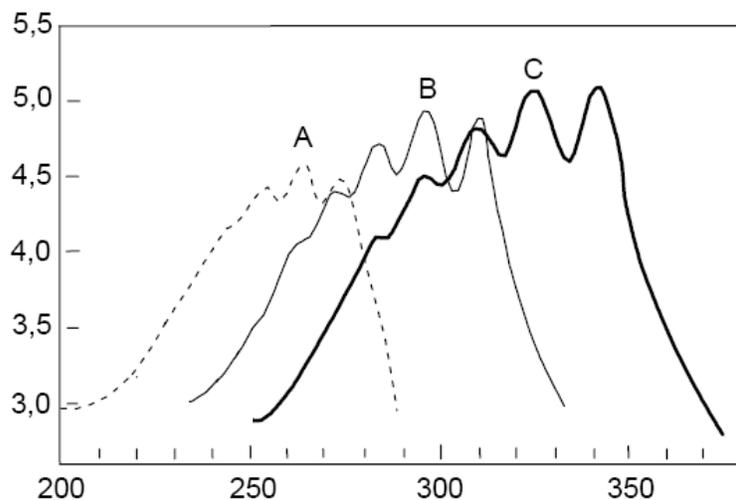


Figura 12. Ejemplos de emisión. A) Efecto hipsocrómico B) Molécula base C) Efecto batocrómico

Por el contrario, la inserción de un grupo electro-donador genera un desplazamiento hipsocrómico, en el cual la longitud de onda se desplaza hacia longitudes de onda menores o de mayor energía; también es conocido como corrimiento hacia el azul.

Otro efecto importante que tiene la introducción de grupos sustituyentes es con respecto a los halógenos. Un descenso de fluorescencia se produce al aumentar el número atómico del halógeno debido, en parte, al efecto del átomo pesado, que aumenta la probabilidad para el cruce entre sistemas causando que el estado triplete sea favorecido por el acoplamiento espin-órbita, por lo tanto, generando un aumento de la fosforescencia (Figura 13).

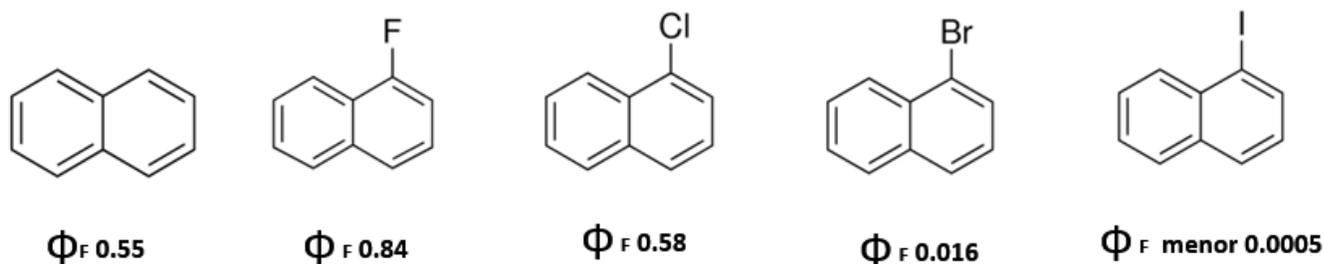


Figura 13. Serie de naftalenos halogenados con sus respectivos rendimientos cuánticos.

Por lo tanto, es importante definir que es el rendimiento cuántico o la eficacia cuántica en la fluorescencia, la cual es simplemente la relación entre los fotones emitidos y los fotones absorbidos. Las moléculas altamente fluorescentes, como la fluoresceína, tienen un rendimiento cuántico cercano a la unidad, es decir casi emite todos los fotones que absorbe, mientras las especies no fluorescentes tienen un rendimiento que es prácticamente cero, en otras palabras, emiten muy pocos fotones en comparación con los que absorben.

Rigidez

Se sabe que la fluorescencia está favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas, ya que éstas reducen las posibilidades de relajación por vías vibraciones y permite que se produzca la emisión fluorescente. La falta de rigidez de una molécula provoca un aumento de la velocidad de conversión interna y un aumento en la probabilidad de desactivación no radiante. Una molécula no rígida puede sufrir vibraciones y tales movimientos explican ciertas pérdidas de energía, y por tanto la fluorescencia se pierde. Por ejemplo, las eficiencias cuánticas para el fluoreno y el bifenilo están próximas a 1.0 y 0.2, respectivamente, bajo condiciones similares de medida. (Figura 14).

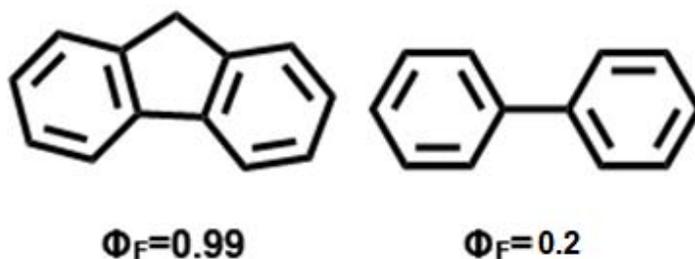


Figura 14. Moléculas de fluoreno (izq) y bifenilo (der) con su respectivo rendimiento cuántico

En la molécula de carbazol, el nitrógeno está unido a dos átomos de carbono, lo cual implica transiciones de electrones no enlazantes que tienen propiedades similares a $\pi \rightarrow \pi^*$. El orbital no enlazante es perpendicular al plano del anillo lo que le permite superponerse a los orbitales de los átomos de carbono adyacente, por lo cual tiene un alto rendimiento cuántico.

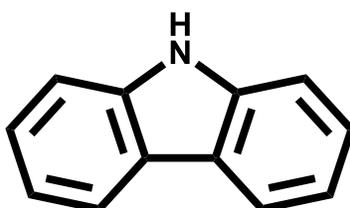


Figura 15. Estructura de la molécula de carbazol

Estructura conjugada donador-aceptor-donador

Una estructura D-A genera un dipolo permanente que incrementa la densidad de carga en la molécula y decrece la energía de los estados excitados. De esta forma los mecanismos de relajación se producen en una menor frecuencia de emisión, es decir, se observa un desplazamiento batocrómico en la absorción y emisión.

La adición de grupos aceptores como el grupo nitro ($-\text{NO}_2$), carboxilo ($-\text{COOH}$) ciano ($-\text{CN}$) o halógenos (F, Cl), generan un decaimiento del orbital molecular LUMO de un compuesto. Así mismo, la presencia de grupos donadores como metóxi ($-\text{MeO}$), grupo alcóxi ($-\text{RO}$) y principalmente grupos amino ($-\text{NH}_2$, $-\text{NRH}$, $-\text{NR}_1\text{R}_2$) generan un aumento de la energía del orbital molecular HOMO.

Esto genera un proceso de “*push-pull*”, es decir un grupo atrae y otro empuja electrones, lo que produce una transferencia electrónica intermolecular, cambiando las poblaciones electrónicas entre los niveles HOMO-LUMO.²³

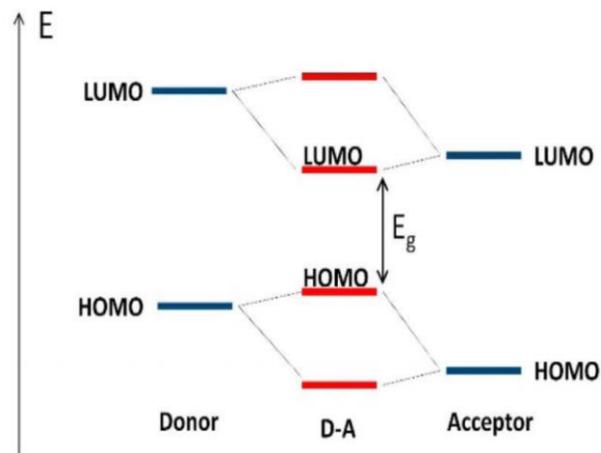


Figura 16. Diagrama de energía de un sistema D-A

La presencia de grupos donadores de electrones favorece la fluorescencia pues aumenta la probabilidad de transiciones entre el estado singulete de menor energía vibracional y el estado fundamental. Esto facilita el movimiento de electrones en la molécula, cambiando las poblaciones electrónicas de los niveles HOMO-LUMO, cambiando su separación y por tanto la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de transferencia de carga intermolecular.²⁴

La excitación de una molécula induce el movimiento de un electrón de un orbital a otro. Si los orbitales inicial y final están separados en el espacio, la transición electrónica se acompaña de un cambio casi instantáneo en el momento dipolar de la misma. Cuando la molécula posee un grupo donador de electrones conjugado a un grupo que retira electrones, el aumento en el momento dipolar puede ser bastante grande.²⁵

Teniendo en cuenta los puntos antes mencionados, y con la ayuda de la ingeniería de cristales y la química supramolecular, se diseñó una molécula que reuniera la mayoría de estas características, para así poder estudiar tanto sus interacciones supramoleculares como su fluorescencia en disolución.

Se partió del grupo carbazol, ya que cumple con las características de que puede formar interacciones electrostáticas de tipo π - π , ser un buen grupo donador, además de tener una estructura rígida y conjugada que presenta emisión en el azul.

Para poder extender la conjugación, se agregó un anillo aromático y finalmente un grupo alquino, a este fragmento de la molécula se le denominará “brazo donador” y se encontrará en ambos extremos de la molécula final.

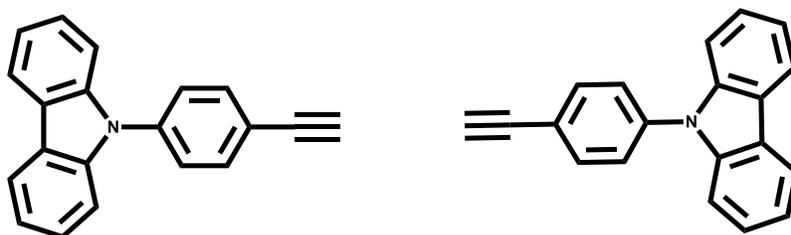


Figura 17. “brazo donador” de la molécula

Finalmente, para poder unir ambos fragmentos en estudios previos del grupo de investigación se colocó un anillo aromático como “cuerpo aceptor”, así se obtuvo una conjugación completa del sistema, y a pesar de que no es un grupo aceptor estrictamente, debido a la orientación de los “brazos donadores”, este anillo actuó como tal y por tanto se obtuvo una estructura D-A-D (Figura 18). Para este proyecto a la molécula de 1,4-bis(((9H-carbazolil)fenil)etinitil)benceno se le denominará Compuesto **0**.²⁶

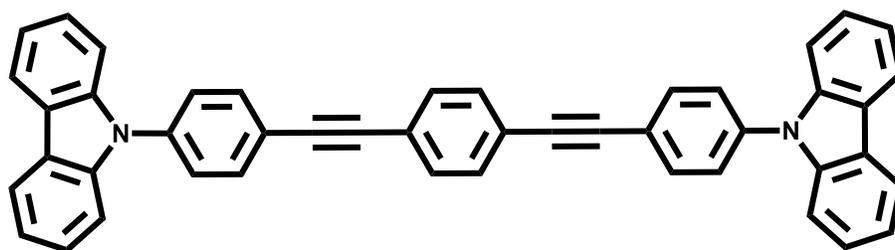


Figura 18. Molécula de 1,4-bis(((9H-carbazolil)fenil)etinitil)benceno **0**, reportada previamente

Esta molécula ya ha sido sintetizada y estudiada,²⁶ y para este proyecto se estudiarán las interacciones intermoleculares que presenta esta molécula, y se harán modificaciones al anillo central de la misma agregando grupos electro-atractores.

Como se ha descrito anteriormente, los halógenos son buenos grupos atractores de densidad electrónica y el flúor es el único que no presenta el efecto del átomo pesado, por tanto, se sustituirán los hidrógenos del anillo central con átomos de flúor para poder obtener una estructura completamente D-A-D y así poder estudiar los efectos en el empaquetamiento de las nuevas moléculas sintetizadas, con la presencia de este sustituyente.

Así, se propone la síntesis de tres nuevas moléculas que contengan átomos de flúor en el anillo central (Figura 19), con las cuales se estudiará el efecto de la cantidad y la posición de dichos átomos de flúor, en el empaquetamiento cristalino de la molécula, examinando las nuevas interacciones supramoleculares que presenten. Como un estudio complementario, también se comparará la fluorescencia en disolución de todos los compuestos sintetizados para poder analizar si dichos cambios a la estructura tiene como consecuencia un desplazamiento batocrómico respecto al compuesto **0**.

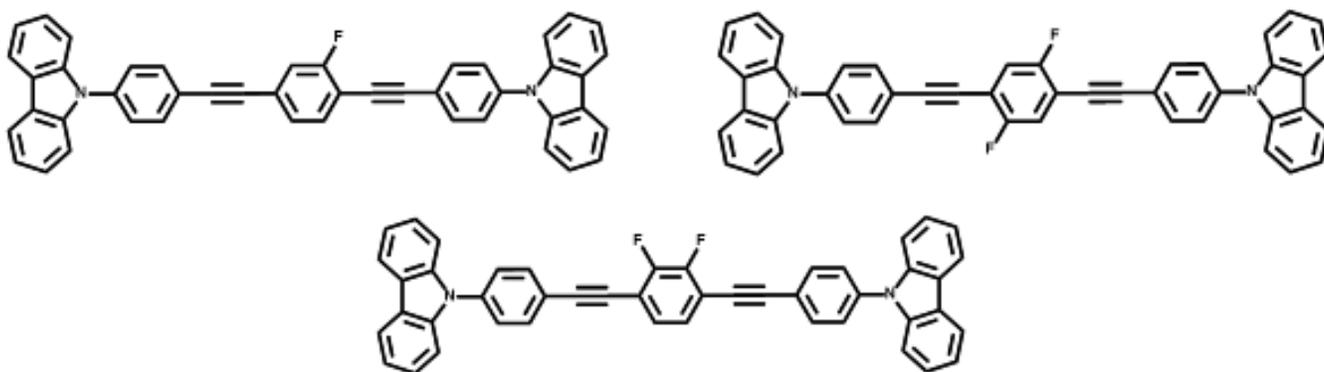


Figura 19. Compuestos fluorados descritos en este trabajo.

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

La inclusión de átomos de flúor en moléculas conjugadas lineales con una estructura D-A-D, formarán nuevas interacciones supramoleculares que permitirán influenciar las estructuras cristalinas, lo que provocará que los nuevos compuestos obtengan propiedades diferentes a su molécula análoga sin sustituyentes.

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar compuestos orgánicos lineales conjugados con la arquitectura molecular donador-aceptor-donador que tengan como base carbazol y fenilos fluorados

Objetivos particulares

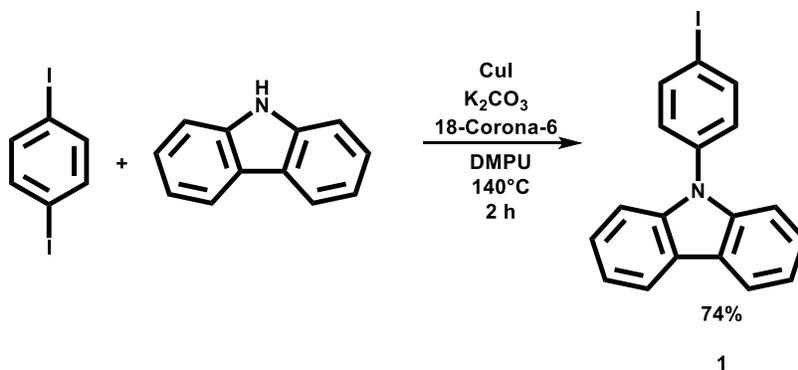
- ▶ Sintetizar los derivados conjugados con sustituyentes halogenados empleando la arquitectura carbazol-fenilo-carbazol
- ▶ Caracterizar espectroscópicamente los productos de estas reacciones de acoplamiento mediante estudios en disolución, como RMN de ^1H y ^{13}C , infrarrojo y espectrometría de masas
- ▶ Identificar formas cristalinas resultantes mediante técnicas de caracterización en el estado sólido, como difracción de rayos-X de monocristal

Resultados y Discusión

Síntesis y caracterización en disolución

Como primer objetivo se propuso sintetizar una molécula que estuviera sustituida por un solo átomo de flúor en el anillo central. Como paso de inicio para esta síntesis se utilizó la reacción de tipo Ullmann, la cual incluye la formación de un nuevo enlace entre carbono y nitrógeno, catalizada por cobre. Se partió del carbazol y del 1,2-diidobenceno (reactivos comerciales) para formar el primer intermediario (Esquema 1). La reacción se llevó a cabo de acuerdo a un procedimiento reportado en la literatura.²⁷

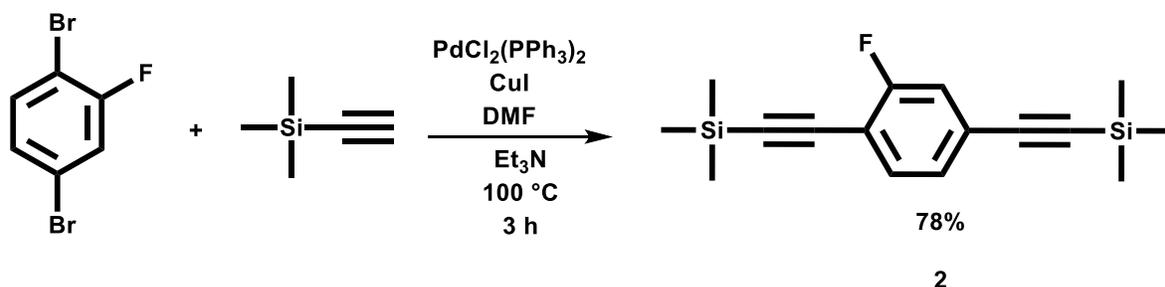
Esquema 1. Síntesis de *N*-(4-yodofenil)carbazol **1**



El carbazol mono acoplado **1** se obtuvo en buenos rendimientos y fue caracterizado utilizando técnicas espectroscópicas. El espectro de RMN-¹H en disolución mostró señales características de carbazol además de dos señales en 8.2 y 7.9 ppm que integran para 2H cada una, los cuales son los hidrógenos del fenilo acoplado. En el espectro de RMN-¹³C, se observan diez señales que coinciden con la simetría que presenta el compuesto, teniendo como características las señales que aparecen en 92.1 ppm, la cual pertenece al carbono unido al yodo y la de 137.7 ppm que corresponde a la señal del carbono del anillo aromático unido al nitrógeno del carbazol. Los espectros de IR-FT y EMAR (DART⁺, *m/z*): calculada para C₁₈H₁₃IN, 370.0092, encontrada: 370.0101, completan la caracterización del compuesto.

Como siguiente paso se incrementó el sistema conjugado desde el anillo central de la molécula, por lo cual se realizó una reacción de acoplamiento de Sonogashira del reactivo comercial 1,4-dibromo-2-fluorobenceno y etiniltrimetilsilano. (Esquema 2)

Esquema 2. Síntesis de 1,4-bis(trimetilsililetinil)-2-fluorobenceno 2



En esta reacción se monitoreó por CCF, al cabo de 2 horas se comprobó que toda la materia prima se había terminado, posteriormente se realizó una purificación por columna y se obtuvo un sólido de color blanco, con un rendimiento del 78%. El producto obtenido se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas. El espectro de RMN ^1H en disolución mostró señales en la zona de 7.1 y 7.3 ppm las cuales corresponden a los tres hidrógenos que presenta el anillo y un singulete en 0.26 ppm que integra para 18 hidrógenos que pertenece a los hidrógenos de los metilos. En el espectro de RMN ^{13}C se puede observar la presencia de once señales que coincide con el compuesto, una de las más importantes es la de 162.43 ppm, que corresponde al carbono directamente unido al flúor, esto se puede saber debido a su fuerte constante de acoplamiento $^1\text{J}_{\text{CF}} = 252.8\text{ Hz}$, también se identificaron las señales de 118.8 y 112.2 ppm, que corresponden a los carbonos a dos enlaces de distancia del flúor con una constante de acoplamiento $^2\text{J}_{\text{CF}} = 22.7\text{ y }16.1\text{ Hz}$ respectivamente. Los espectros de IR-FT y EMAR (DART⁺, m/z): calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{FSi}$, 289.5071, encontrada: 289.5079, completan la caracterización del compuesto.

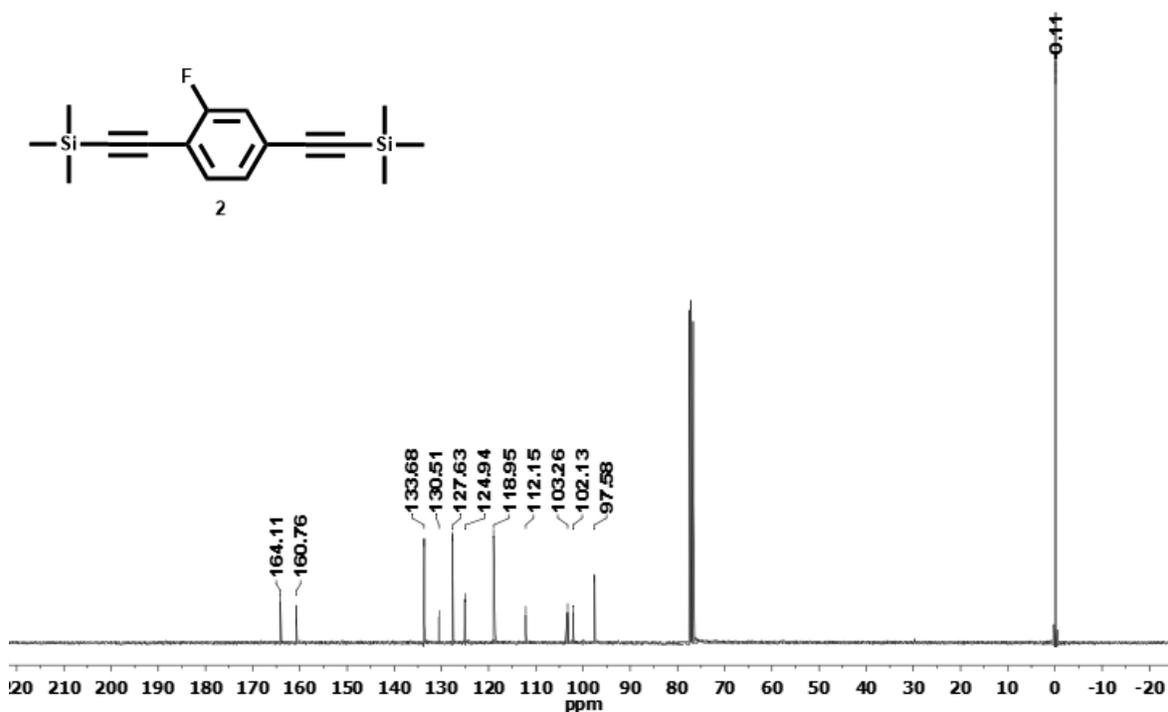
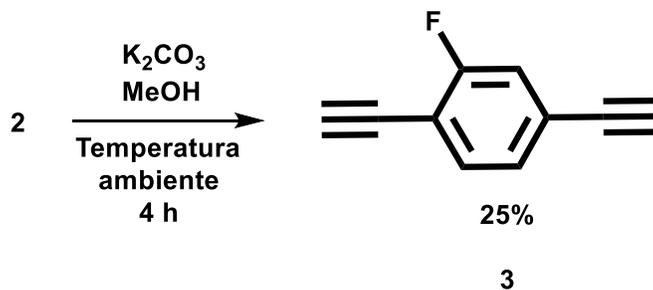


Figura 20. Espectro de RMN-¹³C de 1,4-tris(trimetilsilietinil)-2-fluorobenceno **2** [75 MHz, CDCl₃]

Posteriormente se sometió al compuesto **2** a una desprotección, para poder dejar los alquinos terminales libres, para ello se siguió las condiciones de reacción del esquema 3.

Esquema 3. Síntesis de 1,4-dietinil-2-fluorobenceno **3**



Esta reacción retrasó la síntesis del compuesto principal, ya que el compuesto **3** sublima fácilmente, lo que hace que al momento de concentrar el producto después de su purificación se pierda, por lo cual se optó por una cristalización por evaporación lenta, lo que hace que el tiempo para obtener este intermediario sea mayor al deseado, y los rendimientos bajos.

El producto obtenido se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas. En el espectro de RMN-¹H se observó la desaparición del singulete característico de los hidrógenos de los metilos y la aparición de dos singuletes en 3.2 y 3.4 ppm, que corresponden a los hidrógenos de los alquinos terminales. En el espectro de RMN-¹³C, se puede observar la presencia de diez señales que corresponden con el compuesto, donde se puede observar la desaparición de la señal de los metilos, además la señal clave de 162.8 ppm que corresponden al carbono unido directamente con flúor con una constante de acoplamiento de $^1J_{CF} = 253.1$ Hz, además de dos señales en 119.3 y 116.3 ppm, que corresponden a los carbonos a dos enlaces de distancia del flúor, con constantes de acoplamiento de $^2J_{CF} = 23.2$ y 15.9 Hz respectivamente. Los espectros de IR-FT y EMAR (DART⁺, m/z): calculada para C₁₀H₅F, 145.1451, encontrada: 145.1460, completan la caracterización del compuesto.

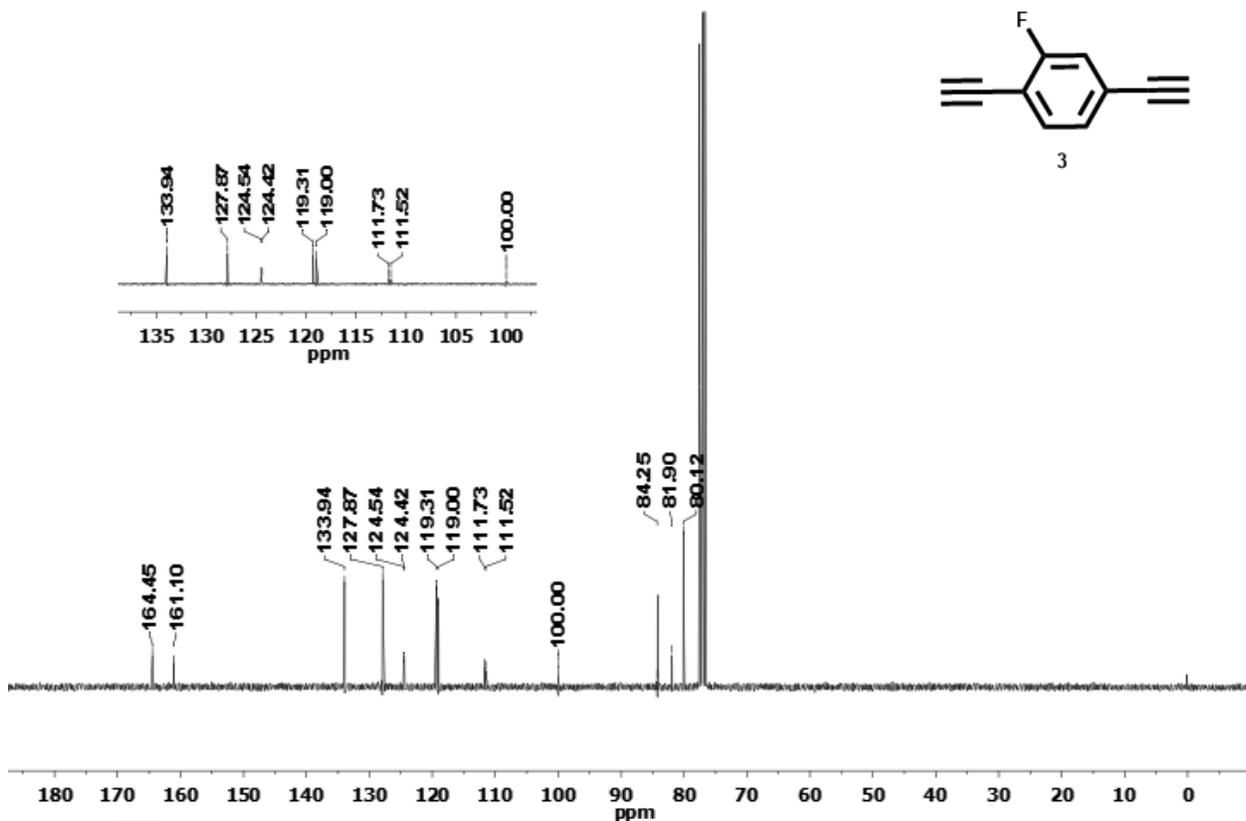
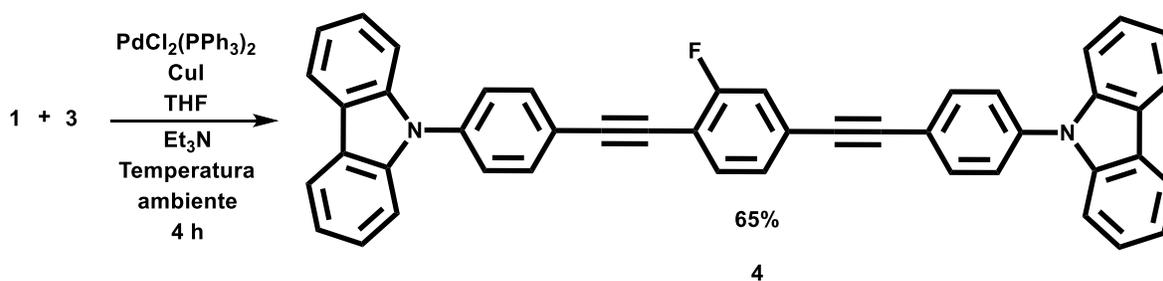


Figura 21. Espectro de RMN-¹³C de 1,4-dietinil-2-fluorobenceno **3** [75 MHz, CDCl₃]

Finalmente, para la obtención del compuesto **4**, se hace una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el compuesto de carbazol mono acoplado (compuesto **1**) y el compuesto **3**.

Esquema 4. Síntesis de 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etnil)-2-fluorobenceno **4**



El principal problema para la obtención del compuesto **4** fue su purificación, ya que se contaba con dos impurezas que tenían características físicas muy similares (también presentaban fluorescencia) lo cual perjudicaría los posteriores experimentos de fluorescencia.

Por lo cual, encontrar las condiciones de purificación fue complicado, pero finalmente se optó por una purificación por cromatografía en columna, con una columna de diámetro pequeño y bastante alta para hacer una purificación lenta

La presencia de un átomo de flúor en la molécula rompe la simetría que presentaba, por lo cual los espectros de RMN presentan varias señales, pero a los cinco enlaces de distancia el átomo de flúor deja de afectar el ambiente químico de la molécula por lo cual recupera cierta simetría.

El espectro de RMN-¹H muestra cinco señales que integran correctamente para los átomos de hidrógeno que presenta la molécula, siendo la de mayor importancia la que aparece en 7.8 ppm la cual tiene una constante de acoplamiento de $^3J_{HF} = 8.6$ Hz lo cual coincide con el átomo de hidrógeno a tres enlaces de distancia del heteroátomo, para el espectro de RMN-¹³C se pueden observar 20 señales, siendo las más características la de 162 ppm, la cual es la señal del carbono unido directamente al átomo de flúor con una constante de acoplamiento de $^1J_{CF} = 252.4$ Hz y las de 118.5 y 112.2 ppm las cuales corresponden a los átomos de carbono a dos enlaces de distancia del flúor, con constantes de acoplamiento de $^2J_{CF} = 22.67$ y 16.15 Hz respectivamente, estas señales características son prueba de la identidad y pureza de la molécula, además los espectros de IR-FT y EMAR (DART⁺, m/z): calculada para C₄₆H₂₇FN₂, 627.2223 encontrada: 627.2236, completan la caracterización del compuesto.

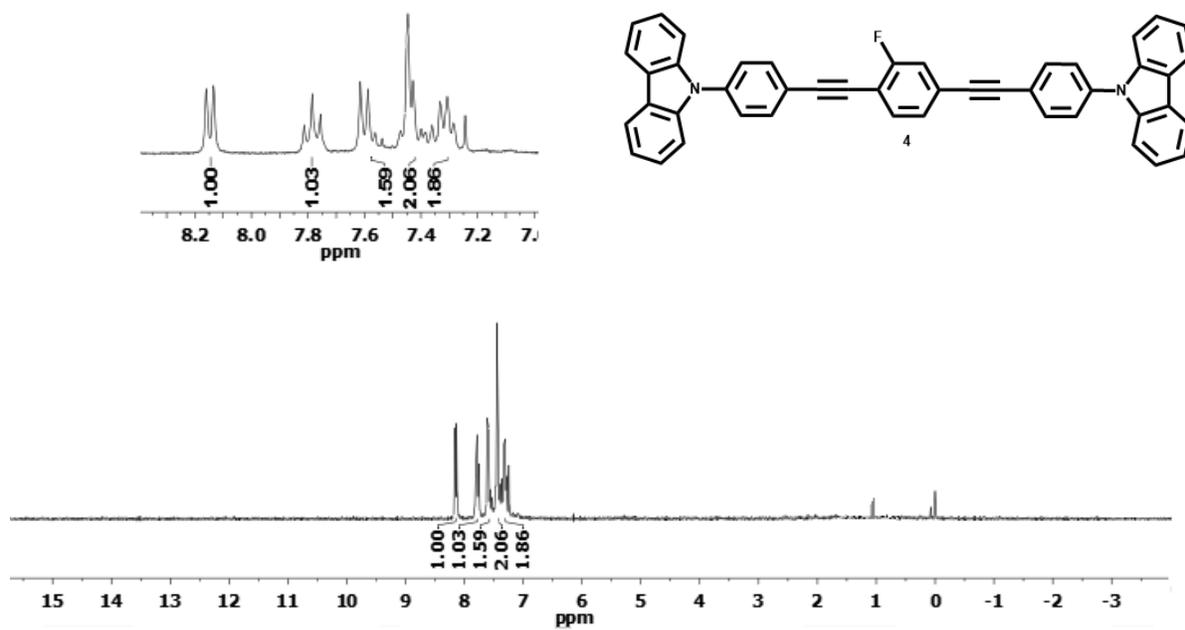


Figura 22. Espectro de RMN-¹H 1,4-bis(9-carbazolil)fenil)etnil)-2-fluorobenceno **4** [300 MHz, CDCl₃]

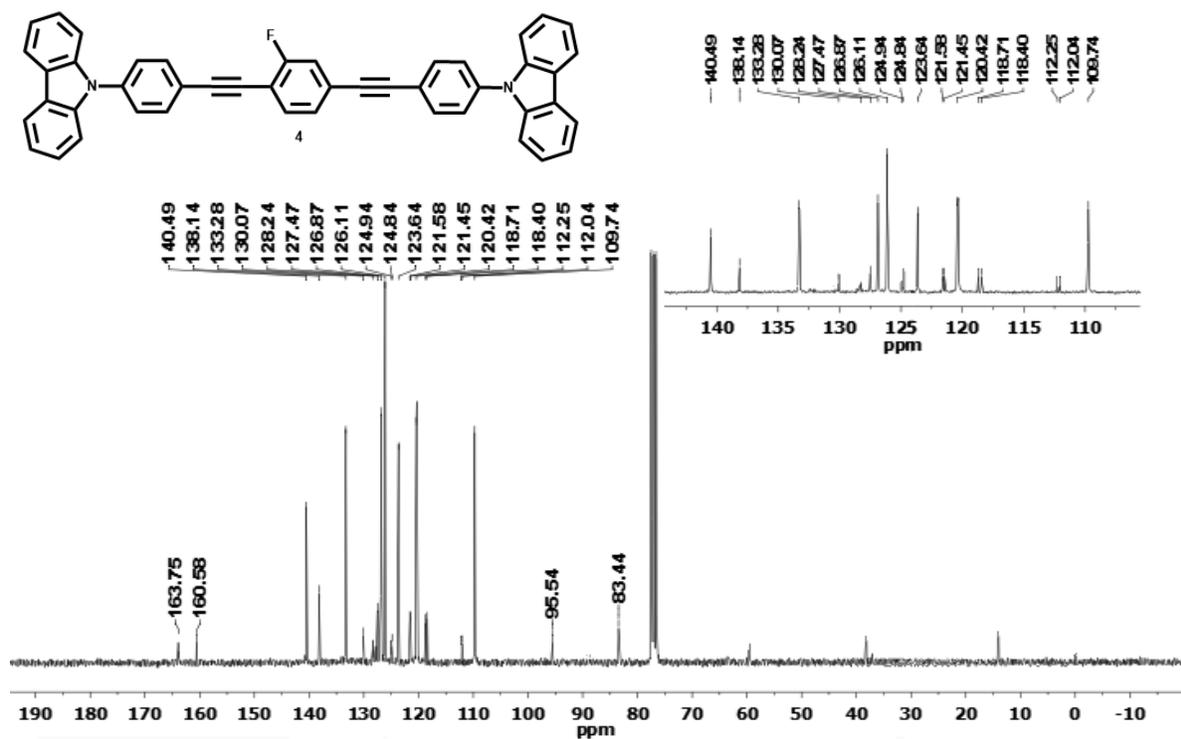
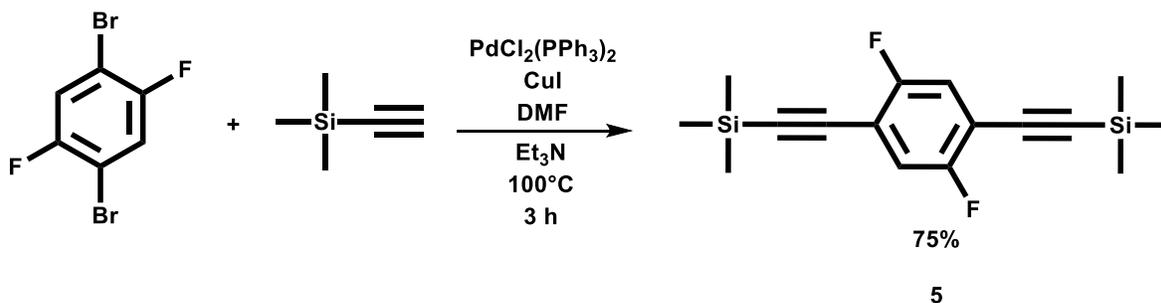


Figura 23. Espectro de RMN-¹³C de 1,4-bis(9-carbazolil)fenil)etnil)-2-fluorobenceno **4** [75 MHz, CDCl₃]

Con el compuesto **4** sintetizado y caracterizado, se realizó la síntesis de la siguiente molécula, la cual contiene dos átomos de flúor en su estructura, en posición *para* uno con respecto al otro. Para este compuesto se estableció una síntesis muy similar al compuesto anterior. Como primer paso se realizó una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira del reactivo comercial 1,4-dibromo-2,5-difluorobenceno y etiniltrimetilsilano. (Esquema 5)

Esquema 5. Síntesis de 1,2-bis(trimetil)-1,4-bis(etinil)-2,5-difluorobenceno **5**



Se obtuvo un sólido de color blanco con un rendimiento del 75%, el cual se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas, el espectro de RMN- ^1H en disolución mostró una señal en 7.4 ppm, la cual integra para 1H y un singulete en 0.3 ppm que integra para 9H, que corresponde para los hidrógenos de los metilos, estas señales coinciden con los hidrógenos del compuesto debido a su simetría. En el espectro de RMN- ^{13}C se puede observar la presencia de seis señales anticipadas por la simetría que presenta el compuesto, siendo la de mayor importancia la de 155.4 ppm que corresponde al carbono unido directamente al flúor con una constante de acoplamiento de $^1J_{\text{CF}} = 244.7$ y $^4J_{\text{CF}} = 3.9$ Hz, ya que este carbono está también acoplándose con el átomo de flúor en posición *para* a cuatro enlaces de distancia, también está la señal de 118.3 ppm la cual se adjunta al carbono a dos enlaces de distancia del flúor con una constante de acoplamiento de $^2J_{\text{CF}} = 22.9$ Hz. Los espectros de IR-FT y EMAR (DART $^+$, m/z): Calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{Si}_2$, 307.1158, encontrada: 307.1149, completan la caracterización del compuesto.

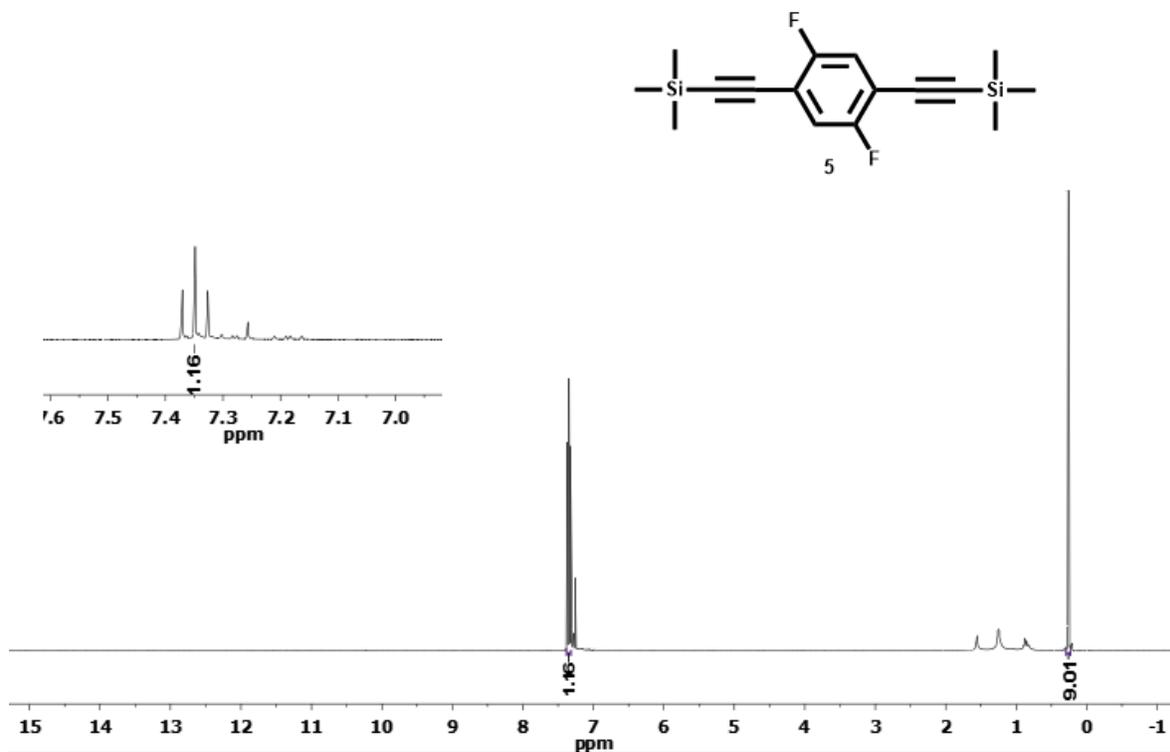
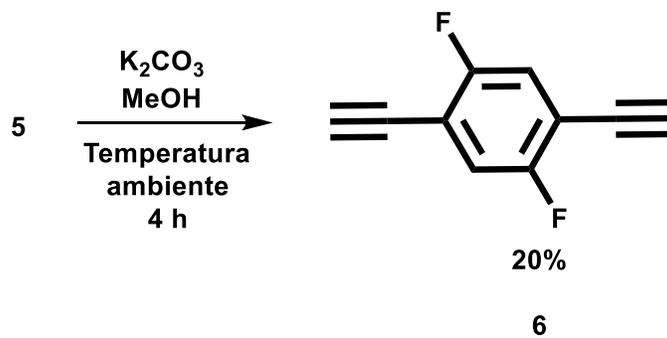


Figura 24. Espectro de RMN-¹H de 1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etinil)-2,5-difluorobenceno **5** [300 MHz, CDCl₃]

Enseguida se sometió el compuesto **5** a una desprotección, utilizando metanol y carbonato de potasio, siguiendo las condiciones de reacción indicados en el Esquema 6.

Esquema 6. Síntesis de 1,4-dietinil-2,5-difluorobenceno **6**



Al igual que su análogo (compuesto **3**), se presentaron muchos problemas en la obtención de este producto debido a su baja temperatura de sublimación, se siguió la misma técnica de cristalización por evaporación lenta y gracias a ella se logró obtener el compuesto deseado.

Se obtuvo un sólido de color morado con un rendimiento del 20% el cual fue caracterizado por técnicas espectroscópicas. En el espectro de RMN-¹H se observó la desaparición del singulete característico de los hidrógenos de los metilos y la aparición del singulete del hidrógeno del alquino terminal en 3.4 ppm que integra para 1 hidrógeno y también una señal triple en 7.2 ppm, que integra para el hidrógeno restante. En el espectro de RMN-¹³C se puede observar la presencia de cinco señales correspondientes a la simetría del compuesto, la desaparición de los carbonos de los metilos, siendo la señal de mayor importancia la de 158.8 ppm que corresponde al carbono unido directamente al flúor, con una constante de acoplamiento de $^1J_{CF} = 250.9$ y $^4J_{CF} = 4.2$ Hz; también la señal en 112.9 ppm, la cual corresponde al carbono a dos enlaces de distancia del flúor con una constante de acoplamiento de $^2J_{CF} = 15.8$ Hz, estas señales características son pruebas de la identidad del compuesto. Los espectros de IR-FT y EMAR (DART⁺, m/z): calculada para C₁₀H₄F₂, 163.1353, encontrada: 163.1361, completan la caracterización del compuesto.

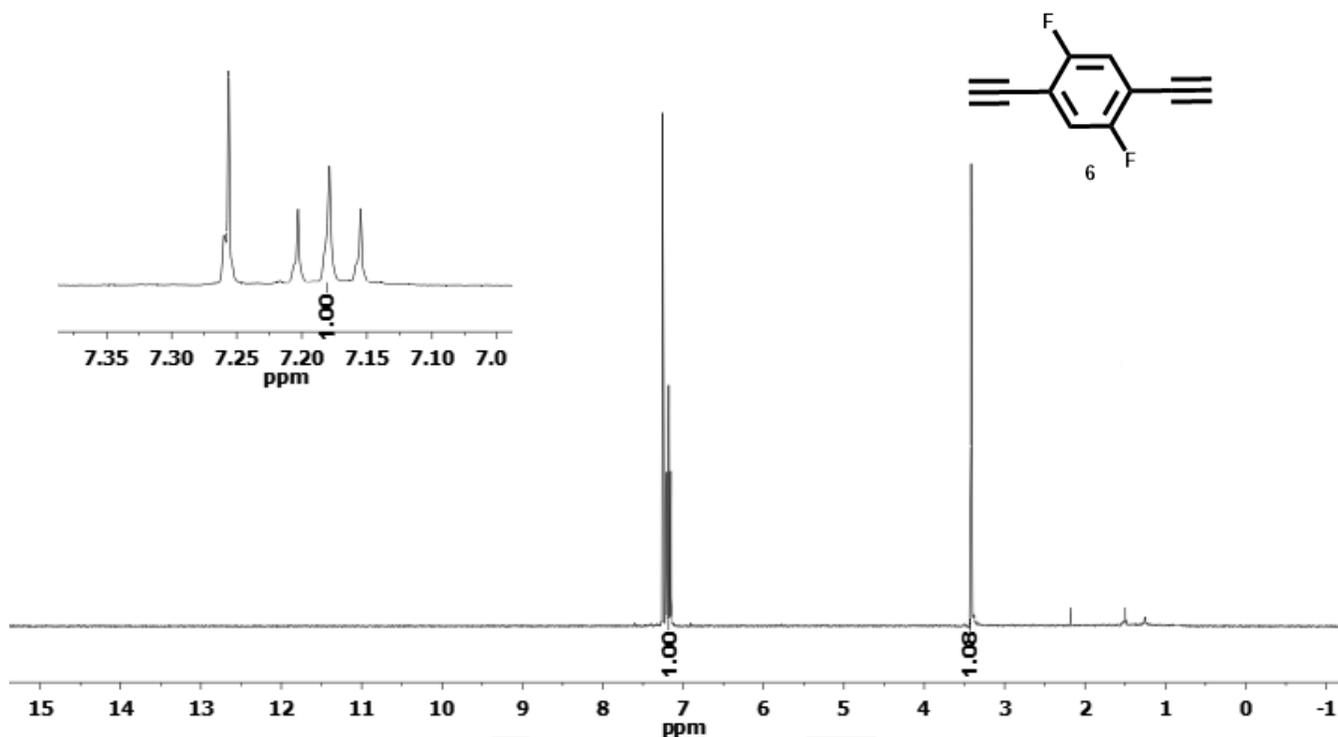
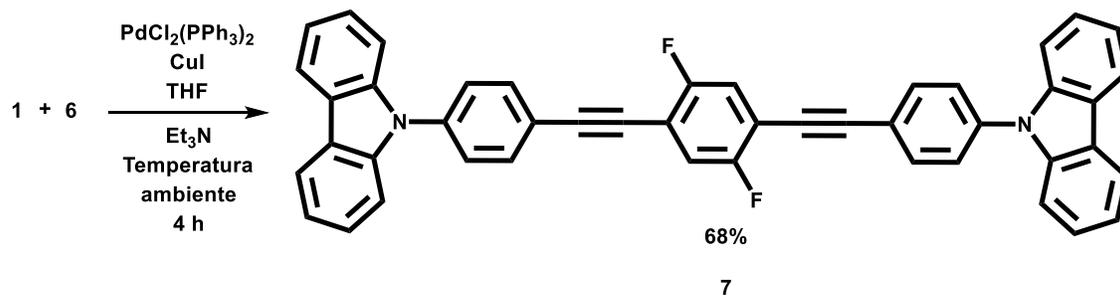


Figura 25. Espectro de RMN-¹H de 1,4-dietinil-2,5-difluorobenceno **6** [300 MHz, CDCl₃]

Finalmente, se realizó una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el compuesto **1** y el compuesto **6** para la obtención del compuesto final, siguiendo las condiciones de reacción descritas en el Esquema 7.

Esquema 7. Síntesis de 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etinil)-2,5-difluorobenceno **7**



La purificación de compuesto **7** presentaba las mismas dificultades que su molécula análoga con un solo flúor (Compuesto **4**), pero de la misma manera fue purificado por cromatografía en columna utilizando Hexano/DCM 95:5. Finalmente, se obtuvo un sólido de color amarillo el cual se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas.

El compuesto **7** al tener dos átomos de flúor en su estructura recupera la simetría con respecto al compuesto **4**, por lo tanto, solo se observan señales que representan la mitad de la molécula

El espectro de RMN-¹H mostró la presencia de 4 señales que coinciden con la simetría del compuesto, siendo la de mayor importancia la que se encuentra en 7.6 ppm con una constante de acoplamiento de $^3J_{HF} = 7.8$ Hz, la cual coincide con el átomo de hidrógeno que se encuentra a tres enlaces de distancia del átomo de flúor; en el espectro de RMN-¹³C se observa la presencia de 15 señales que coinciden con la simetría de la molécula, la más importante es la que se encuentra en 158.4 ppm, un doble de doble con una constante de acoplamiento de $^1J_{CF} = 253.1$ y $^4J_{CF} = 3.6$ Hz, esto se debe a que ese átomo de carbono está unido directamente al flúor, pero también está acoplado al átomo de flúor que se encuentra en posición *para* con respecto a él, es decir a cuatro enlaces de distancia, esta señal es una clara prueba de la posición de los átomos de flúor en el compuesto. Otra señal de importancia es la del carbono que se encuentra a dos enlaces de distancia del flúor, ésta está en 113.3 ppm con una constante de acoplamiento de $^2J_{CF} = 14.1$ Hz, además la realización de IR-FT y EMAR (DART⁺, m/z) calculada para C₄₆H₂₆F₂N₂, 645.2147, encontrada: 645.2142, completan la caracterización del compuesto.

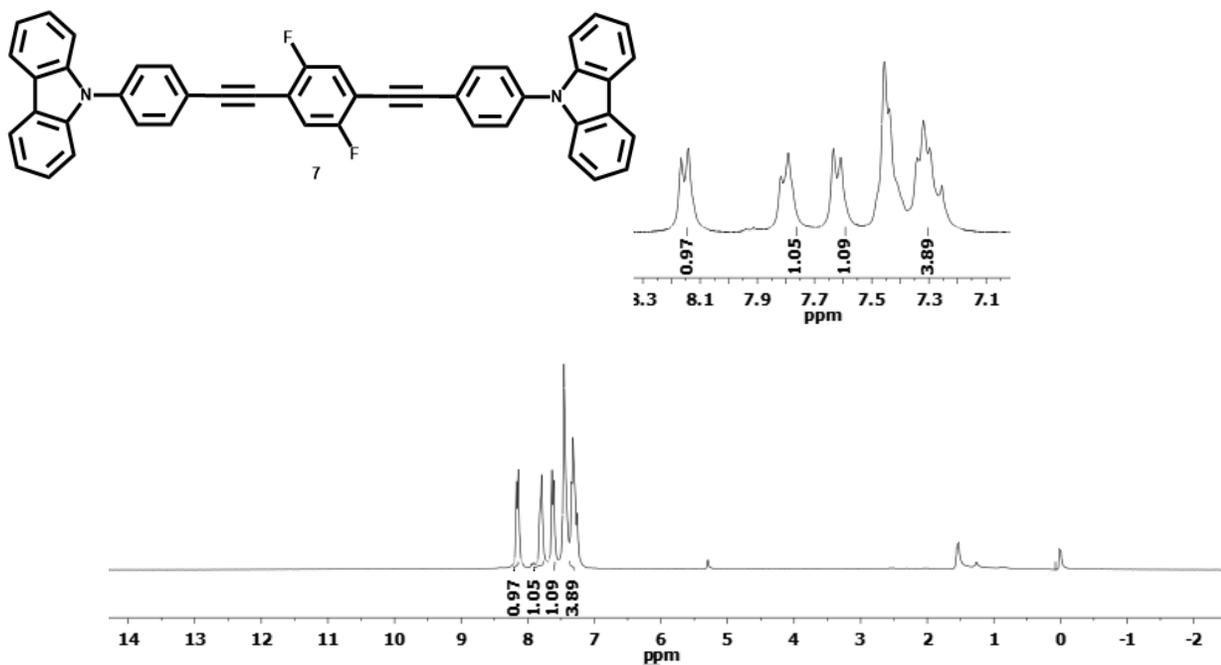


Figura 26. Espectro de RMN-¹H 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etnil)-2,5-difluorobenceno 7 [300 MHz, CDCl₃]

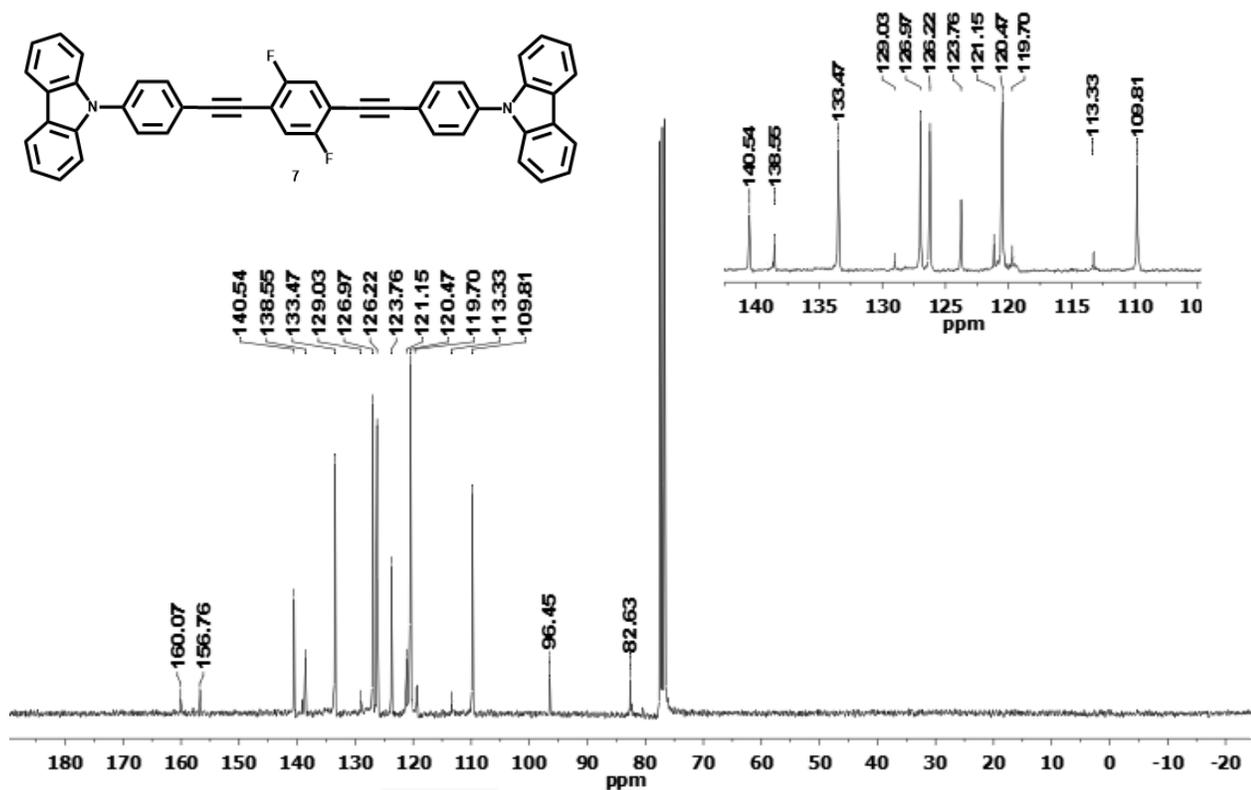
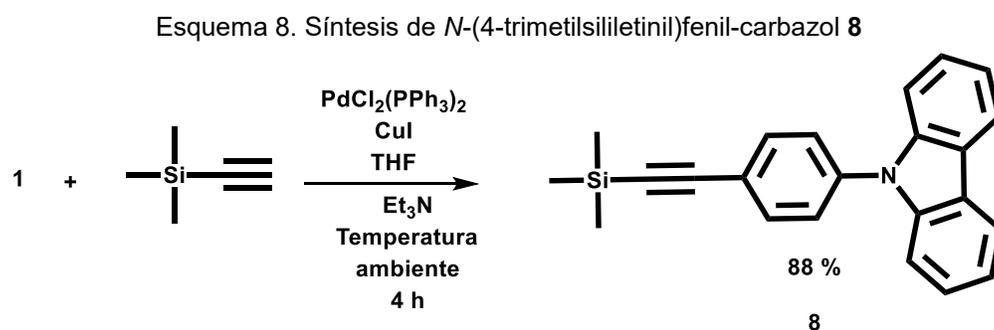


Figura 27. Espectro de RMN-¹³C de 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etnil)-2,5-difluorobenceno 7 [75 MHz, CDCl₃]

Finalmente, para el tercer compuesto fluorado, aquel que cuenta con dos átomos de flúor en posición *orto* uno de otro en el anillo central, se decidió utilizar una ruta de síntesis diferente, para probar la eficiencia de esta síntesis comparada con la anterior. En esta nueva ruta, se decidió hacer crecer el sistema conjugado a partir del compuesto **1**, por lo cual se optó por un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre el carbazol mono acoplado (compuesto **1**) y el reactivo comercial etiniltrimetilsilano seguido de una subsecuente desprotección. Con este paso, se consiguió introducir un grupo alquino terminal. (Esquema 8)



Esta reacción fue monitoreada por CCF, con el fin de observar la aparición del nuevo producto. Al cabo de 3 horas, se realizó una purificación por cromatografía, obteniendo un sólido blanco en buenos rendimientos (88%). El producto obtenido se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas, el espectro de RMN-¹H en disolución mostró señales en la región aromática que concuerdan con los hidrógenos para el carbazol mono acoplado y un singulete en 0.3 ppm que integra para 9 hidrógenos para los metilos unidos al silicio. En el espectro de RMN-¹³C se puede observar la presencia de trece señales que coincide con la simetría que presenta el compuesto. Siendo de importancia las señales de 104.4 y 95.5 ppm que corresponden a los carbonos del alquino y en 0.07 para los carbonos de los metilos. Los espectros de IR-FT EMAR (DART⁺, m/z): calculada para C₂₃H₂₁NSi, 340.1521 encontrada: 340.1510, completan la caracterización del compuesto.

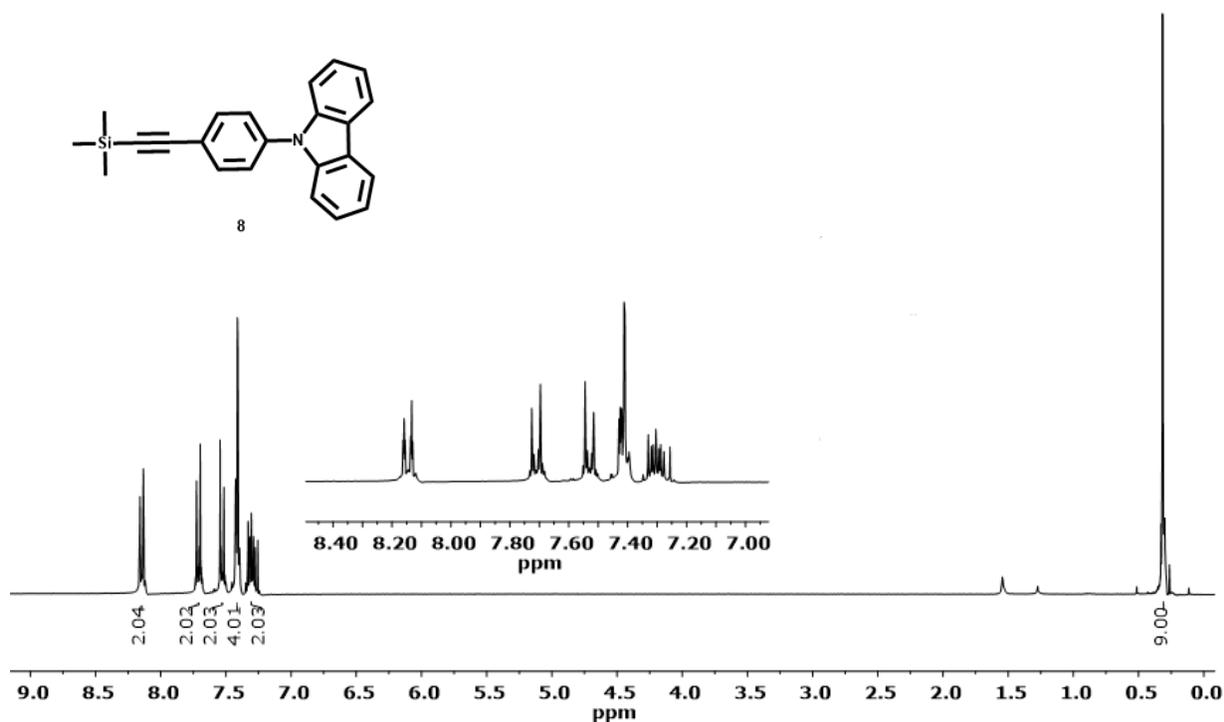


Figura 28. Espectro de RMN-¹H de *N*-(4-trimetilsilietinil)fenil-carbazol **8** [300 MHz, CDCl₃]

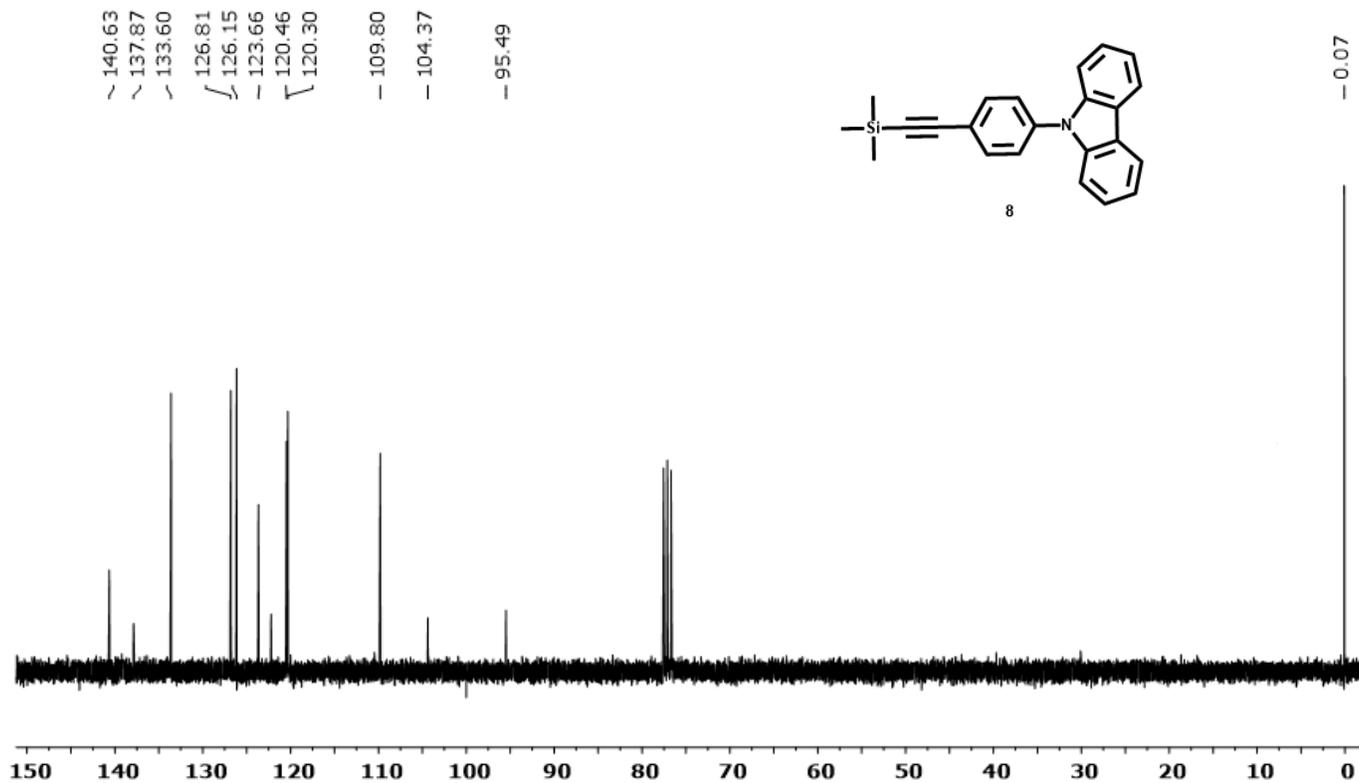
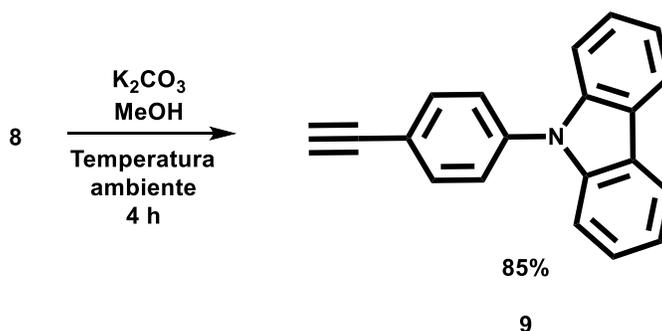


Figura 29. Espectro de RMN-¹³C de *N*-(4-trimetilsilietinil)fenil-carbazol **8** [75 MHz, CDCl₃]

Existe un par de señales que se traslapan, éstas se encuentran en 123.66 y 123.60 ppm, lo cual hace que en el espectro anterior sólo se observan doce señales en lugar de las trece señales correspondientes al compuesto

El compuesto **8** fue sometido a un proceso de desprotección (Esquema 9). Al cabo de 3 horas toda la materia prima fue consumida y después de una purificación en cromatografía por columna, se obtuvo un sólido de color marrón con un rendimiento del 85%. El producto obtenido se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas, el espectro de RMN-¹H en disolución mostró la desaparición de los hidrógenos de los metilos y la aparición del hidrógeno del alquino terminal en 3.2 ppm y las señales en la región aromática coinciden con los hidrógenos del carbazol mono acoplado. En el espectro de RMN-¹³C se puede observar la presencia de las señales de los carbonos del alquino en 109.7 y 82.9 ppm y una señal en 78.1 ppm para el carbono del alquino terminal. Los espectros de IR-FT y EMAR (DART⁺, m/z): calculada para C₂₀H₁₃N, 268.1126, encontrada: 268.1124. completan la caracterización del compuesto.

Esquema 9. N-(4-etinilfenil)carbazol **9**



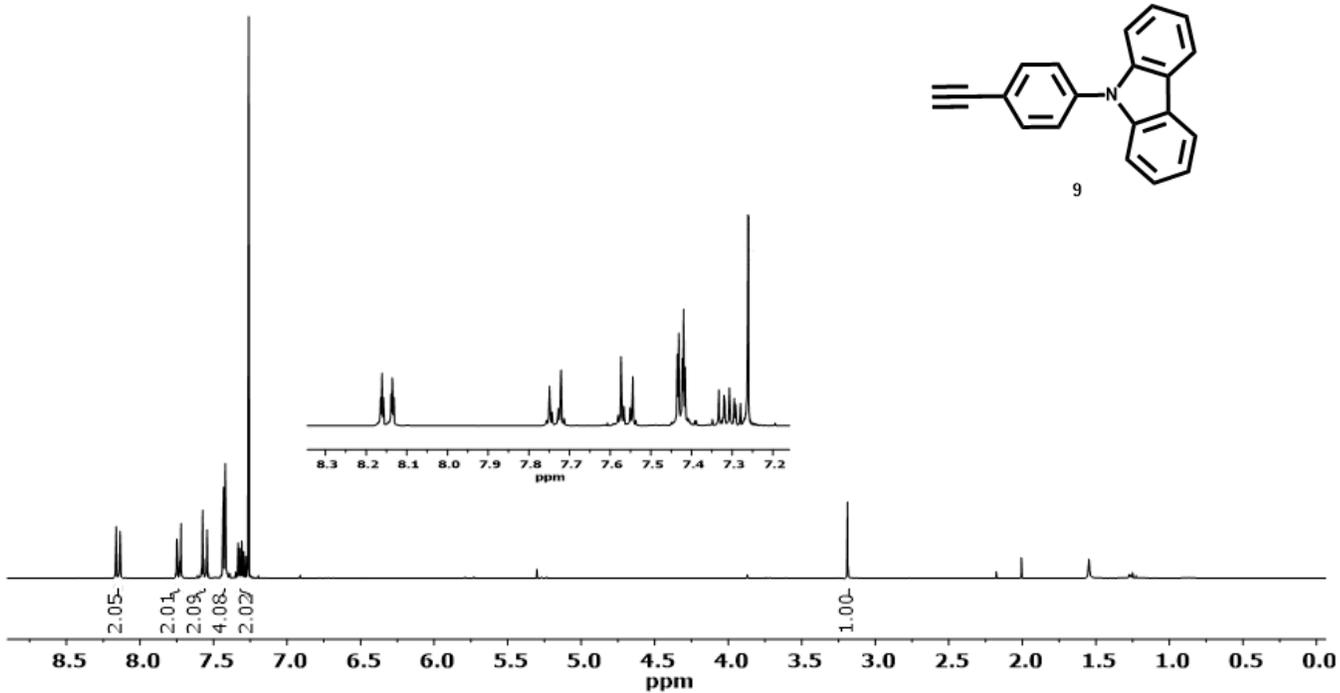


Figura 30. Espectro de RMN-¹H de *N*-(4-etinilfenil)carbazol **9** [300 MHz, CDCl₃]

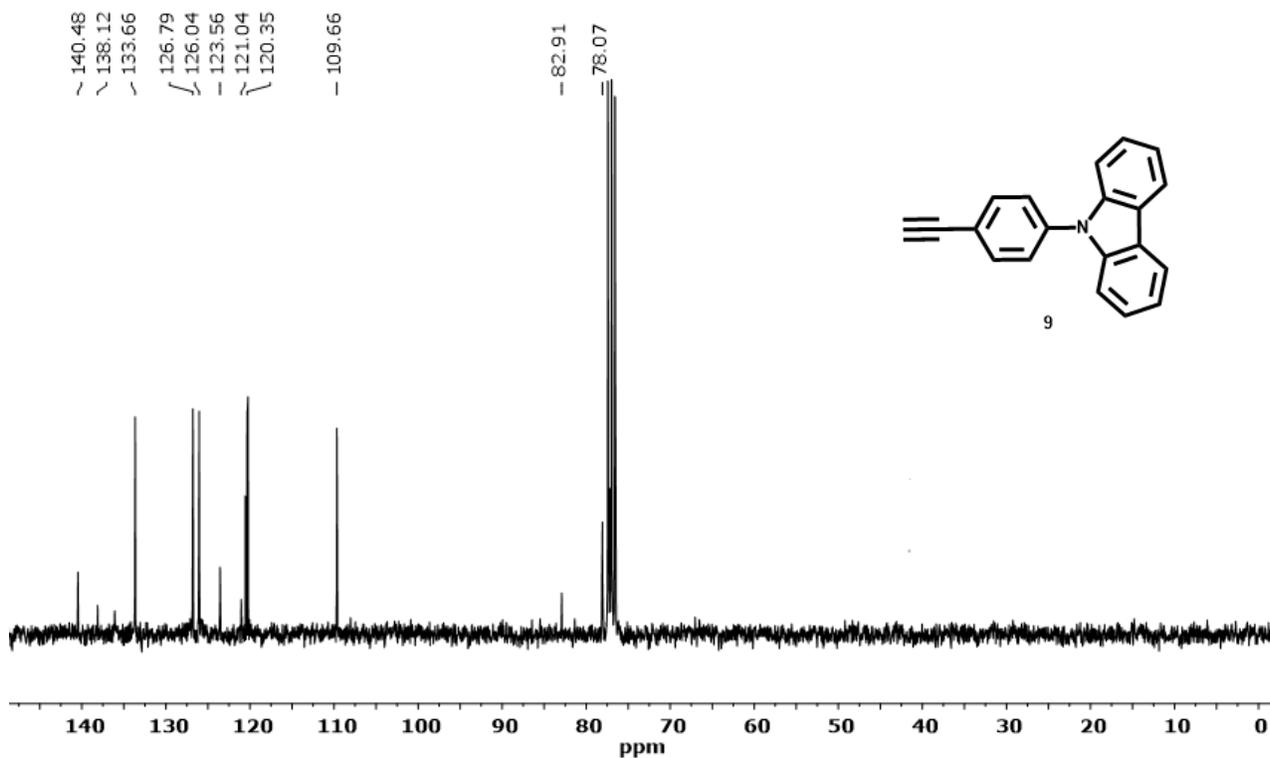
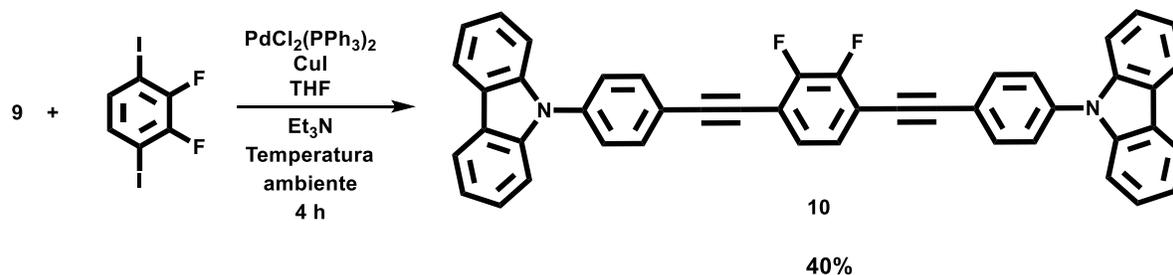


Figura 31. Espectro de RMN-¹³C de *N*-(4-etinilfenil)carbazol **9** [75 MHz, CDCl₃]

Existe una señal que se traslapa en el espectro en 120.35 y 120.33 ppm por lo cual son difíciles de diferenciar, así que solo aparecen once señales marcadas en el espectro anterior, en lugar de las doce señales características del compuesto.

Finalmente, para la síntesis del último compuesto, aquel que tiene dos átomos de flúor en su estructura en posición *orto* uno con respecto al otro, se empleó una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el compuesto **9** y el reactivo 2,3-difluoro-1,4-diyodobenceno, este último es un compuesto que fue sintetizado en el grupo de trabajo.

Esquema 10. Síntesis de 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etnil)-2,3-difluorobenceno **10**



Al igual que los dos productos anteriores, se experimentaron problemas en su purificación, pero se realizó por cromatografía en columna con fase móvil Hexano/DCM 95:5.

Se obtuvo un sólido color amarillo con un rendimiento del 40%, de la misma manera que el compuesto **7**, esta molécula al presentar dos átomos de flúor en su estructura, recupera su simetría y solo aparecen señales que reflejan la mitad de la molécula.

Para el espectro de RMN- ^1H se pueden observar la presencia de 5 señales que integran para los correspondientes átomos de hidrógeno siendo la de mayor importancia la que se encuentra en 7.6 ppm con una constante de acoplamiento de

$^3J_{HF} = 5.53$ Hz, la cual corresponde al acoplamiento de los dos átomos de flúor en la estructura de la molécula, en el espectro de RMN- ^{13}C se encuentran 15 señales que muestran la simetría del compuesto, siendo las de mayor importancia la que se encuentra en 150.0 ppm con una constante de acoplamiento de $^1J_{CF} = 241.3$ y $^2J_{CF} = 14.8$ Hz, esto se debe a que el átomo de carbono que está unido directamente al átomo de flúor se acopla a los dos flúor de la molécula, uno a un enlace de distancia y el otro a dos enlaces, esta señal es una clara prueba de la posición de los dos átomos de flúor dentro de la molécula y una distinción muy fuerte del compuesto **7** con respecto al compuesto **10**. Otra señal importante es la que se encuentra en 121.1 ppm, con una constante de acoplamiento de $^2J_{CF} = 17.6$ Hz que corresponde al carbono a dos enlaces de distancia del flúor, además la realización de IR-FT y EMAR (DART $^+$, m/z): calculada para $C_{46}H_{26}F_2N_2$, 645.2147, encontrada: 645.2142, completan la caracterización del compuesto

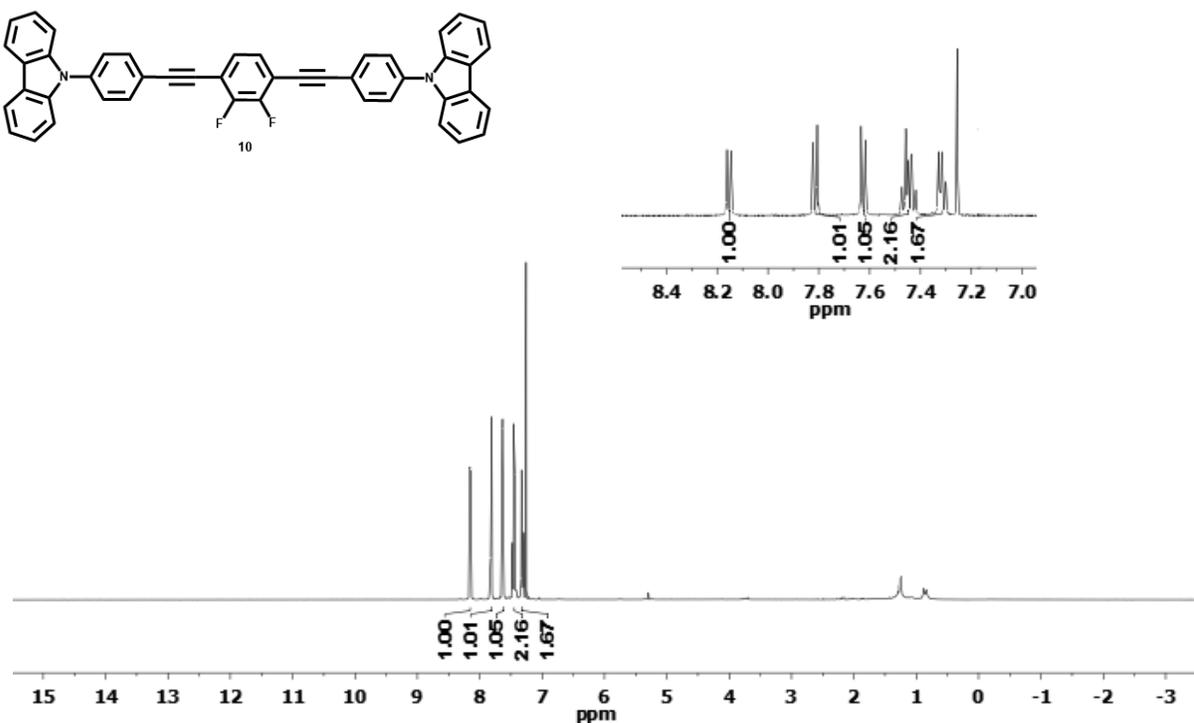


Figura 32. Espectro de RMN- 1H de 1,4-bis(9-carbazoil)fenil)etnil)-2,3-difluorobenceno **10** [300 MHz, $CDCl_3$]

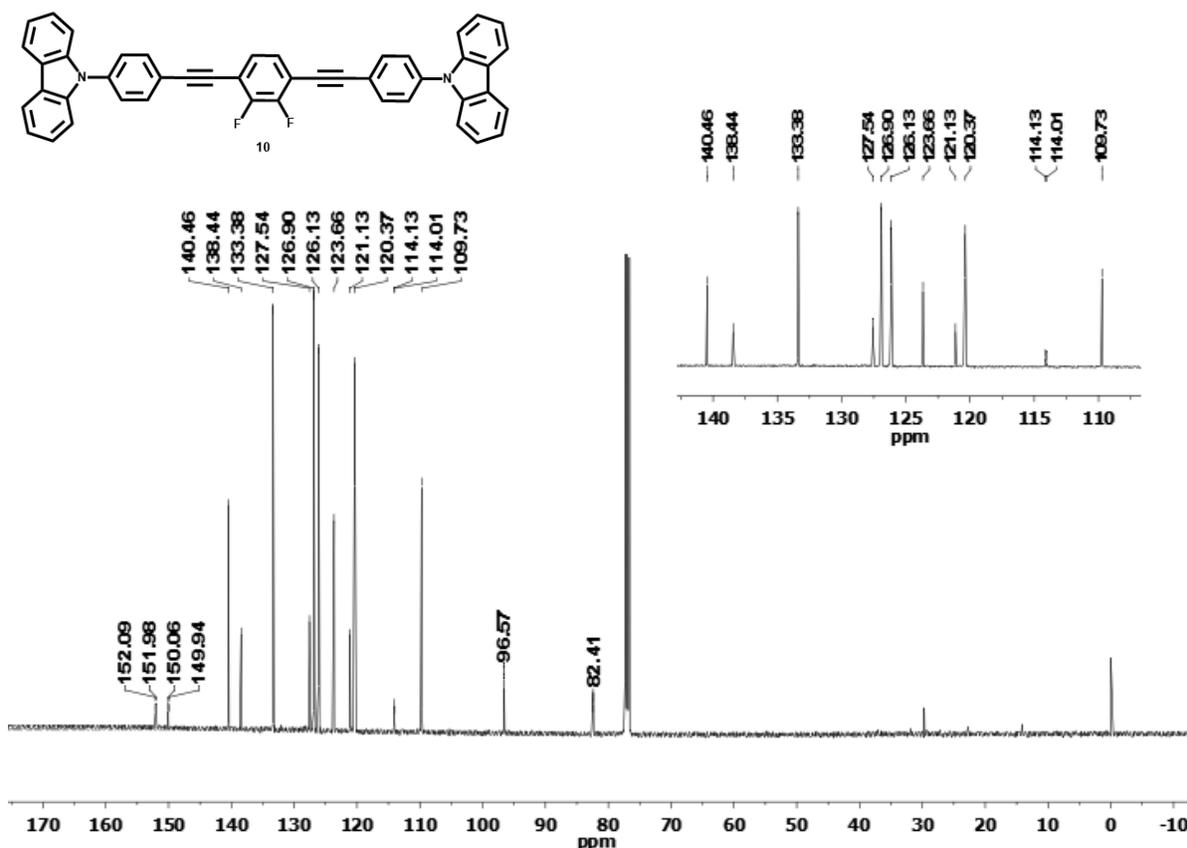
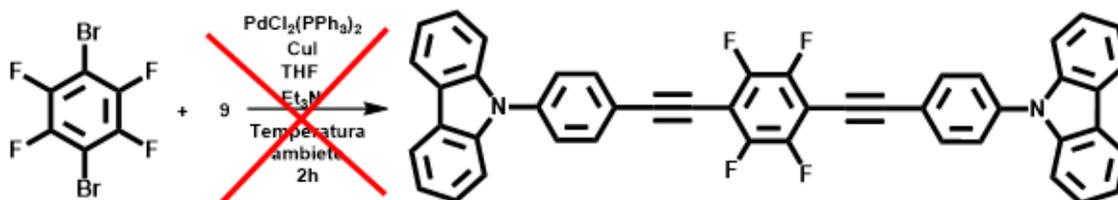


Figura 33. Espectro de RMN-¹³C de 1,4-bis(9-carbazolil)fenil)etnil)-2,3-difluorobenceno **10** [75 MHz, CDCl₃]

Por último, se propuso la síntesis de un último compuesto, en el cual estuviese el anillo central completamente sustituido por cuatro átomos de flúor, utilizando un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre el compuesto **9** y el reactivo comercial 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno (Esquema 10), utilizando 2 equivalentes del compuesto **9** por cada equivalente del compuesto comercial, por lo cual éste es el reactivo limitante. La reacción se monitoreó por CCF, al cabo de 2 horas se observó la desaparición de las materias primas y la aparición un nuevo compuesto. Pero al momento de caracterizarlo por técnicas espectroscópicas se pudo observar que la reacción no procedió como se esperaba.

Esquema 11. Síntesis de 1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etnil)-2,3,5,6-tetrafluorobenceno



El producto obtenido se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas. En el espectro de RMN-¹³C se puede observar la presencia de doce señales, lo cual no concuerda con la caracterización del compuesto 4 y el estudio de EMAR (DART⁺, m/z): 533.3433, lo cual coincide con el acoplamiento del compuesto 9 consigo mismo (Figura 35)

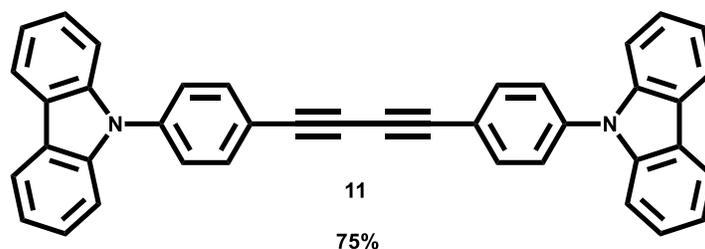


Figura 34. 1,4-bis(4-(9carbazolil)fenil) buta-1,3-diino

Por lo cual se decidió cambiar las condiciones de reacción para así poder favorecer la formación del compuesto tetra-fluorado. Se decidió cambiar el disolvente, la temperatura, el tiempo de reacción e incluso la materia prima, es decir, usar el 1,4-diyodo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno, ya que se sabe que el enlace C-I es de menor fuerza que el de C-Br por lo cual la reactividad de este aumenta y se favorece más el acoplamiento de tipo Sonogashira.

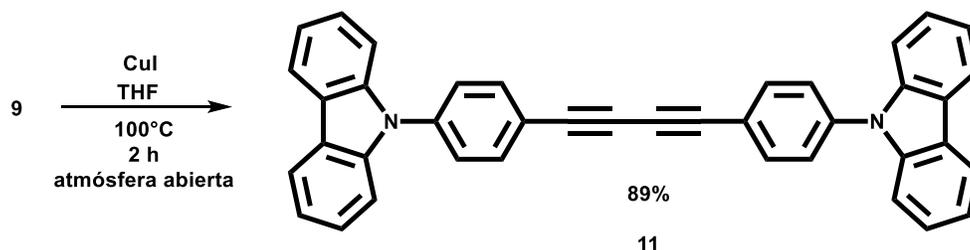
Reactivo limitante	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Producto
1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	THF	50	2	11
1,4-diyodo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	THF	50	2	11
1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	DMF	70	1	11
1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	DMF	90	1	11
1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	DMF	100	1	11
1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	DMF	120	1	11
1,4-diyodo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	DMF	70	1	11
1,4-diyodo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	DMF	90	1	11
1,4-diyodo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	DMF	100	1	11
1,4-diyodo-2,3,5,6-tetrafluorobenceno	DMF	120	1	11

Tabla 4. Condiciones de reacción para la síntesis del compuesto tetra-fluorado

Incluso se modificó la técnica, ya que en un principio se colocaban todos los reactivos juntos en un mismo matraz, así que para no favorecer el acoplamiento del compuesto 9 consigo mismo se siguió un procedimiento descrito en la literatura²⁸ donde en un matraz se colocaron todos los reactivos menos el compuesto 9, se dejaron en agitación y a temperatura ambiente durante 20 minutos para favorecer la adición oxidativa del paladio con el núcleo fluorado, para que así, al momento de agregar el compuesto 9, se favoreciera la transmetalación y por consecuencia la formación del tetra-fluorado. A pesar de todos los intentos que se hicieron para lograr esta síntesis, no se pudo obtener el producto deseado y la síntesis del compuesto tetra-fluorado no se continuó.

A pesar de que el compuesto **11** no es parte del proyecto planteado, ya que no cuenta con una arquitectura D-A-D y no presenta átomos de flúor en su estructura, se optimizó su síntesis, siguiendo las condiciones de reacción del Esquema 11, para su posterior estudio dentro del grupo de investigación.

Esquema 12. Síntesis de 1,4-bis(4-(9-carbazolil)fenil)buta-1,3-diino **11**



Se obtuvo un sólido de color amarillo con un rendimiento del 89%, el espectro de RMN-¹H muestra la presencia de 5 señales que integran correctamente para los hidrógenos del compuesto, para el espectro de RMN-¹³C se puede observar la presencia de doce señales que coinciden con la simetría de la molécula siendo las de mayor importancia las que se encuentran en 83.0 y 78.2 ppm las cuales corresponden al fragmento alquino-alquino y la de 138.2 ppm que corresponde al carbono unido al nitrógeno del carbazol, además la realización de IR-FT y EMAR (DART⁺, m/z): calculada para C₄₀H₂₄N₂, 533.1996, encontrado: 533.2018, completa la caracterización del compuesto.

Finalmente, se realizó un estudio de fluorescencia de los tres compuestos fluorados que se lograron sintetizar (compuestos **4**, **7** y **10**), para así poder compararlos con el compuesto **0** y poder estudiar los efectos que tiene la presencia de átomos de flúor en dicho compuesto.

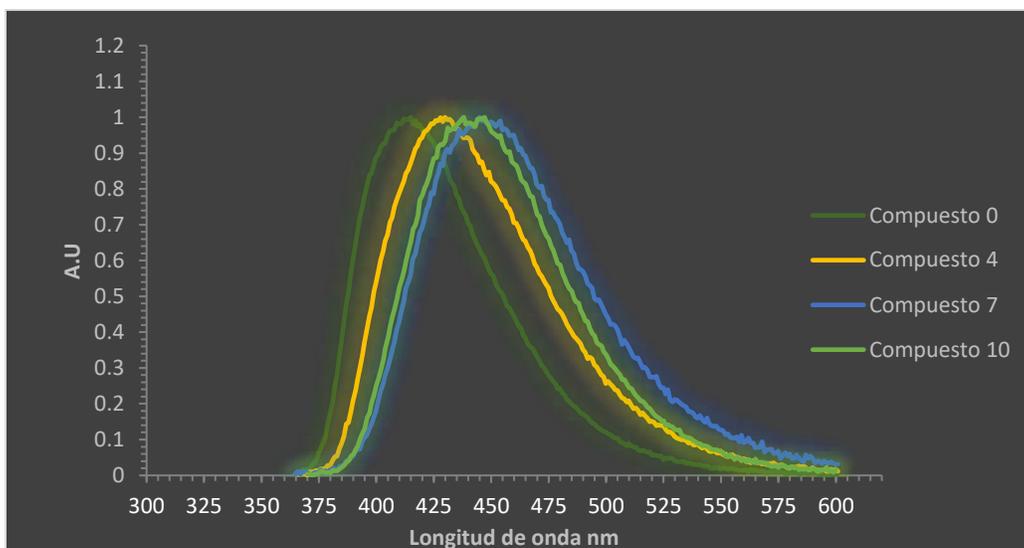


Figura 35. Espectros de emisión de todos los compuestos en THF

Como se puede observar en la figura 35, la presencia de átomos de flúor en la molécula provocó un efecto batocrómico, es decir la emisión ocurre en longitudes de onda más largas, a una menor energía, y como se había predicho ocurrió un corrimiento hacia el rojo. El compuesto que presentó el mayor corrimiento en disolución fue el compuesto **7**, en el cual se tienen dos átomos de flúor en posición *para*, esto se debe a que los dos átomos de flúor generan que la brecha entre los orbitales HOMO-LUMO sea menor que la molécula sin flúor.

Caracterización en el estado sólido

Pruebas de cristalización

Como parte importante del presente trabajo de investigación, fue necesario realizar pruebas de cristalización para obtener monocristales adecuados para su difracción por rayos X, ya que esta técnica es fundamental para poder obtener la estructura tridimensional de las moléculas.

Así mismo, esta técnica permite el estudio del empaquetamiento cristalino, permitiendo conocer las interacciones responsables del mismo.

Se exploraron distintas técnicas para poder cristalizar el compuesto **4**, modificando los disolventes, las condiciones de temperatura y tiempo. Finalmente, se optó por realizar experimentos de cristalización mediante la técnica de evaporación lenta con el propósito de obtener cristales adecuados para su difracción de rayos X. Las pruebas realizadas se enlistan en la Tabla 4.

Disolvente	Temperatura ambiente	100°C
Tolueno	-	Si
THF	Si	-
Benceno	Si	-
Cloroformo	Si	-
DCM	Si	-
p-Xileno	-	Si
1,2-dicloroetano	-	Si
Dioxano	-	Si
Clorobenceno	-	Si
1,2-difluorobenceno	-	Si

Tabla 5. Experimentos de cristalización para el compuesto **4**

A pesar de que se lograron obtener varios cristales, algunos de ellos no fueron adecuados, debido a que su tamaño no permitía obtener un patrón de difracción de rayos X adecuado. Finalmente, los cristales colectados en clorobenceno permitieron obtener un cristal adecuado.

A continuación, se realizaron experimentos similares de cristalización para el compuesto **7**, utilizando la técnica de evaporación lenta. Las pruebas realizadas se enlistan en la Tabla 6

Disolvente	T. Ambiente	70°C	80°C	Mayor a 100°C
Benceno	-	Si	-	-
Tolueno	-	-	Si	-
DCM	Si	-	-	-
THF	Si	-	-	-
ACN	-	-	-	No
Etanol	-	-	Si	-
Dicloroetano	-	-	Si	-
Cloroformo	-	Si	-	-
DMF	-	-	-	Si

Tabla 6. Experimentos de cristalización para el compuesto **7**

Los cristales obtenidos en THF, fueron los que reunieron las características de tamaño adecuado para obtener el patrón de difracción de rayos X, del compuesto **7**.

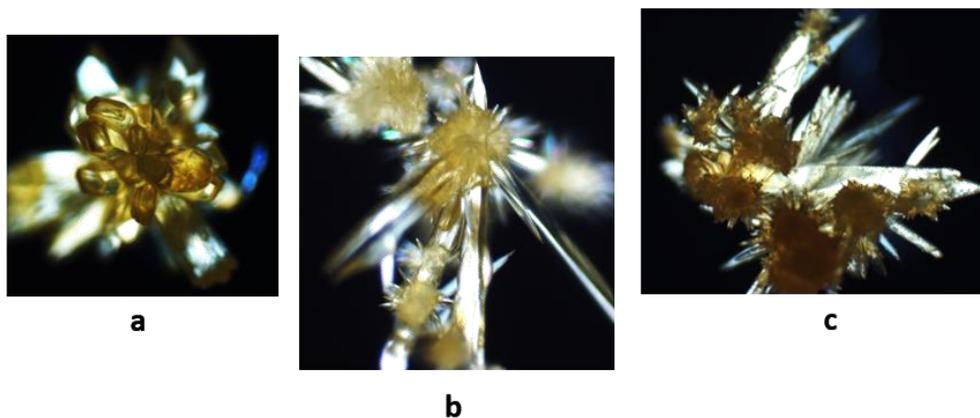


Figura 36. Cristales obtenidos del compuesto **7** a) benceno, b) THF y c) DCM

Finalmente, para el compuesto **10** los cristales que se obtuvieron, presentaron un hábito prismático y de tamaño adecuado para su difracción de rayos X, estos se obtuvieron a partir de evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetato de etilo.

Difracción de rayos X de monocristal

La información obtenida de las estructuras cristalinas se discute a continuación, empezando por el compuesto **0** (sin flúor), el cual ha sido reportado anteriormente, pero se incluye aquí para resaltar el efecto de los átomos de flúor en el empaquetamiento de la molécula. Posteriormente, se discutirán las principales interacciones encontradas en los compuestos fluorados iniciando con el de menor grado de sustitución (compuesto **4**), continuando con la estructura difluorada en posición *para* (compuesto **7**) y finalmente se discutirá el compuesto difluorado en posición *orto* (compuesto **10**).

Compuesto 0

La estructura cristalina del compuesto fue obtenida en disolución de THF.²³ Se presenta en la figura 37.a la estructura tridimensional del compuesto. Es posible apreciar en la figura 37.b la torsión entre los anillos aromáticos con respecto a los carbazoles de la molécula, lo cual sugiere un gran impedimento estérico entre los fragmentos de la estructura. El empaquetamiento cristalino (figura 37.c) permitió identificar las interacciones intermoleculares que presenta la molécula. Los datos cristalográficos se encuentran como referencia en la sección de Anexos.

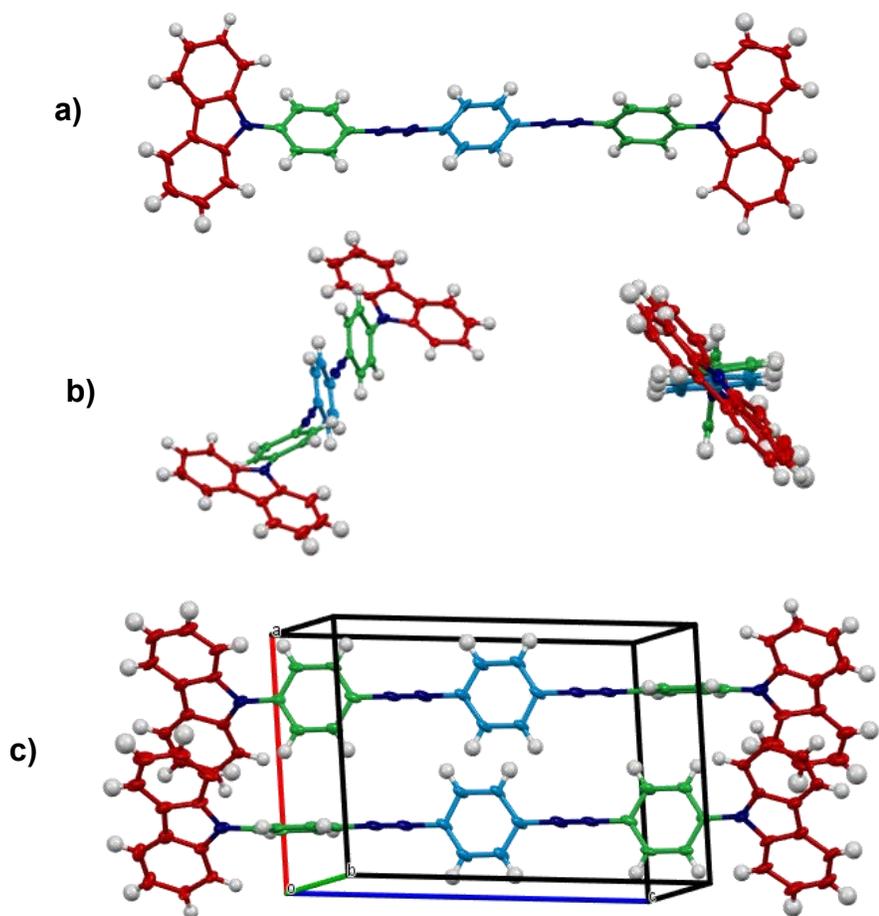


Figura 37. Estructura y empaquetamiento del compuesto **0**.

Al realizar el análisis de las interacciones intermoleculares en la estructura cristalina, se encontró que la interacción predominante es de tipo CH- π entre la nube π del anillo aromático lateral de una molécula con un hidrógeno del fenileno de una molécula vecina (figura 38).

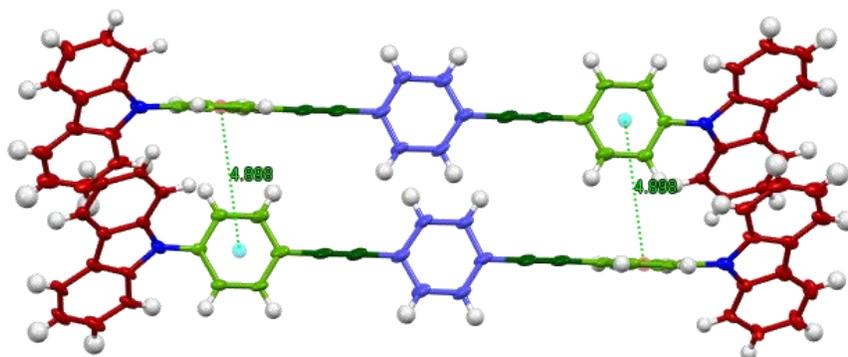


Figura 38. Análisis de interacciones para el compuesto **0**

Dado que la distancia encontrada de centroide a centroide es de 4.898 Å y es menor a la establecida (5Å), se puede considerar que esta interacción es moderada por lo cual es parte importante para la direccionalidad del empaquetamiento cristalino de la molécula. Al no contar con fragmentos haloaromáticos, no son posibles las interacciones de tipo π - π cara-cara y tampoco presenta interacciones de tipo cara-cara desfasada.

Compuesto 4

La estructura del primer compuesto fluorado, fue obtenida en una disolución de clorobenceno. Al poder observar la estructura, se puede ver que la molécula presenta dos átomos de flúor, pero esto en realidad es un desorden cristalográfico, esto significa que el átomo de flúor ocupa diferentes posiciones en diferentes moléculas en el cristal, y dado que rayos X es una técnica que observa un promedio del arreglo de todas las moléculas involucradas en el monocristal, puede parecer que se tiene dos átomos de flúor, cuando en realidad solo es uno en diferentes posiciones preferenciales.

Se presenta en la figura 39.a la disposición espacial del compuesto, posteriormente en la figura 39.b se muestra la torsión de los dos grupos carbazol con respecto al anillo central, pero también los anillos laterales están torsionados en una dirección diferente a la del anillo central y los grupos carbazol, finalmente también se puede observar que la molécula no es completamente lineal, ya que los enlaces triples no son del todo rígidos, sino que permiten flexibilidad. En la figura 39.c se muestra el empaquetamiento cristalino de la molécula, denominado espina de pescado. Estos son cambios muy significativos con respecto al compuesto **0**, ya que la presencia de un solo átomo de flúor favorece nuevas interacciones supramoleculares que facilitan este nuevo arreglo.

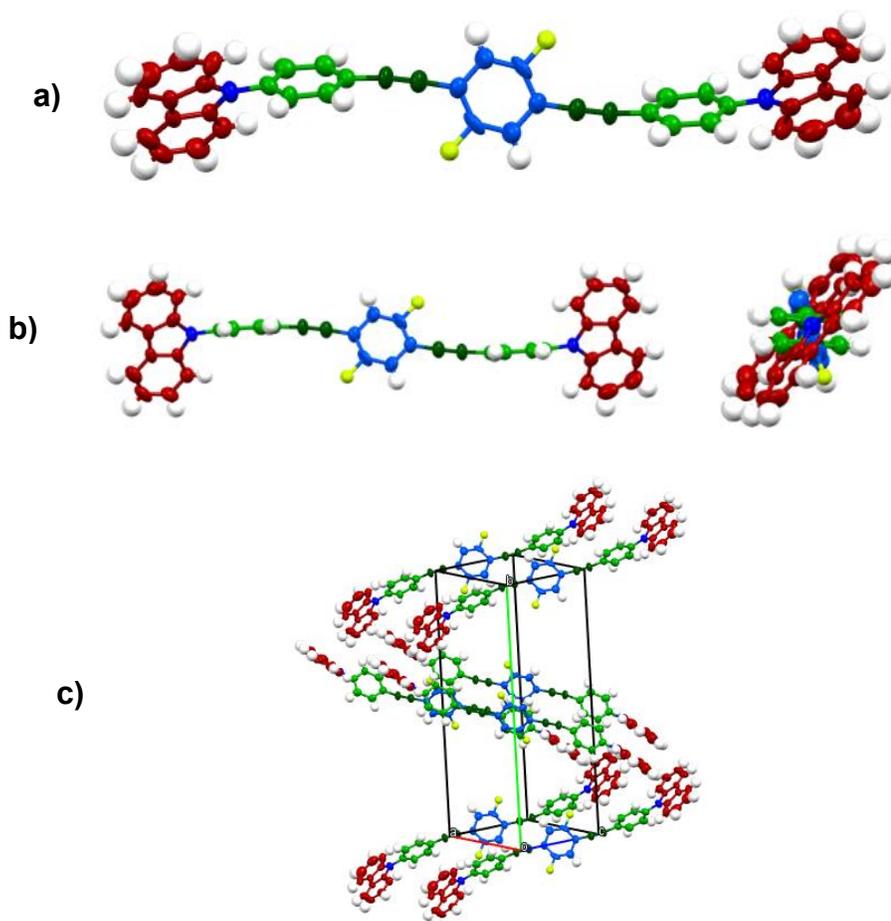


Figura 39. Estructura y empaquetamiento del compuesto **4**

Una de las interacciones que presenta la molécula es la de tipo CH- π , entre la nube π del anillo aromático lateral de una molécula, con un hidrógeno del grupo carbazol de una molécula vecina y la segunda, entre la nube π del anillo aromático lateral del carbazol con un hidrógeno del carbazol de una molécula vecina (Figura 40), a pesar de que son interacciones de tipo CH- π , al igual que el compuesto **0**, éstas son entre fragmentos diferentes de la molécula por lo cual estas nuevas interacciones orientan el empaquetamiento de la molécula de otra manera, obteniendo un empaquetamiento completamente diferente al anterior.

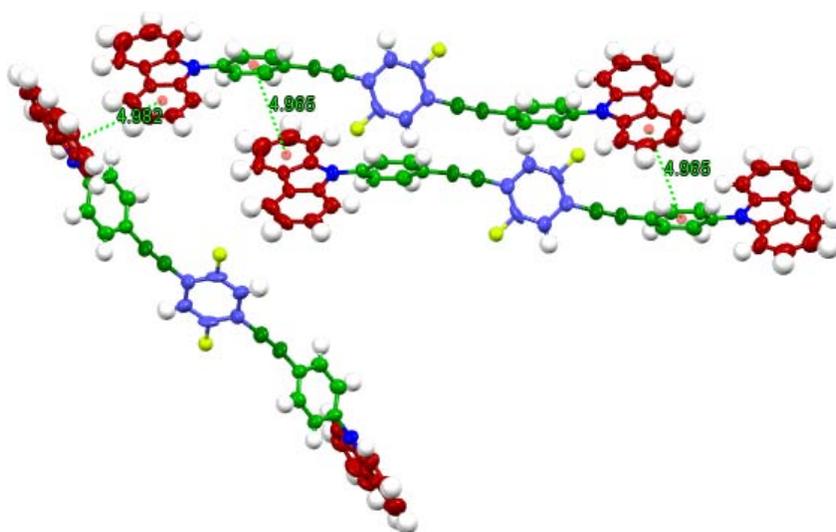


Figura 40. Representación de interacciones tipo CH- π para el compuesto **4**

Con la evidencia estructural, es posible establecer que la presencia de un solo átomo de flúor en el anillo central de la molécula cambia por completo las interacciones supramoleculares, generando un empaquetamiento totalmente nuevo y con propiedades fluorescentes distintas en disolución, como se pudo comprobar en la sección anterior. Los datos cristalográficos se encuentran en la sección de anexos.

Interacción	Distancia encontrada (Å)	Distancia limite (Å)
Tipo CH- π	4.982	5
	4.965	5

Tabla 7. Resumen de interacciones supramoleculares del compuesto **4**

Compuesto 7

La estructura cristalina de este compuesto como se mencionó anteriormente fue obtenida en disolución de THF. Se presenta en la figura 41.a la estructura tridimensional del compuesto; por otra parte, es posible apreciar en la figura 41.b la torsión de los 2 anillos aromáticos laterales con respecto a los carbazoles y el anillo central de la molécula, la cual es diferente tanto del compuesto **0** como del compuesto **4**, lo que indica un nuevo arreglo cristalino.

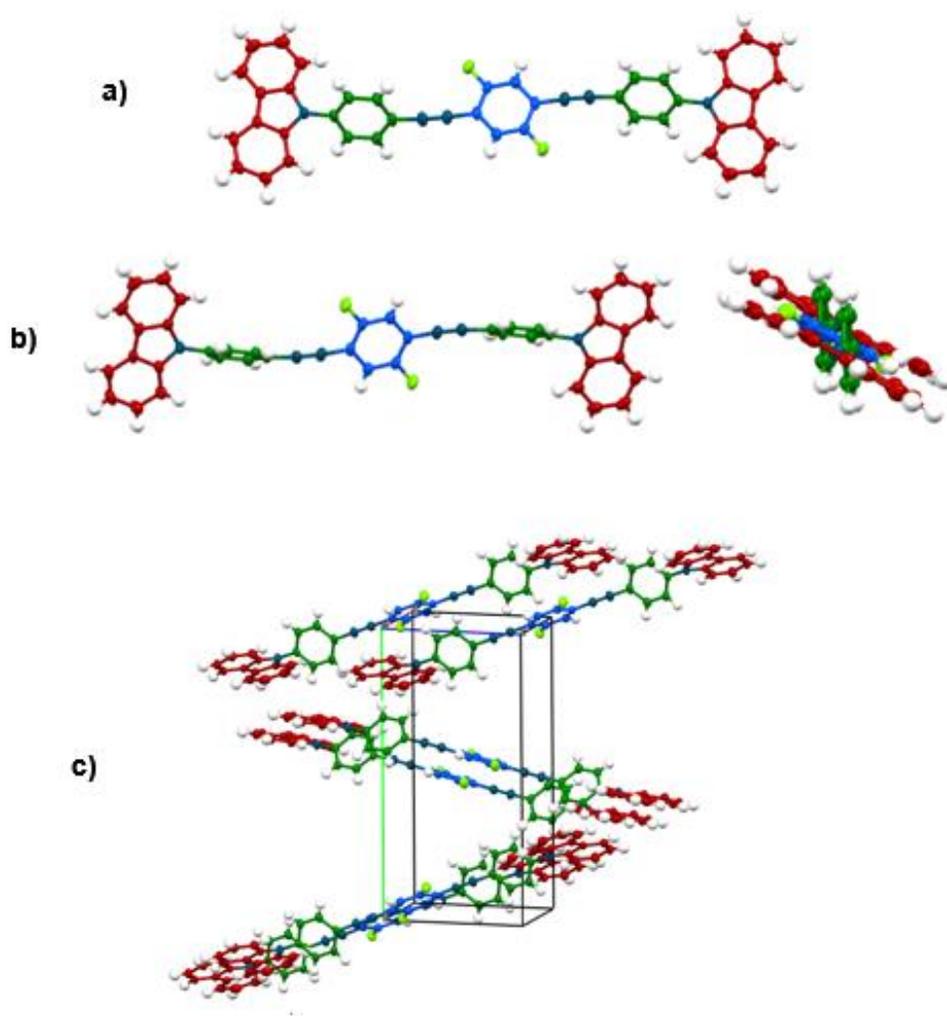


Figura 41. Estructura y empaquetamiento del compuesto

También se puede apreciar la flexibilidad de los triples enlaces entre los carbonos, lo cual hace que la molécula no sea completamente lineal. Por otra parte, el empaquetamiento cristalino (figura 41.c) presenta el arreglo denominado espina de pescado, lo cual constituye un cambio estructural destacable en comparación con el compuesto **0** pero no tan drástico con el compuesto **4**. Los datos cristalográficos se muestran en la sección de anexos.

Una de las interacciones que fue posible determinar fue el del enlace de hidrógeno no convencional, entre el hidrógeno de la posición 1 del carbazol y un átomo de F del anillo central de una molécula vecina (figura 42). Los parámetros geométricos se muestran en la tabla 8. Se puede clasificar tal interacción como de fuerza media, con base al ángulo formado entre donador-hidrógeno-aceptor ya que se encuentra entre los valores de 120-160°.

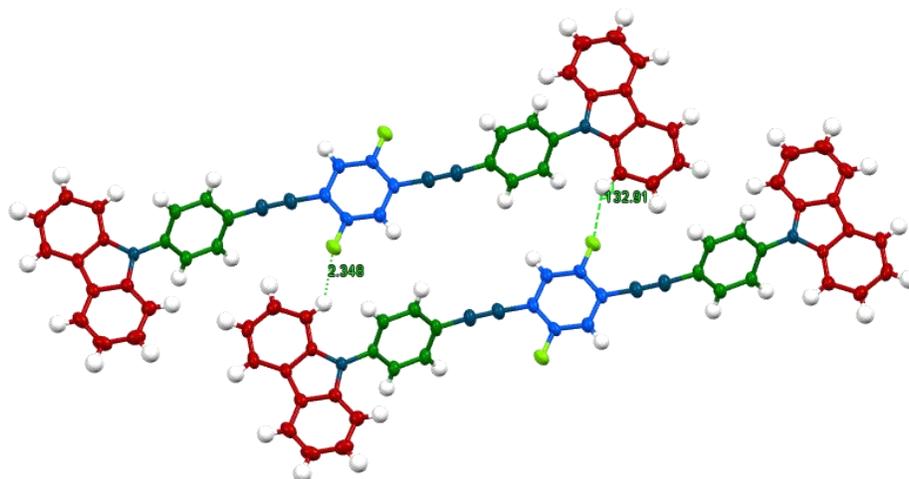


Figura 42. Representación de enlace de hidrógeno para el compuesto **7**

Este enlace se considera no convencional, ya que los átomos involucrados no cumplen estrictamente con la definición de enlace de hidrógeno, pero, aun así, es capaz de direccionar el empaquetamiento cristalino de la molécula y generar nuevas interacciones que no presenta ni el compuesto **0** ni el compuesto **4**.

Otra interacción que presenta la molécula es la de tipo π - π cara-cara, entre el anillo central de la molécula (haloaromático) y la nube π del anillo aromático del carbazol vecino, y también muestra interacciones de tipo π - π cara-cara desfasada entre la nube π del anillo aromático lateral de una molécula y la nube π del anillo aromático lateral de una molécula vecina (figura 43).

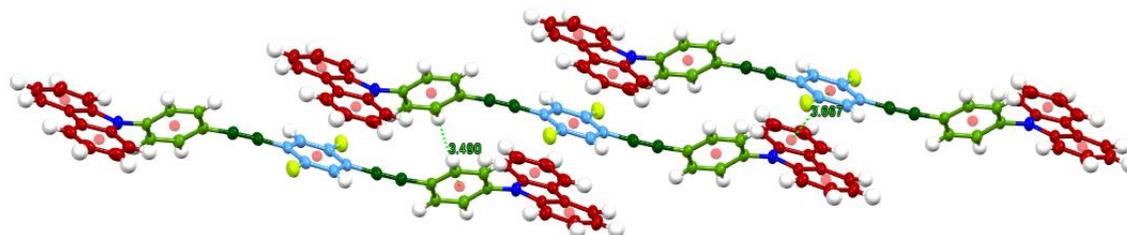


Figura 43. Representación de interacciones tipo π - π para el compuesto **7**

El compuesto **7** no presenta interacciones de tipo CH- π como lo hacen los anteriores dos compuestos (**0** y **4**), esto se debe a que la presencia de un segundo átomo de flúor en posición *para*, uno con respecto al otro, cambia las posibles interacciones que puedan presentar las moléculas, generando un empaquetamiento diferente.

Interacción	Distancia encontrada (Å)	Distancia limite (Å)	Angulo encontrado entre D-H-A (°)
Enlace de hidrógeno	2.368	2.5*	132.91
Tipo π - π cara-cara	3.667	3.3-3.8	
Tipo π - π cara-cara desfasada	3.490	3.3-3.8	

Tabla 8. Resumen de interacciones supramoleculares del compuesto **7**

*Suma de los radios de Van der Waals (F-H)

Compuesto 10

Finalmente, para el compuesto **10**, fue posible obtener cristales con hábito prismático usando acetato de etilo como disolvente; los cristales fueron difractados y los datos cristalográficos se incluyen en la sección de anexos. La figura 44.a muestra la estructura molecular del compuesto, mientras que la figura 44.b permite apreciar la torsión de los 2 anillos aromáticos laterales con respecto a los carbazoles y el anillo central de la molécula, por lo cual se mantiene el impedimento estérico entre los fragmentos de la estructura. También se puede apreciar la flexibilidad de los triples enlaces entre los carbonos, lo cual hace que la molécula no sea completamente lineal, al igual que los compuestos anteriores. Por otra parte, el empaquetamiento cristalino de este compuesto (figura 44.c), denominado espina de pescado, a continuación, se estudiarán más a fondo las interacciones supramoleculares que presenta.

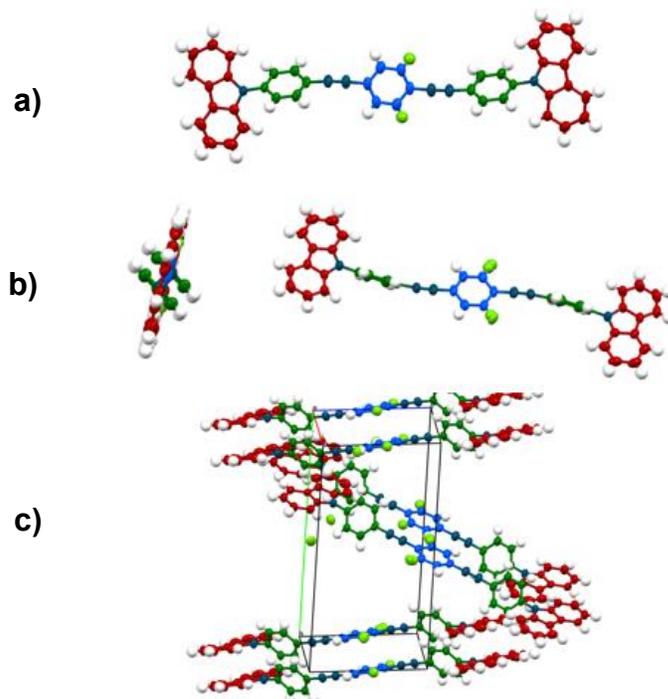


Figura 44. Estructura y empaquetamiento del compuesto **10**

Aparentemente, los átomos de flúor en la estructura de rayos X no están en posición *orto* entre ellos, esto se debe a que la molécula presenta desorden posicional por lo cual los átomos de flúor se encuentran en diferentes posiciones y en los estudios de difracción aparecería como si la molécula estuviese sustituida por 4 átomos de flúor y con solo la mitad de la molécula se puede construir la molécula entera por simetría.

Una de las interacciones que fue posible determinar, fue la del enlace de hidrógeno entre el hidrógeno de la posición 1 del carbazol y un átomo de F del anillo central de una molécula vecina, (Figura 45). Existe otro enlace de hidrógeno entre el flúor del anillo central y uno de los hidrógenos de un anillo aromático lateral de una molécula vecina, (Figura 45). Este tipo de enlace al igual que el del compuesto **7** a pesar de contar con todas las características para clasificarse como de fuerza media a fuerte, al ser un enlace no convencional se considera débil, pero de igual forma es parte importante para la direccionalidad del compuesto. El resumen de estos enlaces se encuentra en la tabla 9.

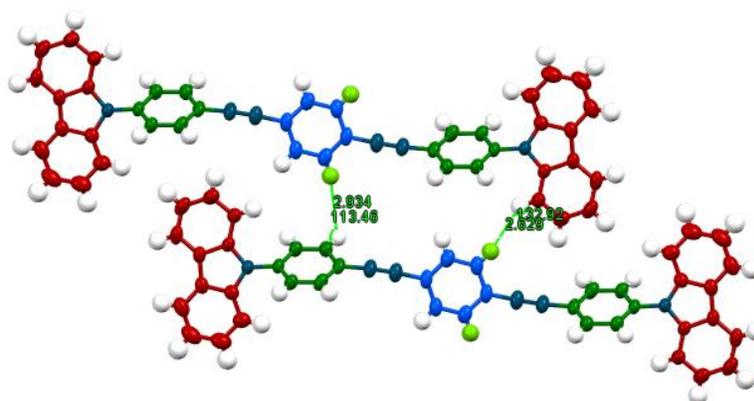


Figura 45. Representación de enlace de hidrógeno para el compuesto **10**

Otras interacciones que presenta la molécula son de tipo π - π cara-cara, entre el anillo central de la molécula (haloaromático) y la nube π del anillo aromático del carbazol. También la interacción tipo π - π cara-cara desfasada entre la nube π del

anillo aromático lateral de una molécula y la nube π del anillo aromático lateral de una molécula vecina (figura 46).

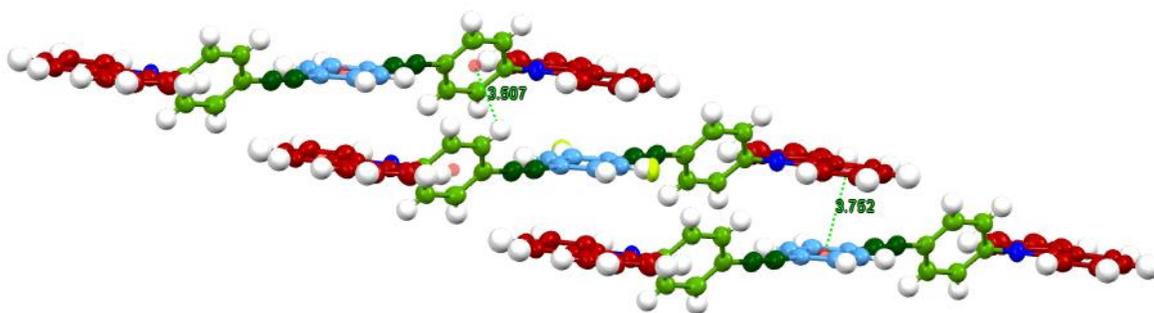


Figura 46. Representación de interacciones tipo π - π para el compuesto **10**

Tanto el arreglo cristalino como las interacciones que presenta este compuesto, son similares a las que presenta el compuesto **7** y diferentes a las que presentan los compuestos **0** y **4**, por lo cual estos dos compuestos (**7** y **10**) pueden clasificarse como isoestructurales, debido a que a pesar de que son dos moléculas diferentes presentan un mismo empaquetamiento cristalino.

Interacción	Distancia encontrada (Å)	Distancia limite (Å)	Angulo encontrado entre D-H-A (°)
Enlace de hidrógeno	2.629	2.5*	132.92
	2.934		113.46
Tipo π - π cara-cara	3.752	3.3-3.8	
Tipo π - π cara-cara desfasada	3.507	3.3-3.8	

Tabla 9. Resumen de interacciones supramoleculares del compuesto **10**

Con base en la evidencia aportada por los análisis de difracción de rayos X de monocristal, se encontró que los átomos de halógeno tienen un efecto directo en el empaquetamiento de la molécula.

Con la inclusión de un solo átomo de flúor en el anillo central de la molécula, el empaquetamiento cambia completamente a uno denominado espina de pescado, con propiedades cristalográficas características, y la presencia de dos átomos de flúor, sin importar la posición de los mismos genera un empaquetamiento nuevo.

Conclusiones

Teniendo como base los estudios presentados en este trabajo, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

Se realizó la síntesis de tres compuestos basados en carbazol y fenilos fluorados con arquitectura D-A-D y se realizó exitosamente la caracterización completa en disolución, tanto de los intermediarios como de los productos finales mediante técnicas de FT-IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C y EMAR, que permitieron constatar la identidad y pureza de los mismos.

Se realizaron estudios preliminares de fluorescencia en disolución que demuestran que la presencia de átomos de flúor en la molécula genera un corrimiento batocrómico con respecto a la molécula base, ya que al agregar un grupo electro-atractor se reduce la distancia del band-gap logrando una emisión de mayor longitud de onda y menor energía, siendo el compuesto **7** el que presenta el mayor corrimiento.

Los tres compuestos fluorados finales también fueron caracterizados por difracción de rayos X de monocristal, con lo cual se puede evidenciar las interacciones intermoleculares presentes en los arreglos cristalinos de los compuestos.

La presencia de un solo átomo de flúor es suficiente para generar un nuevo empaquetamiento cristalino, con interacciones CH- π diferentes a las del compuesto **0** de referencia, mientras que la inserción de dos átomos de flúor en posiciones -*para* u -*orto* tiene un arreglo diferente a los anteriores, pero isoestructurales entre ellos, por lo cual, la posición de los mismos no genera un gran cambio en las interacciones del cristal.

Sección Experimental

Reactivos e instrumentación

Todos los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y fueron usados sin previa purificación. El THF empleado fue sometido a un proceso de secado por medio de una destilación, empleando Na^0 como agente desecante y benzofenona como indicador.

Todos los productos fueron purificados por cromatografía en columna usando gel de sílice con tamaño de poro 60 Å (malla 230-400), como fase estacionaria. Se empleó hexano, y mezclas hexano-diclorometano como fase móvil.

El avance de reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina (CCF), usando placas de aluminio recubiertas de gel de sílice de 0.20 mm de espesor (60 GF₂₅₄ Merck).

Los datos de RMN ^1H y ^{13}C fueron adquiridos a temperatura ambiente usando los espectrofotómetros Bruker Fourier 300 MHz y Jeol, Eclipse, 400 MHz. Los desplazamientos químicos se reportaron en partes por millón (ppm) con respecto a las señales de disolvente residual del CDCl_3 .

Los espectros de masas de alta resolución se determinaron en un espectrómetro Jeol JMS-T100LC The AccuTOF, mediante la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés).

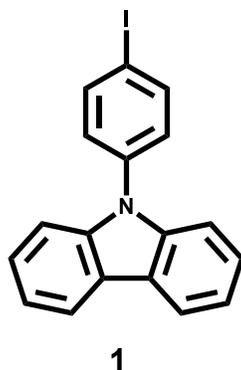
La espectroscopia FT-IR se realizó usando un equipo Bruker ATR en el rango de 450-4000 cm^{-1} .

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Johns, están reportados en ($^{\circ}\text{C}$) sin corrección.

Las estructuras de rayos X fueron determinadas en un difractor marca Bruker APEX-II CCD con radiación MoKa ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Todas las estructuras se resolvieron mediante métodos directos y los datos se refinaron usando SHELXL 2014.

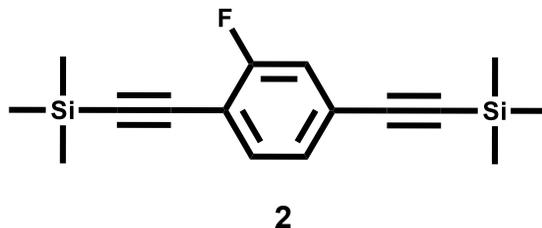
Procedimiento:

N-(4-yodofenil)carbazol



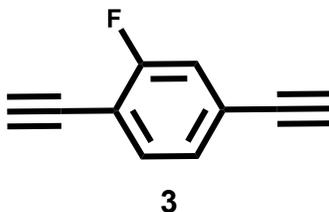
En un matraz balón de 100 ml de dos bocas, provisto de refrigerante y con agitación, se colocaron 0.501 g de carbazol (2.99 mmol), 1.970 g de 1,4-diyodobenceno (5.97 mmol), 0.028 g de CuI (0.15 mmol), 0.836 g de K₂CO₃ (5.98 mmol) y 0.014g de éter 18-corona-6 (0.05 mmol). Posteriormente se adicionó 6 ml de N,N-dimetilpropileno urea. Se burbujeó nitrógeno durante 15 minutos y una vez terminado el burbujeo se calentó la mezcla de reacción a 140°C por dos horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se le adicionó 30 ml de agua destilada, el sólido resultante se filtra al vacío y se redissuelve en diclorometano. Posteriormente se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando, hexano como fase móvil. Se obtuvo un sólido blanco, con una masa de 0.878 g, que corresponden al 80% de rendimiento. p. f. 139-141 °C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ): 8.2 (d, *J*= 8.0 Hz, 2H), 7.9 (d, *J*= 9.0 Hz, 2H), 7.5 (m, 4H), 7.3 (m, 4H). RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ): 140.6, 139.2, 137.7, 129.0, 126.2, 123.6, 120.5, 120.4, 109.7, 92.1. IR-FT (cm⁻¹): Aromático C-H (3054.1), sustitución *para* del anillo aromático (1903.0, 1227.3, 1023.6, 1001.9), C-I (566.6). EMAR (DART⁺, *m/z*): calculada para C₁₈H₁₃N, 370.0092, encontrado: 370.0101.

1,4-bis(trimetilsililetinil)-2-fluorobenceno



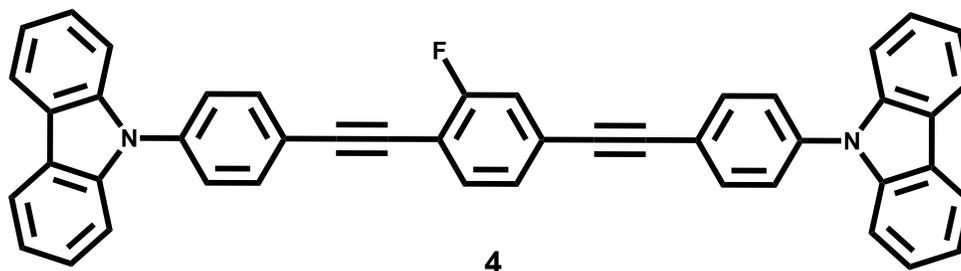
En un matraz balón de 100 ml de dos bocas, provisto de refrigerante y con agitación se colocaron 0.506 g de 1,4-dibromo-2-fluorobenceno (2.2 mmol), 0.142 g de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.2 mmol) y 0.024 g de CuI (0.13 mmol), la mezcla de reacción se purgó con nitrógeno diez minutos. Posteriormente, se agregó 6 ml de DMF y se dejó en agitación por cinco minutos, después se agregó 0.7 ml de etiniltrimetilsilano (5.1 mmol), seguido de 1 ml de trietilamina. La mezcla de reacción se calentó a 100°C por tres horas. Posteriormente se lavó con una disolución saturada de NH_4Cl (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano como fase móvil. Se obtuvo un sólido blanco, con una masa de 0.451 g, que corresponden al 78 % de rendimiento. p. f. $87-89^\circ\text{C}$. RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3] (δ): 7.4 (m, 1H), 7.2 (m, 2H), 0.3 (m, 18H). RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ): 162.4 ($^1\text{J}_{\text{CF}} = 252.8$ Hz), 133.7 ($^4\text{J}_{\text{CF}} = 2.1$ Hz), 130.5, 127.6 ($^4\text{J}_{\text{CF}} = 3.5$ Hz), 124.9 ($^3\text{J}_{\text{CF}} = 9.4$ Hz), 118.9 ($^2\text{J}_{\text{CF}} = 22.7$ Hz), 112.2 ($^2\text{J}_{\text{CF}} = 16.1$ Hz), 103.3 ($^4\text{J}_{\text{CF}} = 3.0$ Hz), 102.1 ($^4\text{J}_{\text{CF}} = 3.0$ Hz), 97.6 ($^4\text{J}_{\text{CF}} = 2.3$ Hz), -0.1. IR-FT (cm^{-1}): aromático C-H (3001.1), alquino central $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (2168.4), C-F (1243.1), sustitución 1, 2, 4, del anillo aromático (843.9, 811.6). EMAR (DART $^+$, m/z): calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{FSi}$, 289.5071, encontrada: 289.5079.

1,4-dietinil-2-fluorobenceno



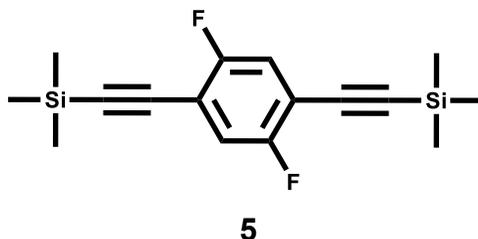
En un matraz balón con agitación se colocaron 0.098 g de 1,4-bis(trimetilsilietinil)-2-fluorobenceno **2** (0.34 mmol), 0.254 g de K_2CO_3 (1.7 mmol) y 15 ml de metanol, la mezcla de reacción se agitó por cuatro horas y una vez transcurrido el tiempo, se lavó con una disolución saturada de $NaHCO_3$ (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano como fase móvil. Se obtuvo un sólido morado, con una masa de 0.012 g, que corresponden al 25% de rendimiento. p. f. 78-80 °C. RMN 1H [300 MHz, $CDCl_3$] (δ): 7.4 (m, 1H), 7.2 (m, 2H), 3.4 (d, 1H), 3.2 (s, 1H). RMN ^{13}C [75 MHz, $CDCl_3$] (δ): 162.8 ($^1J_{CF}$ = 253.1 Hz), 133.9 ($^4J_{CF}$ = 2.12 Hz), 127.9 ($^4J_{CF}$ = 3.6 Hz), 124.6 ($^3J_{CF}$ = 9.6 Hz), 119.2 ($^2J_{CF}$ = 23.2 Hz), 111.6 ($^2J_{CF}$ = 15.9 Hz), 100.0, 84.3 ($^4J_{CF}$ = 3.37 Hz), 81.9, ($^4J_{CF}$ = 3.39 Hz), 80.1. IR-FT (cm^{-1}): aromático C-H (3090.5), alquino terminal $\equiv C-H$ (3277.8), C-F (1206.7), sustitución 1, 2, 4, del anillo aromático (834.1, 801.8). EMAR (DART $^+$, m/z): calculada para $C_{10}H_5F$, 145.1451, encontrado: 145.1460.

1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2-fluorobenceno



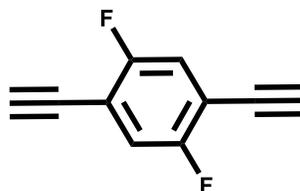
En un matraz balón con agitación y con atmósfera de N₂, se colocaron 0.052 g de 1,4-dietinil-2-fluorobenceno **3** (0.35 mmol), 0.262 g de *N*-(4-yodofenil)carbazol **1** (0.70 mmol), 0.026 g de PdCl₂(PPh₃)₂ (0.037 mmol) y 0.005 g de CuI (0.03 mmol). Posteriormente se agregaron 6 ml de THF anhidro, seguido de 1 ml de trietilamina. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano:diclorometano 95:5 como fase móvil. Se obtuvo un sólido amarillo con una masa de 0.147 g, que corresponden al 65 % de rendimiento. p. f. mayor a 260 °C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ): 8.2 (d, 1H), 7.8 (d, 1H, ³J_{HF} = 8.6 Hz), 7.6 (m, 2H), 7.5 (m, 2H), 7.3 (d, 2H). RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ): 162.2 (¹J_{CF} = 252.4 Hz), 140.4 (³J_{CF} = 7.04 Hz), 138.1, 133.3, 130.1, 128.2 (³J_{CF} = 10.9 Hz), 127.5 (⁴J_{CF} = 3.63 Hz), 126.9, 126.1, 125.0, 124.8, 123.6, 121.6, 121.4, 120.4, 118.6 (²J_{CF} = 22.67 Hz), 112.2 (²J_{CF} = 16.15 Hz), 109.7, 95.5 (⁴J_{CF} = 3.27 Hz), 83.4. IR-FT (cm⁻¹): aromático C-H (2922.70), alquino central -C≡C- (2214.3), C-F (1238.4), sustitución *para* del anillo aromático (1182.9, 1037.2), sustitución 1,2,4 del anillo aromático (868.3, 817.3). EMAR (DART⁺, m/z): calculada para C₄₆H₂₇FN₂, 627.2223 encontrado: 627.2236.

1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etinil)-2,5-difluorobenceno



En un matraz balón de 100 ml de dos bocas, provisto de refrigerante y con agitación se colocaron 0.518 g de 1,4-dibromo-2,5-difluorobenceno (1.90 mmol), 0.130 g de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.18 mmol) y 0.024 g de CuI (0.10 mmol), bajo atmósfera de N_2 se agregaron 6 ml de DMF se dejó en agitación por unos minutos, después se agregó 0.7 ml de etiniltrimetilsilano (5.1 mmol) y finalmente 1 ml de trietilamina. Se calentó la mezcla de reacción a 100°C por tres horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se lavó con una disolución saturada de NH_4Cl (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano como fase móvil. Se obtuvo un sólido blanco, con una masa de 0.441 g, que corresponden al 75 % de rendimiento. p. f. $75\text{-}77^\circ\text{C}$. RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3] (δ): 7.4 (m, 1H), 0.3 (d, 9H). RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ): 155.4 ($^1\text{J}_{\text{CF}} = 244.7$ Hz, $^4\text{J}_{\text{CF}} = 3.9$ Hz), 120.97, 120.7 ($^4\text{J}_{\text{CF}} = 3.3$ Hz), 108.3 ($^2\text{J}_{\text{CF}} = 22.9$ Hz), 108.1, 0.24. IR-FT (cm^{-1}): aromático C-H (2958.1), alquino central $\text{-C}\equiv\text{C-}$ (2157.4), C-F (1249.1), sustitución 1, 2, 4, 5 del anillo aromático (831.1). EMAR (DART $^+$, m/z): calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{Si}_2$, 307.1158, encontrado: 307.1149.

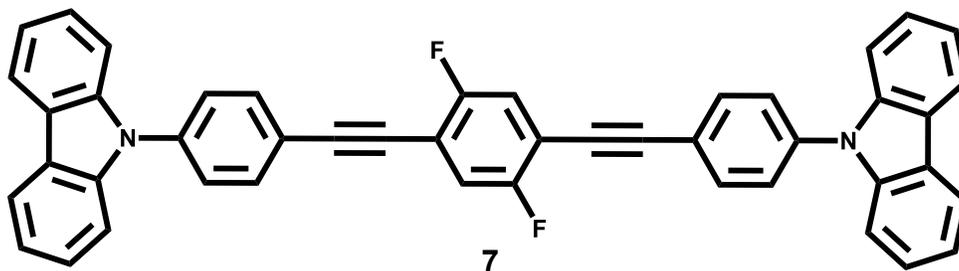
1,4-dietinil-2,5-difluorobenceno



6

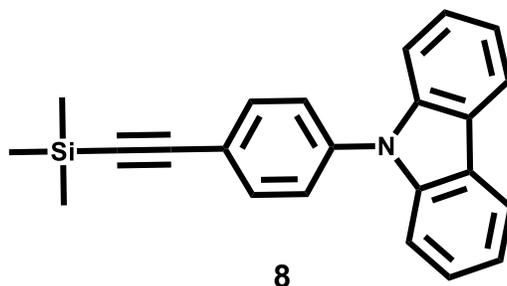
En un matraz balón con agitación se colocaron 0.094 g de 1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etinil)-2,5-difluorobenceno **5** (2.61 mmol), 1.921 g de K_2CO_3 (13.87 mmol) y 15 ml de metanol, se deja la mezcla de reacción en agitación por cuatro horas, una vez transcurrido el tiempo de reacción se lavó con una disolución saturada de $NaHCO_3$ (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano como fase móvil. Se obtuvo un sólido morado, con una masa de 0.010 g, que corresponden al 20 % de rendimiento. p. f. 105-107 °C. RMN 1H [300 MHz, $CDCl_3$] (δ): 7.2 (m, 1H), 3.4 (s, 1H). RMN ^{13}C [75 MHz, $CDCl_3$] (δ): 158.8 ($^1J_{CF}$ = 246.7 Hz, $^4J_{CF}$ = 4.2 Hz), 120.2 ($^3J_{CF}$ = 10.6 Hz), 112.9 ($^2J_{CF}$ = 15.4 Hz), 85.2, 75.6. IR-FT (cm^{-1}): aromático C-H (3128.9), alquino terminal $\equiv C-H$ (3357.9), C-F (1248.0), sustitución 1, 2, 4, 5 del anillo aromático (829.2). EMAR (DART $^+$, m/z): calculada para $C_{10}H_4F_2$, 163.1353, encontrado: 163.1361.

1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2,5-difluorobenceno



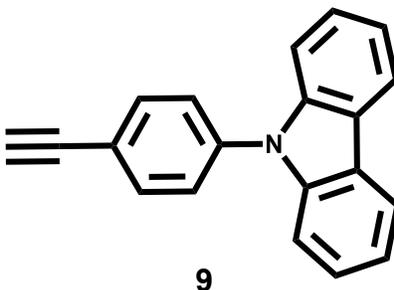
En un matraz balón con agitación se colocaron 0.110 g de 1,4-dietinil-2,5-difluorobenceno **6** (0.68 mmol), 0.504 g de *N*-(4-yodofenil)carbazol **1** (1.35 mmol), 0.096 g de PdCl₂(PPh₃)₂ (0.14 mmol) y 0.013 g de CuI (0.07 mmol), con atmosfera de N₂. Posteriormente se agregó 6 ml de THF anhidro y se dejó en agitación por cinco minutos, finalmente se agregó 1 ml de trietilamina. La mezcla se reacción se dejó en agitación por cuatro horas. Una vez transcurrido el tiempo, se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano:diclorometano 95:5 como fase móvil. Se obtuvo un sólido amarillo, con una masa de 0.297 g, que corresponden al 68% de rendimiento. p. f. mayor a 260°C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ): 8.2 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.6 (d, ³J_{HF} = 7.8 Hz, 1H), 7.5 (m, 4H). RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ): 158.4 (¹J_{CF} = 253.1 Hz, ⁴J_{CF} = 3.6 Hz), 140.5, 138.6, 133.5, 129.0, 126.9, 126.2 (³J_{CF} = 5.8 Hz), 123.8, 121.2, 120.5, 119.7 (⁴J_{CF} = 3.7 Hz), 113.3 (²J_{CF} = 14.1 Hz), 109.8, 96.5, 82.6. IR-FT (cm⁻¹): aromático C-H (3050.6), alquino central -C≡C- (2210.6), C-F (1313.8), sustitución *para* del anillo aromático (1225.3, 1017.9), sustitución 1, 2, 4, 5 del anillo aromático (833.5). EMAR (DART⁺, m/z) calculada para C₄₆H₂₆F₂N₂, 645.2147, encontrado: 645.2142.

***N*-(4-trimetilsililetinil)fenil-carbazol**



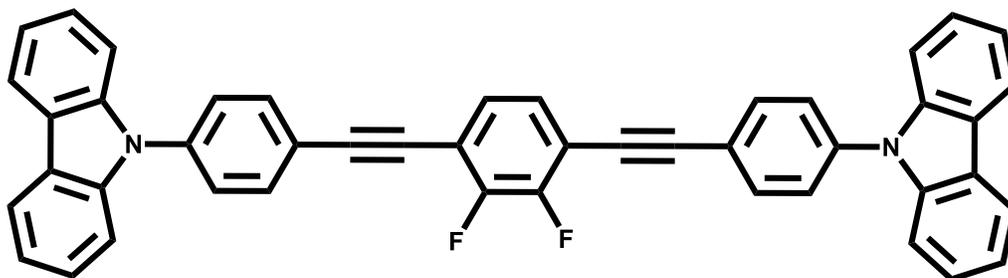
En matraz balón con agitación, se colocaron 1.806 g de *N*-(4-yodofenil)carbazol **1** (4.87 mmol), 0.340 g de PdCl₂(PPh₃)₂ (0.48 mmol) y 0.056 g de CuI (0.24 mmol), bajo atmósfera de N₂. Posteriormente, se agregó 6 ml de THF anhidro y se dejó en agitación por unos minutos, después se agregó 0.7 ml de etiniltrimetilsilano (5.1 mmol) y finalmente 1 ml de trietilamina. Se deja en agitación la mezcla de reacción a temperatura ambiente por 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano como fase móvil. Se obtuvo un sólido blanco, con una masa de 1.456 g, que corresponden al 88% de rendimiento. p. f 158-160 °C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ): 8.1 (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.5 (d, 2H), 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 2H), 0.3 (s, 9H). RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ): 140.6, 137.9, 133.6, 126.8, 126.2, 123.7, 123.6, 120.5, 120.3, 109.8, 104.4, 95.5, -0.07. IR-FT (cm⁻¹) alquino central -C≡C-CR₂- (1332.04), aromático C-H (3009.1), sustitución para del anillo aromático (1222.9, 1015.2, 1001.1, 830.3). EMAR (DART⁺, m/z): Calculada para C₂₃H₂₁NSi, 340.1521 encontrado: 340.1510.

***N*-(4-etinilfenil)carbazol**



En un matraz balón con agitación se colocaron 0.642 g de *N*-(4-trimetilsililetinil)fenilcarbazol **8** (1.89 mmol), 1.302 g de K₂CO₃ (9.4 mmol) y 15 ml de metanol, la mezcla se agitó por cuatro horas, una vez transcurrido el tiempo, se lavó con una disolución saturada de NaHCO₃ (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano como fase móvil. Se obtuvo un sólido beige, con una masa de 0.434 g, que corresponden al 85% de rendimiento. p. f 103-104 °C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ): 8.2 (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.6 (d, 2H), 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 2H), 3.2 (s, 1H). RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ): 140.5, 138.1, 133.7, 126.8, 126.1, 123.6, 121.0, 120.4, 120.3, 109.7, 82.9, 78.1. IR-FT (cm⁻¹): alquino terminal ≡C-H (3258.8), aromático C-H (3053.1), sustitución para del anillo aromático (1223.1, 1017.2, 999.0, 833.5). EMAR (DART⁺, m/z): Calculada para C₂₀H₁₃N, 268.1126, encontrado: 268.1124.

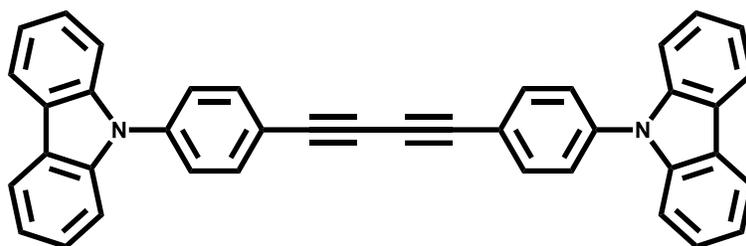
1,4-bis(((9-carbazoil)fenil)etinil)-2,3-difluorobenceno



10

En un matraz de fondo redondo con agitación, se colocaron 0.065 g de 2,3-difluoro-1,4-diyodobenceno (0.177 mmol), 0.100 g de *N*-(4-etinilfenil)carbazol **9** (0.374 mmol) 0.026 g de PdCl₂(PPh₃)₂ (0.037 mmol) y 0.005 g de CuI (0.03 mmol), en atmósfera de N₂. Posteriormente se agregó 6 ml de THF anhidro y se dejó en agitación por unos minutos, finalmente se agregó 1 ml de trietilamina. La mezcla de reacción se deja en agitación por cuatro horas. Una vez transcurrido el tiempo, se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano:diclorometano 95:5 como fase móvil. Se obtuvo un sólido amarillo, con una masa de 0.046 g, que corresponden al 40% de rendimiento. p. f. mayor a 260 °C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ): 8.2 (d, 1H), 7.8 (m, 1H), 7.6 (d, ³J_{FF} = 5.53 Hz 1H), 7.4 (m, 2H), 7.3 (m, 2H). RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ): 150.0 (¹J_{CF} = 241.3 Hz, ²J_{CF} = 14.8 Hz), 140.5, 138.4, 133.4, 127.5 (³J_{CF} = 7.6 Hz), 126.9, 126.1, 123.7, 121.1 (²J_{CF} = 17.55 Hz), 120.4, 114.1, 114.0, 109.7, 96.6, 82.4. IR-FT (cm⁻¹): aromático C-H (3050.4), alquino central -C≡C- (2218.2), C-F (1314.3), sustitución para del anillo aromático (1226.0, 1099.2), sustitución 1, 2, 3, 4 del anillo aromático (853.1, 814.3). EMAR (DART⁺, m/z): calculada para C₄₆H₂₆F₂N₂, 645.2147, encontrado: 645.2142.

1,4-bis(4-(9-carbazolil)fenil)buta-1,3-diino



11

En un matraz balón con agitación se colocó 0.052 g de *N*-(4-etinilfenil)carbazol **9** (0.19 mmol), 0.003 g de CuI (0.015 mmol), y 5 ml de DMF se deja en agitación por unos minutos, finalmente se agregó 1 ml de trietilamina. Se calentó la mezcla de reacción a 100°C por dos horas. Una vez transcurrido el tiempo, se lavó con una disolución saturada de NH₄Cl (30 ml) y se extrajo con diclorometano (3x10 ml), las fracciones orgánicas se combinaron y el disolvente se eliminó por evaporación, el producto resultante se impregnó sobre gel de sílice para su posterior purificación por columna cromatográfica, utilizando hexano como fase móvil. Se obtuvo un sólido amarillo, con una masa de 0.828 g, que corresponden al 80 % de rendimiento. p. f. mayor a 260 °C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ): 8.2 (d, 1H), 7.7 (m, 1H), 7.6 (m, 1H), 7.4 (m, 2H), 7.3 (m, 1H). RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ): 140.6, 138.2, 133.8, 126.9, 126.2, 123.7, 121.1, 120.5, 120.4, 109.8, 83.0, 78.2. IR-FT (cm⁻¹): aromático C-H (3050.6), alquino central -C≡C-CR₂- (1331.9), sustitución para del anillo aromático (1220.7, 832.8). EMAR (DART⁺, m/z): Calculada para C₄₀H₂₄N₂, 533.1996, encontrado: 533.2018.

Anexo

Tabla 10. Datos cristalográficos para el Compuesto **0**

Fórmula	C ₄₆ H ₂₈ N ₂
Masa (g/mol)	608.74
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a/Å	9.7032 (6)
b/ Å	11.2509 (8)
c/ Å	14.4342 (10)
α (°)	99.726 (5)
β (°)	91.809 (5)
γ (°)	903.757 (5)
V/Å ³	1548.33
Z	2
Z'	1
R-Factor (%)	10

Tabla 11. Datos cristalográficos para el Compuesto **4**

Fórmula	C ₄₆ H ₂₇ F ₁ N ₂
Masa (g/mol)	626.73
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/C</i>
a/ Å	8.7339 (6)
b/ Å	24.5210(18)
c/ Å	8.0037 (6)
α (°)	90
β (°)	106.816 (2)
γ (°)	90
V/Å ³	1640.81
Z	2
Z'	0.5
R-Factor (%)	0.09

Tabla 12. Datos cristalográficos para el Compuesto **7**

Fórmula	C ₄₆ H ₂₆ F ₂ N ₂
Masa (g/mol)	644.21
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /C
a/ Å	8.9975 (7)
b/ Å	18.8244 (16)
c/ Å	9.6063(8)
α (°)	90
β (°)	98.956 (4)
γ (°)	90
V/Å ³	1607.21
Z	2
Z'	0.5
R-Factor (%)	4.54

Tabla 13. Datos cristalográficos para el Compuesto **10**

Fórmula	C ₄₆ H ₂₆ F ₂ N ₂
Masa (g/mol)	644.21
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /C
a/ Å	8.9115 (13)
b/ Å	19.153 (3)
c/ Å	9.7663 (14)
α (°)	90
β (°)	98.780 (4)
γ (°)	90
V/Å ³	1647.4
Z	2
Z'	0.5
R-Factor (%)	6.75

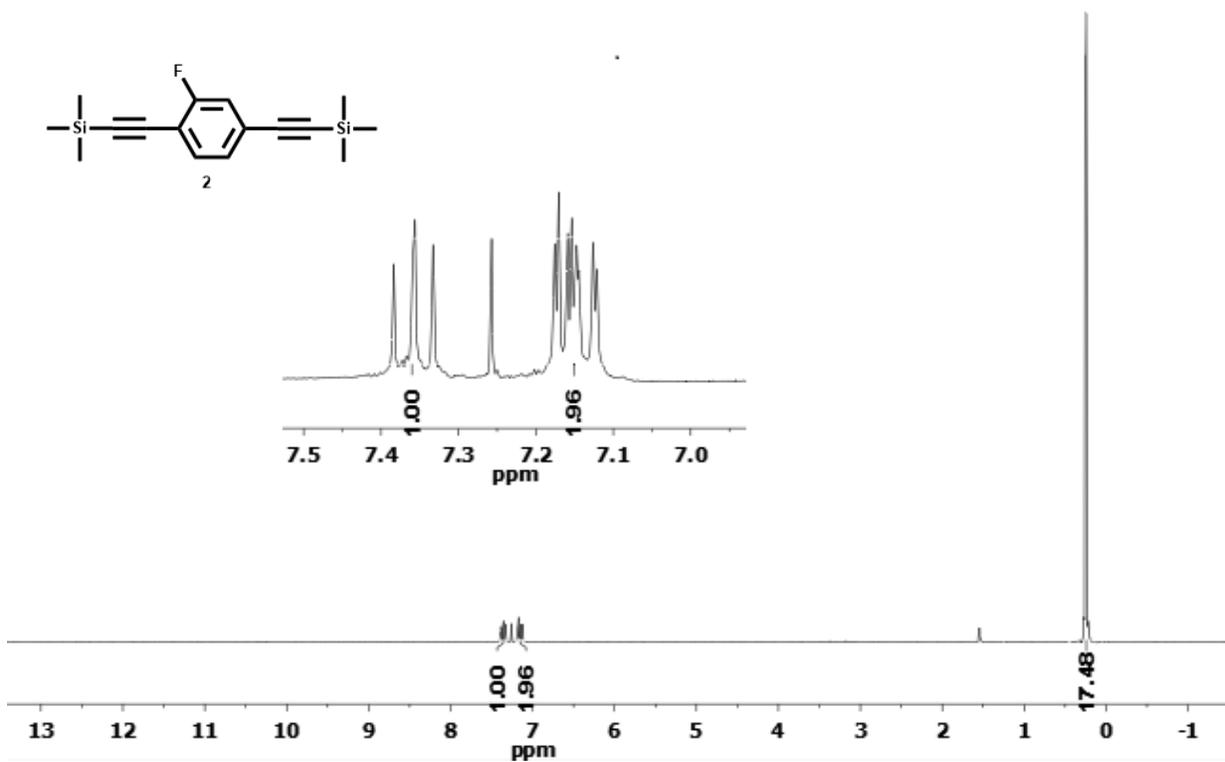


Figura 47. Espectro de RMN-¹H de 1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etinil)-2-fluorobenceno **2** [300 MHz, CDCl₃]

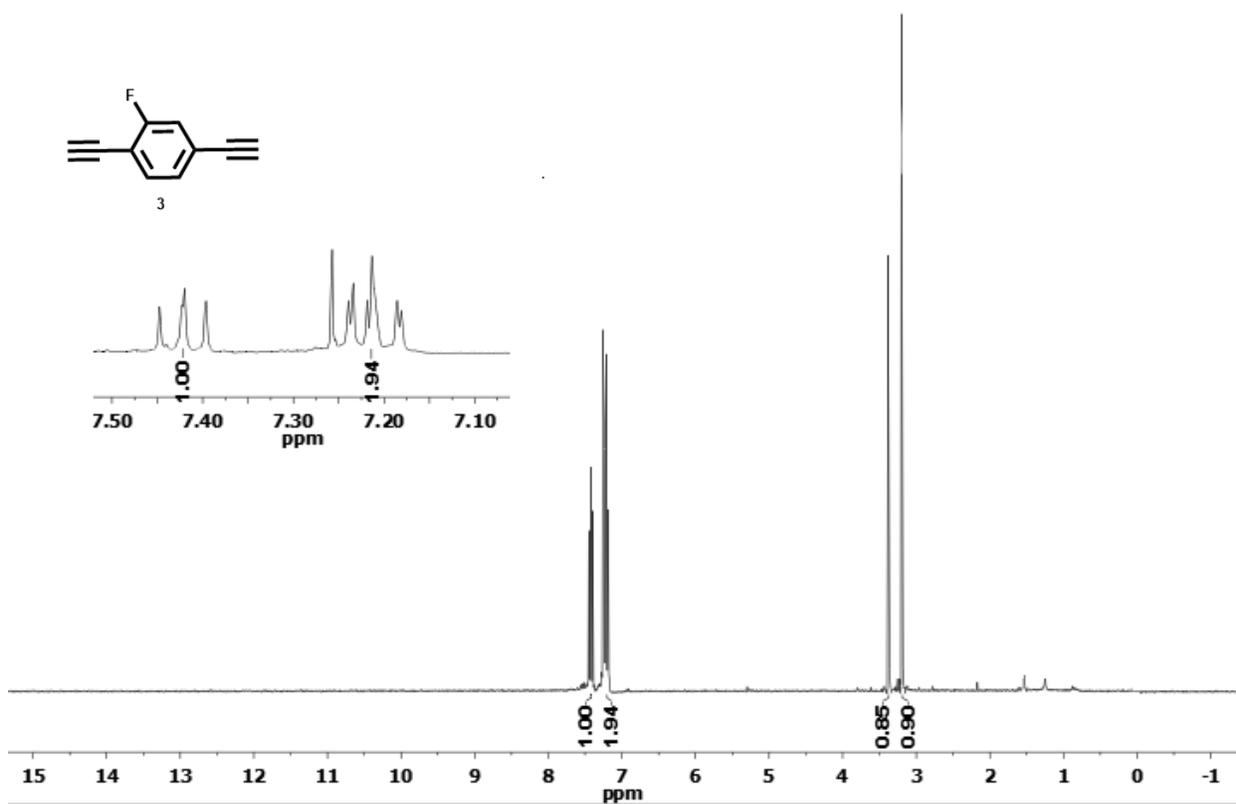


Figura 48. Espectro de RMN-¹H de 1,4-dietinil-2-fluorobenceno **3** [300 MHz, CDCl₃]

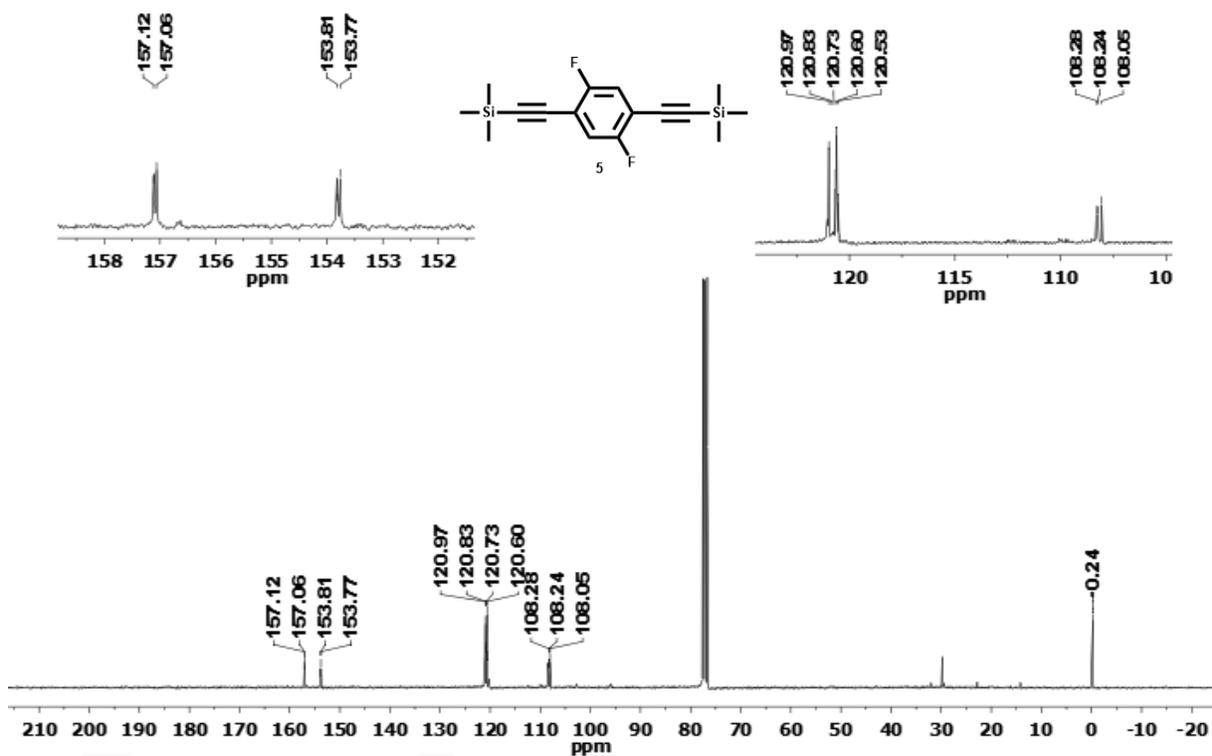


Figura 49. Espectro de RMN-¹³C de 1,2-bis(trimetilsilil)-1,4-bis(etinil)-2,5-difluorobenceno **5** [75 MHz, CDCl₃]

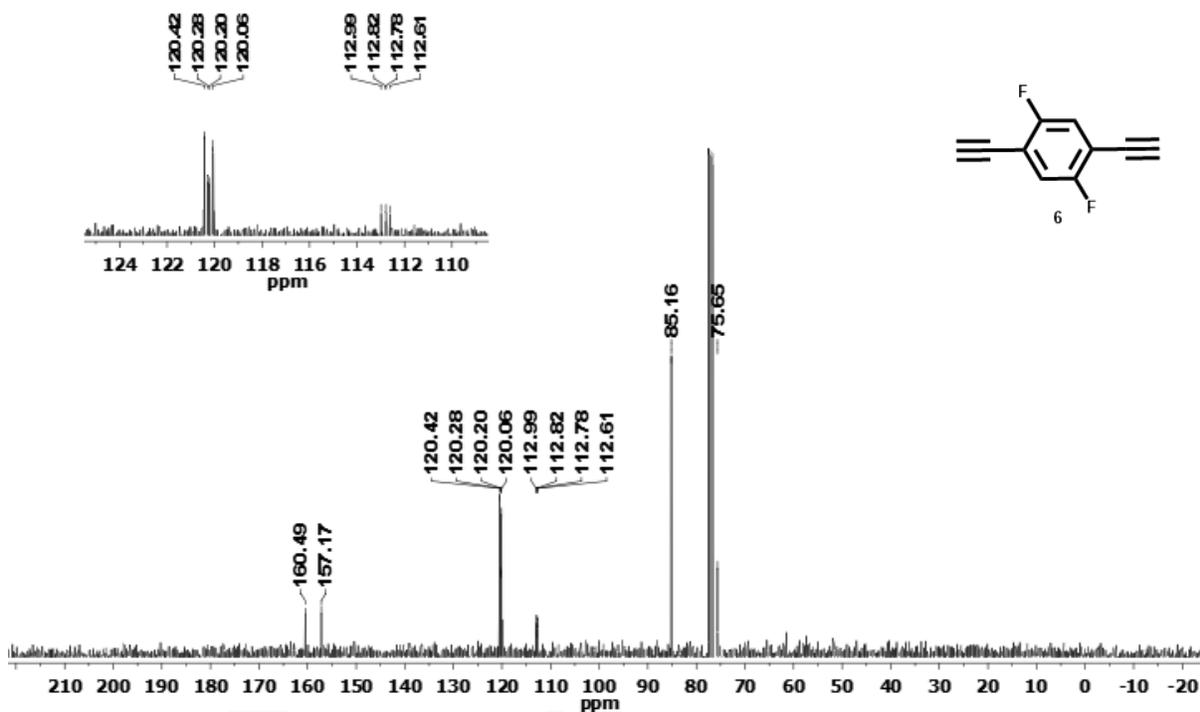


Figura 50. Espectro de RMN-¹³C de 1,4-dietinil-2,5-difluorobenceno **6** [75 MHz, CDCl₃]

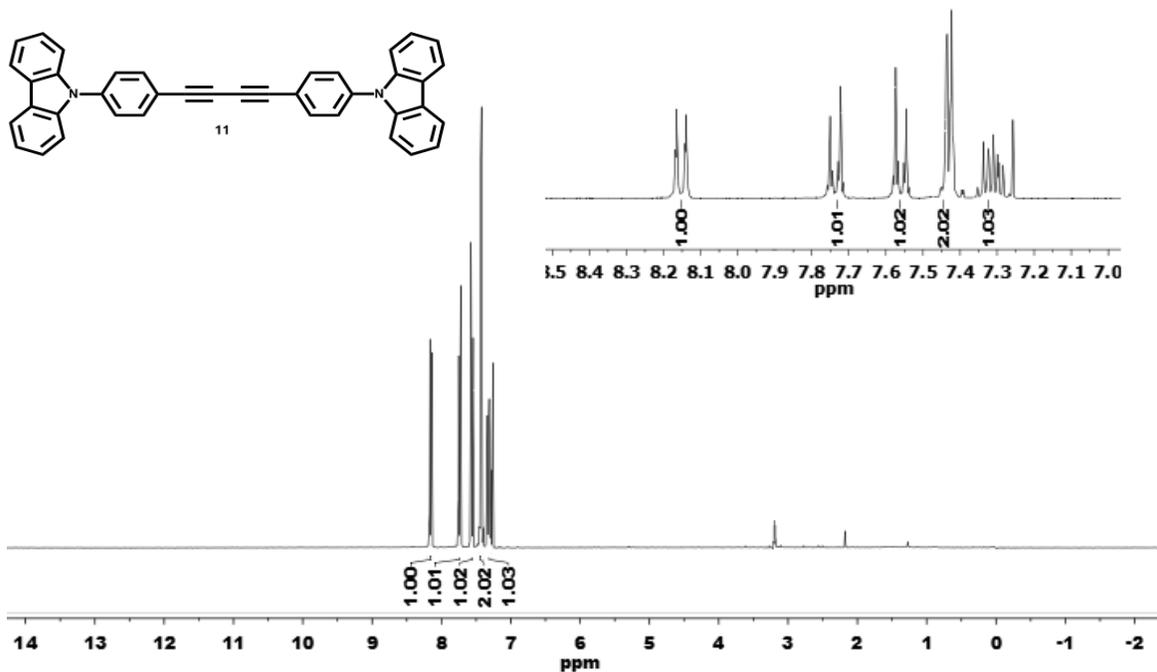


Figura 51. Espectro de RMN-¹H de 1,4-bis(4-(9-carbazolil)fenil)buta-1,3-diino **11** [300 MHz, CDCl₃]

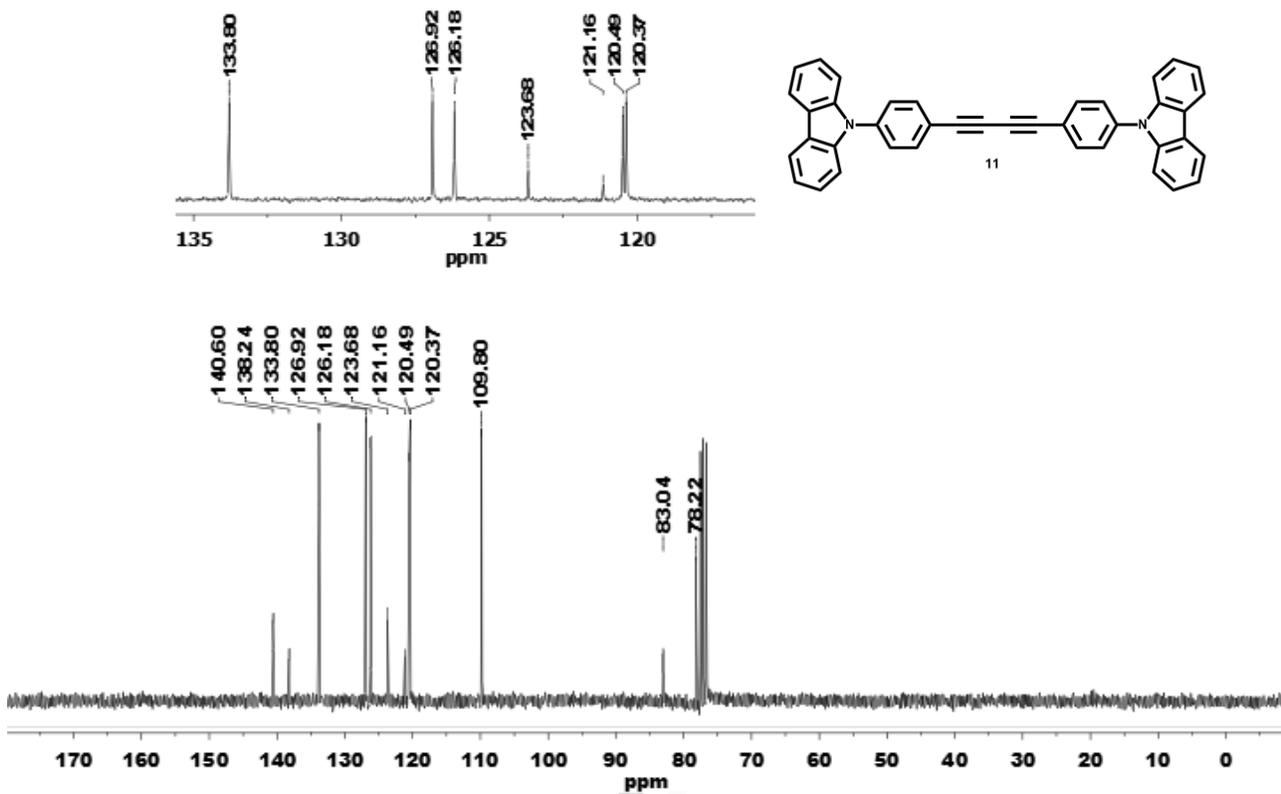


Figura 52. Espectro de RMN-¹³C de 1,4-bis(4-(9-carbazolil)fenil)buta-1,3-diino **11** [75 MHz]

Referencias bibliográficas

1. Park, I. S., Lee, S. Y., Adachi, C., & Yasuda, T, *Advanced Functional Materials*, **2016**, 26(11), 1813-1821.
2. He, X., Cao, B., Hauger, T. C., Kang, M., Gusarov, S., Lubner, E. J., & Buriak, J. M., *ACS applied materials & interfaces*, **2015** 7(15), 8188-8199.
3. Ariga, K., Kunitake, T., *Supramolecular chemistry, fundamentals and applications*. Springer. Tokyo, **2009**.
4. Atwood, J., Steed, W., *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, Volume 1*. CRC Press, **2004**.
5. Callister. W.D, *Materials Science Engineering. An Introduction*, 3^o Edición John Wiley & Sons Inc. New York, USA, **2007**.
6. Kunz, H., *Angewandte Chemie International 2002 Edition*, 41(23), 4439-4451.
7. Latimer, W. M., & Rodebush, W. H., *Journal of the American Chemical Society*, **1920**, 42(7), 1419-1433.
8. Pedersen, C. J., *Journal of the American Chemical Society*, **1967** 89(26), 7017-7036.
9. The Nobel Prize in chemistry 1987.
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/
(consultado 01/04/2017)
10. The Nobel Prize in chemistry 2016.
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/
(consultado 01/04/2017)
11. Müller-Dethlefs, K., Hobza, *Phys. Chem. Rev*, **2000**, 100, 1, 143.
12. W. C. Hamilton y J. A. Ibers, *The Hydrogen Bonding in Solids*, W. N. Benjamin, Inc, New York-EUA, **1968**.
13. Jeffrey, G. A. and Saenger, W., *Hydrogen bonding in biological structures*. Springer-Verlang, Berlin, **1991**.

14. G. R. Desiraju and T. Steiner. *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press Inc., New York, **1999**.
15. Steed, W., et. al., *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons, **2007**.
16. Claramunt-Vallespí, R. M, et al, *Química bioorgánica y productos naturales*, UNED, Madrid, **2013**.
17. Corey, E. J., *Pure and Applied chemistry*, **1967**, 14(1), 19-38.
18. Skoog, D. A., Holler, J. F., & Crouch, S. R., *Liquid chromatography. Principles of Instrumental Analysis* Edition 6°, **2006**.
19. Fukui, K., *Science*, **1982**, 218(4574)
20. Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, New York, **2001**.
21. Perepichka, D. F., & Bryce, M. R., *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44(34), 5370-5373.
22. Lin, S. Y., *Ultraviolet spectrophotometry*. In *Methods in lignin chemistry*(pp. 217-232). Springer Berlin Heidelberg, **1992**.
23. Priyadarshy, S., Therien, M. J., & Beratan, D. N., *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118(6), 1504-1510.
24. Ooyama, Y., Inoue, S., Nagano, T., Kushimoto, K., Ohshita, J., Imae, I., ... & Harima, Y., *Angewandte Chemie*, **2011**, 123(32), 7567-7571.
25. Kaur, I., Jia, W., Kopreski, R. P., Selvarasah, S., Dokmeci, M. R., Pramanik, C., ... & Miller, G. P., *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130(48), 16274-16286.
26. Aguilar-Granda, A., Pérez-Estrada, S., Sánchez-González, E., Álvarez, J. R., Rodríguez-Hernández, J., Rodríguez, M., ... & Rodríguez-Molina, B., *Journal of the American Chemical Society* **2017**

27. Mangione, M. I., Spanevello, R. A., Minudri, D., Heredia, D., Fernandez, L., Otero, L., & Fungo, F., *Electrochimica Acta*, **2016**, *207*, 143-151.
28. Rodríguez-Molina, B., Ochoa, M. E., Romero, M., Khan, S. I., Farfán, N., Santillan, R., & Garcia-Garibay, M. A., *Crystal Growth & Design*, **2013** *13*(11), 5107-5115.
29. Leigh Loots and Leonard J. Barbour, *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, 1° Edición, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
30. Wiedbrauk, S., Maerz, B., Samoylova, E., Mayer, P., Zinth, W., & Dube, H., *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2017** *8*(7), 1585-1592.
31. Presti, D., Wilbraham, L., Targa, C., Labat, F., Pedone, A., Menziani, M. C., ... & Adamo, C., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2017**, *121*(10), 5747-5752.
32. Zhang, Q. W., Li, D., Li, X., White, P. B., Mecinović, J., Ma, X., ... & Tian, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016** *138*(41), 13541-13550.
33. Stappert, S., Li, C., Müllen, K., & Basché, T., *Chemistry of Materials*, **2016**, *28*(3), 906-914.
34. Zhu, M., & Yang, C., *Chemical Society Reviews*, **2013**, *42*(12), 4963-4976.
35. Cho, I., Park, S. K., Kang, B., Chung, J. W., Kim, J. H., Cho, K., & Park, S. Y., *Advanced Functional Materials*, **2016**, *26*(17), 2966-2973.
36. Kaafarani, B. R., Ala'a, O., Trattnig, R., Fonari, A., Sax, S., Wex, B., ... & Timofeeva, T. V., *Journal of Materials Chemistry C*, **2013**, *1*(8), 1638-1650.
37. Sonogashira, K., Tohda, Y., & Hagihara, N., *Tetrahedron Letters*, **1975**, *16*(50), 4467-4470.
38. Goubet, N., Yan, C., Polli, D., Portalès, H., Arfaoui, I., Cerullo, G., & Pileni, M. P., *Nano Lett*, **2013**, *13*(2), 504-508.
39. Desiraju, G. R., *Crystal Design: Structure and Function Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 7, **2013**.