



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA DINÁMICA MOLECULAR EN EL
ESTADO SÓLIDO DE COMPUESTOS CONJUGADOS CON ARQUITECTURA
CARBAZOL-PI-CARBAZOL

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ANDRÉS AGUILAR GRANDA

DR. BRAULIO V. RODRÍGUEZ MOLINA
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO, 2018



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA DINÁMICA MOLECULAR
EN EL ESTADO SÓLIDO DE COMPUESTOS CONJUGADOS CON
ARQUITECTURA CARBAZOL-PI-CARBAZOL**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. ANDRÉS AGUILAR GRANDA

**DR. BRAULIO V. RODRÍGUEZ MOLINA
INSTITUTO DE QUÍMICA**



Ciudad de México, junio, 2018

Este trabajo se realizó en el laboratorio 1-6 del Departamento de Química Orgánica, en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Braulio V. Rodríguez Molina, con apoyo financiero de los proyectos CONACyT Ciencia Básica (238913) y PAPIIT-UNAM (IA201117), así como la beca otorgada por Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de registro 279212.

Los resultados obtenidos durante la elaboración de este proyecto han sido documentados en los siguientes manuscritos:

- A. **Aguilar-Granda, A.**; Pérez-Estrada, S.; Roa, A. E.; Rodríguez-Hernández, J.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez, M.; Rodríguez-Molina, B. “*Synthesis of a Carbazole-[pi]-carbazole Molecular Rotor with Fast Solid State Intramolecular Dynamics and Crystallization-Induced Emission*” *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3435.

- B. **Aguilar-Granda, A.**; Pérez-Estrada, S.; Sánchez-González, E.; Álvarez, J R.; Rodríguez-Hernández, J.; Rodríguez, M.; Roa, A. E.; Hernández-Ortega, S.; Ibarra, I. A.; Rodríguez-Molina, B. “*Transient Porosity in Densely-Packed Carbazole-(p-diethynylphenyl)-Carbazole Rotors: CO₂ and Acetone Sorption Properties*” *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7549.

Así mismo, los resultados más sobresalientes han sido presentados en los siguientes foros:

- a) **Andrés Aguilar-Granda**, Salvador Pérez-Estrada, Braulio Rodríguez-Molina “*Dynamics of carbazole-based rotors with floppy chains: synthesis and solid-state characterization*”, XIV Reunión de la Academia Mexicana de Orgánica, Mérida, Yuc., México del 19 al 23 de marzo de **2018**.
- b) **Andrés Aguilar-Granda**, Salvador Pérez-Estrada, Braulio Rodríguez-Molina “*Poly and pseudopolymorphism of a crystalline carbazol-xylene-carbazole rotor and its intramolecular dynamics*”, Atlantic Basin Conference on Chemistry, Cancún, Q. Roo., México del 23 al 26 de enero **2018**.
- c) **Andrés Aguilar-Granda**, Nathan Penagos Castellanos, Susana I. Cruz Valverde, Braulio Rodríguez-Molina “*Steric effect in the nucleus of a conjugated carbazole-based molecular rotor*”, Simposio Interno del Instituto de Química, Ciudad de México, 15 y 16 de junio de **2017**.
- d) **Andrés Aguilar-Granda**, Salvador Pérez-Estrada, Braulio Rodríguez-Molina “*Changes in the intermolecular rotation of crystalline carbazole rotor upon diffusion of volatile compounds*” 253rd American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA, USA, del 2 al 6 de abril de **2017**.
- e) **Andrés Aguilar-Granda**, Salvador Pérez-Estrada, Braulio Rodríguez-Molina “*Influencia de benceno sobre la frecuencia de rotación de un rotor molecular cristalino derivado de carbazol*”, 60 años de la Facultad de Ciencias Químicas y 4º Foro de Tópicos de Química, Orizaba, Ver., del 20 y 21 de octubre del **2016**.
- f) **Andrés Aguilar-Granda**, Salvador Pérez-Estrada, Braulio Rodríguez-Molina “*Study of molecular rotation in crystalline, conjugated carbazole-based compound*”, La Química del Siglo XXI, con motivo de los festejos por el 75 Aniversario del Instituto de Química, Ciudad de México, del 5 al 8 de abril **2016**.
- g) **Andrés Aguilar-Granda**, Braulio Rodríguez-Molina, Salvador Pérez-Estrada, Mario Rodríguez “*Crystalline organic materials made of conjugated compound using carbazole: synthesis and solid state characterization*”, Simposio Conmemorativo por los 50 años del Departamento de Química del CINVESTAV, Ciudad de México, 28 y 29 de septiembre **2015**.
- h) **Andrés Aguilar-Granda**, Braulio Rodríguez-Molina “*Synthesis and solid state characterization of organic crystalline materials with a Donor- π -Donor architecture*”, Simposio Interno del Instituto de Química, Ciudad de México, del 8 al 10 de junio de **2015**.

Jurado asignado

Presidente	Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Jorge Tiburcio Báez	CINVESTAV, IPN
Vocal	Dr. Alejandro Dorazco González	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Diego Solís Ibarra	Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM

Agradecimientos

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

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

M. en C. Elizabeth Huerta Salazar, Q. María de los Ángeles Peña Ortiz y al M. en C. Héctor Ríos Olivares por su apoyo en la capacitación y adquisición de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya por los análisis de espectroscopía de Infrarrojo y entrenamiento en el equipo.

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

M. en C. Simón Hernández Ortega por su valioso apoyo en la colección de datos cristalográficos al igual que el Dr. Rubén Alfredo Toscano.

M. en C. Virginia Gómez Vidales por su ayuda en la adquisición de los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica.

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

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

Dr. Uvaldo Hernández Balderas por la difracción de rayos X de polvos.

Índice

Resumen	2
Abstract	3
Compuestos sintetizados	4
1. Antecedentes	5
1.1. Rotores moleculares en el estado sólido	6
1.1.1. Rotores moleculares cristalinos	6
1.1.2. Rotores moleculares tridimensionales metal-orgánicos	11
1.1.3. Rotores moleculares de baja cristalinidad	14
2. Hipótesis	18
3. Objetivo General	19
3.1. Objetivos específicos	19
Capítulo I	21
Síntesis y caracterización de una familia de rotors derivados de carbazol	21
4. Introducción	23
5. Resultados y Discusión	24
5.1. Síntesis y caracterización en disolución	24
5.2. Caracterización en el estado sólido	28
5.2.1. Difracción de rayos X de monocristal (DRXM)	28
5.2.2. Difracción de rayos X de polvos (DRXP)	35
5.3. Análisis calorimétricos	39
5.4. Resonancia Magnética Nuclear en el Estado Sólido	40
5.5. Dinámica intramolecular en el estado sólido	42
5.5.1. Estudios de dinámica mediante ^{13}C CPMAS	42
5.5.2. Estudio de dinámica mediante RMN de ^2H eco de espín cuadrupolar	43
5.6. Propiedades fotofísicas	48
5.6.1. Estudios de fluorescencia en disolución y el estado sólido	48
6. Resumen del capítulo I	51
Capítulo II	53
Cambios en la dinámica de un rotor cristalino por la difusión de compuestos volátiles	53
7. Introducción	55
8. Resultados y discusión	56

8.1. Determinación estructural por radiación sincrotrón	56
8.2. Estudios de dinámica intramolecular en un solvato	58
8.3. Experimentos de microscopia en platina de calentamiento	61
8.4. Difusión de vapores de benceno y yodo a través de los cristales del rotor	62
8.5. Porosidad transiente hacia CO ₂	68
8.6. Propuesta de un mecanismo de adsorción	71
8.7. Adsorción de vapores orgánicos	73
9. Resumen del capítulo II	75
Capítulo III	77
Modificaciones en el núcleo y estatores del rotor cristalino basados en carbazol	77
10. Introducción	79
Parte uno: polimorfismo y solvatomorfismo en el rotor carbazol-xileno-carbazol	80
11. Resultados y discusión	80
11.1. Síntesis y caracterización en disolución	80
11.2. Caracterización en el estado sólido	83
11.2.1. Difracción de rayos X de monocristal (DRXM)	83
11.3. Análisis calorimétrico (DSC)	89
11.4. Dinámica intramolecular en el estado sólido	90
11.4.1. Estudios de dinámica mediante ¹³ C CPMAS	90
11.4.2. Estudios de dinámica mediante RMN de ² H en el estado sólido	91
Parte dos: síntesis de rotores carbazol-pi-carbazol con cadenas alifáticas	94
13. Resultados y discusión	94
13.1. Síntesis y caracterización en disolución	94
13.2. Pruebas de solubilidad	96
13.3. Caracterización en el estado sólido	96
13.4. Análisis calorimétrico (DSC)	97
13.5. Estudios de RMN de ² H en el estado sólido	98
14. Resumen del capítulo III	101
15. Conclusiones generales	103
16. Sección experimental	106
16.1. Materiales y métodos	107
16.2. Purificación y aislamiento de las muestras	107

16.3. Espectroscopia de Infrarrojo	107
16.4. Espectroscopía de Absorción y Fluorescencia	107
16.5. Espectrometría de Masas	108
16.6. Resonancia Magnética Nuclear en disolución	108
16.7. Difracción de Rayos X de monocristal	108
16.8. Difracción de Rayos X de polvos	109
16.9. Análisis Térmicos	109
16.10. Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido	109
16.10.1. ^{13}C CP/MAS y ^{13}C CP/MAS NQS	109
16.10.2. RMN de ^2H por la técnica de espín-eco cuadrupolar	110
16.10.2.1. Espectrómetro Bruker AV300	110
16.10.2.2 Espectrómetro Bruker AV600	110
16.11. Resonancia Paramagnética Electrónica	110
16.12. Análisis de rayos X de Fluorescencia	111
16.13. Isotermas de Adsorción	111
16.14. Microscopia en Platina de Calentamiento	112
17. Procedimientos generales de síntesis para la obtención de los compuestos	112
I. Método general de yodación de anillos aromáticos. ⁸⁴	112
II. Método para el acoplamiento C-N mediante una reacción de tipo Ullman.	113
III. Método general para el acoplamiento cruzado de Sonogashira.	113
IV. Método general para la desprotección de alquinos terminales.	114
V. Método general para la acilación de carbazol o derivados de carbazol.	114
18. Síntesis de los compuestos reportados en este trabajo.	114
19. ANEXO I	133
Parámetros de rayos X	133
20. ANEXO II	136
Espectros de ^1H y ^{13}C en disolución	136

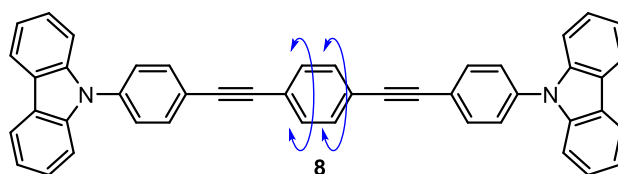
Abreviaturas y acrónimos

°	Grados
°C	Grados centígrados
¹³ C	Carbono-13
¹ H	Hidrógeno
² H	Deuterio
Å	Angstroms
ATR	Attenuated Total Reflectance
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
cm ⁻¹	Número de onda
D	Señal doble
Dd	Señal doble de doble
DART	Direct Analysis in Real Time
DCM	Diclorometano
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EM	Espectrometría de masas
EMAR	Espectrometría de masas alta resolución
EPR	Electronic Paramagnetic Resonance
FAB+	Fast Atom Bombardment
G	Gramos
GHz	Gigahertz
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
K	Grados Kelvin
kcal	Kilocalorías
kHz	Kilohertz
M	Señal múltiple
MHz	Megahertz
mL	Mililitros
Mmol	Milimol
Nm	Nanómetro
Ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
T	Señal triple
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
Δ	Desplazamiento químico
ν ₀	Desplazamiento químico relativo
ν _{max}	Vibración máxima

Resumen

Los rotores moleculares son compuestos capaces de exhibir rotación molecular en el estado sólido, y su estudio se ha centrado en establecer una relación estructura-función. En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de la dinámica intramolecular en el estado sólido de ocho rotores con arquitectura carbazol-pi-carbazol obtenidos mediante acoplamientos de Ullmann y Sonogashira, al igual que sus análogos deuterados.

Con base en lo anterior, y empleando experimentos de RMN del estado sólido a temperatura variable, fue posible determinar que únicamente el compuesto **8** presentó un movimiento rotacional en el fenileno central, con un intercambio rápido de 6 MHz a temperatura ambiente. Así mismo gracias a su naturaleza pi-conjugada se determinó que este compuesto presenta una alta emisión en el estado sólido presentando un rendimiento cuántico de Φ de 0.28.



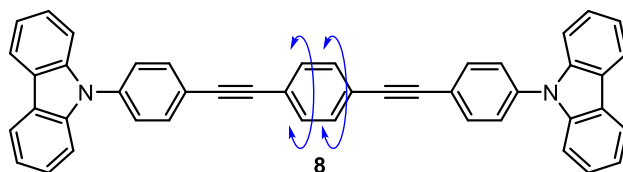
Posteriormente, se observó que el movimiento intramolecular de **8** se afecta por vapores de benceno o yodo, lo cual fue posible demostrar mediante RMN de ^2H a temperatura variable. Este hallazgo permitió determinar un tipo de porosidad denominada transiente hacia CO_2 ya que éste presentó adsorción del 39.6 % en peso (195 K).

Adicionalmente, se realizó la modificación estructural en el núcleo del rotor, incorporando fragmentos de *p*-xileno lo que dio como resultado seis estructuras cristalinas. Además, se logró reducir la frecuencia rotacional del rotador mientras que otros fragmentos de la molécula ganaron movilidad. Finalmente, este trabajo también describe las modificaciones estructurales de un rotor en las posiciones 3 y 6 del carbazol, mediante la adición de cadenas alifáticas a través de acilaciones de tipo Friedel-Crafts. Esta modificación estructural generó sólidos amorfos que preservan el movimiento intramolecular, como se describe en las secciones correspondientes.

Abstract

Molecular rotors are compounds capable of exhibiting molecular rotation in the solid state, and their study has focused on the aim of establishing a structure-function relationship. In the present work we describe the synthesis and characterization of the intramolecular dynamics in the solid state of eight rotors with carbazole- π -carbazole architecture obtained by couplings of Ullmann and Sonogashira, as well as their deuterated analogs.

Based on the above, and using NMR experiments of the solid state at variable temperature, it was possible to determine that only compound **8** presented a rotational motion in the central phenylene, with a rapid exchange of 6 MHz at room temperature. Likewise, thanks to its π -conjugated nature, it was determined that this compound presents a high emission in the solid state, with a quantum yield of Φ of 0.28.



Subsequently, it was observed that intramolecular movement of **8** is affected by vapors of benzene or iodine, which was possible to demonstrate by ^2H NMR at variable temperature. This finding allowed us to determine a type of porosity to CO_2 that we termed transient, with an adsorption of 39.6% by weight (195 K).

Additionally, some structural modifications were made in the rotor core, incorporating *p*-xylene fragments which resulted in six crystalline structures. In addition, the rotational frequency of the rotator was restricted, while other fragments of the molecule gained high mobility. Finally, this work also describes the structural modifications of a rotor in positions 3 and 6 of the carbazole, by the addition of aliphatic chains through Friedel-Crafts type acylations. This structural modification generated amorphous solids that preserve the intramolecular rotation, which is described in detail here.

Compuestos sintetizados

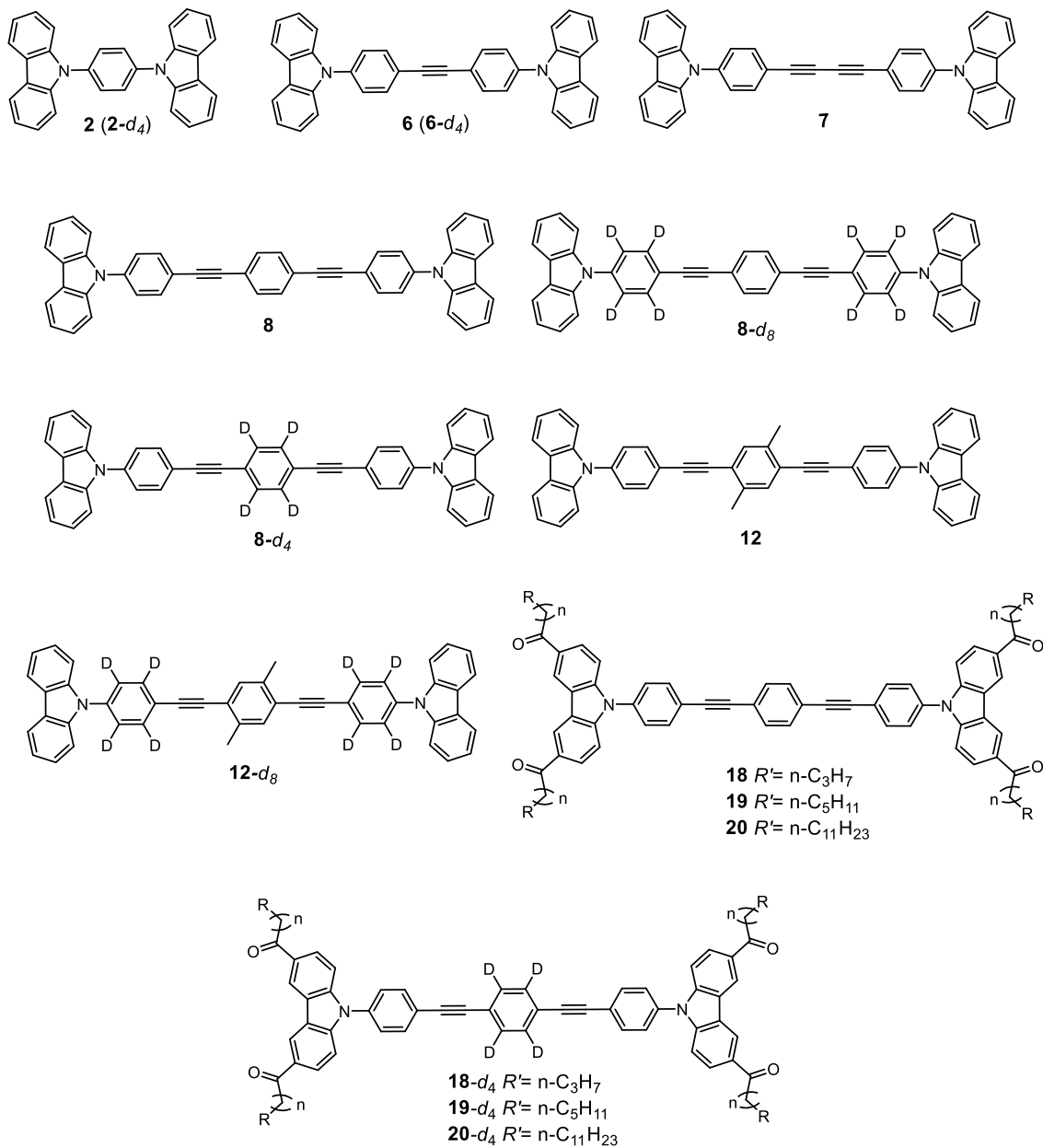


Figura 1. Compuestos sintetizados y descritos en la presente tesis

1. Antecedentes

El desarrollo de materiales orgánicos se ha convertido en un campo de intensa investigación en los últimos años. De hecho, en 2016 el premio Nobel de química fue otorgado a J. P. Sauvage, F. Stoddart y B. Feringa,¹ por sus aportaciones a esta área. Así, inspirados en la complejidad y la organización de las máquinas biológicas,² el diseño y síntesis de arreglos moleculares capaces de exhibir un movimiento preferencial, así como de desarrollar tareas sofisticadas, han transformado el campo de la ciencia de materiales de manera significativa.³

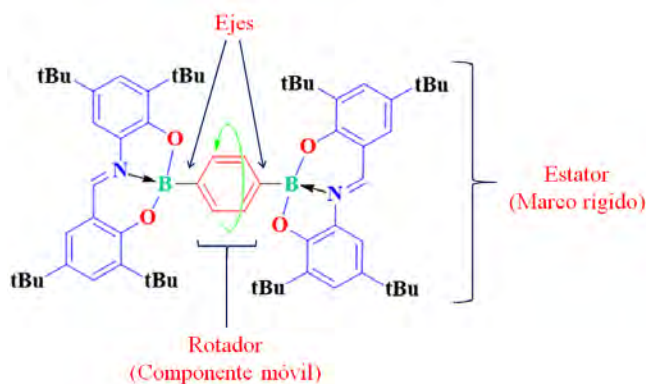


Figura 2. Ejemplo de un rotor molecular en el cual se ejemplifica un modelo de rueda y eje utilizados para estudiar su dinámica interna en el estado sólido.⁵

Desde el punto de vista de las máquinas moleculares, un rotor molecular es considerado como un arreglo artificial de moléculas en el cual el movimiento predominante es la rotación. Un rotor está constituido por tres partes esenciales:⁴ (1) una parte móvil denominado rotador o núcleo, (2) un eje sobre el cual el rotador experimenta el movimiento rotacional y (3) una parte estática llamada comúnmente estator, cuya función es conferir estabilidad y proveer volumen suficiente para que el núcleo pueda girar sin restricciones estéricas, como se ejemplifica en la Figura 2.⁵

-
1. a) Ellis, E.; Moorthy, S.; Chio, W.-I.; Lee, T.-C. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4075. b) Barnes, J. C.; Mirkin, C. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 620.
 2. Zhang, L.; Marcos, V.; Leigh, D. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, DOI.org/10.1073/pnas.1712788115.
 3. Joachim, C.; Rapenne, G. *Single Molecular Machines and Motors*; Springer: Toulouse, France, **2013**.
 4. Kottas, G. S.; Clarke, L. I.; Horinek, D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281.
 5. Ibarra-Rodríguez, M.; Muñoz-Flores, B. M.; Dias, H. V. R.; Sánchez, M.; Gomez-Treviño, A.; Santillan, R.; Farfán, N.; Jiménez-Pérez, V. M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2375.

1.1. Rotores moleculares en el estado sólido

La importancia de la dinámica intramolecular en rotores moleculares en el estado sólido radica en la posibilidad de establecer un control sobre la materia a escala molecular, ya que esto puede ser la clave para el desarrollo de materiales inteligentes.⁶ Por ello, el desarrollo de este tipo de estructuras capaces de experimentar algún tipo de movimiento colectivo en el estado sólido, permitirá explorar sus propiedades térmicas, dieléctricas e incluso ópticas como respuesta a estímulos físicos o químicos y así encontrar posibles aplicaciones en el futuro.^{7,8}

1.1.1. Rotores moleculares cristalinos

La construcción de rotores moleculares cristalinos tiene como principal objetivo emular las funciones de sistemas densamente empaquetados como las máquinas macroscópicas. El diseño de estos sistemas está regido por tres características principales: a) un volumen libre pre-programado, b) el uso de ese volumen libre por elementos que no modifiquen su forma, por ejemplo, cilindros rotatorios, y c) el uso de movimientos correlacionados por parte de los elementos que ocupan el espacio disponible.

Bajo estas premisas, varios grupos de investigación se han dado a la tarea de sintetizar y estudiar el comportamiento rotacional de rotores moleculares altamente cristalinos. El grupo de Garcia-Garibay ha trabajado con rotores basados en aril-diacetileno, como se muestra en la Figura 3a,⁹ permitiendo de esta manera que el estado sólido confine los rotores en cavidades completamente cerradas, lo que pudiera resultar en la restricción de la dinámica y el movimiento molecular en comparación con la fase líquida o gas. La Figura 3b muestra el empaquetamiento cristalino del rotor molecular con estatores de tipo tripticilo en donde se evidencia como los fragmentos voluminosos (estáticos) protegen al rotador de las interacciones

-
6. a) Lemouchi, C.; Lliopoulos, K.; Zorina, L.; Simonov, S.; Wzietek, P.; Cauchy, T.; Rodríguez-Forteza, A.; Canadell, E.; Kaleta, J.; Michl, J.; Gindre, D.; Michael, C.; Batail, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9366. b) Winston, E. B.; Lowell, P.; Vacek, J.; Chocholová, J.; Michl, J.; Price, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5188.
 7. a) Rodríguez-Forteza, A.; Kaleta, J.; Mézière, C.; Allain, M.; Canadell, E.; Wzietek, P.; Michl, J.; Batail, P. *ACS Omega* **2018**, *3*, 1293. b) Islamov, D. R.; Shtyrlin, V. G.; Serov, K. Y.; Fedyanin, I. V.; Lyssenko, K. A. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 4703.
 8. a) Ibarra-Rodríguez, M.; Muñoz-Flores, B. M.; Rasika, D., H. V.; Sánchez, M.; Gomez-Treviño, A.; Santillan, R.; Farfán, R.; Jiménez-Pérez, V. M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2375. b) Jin, Y.-J.; Park, H.; Ohk, Y.-J.; Kwak, G. *Polym. Chem.* **2017**, *132*, 79.
 9. Godínez, C. E.; Zepeda, G.; Mortko, C.J.; Dang, H.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1652.

estéricas de moléculas adyacentes en la red cristalina. A pesar de que el volumen generado alrededor del fenileno central fue ocupado por moléculas del disolvente utilizado durante su cristalización, fue posible determinar que el núcleo del rotor experimenta una frecuencia rotacional de 1.9×10^3 MHz a temperatura ambiente, con una barrera rotacional de 4.30 kcal/mol pudiendo ser considerada baja al tratarse de un sistema densamente empaquetado.¹⁰

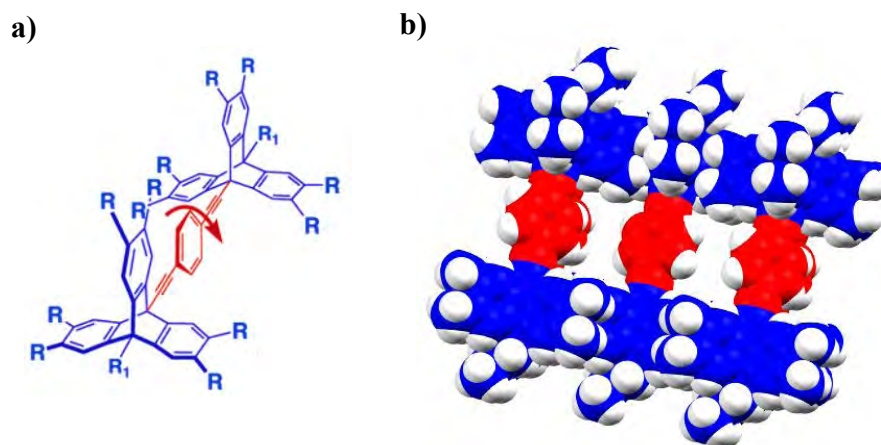


Figura 3. a) Rotor molecular con estatores triptícilo funcionalizados con grupos metilos. b) Empaquetamiento cristalino del rotor en donde se evidencia el espacio suficiente para que éste pueda rotar.

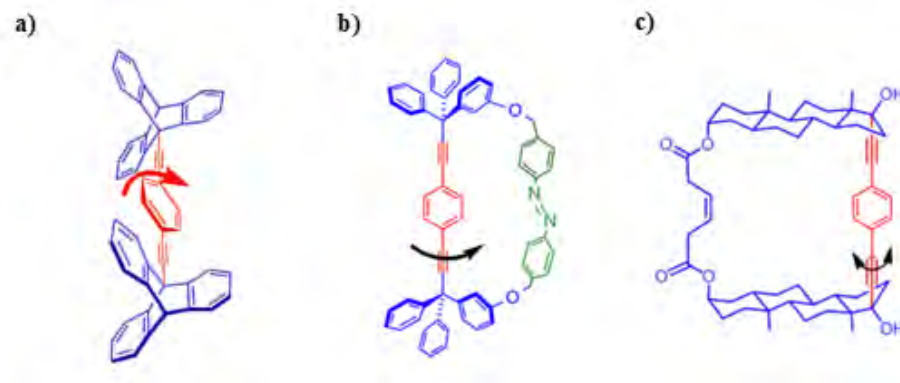


Figura 4. Ejemplos de rotores moleculares cristalinos con estatores voluminosos. a) Estatores de triptícilo,¹¹ b) Estatores de tritilo¹³ y c) Estatores esteroides.¹⁴

Además, con el propósito de reducir las restricciones estéricas alrededor del núcleo de los rotores en el estado sólido, se han descrito sistemas con grupos voluminosos derivados de

10. Khuong, T-A. V.; Zepeda, G.; Ruiz, R.; Khan, S. I.; Garcia-Garibay, M. A. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 15.
11. Godinez, C. E.; Zepeda, G.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4701.

tripticilos,¹² tritilos¹³ incluso esteroides¹⁴ como espaciadores conectados covalentemente que actúan como puentes creando un volumen libre para la rotación (Figura 4).

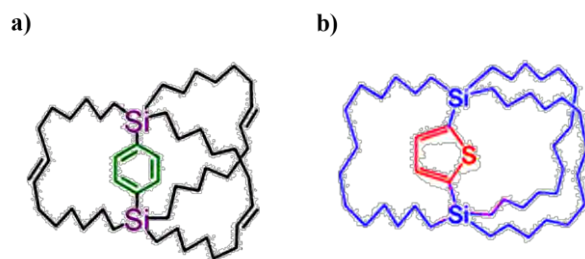


Figura 5. Rotores moleculares cristalinos de forma globular. a) Rotor con fenileno como rotador.¹⁸ b) Rotor con un núcleo de tiofeno como rotador.¹⁶

Por otra parte, el grupo de Setaka y colaboradores, han reportado una familia de rotos moleculares de forma globular (Figura 5),¹⁵ en los cuales los núcleos presentan dipolos permanentes (Figura 5b).¹⁶ Estos últimos pueden ser capaces de reorientarse como una respuesta a un cambio térmico.¹⁷ Al tratarse de compuestos densamente empaquetados, las conformaciones que adoptan las cadenas alifáticas en el estado sólido imponen cierto impedimento estérico afectando la frecuencia rotacional del núcleo, la cual se ha determinado en 1.2 kHz a temperatura ambiente con una barrera rotacional de 11.4 kcal/mol.¹⁸

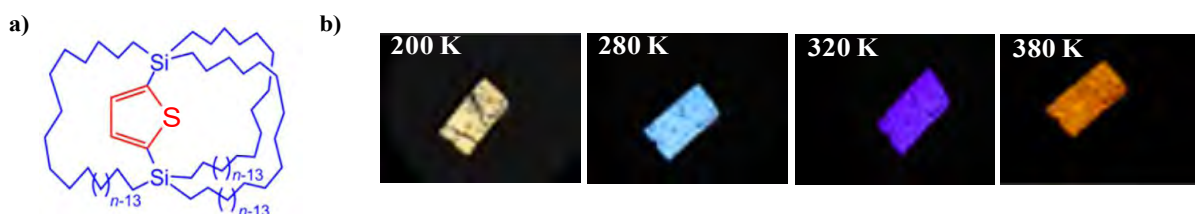


Figura 6. a) Rotor molecular con núcleo de tiofeno. b) Cambios en la birrefringencia del rotor cristalino a diferentes temperaturas, asociados a las restricciones de la rotación intramolecular.

12. Garcia-Garibay, M. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 10771.

13. Commins, P.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1611.

14. Czajkowska-Szczykowka, D.; Rodríguez-Molina, B.; Magaña-Vergara, N. E.; Santillan, R.; Morzycki, J. W.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9970.

15. a) Fijiwara, A.; Inagaki, Y.; Momma, H.; Kwon, E.; Yamaguchi, K.; Kanno, M.; Kono, H.; Setaka, W. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 6049. b) Setaka, W.; Inoue, K.; Higa, S.; Yoshigai, S.; Kono, H.; Yamaguchi, K. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8288.

16. Setaka, W.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14560.

17. Masuda, T.; Arase, J.; Inagaki, Y.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Ohhara, T.; Nakao, A.; Momma, H.; Kwon, E.; Setaka, W. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4392.

18. Setaka, W.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12458.

Así mismo, la implementación núcleos con dipolos en los rotores y la combinación con su movimiento colectivo permiten modificar propiedades ópticas en el estado sólido, tales como la birrefringencia. Un ejemplo de ello, es el rotor construido en una caja de silalcano con un núcleo de tiofeno como se ilustra en la Figura 6.¹⁹ En este caso, la reorientación de los núcleos dipolares por efecto de los cambios térmicos provoca un cambio significativo en la birrefringencia de los cristales (Figura 6b).

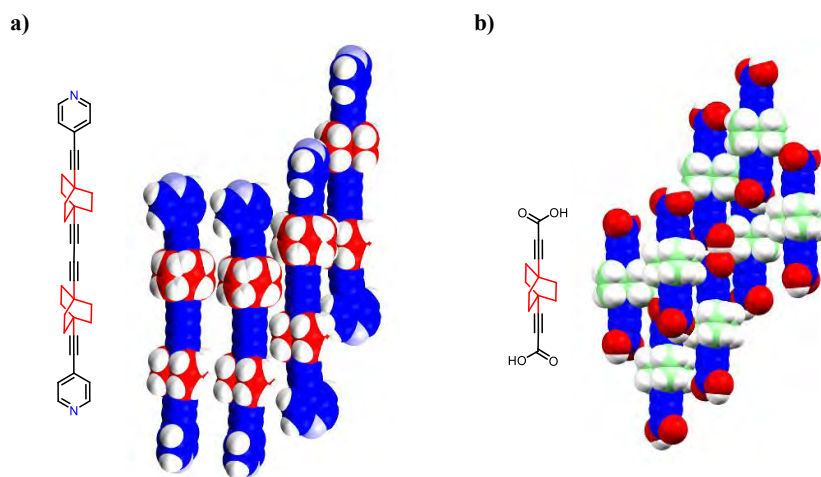


Figura 7. Empaquetamiento cristalino de los rotores: a) 1,4-bis(etinil)biciclo[2.2.2]octano y b) 1,4-bis(carboxietinil)biciclo[2.2.2]octano.

Así mismo, el grupo de Batail y colaboradores ha reportado rotores moleculares altamente cristalinos capaces de experimentar movimientos correlacionados que logran reducir de esta manera las restricciones estéricas.²⁰ Por ejemplo, se ha mostrado que rotores del 1,4-bis(etinil)biciclo[2.2.2]octano (Figura 7a) experimentan un equilibrio dinámico debido a la cercanía de moléculas vecinas en su empaquetamiento cristalino.⁶ Así mismo, rotores derivados del 1,4-bis(carboxietinil)biciclo[2.2.2]octano (Figura 7b) han llegado a presentar frecuencias rotacionales de 1.2×10^4 MHz y 3.2×10^3 MHz a temperatura ambiente con barreras rotacionales de 2.03 y 2.72 kcal/mol, respectivamente,²¹ cabe mencionar que en este caso la baja frecuencia

19. Masuda, T.; Arase, J.; Inagaki, Y.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Ohhara, T.; Nakao, A.; Momma, H.; Kwon, E.; Setaka, W. *Cryst. Growth, Des.* **2016**, *16*, 4392.

20. a) Simonov, S.; Zorina, L.; Wzietek, P.; Rodríguez-Forteza, A.; Canadell, E.; Mézière, C.; Bastien, G.; Lemouchi, C.; Garcia-Garibay, M. A.; Batail, P. *Nano. Lett.*, DOI:10.1021/acs.nanolett.8b00956. b) Lemouchi, C.; Yamamoto, H. M.; Kato, R.; Simonov, S.; Zorina, L.; Rodríguez-Forteza, Canadell, E.; Wzietek, P.; Lliopoulos, K.; Gindre, D.; Chrysos, M.; Batail, P. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3375.

21. Lemouchi, C.; Mézière, C.; Zorina, L.; Simonov, S.; Rodríguez-Forteza, A.; Canadell, E.; Wzietek, P.; Auban-Senzier, P.; Pasquier, C.; Giamarchi, T.; Garcia-Garibay, M. A.; Batail, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7880.

rotacional se debe al movimiento colectivo por parte de los rotadores. Estos valores son prueba fehaciente de que, a pesar de tratarse de sistemas condensados, el movimiento sinérgico por parte de los núcleos hace posible que exista dinámica molecular ultra-rápida en compuestos cristalinos.

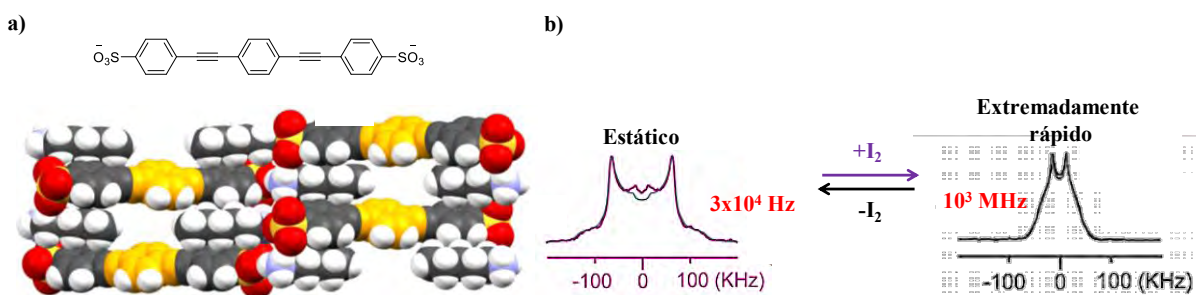


Figura 8. a) Empaquetamiento cristalino del rotor de 4,4'-bis(sulfofeniletinil)benceno con poros en la red cristalina. b) Espectro de RMN de ^2H con cambios en la forma de la señal como respuesta a un cambio en la frecuencia rotacional del rotor.

Por otro lado, empeñados en tratar de establecer un control sobre la dinámica rotacional de rotores inmersos en sistemas cristalinos, el grupo de Sozzani y colaboradores reportó un rotor molecular cristalino de 4,4'-bis(sulfofeniletinil)benceno cuyo empaquetamiento molecular evidenció la presencia de poros a través de su red cristalina (Figura 8a). La presencia de estos poros favoreció que los rotores experimentaran una frecuencia rotacional extremadamente rápida mayor a 1×10^3 MHz a temperatura ambiente, con una barrera rotacional de 6.7 kcal/mol.²²

Una vez conocida la frecuencia rotacional del rotor de 4,4'-bis(sulfofeniletinil)benceno en el estado sólido y aprovechando la porosidad permanente de los cristales, se encontró que estos cristales son capaces de adsorber vapores de CO_2 o yodo. Además, se logró determinar que la presencia de estos gases puede modificar la dinámica del rotor. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 8b, la adsorción/desorción de I_2 muestra un notable cambio en la dinámica de rotor por interacción de esta especie con el fenileno central incrementado de esta manera su barrera rotacional hasta 10.5 kcal/mol. La relevancia de estos resultados abre la posibilidad de utilizar

22. Comotti, A.; Bracco, S.; Yamamoto, A.; Beretta, M.; Hirukawa, T.; Tohnai, N.; Miyata, M.; Sozzani, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 618.

este tipo de compuestos como materiales en la detección de ciertos contaminantes ambientales.²³

1.1.2. Rotores moleculares tridimensionales metal-orgánicos

En general, el movimiento rotacional en materiales cristalinos ha sido posible gracias a las estrategias de diseño y a la forma en que estos se autoensamblan en el estado sólido, lo que ha dado lugar a la obtención de materiales densamente empaquetados. Evolucionando de esta manera de rotadores moleculares densos a materiales de porosidad evidente (MOFs)²⁴ como se ilustra en Figura 9.

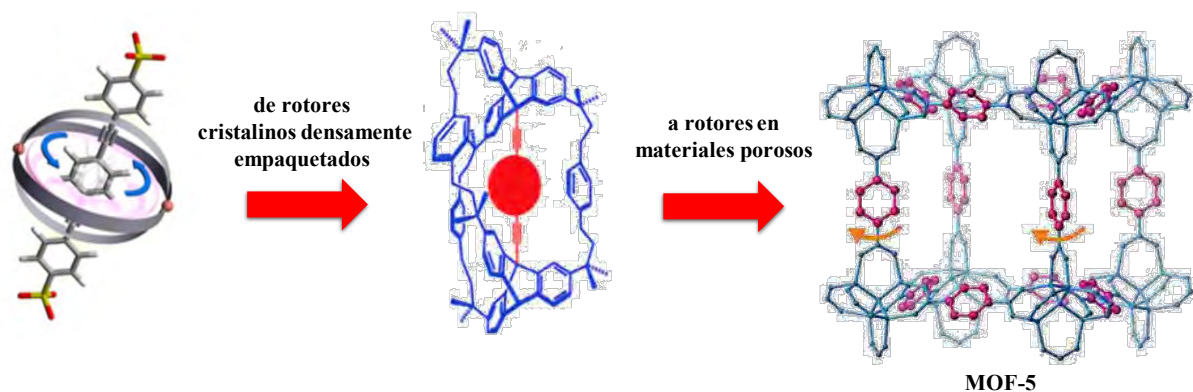


Figura 9. Representación gráfica del desarrollo de rotadores densamente empaquetados a rotadores inmersos en sistemas de porosidad evidente.^{12,22,24}

El campo de los polímeros metal-orgánicos (MOFs) o los polímeros porosos de coordinación (PCPs) es atractivo debido a la capacidad de almacenamiento de gases, separación molecular, catálisis, polimerización y propiedades optoelectrónicas.²⁵ Sin embargo, la combinación de cúmulos metálicos con espaciadores orgánicos ofrece también la posibilidad de obtener rotadores moleculares cristalinos capaces de experimentar dinámica rotacional, caracterizada por la ausencia de barreras estéricas o electrónicas.

Uno de los ejemplos más estudiados y de mayor disponibilidad es el MOF-5, el cual posee una geometría cúbica generada gracias a los vértices de Zn_4O coordinados a ligantes de 1,4-fenilendicarboxilatos, los cuales presentan una analogía con los rotadores 1,4-fenilenos

23. Comotti, A.; Bracco, A.; Sozzani, P. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1701.

24. Gould, S. L.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3246.

25. Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673.

encontrado en un gran número de rotores moleculares. A pesar de estas características estructurales, los resultados de RMN de ^2H del rotor d_4 -MOF-5 mostraron un régimen de intercambio lento a temperatura ambiente; cambiando a un régimen intermedio al elevar la temperatura entre 363 y 435 K con una barrera rotacional de 11.3 kcal/mol.²⁴

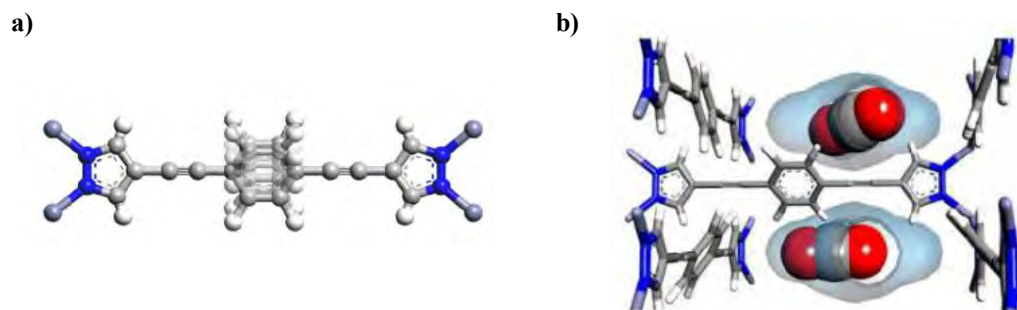


Figura 10. a) Estructura del rotor 1,4-bis(1H-pirazoil-4-etinil)benceno con rotador de *p*-fenileno. b) Representación del acomodo de las moléculas de CO_2 alrededor del rotador.

Continuando con la analogía del 1,4-fenilendicarboxilato, recientemente se reportó un MOF diseñado para contener rotores de 1,4-bis(1H-pirazoil-4-etinil)benceno con núcleos de *p*-fenileno (Figura 10), los cuales mostraron una reorientación extremadamente rápida con frecuencias de rotación de 1×10^6 MHz a 150 K. La porosidad permanente de este MOF permitió que moléculas de CO_2 adsorbidas perturbaran la frecuencia de giro del rotador reduciéndola a 1 MHz a 150 K.²⁶

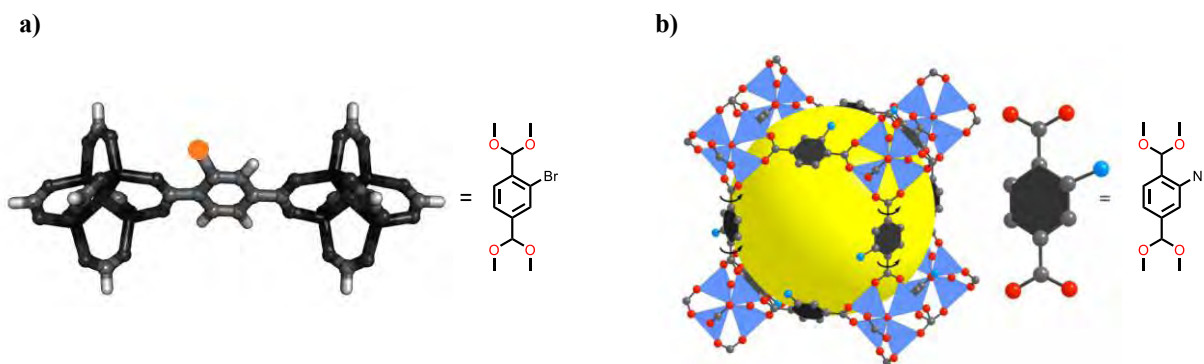


Figura 11. a) Representación de la geometría optimizada para IRMOF-2.²⁷ b) Estructura del IRMOF-3.²⁸

26. Bracco, S.; Castiglioni, F.; Comotti, A.; Galli, S.; Negroni, M.; Maspero, A.; Sozzani, P. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11210.

Por otra parte, considerando al grupo *p*-fenileno como uno de los rotadores más simples y de bajo peso molecular, la introducción de grupos funcionales a esta unidad rotacional en MOFs genera propiedades interesantes, como la respuesta a estímulos externos. Ejemplo de ello se puede observar en el IRMOF-2 cuyos cristales constituidos de clústeres de óxido de Zn coordinados a grupos bromotereftalatos (Figura 11a) son capaces de responder a un campo eléctrico externo afectado de esta manera sus interacciones dipolo-dipolo. La barrera rotacional para IRMOF-2 fue determinada por espectroscopia dieléctrica en 7.3 kcal/mol,²⁷ a diferencia del rotor IRMOF-3 con ligantes de 2-amino-1,4-bencendicarboxilato (Figura 11b), el cual presentó un comportamiento rotacional de 1 MHz a 365 K con una barrera rotacional de 5.0 kcal/mol.²⁸

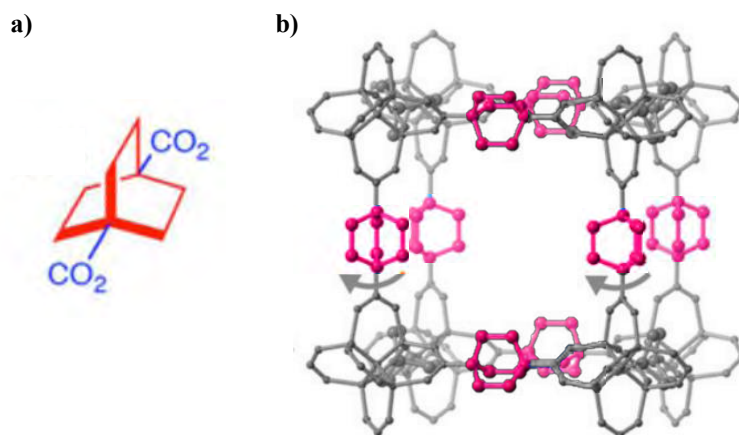


Figura 12. a) Estructura del 1,4-biciclo[2.2.2]octano dicarboxílico. b) Estructura cristalina del (BODCA)-MOFs.

Además de la incorporación de grupos fenilos como rotadores, también se han desarrollado MOFs con rotadores bicíclicos como (BODCA)-MOFs, implementado Zn_4O como nodos de coordinación y como ligante el ácido 1,4-biciclo[2.2.2]octano dicarboxílico. Así, se pudo determinar que el biciclo[2.2.2]octano experimenta una frecuencia rotacional de 76 MHz a 289 K con una barrera rotacional de 0.18 kcal/mol. Este valor de la rotación del grupo biciclo[2.2.2]octano (BCO) en el BODCA-MOF constituye un ejemplo de que la dinámica de

27. Winston, E. B.; Lowell, P. J.; Vacek, J.; Chocholousová, Michl, J. Price, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5188.

28. Morris, W.; Taylor, R. E.; Dybowski, C.; Yaghi, O. M.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1004*, 94.

rotación en cristales puede ser tan rápida como en un gas de alta densidad, o una fase líquida de baja densidad (Figura 12).²⁹

1.1.3. Rotores moleculares de baja cristalinidad

Los estudios de dinámica intramolecular en sistemas cristalinos, así como algunos compuestos de coordinación han evidenciado que el volumen libre y la relativa flexibilidad del entorno al componente dinámico puede tener una influencia significativa en la naturaleza, tanto de su función como de las propiedades que constituyen al material de estudio. Sin embargo, para tener una comprensión más profunda de la influencia del movimiento rotacional con respecto a la dimensionalidad de un material y a un volumen libre, se debe considerar también el estudio en sistemas de baja cristalinidad o amorfos.

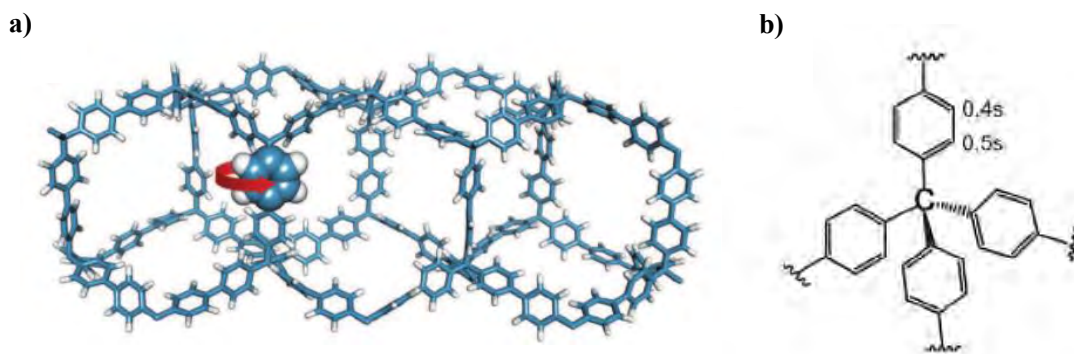


Figura 13. a) Estructura idealizada de arreglo de estructuras aromáticas porosas PAFs. b) Fragmento de politetrafenilmetano, estructura base de PAFs.³⁰

Así, los rotores moleculares de estructuras aromáticas porosas en donde su arquitectura es similar a una esponja constituida de grupos *p*-fenileno (Figura 13), presentan una dinámica rápida, incluso a temperaturas tan bajas como 200 K, la cual podría deberse a que los rotores se encuentran aislados de moléculas vecinas. Además, debido a su naturaleza porosa estos sistemas carentes de periodicidad son capaces de detectar la presencia de vapores volátiles como alcanos o yodo ya que, al contacto con el rotador, éste se ve obstaculizado y al ser eliminados, su rápida frecuencia rotacional se recupera con facilidad.

29. Vogelsberg, C.; Uribe-Romo, F. J.; Lipton, A. S.; Yang, S.; Houk, K. N.; Brown, S.; Garcia-Garibay, M. A. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 13613.

30. Comotti, A.; Bracco, S.; Ben, T.; Qiu, S.; Sozzani, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1043.

Por otra parte, se ha determinado la existencia del movimiento rotacional de núcleos de *p*-fenileno incorporados en materiales híbridos mesoporosos caracterizados por poseer una estructura reticular en forma de panal de abeja (Figura 14a). En ellos, los rotadores de *p*-fenileno se encuentran confinados dentro de capas bidimensionales de siloxanos de modo que los rotadores pueden girar en un solo eje. Con ayuda de experimentos de RMN de ^2H a temperatura variable, se determinó que los grupos *p*-fenileno se mueven con frecuencias de reorientación que varía de 10^3 Hz a 1×10^3 MHz entre 215 y 230 K con una barrera rotacional de 9.5 kcal/mol.³¹

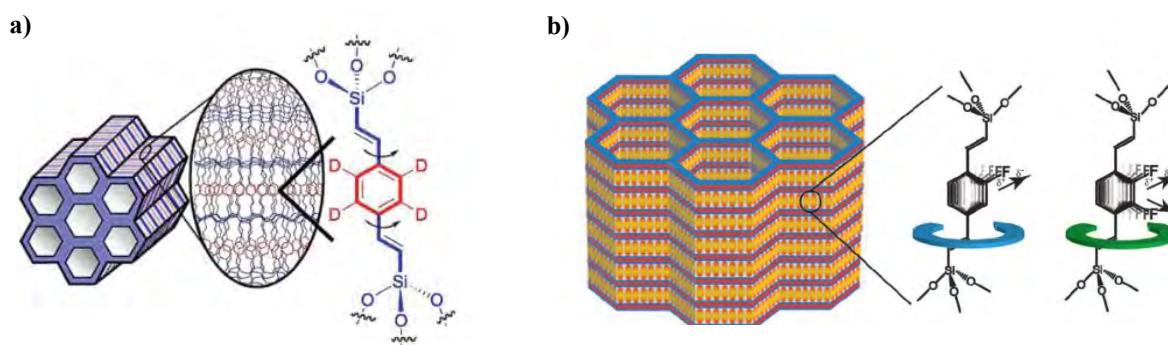


Figura 14. Representación gráfica de la posición de rotores moleculares como parte de la pared de estructuras mesoporosas: a) rotor con núcleo de *p*-fenileno,³¹ b) rotor con núcleo halogenado.³²

Así mismo, se han reportado estructuras covalentes mesoporosas basados en organosílicas fluoradas híbridas (Figura 14b), las cuales se sintetizaron con el objetivo de tener sistemas de arquitectura periódica de rotores moleculares que contengan dipolos en su estructura. En este caso, los elementos móviles, diseñados sobre la base de fracciones de *p*-divinilbenceno fluorado, se integraron en la estructura covalente robusta a través de enlaces de siloxano. Su dinámica rotacional se determinó por RMN del estado sólido mostrando una dinámica rápida de aproximadamente 1×10^3 MHz a 325 K. Además, bajo la influencia de un campo eléctrico muestran una respuesta dieléctrica debido a la reorientación que sufren los dipolos. En este caso, los canales están abiertos a la difusión de moléculas de gases, mientras que la movilidad del rotor también puede ser regulada individualmente por vapores de I_2 .³²

31. Vogelsberg, C.; Bracco, S.; Beretta, M.; Comotti, A.; Sozzani P.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Phys. Chem. B.* **2012**, *116*, 1623.

32. Bracco, S.; Beretta, M.; Cattaneo, A.; Comotti, A.; Falqui, A.; Zhao, K.; Rogers, C.; Sozzani, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4773.

En general, como se puede observar, el diseño y síntesis de rotores moleculares porosos constituye una forma adicional de ajustar sus propiedades, resaltando de esta manera su utilidad como materiales inteligentes de gran aplicación tecnológica, debido a la facilidad que tienen de responder a estímulos externos. Así, a manera de resumen, en la Tabla 1 se muestra un condensado de los rotores moleculares cristalinos descritos anteriormente ordenados de manera descendente de acuerdo con sus barreras rotacionales.

Tabla 1. Clasificación de rotores moleculares de acuerdo con su barrera rotacional.

Rotor	Naturaleza sólida	Barrera Rotacional (kcal/mol)	Frecuencia rotacional a temperatura ambiente
Figura 4 (<i>ref. 17</i>)	Cristalino	11.4	1.2×10^{-3} MHz
Figura 5 (<i>ref. 20</i>)	Cristalino	11.2	1.2×10^{-3} MHz
Figura 11 (<i>Ref. 30</i>)	Cristalino	7.3	>10 MHz
Figura 7 (<i>ref. 20</i>)	Cristalino	6.7	1×10^3 MHz
Figura 12 (<i>ref. 31</i>)	Amorfo	6.6	>10 MHz
Figura 2 (<i>ref. 9</i>)	Cristalino	4.3	1.9×10^3 MHz
Figura 6 (<i>ref. 19</i>)	Cristalino	2.0	1.2×10^4 GHz
Figura 14 (<i>ref. 34</i>)	Amorfo	3.0	1×10^3 MHz
Figura 9 (<i>ref. 24</i>)	Cristalino	0.5	9.9×10^4 MHz

Inspirados en las diversidades estructurales de los rotores moleculares antes mencionadas, en el presente trabajo se propone la síntesis y caracterización de la dinámica molecular en el estado sólido de compuestos conjugados con un diseño de tipo eje rueda derivados de carbazol.

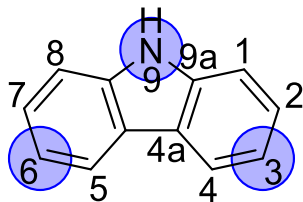


Figura 15. Estructura del carbazol con su correspondiente numeración donde se señala en azul las posiciones que pueden modificarse químicamente.

Esto debido a que el carbazol un heterociclo utilizado ampliamente en aplicaciones de dispositivos optoelectrónicos como fuente emisora³³ y debido a su facilidad de transportar carga,³⁴ es una materia prima económica, presenta una amplia facilidad de funcionalización tanto sobre átomo de nitrógeno como su esqueleto principal (Figura 15) lo que resulta en modificación de sus propiedades, así mismo, su naturaleza aromática proporcionará una gran estabilidad térmica,³⁵ favorecerá propiedades de emisión y ayudará a la cristalización de los rotores sintetizados.

33. Blouin, N.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1110.

34. Nishimito, T.; Yasuda, T.; Lee, S. Y.; Kondo, R.; Adachi, C. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 264.

35. Wex, B.; Kaafarani, B. R. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8622.

2. Hipótesis

Es posible sintetizar rotores orgánicos conjugados altamente cristalinos empleando fragmentos de carbazol como estator y fenilenos 1,4-disustituidos como núcleo, que presenten alta estabilidad térmica y rápido movimiento intramolecular que pueda ser modificado por estímulos externos como temperatura, vapores orgánicos, vapores inorgánicos, y mediante modificaciones estructurales tanto en el núcleo como en el estator.

3. Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar tanto en disolución como en el estado sólido, compuestos orgánicos conjugados que incluyan unidades de carbazol como estator y fragmentos 1,4-dietinilfenileno como rotador altamente cristalinos que presenten dinámica intramolecular

3.1. Objetivos específicos

- Sintetizar rotores moleculares con estatores de carbazol conjugados, así como sus análogos deuterados para explorar su rotación interna.
- Caracterizar las formas sólidas resultantes empleando espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X de polvos y de monocristal.
- Documentar la estabilidad térmica y las posibles transiciones de los sólidos obtenidos por técnicas de calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico.
- Estudiar la dinámica molecular interna mediante Resonancia Magnética Nuclear en el estado sólido con técnicas de ^{13}C CPMAS y ^2H eco de espín cuadrupolar.
- Realizar estudios de fluorescencia tanto en disolución como en el estado sólido de al menos uno de los rotores sintetizados.

Capítulo I

*Síntesis y caracterización en el estado sólido de una familia de
rotores moleculares derivados de carbazol*

4. Introducción

Una de las principales fuentes de inspiración de muchos grupos de investigación en máquinas moleculares artificiales es imitar los procesos naturales. Así, durante años la observación del movimiento rotacional en sistemas biológicos como la ATP sintasa,³⁶ el flagelo bacterial³⁷ o el musculo esquelético,³⁸ ha despertado el interés por desarrollar rotores capaces de realizar una tarea específica como resultado del movimiento colectivo que éstas presentan.³⁹ Por ello, con el objetivo de explorar estructuras que muestren estas características, se sugiere el diseño de rotores moleculares capaces de desarrollar procesos dinámicos en el estado sólido, de tal manera que su nivel de operación molecular pueda ser controlado por una acción macroscópica.⁴⁰

Con base en lo anterior, en esta sección se describe la síntesis de rotores moleculares cristalinos derivados del carbazol, que presenten alta estabilidad a condiciones ambientales (Figura 16). Es importante mencionar que el carbazol es un heterociclo utilizado en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, debido a que es ampliamente funcionalizable, además su naturaleza aromática le confiere una alta estabilidad térmica en un amplio intervalo de condiciones.³⁵ El diseño de eje-rueda sobre estos rotores facilitó su dinámica interna en el estado sólido, la cual fue estudiada mediante RMN de sólidos.

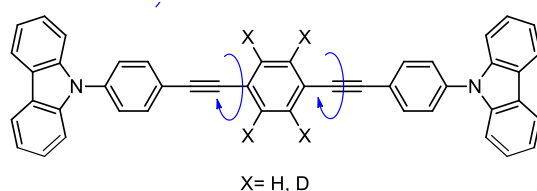


Figura 16. Estructura del compuesto **8** con sustituciones isotópicas que permitirá estudiar la dinámica molecular en el estado sólido.

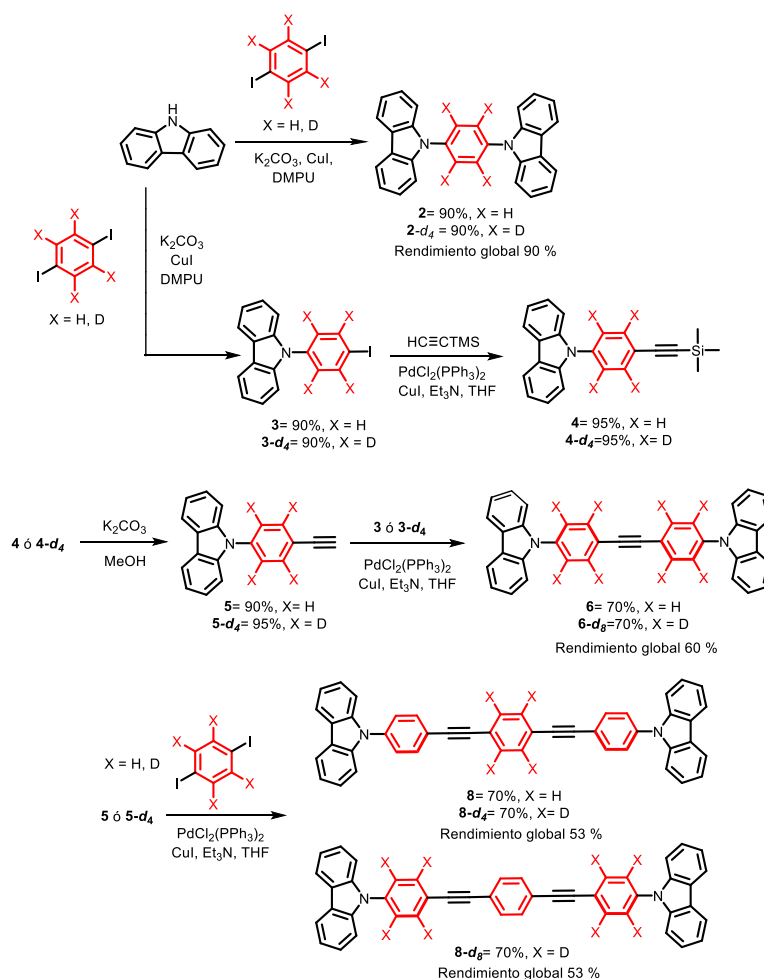
-
36. a) Arai, S.; Saijo, S.; Suzuki, K.; Mizutani, K.; Kakinuma, Y.; Ishizuka-Katsura, Y.; Ohsawa, N.; Terada, T.; Shirouzu, M.; Yokoyama, S.; Iwata, S.; Yamato, I.; Murata, T. *Nature* **2013**, *493*, 703. b) Ishijima, A.; Harada, Y.; Kojima, H.; Funatsu, T.; Higuchi, H.; Yanagida, T. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1994**, *199*, 1057.
37. Zhao, X.; Zhang, K.; Boquoi, T.; Hu, B.; Motleb, A.; Miller, K. A.; James, M. E.; Charon, N. W.; Manson, M. D.; Norris, S. J.; Li, C.; Liu, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 14390.
38. Goodsell, D. S. *The Machinery of life*, second edition, ed. Springer, New York, USA, **2009**.
39. a) Kaleta, J.; Chen, J.; Bastien, G.; Dracinsky, M.; Masát, M.; Rogers, C. T.; Ferenga, B. L.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10486. b) Cheng, C.; McGonigal, P. R.; Schneebeli, S. T.; Li, H.; Vermeulen, N. A.; Ke, C.; Stoddart, J. F. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 547.
40. a) Ariga, K.; Li, J.; Fei, J.; Ji, Q.; Hill, J. P. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1251. b) Vogelsberg, C.; Garcia-Garibay, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1892.

5. Resultados y Discusión

5.1. Síntesis y caracterización en disolución

Los compuestos *bis(carbazol-9-il)fenileno* **2**, *1,2-bis-(4-(carbazol-9-il)fenil)etino* **6** y *1,4-bis(carbazol-9-il)fenil)etinil)benceno* **8**, así como sus análogos deuterados para estudios de dinámica fueron sintetizados mediante una modificación a la reacción de Ullmann,⁴¹ generando de este modo un acoplamiento carbono-nitrógeno (C-N) que, en conjunto con una serie de reacciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira,⁴² permitió obtener las moléculas deseadas. La metodología sintética se describe de manera general en el Esquema 1.

Esquema 1. Síntesis general de las moléculas **2**, **6** y **8** así como sus análogos deuterados, **2-d₄**, **6-d₈**, **8-d₈** y **8-d₄**.



41. Samiango, D.; Marsden S. P.; Blacker A. J.; McGowan P. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525.

42. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4470.

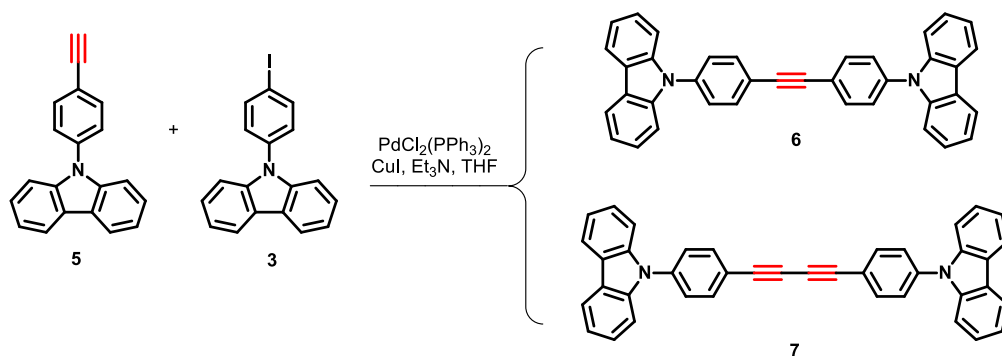
Para la obtención del compuesto **2**, se hizo reaccionar carbazol (2 eq) con 1,4-diyodobenceno (1 eq) mediante una modificación a la reacción de Ullmann⁴¹ obteniendo el producto deseado como un sólido beige con 90% de rendimiento (Esquema 1). La caracterización de este compuesto se realizó mediante RMN de ¹H y ¹³C en disolución en una y dos dimensiones. En el espectro de RMN de ¹H se observó el desdoblamiento de señales características para las unidades de carbazol y en 7.83 ppm se observó una señal simple correspondiente al anillo aromático central. Así mismo, el espectro de masas de alta resolución mostró un ion molecular de [M+1]= 409.1703, correspondiente al ion molecular esperado de 409.1704.

Para la obtención del compuesto **3**, utilizado como intermediario en la síntesis de **4**, se hizo reaccionar carbazol (1eq) con 1,4-diyodobenceno (2 eq) obteniendo **3** en un rendimiento del 90% como un sólido blanco (Esquema 1). Una vez purificado y caracterizado, el compuesto **3**, se hizo reaccionar con etiniltrimetilsilano mediante un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira,⁴² utilizando PdCl₂(PPh₃)₂ y CuI como catalizadores y trietilamina como base en tetrahidrofurano anhidro, obteniendo **4** en un 90% de rendimiento, como un sólido amarillo. El compuesto **4** se identificó mediante RMN de ¹H en el cual observó un patrón de señales tipo AA'XX' con un desplazamiento (ν_0)⁴³ de 7.71 ppm (4H, J_{AX} = 8.75 Hz), característico para un anillo aromático *p*-disustituido. Además, su espectro de masa de alta resolución mostró un ion molecular de [M+1]= 340.1521 consistente con el ion molecular del compuesto deseado de 340.1520. Adicionalmente, en el espectro de IR se observaron bandas de estiramiento en 3053 cm⁻¹ (C-H aromático), 2957 cm⁻¹ (C-H alifático) y 2157 cm⁻¹ (C≡C) que corroboran la obtención del producto de interés.

A continuación, la desprotección de **4** se realizó usando K₂CO₃ en MeOH a temperatura ambiente dando como resultado **5** en un 95% de rendimiento, como un sólido blanco. Su espectro de RMN de ¹H, mostró una señal en 3.20 ppm característica de un hidrógeno de alquino terminal, lo que confirmó que se llevó a cabo la desprotección de **4**. Por otro lado, el espectro de masas de alta resolución presentó el ion molecular de [M+1]= 268.1124 consistente con el ion molecular esperado de 268.1126, mientras que en su espectro de IR se observó una banda de estiramiento C-H de alquino terminal en 3258 cm⁻¹.

43. Günther, H. *NMR spectroscopy: basic principles, concepts, and applications in chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **2013**.

Esquema 2. Obtención del compuesto **6** y producto homoacoplado Glaser **7**.



Una vez obtenido el compuesto **5**, se procedió a la obtención del compuesto **6**. Al hacer reaccionar los compuestos **5** y **3** en una proporción equimolar 1:1 bajo las condiciones estándar de Sonogashira, se obtuvo **6** en un 70% de rendimiento (Esquema 2). En su espectro de RMN de ¹³C se observó una señal en 89.7 ppm que corresponde al carbono cuaternario con hibridación *sp* del fragmento alquino y en su espectro de RMN de ¹H se detectó la ausencia de la señal en 3.20 ppm correspondiente al hidrógeno del alquino terminal, lo que sugirió que se llevó a cabo el acoplamiento. Adicionalmente, se logró confirmar la obtención de **6** mediante espectrometría de masas de alta resolución ya que el ion molecular de [M+1]= 508.1931 encontrado coincide con la masa molecular del compuesto esperado de 508.1939. Finalmente, en su espectro de IR se observaron bandas características de estiramiento C-H (aromático) en 3050 cm⁻¹ y C≡C en 2113 cm⁻¹. Por otra parte, durante la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, se obtuvo el compuesto *1,4-bis(4-(carbazol-9-il)fenil)buta-1,3-diino* **7**, como resultado del homoacoplamiento entre los alquinos terminales del compuesto **5**. De acuerdo a las condiciones estándares de reacción utilizadas, este compuesto puede considerarse como un producto de acoplamiento de Glaser,⁴⁴ el cual es generado principalmente cuando el acetiluro de cobre producido durante el ciclo catalítico se adiciona oxidativamente al Pd(0) bajo la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno.⁴⁵

44. a) Duxbury, C. J.; Cummins, D.; Heise, A. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3795. b) Fomina, L.; Vazquez, B.; Tkatchouk, E.; Fomine, S. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 6741.

45. Batsanov, A. S.; Collings, J. C.; Fairlamb, I. J. S.; Holland, J. P.; Howard, J. A. K.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Parsons, A. C.; Ward, R. M.; Zhu, J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 703.

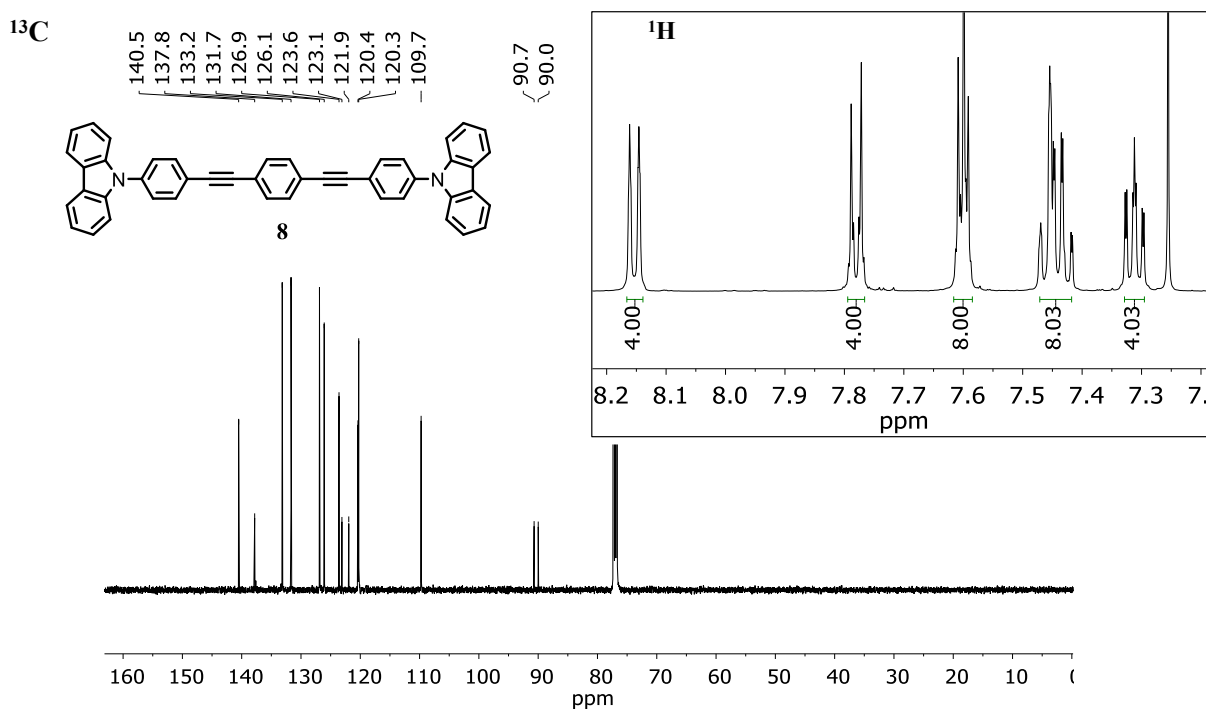


Figura 17. Región aromática del espectro de ^1H y espectro ^{13}C de **8** en CDCl_3 a 300 MHz y 75 MHz, respectivamente.

Finalmente, la obtención del compuesto **8** consistió en hacer reaccionar el compuesto **5** con el 1,4-diyodobeneno, obteniendo **8** en un 70 % de rendimiento (Esquema 1). El compuesto **8** se caracterizó mediante RMN de ^1H y de ^{13}C en una y dos dimensiones. En su espectro de RMN de ^1H se observó un sistema AA'XX' con desplazamiento (ν_0)⁴³ de 7.69 ppm (8H, d, J_{AX} = 8.6 Hz) y una señal simple en 7.6 ppm (4H) que corresponde al anillo central de la molécula, mientras que en su espectro de ^{13}C se observaron señales en 90.7 ppm y 90.0 ppm, correspondientes a los carbonos cuaternarios con hibridación *sp*, lo que sugirió que se llevó acabo el acoplamiento deseado como se muestra en la Figura 17. Además, su espectro de masas de alta resolución mostró un ion molecular en $[\text{M}+1] = 608.2252$ que coincide con el ion molecular esperado de 608.2248. Una vez purificados y caracterizados en disolución, se procedió a su caracterización en el estado sólido, iniciando por la difracción de rayos X como se describe a continuación.

5.2. Caracterización en el estado sólido

5.2.1. Difracción de rayos X de monocristal (DRXM)

La difracción de rayos X de monocristal es un método físico que provee información detallada de la unión entre átomos intra- e intermoleculares, los cuales pueden ser fuertes, moderados o débiles, o bien puede proporcionar parámetros de unión entre los mismos responsables del empaquetamiento cristalino y de su geometría molecular.⁴⁶ Esta técnica poderosa permitió estudiar las propiedades y arreglos cristalinos de las moléculas **2**, **6**, **7** y **8**. El estudio detallado de sus empaquetamientos cristalinos permitió establecer una relación entre su arreglo cristalino (estructura) y la frecuencia rotacional (función), así como entender las interacciones responsables que permiten el movimiento rotacional de las moléculas objetivo en el estado sólido.

Para la obtención de cristales adecuados para su difracción de rayos X, primero se determinó la solubilidad de los compuestos con diferentes disolventes, iniciando con los que funcionan como donadores y aceptores de hidrógeno. Posteriormente, se usaron únicamente aceptores de hidrógeno y finalmente se emplearon los que no son aceptores ni donadores de hidrógeno.⁴⁷ Con estas pruebas de solubilidad se encontró que **2**, **6**, **7** y **8** son muy solubles en cloroformo, tetrahidrofurano, diclorometano y benceno caliente, ya que a temperatura ambiente son parcialmente solubles. Así mismo, se determinó que son parcialmente solubles en acetona, etanol, metanol, acetato de etilo y acetonitrilo caliente, mientras que a temperatura ambiente son insolubles. Finalmente, se logró la obtención de cristales sin disolvente de **2**, **6** y **7** adecuados para su difracción de rayos X, mientras que para el compuesto **8** solo se logró crecer un cristal en forma de solvato de benceno.

Mediante la técnica de evaporación lenta a temperatura ambiente se obtuvieron cristales para el compuesto **2** a partir de una mezcla diclorometano/acetato de etilo (1:1). Así mismo, los cristales para el análisis por difracción de rayos X de **6** y **7** se obtuvieron por evaporación lenta de tetrahidrofurano y acetato de etilo, respectivamente. Para el caso del compuesto **8**, se lograron crecer cristales en forma de solvato a partir de benceno, el cual resultó ser inestable a

46. Nishio, M. *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, *6*, 130.

47. Guguta, C.; Eeuwijk, I.; Smits, J. M. M.; de Gelder, R. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 823.

temperatura ambiente por lo que tuvo que ser colectado a baja temperatura. Los parámetros obtenidos del análisis de la difracción de rayos X se encuentran en la sección de anexos.

A continuación, se describe de manera detallada el análisis estructural de las muestras cristalinas de **2**, **6**, **7** y **8**.

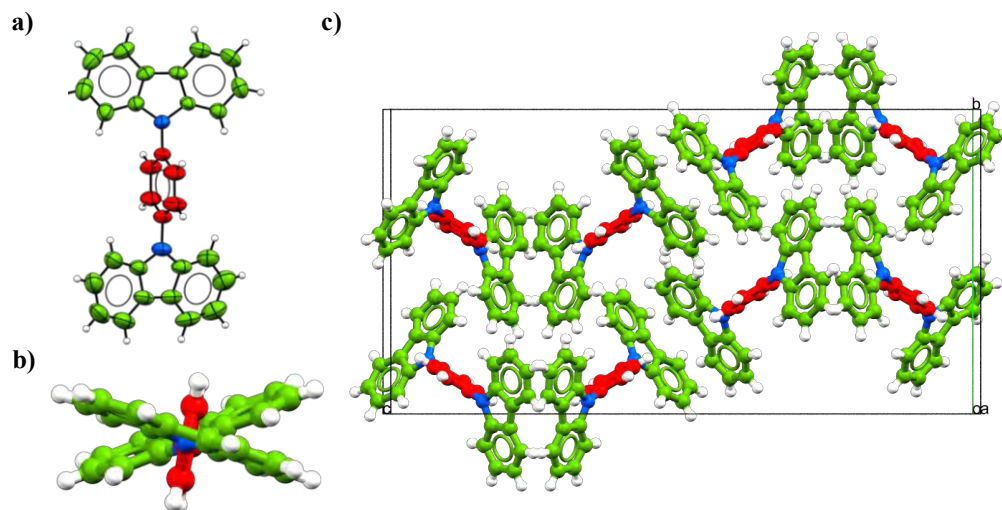


Figura 18. a) Diagrama ORTEP del compuesto **2**. b) Vista lateral que resalta la torsión de las unidades que forman la estructura. c) Empaquetamiento cristalino del compuesto **2** obtenido de diclorometano/acetato de etilo 1:1.

El compuesto **2** cristalizó en un sistema ortorrómbico con grupo espacial *Pbca* presentando una molécula por unidad asimétrica, coincidiendo con los valores de estructura previamente reportado para este compuesto.⁴⁸ La Figura 18, muestra el diagrama ORTEP del compuesto **2** colectado a temperatura ambiente, así como su empaquetamiento cristalino. Por otra parte, en la Figura 18b, se puede observar como las tres unidades moleculares que componen la estructura (dos de carbazol y un fenilo) se encuentran totalmente torsionadas. Los ángulos de torsión (θ) entre el plano del carbazol y el fenileno central se encuentran en 84.6° , los cuales están determinados por el conjunto de interacciones débiles entre los anillos aromáticos, el impedimento estérico y/o la repulsión electrostática entre anillos aromáticos y el carbazol.⁴⁹

48. Kaafarani R. B.; El-Ballouli A. O.; Trattnig R.; Fonari A.; Sax S.; Wex B.; Risko C.; Khnayser R. S.; Barlow S.; Patra D.; Tomofeeva T. V.; List E. J. W.; Brédas J.; Marder S. R. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 1638.

49. a) Lifshits, L.M.; Singh, V.; Zeller, M.; Klosterman, J. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2006**, *72*, 901. b) Phillips, D. *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *105*, 307.

Analizando su empaquetamiento cristalino, se encontró que las interacciones que gobiernan la estabilidad del cristal son interacciones intermoleculares de tipo C-H \cdots π entre moléculas vecinas que se agrupan principalmente en forma de zigzag propagándose a lo largo del eje cristalográfico *b* (Figura 19a).

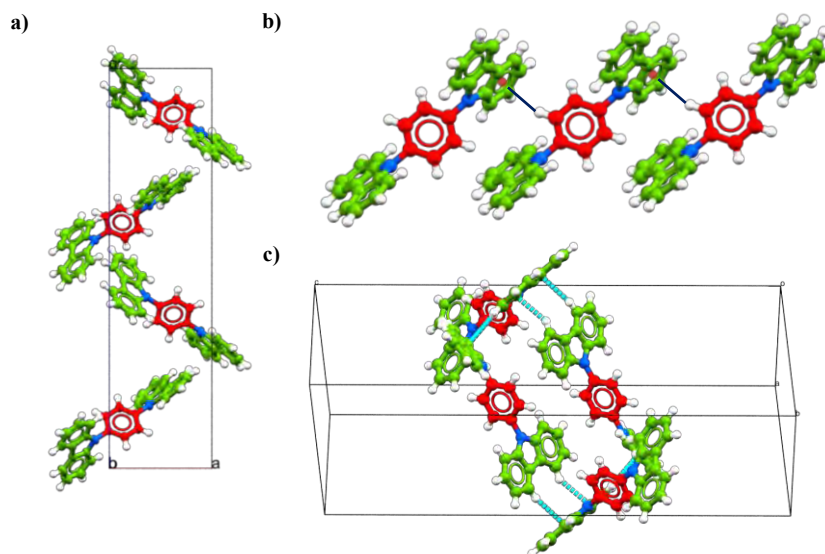


Figura 19. a) Apilamiento en forma de zigzag a través del eje cristalográfico *c*. b) Interacciones C-H \cdots π entre el anillo central y el carbazol. c) Interacciones C-H \cdots π que dan estabilidad al empaquetamiento cristalino.

Las interacciones C-H \cdots π , son un tipo de contacto similar al puente de hidrógeno que se favorece entre un ácido débil (C-H) y una base débil (sistema π),⁵⁰ y son las responsables de la estabilidad cristalina. De las interacciones C-H \cdots π determinadas en el análisis del empaquetamiento cristalino de **2**, se encontró que una de las más significativas es aquella que se forma entre uno de los hidrógenos del fenilo central y uno de los centroides del carbazol, ya que esta interacción puede interferir con el movimiento rotacional que el fenileno central pueda presentar (Figura 19b). En este caso, el hidrógeno actúa como ácido débil dirigiéndose hacia la densidad π de uno de los anillos aromáticos del carbazol con una distancia menor a la suma de los radios de Van der Waals de 2.74 Å y un ángulo de 152° (Tabla 2). Como se puede observar, el resto de las interacciones C-H \cdots π son las encargadas de dar mayor estabilidad al sistema

50. Nishio, M. *J. Mol. Struct.* **2012**, 1018, 2.

cristalino (Figura 17c). En la Tabla 2, se anexan los parámetros geométricos de este tipo de interacciones.

Tabla 2. Parámetros geométricos de las interacciones C-H \cdots π del compuesto **2**.

X-H \cdots Cg	H \cdots Cg (Å)	X-Cg (Å)	X-H \cdots Cg (°)	Código de simetría
C(1)-H(1) \cdots Cg(6)	2.88	3.666 (5)	142	1/2-x, -1/2+y, z
C(4)-H(4) \cdots Cg(4)	2.85	3.757 (5)	166	1/2+x, 3/2-y, -z
C(5)-H(5) \cdots Cg(1)	2.84	3.751 (5)	166	1/2+x, 3/2-y, -z
C(1')-H(1') \cdots Cg(2)	2.79	3.604 (4)	146	-1/2+x, y, 1/2+z
C(11)-H(11) \cdots Cg(5)	2.74	3.589 (4)	152	1+x, y, z

En el caso del compuesto **6**, éste cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial P2₁/c. En la Figura 20, se muestra la estructura cristalina en donde se puede apreciar como los anillos aromáticos centrales se encuentran casi coplanarios entre ellos, mientras que los dos fragmentos correspondientes a las unidades de carbazol se encuentran perpendiculares al plano que describen los anillos aromáticos centrales.

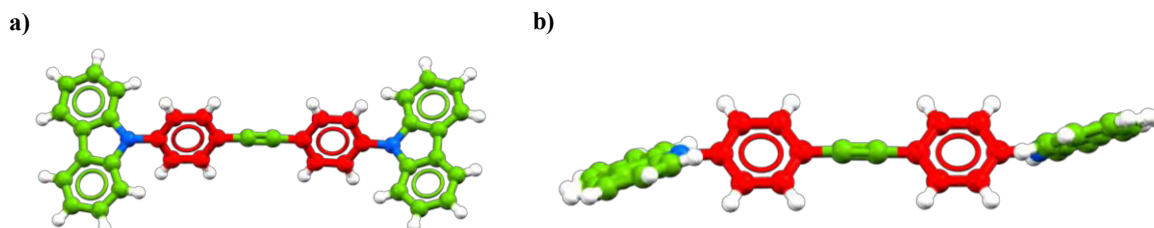


Figura 20. a) Estructura cristalina del compuesto **6**. b) Vista frontal de **6** que muestra la posición de las unidades de carbazol.

En este caso, los ángulos de torsión (θ) entre las unidades de carbazol y los fenilenos se encuentran en 65.8°, mientras que los fenilenos centrales presentan una ligera torsión angular (Φ) de 4°.

Debido a la naturaleza química del carbazol, nuevamente son las interacciones C-H \cdots π las que gobiernan el empaquetamiento cristalino. Es importante recordar que este tipo de interacciones

son las encargadas de determinar la estabilidad de cristales orgánicos y el ensamble de unidades moleculares dentro de estructuras supramoleculares.⁵¹

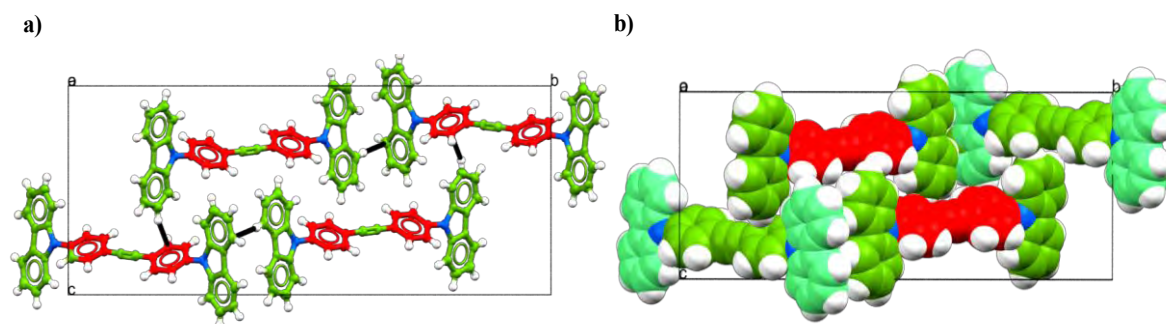


Figura 21. a) Representación de las interacciones C-H... π en el compuesto **6**. b) Impedimento estérico de moléculas vecinales alrededor de los fenilenos centrales.

El análisis detallado de su empaquetamiento cristalino, permitió determinar la presencia de interacciones C-H... π , las cuales principalmente se forman entre el hidrógeno 2(H) del carbazol y la nube π de un de los fenilenos centrales (Figura 21a). Los parámetros geométricos de las interacciones se muestran en la Tabla 3. Cabe mencionar que la presencia de estas interacciones favorece el acercamiento de moléculas vecinales alrededor de los fenilenos centrales (Figura 21b), lo que en primera instancia sugiere un impacto negativo sobre la frecuencia rotacional que pudiera tener esta molécula.

Tabla 3. Parámetros geométricos de las interacciones C-H... π del compuesto **6**.

D-H...Cg	H...Cg (Å)	D-H...Cg (Å)	D-H...Cg (°)	Código de simetría
C(2)-H(2)...Cg(7)	2.88	3.795 (3)	167	x, 3/2-y, -1/2+z
C(4)-H(4)...Cg(5)	2.99	3.841 (3)	153	2-x, -1/2+y, 1/2-z
C(4')-H(4')...Cg(4)	2.97	3.811 (3)	151	1-x, 1/2+y, 1/2-z
C(2')-H(2')...Cg(8)	2.89	3.686 (3)	144	-x, 2-y, -z
C(11)-H(11)...Cg(4)	2.54	3.390 (3)	153	-1+y, y, z
C(11')-H(11')...Cg(6)	2.64	3.486 (2)	152	1+y, y, z

Por otro lado, el compuesto de acoplamiento de Glaser **7** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$. La estructura cristalina y el empaquetamiento cristalino del

51. Nishio, M. *Crys. Eng. Comm.* **2004**, *6*, 130.

compuesto **7** se muestra en la Figura 22. El análisis de su empaquetamiento cristalino reveló que las interacciones que dan estabilidad al sistema cristalino son el mismo tipo que aquellas observadas para los compuestos **2** y **6**.

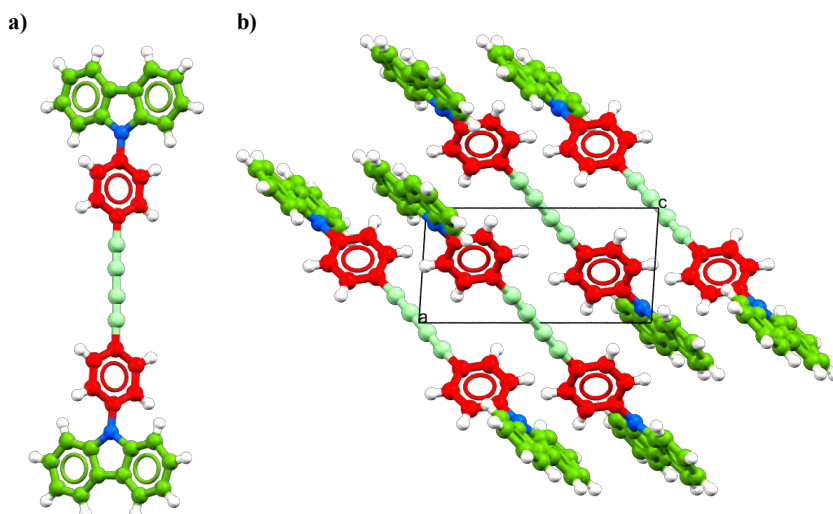


Figura 22. a) Estructura cristalina del compuesto **7**. b) Empaquetamiento cristalino del compuesto **7** obtenido de acetato de etilo a temperatura ambiente.

La Figura 22a muestra la torsión de las unidades de carbazol con respecto a los fenilenos centrales, mientras que los anillos centrales unidos mediante el 1,3 diino se encuentran en el mismo plano. Continuando con el análisis cristalino del compuesto **7**, se pudo determinar que las interacciones C-H \cdots π son las responsables de la planarización de los fenilenos centrales, y de que el empaquetamiento cristalino se ordene en capas paralelas que se propagan a lo largo del eje cristalográfico *a*, como se puede observar en la Figura 23.

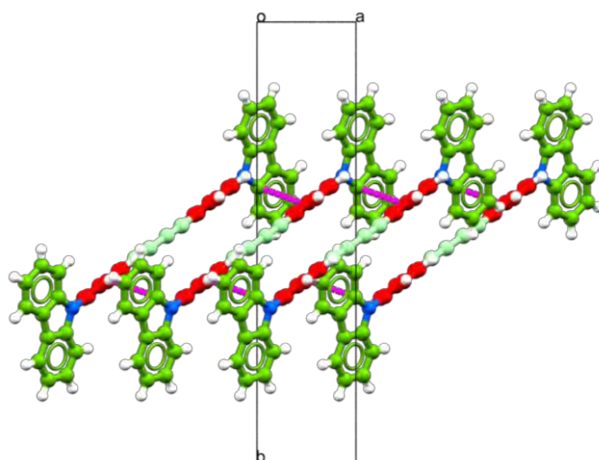


Figura 23. Arreglo cristalino del compuesto **7** a lo largo del eje cristalográfico *a*.

Tabla 4. Parámetros geométricos de las interacciones C-H \cdots π del compuesto **7**.

D-H \cdots Cg	H \cdots Cg (Å)	D-H \cdots Cg (Å)	D-H \cdots Cg (°)	Código de simetría
C(11)-H(11) \cdots Cg(2)	2.57	3.342 (6)	141	-1+x, y, z
C(11)-H(11) \cdots Cg(5)	2.71	3.299 (6)	122	-1+x, y, z

Por último, el compuesto **8** se logró cristalizar en forma de solvato a partir de benceno. Es importante enfatizar que estos cristales resultaron ser inestables a temperatura ambiente por lo que tuvieron que ser colectados a baja temperatura (150 K). El compuesto **8** cristalizó en un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial C2/c. La Figura 24 muestra la estructura cristalina del compuesto **8** en el cual se puede apreciar como los anillos aromáticos centrales se encuentran en el mismo plano, mientras que los dos fragmentos de carbazol se encuentran perpendiculares al plano que describen los anillos centrales con ángulos de torsión (θ) de 64.2°.

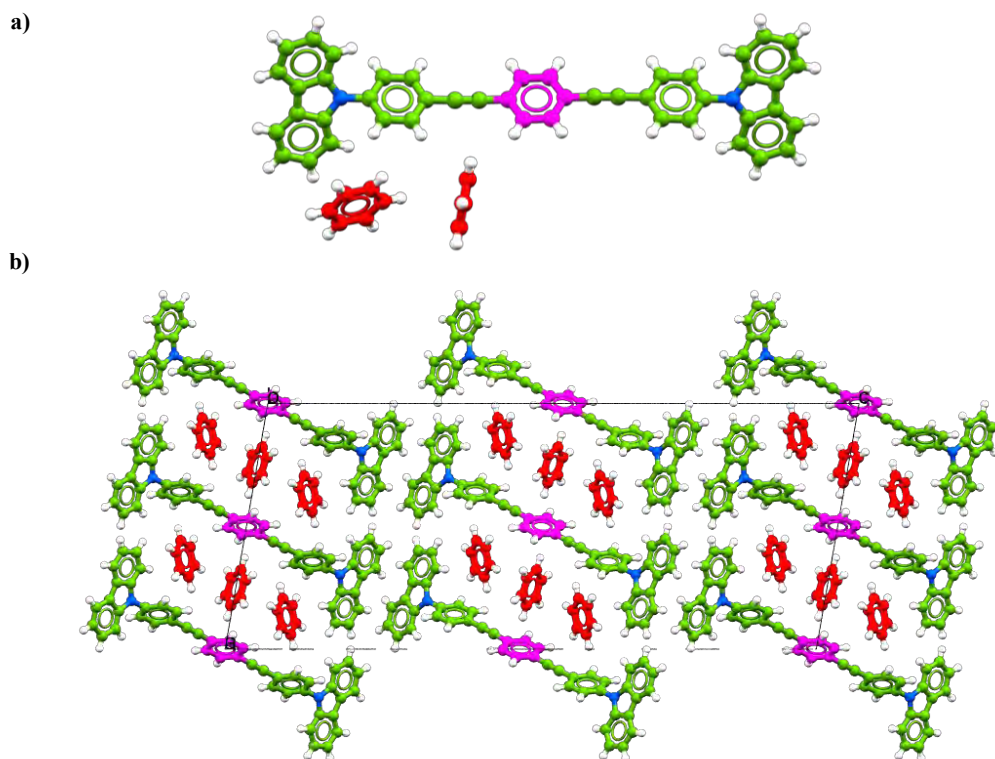


Figura 24. a) Estructura cristalina del compuesto **8** junto con dos moléculas de benceno. b) Empaquetamiento cristalino de **8** mostrando las moléculas de benceno atrapadas dentro de la red cristalina.

El análisis detallado de su empaquetamiento cristalino reveló un arreglo en forma de andamios en donde las moléculas de benceno quedan encapsuladas en medio de dos moléculas del compuesto **8** (Figura 24b). Este análisis evidenció que las moléculas de benceno atrapadas en la red cristalina forman interacciones C-H $\cdots\pi$ de tipo cara-borde con una distancia C-H_{benceno}-Centroide_{de 8} de 2.72 Å y un ángulo de 152 ° (Figura 25).

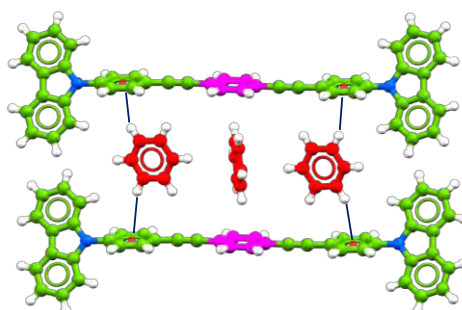


Figura 25. Representación de las interacciones C-H $\cdots\pi$ entre las moléculas de benceno atrapadas en la red cristalina con la estructura del compuesto **8**.

Tabla 5. Parámetros geométricos de las interacciones C-H $\cdots\pi$ del compuesto **6**.

D-H \cdots Cg	H \cdots Cg (Å)	D-H \cdots Cg (Å)	D-H \cdots Cg (°)	Código de simetría
C(11)-H(11) \cdots Cg(3)	2.67	3.509 (1)	147	x, -1+y, z
C(23)-H(23) _{benceno} \cdots Cg8(4)	2.88	3.774 (3)	157	1/2+x, 1/2+y, z
C(28)-H(28) _{benceno} \cdots Cg8 (5)	2.72	3.586 (2)	152	x, 1+y, z
C(28)-H(28) _{benceno} \cdots Cg8 (5)	2.72	3.586 (2)	152	-x, -y, -z

5.2.2. Difracción de rayos X de polvos (DRXP)

Con el propósito de evaluar la naturaleza cristalina de los compuestos obtenidos con un mayor volumen del sólido en estudio, se realizó un estudio mediante difracción de rayos X de polvos previo al análisis por resonancia en el estado sólido, lo cual permitió establecer una correlación entre el arreglo cristalino (estructura) y la dinámica molecular (función). Es importante recordar que esta técnica permite evaluar las condiciones de cristalización, con el propósito de distinguir entre aquellas que favorecen la cristalinidad y aquellas que producen sólidos amorfos. Además, los patrones de difracción obtenidos por esta técnica se utilizan como huellas digitales que permiten identificar compuestos que presenten polimorfismo cristalino.

Para ello, fue necesario recrystallizar todas las muestras en los disolventes de elección. Por ejemplo, 200 mg del compuesto **2** se recrystallizaron en una mezcla de diclorometano/acetato de etilo (1:1), mientras que 150 mg de **6** y **8** se recrystallizaron en diclorometano.

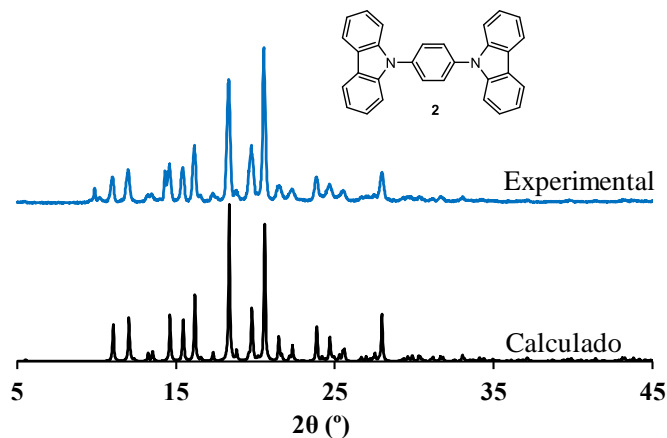


Figura 26. Patrón de difracción de rayos X de polvo para **2**.

En la Figura 26, se muestra el patrón de difracción de rayos X de polvos del compuesto **2**, en el cual se puede observar su alta cristalinidad, esto debido a la presencia de picos de difracción de Bragg bien definidos. Además, al realizar una comparación con el difractograma calculado a partir de los datos obtenidos de la difracción de rayos X de monocristal, se pudo observar una excelente coincidencia entre el patrón calculado y el determinado experimentalmente, indicando que todo el material que constituye **2** presenta el mismo arreglo cristalino que el monocristal difractado de **2**.

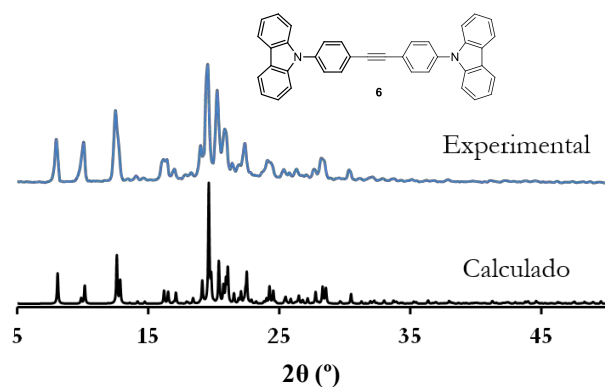


Figura 27. Patrón de difracción de rayos X de polvos de **6**.

De la misma manera al comparar el patrón de polvos del compuesto **6** con el difractograma calculado a partir de los datos de monocristal, se corroboró de nuevo la similitud que existe entre los dos patrones de difracción. Así mismo, se puede concluir que al igual que **2**, el bulto de **6** es altamente cristalino con el mismo arreglo cristalográfico que el de su monocristal, lo que descarta la presencia de otro polimorfo para este compuesto (Figura 27).

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, los cristales obtenidos en forma de solvato de **8** resultaron ser inestables. En este caso, no fue posible evaluar la naturaleza cristalina de un mayor volumen del compuesto **8** en forma de solvato. Sin embargo, se realizó un estudio mediante difracción de rayos X de polvos de cristales desolvatados del compuesto **8**, el cual se comparó con una muestra de **8** recristalizada de diclorometano y con el patrón de difracción de polvos calculado a partir de los datos de rayos X del solvato.

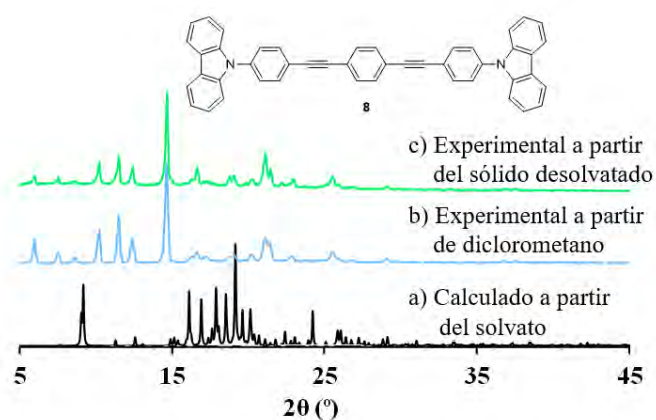


Figura 28. Patrón de difracción de rayos X de polvo para **8**. a) Sólido en forma de solvato. b) Sólido recristalizado en diclorometano. c) Cristales desolvatados.

Así, al comparar el patrón de rayos X de polvos calculado a partir de los datos de monocristal del solvato (Figura 28a) y el patrón de difracción de rayos X de polvos cuando el compuesto **8** es recristalizado de diclorometano (Figura 28b), se puede observar que se trata de sólidos diferentes debido a que los picos de difracción no coinciden, evidenciando que el solvato es inestable a temperatura ambiente y tiende a migrar a otra forma cristalina. Al incluir en la comparación el difractograma de la difracción de rayos X de polvos de cristales desolvatados (Figura 28c) se pudo observar la excelente coincidencia entre los patrones de difracción 28b y 28c, indicando que existe una transición sólido-sólido del solvato a otra forma cristalina de fácil reproducibilidad que se puede obtener de diclorometano y también de tetrahidrofurano.

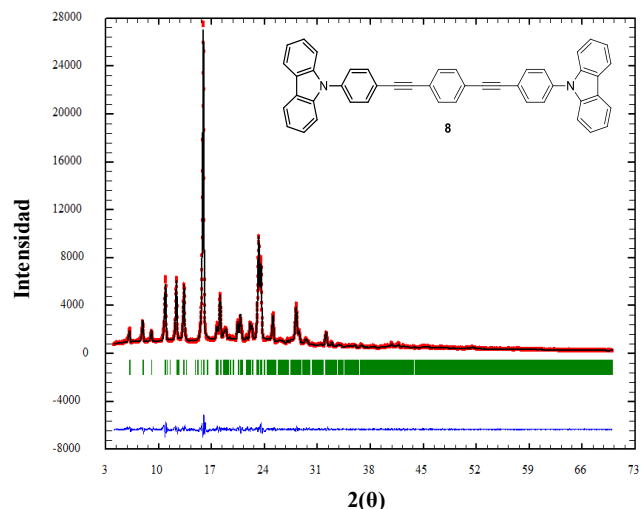


Figura 29. Refinamiento Rietveld. Comparación entre el difractograma experimental (línea roja) y el patrón de difracción de rayos X de polvos simulado (línea negra).

Además de los cristales en forma de solvato, fue posible crecer pequeños cristales en tetrahidrofurano o en diclorometano, sin embargo, debido a su tamaño estos no fueron adecuados para su difracción de rayos X. A pesar de este inconveniente, fue posible determinar los siguientes parámetros de celda: $a=9.774$ (1), $b=11.392$ (2) y $c=14.541$ (2) y ángulos de $\alpha=100.729$ (9), $\beta=90.633$ (10) y $\gamma=95.057$ (10). Estos parámetros coincidieron perfectamente con los parámetros determinados mediante un refinamiento Rietveld (Figura 29) aplicado a los datos de difracción de rayos X de polvos de compuesto **8** recristalizado de diclorometano, de lo cual fueron los siguientes $a=9.778$ (2), $b=11.404$ (1) y $c=14.568$ (3) con ángulos $\alpha=100.83$ (2), $\beta=90.64$ (3) y $\gamma=95.27$ (2). Este método de refinamiento consistió en un ajuste teórico del patrón de difracción de polvos, aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales.⁵² El resultado de este análisis permitió corroborar que la pérdida de moléculas de benceno del solvato genera una nueva forma cristalina la cual se puede obtener directamente de tetrahidrofurano o diclorometano.

Es importante mencionar que las muestras enriquecidas isotópicamente también fueron analizadas en el estado sólido bajo las mismas condiciones que sus análogos de abundancia natural obteniendo los mismos resultados, pero no se incluyen aquí por razones de espacio. Esto es sustancial ya que al realizar los análisis de dinámica intramolecular en el estado sólido (RMN

52. El refinamiento Rietveld fue realizado por el Dr. Joelis Rodríguez Hernández del CIQA unidad Saltillo.

de ^2H), se debe corroborar la homogeneidad cristalina, así como el arreglo en el cual se encuentra la muestra, estableciendo de esta manera una mejor relación estructura-función.

5.3. Análisis calorimétricos

Antes de iniciar con las determinaciones de dinámica intramolecular en el estado sólido y con el propósito de evaluar la estabilidad térmica de los compuestos **2**, **6** y **8**, se realizaron análisis de las muestras cristalinas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétricos (TGA). El estudio por DSC permite detectar transiciones de fase que se observan como picos endotérmicos o exotérmicos en el gráfico de energía absorbida con respecto a la temperatura, mientras que el TGA cuantifica cambios en la masa de una muestra con respecto al cambio de temperatura.

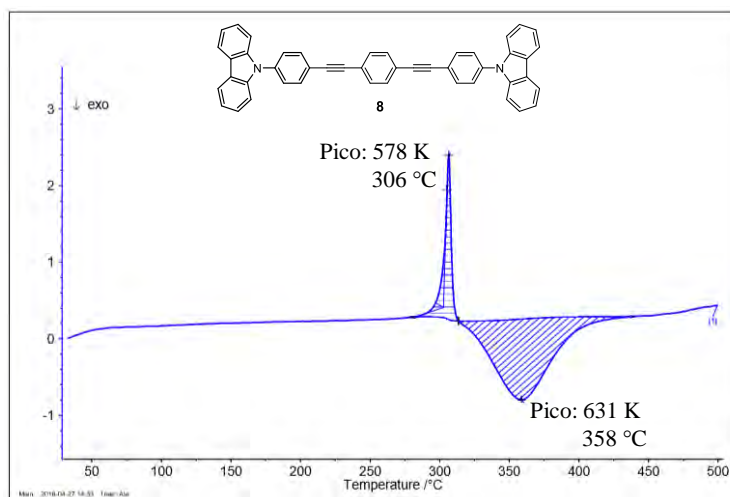


Figura 30. DSC y TGA del compuesto **8**.

A manera de ejemplo, la Figura 30 muestra la curva del análisis calorimétrico del compuesto **8**. En este caso, se decidió trabajar con el sólido cristalino obtenido de diclorometano o tetrahidrofurano. Como muestra la curva en la Figura 30, se observó una transición endotérmica en el intervalo de 575 K a 578 K, la cual se asoció a su punto de fusión. Antes de esta temperatura no se observaron otras transiciones, lo que indicó que el compuesto **8** en esa forma cristalina no sufre algún reordenamiento que pudiera resultar en otro arreglo cristalino. Estos resultados confirmaron que los cristales en forma de solvato sufren una transición sólido-sólido migrando a otra forma sólida térmicamente más estable. En adición a este resultado, el análisis por TGA no mostró pérdidas significativas que pudieran ser asociadas a la descomposición de

la muestra. Por su parte, el análisis calorimétrico de los compuestos **2** y **6**, presentó un comportamiento similar, ya que únicamente se determinaron transiciones endotérmicas en el intervalo de 595 K a 597 K para **2** y 584 K a 588 K para **6**, las cuales se asociaron a sus puntos de fusión, respectivamente.

Con base en los resultados obtenidos del análisis calorimétrico, se determinó que todos los compuestos presentan una temperatura de fusión mayor a los 573 K lo que refleja que los sólidos de estos compuestos además de ser altamente cristalinos exhiben una alta estabilidad térmica. Una vez conocida la alta estabilidad térmica y la relación que guardan con la estructura de rayos X conocida, se procedió a realizar los estudios de dinámica intramolecular en el estado sólido a temperatura variable.

5.4. Resonancia Magnética Nuclear en el Estado Sólido

Una vez que se confirmó que los compuestos sintetizados son altamente cristalinos y que además son estables térmicamente, se decidió continuar con la caracterización de los compuestos mediante resonancia magnética nuclear en el estado sólido utilizando la técnica de polarización cruzada y giro en el ángulo mágico de ^{13}C (^{13}C CPMAS). Esta técnica es empleada para identificar diferentes polimorfos y también es útil para determinar la dinámica molecular en el estado sólido.

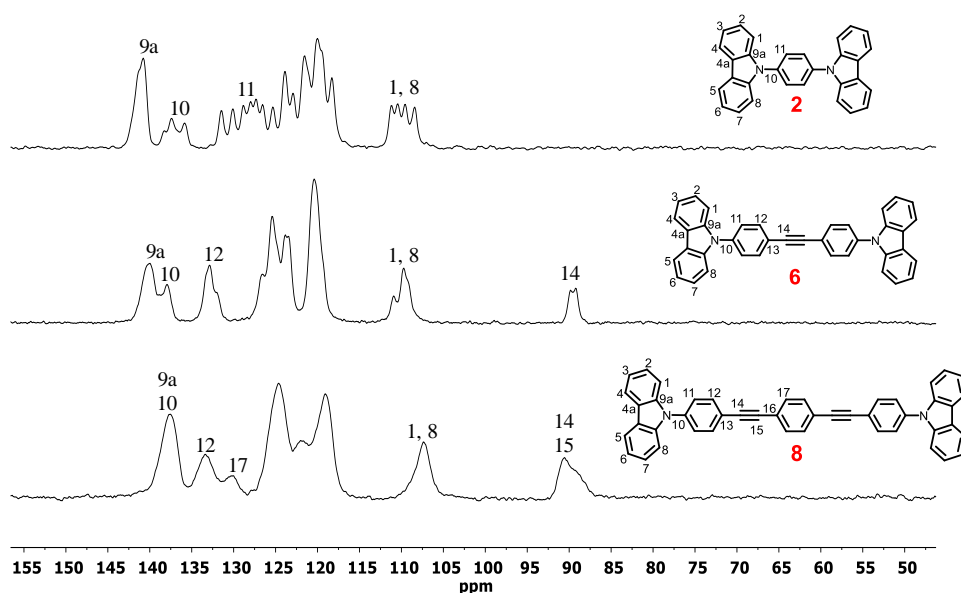


Figura 31. Espectro de ^{13}C CPMAS de los compuestos **2** (a), **6** (b) y **8** (c) a temperatura ambiente.

En la Figura 31, se muestran los espectros de ^{13}C CPMAS de los compuestos **2**, **6** y **8** a temperatura ambiente. Los desplazamientos de las señales de ^{13}C en disolución en conjunto con la información cristalográfica obtenida de la difracción de rayos X complementan los resultados observados en RMN de ^{13}C en el estado sólido. La traza superior (a) corresponde al compuesto **2**, el cual presentó picos muy bien definidos permitiendo observar señales cuádruples para algunos de los átomos de carbono. Por ejemplo, en 110 ppm aproximadamente se distinguieron cuatro picos correspondientes a los carbonos C1, C1', C8 y C8', lo que corrobora que existe una molécula completa por unidad asimétrica en la muestra estudiada ($Z'=1$), coincidiendo con los datos de celda determinados por difracción de rayos X de monocristal. Por otro lado, en la traza central (b) correspondiente al compuesto **6**, se observaron dos señales en 90 ppm que se atribuyeron a los carbonos alquinos C14 y C14', lo que confirma que se tiene una molécula completa por unidad asimétrica, como se observó con los datos experimentales de su difracción de rayos X de monocristal ($Z'=1$). Además, la ligera disminución de la cristalinidad de la muestra observada por DRXP genera picos ligeramente más anchos. En el caso del compuesto **8** (traza inferior), se observó una disminución en la resolución de las señales que podría deberse al tamaño de la molécula o a una moderada cristalinidad como la observada por su difracción de rayos X de polvos, además de la baja resolución del campo magnético del equipo (75 MHz). Adicionalmente, con el objetivo de obtener más información estructural, se realizó un experimento de ^{15}N CPMAS a temperatura ambiente. La Figura 32, muestra una sola señal en 128 ppm correspondiente al ^{15}N indicando que se trata de nitrógenos equivalentes cristalográficamente o con mínimas diferencias cristalográficas.

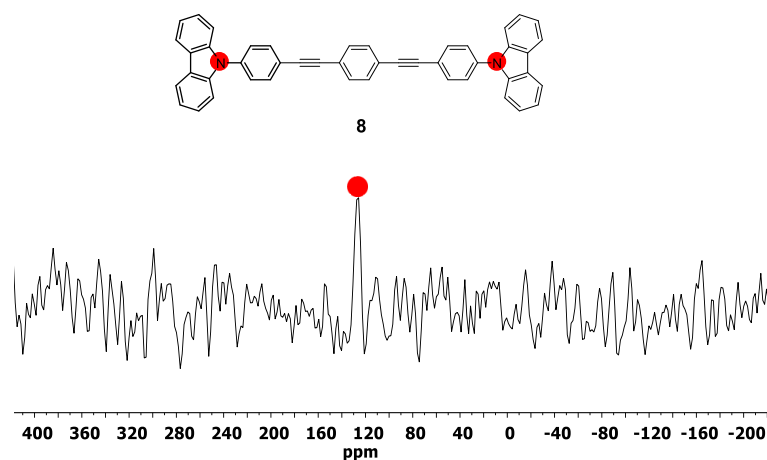


Figura 32. Espectro de ^{15}N CPMAS de abundancia natural a temperatura ambiente de **8**.

5.5. Dinámica intramolecular en el estado sólido

5.5.1. Estudios de dinámica mediante ^{13}C CPMAS

La técnica de ^{13}C CPMAS además de ser una herramienta para identificar diferentes polimorfos, también es útil para determinar dinámica molecular mediante experimentos por coalescencia de señales. Para ello, se realizaron experimentos de ^{13}C CPMAS a temperatura variable en un intervalo de 150 K a 540 K. De manera representativa, la Figura 33 muestra los resultados de los experimentos del compuesto **8-d₈**, en los cuales solamente se observaron cambios menores.

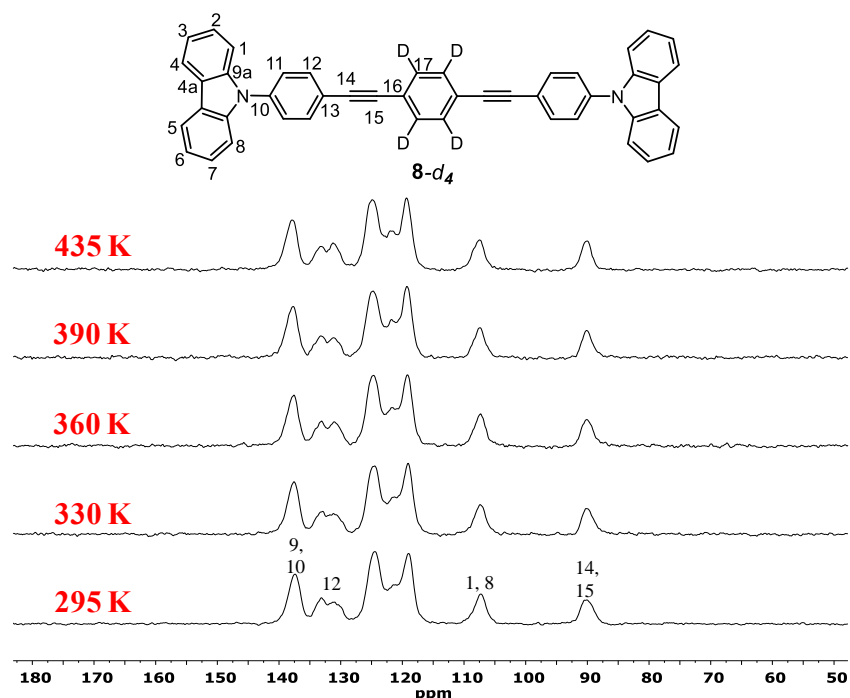


Figura 33. Experimentos de ^{13}C CPMAS a temperatura variable de **8-d₈**.

Es importante mencionar que para los compuestos **2** y **6** se obtuvieron resultados similares. Así, de acuerdo con los resultados obtenidos, el estudio de dinámica molecular por coalescencia es afectado por el desplazamiento químico de la señal de ^{13}C , ya que estas se encuentran superpuestas con las señales que corresponden al resto del esqueleto de la molécula. Por tal motivo se procedió a realizar estudios de dinámica mediante la técnica de RMN de ^2H eco de espín cuadrupolar.

5.5.2. Estudio de dinámica mediante RMN de ^2H eco de espín cuadrupolar

Como se mencionó anteriormente, el estudio de dinámica molecular por coalescencia de señal se vio afectado debido al traslape de los desplazamientos químicos de las señales de ^{13}C . Una alternativa para resolver este inconveniente consistió en realizar estudios de dinámica intramolecular empleando la técnica de RMN de sólidos de ^2H eco de espín cuadrupolar. La RMN de ^2H en el estado sólido se basa en el análisis de los cambios observados en la forma de la señal en función de la temperatura, analizando el movimiento en términos de un proceso dinámico que modifica la orientación del enlace C-D con respecto al campo magnético externo.⁵³

El espectro característico de compuestos cristalinos enriquecidos isotópicamente da como resultado una señal doble que surge de las transiciones del espín del deuterio ($I=1$): +1, 0, -1. Si embargo, al tratarse de muestras policristalinas en donde las moléculas se orientan en todas las direcciones, generará un espectro ancho asociado a las múltiples orientaciones del espín. Esta forma ancha es conocida como patrón de Pake y es característico para un régimen de movimiento lento o estático (Figura 34).

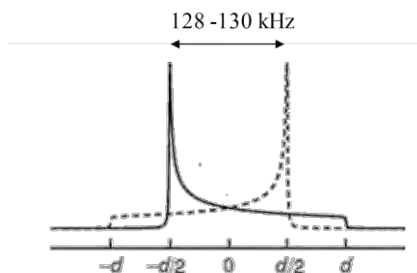


Figura 34. Representación esquemática del espectro de RMN de ^2H característico para un régimen de movimiento lento o nulo comúnmente conocido como patrón de Pake.

Las variaciones en la forma de la señal se pueden describir mediante los desplazamientos angulares de enlaces C-D entre sitios específicos de muestras enriquecidas. Particularmente, los rotadores de fenileno pueden ser modelados considerando cálculos de diferentes grados de giro, frecuencias y distribuciones poblacionales basadas en un modelo cónico que describe la rotación de núcleo a lo largo de un eje molecular de giro C-D.⁵⁴

53. Macho, V.; Brombacher, L.; Spiess, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1996.

54. Duer, M. J. *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*; Blackwell: Oxford, U. K., **2004**.

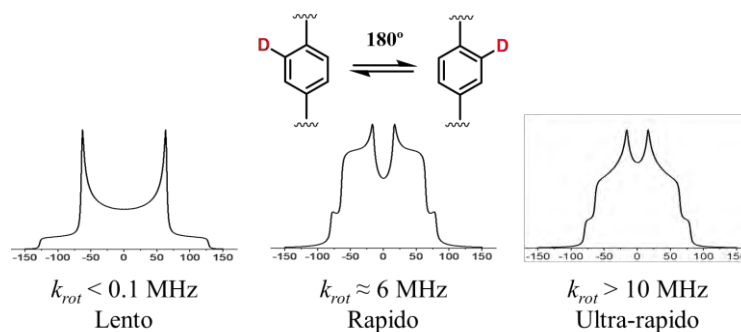


Figura 35. Representación de las formas de los espectros de RMN de ^2H simulados considerando diversas frecuencias de rotación (k_{rot}) típicas de la rotación del grupo fenileno.

De manera representativa en la Figura 35 muestra las formas típicas de la RMN de ^2H considerando una geometría de giro de 180° a diferentes frecuencias rotacionales la cuales pueden ir desde 1 Hz hasta 12 MHz las cuales son dependientes de la temperatura.

Considerando lo anterior, la Figura 36 muestra el espectro de ^2H en un intervalo de temperaturas de 295 K a 415K para el compuesto **2-d₄**, en la cual se puede observar que la forma de la señal de ^2H a temperatura ambiente (295K) presentó el Patrón de Pake mostrando una separación característica de 128-130 kHz para oscilaciones bajas (0.1 MHz) o movimiento nulo. Este resultado indicó que el compuesto **2-d₄** a temperatura ambiente no presenta dinámica molecular. Con base en los resultados obtenidos a temperatura ambiente, se procedió a realizar experimentos a temperatura variable.

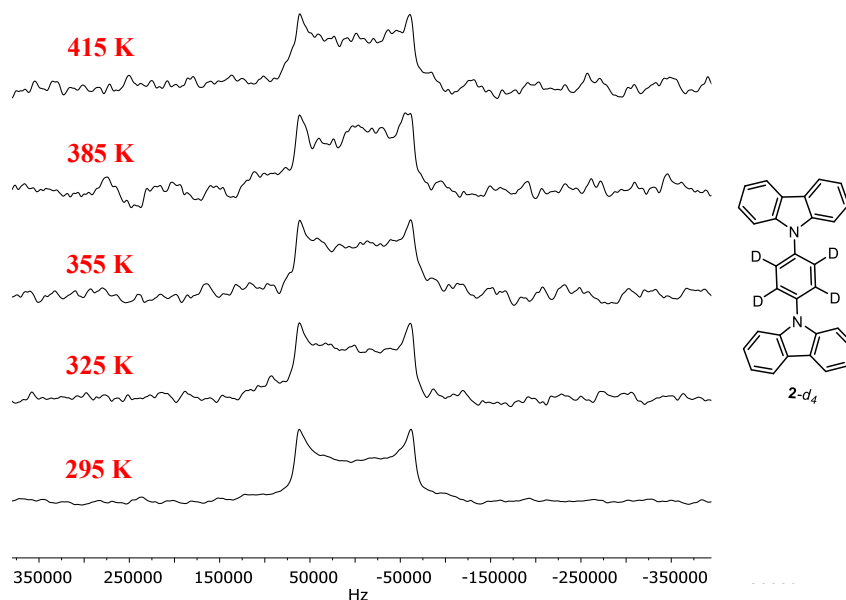


Figura 36. Espectro de ^2H a temperatura variable del compuesto **2-d₄**.

Aún, incrementando de la temperatura no se observaron cambios espectrales significativos (Figura 36), por lo que se pudo concluir que el compuesto **2-*d*₄** no presenta dinámica molecular a temperatura variable, a pesar de que la distancia C-N (1.42 Å) es ligeramente más larga que una C-C con hibridación *sp* (1.38 Å). Esta restricción de movimiento rotacional se asoció a la restricción intermolecular alrededor del anillo aromático reportero de dinámica mediante la formación de interacciones de tipo C-H $\cdots\pi$, como se describió en el análisis de su empaquetamiento cristalino.

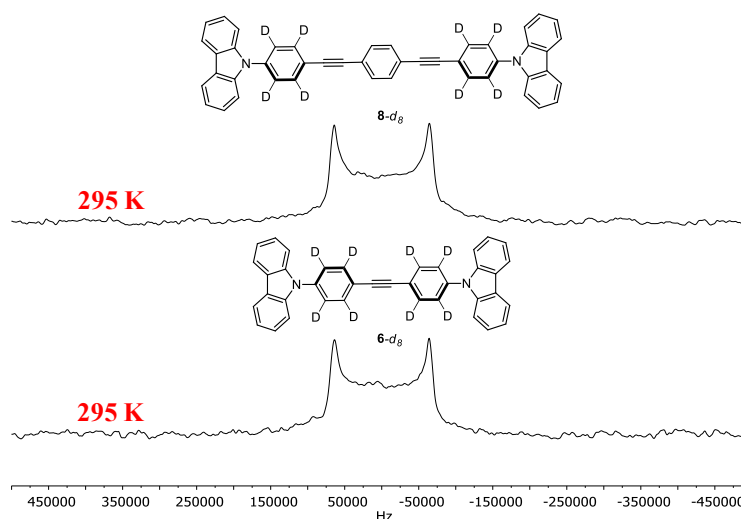


Figura 37. Espectro de ^2H a temperatura ambiente de los compuestos **6-*d*₈** y **8-*d*₈**.

Por otro lado, continuando con los estudios de ^2H en el estado sólido, la Figura 37 revela que los compuestos **6-*d*₈** y **8-*d*₈** no presentan dinámica molecular en el estado sólido, ya que a temperatura ambiente se observó una señal de ^2H similar a la obtenida para el compuesto **2-*d*₄**. Tomado como referencia estos resultados, nuevamente se procedió a realizar experimentos de ^2H a temperatura variable. Sin embargo, a pesar de haber incrementado la temperatura, no se encontraron cambios significativos en la forma de la señal, con lo que podemos concluir que los fragmentos aromáticos contiguos a unidades de carbazol en estos rotores no presentan dinámica intramolecular en el estado sólido. Esta ausencia de dinámica se puede atribuir principalmente al conjunto de interacciones débiles CH $\cdots\pi$ y al impedimento estérico tal como se determinó en la sección de rayos X.

Finalmente, después de haber establecido que el movimiento rotacional de los anillos aromáticos unidos mediante un enlace sigma a fragmentos de carbazol no está permitido en

estos compuestos, se decidió estudiar la dinámica del fragmento central. Es sabido que la dinámica rotacional de grupos fenílicos ha sido ampliamente estudiada debido a que los sustituyentes del rotor fenileno crean una cavidad lo suficientemente grande como para que este tenga la libertad de rotor sin restricciones estéricas. En este caso, las unidades de carbazol, sustituyentes del fenileno central del compuesto **8-d₄** podrían considerarse pequeños como para crear grandes cavidades en su empaquetamiento cristalino, por lo que la rotación podría estar muy restringida.

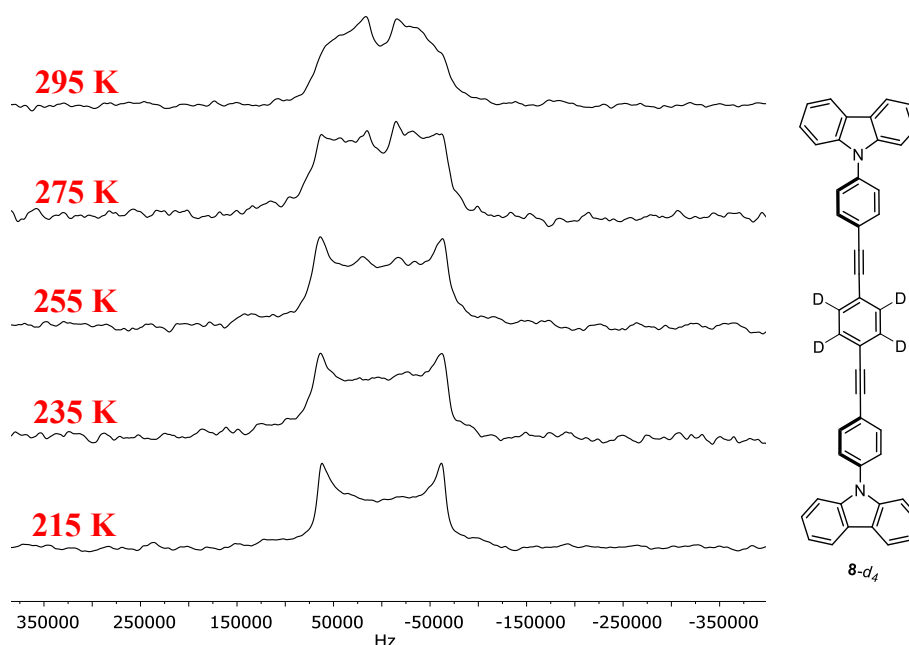


Figura 38. Espectros de ^2H a temperatura variable del compuesto **8-d₄**.

Sin embargo, su espectro de ^2H a temperatura ambiente presentó una forma de señal característica para un rápido intercambio de 180° cercano al límite de detección de la técnica de RMN de ^2H eco de espín (MHz), como se muestra en la traza superior de la Figura 38. Para determinar la dinámica con una mayor precisión, se estudiaron los cambios espectrales mediante variación de la temperatura a baja temperatura en un intervalo de 295 K a 185 K, con la finalidad de proponer un modelo rotacional.

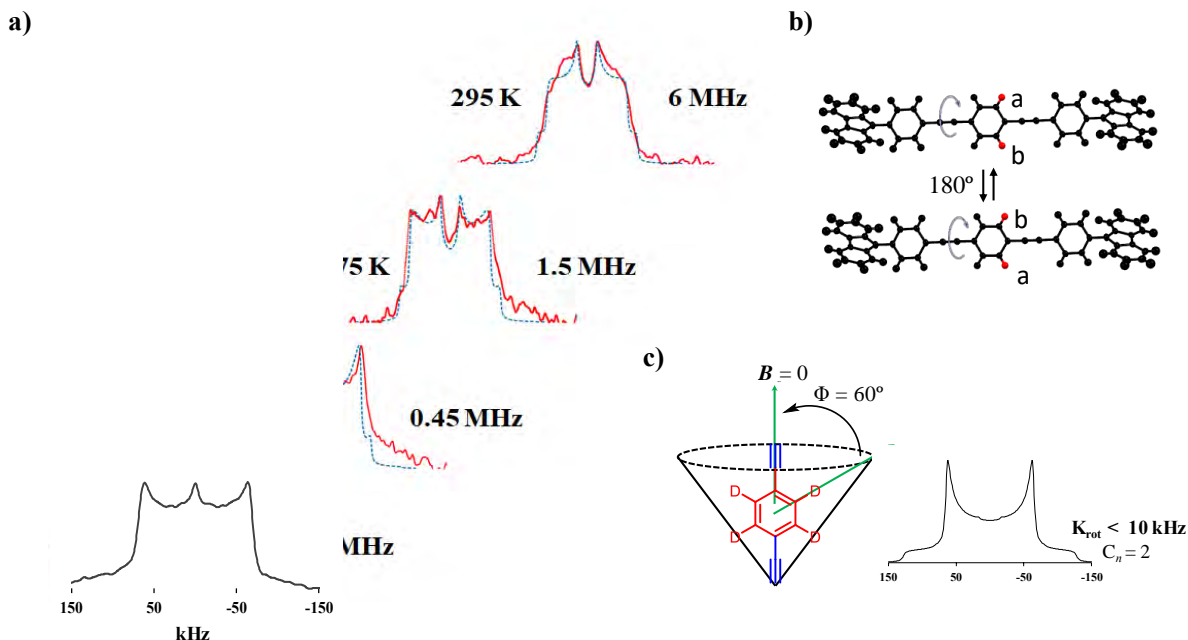


Figura 39. a) Espectros de ^2H a temperatura variable experimental (línea roja) y calculado (línea entrecortada) para **8-d₄**. b) Estructura empleada para determinar un intercambio de 180° . c) Modelo de ángulo de cono C-D empleado para describir el modelo rotacional del rotador.

Por otro lado, los espectros simulados (Figura 39a)⁵⁵ se obtuvieron con base en un modelo que describe un movimiento rotacional dando giros de 180° considerando un ángulo de cono C-D de 60° con respecto al eje de rotación, ajustado mediante una distribución rotacional tipo Gaussiana de $\sigma=2$, como se muestra en la Figura 39b. Basados en estas simulaciones se logró establecer que el fenileno central (rotador) del compuesto **8**, experimenta una frecuencia rotacional de 6 MHz a temperatura ambiente.

Una vez determinadas las frecuencias de rotación a baja temperatura, se decidió utilizar esta información para determinar la energía de activación (E_a) que experimenta el fragmento móvil de compuesto **8-d₄**.

$$\ln k_{rot} = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecuación 1.}$$

⁵⁵. Macho, V.; Brombacher, L.; Spiess, H. W. *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *20*, 405. (<http://weblab.mpi-mainz.mpg.de/weblab/>).

Aplicando la ecuación de Arrhenius como un modelo de regresión lineal de acuerdo a la Ecuación 1, se pudo determinar que la energía de activación en un proceso rotacional de 180° para el grupo fenileno del compuesto **8-d₄** fue de $E_a = 8.5$ kcal/mol, mientras que el factor pre-exponencial, el cual hace referencia a la frecuencia de oscilaciones del fragmento móvil fue de $A = 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, como se ejemplifica en la Figura 40.

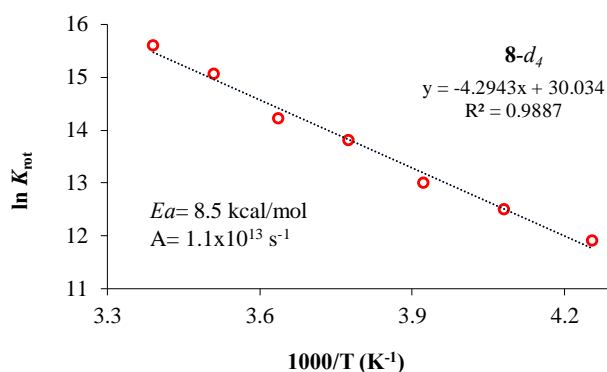


Figura 40. Gráfico de la ecuación de Arrhenius

Estos resultados indican que el arreglo cristalino del compuesto **8** favorece el movimiento rotacional del fenileno central, expandiendo la posibilidad de explorar la dinámica molecular en rotores moleculares con arquitecturas análogas utilizando moléculas de carbazol como estatores moleculares.⁵⁶

5.6. Propiedades fotofísicas

5.6.1. Estudios de fluorescencia en disolución y el estado sólido

Por último, teniendo en cuenta que los sistemas π -carbazol son ampliamente estudiados debido a sus propiedades luminiscentes,⁵⁷ una vez obtenidos los compuestos propuestos, se determinó su fluorescencia tanto en disolución como en el estado sólido. En la Figura 41(izquierda) se muestra el espectro de absorción de los compuestos **2**, **6** y **8** en tetrahidrofurano, en el cual se pudo observar que los compuestos presentan bandas intensas de absorción, particularmente los compuestos **6** y **8** son los que presentaron una mayor absorción a 340 nm, la cual se puede asociar a transiciones $n \rightarrow \pi^*$.

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

57. Chen, W.-C.; Yuan, Y.; Ni, S.-F.; Tong, Q.-X.; Wong, F.-L.; Lee, C.-S. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3599.

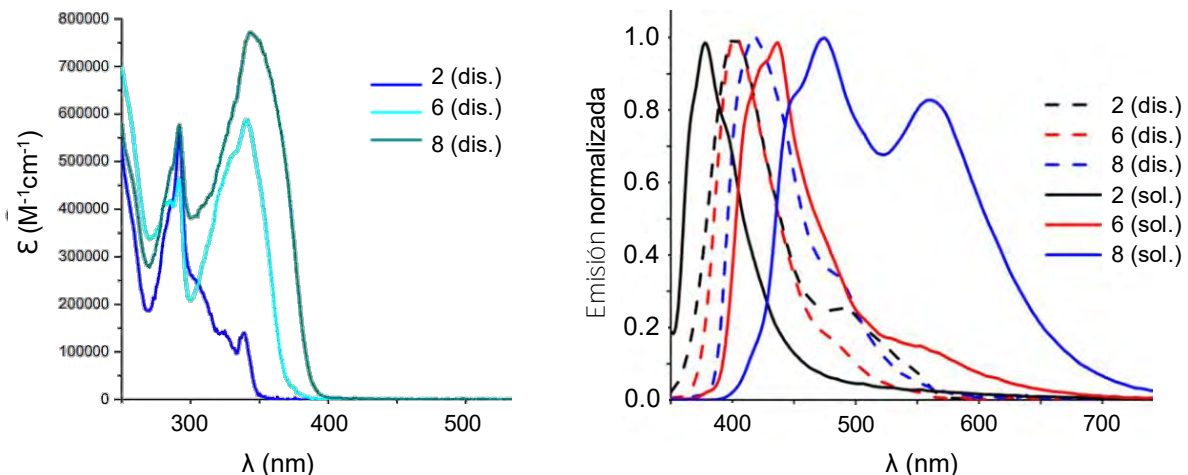


Figura 41. Izquierda: Espectro de absorción en tetrahidrofurano de los compuestos **2** ($\lambda_{\text{ex}}= 292$ nm), **6** ($\lambda_{\text{ex}}= 341$ nm) y **8** ($\lambda_{\text{ex}}= 343$ nm). Derecha: comparación entre emisión en disolución (líneas punteadas) y emisión en el estado sólido (líneas sólidas).

Como se puede observar a la derecha de la Figura 41, al comparar la fotoluminiscencia de **2**, **6** y **8** en disolución (tetrahidrofurano) con la obtenida del estado sólido, se observa que los máximos de emisión en disolución (línea punteada) ocurren a 401 nm para el compuesto **2**, 402 nm para el compuesto **6**, mientras que para el compuesto **8** se observa un máximo de emisión en 417 nm, los cuales presentaron un ligero desplazamiento batocrómico (desplazamiento hacia el rojo) asociado a la extensión de la conjugación a través del sistemas π de las moléculas en estudio.

Para la emisión en el estado sólido (línea sólida), se pudo observar como los compuestos **2** y **6** presentaron emisiones similares a las obtenidas en disolución, mientras que **8** presentó una banda de emisión más ancha, esto debido a la disipación parcial de la energía de excitación que ocurre durante los estados excitados generando un espectro estructurado con dos máximos de emisión, uno en 473 nm asociado a la emisión correspondiente a la naturaleza química de la molécula en estudio y otro en 593 nm asociado a la formación de excímeros (dímeros en el estado excitado) causando un desplazamiento hacia el rojo. Adicionalmente se determinaron los rendimientos cuánticos de las muestras en ambas fases. Para los compuestos **2** y **6** en disolución los rendimientos cuánticos fueron de $\Phi= 0.56$ y $\Phi= 0.18$ respectivamente, los cuales al compararlos con sus análogos en el estado sólido ($\Phi= 0.09$) mostraron una disminución significativa la cual puede ser atribuida a la formación de interacciones de naturaleza C-H \cdots π

que gobiernan sus naturalezas cristalinas. En contraste, el compuesto **8** mostró rendimientos cuánticos de $\Phi = 0.06$ en tetrahidrofurano y $\Phi = 0.28$ en el estado sólido, este fenómeno del incremento en el rendimiento cuántico es conocido en la literatura como mejora de la emisión inducida por cristalización.⁵⁸ Los parámetros ópticos más importantes se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros ópticos de los compuestos **2**, **6** y **8**.

Compuesto	Absorbancia λ_{max} (nm)	Emisión en THF λ_{em} (nm)	Emisión en sólido λ_{em} (nm)	Φ Solución	Φ Sólido
2	292	401	381	0.56	0.09
6	341	402	442	0.18	0.09
8	343	417	473	0.06	0.28

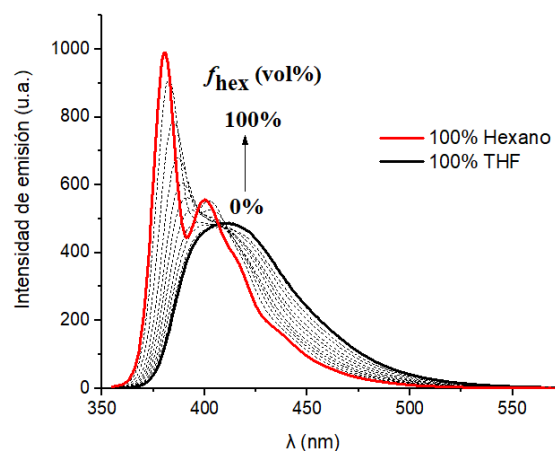


Figura 42. Emisión de rotor **8** con diferentes fracciones tetrahidrofurano/hexano.

Finalmente, con base en esta observación y con el fin de fortalecer estos resultados, se realizaron experimentos que involucraran una mejora de la emisión por agregación, para lo cual se utilizó una disolución del compuesto **8** en tetrahidrofurano a una concentración de 1×10^{-6} M y fracciones graduales de hexano. Debido a la baja solubilidad de **8** en hexano, al incrementar las fracciones (%) de este en proporción al tetrahidrofurano se favoreció la formación de agregados, lo cual a su vez modificó directamente el incremento de las intensidades de emisión en comparación con el compuesto en tetrahidrofurano. La Figura 42, muestra el incremento gradual en cuanto a la intensidad de emisión de **8** de 0% hasta el 100% de hexano, es importante mencionar que el incremento en las intensidades de emisión al formar agregados es una de las

58. Tong, J.; Wang, Y. J.; Wang, Z., Sun, J. Z., Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21875.

principales características de los fenómenos de mejora de la emisión por agregación en los cuales el mecanismo de acción se ve favorecido mediante las restricciones vibracionales y rotacionales.⁵⁹

6. Resumen del capítulo I

- Mediante los acoplamientos de Ullmann y Sonogashira se llevó a cabo la síntesis de una familia de compuestos con arquitectura carbazol-pi-carbazol **2**, **6** y **8**, así como sus análogos deuterados con buenos rendimientos. Las técnicas en el estado sólido permitieron caracterizar la alta cristalinidad de los compuestos obtenidos, su ausencia y rápida dinámica intramolecular.
- Los experimentos de RMN de ²H a temperatura variable permitieron determinar que para todos los compuestos sintetizados los anillos aromáticos contiguos a unidades de carbazol no presentan dinámica debido al impedimento estérico y la aglomeración de moléculas vecinales, a diferencia del fenileno central de **8**, el cual mostró un intercambio rápido de 6 MHz experimentando saltos rápidos de 180° a temperatura ambiente con una barrera rotacional de 8.5 kcal/mol.
- Los análisis térmicos demostraron la alta estabilidad térmica de las moléculas, las cuales pueden ser sometidas a altas temperaturas conservando su arreglo cristalino. Adicionalmente, la alta estabilidad y la mejora de la emisión por cristalización sugieren el uso potencial de estas moléculas en el diseño de dispositivos optoelectrónicos.

59. Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.

Capítulo II

Cambios en la dinámica intramolecular de un rotor cristalino derivado de carbazol por la difusión de compuestos volátiles

7. Introducción

El estudio y control colectivo del movimiento interno en sólidos cristalinos es el principal objetivo en el campo de los rotores moleculares.⁶⁰ Particularmente, se ha reportado que la difusión de huéspedes a través de rotores inmersos en algunos sólidos porosos puede modificar el movimiento rotacional de los mismo, gracias a las posibles interacciones que puedan tener las moléculas difundidas con las paredes de los poros.⁶¹ Basados en esta idea, algunos grupos de investigación han tenido éxito incorporando partes móviles en polímeros de coordinación porosos (MOFs),⁶² Organosilicas Mesoporosas Periódicas (POMs), Polímeros de Porosidad Intrínseca (PIMs),⁶³ entre otros.

Con ello y debido al vasto número de ejemplos, esta clase materiales se han convertido en un área importante para estudios de la dinámica en el estado sólido. Sin embargo, este campo de estudio se ve obstaculizado cuando los materiales no presentan movimiento interno ya sea por presentar barreras altas de rotación o debido a que las interacciones entre las especies (huésped-hospedero) no son detectables. Adicionalmente, algunos materiales presentan ciertos inconvenientes, como lo es la baja estabilidad que presentan algunos MOFs (se ven afectados por la humedad) o la baja cristalinidad de los POMs, lo que hace deseable encontrar compuestos orgánicos cristalinos que presenten tanto porosidad selectiva como movimiento molecular, así como alta estabilidad a condiciones ambientales.

-
60. a) Dron, P. I.; Zhao, K.; Kaleta, J.; Shen, Y.; Wen, S.; Shoemaker, R. K.; Rogers, C. T.; Michl, J. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5718. b) Catalano, L.; Perez-Estrada, S.; Wang, H.-H.; Ayitou, A. J.-L.; Khan, S. I.; Terraneo, G.; Metrangolo, P.; Brown, S.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 843. c) Masuda, T.; Arase, J.; Inagaki, Y.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Ohhara, T.; Nakao, A.; Momma, H.; Kwon, E.; Setaka, W. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4392. d) Aprahamian, I. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 97. e) Colin-Molina, A.; Pérez-Estrada, S.; Roa, A. E.; Villagrana-García, A.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez, M.; Brown, S. E.; Rodríguez-Molina, B. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12833.
61. Comotti, A.; Bracco, S.; Yamamoto, A.; Beretta, M.; Hirukawa, T.; Tohnai, N.; Miyata, M.; Sozzani, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 618.
62. a) Dong, J.; Tumulapelli, A. K.; Li, X.; Ying, S.; Hirao, H.; Zhao, D. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7889. b) Kano, P.; Haldar, R.; Reddy, S.; Hazra, A.; Bonakala, S.; Matsuda, R.; Kitagawa, S.; Balasubramanian, S. Maji, T. K. *Chem. -Eur. J.* **2016**, *22*, 15864. c) Horike, S.; Matsuda, R.; Tanaka, D.; Matsubara, S.; Mizuno, M.; Endo, K.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7226. d) Khudozhitkov, A. E.; Jovic, H.; Freude, D.; Haase, J.; Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 21704. e) Kolokolov, D. I.; Jovic, H.; Stepanov, A. G.; Guillerm, V.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4791.
63. Blanc, F.; Chong, S. Y.; McDonald, T. O.; Adams, D. J.; Pawsey, S.; Caporini, M. A.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15290.

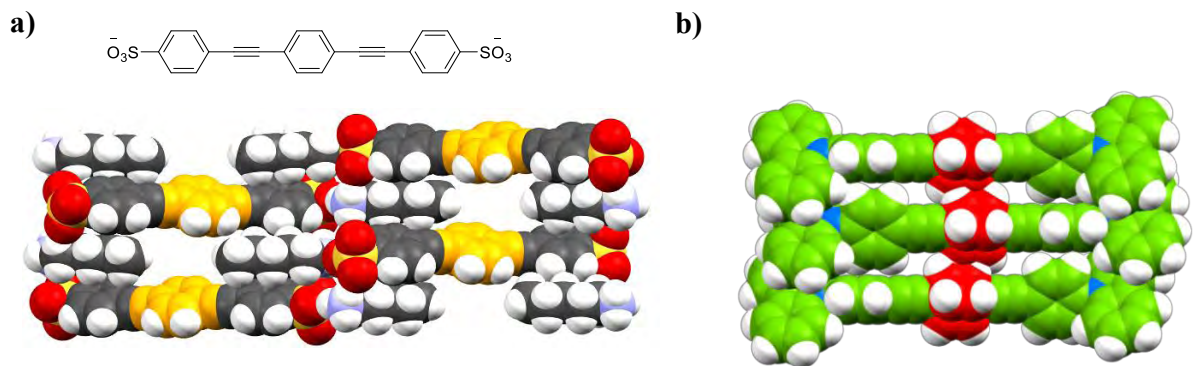


Figura 43. a) Rotor cristalino con poros evidentes reportado por Sozzani y colaboradores.²² b) Rotor cristalino densamente empaquetado de **8** que se discute en este capítulo.

De acuerdo con lo anterior, el uso de ciertos rotores moleculares orgánicos podría ser una alternativa, ya que estos contienen los elementos estructurales que facilitan el movimiento intramolecular y la modificación progresiva de sus estructuras con los grupos funcionales apropiados, que permitirían la adsorción de ciertas especies químicas, tal y como lo reportó Sozzani y colaboradores en su rotor cristalino poroso²² discutido en los antecedentes (Figura 43a). En este contexto, se consideró que el rotor molecular **8** previamente reportado podría usarse como referencia para estudiar estructuras más complejas que presenten tanto movimiento interno como posibles propiedades de adsorción (Figura 43b).

8. Resultados y discusión

8.1. Determinación estructural por radiación sincrotrón

Como se mencionó en el capítulo I, el proceso de desolvatación de los cristales del rotor **8** obtenidos a partir de benceno genera una nueva forma cristalina libre de disolvente conocida como forma II. Mediante un análisis por difracción de rayos X de polvos se confirmó que la forma sólida generada a partir de la desolvatación resultó ser consistente con la forma sólida obtenida de tetrahidrofurano y también de diclorometano. Sin embargo, hasta este punto no se conocía el arreglo cristalino de esta nueva forma libre de disolvente (Forma II). Después de numerosos experimentos, se logró crecer un cristal mediante cristalización asistida por un gel

orgánico, el cual se preparó a partir de óxido de polietileno.⁶⁴ Este método, permitió regular la difusión de una disolución saturada a través de una red orgánica tridimensional (gel orgánico), lo que dio como resultado el crecimiento de cristales de forma acicular. Desafortunadamente, el tamaño de los cristales no fue muy bueno, lo que ocasionó que su tiempo de colección mediante difracción de rayos X usando una radiación de Cu_α fuera un experimento de colección de aproximadamente 3 días obteniendo malos valores estadísticos. Así mismo, debido al tamaño de los cristales obtenidos, se optó por difractarlos utilizando radiación de sincrotrón en el Advanced Light Source -Lawrence Berkeley National Laboratory.⁶⁵ El análisis detallado de los datos indicó que en ambos experimentos se obtuvo el mismo arreglo estructural. Sin embargo, los mejores resultados cristalográficos se obtuvieron de la información extraída de la radiación por sincrotrón, por lo se decidió utilizar estos datos para el refinamiento final del cristal.

La estructura cristalina fue resuelta en un sistema cristalino triclinico con grupo espacial $P-1$. La Figura 44 muestra la estructura cristalina del rotor **8** en la Forma II y su empaquetamiento cristalino, en donde es posible observar que el fenileno central presenta desorden posicional con una ocupancia de 50:50.

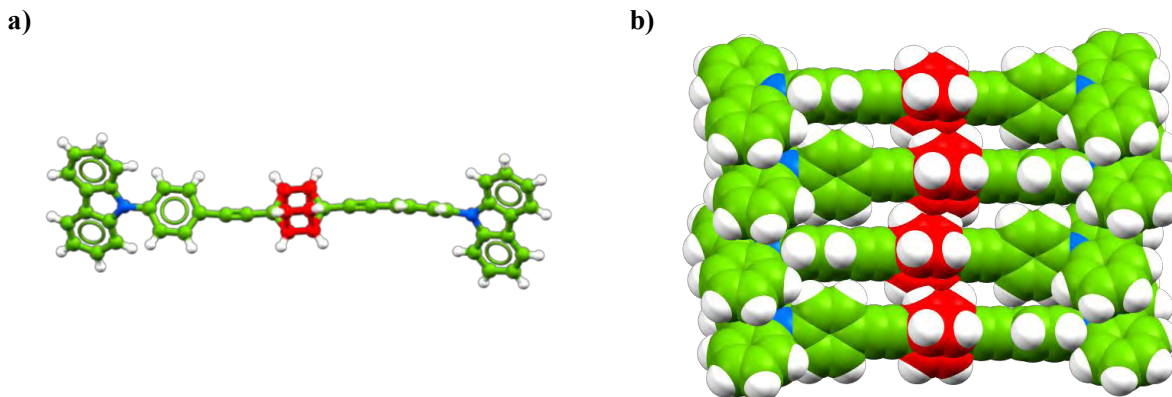


Figura 44. a) Estructura molecular de **8** determinada por radiación sincrotrón. b) Empaquetamiento cristalino de **8** obtenido a partir de tetrahidrofurano.

Un análisis detallado de la estructura molecular reveló que además del desorden del anillo central, no existen cambios conformacionales significativos entre el solvato (Forma I) y el

64. a) Pietras, Z.; Lin, H.-T.; Surade, S.; Luisi, B.; Slattery, O.; Pos, K. M.; Moreno, A. *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 58. b) Oaki, Y.; Imai, H. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 711.

65. <https://als.lbl.gov>

crystal libre de disolvente (Forma II). La única diferencia que presentan ambas estructuras es que no se conserva la coplanaridad de los tres anillos centrales observada en la Forma I, ya que en la Forma II se encontró que dos anillos se encuentran coplanares y uno fuera del plano con un desplazamiento angular (θ) de 78° con respecto al anillo central.

Por otro lado, el empaquetamiento cristalino de la forma II puso en evidencia que las moléculas se agrupan en forma columnar gobernadas por interacciones CH- π entre moléculas vecinas, lo que explica su alta estabilidad cristalina. Así mismo, el arreglo cristalino observado en su empaquetamiento presentó una analogía a un sistema de engranes, lo que apoya los hallazgos del movimiento interno rápido previamente reportado⁵⁶ (Figura 44b).

8.2. Estudios de dinámica intramolecular en un solvato

Como se mencionó anteriormente, la molécula **8** fue cristalizada como solvato a partir de benceno y se etiquetó como Forma I, esta forma se colectó a baja temperatura debido a su inestabilidad a temperatura ambiente, con lo que fue posible confirmar su estructura. Subsecuentemente, mediante difracción de rayos X de polvos se determinó que esos cristales al desolvatarse migran a otra forma cristalina térmicamente más estable, esta nueva forma cristalina también se pudo obtener a partir de tetrahidrofurano o diclorometano. Como se discutió previamente, la nueva fase cristalina presentó un movimiento intramolecular en el fenileno central con una frecuencia de 6 MHz.

Retomando el estudio de los cristales de la Forma I, en esta sección se describe el comportamiento del movimiento rotacional de las moléculas de benceno ocluidas en la red cristalina del solvato mediante la técnica RMN de ^2H eco de espín cuadrupolar. Para ello, se crecieron cristales del compuesto **8** utilizando benceno- d_6 . De manera estratégica, a partir de una disolución saturada del compuesto **8** en benceno- d_6 dentro de un tubo de vidrio, fue posible estudiar la dinámica intramolecular de las moléculas de benceno atrapadas en la red cristalina, mediante experimentos de RMN ^2H a temperatura variable en un intervalo de 295 K a 315 K. Por otra parte, este experimento permitió observar de manera indirecta el proceso de

cristalización de **8** a temperatura ambiente, una estrategia que ha sido empleada con la técnica de ^{13}C CPMAS en el estado sólido.⁶⁶

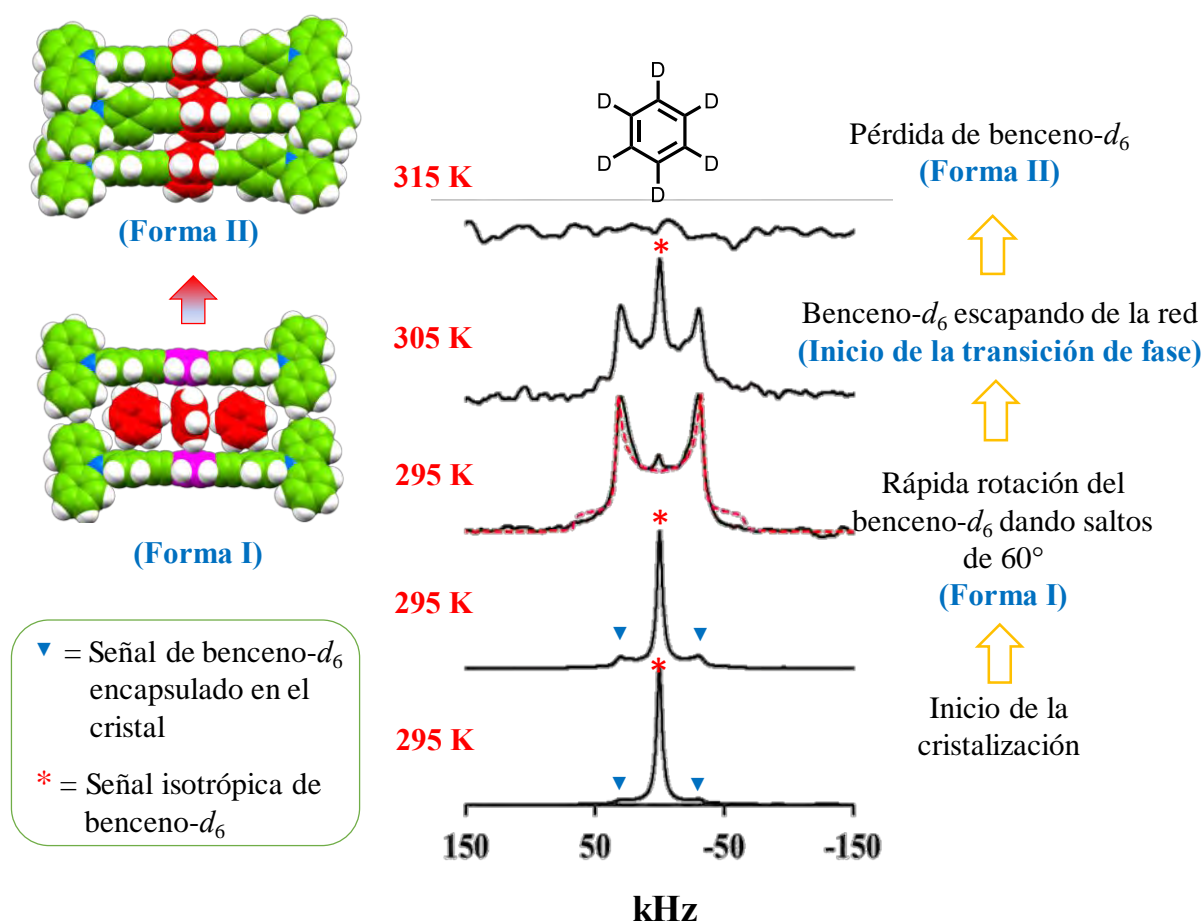


Figura 45. Espectro de RMN de ^2H del compuesto **8** en benceno- d_6 al comienzo de la cristalización del solvato (temperatura ambiente) y durante su desolvatación al calentar la muestra.

La Figura 45, muestra los procesos de cristalización-solvatación-desolvatación del compuesto **8** monitoreados por RMN de deuterio. El proceso de solvatación inició con la cristalización de **8**, al inicio de la cristalización en el espectro de ^2H a 295 K se observó una señal isotrópica correspondiente al benceno- d_6 proveniente de disolución saturada de **8**. Esta señal isotrópica indicó que el disolvente deuterado se está moviendo libremente en todas las direcciones posibles. Al completarse la cristalización a temperatura ambiente (295 K), se eliminó el exceso

66. (a) Hughes, C. E.; Harris, K. D. M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4982. (b) Hughes, C. E.; Harris, K. D. M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6808.

de disolvente evidenciando una señal similar a un patrón de Pake. El patrón de Pake, es una señal de ^2H que presenta dos picos característicos con una separación de 128-130 kHz; lo que es indicativo de oscilaciones de baja frecuencia o movimiento nulo. Sin embargo, en este caso la distancia entre picos observada fue de 62 kHz. Con esta información y con ayuda de la herramienta computacional NMR WEBLAB⁵⁵ se realizó una comparación con la señal de ^2H obtenida experimentalmente, que permitió proponer un modelo del comportamiento rotacional del benceno. Este estudio comparativo determinó que el benceno- d_6 encapsulado en la red cristalina experimentó una rápida rotación en el plano del anillo experimentando saltos rápidos de 60° a temperatura ambiente. Por otro lado, al incrementar la temperatura, se observó nuevamente la presencia de una señal isotrópica, lo que indica que el benceno- d_6 que empieza a salir de la red cristalina, dando inicio a la transición de fase de la Forma I a la Forma II (libre de disolvente). Finalmente, como se muestra en la traza superior de la Figura 45, la ausencia de señal a 315 K indicó la completa remoción del benceno de la red cristalina.

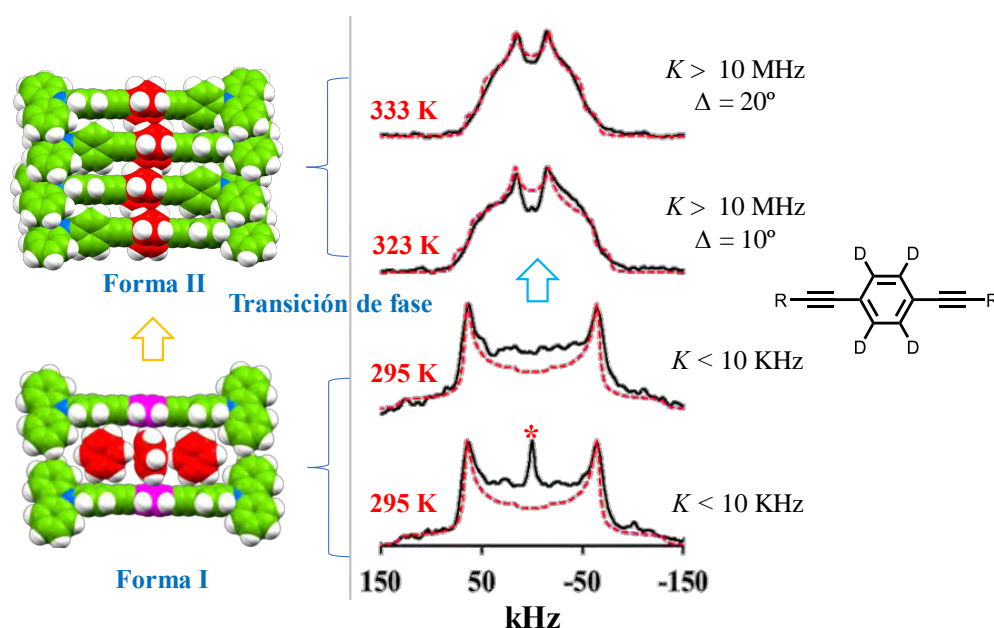


Figura 46. Espectros de RMN de ^2H a temperatura variable que determina el cambio en la transición de fase: de estático a una rápida frecuencia rotacional de $\mathbf{8-d_4}$.

Continuando con los estudios del comportamiento rotacional del solvato, se realizó un experimento complementario, pero en esta ocasión se utilizó el compuesto $\mathbf{8-d_4}$ conteniendo el anillo central deuterado y se utilizó como disolvente de cristalización benceno regular. En la

Figura 46, se muestran los espectros de RMN de ^2H a temperatura variable, en los cuales fue posible observar el cambio en la transición de fase de la Forma I a la Forma II. En la traza inferior de 295 K se puede apreciar dos diferentes tipos de señales; una isotrópica asociada a la fracción del compuesto $\mathbf{8-d_4}$ todavía disuelto en el benceno, demostrando que la molécula se encuentra girando libremente, y otra con forma de un patrón de Pake con picos característicos presentando una separación de 132 kHz. Esta forma característica de la señal marcó el inicio del proceso de cristalización e indicó que el anillo central del compuesto $\mathbf{8-d_4}$ presenta una rotación de baja frecuencia o movimiento nulo cuando moléculas de benceno se encuentran ocluidas en la red cristalina. Consecuentemente, cuando se incrementó la temperatura a 323 K, se aceleró el proceso de desolvatación, mostrando un cambio en la forma de la señal de ^2H de estático a una rápida rotación de 6 MHz.

8.3. Experimentos de microscopia en platina de calentamiento

Además de los experimentos de RMN de ^2H que permitieron establecer los cambios en las transiciones de fase de la Forma I a la Forma II, se realizó un estudio de microscopia en platina de calentamiento, estableciendo de esta manera una visualización de la transición de fase a temperatura y atmósfera controlada.

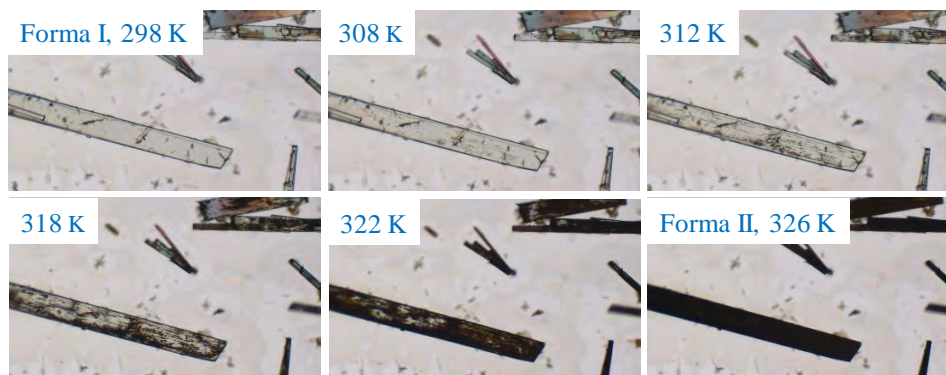


Figura 47. Proceso de desolvatación de $\mathbf{8}$ a temperatura y atmósfera controlada por microscopia en platina de calentamiento.

En la Figura 47, se muestra el proceso de desolvatación para los cristales de la Forma I (solvato). A temperatura ambiente (298 K) se pudieron observar los cristales de la Forma I obtenidos a partir de benceno sin sufrir algún cambio. Posteriormente, gracias al incremento gradual de la temperatura se observaron cambios morfológicos en los cristales, lo que puso en evidencia el

proceso de transición de fase aproximadamente a 313 K. Finalmente, la transformación completa de la Forma I a la Forma II ocurrió por encima de los 323 K, lo cual es consistente con lo observado en el espectro de RMN ^2H a la misma temperatura.

8.4. Difusión de vapores de benceno y yodo a través de los cristales del rotor

Después de establecer el comportamiento rotacional en el solvato y haber observado el proceso de desolvatación de la molécula **8**, se decidió explorar la reversibilidad en los cambios de transición de fases, esperando que este fenómeno se viera reflejado en algún cambio de su movimiento rotacional.

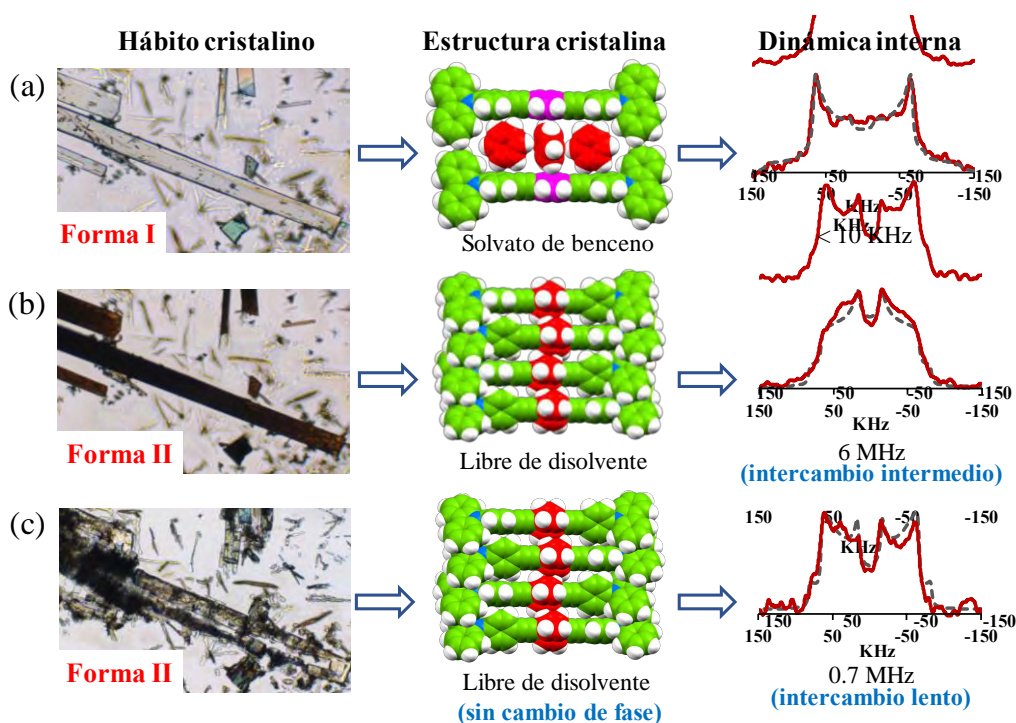


Figura 48. Cambios del compuesto cristalino **8**. Columnas: Hábito cristalino (izq.), estructuras moleculares asociadas a sus respectivos hábitos (centro) y su respectivo movimiento rotacional (derecha). Filas: a) cristales en forma de solvato, b) cristales desolvatados por calentamiento y c) cristales desolvatados expuestos a vapores de benceno durante 12 h.

Con este fin, una pequeña cantidad de cristales de la Forma II fueron colocados sobre un portaobjetos, posteriormente se sometieron a un proceso de calentamiento para su completa desolvatación dando como resultados cristales opacos. Una vez completa la desolvatación, estos fueron expuestos a vapores de benceno dentro de un vial cerrado. Después de 12 h, los cristales

fueron analizados bajo el microscopio de luz polarizada, donde se pudo observar que los cristales opacos recuperaban birrefringencia y cristalinidad sugiriendo de esta manera un posible proceso de reversibilidad.

Motivados por estos resultados, se realizó un experimento similar, pero ahora utilizando el compuesto **8-d₄** con el propósito de explorar algún posible cambio en la frecuencia rotacional de los cristales de la Forma II considerando que el fragmento móvil de **8-d₄** se estableció en 6 MHz. El espectro de RMN de ²H de la muestra tratada con vapores de benceno fue significativamente diferente al espectro de RMN de ²H del solvato y al de la muestra desolvatada (Figura 48).

Un ajuste de simulación de los espectros de RMN de ²H de la muestra tratada con vapores de benceno determinó que el anillo central deuterado experimenta saltos de 180° a una frecuencia rotacional de 0.70 MHz. Estos resultados confirmaron que existe una pequeña cantidad de benceno que puede difundirse dentro de los cristales afectando su rotación sin detenerla por completo. Por otra parte, mediante un ajuste Le Bail realizado a los datos obtenidos de la difracción de rayos X de polvos de la muestra tratada, se determinó que no existe un cambio significativo en la fase cristalina. Es importante destacar que este ajuste no determina la estructura cristalina, sino que obtiene valores fiables para variables que describen las características óptimas del difractograma experimental. Sin embargo, a pesar de no haber cambios significativos, se encontró un ligero aumento en el tamaño de la celda unitaria de 1572.12 (2) Å³ a 1590.58 (6) Å³, lo que sugiere que una pequeña cantidad de benceno podría estar difundiéndose dentro de los cristales. El resto de los parámetros de este ajuste encuentran en la parte de anexos de rayos X de polvos.

Con estos resultados, se propuso la hipótesis de que este tipo de material podría exhibir propiedades de adsorción. Lamentablemente, continuar trabajando con vapores de benceno no fue factible debido a su baja adsorción en los cristales desolvatados y a su rápida desolvatación. Para demostrar esta hipótesis, se decidió evaluar las propiedades de adsorción a través del comportamiento rotacional del cristal de la Forma II, usando otras especies químicas. Realizando una búsqueda en la literatura, se encontró que la adsorción de I₂ es una importante

prueba molecular usada en el análisis estructural y de área de superficies de ciertos sólidos.⁶⁷ También se ha reportado el diseño de sólidos orgánicos que pueden doparse con I₂ para la mejora de dispositivos optoelectrónicos debido a los complejos de transferencia de carga que se generan.⁶⁸ Además, el estudio de la adsorción I₂ por sólidos orgánicos ha aumentado gradualmente con el propósito de disminuir las altas concentraciones de vapores de I₂ generadas por la industria nuclear ya que estas representan un peligro para la seguridad pública.⁶⁹

En este contexto y continuando con la hipótesis propuesta, una muestra cristalina de **8-d₄** libre de disolvente fue expuesta a vapores de I₂ por 12 h a temperatura ambiente, tiempo en el cual la muestra se tornó café, consecuencia de los vapores de I₂. Una vez analizada la muestra por RMN de ²H se encontró una reducción de la frecuencia de giro de 6 MHz hasta aproximadamente 0.75 MHz, manifestando nuevamente las propiedades de adsorción de este compuesto.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se analizó nuevamente el empaquetamiento cristalino de **8**, ya que hasta este punto cabría la posibilidad de que se tratara de interacciones netamente superficiales y no un fenómeno de difusión de vapores a través de la red cristalina. Para comprobar esto, se realizaron estudios adicionales a la RMN de ²H, los cuales se describen a continuación.

En primera instancia, se recurrió a la técnica de difracción de rayos X de polvos, con el fin de observar algún cambio significativo. Sin embargo, fue notoria la ausencia de nuevos picos en el difractograma de polvos, lo que sugiere que el I₂ no se encuentra de manera periódica en la red cristalina. Adicionalmente, mediante un ajuste Le Bail se logró determinar un aumento en el volumen de la celda unitaria de 1572.12 (2) Å³ a 1596.78 Å³, lo que sugirió una pequeña difusión de los vapores I₂ a través de la red cristalina de **8**.

67. Bhatia, S. K.; Arvind, G. *Langmuir* **2000**, *16*, 4001.

68. a) Lee, B. H.; Bazan, G. C.; Heer, A. J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 57. b) Lüssem, B.; Keum, C.-M.; Kasemann, D.; Naab, B.; Bao, Z.; Leo, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13714.

69. a) Lan, Y.; Tong, M.; Yang, Q.; Zhong, C. *CrystEngComm* **2017**, DOI: 10.1039/C7CE00118E. b) Gallis, D. F. S.; Ermanoski, I.; Grathouse, J. A.; Chapman, K. W.; Nenoff, T. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 2331.

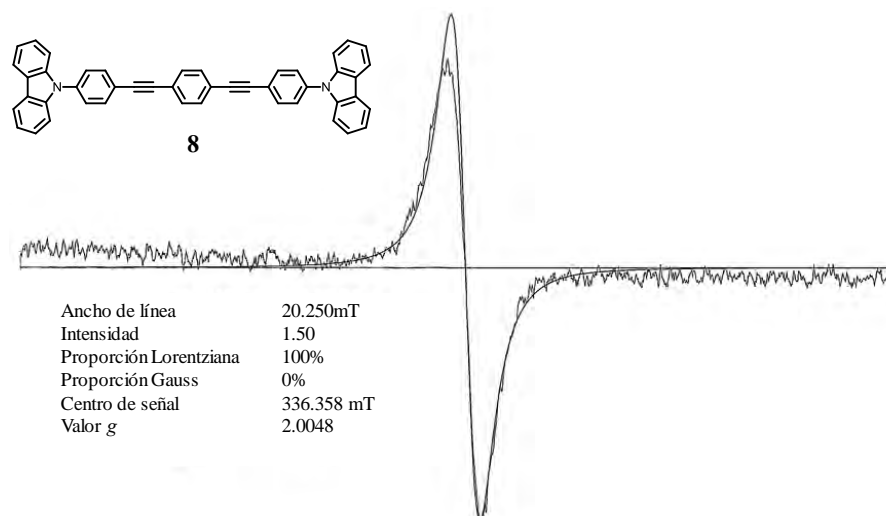


Figura 49. Espectro de EPR del compuesto **8** tratado con vapores de yodo, comparado con el espectro simulado utilizando el programa ES-IPRITS / TE, para corregir el valor de g.

Además, implementando la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica en sólido, (EPR por sus siglas en inglés) fue posible corroborar la incorporación del I₂. Por ejemplo, la Figura 49 muestra el espectro de EPR de los cristales de **8** tratados con vapores de I₂, en la cual se puede observar una curva tipo Lorentziana característica para un radical orgánico la cual se centró en un valor g= 2.0048 con una anchura de línea ΔH_{pp} de pico a pico aproximadamente de 10 G. El radical orgánico detectado pudo ser generado por la transferencia de electrones del compuesto **8** al I₂, creando de esta manera un complejo de transferencia de carga, consistente con valores reportados para cristales orgánicos dopados con I₂.⁷⁰

Finalmente, por RMN de ¹³C CPMAS se observaron cambios en la intensidad de las señales asociadas a los fragmentos centrales del fenilo y alquino aproximadamente a 130 y 108 ppm (Figura 50), lo que sugirió que el I₂ está cerca de la parte central de la molécula, afectando directamente la polarización cruzada de ¹H→¹³C.

70. a) Lüssem, B.; Keum, C.-M.; Kasemann, D.; Naab, B.; Bao, Z.; Karl, L. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13714. b) Brinkmann, M.; Videva, V. S.; Bieber, A.; Andrés J. J.; Turke, P.; Zuppiroli, L.; Bugnon, P.; Schaer, M.; Nuesch, F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8170.

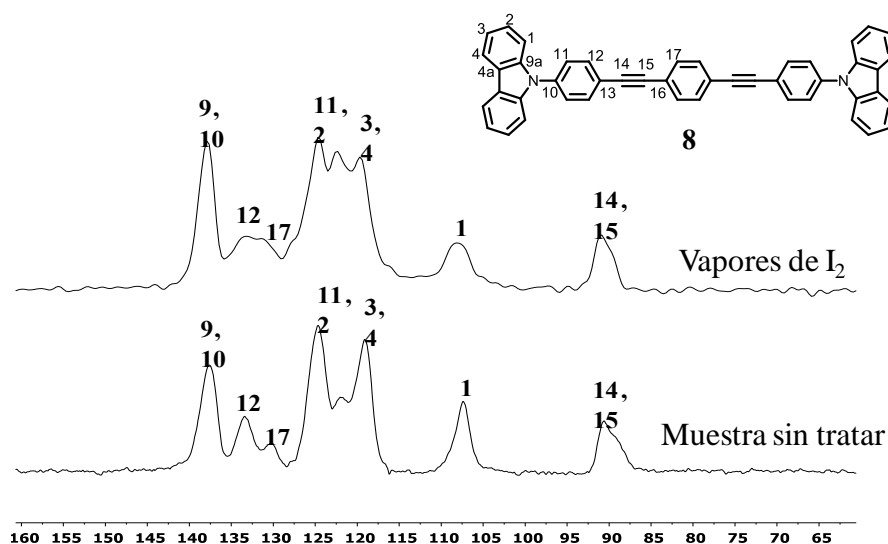


Figura 50. RMN del estado sólido del compuesto **8**. Trazo inferior: ^{13}C CPMAS de la Forma II, trazo superior: ^{13}C CPMAS del sólido expuesto a vapores de I_2 .

Estos análisis adicionales a la RMN de ^2H que en principio evidenciaron las propiedades de adsorción de **8**, ponen en manifiesto que los cristales de **8** en la Forma II (desolvatados) permiten la difusión de una pequeña cantidad de vapores de I_2 sin experimentar cambios estructurales o transiciones de fase sólido-sólido. Además, cualitativamente los cristales mostraron un color rojizo persistente por un tiempo prolongado (días). Esta observación resultó ser consistente con lo reportado acerca de las fuertes interacciones entre I_2 -fenileno,⁷¹ caso contrario a las interacciones benceno-fenileno del solvato (Forma I) el cual tiende a salir fácilmente de la red cristalina.

La persistencia del I_2 sobre la muestra, permitió que se adquirieran espectros de RMN de ^2H a temperatura variable en intervalo de 265 K a 325 K. El análisis y ajuste de las formas de los espectros permitió establecer un modelo rotacional asociado a una frecuencia específica (Figura 51a). Este ajuste reveló que el anillo central (d_4) sigue experimentando saltos de 180° , igual que la muestra sin tratar, pero en este caso la barrera energética fue de 10.6 kcal/mol, 2 kcal más alta que la reportada en la muestra libre de disolvente ($E_a = 8.5$ kcal/mol),⁵⁶ como se ilustra en la Figura 51b.

71. a) Yan, Z.; Yuan, Y.; Tian, Y.; Zhang, D.; Zhu, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12733. b) Pearson, A. L.; Xiao, W. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 53361.

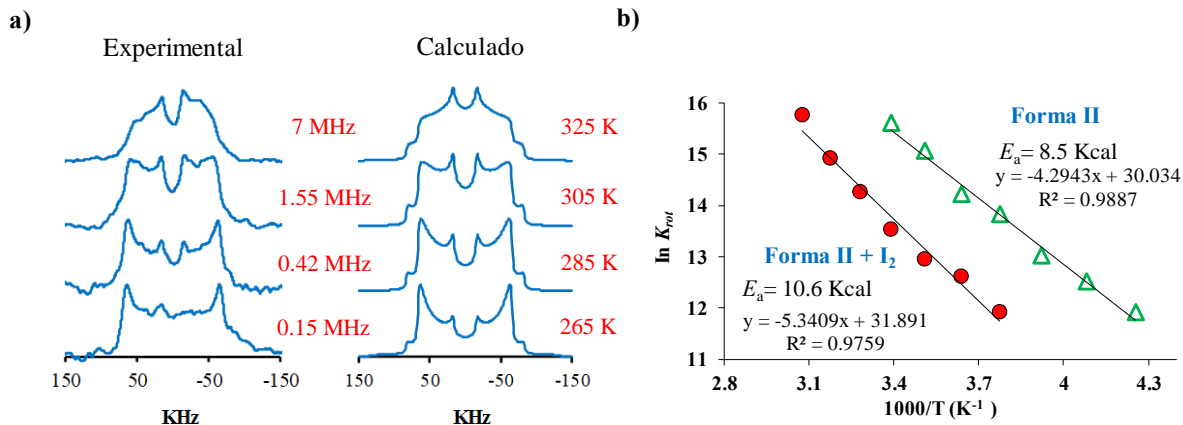


Figura 51. Espectros de RMN de ^2H calculados y experimentales del sólido expuesto a vapores de I_2 . b) Energía de activación de las muestras determinadas mediante la ecuación de Arrhenius antes y después de ser tratadas con I_2 .

Una vez establecidas las frecuencias rotacionales, se utilizó la forma lineal de la ecuación de Eyring (Ecuación 2) para generar un gráfico útil para extraer las entalpías ΔH^\ddagger y entropías ΔS^\ddagger de activación de los procesos dinámicos en el estado sólido y así poder establecer una correlación entre los datos experimentales y simulados (Figura 52).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{K_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{Ecuación 2}$$

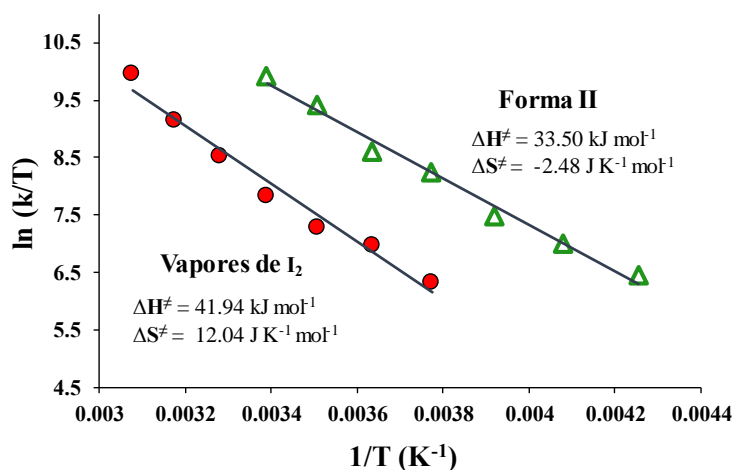


Figura 52. Gráfica de Eyring de las frecuencias de rotación a diferentes temperaturas comparando los parámetros de activación de las Formas II tratadas con yodo y sin tratar.

En la Tabla 7, se puede observar que la entalpía de activación ΔH^\ddagger de la muestra tratada con vapores de I_2 es más alta que la muestra sin tratar, resultando ser consistente con los valores de la energía de rotación, mientras que el valor de la entropía de activación resultó ser positivo a diferencia de la muestra sin tratar, lo cual es de esperarse ya que entropías de activación positiva dan como resultado un factor preexponencial elevado,⁷² lo que se puede asociar a la resistencia de las oscilaciones y grados de libertad debido a las interacciones entre el I_2 y el fenileno central.

Tabla 7. Energías de activación y parámetros termodinámicos de las Formas I y II extraídas de la ecuación de Arrhenius y Eyring.

Compuesto	E_a (kJ/mol)	E_a (kcal/mol)	A(s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
Forma II	35.5	8.4	1.1x10 ¹³	33.5	-2.5
Forma II + I_2	44.3	10.5	7.0x10 ¹³	41.9	12.0

Además, en su conjunto estos resultados pusieron en evidencia que los cristales libres de disolvente (Forma II) del compuesto **8**, permiten que pequeñas cantidades de vapores químicos (I_2 o benceno) se difundan dentro de la red cristalina, reduciendo considerablemente su frecuencia de rotación sin que ocurra un cambio en su fase cristalina, sugiriendo propiedades de adsorción en estos cristales.

8.5. Porosidad transiente hacia CO_2

De acuerdo con los resultados obtenidos, y a pesar de que el análisis de difracción de rayos X de la Forma II mostró un empaquetamiento, carente de poros o canales detectables que permitieran la libre difusión de especies químicas, se realizaron mediciones fisicoquímicas con el propósito de explorar a profundidad este comportamiento de adsorción, y el alcance sobre otras especies químicas.

Así, se procedió a la determinación de porosidad de los cristales de **8**, aplicando el procedimiento de adsorción y modelaje utilizando el modelo BET de N_2 a 77 K. Para ello, se utilizó una muestra de **8**, en su Forma II libre de disolvente, la cual se activó en condiciones suaves a 353 K y 10^{-5} bar durante 30 min. Cabe mencionar que estas condiciones de tratamiento

72. a) Rodríguez-Molina, B.; Farfán, N.; Romero, M.; Méndez-Stivalet, J. M.; Santillan, R.; Gacia-Garibay, M. *A. J. AM. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7280. b) Castellan, G. W. *Fisicoquímica*; Addison-Wesley: México, **1998**.

fueron las apropiadas ya que una muestra orgánica al ser expuestas a temperaturas más altas y/o tiempos de activación más prolongados, podría degradarse antes de ser analizada. Este experimento mostró una muy baja adsorción de N₂.

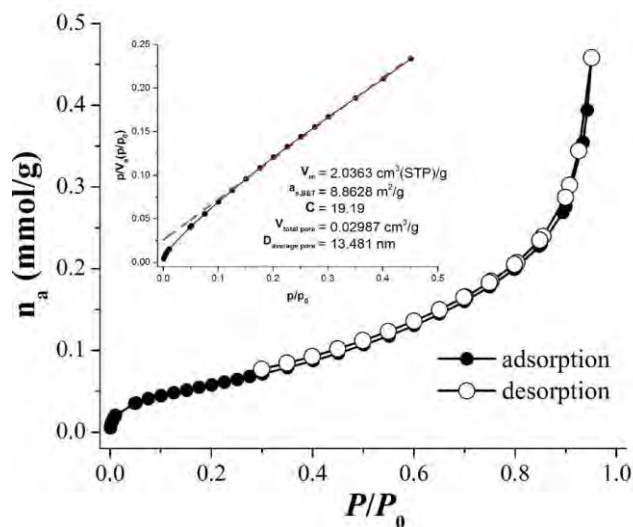


Figura 53. Isotherma de adsorción y desorción de N₂ para el compuesto **8** a 77K.

Al analizar la forma de la isoterma (Figura 53) se concluyó que no existe una porosidad permanente en los cristales de la Forma II. Es importante mencionar que mediante un análisis por difracción de rayos X de polvos, se determinó que la muestra presentó una retención de la cristalinidad antes y después de la activación, con lo que se puede concluir que la muestra no sufrió cambios de transición sólido-sólido.

Aunque los resultados de adsorción de N₂ confirmaron que los cristales de **8** no presentan una porosidad permanente, se decidió realizar un último intento que complementara el fenómeno de adsorción observado por RMN de ²H al exponer los cristales a vapores de I₂ o benceno. Para ello, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de CO₂ a 196 K y 1 bar de presión. De manera sobresaliente, en este análisis se observó una isoterma de adsorción de CO₂ con un valor aproximado de 9.0 mmol g⁻¹ el cual correspondió a un 36.9 % en peso (Figura 54).

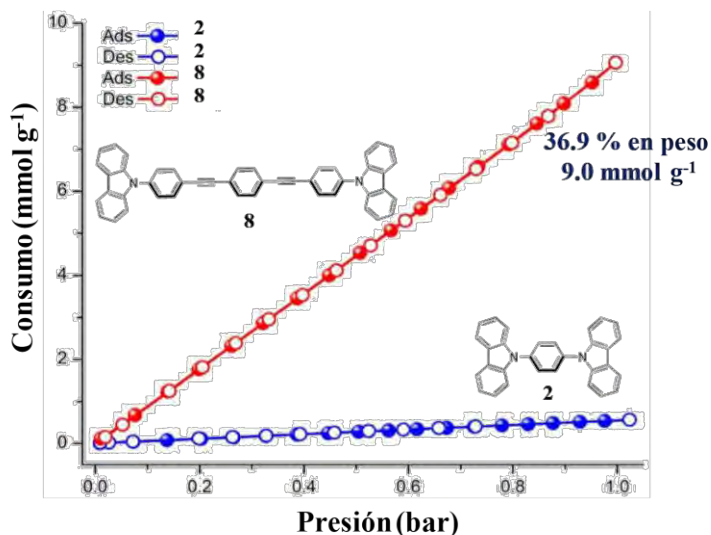


Figura 54. Isotherma de adsorción (círculos rojos solidos) y desorción (círculos de borde rojo) de CO₂ para el compuesto **8** comparado con el *bis(carbazol-9-il-fenileno)* (**2**) a 196 K.

Además, la adsorción de CO₂ en los cristales de **8** representó un volumen de CO₂ de 201.6 cm³/g, cuatro veces mayor que lo reportado en algunos cristales orgánicos,⁶¹ y es comparable con lo descrito a algunos materiales orgánicos que exhiben porosidad permanente.⁷³ Como se pudo observar, la isoterma de adsorción-desorción no presentó retención del CO₂, lo cual se vio reflejado en la ausencia de histéresis. Aunado a esto, se estimó un área superficial BET del compuesto **8** de 376 m² g⁻¹. Este valor de área superficial resultó ser dos veces mayor comparado con rotores moleculares que presentan una porosidad permanente.⁶¹ Con base en los resultados obtenidos, este fenómeno de adsorción en sistemas densos se nombró como *porosidad transiente*.

Para corroborar el fenómeno de porosidad transiente propuesto en los cristales de **8**, se realizaron dos ciclos adicionales de experimentos de adsorción de CO₂ usando la misma muestra previamente activada entre cada ciclo de análisis.

73. a) Hisaki, I.; Nakagawa, S.; Ikenaka, N.; Imamura, Y.; Katouda, M.; Tashiro, M.; Tsuchida, H.; Ogoshi, T.; Sato, H.; Tohnai, N.; Miyata M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6617. b) Hisaki, I.; Nakagawa, S.; Tohnai, N.; Miyata, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3008.

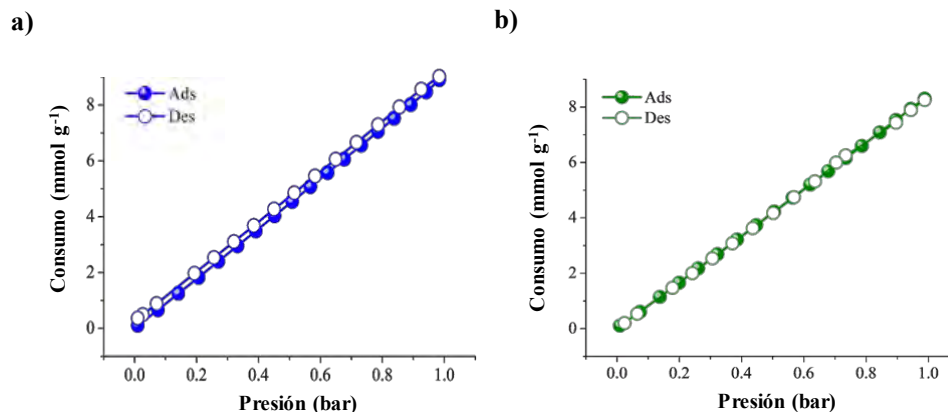


Figura 55. Isothermas de adsorción-desorción de CO₂ de **8**: a) Primer ciclo adsorción. b) Segundo ciclo de adsorción.

Estos ciclos de adsorción-desorción exhibieron el mismo comportamiento que el primer ciclo, con un consumo total de CO₂ de 8.9 mmol g⁻¹ y 8.3 mmol g⁻¹, respectivamente. En general, el promedio de adsorción total de los tres ciclos de adsorción fue de 8.7 mmol g⁻¹ con un área superficial BET de 375.15 m²g⁻¹. Además, mediante un ajuste Le Bail realizado a los datos de la difracción de rayos X de polvos, se determinó que los cristales de **8** presentaron una retención de la cristalinidad después de haber sido sometidos a dos ciclos de adsorción. Estos resultados corroboraron el fenómeno de porosidad transiente en cristales obtenidos del compuesto **8** en la Forma II.

8.6. Propuesta de un mecanismo de adsorción

Con el propósito de evaluar la adsorción de CO₂ y la relación que guarda con el comportamiento del movimiento rotacional, se realizaron experimentos de adsorción de CO₂ a temperatura variable en un intervalo de 196 K a 295 K y por separado, también se realizaron experimentos de ²H RMN por separado en el mismas rango de temperaturas, como se ilustra en la Figura 56.

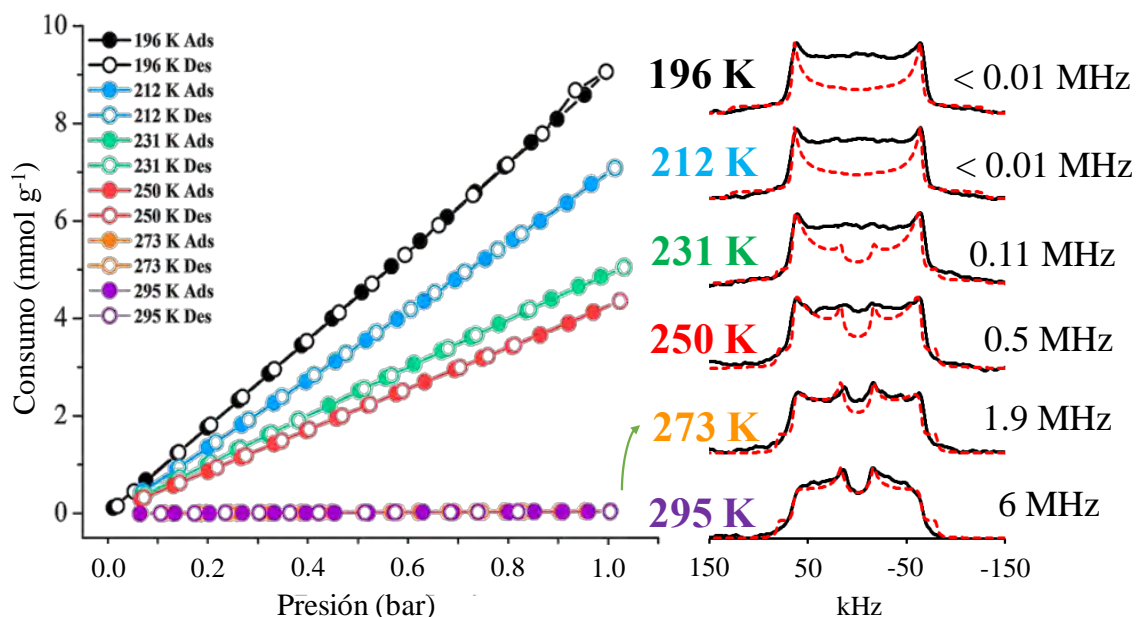


Figura 56. a) Isotermas de adsorción (círculos rellenos) y desorción (círculos vacíos) de CO₂ a temperatura variable. b) Espectros calculado y experimental de RMN de ²H en el estado sólido a las mismas temperaturas que los experimentos de adsorción.

Como se pudo observar, las isotermas de adsorción-desorción de CO₂ a 212 K, 231 K y 250 K presentaron una completa reversibilidad de CO₂, similar a la isoterma determinada a 196 K. Además, la cantidad del CO₂ adsorbido fue de aproximadamente 7.1 mmol g⁻¹, 5.0 mmol g⁻¹ y 4.4 mmol g⁻¹, respectivamente. Mientras que a 273 K y 296 K no se observaron valores significativos de adsorción. Esta linealidad observada en las isotermas se ha determinada en sistemas diseñados específicamente para la adsorción de gases, ejemplo de ello es el polímero de coordinación conocido como PCM-14,⁷⁴ el cual ha exhibido un comportamiento de adsorción de CO₂ similar al determinado para los cristales del compuesto **8**.

En general, todas las isotermas de adsorción-desorción a las temperaturas correspondientes exhibieron la misma forma, es decir, no presentaron histéresis. Estos resultados se podrían asociar a que el esqueleto de la molécula **8** no presentó grupos funcionales de naturaleza polar (hidroxilos) o básica (aminas) que pudieran formar alguna interacción entre el CO₂ que favorezca su retención.⁷⁵

74. Ibarra, A.; Tan, K. E.; Lynch, V. M.; Humphrey, S. M.; *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3920.

75. Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498.

Es importante considerar que el esqueleto de la molécula **8** puede presentar cierta flexibilidad, como se ha observado en sistemas que presentan fragmentos etínicos,⁷⁶ que podría dar lugar al fenómeno de porosidad transiente cuando se realizan experimento de adsorción a baja temperatura, lo que permite que las moléculas de gas se difundan de manera gradual dentro de los cristales.

8.7. Adsorción de vapores orgánicos

Considerando los resultados obtenidos de las pruebas de adsorción de CO₂, se decidió evaluar la capacidad adsortiva de los cristales de **8** frente a vapores orgánicos. Para estos experimentos se utilizaron tanto disolventes polares (acetona, acetonitrilo, cloroformo, etanol, metanol e incluso agua) como disolventes no polares (benceno, hexano, y tolueno) a temperatura ambiente ya que estos cristales se solubilizan a una mayor temperatura.

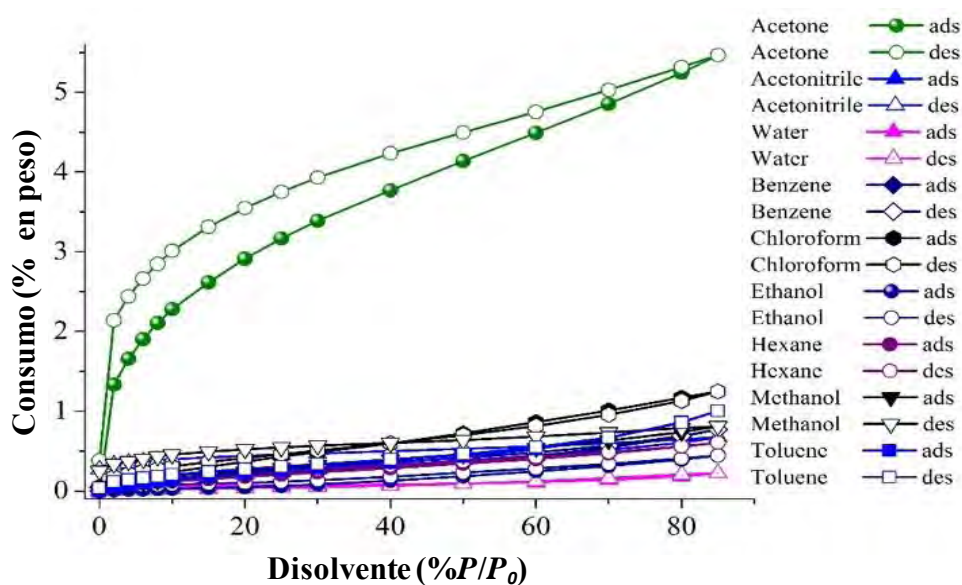


Figura 57. Isotermas de adsorción de vapores a temperatura ambiente de **8** considerando % P/P₀ de 0 a 85.

La Figura 57, muestra las isotermas de adsorción-desorción de los disolventes. Se pudo observar que la adsorción de estos fue muy baja ya que los valores determinados se encontraron en un rango de 0.4 a 1.2 % en peso del vapor adsorbido. Sorprendentemente, para el caso de la

76. a) Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863. b) Godt, A.; Schulte, M.; Zimmermann, H.; Jeschke, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7560.

acetona, se observó un consumo de 5.4 % en peso lo que equivale a 0.9 mmol g⁻¹. Además, la isoterma determinada para este disolvente mostró histéresis, sugiriendo de esta manera que los vapores de acetona tienden a retenerse dentro de los cristales de **8**.

Además, para comprobar la presencia de acetona dentro de los cristales mediante espectroscopia de IR, solo fue posible determinar una pequeña banda a 1715 cm⁻¹ asociada al estiramiento C=O de la acetona en comparación con la muestra sin tratar.

Con estos datos, se decidió evaluar el efecto de los vapores de acetona sobre el movimiento rotacional. En este caso, cristales del compuesto **8-d₄** fueron expuestos a vapores de acetona y se evaluaron mediante RMN de ²H en el estado sólido. La Figura 58, muestra el ajuste de la forma de la señal de ²H experimental para la muestra tratada con vapores de acetona la cual indicó que el movimiento interno resultó ser de 0.6 MHz, ligeramente más lento que el de la muestra expuesta a vapores de benceno (0.7 MHz).

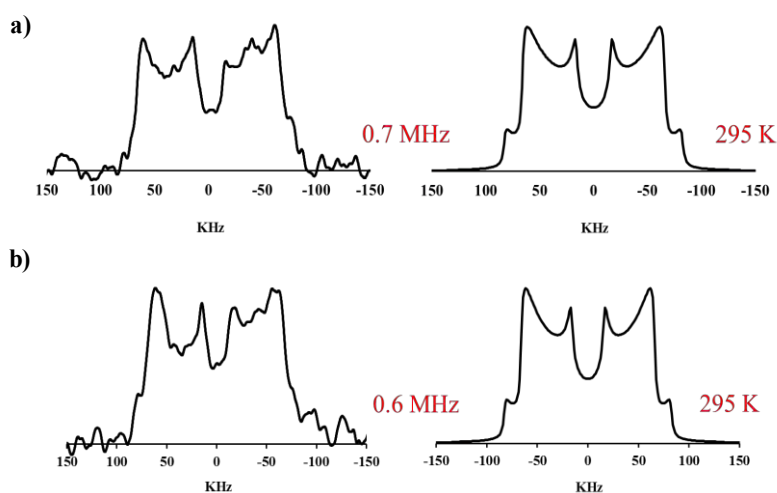


Figura 58. RMN de ²H en el estado sólido experimental (izq.) y calculado (derecha). a) RMN de ²H para la muestra expuesta a vapores de benceno. b) RMN de ²H para la muestra expuesta a vapores de acetona.

Finalmente, a pesar de que la adsorción de acetona fue baja (0.9 mmol g⁻¹) en comparación con la adsorción encontrada en ciertos cristales orgánicos (2.5 mmol g⁻¹),⁷⁷ esto resultó ser sumamente interesante debido a la naturaleza del empaquetamiento denso determinado para los

77. Sheng, Y.; Chen, Q.; Yao, J.; Lu, Y.; Liu, H.; Dai, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 3439.

cristales de **8**. Para confirmar que los cristales no sufrieron algún cambio de fase al ser expuesto a los vapores de acetona, se realizaron experimentos mediante difracción de rayos X de polvos. Este análisis puso de manifiesto la retención de la cristalinidad antes y después de que los cristales fueran expuestos a vapores de acetona (Figura 59).

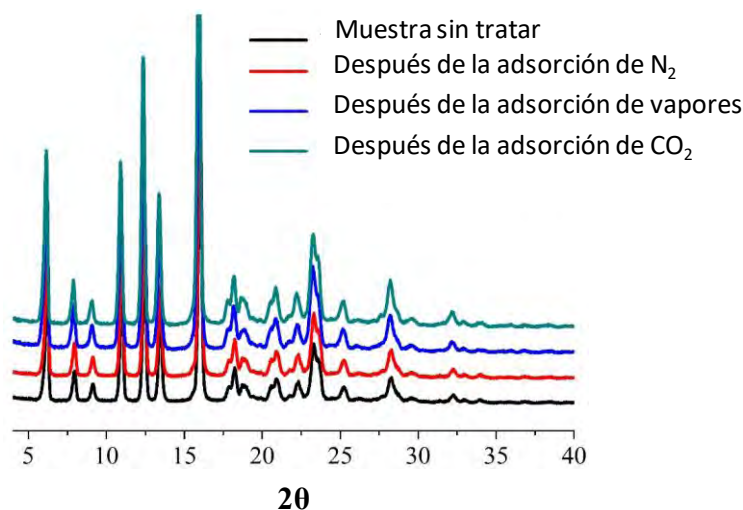


Figura 59. Patrones de difracción de rayos X antes y después de los experimentos de adsorción que evidencian la retención de la cristalinidad de **8**.

9. Resumen del capítulo II

- Gracias a una cristalización asistida por un gel de óxido de polietileno se logró obtener un cristal libre de disolvente difractado por radiación sincrotrón cuyo arreglo cristalino resultó ser consistente con los cristales desolvatados que presentan una frecuencia rotacional de 6 MHz.
- Se logró determinar que cuando el rotor **8** se encuentra en forma de solvato este no presenta rotación en comparación con la forma libre de disolvente.
- Se logró demostrar como el movimiento interno del rotor **8** puede ser afectado por especies químicas como el I_2 , benceno e incluso acetona, restringiendo el movimiento del rotor y con ello aumentando la barrera de activación en 2 kcal/mol en comparación con la muestra sin tratar. Estos experimentos dieron paso a realizar estudios de adsorción de N_2 y CO_2 , mostrando una alta adsorción de CO_2 del compuesto **8** (39.6 % en peso, 195 K).

Capítulo III

*Modificaciones estructurales en el núcleo y estatores del rotor
cristalino basados en carbazol*

10. Introducción

En la actualidad, el diseño y síntesis de máquinas moleculares que imiten los procesos biológicos es un desafío sintético, sobre todo el estudio y control del movimiento rotacional a escala molecular. Se ha documentado que la dinámica molecular de ciertos rotores moleculares depende directamente de la naturaleza de su energía potencial, la forma y simetría del rotador, de las interacciones en su empaquetamiento cristalino,⁷⁸ así como de su estabilidad y sus propiedades mecánicas.⁷⁹ Aunado a esto, se han descrito sistemas sólidos capaces de mostrar dinámica rotacional caracterizados principalmente por poseer componentes con la suficiente libertad para someterse a un movimiento rápido activado térmicamente.⁸⁰ Ejemplo de ello, son los polímeros⁸¹ y los sólidos amorfos,⁸² los cuales han mostrado una notable dinámica en sus diversos componentes.

Por otro lado, también se ha reportado que la introducción de sustituyentes en el núcleo da como resultado una modificación del movimiento interno de este tipo de compuestos, pudiendo ofrecer la oportunidad de generar materiales con atractivas aplicaciones.⁸³ Con esta idea en mente, este capítulo está dividido en dos secciones, la primera parte describe la síntesis y evaluación de la dinámica en el estado sólido de un rotor molecular cuyo núcleo ha sido modificado mediante la incorporación de grupos metilos. Estos debido a que los grupos metilos pueden ser considerados como grupos discretos, los cuales incrementan la masa del rotador en el rotor **8**.

La segunda parte describe la síntesis de una nueva familia de rotores moleculares mediante modificaciones estructurales en las posiciones 3 y 6 del carbazol. Estas modificaciones consistieron en añadir cadenas alifáticas de 4, 6 y 12 carbonos con el propósito de modificar directamente la cristalinidad y propiedades térmicas del rotor **8**, y el estudiar el impacto que estas tienen sobre su dinámica molecular.

78. Khuong, T.-A. V.; Nuñez, J. E.; Godinez, C. E.; Garcia-Garibay, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 413.

79. Czajkowska-Szczykowska, D.; Aguilar-Granda, A.; Maj, J.; Wilczewska, A. Z.; Witkowski, S.; Santillan, R.; Garcia-Garibay, M. A.; Morzycki, J. W.; Rodríguez-Molina, B. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1599.

80. Jiang, X.; Duan, H.-B.; Khan, S.; Garcia-Garibay, M. A. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 608.

81. a) Hetayothin, B.; Cabaniss, R. A.; Blum, F. K. *Macromolecules* **2011**, *45*, 9128. b) Alburnia, A. R.; Graf, R.; Guerra, G.; Spiess, H. W. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 715.

82. Vugmeyster, L.; Ostrovsky, D.; Hoatson, G. L.; Qiang, W.; Falconer, I. B. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 7267.

83. Vicario, J.; Walko, M.; Meetsma, A.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5127.

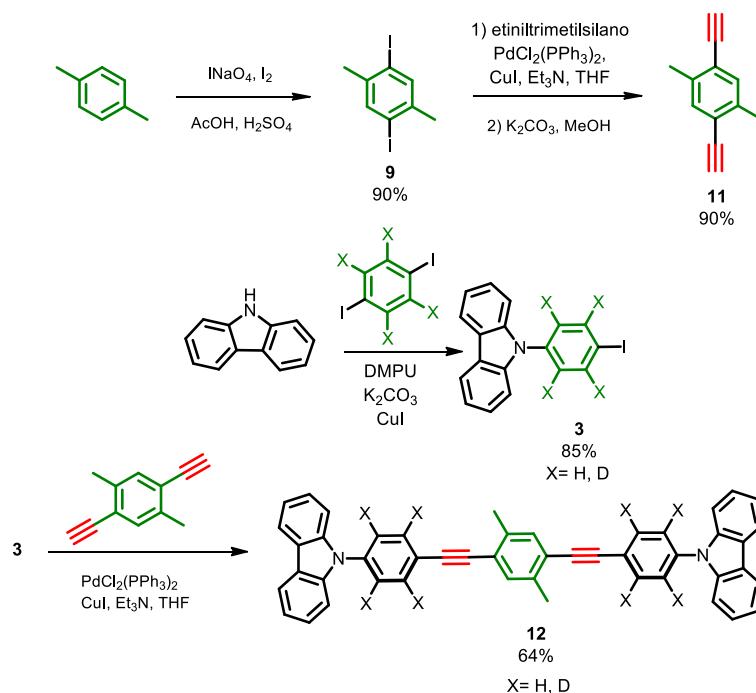
Parte uno: polimorfismo y solvatomorfismo en el rotor molecular carbazol-xileno-carbazol

11. Resultados y discusión

11.1. Síntesis y caracterización en disolución

En esta sección se describe la síntesis del rotor molecular **12** empleando una estrategia convergente para construir un núcleo di- sustituido con grupos metilos, conservando la arquitectura carbazol-pi-carbazol. De esta manera, el rotor *1,4-bis(carbazol-9-il)fenil)etinil)-2,5-dimetilbenceno* **12**, así como su análogo deuterado **12-d₈**, fueron sintetizados mediante una reacción de Ullmann modificada⁴¹ seguida de reacciones de acoplamiento cruzado de Sonogashira,⁴² de acuerdo a la metodología sintética descrita en el Esquema 3.

Esquema 3. Síntesis del rotor derivado de xileno **12** (disustituido).



La obtención del compuesto diyodado **9** derivado de *p*-xileno, se obtuvo mediante una reacción de halogenación aromática en buenos rendimientos, utilizando NaIO₄ como agente de yodación en presencia de yodo molecular bajo condiciones ácidas.⁸⁴ La caracterización de este compuesto

84. Lulinski, P.; Sosnowski, M.; Skulski, L. *Molecules* **2005**, *10*, 516.

se realizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C en disolución. Su espectro de RMN de ^1H mostró dos señales simples, una aproximadamente en 7.6 ppm asignada a los hidrógenos aromáticos y otra en 2.3 ppm, que integró para 6 hidrógenos correspondientes a los hidrógenos de los grupos metilos. Por su parte, el espectro de masas de alta resolución mostró un ion molecular $[\text{M}+1] = 357.8739$ coincidente con el ion molecular esperado de 357.8715.

Una vez obtenido el compuesto **9**, se procedió a la síntesis del intermediario **10** mediante un acoplamiento cruzado de Sonogashira. Este acoplamiento permitió la funcionalización del alquino terminal del etiniltrimetilsilano con el halogenuro de arilo **9** utilizando Pd(0) como catalizador, en presencia de cantidades catalíticas de CuI. La caracterización de este compuesto se realizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C , la cual mostró señales características que confirmaron la obtención de **10**. Por ejemplo, su espectro de ^1H mostró una señal simple en aproximadamente 0.2 ppm, correspondiente a los hidrógenos de los sustituyentes ditrimetilsililo. Así mismo, el espectro de ^{13}C mostró dos señales en 104 ppm y 100 ppm correspondientes a los carbonos cuaternarios con hibridación *sp* de los alquinos. Para su confirmación, el compuesto **10** fue analizado mediante espectrometría de masa, obteniendo un espectro de masa de alta resolución que mostró un ion molecular $[\text{M}+1] = 299.1651$ que coincidió con el peso molecular esperado de 299.1651.

Siguiendo con la metodología de síntesis (Esquema 3), se procedió a la desprotección de **10**, obteniendo de esta manera el núcleo disustituido. Usando K_2CO_3 en MeOH a temperatura ambiente, se obtuvo **11** en un 90%. Al igual que los compuestos anteriores, su caracterización se realizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C en disolución. El espectro de ^1H de **11** mostró una señal en 3.32 ppm característica de un hidrógeno de alquino terminal confirmando la desprotección total del compuesto **10**. Así mismo, su espectro de IR mostró una banda C-H alquino libre en 3264 cm^{-1} , mientras que el espectro de masa alta resolución se observó un ion molecular $[\text{M}+1] = 155.0860$ consistente con el ion molecular esperado de 155.0860.

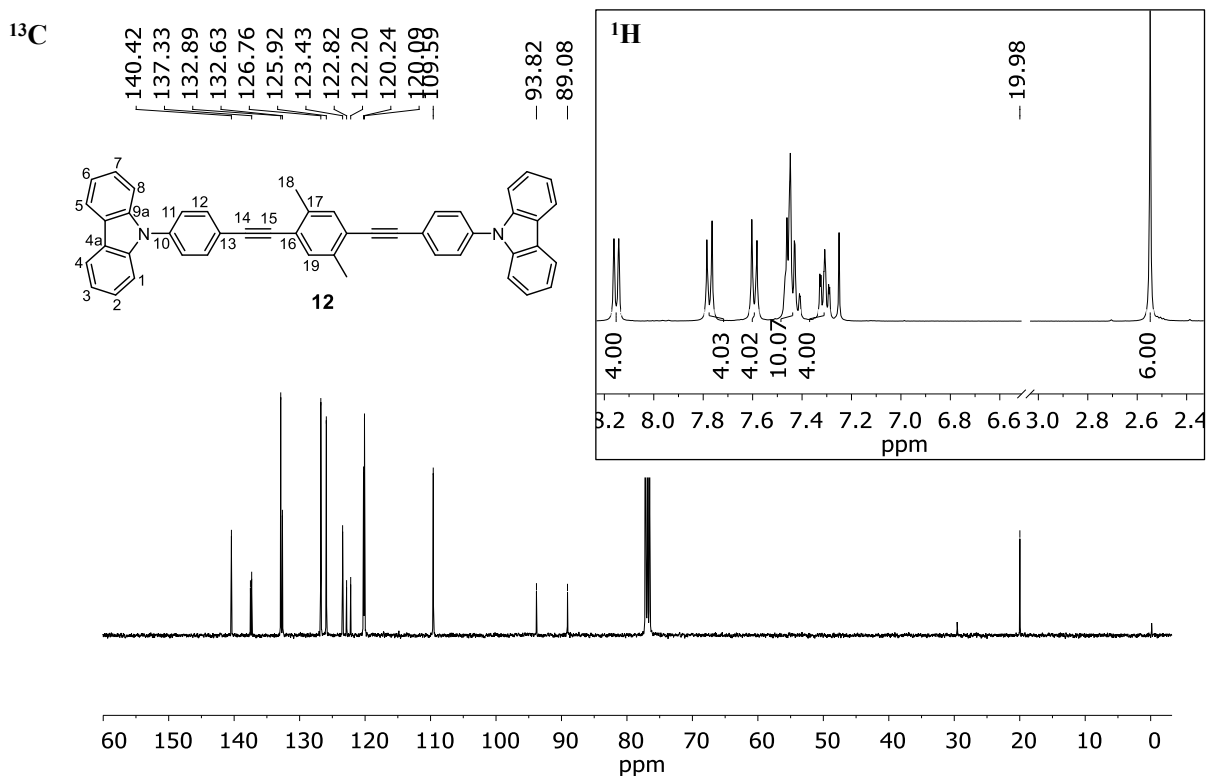


Figura 60. Ampliación del espectro de ^1H y espectro de ^{13}C de **12** en CDCl_3 a 300 MHz y 75 MHz, respectivamente.

Finalmente, el acceso directo a la obtención de la molécula final se vio favorecida gracias al núcleo **11**, y al intermediario *N*-(4-diyodofenil)carbazol **3** o **3-*d*₄** previamente sintetizados. El compuesto **12**, se obtuvo al hacer reaccionar el intermediario **3** y **11** en una proporción 2:1, bajo condiciones estándar del acoplamiento de Sonogashira en un rendimiento del 64 % (Esquema 3). La caracterización de este rotor se realizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C en una (Figura 60) y dos dimensiones, lo que permitió su asignación inequívoca. Su espectro de RMN de ^{13}C presentó dos señales en 93.8 y 89.0 ppm asociadas a los carbonos cuaternarios con hibridación *sp*. Además, su espectro de masas de alta resolución confirmó esta información ya que el ion molecular encontrado $[\text{M}+1]= 637.2627$ coincide con el esperado de 637.2643.

Tabla 8. Datos característicos de RMN para la asignación inequívoca de desplazamientos por HMBC del compuesto **12**.

Posición del C	δ (ppm)	Multiplicidad del ^{13}C	^1H (ppm) [J en Hz]	HMBC (ppm) [número de enlaces]
1	109.7	CH	H-1, m (7.47-7.39)	H-3 (7.33-7.28) [3]
2	126.1	CH	H-2, m (7.47-7.39)	H-4 (8.15) [3]
3	120.2	CH	H-3, m (7.33-7.28)	H-1 (7.47-7.39) [3]
4	120.4	CH	H-4, d (8.15), [7.7]	H-2 (7.47-7.39) [3]
4a	123.6	C		H-1 (7.47-7.39) [3], H-3 (7.33-7.28) [3]
9a	140.6	C		H-1 (7.47-7.39) [2], H-2 (7.47-7.39) [3], H-4 (8.15) [3]
10	137.5	C		H-11 (7.69) [2], H-12 (7.69) [3]
11	126.9	CH	H-11, AA'XX' (7.69), [8.6]	
12	133.0	CH	H-12, AA'XX' (7.69), [8.6]	
13	122.3	C		H-11 (7.69) [3]
14	94.0	C		H-12 (7.69) [3]
15	89.2	C		H-19 (7.47-7.39) [3]
16	123.0	C		H-18 (2.55) [3], H-19 (7.47-7.39) [2]
17	137.6	C		H-18 (2.55) [2], H-19 (7.47-7.39) [3]
18	20.1	CH ₃	H-18, s (2.55)	

Por otro lado, el experimento de HMBC (Tabla 8) realizado a **12**, permitió establecer correlaciones de tipo H-C a dos y tres enlaces. De esta manera, se llevó a cabo su correcta asignación, principalmente para los carbonos aromáticos C17 base de metilo y el C19 protonado, los cuales se asignaron en 137.6 ppm y 132.8 ppm. El carbono C17 presentó correlaciones a dos y tres enlaces con los hidrógenos H18 y H19, respectivamente. A su vez, estas asignaciones permitieron diferenciar los carbonos C14 en 94.0 ppm y C15 en 89.2 ppm. El resto de las correlaciones encontradas se incluyen en la Tabla 8.

11.2. Caracterización en el estado sólido

11.2.1. Difracción de rayos X de monocristal (DRXM)

Durante la búsqueda exhaustiva de un cristal del compuesto **12** adecuado para la difracción de rayos X se utilizaron diversos disolventes, los cuales debido a su naturaleza fueron clasificados en dos grupos: aromáticos y alifáticos. De manera inesperada, el compuesto **12** cristalizó de

todos los disolventes utilizados, permitiendo la obtención de cristales adecuados para su difracción de rayos X. Adicionalmente, el análisis de sus empaquetamientos cristalinos reveló la enorme capacidad del compuesto **12** para formar solvatos ya que, en cinco de seis cristales difractados, se detectaron moléculas pertenecientes a los disolventes utilizados para su cristalización, propiedad que se conoce como solvatomorfismo. También fue posible crecer un cristal libre de moléculas de disolvente ideal para poder establecer una mayor relación estructura-función. Utilizando la técnica de evaporación lenta a temperatura ambiente, se obtuvieron cristales de tolueno, clorobenceno, *p*-xileno, tetrahidrofurano, cloroformo y acetato de etilo. Los parámetros obtenidos del análisis de la difracción de rayos X se encuentran en la sección de anexos de rayos X.

A continuación, se describe el análisis estructural y empaquetamientos cristalino de los cristales obtenidos del rotor molecular **12**. Es importante mencionar que debido al solvatomorfismo que presentó este compuesto, los cristales fueron etiquetados de acuerdo con la nomenclatura establecida para sistemas cristalinos que presentan polimorfismo,⁸⁵ quedando de la siguiente manera: el solvato de tolueno se etiquetó como Forma I, el de clorobenceno como Forma II, para *p*-xileno Forma III. Mientras que los solvatos obtenidos de tetrahidrofurano, cloroformo y acetato de etilo se etiquetaron como Forma IV, V y respectivamente.

Los cristales de la Forma I obtenidos de tolueno fueron resueltos en un sistema cristalino triclinico con grupo espacial *P-1*. La Figura 61, muestra la estructura cristalina del rotor **12** junto con una molécula de tolueno. Mediante un análisis estructural se determinó que las unidades de carbazol presentan una torsión (θ) en 55° aproximadamente respecto al fenileno al que se encuentra unido directamente, mientras que para estos anillos aromáticos contiguos a las unidades de carbazol se observó una ligera torsión (Φ) de 11° con respecto al núcleo central.

85. a) Gavezzotti, A. *J. Pharm. Sci.* **2007**, *96*, 2232. b) Caira, M. R. *Top. Curr. Chem.* **1998**, *198*, 163.

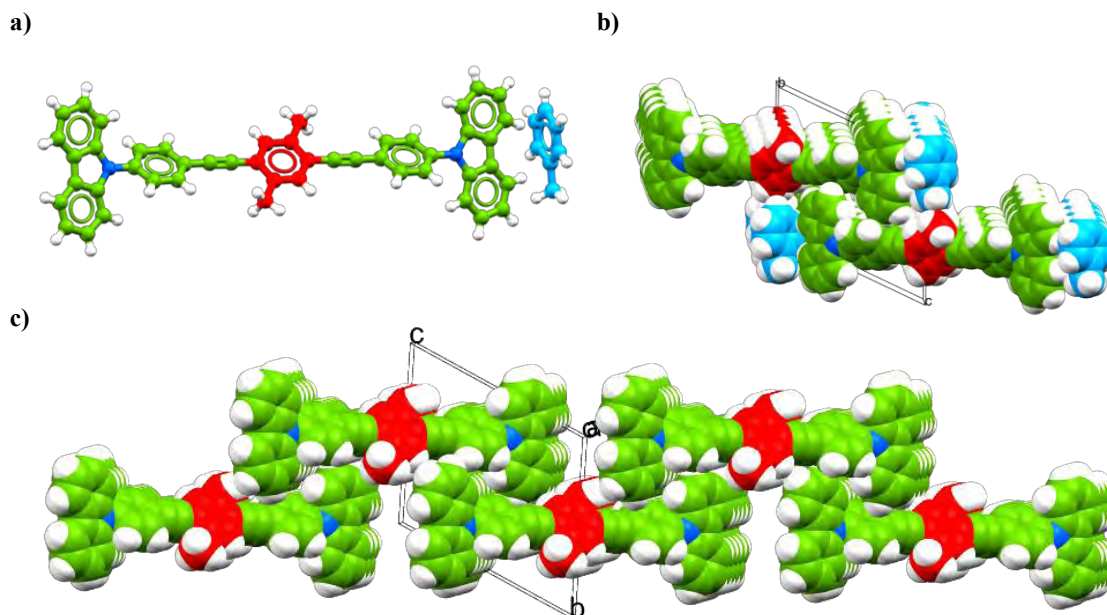


Figura 61. Cristales de la Forma I. a) Estructura molecular junto con una molécula de tolueno. b) Vista frontal evidenciando el empaquetamiento de moléculas de tolueno en el núcleo central. c) Empaquetamiento cristalino de **12** en la Forma I, en donde las moléculas de tolueno fueron removidas para tener una mayor claridad del arreglo cristalino.

Por su parte, el análisis de su empaquetamiento cristalino permitió determinar un arreglo molecular que se propaga a través de los ejes cristalográficos *a* y *c* (Figura 61c). Además, se encontró que únicamente interacciones de naturaleza C-H \cdots π son las encargadas de su estabilidad cristalina. La Figura 61b muestra como las moléculas de tolueno atrapadas en la red cristalina forman una fuerte interacción con las unidades de carbazol con una orientación perpendicular. Para una mayor apreciación de este fenómeno, en la Figura 61c se muestra el empaquetamiento cristalino al cual se le removieron las moléculas de tolueno dejando a la vista canales en donde estas moléculas quedan atrapadas en la red. Cabe mencionar que de acuerdo con la periodicidad de las moléculas en la red, estas se encuentran estequiométricamente distribuidas (1:1). Para el caso del solvato de clorobenceno (Forma II), se obtuvieron resultados similares los cuales se encuentran en el apartado de anexos de rayos X.

Por su parte, la Forma III obtenida de *p*-xileno, al igual que I y II cristalizó en un sistema cristalino triclinico con un grupo espacial *P-1*. Su análisis estructural mostró una torsión carbazol-fenileno (θ) de 59°, mientras que los anillos aromáticos unidos al carbazol guardan un

desplazamiento angular (Φ) de 7.5° con respecto a núcleo central. La Figura 62 muestra la estructura cristalina junto con una molécula de *p*-xileno y su empaquetamiento cristalino.

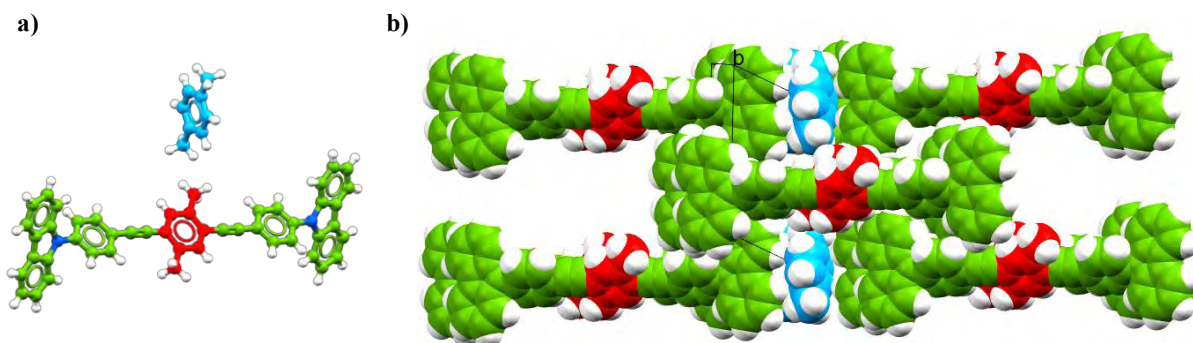


Figura 62. Cristales de la Forma III. a) Estructura molecular junto con una molécula de *p*-xileno. b) Empaquetamiento cristalino del solvato Forma III obtenido a temperatura ambiente.

El análisis de su empaquetamiento permitió determinar que las moléculas de *p*-xileno forman interacciones débiles tipo C-H \cdots π en donde los hidrógenos de carbazol se dirigen al centroide del anillo aromático del *p*-xileno, mientras que la formación de interacciones similares entre moléculas vecinales favorecen un arreglo cristalino que se agrupan en capas a través de los ejes cristalográficos *a* y *c*, como se puede apreciar en la Figura 63b.

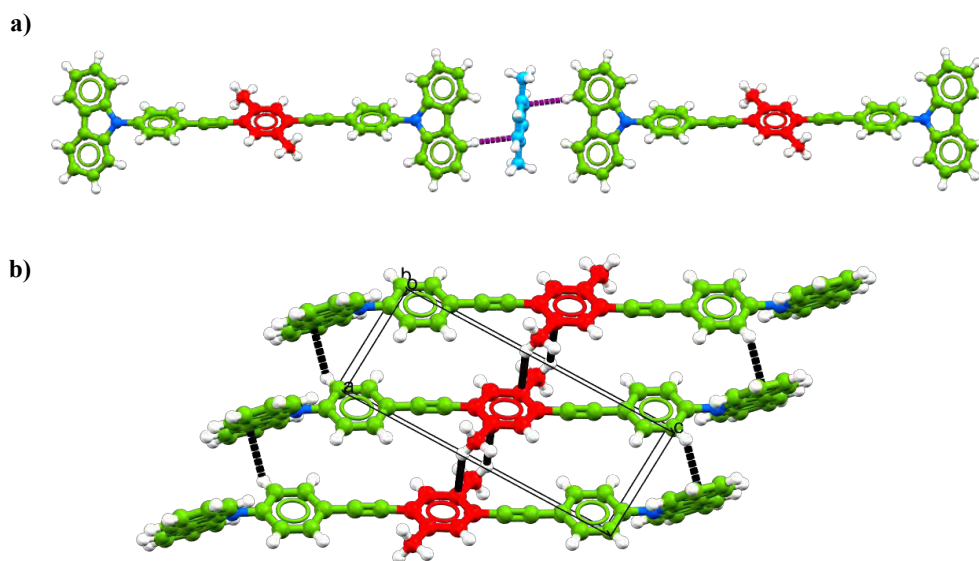


Figura 63. a) Representación de interacciones C-H \cdots π entre moléculas de *p*-xileno y fragmentos de carbazol. b) Apilamiento entre moléculas vecinales favorecido por interacciones débiles C-H \cdots π .

La relación comparativa entre los solvatos de la Forma I, II y III obtenidos de disolventes aromáticos mostró que todos cristalizaron en el mismo grupo espacial con parámetros de celda muy similares, pudiendo ser consideradas como formas isomórficas.

Continuando con el análisis por difracción de rayos X de los solvatos obtenidos a partir de los disolventes de naturaleza alifática, los cristales obtenidos de tetrahidrofurano (Forma IV) fueron resueltos en un grupo espacial $C2/c$ perteneciente al sistema cristalino monoclinico. La Figura 64, muestra la estructura cristalina del rotor **12** junto con una molécula de tetrahidrofurano.

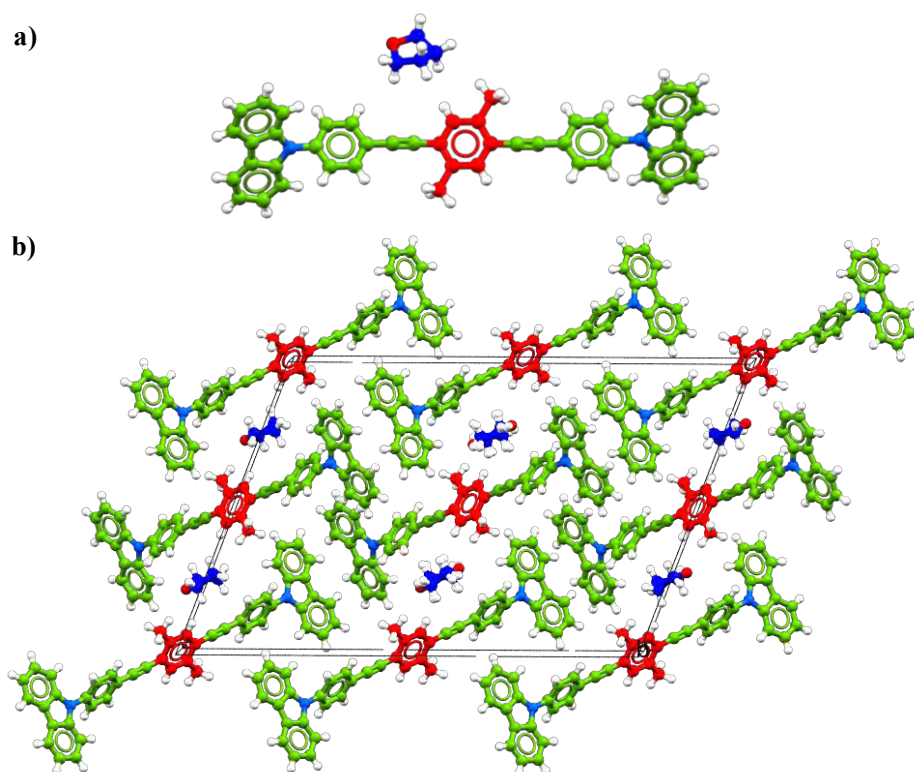


Figura 64. a) Estructura molecular de **12** junto con una molécula de tetrahidrofurano. b) Empaquetamiento cristalino de **12** mostrando las moléculas de tetrahidrofurano en la red cristalina.

El análisis estructural mostró una torsión (θ) para la unidad de carbazol de 50.87° con respecto a los fenilenos a los que se encuentra unido, mientras que el fenileno central guarda una torsión (Φ) de 12.39° con respecto a los fenilenos de la periferia. Además, el análisis de su empaquetamiento cristalino reveló un arreglo en forma de espina de pescado gobernado por

interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ generadas principalmente entre los fragmentos de carbazol, las cuales pueden ser consecuencia de las moléculas de tetrahidrofurano presentes en la red cristalina.

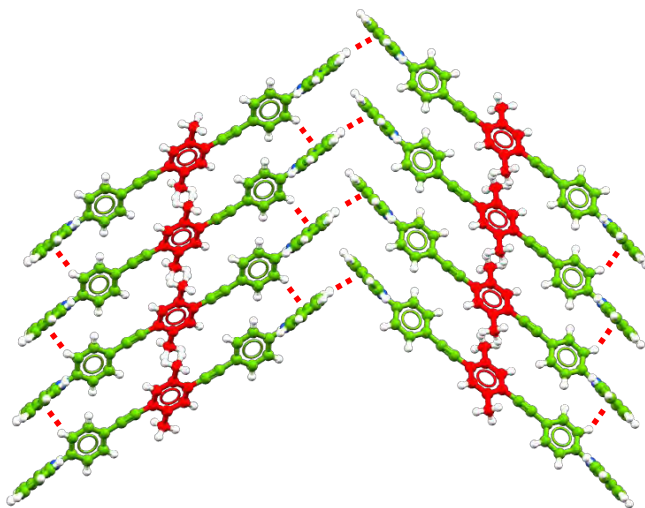


Figura 65. Empacotamiento en forma de espina de pescado para el solvato IV de **12** obtenido de tetrahidrofurano.

En este caso, se determinaron interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$ generadas principalmente entre el hidrógeno H(4) del fragmento del carbazol con la nube aromática de uno de los centroides del carbazol de una molécula vecina; y otra formada entre el C-H de uno de los anillos aromáticos unidos directamente al carbazol con uno de los centroides del carbazol, las cuales presentaron distancias de 3.12 Å y 2.83 Å con ángulos de 133.4° y 146.5°, respectivamente (Figura 65). Adicionalmente, se determinaron enlaces de hidrógeno débiles entre el esqueleto del rotor con las moléculas de tetrahidrofurano. Por otra parte, se obtuvieron datos similares para el solvato de cloroformo (Forma V), los cuales se encuentran en la sección de anexos de rayos X.

Finalmente, fue posible crecer un cristal libre de disolvente a partir de acetato de etilo el cual se etiquetó como Forma VI. Cabe mencionar que este hallazgo resultó ser de suma importancia ya que esto puede permitir establecer una mayor relación estructura-función en el estado sólido. Este cristal, fue resuelto en un sistema cristalino monoclinico y con grupo espacial $C2/c$. Al igual que en los casos anteriores, el carbazol mostró una torsión (θ) de 58.88°, mientras que los fenilenos unidos al carbazol guardan una relación angular (Φ) de 3° con respecto al anillo central.

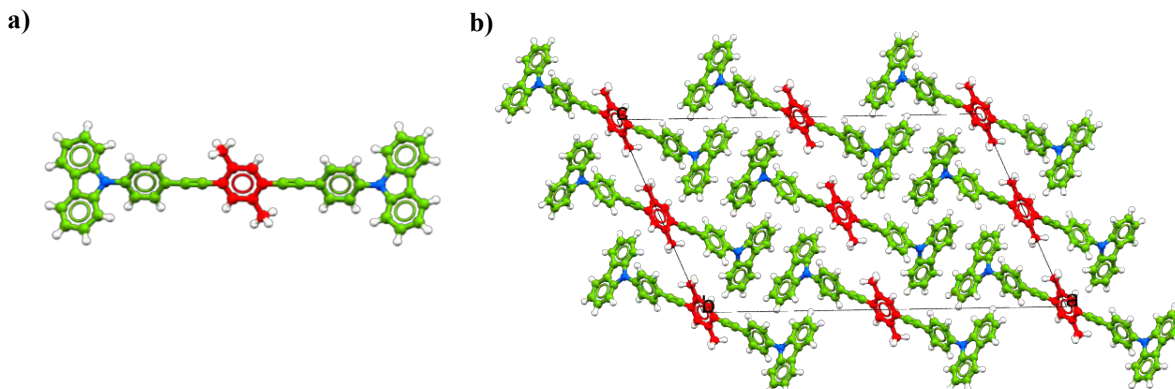


Figura 66. a) Estructura molecular de **12**. b) Empaquetamiento cristalino de **12** obtenido a partir de acetato de etilo (Forma VI).

La Figura 66 muestra la estructura cristalina y su empaquetamiento el cual se encuentra gobernado por interacciones de $\text{CH}\cdots\pi$. Las más significativas se favorecieron entre uno de los hidrógenos del metilo central y el centroide de uno de los fenilenos contiguos a la unidad de carbazol con una distancia de 3.34 Å y ángulo de 165.5°. El resto de las interacciones se determinaron entre unidades vecinas de carbazol mostraron distancias de 2.89 Å y ángulos de 157.7° y 165.5°, respectivamente.

En general, del análisis supramolecular realizado a las diferentes formas cristalinas se puede concluir que debido a la naturaleza estructural del rotor **12** las interacciones de tipo $\text{CH}\cdots\pi$ son las encargadas de gobernar y dar estabilidad a los cristales obtenidos. Siguiendo con la caracterización en el estado sólidos, se procedió a evaluar la estabilidad térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del rotor **12**, a partir de las nuevas formas sólidas obtenidas.

11.3. Análisis calorimétrico (DSC)

De manera representativa, solo se discuten los cristales obtenido a partir de acetato de etilo. En este caso, se realizó un experimento a temperatura variable en un rango de 183 K a 773 K. Considerando como punto de partida el experimento a temperatura ambiente, primero se procedió a realizar el análisis a baja temperatura (183 K) y posteriormente se elevó de manera gradual en una rampa de 10 grados por minuto desde 183 K hasta 773 K. Así, la Figura 67 muestra su análisis calorimétrico en donde se pueden observar únicamente transiciones endotérmicas antes de la temperatura de descomposición del material. La primera transición se

registró a baja temperatura mostrando un pico en 244 K, debido a la temperatura de registro podría ser asociada a alguna ligera reorganización molecular. La segunda transición se observó aproximadamente a 490 K, esta perturbación endotérmica podría estar asociada a una recristalización migrando de este modo a un sólido térmicamente más estable. Finalmente, la transición endotérmica observada en 558.5 K se asoció al punto de fusión. La transición exotérmica observada a partir del 633 K correspondió a la descomposición de la muestra.

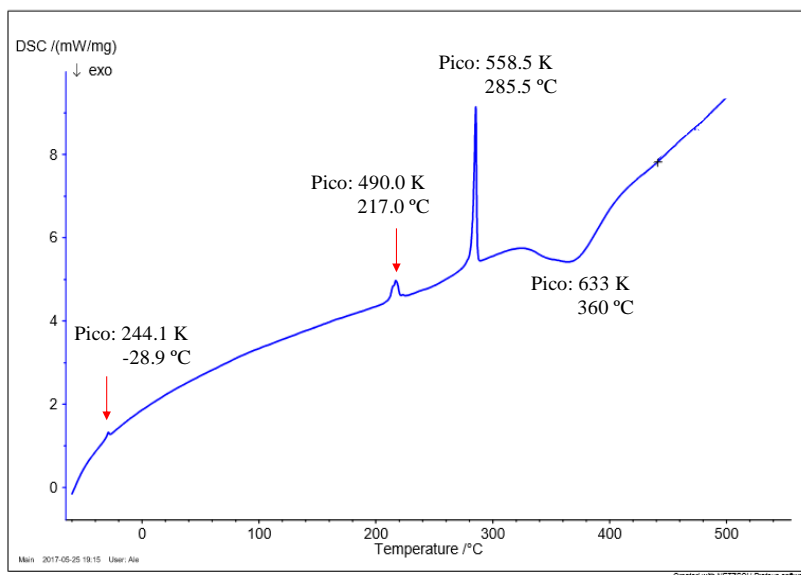


Figura 67. Curva de DSC de los cristales de **12** obtenidos de acetato de etilo.

Como resultado de las diversas transiciones observadas mediante el análisis calorimétrico se puede decir que la muestra es térmicamente estable en un rango de 295 K a 580 K, por lo que se procedió a realizar los experimentos de dinámica molecular mediante RMN del estado sólido a temperatura variable.

11.4. Dinámica intramolecular en el estado sólido

11.4.1. Estudios de dinámica mediante ^{13}C CPMAS

Continuando con los objetivos planteados en el proyecto, se procedió a realizar estudios de dinámica molecular del rotor **12** mediante la técnica de ^{13}C CPMAS, ya que esta técnica además de ser una herramienta para identificar diferentes polimorfos, también es útil para determinar dinámica molecular mediante experimentos por coalescencia de señales. Para ello, se realizaron experimentos de ^{13}C CPMAS a temperatura variable en un rango de 226 a 310 K.

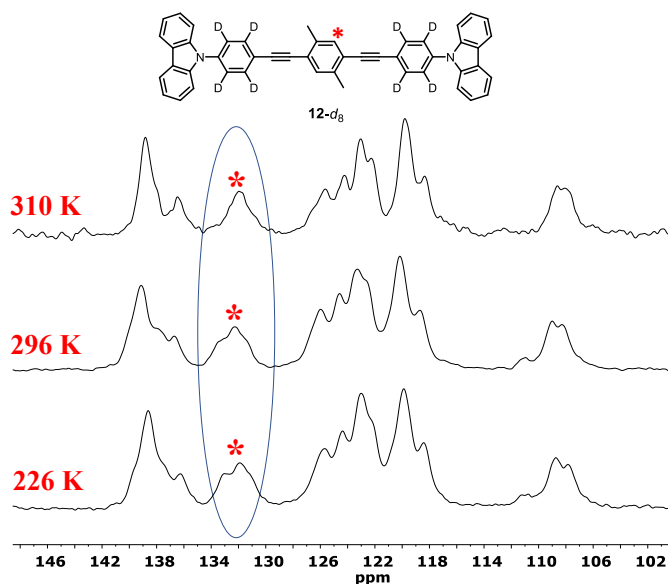


Figura 68. Experimentos de ^{13}C CPMAS a temperatura variable de **12**.

La Figura 68 muestra los resultados de los experimentos de ^{13}C CPMAS del compuesto **12-d₈**. Como se puede observar, en este caso no fue posible establecer procesos dinámicos por coalescencia debido a la superposición de señales. Sin embargo, se observaron cambios significativos en el fragmento central. Por ejemplo, a temperatura ambiente (296 K) la señal asignada al C-H del fragmento central se observó ancha y de un solo pico, la cual al disminuir la temperatura aproximadamente a 226 K se observó como una señal con dos picos. Este ligero cambio en la forma de la señal sugiere que al disminuir la temperatura se produce un reordenamiento cristalográfico con el cual el ambiente cristalino alrededor de los átomos de carbono cambia provocando que se comporten cristalográficamente diferentes. Este proceso podría justificar la pequeña transición endotérmica observada por DSC a baja temperatura (Figura 67).

11.4.2. Estudios de dinámica mediante RMN de ^2H en el estado sólido

De acuerdo con los resultados obtenidos por ^{13}C CPMAS sobre la posible dinámica del fenileno central, y considerando que estos análisis se realizaron utilizando el rotor enriquecido isotópicamente, se decidió explorar el comportamiento rotacional de los anillos aromáticos contiguos a las unidades de carbazol, para ello se procedió al estudio de dinámica en el estado sólido implementando la técnica de RMN de ^2H en el estado sólido. Para ello, el rotor **12-d₈**

enriquecido isotópicamente se recrystalizó en acetato de etilo, ya que las formas cristalinas resultantes de este disolvente podrían ayudar a establecer una mayor relación estructura-función.

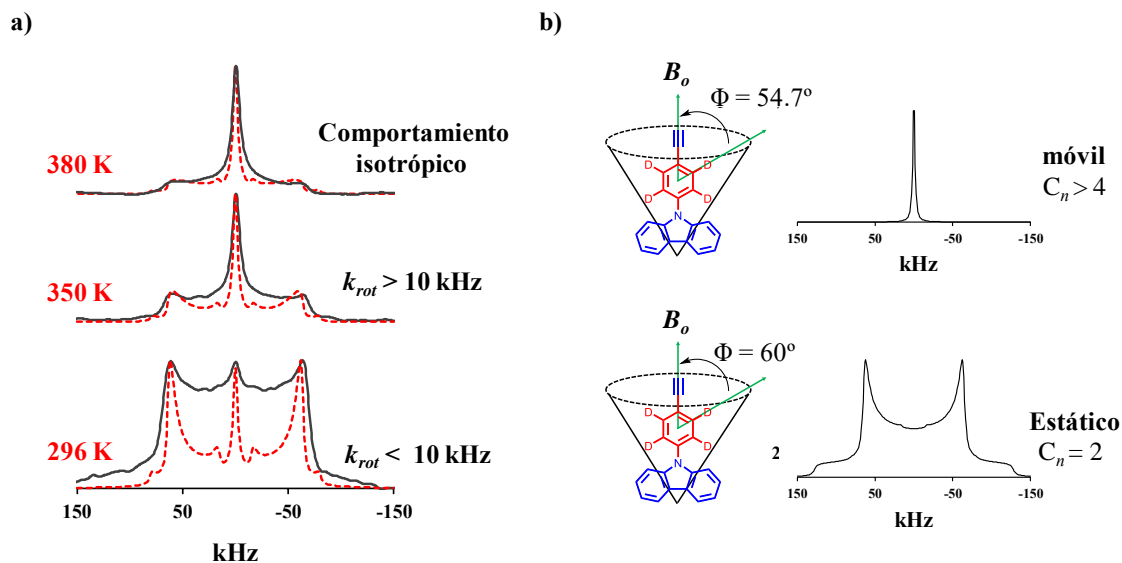


Figura 69. a) Espectro de RMN de ^2H a temperatura variable del rotor **12-d₈**, experimental (línea negra continua) y calculado (línea roja entrecortada). b) Modelo de ángulo de cono empleado para describir el movimiento rotacional del fenileno.

La Figura 69a, muestra los resultados de los experimentos de ^2H a temperatura variable para el compuesto **12-d₈**, en la cual se puede observar a temperatura ambiente (296 K) una señal formada por dos picos con una separación de aproximadamente 128 kHz. Esta forma de señal es característica para un sistema en un régimen de movimiento lento o menor a 10 Hz (patrón de Pake). Es importante señalar que, junto con esta señal, se observó una pequeña señal de tipo isotrópica por parte de los fenilenos unidos a carbazol. De acuerdo con estos resultados, se decidió realizar experimentos incrementando la temperatura. De esta manera, se descubrió el movimiento isotrópico, ya que como se pudo observar (Figura 69a) al incrementar la temperatura a 385 K la señal isotrópica incrementó de manera significativa, mientras que la señal de movimiento lento disminuyó notablemente. Este tipo de movimiento isotrópico para

nuestro sistema en estudio ya ha sido reportado en algunos materiales sólidos⁸⁶ y recientemente nuestro grupo de investigación reportó este comportamiento isotrópico.⁸⁷

Es conocido que la ausencia de movimiento rotacional se caracteriza por la obtención de un patrón de Pake bien definido, mientras que en presencia de movimiento tanto la forma como la amplitud de la señal cambian debido a la influencia que tienen por parte de la geometría y la frecuencia de movimiento. Por ello, en Figura 69a se comparan las simulaciones de las señales experimentales (línea roja punteada) contra los datos experimentales (línea negra) con el propósito de establecer la trayectoria, geometría y frecuencia rotacional del rotor **12-d₈**.

De acuerdo con la naturaleza de la muestra en estudio y de los posibles modelos de isotropización reportados en la literatura,⁸⁸ únicamente serán adecuados aquellos que involucren movimientos con geometrías de rotación en más de tres mínimos ($C_n > 4$) y presenten un ángulo de cono C-D cercano a 54.7° (Figura 69b). Considerando estos parámetros, se realizaron las simulaciones correspondientes con ayuda del software online NMR WebLab. El ajuste a 296 K se realizó por un lado considerando una combinación de desplazamientos angulares de geometrías C_2 (180°) y por otro lado una rotación de 90° (C_4) con frecuencias rotacionales de 0.5 MHz y 1 MHz, respectivamente. Con base en estos resultados se puede concluir que a temperatura ambiente los fenilenos enlazados directamente a carbazol experimentan un movimiento rotacional determinado por geometrías de giros de 90° , junto con oscilaciones de 180° , las cuales migraron a movimientos rotacionales de 90° al incrementar la temperatura lo que generó la señal isotrópica.

Estos resultados demuestran que una modificación al fragmento móvil de rotor **8**, puede cambiar significativamente su dinámica rotacional, habilitando la movilidad rápido de los fenilenos unidos directamente a los fragmentos de carbazol, como es el caso del rotor **12**.

86. van Garderen, M. H. P.; Pfaadl, M.; Möller, C.; Valiyaveetil, S.; Spiess, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3661.

87. Colín-Molina, A.; Pérez-Estrada, S.; Roa, A. E.; Villagrana-García, A.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez, M.; Brown, S. E.; Rodríguez-Molina, B. *Chem. Commun* **2016**, *52*, 12833.

88. Lee, Y. J.; Marakhtina, T.; Sebastian, D.; Spiess, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12406.

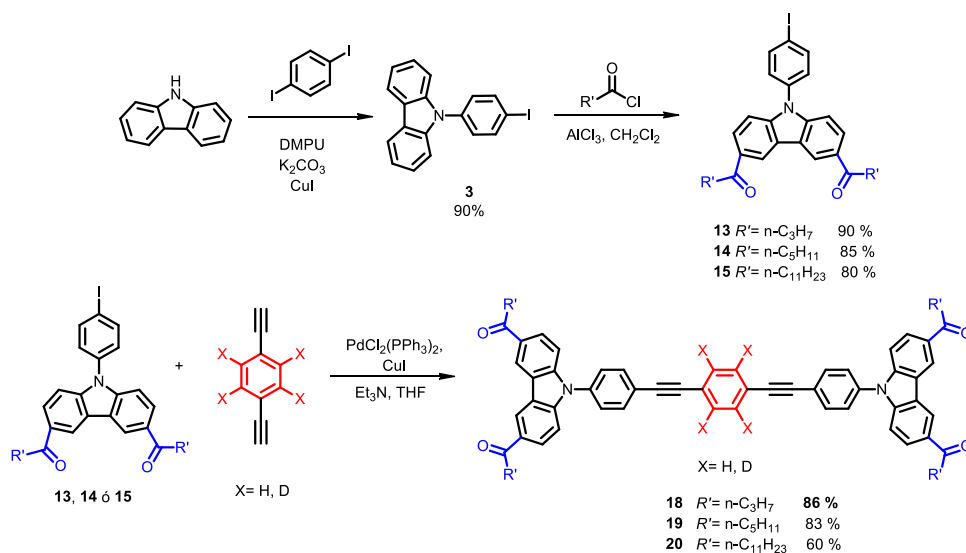
Parte dos: síntesis y caracterización de la dinámica en el estado sólido de rotores carbazol-pi-carbazol con cadenas alifáticas

13. Resultados y discusión

13.1. Síntesis y caracterización en disolución

Como se describió en el Capítulo I, de la familia inicial de los compuestos sintetizados solo el compuesto **8** presentó dinámica molecular. Aprovechando su alta estabilidad cristalina, se realizó una evaluación sobre el cambio del movimiento rotacional, con el cual se encontró que es posible cambiar su frecuencia rotacional por estímulos externos o por modificaciones sobre el fragmento móvil. Debido a estos resultados, en este apartado se describen las modificaciones químicas sobre los estatores de **8** y su evaluación en el impacto sobre su naturaleza cristalina, así como las modificaciones en la dinámica intramolecular causada por dichas modificaciones. Con base en lo anterior, se sintetizaron tres nuevos derivados siguiendo la metodología establecida en el Esquema 4.

Esquema 4. Ruta de síntesis para la obtención de los compuestos **18**, **19**, **20** y sus análogos deuterados **18-d₄**, **19-d₄** y **20-d₄**.



El primer paso consistió en la obtención de **3** mediante un acoplamiento de Ullmann descrito previamente. Posteriormente, mediante una acilación de Friedel-Crafts se logró introducir las cadenas alifáticas en las posiciones 3 y 6 del carbazol, obteniendo de esta manera los

intermediarios **13**, **14** y **15**. Una vez obtenidos estos intermediarios se procedió a obtener los compuestos finales **18**, **19** y **20**, así como sus análogos deuterados en rendimientos moderados mediante un acoplamiento cruzado de Sonogashira.

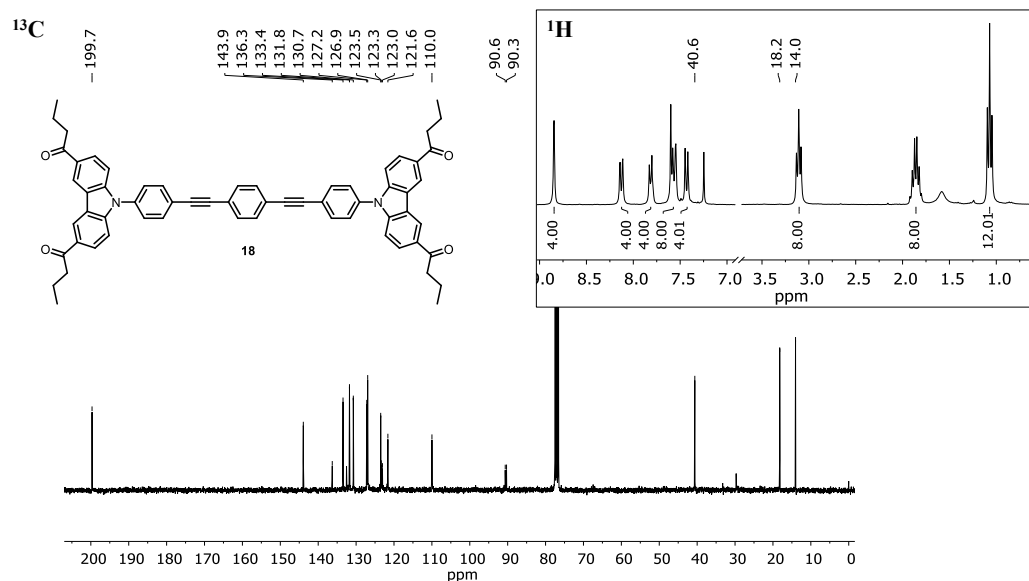


Figura 70. Ampliación del espectro de ^1H y espectro de ^{13}C de **18** en CDCl_3 a 300 MHz y 75 MHz, respectivamente.

Los compuestos **18**, **19** y **20** fueron caracterizados por RMN de ^1H y ^{13}C . En los tres casos sus espectros de ^{13}C mostraron una señal en aproximadamente 199 ppm característica de un carbono carbonílico $\text{C}=\text{O}$ de cetona, mientras que entre 90.6 ppm y 90.3 ppm se observaron dos señales que se asociaron a los carbonos cuaternarios con hibridación sp de los alquinos, como se ejemplifica en la Figura 70. Así mismo, por espectrometría de IR se observó un estiramiento $\text{C}=\text{O}$ en 1670 cm^{-1} . Finalmente, la obtención de los compuestos **18** y **19** se confirmó mediante espectrometría de masas de alta resolución ya que los iones moleculares $m/z=889.4002$ y $m/z=1001.5250$ coincidieron con los iones moleculares esperados de $m/z=884.4005$ y $m/z=1001.5257$, respectivamente. Mientras que para el compuesto **20** solo fue posible obtener su espectro de masas de baja resolución.

Siguiendo con la evaluación del efecto de las cadenas alifáticas sobre el esqueleto de **8**, a continuación, se describen los resultados del análisis en el cambio de solubilidad, así como el análisis térmico de estos nuevos derivados, finalizando con la evaluación de la dinámica intramolecular mediante RMN de ^2H en el estado sólido para los compuestos **18**, **19** y **20**.

13.2. Pruebas de solubilidad

Uno de los principales propósitos de la obtención de derivados con cadenas alifáticas consistió en modificar las propiedades físicas de la muestra para evaluar el impacto que tienen sobre la dinámica molecular. En este caso, se inició con pruebas de solubilidad y como era de esperarse, la solubilidad de los tres derivados mejoró considerablemente, presentando buena solubilidad en tetrahidrofurano, diclorometano, benceno, cloroformo, tolueno, acetato de etilo y éter etílico, en comparación con el compuesto **8**, el cual solo es soluble en tetrahidrofurano, diclorometano, benceno caliente y parcialmente soluble en cloroformo caliente.

13.3. Caracterización en el estado sólido

Lamentablemente, a pesar de que se mejoró la solubilidad de los compuestos **18**, **19** y **20**, lo cual ayudó a realizar múltiples experimentos de cristalización, no fue posible crecer un cristal adecuado para su difracción de rayos X. Sin embargo, a pesar de ello, se procedió a evaluar su naturaleza cristalina mediante difracción de rayos X de polvo, para lo cual se recrystalizaron 100 mg de los derivados **18**, **19** y **20** en benceno, los cuales se compararon con el patrón de difracción de rayos X del compuesto **8**.

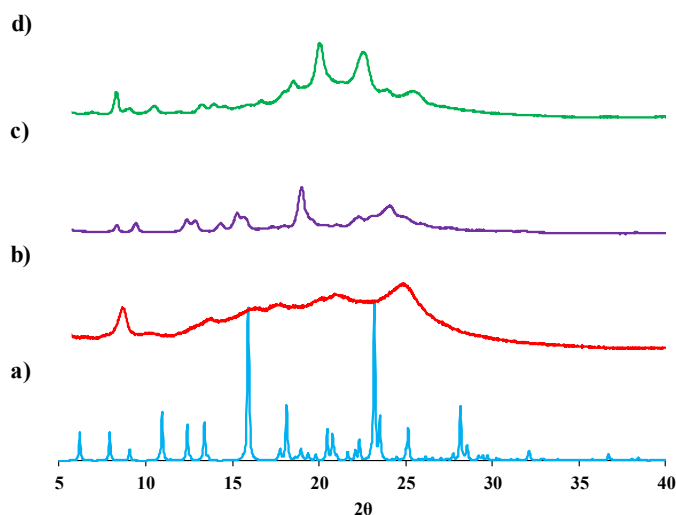


Figura 71. Patrón de difracción de rayos X de polvos. a) Obtenido a partir de los datos de monocristal de **8** obtenido de tetrahidrofurano, b) Sólido del compuesto **18** recrystalizado de benceno, c) Sólido del compuesto **19** recrystalizado de benceno. d) Sólido del compuesto **20** recrystalizado de benceno.

La Figura 71 pone en evidencia el cambio notable de la naturaleza cristalina de los compuestos modificados. Comparando el patrón de rayos X de polvos calculado a partir de los datos de monocristal del compuesto **8**, con los derivados **18**, **19** y **20** recristalizados en benceno se pudo observar claramente que las muestras con cadenas alifáticas son casi amorfas. Por ejemplo, para el compuesto **8** (Figura 71a) su difracción de rayos X de polvos reveló su alta cristalinidad, ya que se observan picos de difracción de Bragg bien definidos, en contraste con los patrones de difracción de rayos X de polvos de los derivados con cadenas alifáticas de 4C (**18**), 6C (**19**) y 12C (**20**). Estos resultados, evidencian nuevamente que al introducir cadenas alifáticas al compuesto **8** se mejora la solubilidad, pero disminuye la cristalinidad drásticamente justificando de esta manera la dificultad de obtener un monocristal.

13.4. Análisis calorimétrico (DSC)

Siguiendo con la caracterización de las nuevas moléculas, se evaluó su estabilidad térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC), asegurándonos de trabajar bajo la misma forma cristalina analizada por difracción de rayos X de polvos.

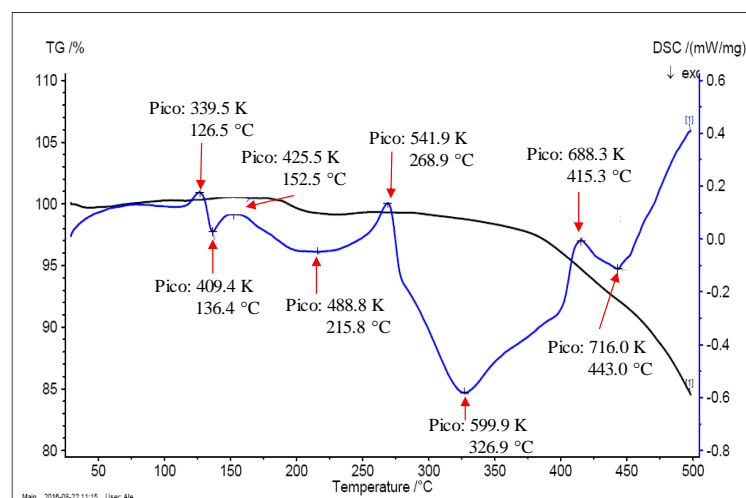


Figura 72. Curva del análisis termogravimétrico para el derivado **18**.

A manera de ejemplo, en este caso solo se muestra la curva del análisis termogravimétrico para el derivado **18**. En la Figura 72 se observan una serie de transiciones tanto endotérmicas como exotérmicas, algo que era de esperarse pues se trata de un sólido amorfo. Las diferentes transiciones en el intervalo de 373 K a 523 K aproximadamente se asociaron a un comportamiento viscoelástico característico de sólidos amorfos. En este rango de temperatura

el sólido amorfo en estudio sufrió una de suavización generada principalmente por los diferentes reordenamientos que pudo sufrir como consecuencia de las cadenas alifáticas. En este punto, la muestra tratada adoptó una pérdida de consistencia sin que se definiera claramente una temperatura de fusión (Figura 72). Las transiciones por arriba de los 523 K podrían ser asociadas a la descomposición de la muestra. Es importante mencionar que resultados similares fueron observados para los derivados **19** y **20**. Con estos resultados se pudo concluir que los derivados **18**, **19** y **20** son muy poco estables térmicamente.

13.5. Estudios de RMN de ^2H en el estado sólido

Una vez sintetizados y caracterizados los análogos deuterados de **18- d_4** , **19- d_4** y **20- d_4** de acuerdo al Esquema 4, las muestras fueron tratadas bajo las mismas condiciones que los derivados de abundancia natural, esto con el fin de asegurar la misma forma sólida, permitiendo de esta manera realizar los estudios de dinámica molecular mediante RMN de ^2H bajo el mismo arreglo en el estado sólido. La Figura 73, muestra los espectros de ^2H experimental y calculados a temperatura variable en un rango de 236 a 356 K de los derivados deuterados **18- d_4** , **19- d_4** y **20- d_4** . Es importante recordar que para el compuesto **8** se determinó que a temperatura ambiente (296 K), el fenileno central se mueve a una frecuencia de 6 MHz, dando saltos de 180° ,⁵⁶ lo que se estableció como una frecuencia de giro de orden rápido.

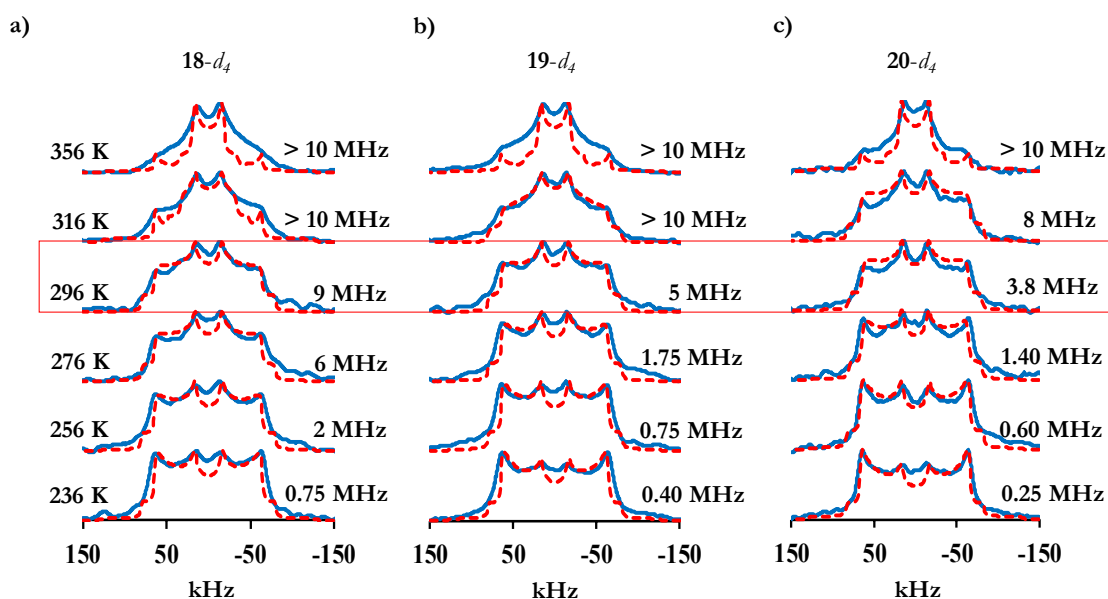


Figura 73. Espectros de ^2H a temperatura variable experimental (línea azul sólida) y calculado (línea roja entrecortada). a) Compuesto **18- d_4** , b) compuesto **19- d_4** , c) compuesto **20- d_4** .

En este caso, con propósito de obtener frecuencias de la dinámica con mayor precisión a la temperatura en la que se realizaron los experimentos, se realizaron modelos rotacionales aplicando la herramienta computacional NMR WEBLAB,⁵⁵ considerando un modelo rotacional dando saltos de 180° con un ángulo C-D de 60° respecto al eje de rotación los cuales fueron ajustados mediante una distribución rotacional Gaussiana con un valor $\sigma = 3$.⁸⁹ Esto con el fin de ampliar dominios rotacionales debido a la naturaleza amorfa de las muestras.

Como se puede observar en la Figura 73, la adición de cadenas alifáticas sobre las posiciones 3 y 6 en los fragmentos de carbazol de **8**, ocasionó cambios significativos en su frecuencia rotacional. Tomando como punto de referencia los experimentos a 296 K en los tres casos se pudo apreciar una combinación de rotaciones tanto de alta como baja frecuencia. Por ejemplo, para el derivado **18** con cadenas alifáticas de cuatro carbonos (Figura 73a) se determinó una frecuencia rotacional de 9 MHz a temperatura ambiente, resultando ser mayor que la establecida para **8** en 6 MHz.⁵⁶ También, se pudo observar en la forma de la señal de RMN de ²H la combinación de un componente móvil y otro estático, resultado de la naturaleza amorfa de la muestra lo que sugirió la combinación de dominios estáticos y móviles debido a la ausencia de periodicidad de largo alcance. Hay que resaltar que, a pesar de existir un componente estático, el componente móvil se encuentra en mayor proporción. Así mismo, al incrementar el largo de las cadenas alifáticas a 6 carbonos (derivado **19**), de acuerdo con su espectro de ²H (Figura 73b), aumentó la proporción de componente estático con respecto al componente móvil. Esto con base en que a temperatura ambiente se pudo observar una mayor definición del patrón de Pake típico en sistemas en un régimen de movimiento lento, lo cual se vio reflejado en la disminución de su frecuencia rotacional determinada en 5 MHz mucho más baja que la determinada para el derivado **18**. En el caso del derivado **20**, se pudo observar cómo aumenta el componente estático sobre el dinámico, ya que al igual que **19**, se observó un patrón de Pake para un sistema en un régimen de movimiento menor a 0.1 MHz, es decir, lento combinado con un patrón de Pake para un sistema de alta frecuencia. Sin embargo, en este caso a diferencia de la frecuencia rotacional de **19** establecida en 5 MHz para el derivado **20** se determinó en 3.8 MHz a 296 K. Estas formas de señales y variaciones en las frecuencias rotacionales son el

89. Hansen, M. R.; Graf, R.; Spiess, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1996.

resultado de un arreglo no definido en un sólido amorfo tal y como se ha observado en sólidos de baja cristalinidad como las sílicas periódicas mesoporosas.³¹

Con el propósito de tener una mayor precisión de la dinámica que presentaron estos derivados, se realizaron experimentos de RMN de ²H a temperatura variable en un rango de 236 K a 356 K. Con esto se logró observar que en los tres casos aumenta la proporción del componente que presenta dinámica.

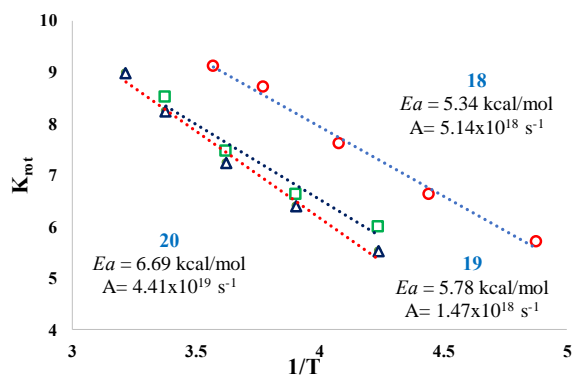


Figura 74. Gráfica de Arrhenius en donde se comparan las frecuencias rotacionales a diferentes temperaturas.

Con experimentos a baja temperatura y aplicando la ecuación de Arrhenius (Ecuación 1) fue posible determinar la energía de activación (Ea) que experimenta el fenileno central de los tres derivados **18**, **19** y **20**.

$$\ln k_{rot} = \ln A - \left(\frac{Ea}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecuación 1.}$$

Como se muestra en la gráfica comparativa de la Figura 74, para el derivado **18** el valor de la energía de activación se determinó en 5.34 kcal/mol con un valor pre-exponencial de 5.14×10^{18} s⁻¹, mientras que para el derivado **19** el valor de la energía de activación se determinó en 5.78 kcal/mol con un factor pre-exponencial de 1.47×10^{18} s⁻¹, en comparación con los valores observados para el derivado **20**, los cuales fueron de 6.69 kcal/mol y un factor pre-exponencial de 4.4×10^{19} s⁻¹. Los bajos valores de la energía de activación podrían estar asociados a la baja resistencia estérica de moléculas vecinal con el fragmento móvil, debido a la naturaleza amorfa de las muestras. Es importante destacar que los valores de las frecuencias de oscilaciones, producto de los modos de torsión basados en un momento de inercia que involucra grupos fenilenos están representados por el factor pre-exponencial A , y para un fenilo este valor se

encuentran reportado en un orden de aproximadamente 10^{-12} s^{-1} .⁹⁰ Sin embargo, en este caso los altos valores del factor pre-exponencial pueden estar asociados a procesos dinámicos influenciados por cambios en la fluidez del sólido.⁹¹ El término fluidez en sólidos hace referencia al ablandamiento del ambiente local de las moléculas como resultado de los movimientos conformacionales dependientes de la temperatura, los grados de libertad o las rotaciones de los grupos que constituyen a la molécula, en este caso las cadenas alifáticas.

Estos resultados ponen de manifiesto que los tres derivados **18**, **19** y **20**, a pesar de haber sido obtenidos como sólidos amorfos siguen presentando dinámica molecular, los cuales al variar la temperatura experimentan cambios morfológicos que afectan directamente su dinámica intramolecular.

14. Resumen del capítulo III

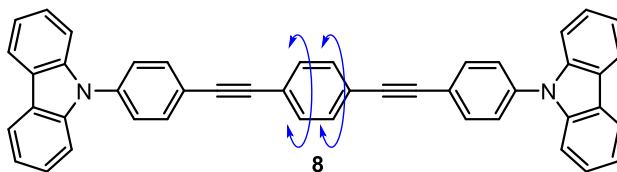
- Con el propósito de incluir nuevos cambios estructurales al interior del rotor, se logró diseñar y sintetizar un compuesto que presenta un fragmento de xileno al interior de la molécula. Este compuesto presentó numerosas estructuras cristalinas que fueron analizadas por difracción de rayos X de monocristal, con interacciones de tipo C-H \cdots π . Además, de acuerdo con los parámetros de celda se logró clasificarlas en dos grupos isomórficos. Así mismo, se determinó que la dinámica intramolecular del fragmento central se redujo notablemente, mientras que los fenilenos unidos directamente a la unidad carbazol pueden rotar al incrementar la temperatura.
- Se logró sintetizar una nueva familia de rotores moleculares mediante la adición de cadenas alifáticas en las posiciones 3 y 6 del carbazol mediante una acilación de Friedels-Craft en rendimientos moderados. Estas modificaciones estructurales generaron sólidos amorfos.
- Mediante un análisis calorimétrico sólo fue posible determinar que estos sólidos amorfos presentaron una estabilidad térmica baja. A pesar de la naturaleza amorfa y la baja estabilidad térmica, aún presentan movimiento intramolecular interesante.

90. Jiang, X.; O'Brien, J.; Yang, S.; Lai, L. H.; Buenaflor, J.; Tan, C.; Khan, S.; Houk, K. N.; Garcia-Garibay, M. *A. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4650.

91. Jiang, X.; O'Brien, Z. J.; Yang, S.; Lai, L. H.; Buenaflor, J.; Tan, C.; Khan, S.; Houk, K. N.; Garcia-Garibay, M. *A. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4650.

15. Conclusiones generales

- Mediante los acoplamientos de Ullmann y Sonogashira fue posible la síntesis de diversos compuestos con arquitectura carbazol-pi-carbazol junto con sus análogos deuterados en buenos rendimientos, los cuales debido a su naturaleza aromática resultaron ser cristalinos con alta estabilidad térmica mayor a 573 K (300 °C). Estas propiedades permitieron realizar experimentos de RMN ^2H a temperatura variable, con lo cual se determinó que únicamente el fenileno central *p*-disustituido con alquinos del compuesto **8** presentó un movimiento rotacional con un intercambió de 6 MHz a temperatura ambiente, ajustado para un desplazamiento angular de 180°. Además, debido a la su arquitectura conjugada, se registró la alta fluorescencia de estos compuestos, evidenciando que **8** presenta una mejora de su emisión en el estado sólido lo que se vio reflejado en su rendimiento cuántico (Φ) de 0.28 respecto al rendimiento cuántico en disolución (Φ) de 0.06.



- Se logró demostrar que el movimiento interno del rotor **8** estudiado por RMN de ^2H , pudo restringirse por especies químicas como benceno o yodo, reduciendo la frecuencia rotacional del rotor **8** de 6 MHz a hasta 0.6 MHz. Estos experimentos dieron paso a realizar estudios de adsorción de N_2 y CO_2 . Con los estudios de adsorción de N_2 se comprobó que los cristales de **8** no presentan una porosidad evidente como consecuencia de su empaquetamiento cristalino. Sin embargo, se determinó una alta adsorción de CO_2 del compuesto **8** (39.6 % en peso a 195 K) manifestando una porosidad transiente en el material.
- Con el propósito de incluir nuevos cambios estructurales al interior de los rotores, se diseñó y sintetizó un compuesto que presenta un fragmento de *p*-xileno al interior de la molécula. La adición de grupos metilos favoreció la solubilidad del compuesto en

diferentes disolventes y la obtención de numerosas estructuras cristalinas que fueron analizadas por difracción de rayos X de monocristal. Así mismo, la dinámica intramolecular del fragmento central se redujo notablemente como consecuencia de su empaquetamiento cristalino, mientras que fenilenos unidos directamente al carbazol fueron capaces de mostrar un movimiento rotacional de tipo isotrópico a altas temperaturas.

- Finalmente, la adición de cadenas alifáticas en las posiciones 3 y 6 del fragmento de carbazol del compuesto **8** evitó su cristalización, generando de esta manera sólidos amorfos con baja estabilidad térmica de acuerdo con los análisis térmicos. Además la falta de periodicidad logró modificar la frecuencia rotacional del fenileno central, poniendo en evidencia nuevamente que modificaciones estructurales tienen un impacto directo sobre la cristalinidad y el movimiento rotacional en rotores moleculares.

16. Sección experimental

16.1. Materiales y métodos

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos a la compañía Sigma-Aldrich y fueron usados sin purificación posterior. Los disolventes empleados para reacciones anhidras fueron secados previamente utilizando los siguientes agentes desecantes: diclorometano (CaH_2) y tetrahidrofurano (Na/benzofenona), de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura.⁹²

16.2. Purificación y aislamiento de las muestras

La purificación de los productos se realizó por cromatografía en columna utilizando sílica gel (malla de 230-400) y como eluyentes se utilizó hexano, mezclas hexano/acetato de etilo o hexano/diclorometano, según se indica en el texto correspondiente. El avance y seguimiento de las reacciones se realizó por cromatografía en capa fina (TLC por sus siglas en inglés) empleando placas de aluminio de 2x3.5 cm cubiertas con sílica gel provistas con un revelador GF₂₅₄. Como reveladores adicionales se utilizaron soluciones de Sheebach, dinitrofenilhidrazina (DNP) o lámpara de luz ultravioleta. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Johns los cuales se encuentran reportados en grados centígrados (°C), y no están corregidos o mediante DSC según sea el caso.

16.3. Espectroscopia de Infrarrojo

Los espectros de Infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Tensor-27 con ATR-diamante; las unidades de las bandas se encuentran expresadas en cm^{-1} (4000 a 230).

16.4. Espectroscopía de Absorción y Fluorescencia

Los espectros de Absorción fueron adquiridos en un espectrofotómetro Renkin Elmer lambda 900 y Cary-50 Varian en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico a una temperatura de 20 °C.

Los espectros de Fluorescencia tanto en disolución como en sólidos fueron obtenidos en un espectrofotómetro Edingburgh FS5 o Cary-Eclipse Varian, en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico a 20 °C. Todos los espectros de fluorescencia fueron tomados en tetrahidrofurano con un valor respectivo de absorbancia menor o igual a 0.05 de intensidad a la longitud de onda

92. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth-Heinemann, 1997.

de excitación correspondiente para evitar efectos generados por concentraciones mayores. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia se llevaron a cabo dentro de una esfera integradora utilizando la técnica de single photon counting.

16.5. Espectrometría de Masas

Los espectros de Masa de Alta Resolución se obtuvieron por la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART por sus siglas en inglés) en un espectrómetro Jeol JMS-AccuTOF o mediante la técnica de Bombardeo Rápido de Átomos (FAB⁺ por sus siglas en inglés) en un espectrómetro MStation JMS-700.

16.6. Resonancia Magnética Nuclear en disolución

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C fueron adquiridos a temperatura ambiente usando los espectrómetros Jeol Eclipse 300, Bruker Fourier 300, Bruker Fourier 400 y un Bruker Avance 500 con sonda criogénica, utilizando CDCl₃ como disolvente. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) se describen en Hertz (Hz), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Para la asignación de las señales se emplearon las siguientes notaciones s = señal simple, d = señal doble, t = señal triple, m = señal múltiple y sistema AA'XX'.

16.7. Difracción de Rayos X de monocristal

Las colecciones de datos para las determinaciones estructurales de los compuestos sintetizados fueron realizadas mediante rayos X de monocristal entre 295 K y 100 K, como se indica en cada caso. Los difractómetros empleados fueron Bruker APEX-II CDD con radiación de MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Bruker-D8-Venture con radiación de CuK α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) y Bruker D8 con detector PHOTON 100, con radiación de sincrotrón con fuente de luz Advance, estación 13.3.1 ($\lambda = 1.03330 \text{ \AA}$). Para el refinamiento de las estructuras se utilizó SHELEX-2014. Todos los átomos de hidrógeno fueron fijados y los átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno fueron refinados anisotrópicamente. Las estructuras se visualizaron empleando el software Mercury 3.9.

16.8. Difracción de Rayos X de polvos

Los análisis de difracción de rayos X de polvos se llevaron a cabo en un difractómetro Panalytical XPERT-PRO usando una radiación de $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, con un rango de barrido de $2\Theta = 5-55^\circ$, con un paso angular de 0.016 grados y un tiempo de $133-163$ s. Adicionalmente se empleó un difractómetro Rigaku ULMIMA IV con una radiación de $\text{Cu- K}_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, con filtro de níquel en un rango de barrido de $2\Theta = 5-55^\circ$, con un paso angular de 0.02° . El refinamiento estructural de los difractogramas obtenidos se realizaron mediante el método Rietveld, usando el programa FULLPROF. Los parámetros de celda fueron refinados utilizando el método de ajuste de patrones Le Bail. Todos los análisis de difracción de rayos X de polvos fueron obtenidos a temperatura ambiente.

16.9. Análisis Térmicos

La calorimetría diferencial de barrido de las muestras cristalinas se realizó en un equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter bajo atmosfera de nitrógeno o argón, usando un ciclo de calentamiento de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, a una velocidad de calentamiento típica de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, a menos que se indique lo contrario. Los análisis termogravimétricos fueron obtenidos bajo atmosfera de argón usando un intervalo de temperaturas de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con un rango de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

16.10. Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido

16.10.1. ^{13}C CP/MAS y ^{13}C CP/MAS NQS

Los análisis en el estado sólido de ^{13}C CP/MAS (Cross-Polarization Magic Angle Spinning, por sus siglas en inglés), fueron obtenidos en un espectrómetro de 300 MHz a una frecuencia de ^{13}C de 75.47 MHz , con desacoplamiento de ^1H de banda ancha en una sonda de 4 mm . Se utilizó una frecuencia de rotación de la muestra de 10 kHz para eliminar las bandas laterales de rotación, el tiempo óptimo de contacto usado para la polarización cruzada fue de 5 ms .

Los experimentos de ^{13}C CP/MAS NQS (non-quarternary carbono suppression, por sus siglas en inglés), se llevaron a cabo con una interrupción del desacoplador de ^1H de $60 \text{ } \mu\text{s}$. Las muestras sólidas previamente recristalizadas ($90 -120 \text{ mg}$), se colocaron dentro de un rotor de Zr_2O de 4 mm de diámetro interno con tapa de Kel-F (polímero de clorotrifluoroetileno) para sus análisis.

16.10.2. RMN de ^2H por la técnica de espín-eco cuadrupolar

16.10.2.1. Espectrómetro Bruker AV300

Los experimentos de RMN de ^2H en el estado sólido fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker 300 operado a una frecuencia de 46.07 MHz, usando una sonda de 4 mm con un pulso de $\pi/2$ de 2.5 μs y espera entre pulsos de 20 s. Los espectros finales se obtuvieron promediando al menos 128 adquisiciones, y se procesaron con una función de ventana de 2 kHz. Las muestras fueron colocadas dentro de un tubo de borosilicato utilizado para RMN y se empaquetaron entre dos varillas de vidrio.

16.10.2.2 Espectrómetro Bruker AV600

Algunos experimentos de RMN ^2H eco-cuadrupolar fueron realizados en un espectrómetro operando a un campo magnético de 14.1 Teslas, en el cual los núcleos de ^2H resuenan a 92.1 MHz ($\nu_0 = \omega_0/2\pi$). Se usó una sonda de 5 mm y un pulso de $\pi/2$ de 2.9 μs . Para la adquisición de los espectros de ^2H , se usó una secuencia de pulsos de eco-cuadrupolar con una espera entre pulsos de 20 s. Los experimentos fueron realizados a 296 K, 273 K, 250 K, 231 K, 212 K y 196 K. Los espectros fueron adquiridos promediando al menos 200 adquisiciones y fueron procesados usando una función de ventana de 5 kHz. Los experimentos fueron realizados utilizando muestras policristalinas obtenidas mediante evaporación lenta a partir del disolvente de elección.

16.11. Resonancia Paramagnética Electrónica

Las mediciones de Resonancia Paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés) fueron realizadas a temperatura ambiente en un espectrómetro Jeol JES-TE-300 operando en la banda X con una frecuencia de modulación de 100 KHz con una cavidad cilíndrica en modo TE_{011} . La calibración externa del campo magnético se realizó con un gaussmetro de precisión Jeol ES-FC5 y un frecuencímetro 5350B HP. Los parámetros experimentales fueron los siguientes: campo central 335.0 mT, potencia de microondas 4 mW, constante de tiempo de 0.1 s, frecuencia de microondas 9.43 GHz, ancho de modulación: 0.79×0.1 mT, constante de tiempo de 0.1 s, tiempo de barrido de 120 s, acumulación: 1. La adquisición y manipulación de espectros fueron desarrollados usando el programa ES-IPRITS/TE. Los espectros fueron

registrados como una primera derivada. La muestra policristalina testigo y la expuesta a vapores de I₂ fueron empacadas por separado dentro de un tubo de cuarzo para su análisis.

16.12. Análisis de rayos X de Fluorescencia

Estos análisis fueron realizados en el Instituto de Física – UNAM, en el laboratorio LANCIC-IF bajo la dirección del Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, en el equipo XRF SANDRA. Condiciones experimentales: detector de rayos X SDD-Amptek, tubo de rayos X de Mo de 45 kV y un haz de luz de 1 mm de diámetro.⁹³

16.13. Isotermas de Adsorción

Estos experimentos se realizaron en el Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRes) del Instituto de Investigaciones en Materiales – UNAM por el grupo del Dr. Ilich Argel Ibarra. Las isotermas de N₂ (a 1 bar y 77 K) fueron realizadas en un analizador Belsorp mini II al alto vacío, en un sistema limpio con un equipo de bombeo de diafragma. El área superficial de las muestras cristalinas se estimó usando los datos de adsorción de N₂ BET ($0.1 < p/p_0 < 0.5$).

Las isotermas de CO₂ (a 1 bar y 196 K) se registraron en un analizador Belsorp HP usando un baño externo de hielo seco-acetona para mantener la temperatura deseada. A partir de los datos de adsorción de CO₂ ($0.07 < p/p < 0.3$), se estimó un área superficial atípica. Todas las muestras se activaron a 80 °C, sometidas a vacío durante 30 min.

Las isotermas de vapores orgánicos fueron registradas en un instrumento de Adsorción de Dinámica de Vapor Advantage 1 (DVS por sus siglas en inglés), con sistema de medición de superficie (sensibilidad de masa: 0.1 µg; presión de temperatura: 0.1 °C). La presión parcial de vapor (± 1.5 %) alrededor de las muestras se controló mezclando corrientes saturadas de N₂ seco (grado de pureza: 99.997 %) mediante controladores electrónicos de flujo masivo. Las moléculas huésped de los disolventes fueron eliminadas por tratamiento térmico *in situ* en un rango de 25 °C hasta 100 °C durante 30 minutos, con una velocidad de calentamiento de 2

93. Ruvalcaba, J. L.; Ramirez, D.; Aguilar, V.; Picazo, F. SANDRA: A portable XRF System for the Study of Mexican Cultural Heritage, *X-ray Spectrometry* **2010**, *39*, 338.

°C/min. Las isothermas se midieron a 20 °C, de 0 a 85 % de p/p0 con un tiempo de equilibrio 40 minutos.

Disolventes utilizados:

1. Tolueno – anhidro, 99.8 %, Aldrich, CAS: 108-88-3.
2. Etanol – anhidro, JT Baker, CAS: 64-17.5.
3. Benceno – Merk, CAS: 71-43-2.
4. Cloroformo – Aldrich, CAS: 67-66-3.
5. Metanol - $\geq 99,8$ %, A.C.S reagent, Aldrich, CAS: 67-56-1.
6. n-Hexano – CHROMASOL, Aldrich, CAS: 110-54-3.
7. Acetonitrilo – anhidro, Aldrich, CAS: 75-05-8.
8. Acetona – Reagentpus ≥ 99 %, Aldrich, CAS: 67-64-1.

16.14. Microscopia en Platina de Calentamiento

Los experimentos en platina de calentamiento (HSM por sus siglas en inglés) se desarrollaron usando un equipo hot-stage Linkam LTS420E, equipado en un microscopio Olympus BX43 con cámara QImaging MicroPublisher (5.0 MP RTV), bajo atmosfera de nitrógeno. Para ello, cristales recién obtenidos fueron colocados dentro de la platina de calentamiento y la temperatura fue elevada de 25 °C a 125 °C, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Un experimento similar para observar la transición de fase de los cristales se registró con una rampa de calentamiento de 2 °C/ min. de 25 °C a 60 °C.

17. Procedimientos generales de síntesis para la obtención de los compuestos

I. Método general de yodación de anillos aromáticos.⁸⁴

En un matraz balón de dos bocas, provisto de un embudo adicionador y bajo atmosfera de nitrógeno, una mezcla de NaIO₄ (0.5 eq.) y cristales de I₂ (1.2 eq.) suspendidos en una disolución de AcOH glacial (15 mL) y Ac₂O (10 mL). Esta mezcla se agitó durante 15 minutos a 0 °C usando un baño de hielo-sal. Después, se adicionaron 2.5 mL de H₂SO₄ gota a gota cuidando que la temperatura de la mezcla no excediera los 10 °C. Una vez terminada la adición, la mezcla se agitó 1 hora a 0 °C. Después de este tiempo, la especie a yodar (1 eq.) se adicionó

lentamente mediante jeringa. Finalizada la adición, la mezcla de reacción se retiró del baño de hielo y se dejó en agitación por 4 h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla es tratada con 50 mL de una solución saturada de Na_2SO_3 hasta que la mezcla cambie de color y precipite un sólido blanco. El precipitado obtenido se filtró y recristalizó en EtOH.

II. Método general para el acoplamiento C-N mediante una reacción de tipo Ullman.

Es un matraz balón de dos bocas adicionado con un refrigerante, se calentó a 140 °C bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación una mezcla de carbazol (1 eq. o 2 eq.), 1,4-diyodobenceno (1 eq. o 2 eq., dependiendo del producto deseado), CuI (5% mol), 18-corona-6 (1.7% mol), K_2CO_3 (2eq.) en *N, N'*-dimetilpropilén urea (3 mL). Después de este tiempo, la muestra se enfrió a temperatura ambiente, y se adicionaron 20 mL de agua destilada que propiciaron la formación de un sólido amarillo pálido. El sólido resultante fue filtrado a vacío, y posteriormente disuelto en diclorometano. La disolución resultante se trató con una solución saturada de NH_4Cl y la fase orgánica se extrajo con diclorometano (3x20 mL). La combinación de fases orgánicas se secó sobre Na_2SO_4 y el disolvente se redujo por evaporación. Una vez reducida la disolución a un tercio del volumen inicial, se agregó acetonitrilo para precipitar el compuesto deseado o se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando hexanos como eluyente.

III. Método general para el acoplamiento cruzado de Sonogashira.

En un matraz balón de dos bocas bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó una mezcla del compuesto con alquino terminal (1 eq. o 2 eq.), el halogenuro de arilo correspondiente (1 eq. o 2 eq. dependiendo del producto deseado), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (10% mol) CuI (5% mol), tetrahidrofurano anhidro y 1 mL de trietilamina. Esta mezcla se agitó durante 3 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se trató con 30 mL de una disolución saturada de NH_4Cl y la fase orgánica se extrajo con diclorometano (3x20 mL). La combinación de fases orgánicas se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. Posteriormente, el disolvente fue reducido por evaporación y el producto se obtuvo como un precipitado empleando acetonitrilo. Alternativamente, se obtuvo mediante columna cromatográfica, utilizando hexanos, mezclas de hexanos/acetato de etilo o mezclas hexanos/diclorometano como eluyentes, como se indica en cada caso.

IV. Método general para la desprotección de alquinos terminales.

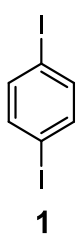
En un matraz balón de dos bocas, se colocó una mezcla del alquino que contiene el grupo protector trimetilsililo y K_2CO_3 (2 eq. por cada alquino a desproteger) en metanol. Esta mezcla se agitó durante 4 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la mezcla fue lavada con una solución saturada de $NaHCO_3$. La fase orgánica se extrajo con diclorometano y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. El crudo de reacción se purificó por columna cromatográfica utilizando hexanos como eluyente.

V. Método general para la acilación de carbazol o derivados de carbazol.⁹⁴

En un matraz de dos bocas, se disolvió el derivado de carbazol correspondiente (1 eq.) en diclorometano anhidro (15 mL). Esta disolución se enfrió a 0 °C con un baño hielo-sal y se agregó lentamente $AlCl_3$ (2.5 eq.) bajo atmosfera de nitrógeno, seguido del cloruro de ácido correspondiente (2.5 eq.). Terminada la adición, la mezcla de reacción se retiró del baño de hielo y se dejó en agitación por 5 h. Después de este tiempo, se vertieron 50 mL de agua con hielo a la mezcla, dando como resultado un sólido de color morado. El sólido se filtró a vacío y se lavó con agua y etanol suficiente para dar lugar a un sólido blanco.

18. Síntesis de los compuestos reportados en este trabajo.

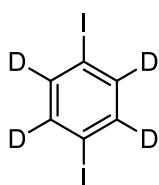
1,4-diyodobenceno (1)



El compuesto 1 fue obtenido de acuerdo con método general de yodación descrito previamente (procedimiento I), usando las siguientes cantidades y reactivos: $NaIO_4$ (1.2 g, 5.61 mmol), I_2 (3.2 g, 14.9 mmol), AcOH glacial (15 mL), Ac_2O (10 mL), H_2SO_4 (2.5 mL) y 1 mL de benceno (0.87 g, 11.23 mmol). El producto obtenido fue recristalizado en EtOH, dando lugar a cristales blancos (3.2 g, 83 %, p. f. 129-132 °C). **IR** ν_{max} : 3047, 1552, 1433, 1250, 964, 796, 461 cm^{-1} . 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.41 (s, 4H). ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 139.4, 93.4. EMAR (DART) m/z $[C_6H_4I_2]^+$ calculado 329.8402, encontrado 329.8413.

94. Wang X.-Y.; Yang, D.-C.; Zhuang, F.-D.; Liu, J.-J.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8867.

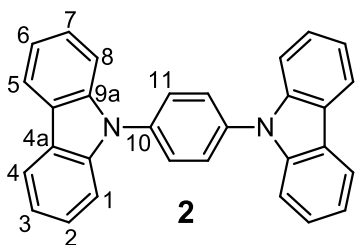
1,4-diyodobenceno- d_4 (1- d_4)



1- d_4

El compuesto 1- d_4 fue obtenido de acuerdo con el método general de yodación descrito previamente (procedimiento I), usando las siguientes cantidades y reactivos: NaIO₄ (1.2 g, 5.61 mmol), I₂ (3.2 g, 14.9 mmol), AcOH acético (15 mL), Ac₂O (10 mL), H₂SO₄ (2.5 mL) y 1 mL de benceno- d_6 (0.95 g, 11.28 mmol). El producto obtenido fue recristalizado en EtOH, dando lugar a cristales blancos (3.2 g, 83 %, p. f. 128-132 °C). **IR** ν_{\max} : 2919, 1373, 1326, 964, 659 cm⁻¹. ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 138.9 (J_{C-D} = 25.5), 93.4. EMAR (DART) m/z [C₆²H₄I₂]⁺ calculado 333.8653, encontrado 333.8666.

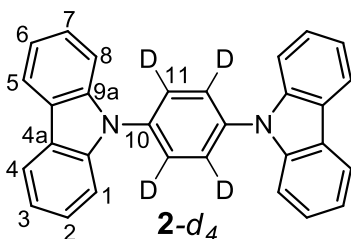
Bis(carbazol-9-il)fenileno (2)



2

La síntesis del compuesto **2** se realizó de acuerdo al método general para el acoplamiento C-N tipo Ullman (procedimiento II), usando las siguientes cantidades y reactivos: carbazol (0.500 g, 2.99 mmol), 1,4-diyodobenceno (**1**) (0.494 g, 1.49 mmol), CuI (0.028 g, 0.14 mmol), 18-corona-6 (0.013 g, 0.04 mmol), K₂CO₃ (0.826 g, 5.97 mmol) y 3 mL de *N-N'*-dimetilpropileno urea. El producto deseado fue precipitado usando acetonitrilo para dar un sólido beige (1.099 g, 90%, p. f. por DSC 322 -324 °C). El sólido obtenido fue recristalizado dos veces utilizando una mezcla diclorometano/acetato de etilo (1:1) obteniendo cristales incoloros. **IR** ν_{\max} : 3051, 1592, 1513, 1444, 1311, 1224, 748, 720 cm⁻¹. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.20 (d, 4H, ³ J = 8.2 Hz), 7.83 (s, 4H), 7.57 (d, 4H, ³ J = 8.2 Hz), 7.57-7.48 (m, 4H), 7.38-7.34 (m, 4H). ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) δ : 140.8 (C9a), 136.7 (C10), 128.4 (C11), 126.2 (C2), 123.6 (C4a), 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1). **EMAR** (DART) m/z [C₃₀H₂₁N₂]⁺ calculado 409.1704, encontrado 409.1703.

Bi(carbazol-9-il)fenileno (2- d_4).

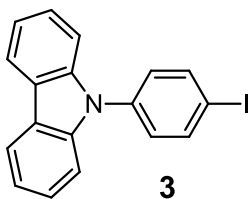


2- d_4

Para la síntesis del compuesto **2- d_4** se utilizó la misma metodología anterior, usando las siguientes cantidades y reactivos: carbazol (0.500, 2.99 mmol), 1,4-diyodobenceno- d_4 (**1- d_4**) (0.458g, 1.49 mmol), CuI (0.028 g, 0.14 mmol), 18-corona-6 (0.013 g, 0.04 mmol), K₂CO₃ (0.826 g, 5.97 mmol),

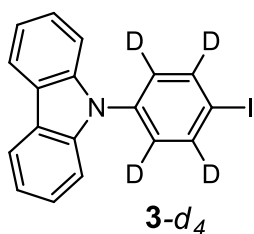
y 3 mL de *N,N'*-dimetilpropilen urea. El resultado fue un sólido beige (1.090 g, 90%, p. f. por DSC 322 - 324 °C). **IR** ν_{\max} : 3050, 1592, 1445, 1309, 1225, 748, 720 cm^{-1} . ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.21 (d, 4H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.59 (d, 4H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.57-7.48 (m, 4H), 7.38-7.34 (m, 4H). ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.8 (C9a), 136.7 (C10), 128.4 ($J_{C-D} = 25.2$ Hz) (C11), 126.2 (C2), 123.6 (C4a), 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1). EMAR (DART) m/z [$\text{C}_{30}\text{H}_{17}^2\text{H}_4\text{N}_2$] $^+$ calculado 413.1955, encontrado 413.1955.

N-(4-diyodofenil)carbazol (3)



Para la síntesis de **3**, se siguió el método general para el acoplamiento C-N tipo Ullman (procedimiento **II**), usando las siguientes cantidades y reactivos: carbazol (0.500 g, 2.99 mmol), 1,4-diyodobenceno (**1**) (1.97 g, 5.98 mmol), CuI (0.028g, 0.14 mmol), 18-corona-6 (0.013 g, 0.04 mmol). K_2CO_3 (0.826 g, 5.97 mmol) y 6 mL de *N,N'*-dimetilpropilen urea. El producto se purificó por cromatografía en columna usando hexanos como eluyente para obtener un sólido blanco (0.993 g, 90%, p. f. 139-141 °C). **IR** ν_{\max} : 3054, 1578, 1479, 1447, 1338, 1001, 821, 746, 566 cm^{-1} . ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.20 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.97 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.54-7.29 (m, 8H). ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.6, 139.2, 137.7, 129.0, 126.2, 123.6, 120.5, 120.4, 109.7, 92.1. EMAR (DART) m/z [$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NI}$] $^+$ calculado 370.0092, encontrado 370.0101.

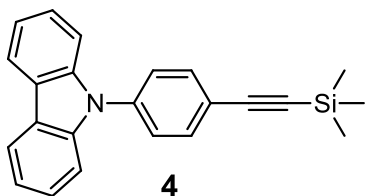
N-(4-diyodofenil)carbazol (**3-d₄**)



La misma metodología del compuesto **3** se siguió para obtener el producto **3-d₄**, usando las siguientes cantidades y reactivos: carbazol (0.500 g, 2.99 mmol), 1,4-diyodobenceno-*d*₄ (**1-d₄**) (1.99 g, 5.98 mmol), CuI (0.028g, 0.14 mmol), 18-corona-6 (0.013 g, 0.04 mmol), K_2CO_3 (0.826 g, 5.97 mmol) y 6 mL de *N,N'*-dimetilpropilen urea. El compuesto

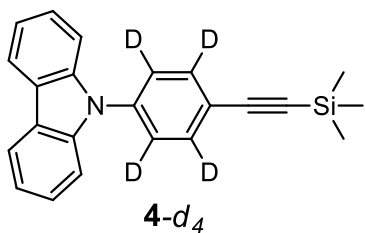
3-d₄ fue obtenido como un sólido blanco (0.993 g, 90%, p. f. 139-141 °C). **IR** ν_{\max} : 3041, 1552, 1449, 1404, 1334, 1227, 991, 746, 628 563 cm^{-1} . ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.12 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.45-7.23 (m, 6H). ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.6, 138.7 ($J_{C-D} = 25.5$ Hz), 137.7, 128.4 ($J_{C-D} = 25.5$ Hz), 126.0, 123.4, 120.3, 120.2, 109.5, 91.6. EMAR (DART) m/z [$\text{C}_{18}\text{H}_9^2\text{H}_4\text{N}_1$] $^+$ calculado 374.0343, encontrado 374.0346.

N-(4-trimetilsililetinilfenil)carbazol (4)



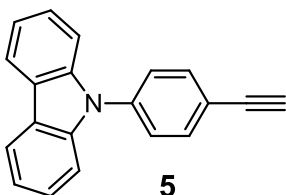
El compuesto 4, fue sintetizado de acuerdo a la metodología descrita para el acoplamiento cruzado de Sonogashira (procedimiento III), usando las siguientes cantidades y reactivos: *N*-(4-diyodofenil)carbazol (3) (0.500 g, 1.35 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.95 g, 0.135 mmol), CuI (0.012 g, 0.067 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL), etiniltrimetilsilano (0.132 g, 1.35 mmol), y trietilamina (1 mL). El producto se purificó por cromatografía en columna usando hexanos como eluyente, obteniendo el compuesto 4 como un sólido amarillo (0.461 g, 95%, p. f. 158-160 °C). IR ν_{\max} : 3053, 2957, 2157, 15985, 1507, 1224, 839 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.15 (d, 2H, ³J= 7.8 Hz), 7.71_{v0} (AA'XX', 4H, J_{AX}= 8.7 Hz), 7.44-7.39 (m, 4H), 7.33-7.27 (m, 2H), 0.3 (s, 9H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.6, 137.9, 133.7, 126.8, 126.1, 123.6, 122.2, 120.5, 120.3, 109.7, 104.4, 95.5, 0.30. EMAR (DART) *m/z* [C₂₃H₂₂N₁Si₁]⁺ calculado 340.1521, encontrado 340.1520.

N-(4-trimetilsililetinilfenil)carbazol (4-*d*₄)



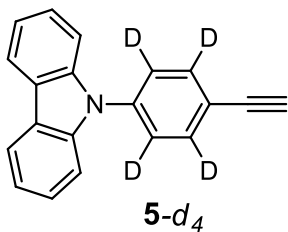
El compuesto 4-*d*₄ fue sintetizado siguiendo la misma metodología de 4, usando las siguientes cantidades y reactivos: *N*-(4-yodofenil)carbazol-*d*₄ (3-*d*₄) (0.500 g, 1.35 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.95 g, 0.135 mmol), CuI (0.012 g, 0.067 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL), etiniltrimetilsilano (0.132 g, 1.35 mmol) y 1 mL de trietilamina. El crudo de la reacción se purificó por cromatografía en columna utilizando hexanos como eluyente. Se obtuvo el compuesto 4-*d*₄ como un sólido amarillo (0.460g, 95%, p. f. 158-160 °C). IR ν_{\max} : 2925, 1611, 1511, 1243, 1040, 726, 686 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.2 (d, 2H, ³J= 7.7 Hz), 7.43-7.40 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 2H), 0.3 (s, 9H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.6, 137.8, 133.2 (J_{C-D}= 25.1 Hz) 126.4 (J_{C-D}= 25.1 Hz), 126.2, 123.7, 122.0, 120.5, 120.4, 109.8, 104.4, 95.5, 0.1. EMAR (DART) *m/z* [C₂₃H₁₈²H₄N₁Si₁]⁺ calculado 344.1772, encontrado 344.1770.

N-(4-etinilfenil)carbazol (5)



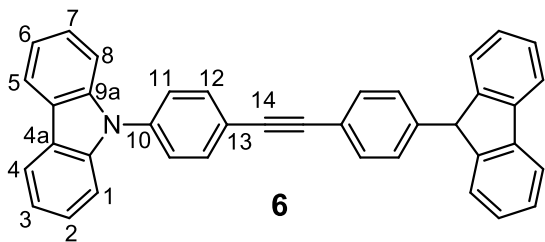
La síntesis del compuesto 5 se llevó a cabo siguiendo la metodología general de desprotección de alquinos (procedimiento IV) usando las siguientes cantidades y reactivos: *N*-(4-trimetilsililetinilfenil)carbazol (4) (0.500 g, 1.47 mmol) y K₂CO₃ (0.407 g, 2.94 mmol) en metanol (10 mL). El producto se purificó por cromatografía en columna, utilizando hexanos como eluyente. El compuesto 5 se obtuvo como sólido blanco (0.374 g, 95%, p. f. 103-104 °C). IR ν_{max} : 3258, 1597, 1446, 1332, 1222, 749 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.15 (d, 2H, ³*J*= 7.8 Hz), 7.65_{v0} (AA'XX', 4H, *J*_{AX}= 8.6 Hz), 7.44-7.41 (m, 4H), 7.35-7.28 (m, 2H), 3.2 (s, 1H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.6, 138.2, 133.8, 126.9, 126.2, 123.7, 121.2, 120.5, 120.3, 109.8, 83.0, 78.2. EMAR (DART) *m/z* [C₂₀H₁₄N]⁺ calculado 268.1126, encontrado 268.1124.

N-(4-etinilfenil)carbazol-*d*₄ (5-*d*₄)



Para la obtención de 5-*d*₄, se siguió la misma metodología de 5, usando las siguientes cantidades y reactivos: *N*-(4-trimetilsililetinilfenil)carbazol-*d*₄ (4-*d*₄) (0.500 g, 1.45 mmol), K₂CO₃ (0.402 g, 2.91 mmol) y metanol (10 mL). (0.375 g, 95%, p. f. 103-104 °C). IR ν_{max} : 3259, 3043, 2166, 1687, 1595, 1448, 1222, 834, 718 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.18 (d, 2H, ³*J*= 7.7 Hz), 7.50-7.41 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 2H) 3.2 (s, 1H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.5, 138.8, 133.2 (*J*_{C-D}= 25.3 Hz), 126.9, 123.6, 120.4, 120.3, 109.7, 82.9, 78.2. EMAR (DART) *m/z* [C₂₀H₁₀²H₄N]⁺ calculado 272.1377, encontrado 272.1376.

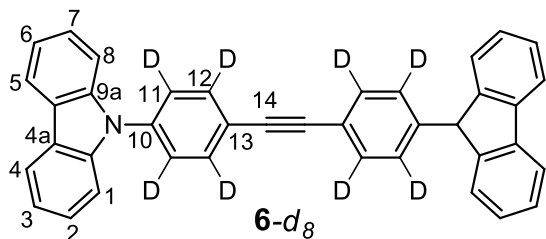
1,2-bis-(4-(carbazol-9-il)fenil)etino (6)



El compuesto 6, se obtuvo mediante la metodología de acoplamiento cruzado de Sonogashira descrita anteriormente (procedimiento III), usando las siguientes cantidades y reactivos: *N*-(4-etinilfenil)carbazol

(5) (0.500 g, 1.87 mmol), *N*-(4-yodofenil)carbazol (3) (0.690 g, 1.87 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.131, 0.187 mmol), CuI (0.017 g, 0.089 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y 1 mL de trietilamina. El producto 6 se precipitó usando acetonitrilo, lo que produjo un sólido amarillo (0.626 g, 70%, p. f. por DSC 308-310 °C). IR ν_{\max} : 3052, 1598, 1516, 1447, 1336, 1223, 833, 748 cm⁻¹. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.16 (d, 4H, ³J= 7.8 Hz), 7.72_{v0} (AA'XX', 8H, J_{AX}= 8.3 Hz), 7.49-7.41 (m, 4H), 7.34-7.29 (m, 4H). ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) δ : 140.6 (C9a), 137.9 (C10), 133.3 (C12), 127.0 (C11), 126.2 (C2), 123.7 (C4a), 122.0 (C13), 120.5 (C4), 120.4 (C3), 109.8 (C1), 89.7 (C14). EMAR (FAB) *m/z* [C₃₈H₂₄N₂]⁺ calculado 508.1939, encontrado 508.1944.

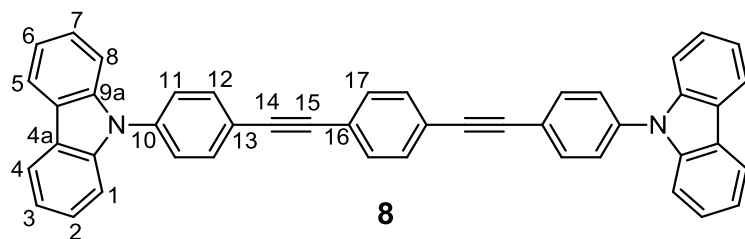
1,2-bis-(4-(carbazol-9-il)fenil)etino-d₄ (6-*d*₈)



La metodología utilizada para la obtención del compuesto 6 se siguió para la obtención de su análogo deuterado 6-*d*₈ (procedimiento III), empleando las siguientes cantidades y reactivos:

N-(4-etinilfenil)carbazol-*d*₄ (5-*d*₄) (0.500 g, 1.84 mmol), *N*-(4-yodofenil)carbazol-*d*₄ (3-*d*₄) (0.687 g, 1.84 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.129 g, 0.184 mmol), CuI (0.017 g, 0.092 mmol), tetrahidrofurano (6 mL) y 1 mL de trietilamina. Se obtuvo un sólido amarillo (0.627g, 70%, p. f. por DSC 308-310 °C). IR ν_{\max} : 3042, 1593, 1554, 1449, 1319, 1226, 991, 745, 422 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.20 (d, 4H, ³J= 7.7 Hz), 7.48-7.41 (m, 8H), 7.34-7.29 (m, 4H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.6 (C9a), 137.8 (C10), 132.8 (J_{C-D}= 25.0 Hz) (C12), 126.4 (J_{C-D}= 25.0 Hz) (C11), 126.0 (C2), 123.6 (C4a), 121.7 (C13), 120.4 (C4), 120.2 (C3), 109.7 (C1), 89.6 (C14). EMAR (DART) *m/z* [C₃₈H₁₇²H₈N₂]⁺ calculado 517.2519, encontrado 517.2523.

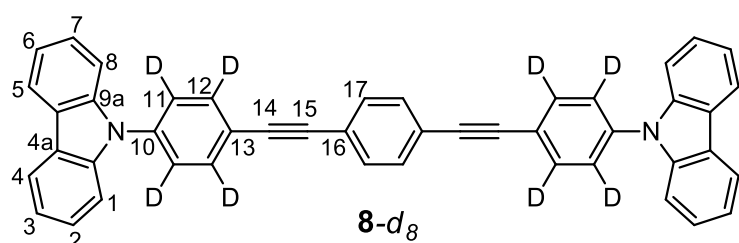
1, 4-bis(carbazol-9-il)fenil)etinil)benceno (8)



El compuesto 8 se obtuvo siguiendo la metodología general del acoplamiento de Sonogashira (procedimiento III) descrita anteriormente, utilizando las

siguientes cantidades y reactivos: *N*-(4-etinilfenil)carbazol (5) (0.500 g, 1.85 mmol), 1,4-diyodobenceno (1) (0.306 g, 0.92 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.130 g, 0.185 mmol), CuI (0.017 g, 0.08 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) and 1 mL trietilamina. El compuesto deseado se precipitó usando acetonitrilo. Se obtuvo un sólido naranja (0.398g, 70%, p. f. por DSC 303-305 °C). **IR** ν_{\max} : 3038, 1593, 1513, 1448, 1332, 1222, 835, 720 cm⁻¹. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.15 (d, 4H, ³J= 7.8 Hz), 7.69_{v0} (AA'XX', 8H, J_{AX}= 8.6 Hz), 7.6 (s, 4H), 7.48-7.41 (m, 8H), 7.32-7.29 (m, 4H). ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) δ : 140.5 (C9a), 137.5 (C10), 133.2 (C12), 131.7 (C17), 126.9 (C11), 126.1 (C2), 123.6 (C4a), 123.1 (C16), 122.0 (C13) 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1), 90.7 (C14), 90.0 (C15). RMN (FAB) *m/z* [C₄₆H₂₈N₂]⁺ calculado 608.2252, encontrado 608.2248.

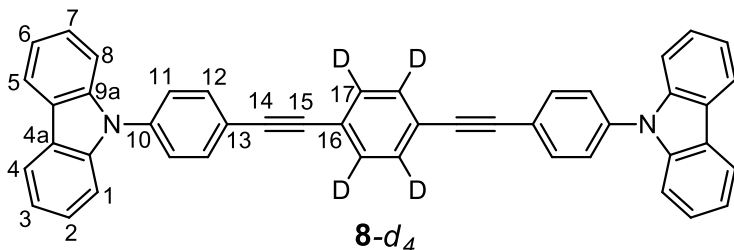
1, 4-bis(carbazol-9-il)fenil)etnil)benceno-d₈ (8-d₈)



El compuesto 8-*d*₈ se sintetizó empleando la metodología general del acoplamiento de Sonogashira (procedimiento III), usando las siguientes cantidades y reactivos:

N-(4-etinilfenil)carbazol-*d*₄ (5-*d*₄) (0.500 g, 1.84 mmol), 1,4-diyodobenceno (1) (0.303 g, 0.92 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.129, 0.184 mmol), CuI (0.017 g, 0.092 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y trietilamina (1 mL). El producto obtenido fue un sólido naranja (0.391g, 69%, p. f. por DSC 303-305 °C). **IR** ν_{\max} : 3040, 1573, 1451, 1307, 1222, 1009, 873, 739, 647 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.20 (d, 4H, ³J= 7.8), 7.60 (s, 4H), 7.48-7.41 (m, 8H,) 7.32-7.29 (m, 4H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.5 (C9a), 137.7 (C10), 132.9 (C12, J_{C-D}= 24.05 Hz), 131.7 (C17), 126.5 (C11, J_{C-D}= 24.05 Hz), 126.1 (C2), 123.6 (C4a), 123.1 (C16), 121.7 (C13), 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1), 90.6 (C14), 90.0 (C15). EMAR (DART) *m/z* [C₄₆H₂₁²H₈N₂]⁺ calculado 617.2832, encontrado 617.2810.

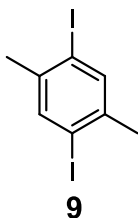
1, 4-bis(carbazol-9-il)fenil)etnil)bencono-d₄ (8-d₄)



El compuesto 8-*d*₄ se obtuvo empleando la metodología general del acoplamiento de Sonogashira (procedimiento III), usando las siguientes cantidades y reactivos:

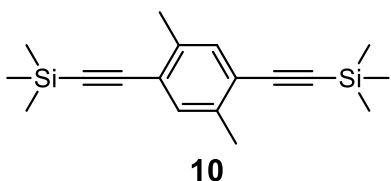
N-(4-etinilfenil)carbazol (5) (0.500 g, 1.80 mmol), 1,4-diiodobenzene-*d*₄ (1-*d*₄) (0.302 g, 0.90 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.127 g, 0.180 mmol), CuI (0.017 g, 0.090 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y trietilamina (1mL). El producto deseado fue un sólido naranja (0.391g, 69%, p. f. por DSC 303-305 °C). **IR** ν_{\max} : 3044, 1597, 1512, 1448, 1314, 1223, 1001, 834, 718 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.20 (d, 4H, ³*J*= 7.7 Hz), 7.69_{v0} (AA'XX', 8H, *J*_{AX}= 8.6 Hz), 7.48-7.41 (m, 8H), 7.34-7.29 (m, 4H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.5 (C9a), 137.8 (C10), 133.1 (C12), 131.3 (C17, *J*_{C-D}=25.4 Hz), 126.8 (C11), 126.1 (C2), 123.6 (C4a), 122.9 (C16), 121.9 (C13), 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1), 90.7 (C14), 90.0 (C15). EMAR (DART) *m/z* [C₄₆H₂₅²H₄N₂]⁺ calculado 613.25818, encontrado 613.25770.

1,4-diyodo-2-5-dimetilbencono (9)



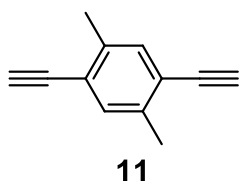
La síntesis del compuesto 9, se llevó a cabo empleando la metodología de yodación descrita previamente (procedimiento I), usando las siguientes cantidades y reactivos: NaIO₄ (1.2 g, 5.61 mmol), (3.2 g, 14.9 mmol) AcOH glacial (15 mL), Ac₂O (10 mL), H₂SO₄ (2.5 mL) y 1 mL de *p*-xileno (0.865 g, 8.14 mmol). El producto deseado (9) se recristalizó con EtOH y se obtuvo un sólido blanco (2.6 g, 90 %, p. f. 78-80 °C). **IR** ν_{\max} : 2970, 2909, 1743, 1463, 1430, 1035, 875, 430 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.64 (s, 2H), 2.34 (s, 6H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.6, 139.2, 100.6, 26.9. **EMAR** (DART) *m/z* [C₈H₉I₂]⁺ calculado 357.8715, encontrado 357.8730.

1,4-Bis(trimetilsilil)etinil)-2,5-dimetilbenceno (**10**)



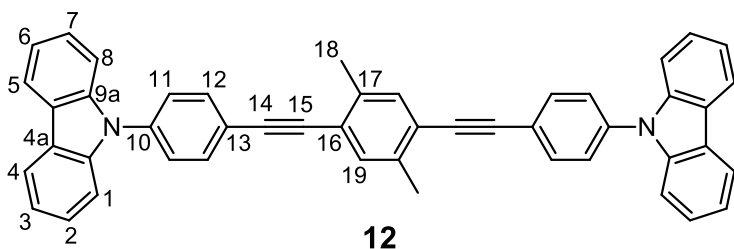
El compuesto **10** se sintetizó empleando la metodología de acoplamiento de Sonogashira (procedimiento **III**), con las siguientes cantidades y reactivos: 1,4-diyodo-2,5-dimetilbenceno (**9**) (0.500 g, 1.39 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.098 g, 0.139 mmol), CuI (0.013 g, 0.069 mmol), etiniltrimetilsilano (0.342 g, 3.49 mmol), tetrahidrofurano seco (6 mL) y trietilamina (1 mL). El compuesto **10** fue obtenido como un sólido amarillo (0.417 g, 95 %, p. f. 87 - 89 °C). IR ν_{\max} : 2955, 2923, 2853, 2152, 1488, 1452, 1248, 1206, 837, 757, 624 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.2 (s, 2H), 2.3 (s, 6H), 0.2 (s, 18H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 137.7, 133.0, 123.1, 104.0, 100.0, 20.0, 0.18. EMAR (DART) m/z [C₁₈H₂₇Si₂]⁺ calculado 299.1651, encontrado 299.1651.

1,4-dietinil-2,5-dimetilbenceno (**11**)



El compuesto **11** se obtuvo siguiendo la metodología de desprotección de alquinos (procedimiento **IV**), usando las siguientes cantidades y reactivos: 1,4-bis(trimetilsilil)etinil)-2,5-dimetilbenceno (**10**) (0.500 g, 1.67 mmol), K₂CO₃ (0.925 g, 6.69 mmol) y 10 mL de EtOH. El producto deseado fue purificado por cromatografía en columna empleando hexano como eluyente, dando como resultado como un sólido café (0.232 g, 90 %, p. f. 98-100 °C). IR ν_{\max} : 3265, 2952, 2920, 2853, 2096, 1930, 1486, 1434, 1265, 1035, 893, 648, 623 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.30 (s, 1H), 3.32 (s, 1H), 2.38 (s, 3H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.6, 139.3, 100.6, 26.9. EMAR (DART) m/z [C₁₂H₁₁]⁺ calculado 155.0860, encontrado 155.0862.

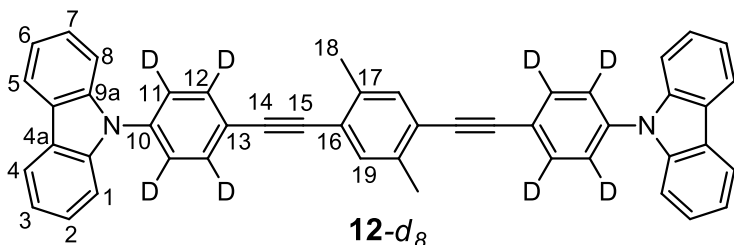
1,4-bis(carbazol-9-il)fenil)etinil)-2,5-dimetilbenceno (**12**)



La síntesis del compuesto **12** se realizó usando el acoplamiento cruzado de Sonogashira (metodología **III**), usando las siguientes cantidades y reactivos: N-(4-yodofenil)carbazol (**2**) (0.500 g, 1.35 mmol), 1,4-dietinil-2,5-dimetilbenceno (**11**) (0.104 g, 0.677 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.095 g, 0.135 mmol), CuI (0.012 g, 0.067 mmol),

tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y trietilamina (1 mL). El crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna usando una mezcla hexanos/diclorometano (9:1). Se obtuvo el compuesto **12** como un sólido amarillo (0.341 g, 64 %, m. f. por DSC 278-285 °C). **IR** ν_{\max} : 3048, 3022, 2919, 2203, 2035, 2013, 1712, 1595, 1513, 1447, 1223, 1014, 832 cm^{-1} . **¹H RMN** (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.15 (d, 4H, $^3J= 7.7$ Hz), 7.69 ν_0 (AA'XX', 8H, $J_{AX}= 8.6$ Hz), 7.47-7.39 (m, 10H), 7.33-7.28 (m, 4H), 2.55 (s, 6H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.6 (C9a), 137.6 (C17) 137.5 (C10), 133.0 (C12), 132.8 (C19), 126.9 (C11), 126.1 (C2), 123.6 (C4a), 123.0 (C16), 122.3 (C13), 120.4 (C4), 120.2 (C3), 109.7 (C1), 94.0 (C14), 89.2 (C15), 20.1 (C18). **EMAR** (DART) m/z $[\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_2]^+$ calculado 637.2643, encontrado 637.2627.

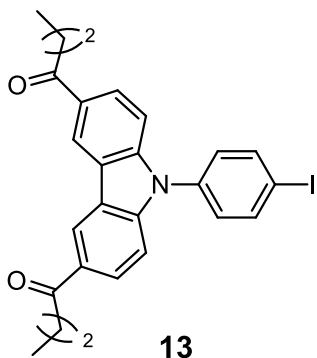
*1,4-bis(carbazol-9-il)fenil)etinin)-2,5-dimetilbencene-d₈ (**12-d₈**)*



El compuesto **12-d₈** se sintetizó empleando la misma ruta de síntesis del compuesto **12**, usando las siguientes cantidades y reactivos:

N-(4-yodofenil)carbazol) (**3-d₄**) (0.500 g, 1.33 mmol), 1,4.-dietinil-2,5-dimetilbenceno (**11**) (0.104 g, 0.677 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.094 g, 0.133 mmol), CuI (0.012 g, 0.066 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL). El producto obtenido fue un sólido amarillo (0.258 g, 60 %, DSC 278-285 °C). **IR** ν_{\max} : 3047, 3020, 2920, 2203, 2036, 2013, 1712, 1595, 1513, 1447, 1223, 1014, 831 cm^{-1} . **¹H RMN** (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.15 (d, 4H, $^3J= 7.7$ Hz) 7.47-7.39 (m, 10H), 7.33-7.29 (m, 4H), 2.55. (s, 3H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.6 (C9a), 137.5 (C10), 137.4 (C17), 132.8 (C19), 126.1 (C2), 123.6 (C4a), 123.0 (C16) 122.1 (C13), 120.4 (C4), 120.3 (C3), 109.7 (C1), 93.9 (C14), 89.3 (C15), 20.7 (C18). **EMARS** (DART) m/z $[\text{C}_{48}\text{H}_{25}^2\text{H}_8\text{N}_2]^+$ calculado 645.31459, encontrado 645.31324.

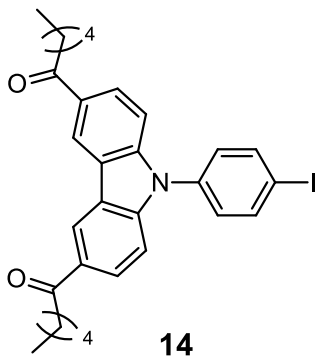
1,1'-(9-(4-yodofenil)carbozol-9-il)-3,6-bis(butanona) (**13**)



El compuesto **13** se obtuvo siguiendo la metodología general de acilación (procedimiento V), usando las siguientes cantidades y reactivos: *N*-(4-yodofenil)carbazol) (**3**) (0.500 g, 1.35 mmol) diclorometano seco (15 mL), AlCl₃ (0.451 g, 3.38 mmol) y cloruro de butirilo (0.360 g, 3.38 mmol.). Se obtuvo el producto como un sólido blanco (0.620 g, 90 %, p. f. 136-139 °C). **IR** ν_{\max} : 3325, 2958, 2928, 2870, 1669, 1487, 1295, 1183, 809 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.83 (s, 2H), 8.04_{v0} (AA'XX', 4H, J_{AX} = 8.6 Hz), 7.39-7.29 (m, 4H), 3.1 (t, 4H), 1.92-

1.80 (m, 4H), 1.0 (t, 6H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 199.6, 143.9, 139.5, 136.1, 130.6, 128.8, 127.2, 123.4, 121.6, 109.8, 93.6, 40.6, 18.2, 14.0. EMAR (DART) m/z [C₂₆H₂₅INO₂]⁺ calculado 510.0930, encontrado 510.0954.

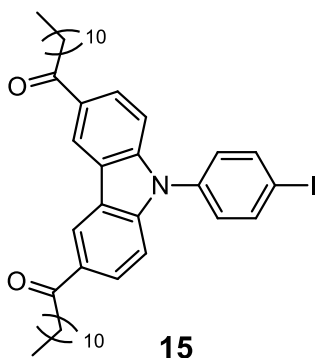
1,1'-(9-(4-yodofenil)carbozol-9-il)-3,6-bis(hexanona) (**14**)



La síntesis del compuesto **14** se obtuvo mediante la metodología general de acilación descrita previamente (procedimiento V), usando las siguientes cantidades y reactivos: *N*-(4-yodofenil)carbazol) (**3**) (0.500 g, 1.35 mmol), diclorometano seco (15 mL), AlCl₃ (0.451 g, 3.38 mmol) y cloruro de hexanoílo (0.455 g, 3.38 mmol.). El producto deseado se obtuvo como un sólido blanco (0.650 g, 85 %, p. f. 89-91 °C). **IR** ν_{\max} : 3417, 2923, 2852,

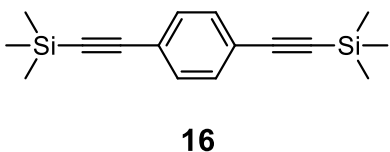
1685, 1593, 1488, 1232, 806. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.82 (s, 2H), 8.04_{v0} (AA'XX', 4H, J_{AX} = 8.6 Hz), 7.33-7.29 (m, 4H), 3.10 (t, 4H), 1.87-1.77 (m, 4H), 1.46-1.38 (m, 8H), 0.95 (t, 6H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 199.8, 143.8, 139.5, 136.0, 130.6, 128.8, 127.2, 123.4, 121.6, 109.8, 93.63, 38.6, 31.6, 24.4, 22.6, 14.0. EMAR (DART) m/z [C₃₀H₃₃INO₂]⁺ calculado 566.1556, encontrado 566.1572.

1,1'-(9-(4-yodofenil)carbozol-9-il)-3,6-bis(dodecanona) (15)



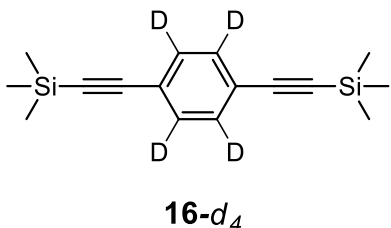
El compuesto 15 se obtuvo de acuerdo a la metodología general de acilación descrita previamente (procedimiento V), usando las siguientes cantidades y reactivos: *N*-(4-yodofenil)carbazol) (**3**) (0.500 g, 1.35 mmol), diclorometano seco (15 mL), AlCl₃ (0.451 g, 3.38 mmol) y cloruro de dodecanoilo (0.740 g, 3.38 mmol.). El producto se obtuvo como un sólido blanco (0.800 g, 80 %, p. f. 97-102 °C). **IR** ν_{\max} : 3324, 3061, 2919, 2850, 1661, 1591, 1491, 1234, 1185, 811 cm⁻¹. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.78 (s, 2H), 8.0v₀ (AA'XX', 4H, J_{AX} = 8.6 Hz), 7.34-7.26 (m, 4H), 3.06 (t, 4H), 1.84-1.74 (m, 4H), 1.46-1.26 (m, 34H), 0.87 (t, 6H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ : 199.6, 143.7, 139.4, 136.0, 130.6, 128.7, 127.1, 123.4, 121.5, 109.7, 93.6, 38.6, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 24.7, 22.7, 14.1. **EMAR** (DART) m/z [C₄₂H₅₇INO₂]⁺ calculado 743.3434, encontrado 734.3418.

1,4-Bis(trimetilsilil)etnil)benceno (16)



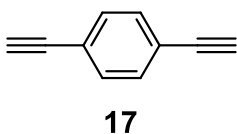
El compuesto **16** se obtuvo siguiendo la metodología de acoplamiento de Sonogashira (procedimiento III), usando las siguientes cantidades y reactivos: 1,4-diyodobenceno (**1**) (0.500 g, 1.51 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.106 g, 0.151 mmol), CuI (0.014 g, 0.075 mmol), 6 mL de tetrahidrofurano anhidro, etniltrimetilsilano (0.446 g, 4.54 mmol), y 1 mL de trietilamina. El compuesto se purificó por cromatografía en columna empleando hexano. El compuesto se obtuvo como un sólido amarillo (0.389 g, 95 %, p. f. 121-125 °C). **IR** ν_{\max} : 2957, 2897, 2152, 1490, 1247, 826 cm⁻¹. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.41 (s, 4H), 0.27 (s, 18H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ : 131.8, 123.3, 104.7, 96.4, 0.06. **EMAR** (DART) m/z [C₁₆H₂₃Si₂]⁺ calculado 271.1338, encontrado 271.1340.

1,4-Bis(trimetilsilil)etinil)benceno (16-d₄)



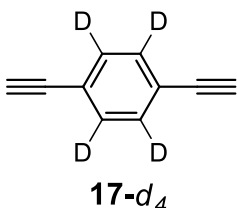
El compuesto **16-d₄**, se obtuvo siguiendo la metodología de acoplamiento de Sonogashira (procedimiento **III**), usando las siguientes cantidades y reactivos: 1,4-diyodobenceno *d*₄ (**1-d₄**) (0.500 g, 1.49 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.105 g, 0.149 mmol), CuI (0.014 g, 0.075 mmol), 6 mL de tetrahidrofurano anhidro, etiniltrimetilsilano (0.441 g, 4.49 mmol) y 1 mL de trietilamina. Se obtuvo el compuesto **16-d₄** como un sólido amarillo (0.390 g, 95 %, p. f. 121-125 °C). **IR** ν_{max} : 2958, 2898, 2150, 1408, 1247, 834 cm⁻¹. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.26 (s, 18H), **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ : 131.5 (*J*_{C-D}=25.5 Hz), 123.1, 104.7, 96.4, 0.1. **EMAR** (DART) *m/z* [C₁₆H₁₉²H₄Si₂]⁺ calculado 275.1589, encontrado 275.1594.

1,4-dietinilbenceno (17)



El compuesto **17** se obtuvo siguiendo la metodología de desprotección de alquinos (procedimiento **IV**), usando las siguientes cantidades y reactivos: usando las siguientes cantidades: 1,4-bis(trimetilsilil)etinil)benceno (**16**) (0.500 g, 0.184 mmol), K₂CO₃ (1.02 g, 7.39 mmol) y 10 mL de MeOH. El producto deseado fue purificado por cromatografía en columna empleando hexano, dando como resultado como un sólido café (0.209 g, 90 %, p. f. 89-91 °C). **IR** ν_{max} : 3259, 2922, 2850, 2103, 1248, 843 cm⁻¹. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.44 (s, 4H), 3.17 (s, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ : 132.0, 122.6, 83.0, 79.1. **EMAR** (DART) *m/z* [C₁₀H₇]⁺ calculado 127.0547, encontrado 127.0552.

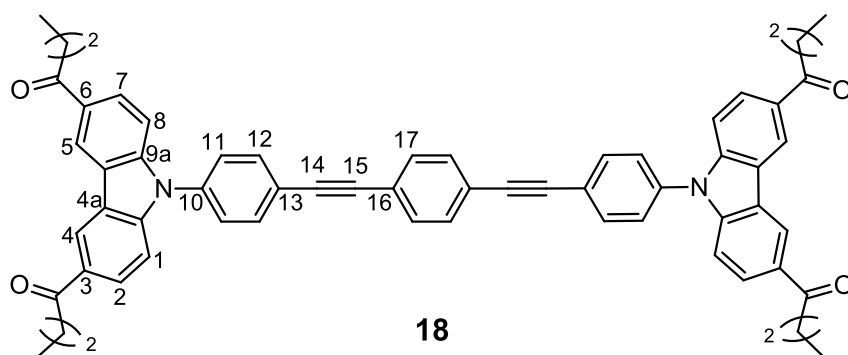
1,4-dietinilbenceno (17-d₄)



El compuesto **17-d₄** se obtuvo siguiendo la metodología de desprotección de alquinos (procedimiento **IV**) usando las siguientes cantidades y reactivos: 1,4-bis(trimetilsilil)etinil)benceno-*d*₄ (**16-d₄**) (0.500 g, 1.82 mmol), K₂CO₃ (1.00 g, 7.28 mmol) y 10 mL de MeOH. El producto deseado fue purificado por cromatografía en columna dando como resultado como un sólido café (0.213 g, 90 %, p. f. 89-92 °C). **IR** ν_{max} : 3259, 2922, 2850, 2103, 1248, 843 cm⁻¹. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ : 3.06 (s, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃)

δ :131.6 (J_{C-D} = 25.5 Hz), 122.4, 83.0, 79.1. **EMAR** (DART) m/z $[C_{10}H_3^2H_4]^+$ calculado 131.0798, encontrado 131.0797.

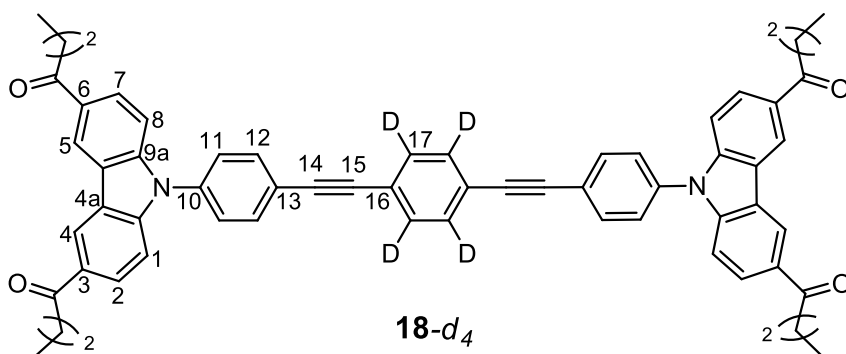
1,4-bis(1,1'-(carbazol-9-il)fenil)etnil)2,6-butanona)bencono (18)



El compuesto 18 se sintetizó usando la metodología de acoplamiento de Sonogashira (procedimiento III) empleando las siguientes

cantidades y reactivos: 1,1'-(9-(4-yodofenil)carbazol-9-il-3,6-bis(butanona) (13) (0.500 g, 0.98 mmol), 1,4-dietnilbencono (0.069, 0.49 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.068 g, 0.098 mmol), CuI (9.3×10^{-3} g, 0.049 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y trietilamina (1 mL). El producto deseado se purificó por cromatografía en columna utilizando una mezcla hexanos/acetato de etilo 9:1, obteniendo de esta manera el compuesto **18** como un sólido naranja (0.375 g, 86 %, temperatura de suavizado 120-130 °C). **IR** ν_{max} : 3145, 3050, 2958, 2870, 1670, 1364, 1197, 813 cm^{-1} . **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.85 (s, 4H), 7.97 ν_0 (AA'XX', 8H, J_{AX} = 8.7 Hz), 7.62-7.52 (m, 8H), 7.43 (d, 8H, 3J =8.7 Hz), 3.11 (t, 8H), 1.92-1.80 (m, 8H), 1.07 (t, 12H). **^{13}C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 199.6 (C=O), 143.9 (C9a), 136.3 (C10), 133.4 (C12), 131.7 (C17), 130.7 (C3) 127.2 (C2), 126.9 (C11) 123.5 (C4a), 123.3 (C16), 123.0 (C13), 121.6 (C4), 110.0 (C1), 90.6 (C14), 90.3 (C15), 40.6, 18.2, 14.0. **EMAR** (FAB) m/z $[C_{62}H_{53}N_2O_4]^+$ calculado 889.4005, encontrado 889.4002.

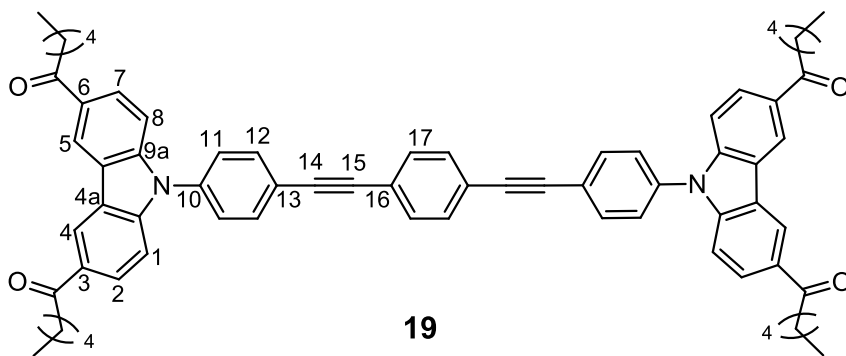
1,4-bis(1,1'-(carbazol-9-il)fenil)etnil)2,6-butanona)bencono (18-d₄)



El compuesto 18-d₄ se sintetizó usando la metodología de acoplamiento de Sonogashira (procedimiento III) empleando las siguientes

cantidades y reactivos: 1,1'-(9-(4-yodofenil)carbazol-9-il)-3,6-bis(butanona) (13) (0.500 g, 0.98 mmol), 1,4-dietinilbencono-d₄ (0.063, 0.49 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.068 g, 0.098 mmol), CuI (9.3x10⁻³ g, 0.049 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y trietilamina (1 mL). El compuesto 18-d₄ se obtuvo como sólido naranja (0.350 g, 80 %, temperatura de suavizado 120-130 °C). IR ν_{max}: 2924, 2852, 1675, 1512, 1194, 815 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.86 (s, 4H), 7.97_{v0} (AA'XX', 8H, J_{AX} = 8.6 Hz), 7.58 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz), 7.45 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz), 3.12 (t, 8H), 1.92-1.83 (m, 8H), 1.08 (t, 12H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ: 199.6 (C=O), 144.0 (C9a), 136.3 (C10), 133.4 (C12), 130.8 (C3), 127.2 (C2), 127.0 (C11), 123.5 (C4a), 123.4 (C16), 122.9 (C13), 121.6 (C4), 110.0 (C1), 90.6 (C14), 90.3 (C15), 40.6, 18.2, 14.0. EMAR (FAB) m/z [C₆₂H₄₀²H₄N₂O₄]⁺ calculado 893.4256, encontrado 893.4268.

1,4-bis(1,1'-(carbazol-9-il)fenil)etnil)-2,6-hexanona)bencono (19)

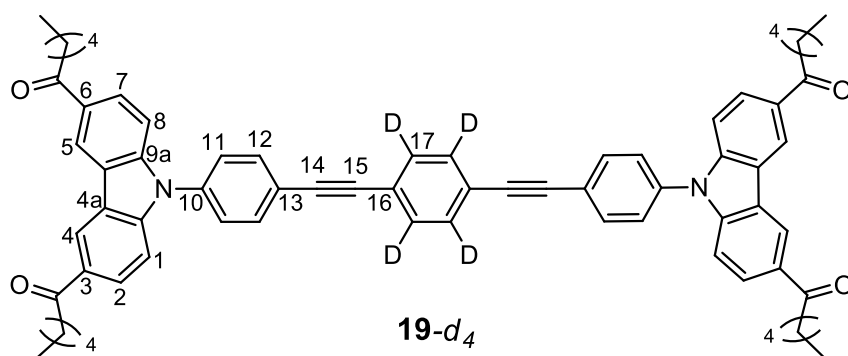


El compuesto 19 se sintetizó usando la metodología de acoplamiento de Sonogashira (procedimiento III) empleando las siguientes

cantidades y reactivos: 1,1'-(9-(4-yodofenil)carbazol-9-il)-2,6-bis(hexanona) (14) (0.500 g, 0.88 mmol), 1,4-dietinilbencono (0.055, 0.44 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.062 g, 0.088 mmol), CuI (8.4x10⁻³ g, 0.044 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y trietilamina (1 mL). El producto deseado se purificó por cromatografía en columna utilizando una mezcla hexanos/acetato de

etilo 9:1. Se obtuvo el compuesto **19** como un sólido naranja (0.367 g, 83 %, temperatura de suavizado 100-140 °C). **IR** ν_{\max} : 2920, 2851, 1673, 1516, 1193, 814 cm^{-1} . **¹H RMN** (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.86 (s, 4H), 7.98 ν_0 (AA'XX', 8H, J_{AX} = 8.7 Hz), 7.63-7.54 (m, 8H), 7.45 (d, 4H, 3J = 8.7 Hz), 3.13 (t, 8H), 1.89-1.80 (m, 8H), 1.50-1.39 (m, 16H), 0.95 (t, 12H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl_3) δ : 200.0 (C=O), 144.1 (C9a), 136.5 (C10), 133.6 (C12), 131.9 (C17), 130.9 (C3), 127.4 (C2), 127.1 (C11), 123.7 (C4a), 123.5 (C16), 123.2 (C13), 121.8 (C4), 110.1 (C1), 90.8 (C14), 90.4 (C15), 38.8, 31.8, 24.7, 22.8, 14.2. **EMAR** (FAB) m/z $[\text{C}_{70}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ calculado 1001.5257, encontrado 1001.5258.

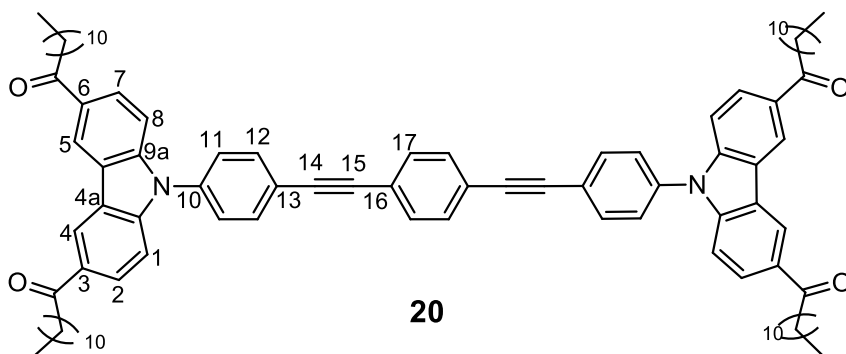
1,4-bis(1,1'-(carbazol-9-il)fenil)etnil)2,6-(hexanona)benceno (19-d₄)



El compuesto 19- d_4 se obtuvo siguiendo la metodología utilizada para **19** usando las siguientes cantidades y reactivos: 1,1'-(9-(4-yodofenil)carbazol-9-il-

3,6-bis(hexanona) (**14**) (0.500 g, 0.98 mmol), 1,4-dietnilbenceno- d_4 (0.057, 0.44 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.068 g, 0.098 mmol), CuI (9.3×10^{-3} g, 0.049 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y trietilamina (1 mL). El compuesto 19- d_4 se obtuvo como un sólido naranja (0.355 g, 80 %, temperatura de suavizado 100-140 °C). **IR** ν_{\max} : 2960, 2872, 1673, 1513, 1203, 815 cm^{-1} . **¹H RMN** (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.85 (s, 4H), 7.69 ν_0 (AA'XX', 8H, J_{AX} = 8.6 Hz), 7.58 (d, 2H, 3J = 8.6 Hz), 7.44 (d, 2H, 3J = 8.6 Hz), 3.13 (t, 8H), 1.92-1.72 (m, 8H), 1.52-1.36 (m, 8H), 0.95 (t, 12H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl_3) δ : 200.0 (C=O), 144.0 (C9a), 136.4 (C10), 133.5 (C12), 130.8 (C3), 127.3 (C2), 127.0 (C11), 123.6 (C4a), 123.5 (C16), 123.0 (C4) 121.7 (C13), 110.1 (C1), 90.7(C14), 90.4(C15), 38.8, 31.8, 24.6, 22.7, 14.1. **EM** (FAB) m/z **1005**.

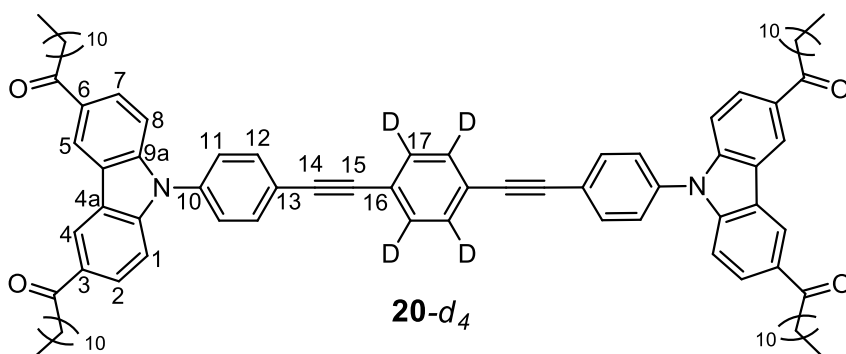
1,4-bis(1,1'-(carbazol-9-il)fenil)etnil)-2,6-dodecanona)bencono (20)



El compuesto 20 se sintetizó usando la metodología de acoplamiento de Sonogashira (procedimiento III) empleando las siguientes

cantidades y reactivos: 1,1'-(9-(4-yodofenil)carbazol-9-il)-3,6-bis(dodecanona) (15) (0.500 g, 0.68 mmol), 1,4-dietnilbenceno (0.042, 0.34 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.047 g, 0.068 mmol), CuI (6.4x10⁻³ g, 0.034 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y trietilamina (1 mL). El producto deseado se purificó por cromatografía en columna utilizando una mezcla hexanos/acetato de etilo 9:1. Se obtuvo el compuesto **20** como un sólido naranja (0.273 g, 60 %, temperatura de suavizado 100-135 °C). IR ν_{\max} : 2919, 2850, 1669, 1592, 1188, 813 cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.86 (s, 2H), 7.98 ν_0 (AA'XX', 4H, J_{AX} = 8.7 Hz), 7.67-7.45 (m, 4H), 7.45 (d, 2H, ³J=8.7 Hz), 3.19 (t, 4H), 1.87-1.78 (m, 4H), 1.34-1.25 (m, 32H), 0.88 (t, 6H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ : 199.9 (C=O), 144.0 (9a), 136.4 (C10), 133.5 (C12), 131.8 (C17), 130.8 (C3), 127.3 (C2), 127.0 (C11), 123.6 (C4a), 123.4 (C16), 123.2 (C4), 121.7 (C13), 110.1 (C1), 90.7(C14), 90.4(C15), 38.8, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 24.9, 22.8, 14.2. EM (FAB) m/z **1338**.

1,4-bis(1,1'-(carbazol-9-il)fenil)etnil)2,6-(dodecanona)bencono (20-d₄)



El compuesto 20-d₄ se obtuvo siguiendo la misma metodología utilizada en 20, usando las siguientes cantidades y reactivos: 1,1'-(9-(4-yodofenil)carbazol-9-il)-

3,6-bis(dodecanona) (15) (0.500 g, 0.98 mmol), 1,4-dietnilbenceno-d₄ (0.044, 0.34 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.047 g, 0.068 mmol), CuI (6.4x10⁻³ g, 0.034 mmol), tetrahidrofurano anhidro (6 mL) y trietilamina (1 mL). El compuesto 20-d₄ se obtuvo como un sólido naranja (0.251 g,

55 %, temperatura de suavizado 100-135 °C). **IR** ν_{\max} : 2919, 2849, 1673, 1512, 1191, 815 cm^{-1} . **¹H RMN** (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.85 (s, 2H), 7.98 ν_0 (AA'XX', 4H, $J_{AX}= 8.7$ Hz), 7.58 (d, 2H, $^3J= 8.7$ Hz), 7.44 (d, 2H, $^3J= 8.7$ Hz), 3.12 (t, 4H), 1.89-1.68 (m, 4H), 1.36-1.27 (m, 32H), 0.88 (t, 6H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl_3) δ : 199.8 (C=O), 143.9 (C9a), 136.3 (C10), 133.4 (C12), 130.7 (C3), 127.2 (C2), 126.9 (C11), 123.5 (C4a), 123.4 (C16), 122.9 (C4), 121.6 (C13), 110.0 (C1), 90.6(C14), 90.3(C15), 38.7, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 24.8, 22.7, 14.1. **EM** (FAB) m/z **1340**.

19. ANEXO I

Parámetros de rayos X

Tabla 9. Parámetros generales de la difracción de rayos X para los compuestos **2**, **6**, **7** y **8**.

Compuesto	2	6	7	8 Forma I	8 Forma II
Fórmula	C ₃₀ H ₂₀ N ₂	C ₃₈ H ₂₄ N ₂	C ₄₀ H ₂₄ N ₂	C ₆₄ H ₄₆ N ₂	C ₄₆ H ₂₈ N ₂
Peso molecular	408.48	508.59	556.0	843.03	608.70
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
a/Å	8.195 (5)	5.4678 (10)	5.362 (5)	18.7320 (5)	9.7032(6)
b/Å	16.533 (12)	34.8288 (10)	23.84 (2)	5.7487 (2)	11.2509(8)
c/Å	32.070 (2)	14.1542 (4)	10.841 (10)	44.4908 (14)	14.4342(10)
α(°)	90	90	90	90	99.726(5)
β(°)	90	97.28	93.74 (3)	99.890 (2)	91.809(5)
γ(°)	90	90	90	90	93.757(5)
V/Å ³	4345.3 (5)	2673.7(1)	1383 (2)	4719.8(3)	1548.33
Z	8	4	2	4	2
Z'	1	1	0.5	0.5	1
ρc/g cm ⁻³	1.249	1.263	1.279	1.186	1.305 (2)
Reflexiones colectadas	3958	21222	9740	18240	4439
Ind. Ref. (Rint)	3958	4890	2547	4277	3276
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.073	0.0536	0.084	0.0474	0.1013
R _w	0.1604	0.1521	0.2131	0.1194	0.1364
Δρ _{max} /e Å ³	0.25	0.137	0.25	0.229	0.30
Δρ _{min} /e Å ³	-0.19	-0.198	-0.27	-0.211	-41
T (K)	298 (2)	296 (2)	298 (2)	150 (2)	100 (2)

Tabla 10. Parámetros generales de la difracción de rayos X para del compuesto **12**.

Compuesto	Forma I Tolueno	Forma II Cl-benceno	Forma III <i>p</i> -xileno	Forma IV THF	Forma V Cloroformo	Forma VI Acetato de etilo
Fórmula	C ₅₅ H ₄₀ N ₂	C ₅₄ H ₃₇ ClN ₂	C ₅₆ H ₄₂ N ₂	C ₅₂ H ₄₀ N ₂ O	C ₄₉ H ₃₃ Cl ₃ N ₂	C ₄₈ H ₃₂ N ₂
Peso molecular	728.89	749.31	742.92	708.86	756.12	636.75
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P-1	P-1	C2/c	C2/c	C2/c
a/Å	5.4663(9)	5.4423 (1)	5.5357 (5)	32.439 (7)	33.601(2)	34.450(10)
b/Å	14.046(2)	14.0101 (3)	13.9222 (14)	5.7640 (1)	5.769(3)	5.403(3)
c/Å	15.063(3)	15.0265 (3)	15.0956 (15)	22.026 (5)	20.723	19.982(5)
α(°)	114.834(4)	114.802 (1)	115.448 (2)	90	90	90
β(°)	90.234(5)	90.263 (2)	90.571 (2)	111.05 (5)	109.430 (5)	113.075(19)
γ(°)	101.595(5)	101.034 (2)	97.252 (2)	90	90	90
V/Å ³	1023.05	1016.01	1039.44	3843.5	3788.6	3421.75
Z	1	1	1	4	4	4
Z'	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ρc/g cm ⁻³	1.333	1.369	1.187	1.350	1.411	1.236
Collected Refl.	3764	3835	5594	3594	3440	3893
Ind. Ref. (Rint)	2508	0.1143	2748	2746	1438	3012
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.0574	0.0626	0.0551	0.0515	0.0839	0.0448
R _w (all data)	0.1493	0.0875	0.1280	0.0682	0.2328	0.0591
Δρ _{max} /e Å ³	0.997	0.949	0.999	0.985	0.985	0
Δρ _{min} /e Å ³	0.986	0.792	0.084	0.981	0.953	0
T (K)	298	298	298	150	150	150

Tabla 11. Parámetros generales del refinamiento de la difracción de rayos X de polvo para el compuesto **8**.

Compuesto	Forma II	Forma II expuesta a vapores de benceno	Forma II expuesta a vapores de I ₂
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> /Å	9.8033(12)	9.8479(10)	9.8301(7)
<i>b</i> /Å	11.336(2)	11.404(1)	11.410(1)
<i>c</i> /Å	14.467(2)	14.493(3)	14.558(1)
α (°)	100.73(1)	100.84(2)	100.69(1)
β (°)	90.74(1)	90.89(2)	90.83(1)
γ (°)	95.32(1)	95.45(5)	95.31(1)
<i>V</i> (Å ³)	1572.12(2)	1590.58(6)	1596.78(2)
2 θ rango (°)	2-40	2-40	2-40
Tamaño de paso (°)	0.02	0.02	0.02
Observaciones	1900	1900	1900
Reflecciones	288	288	288
R _{exp}	4.11	3.82	4.09
R _{wp}	6.18	5.70	6.23
χ^2	2.25	2.22	2.32

Por otra parte, el solvato de clorobenceno (Forma II), cristalizó en un sistema cristalino triclinico resuelto en un grupo espacial P-1, mostrando parámetros de celda muy similares a los de la Forma I (Tabla 10 de anexos de rayos X).

Nuevamente, el análisis de su empaquetamiento reveló que la presencia de moléculas de clorobenceno forman interacciones CH \cdots π con las unidades de carbazol, lo que dio lugar al apilamiento columnar entre moléculas vecinas del rotor **12**, propagándose a través de los ejes cristalográficos *a* y *c*.

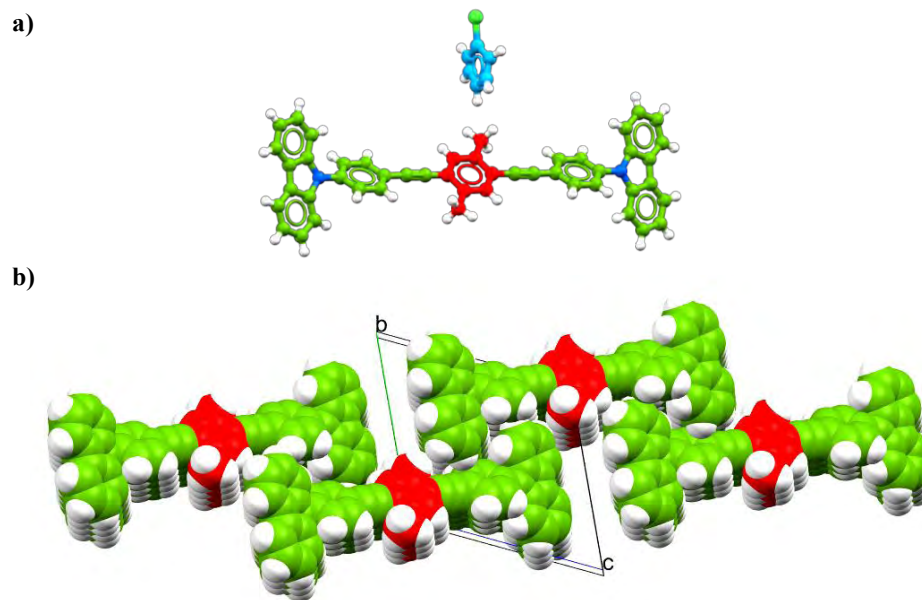


Figura 75. Cristales de la Forma II. a) Estructura cristalina junto con una molécula de clorobenceno. b) Empaquetamiento cristalino mostrando canales en donde quedan atrapadas de moléculas de clorobenceno en la red cristalina.

Complementariamente, la determinación del valor cuadrático medio RMS (por sus siglas en inglés) reveló que el valor medio de diferencia entre las estructuras analizadas está determinado como $\text{RMS} = 0.009$ al comparar la Forma I con la Forma II; $\text{RMS} = 0.017$ al comparar las Formas I y III; y un valor de $\text{RMS} = 0.02$ entre las Formas II y III, como se ejemplifica en la Figura 76, es importante mencionar que entre más cercano sea el valor de RMS a cero, mayor similitud hay entre las formas cristalinas.

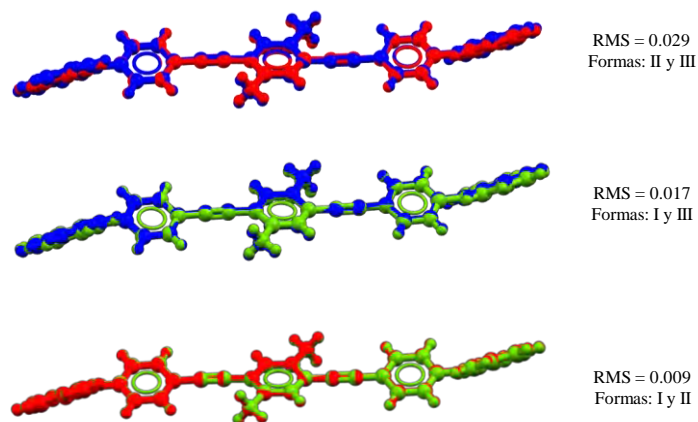
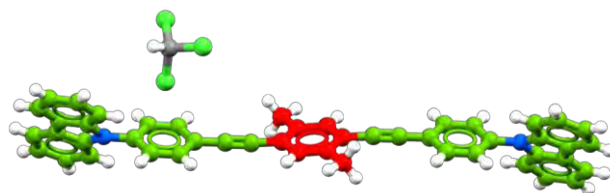


Figura 76. Determinación del valor RMS entre los solvatos obtenidos de disolventes aromáticos (Formas I-III).

Por otra parte, los cristales de la Forma V obtenidos de cloroformo se resolvieron en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $C2/c$. Su análisis estructural reveló una torsión (θ) de 60.77° entre las unidades de carbazol y los fenilenos conjuntos, mientras que el anillo central guarda una de torsión (Φ) entre los fenilenos laterales de 10.65° . Así mismo, la Figura 77a muestra el empaquetamiento cristalino en donde se puede observar como las moléculas de cloroformo quedan atrapadas en la red cristalina.

a)



b)

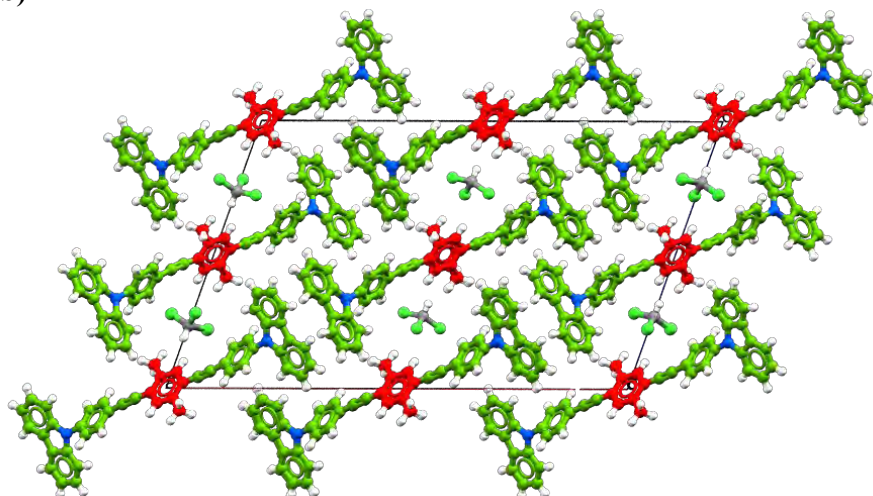


Figura 77. a) Estructura molecular del rotor **12** junto con una molécula de cloroformo. b) Empaquetamiento cristalino evidenciando las moléculas de cloroformo ocluidas en la red cristalina.

Por otro lado, el análisis detallado del empaquetamiento cristalino de **12** obtenido de cloroformo, reveló que las interacciones de tipo $CH \cdots \pi$ entre moléculas vecinales son las que gobiernan el empaquetamiento cristalino. Por ejemplo, se determinó una interacción $CH \cdots \pi$ entre uno de los hidrógenos del metilo del núcleo central con el centroide formado en el anillo central de una molécula vecinal, presentando una distancia $C-H \cdots$ centroide de 3.052 \AA con

ángulo de 163.4° (Figura 78). También se determinaron interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ entre los anillos aromáticos de la periferia con las nubes π los centroides pertenecientes a los fragmentos de carbazol. Así mismo, las moléculas de cloroformo forman interacciones con los metilos del fragmento central, lo que sugiere que parte de la estabilidad cristalina se debe a estas interacciones.

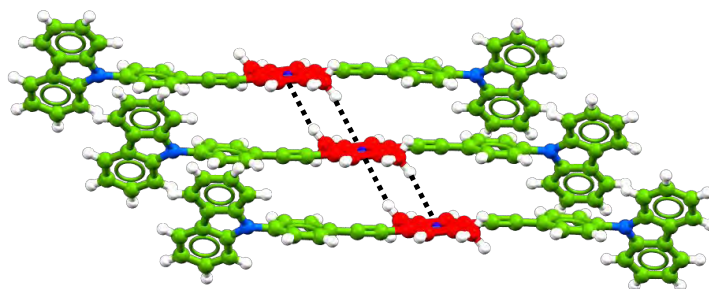


Figura 78. Interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ entre núcleos de moléculas vecinales de **12**.

Para ello, se determinó el valor cuadrático medio revelando ciertas diferencias conformacionales entre las estructuras analizadas ya que al comparar las Formas IV y V el valor RMS fue de 0.192. Así mismo, al comparar la Forma V con VI un valor RMS fue de 0.390, mientras que entre las Formas V y VI se estableció en RMS de 0.438. Estos resultados permitieron determinar que a pesar de que estas tres formas cristalinas presentaron parámetros de celda muy similares, estructuralmente presentan cambios conformacionales como se evidencia en la Figura 79.

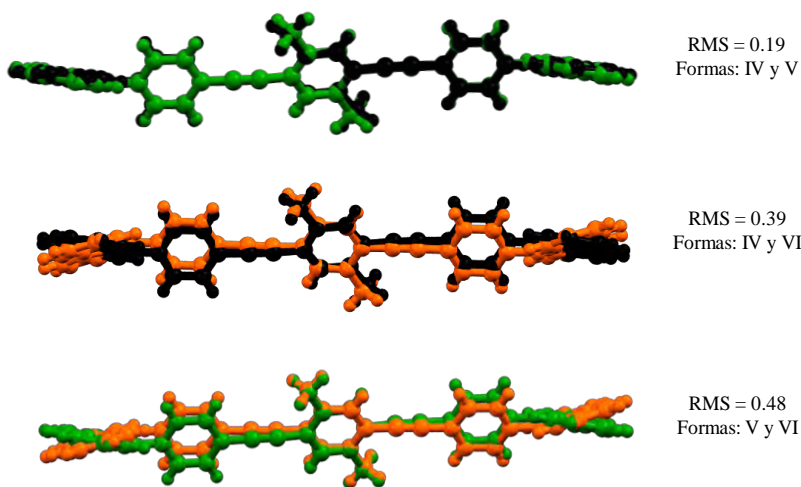


Figura 79. Determinación del valor RMS entre los cristales obtenidos de disolventes alifáticos.

20. ANEXO II

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

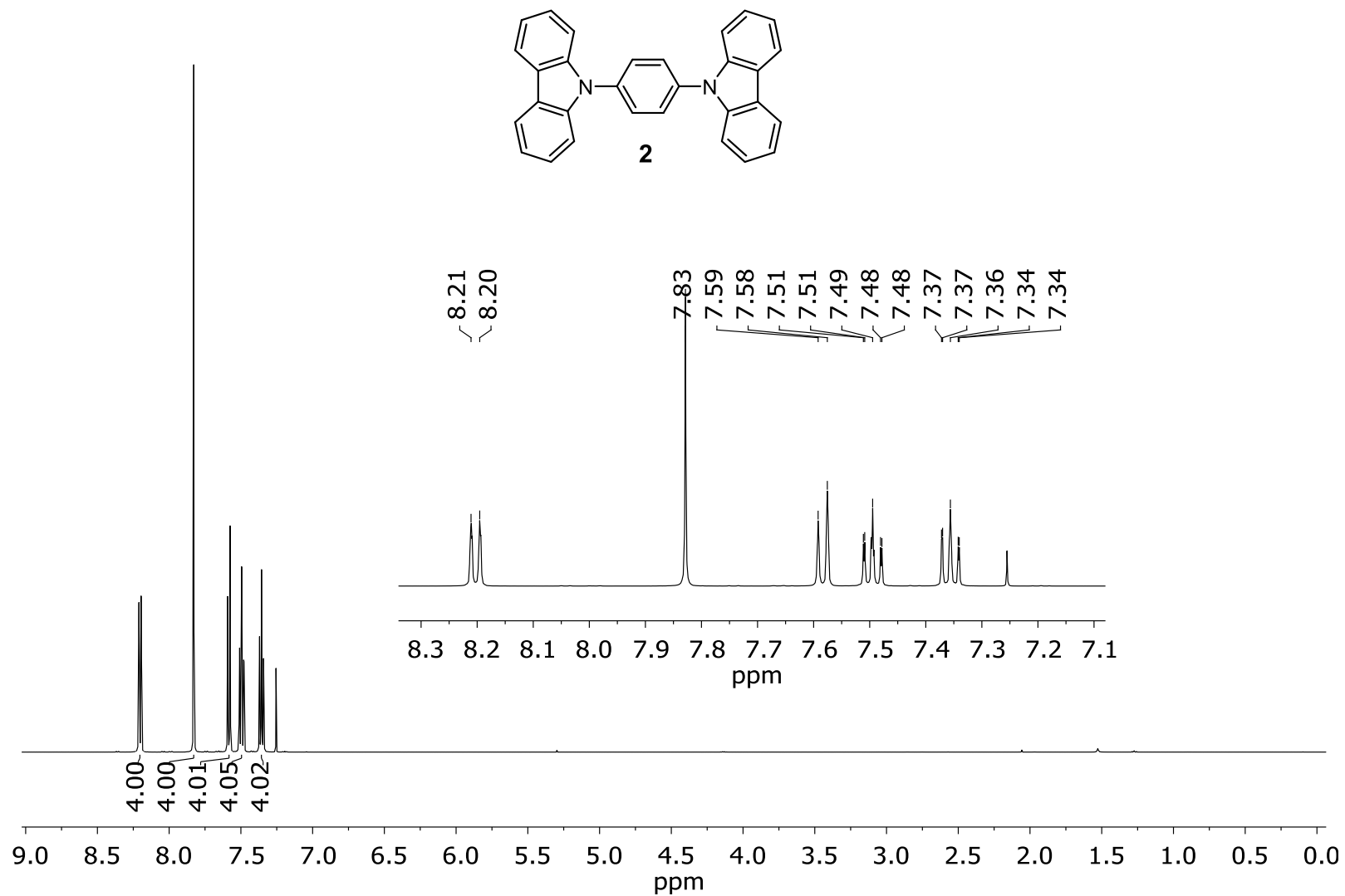


Figura 80. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **2** en CDCl₃ a 500 MHz.

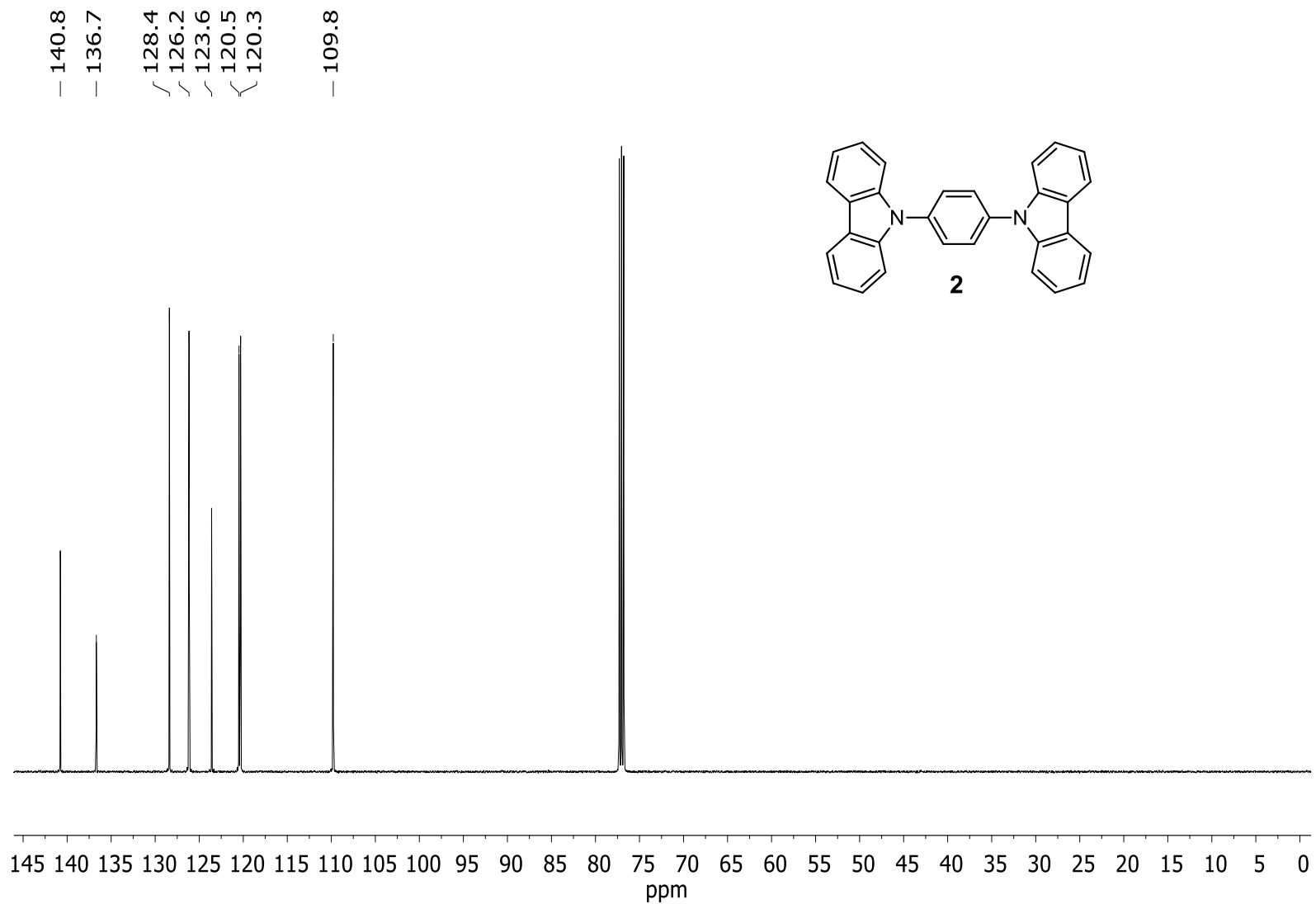


Figura 81. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **2** en CDCl₃ a 125 MHz.

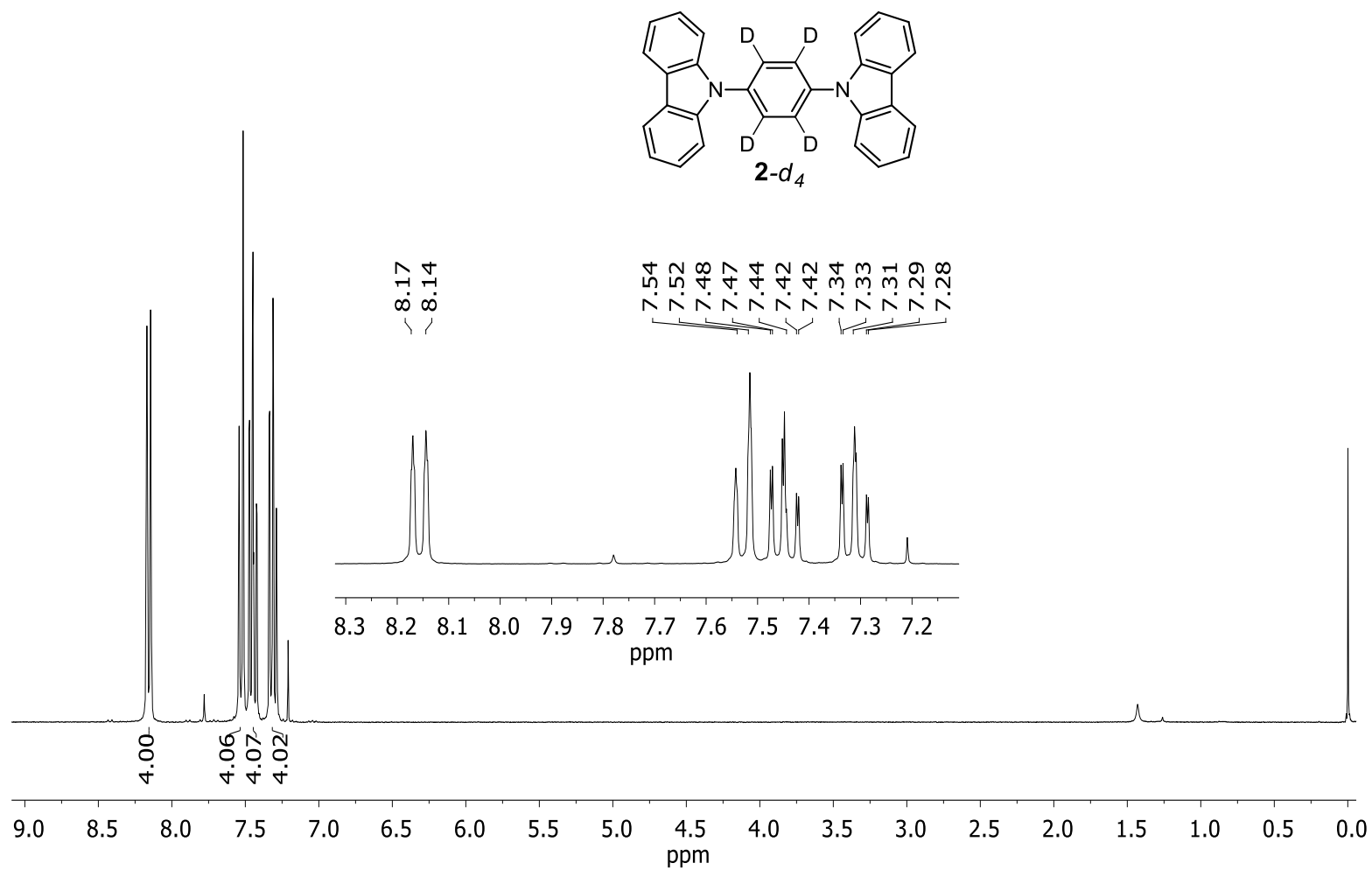


Figura 82. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **2-d₄** en CDCl₃ a 300 MHz.

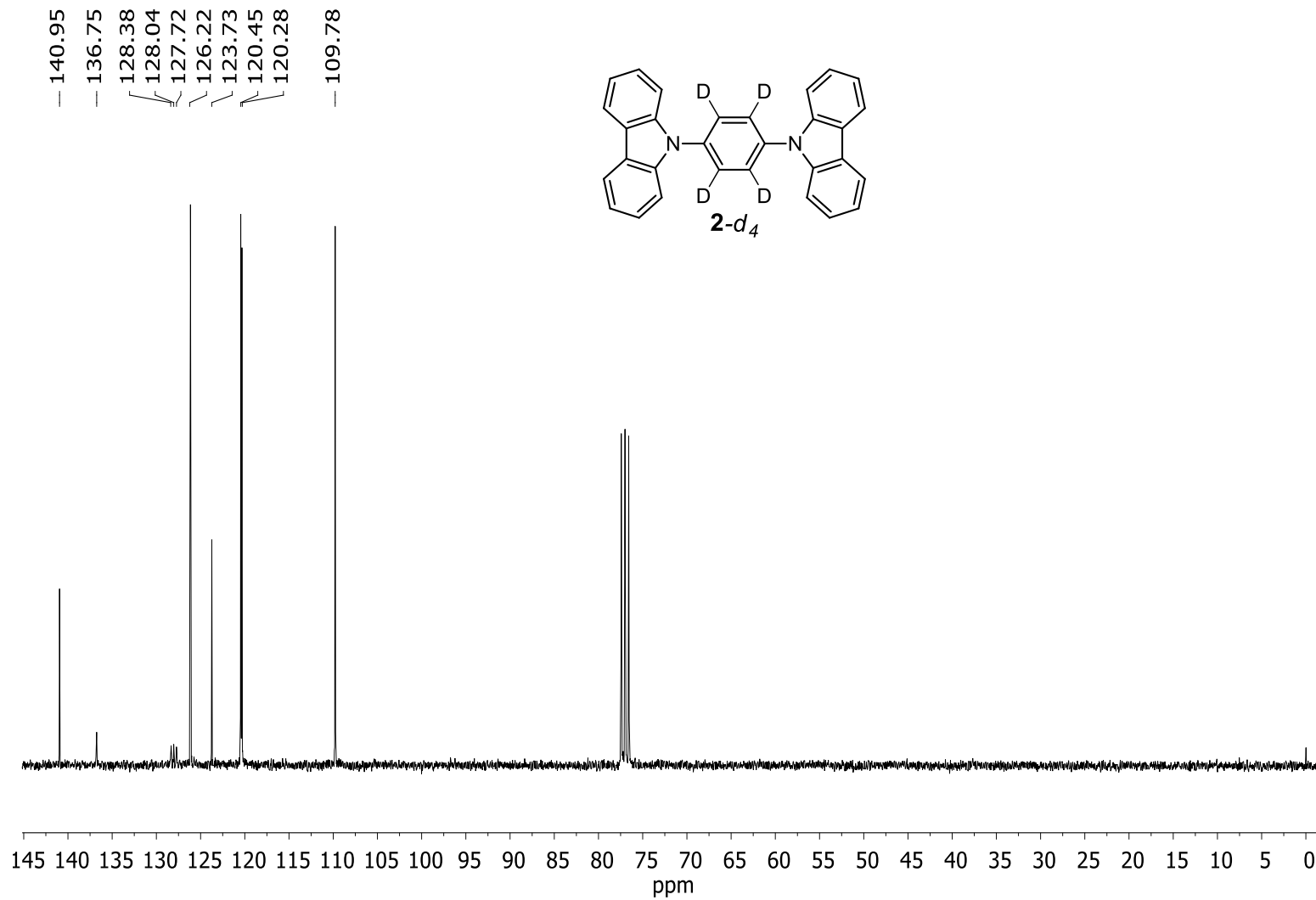


Figura 83. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **2-d₄** en CDCl_3 a 75 MHz.

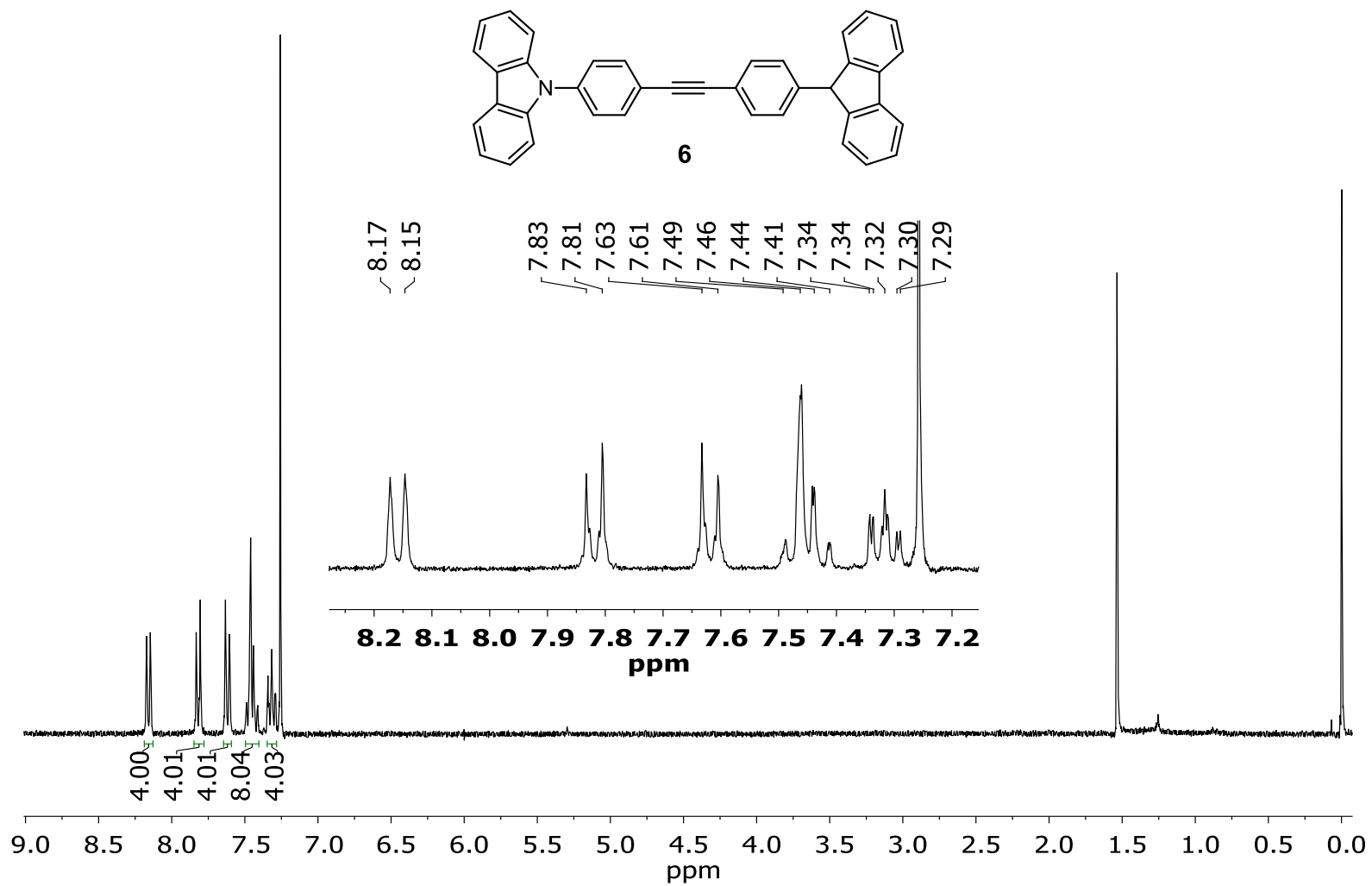


Figura 84. Espectro de RMN de 1H del compuesto **6** en $CDCl_3$ a 300 MHz.

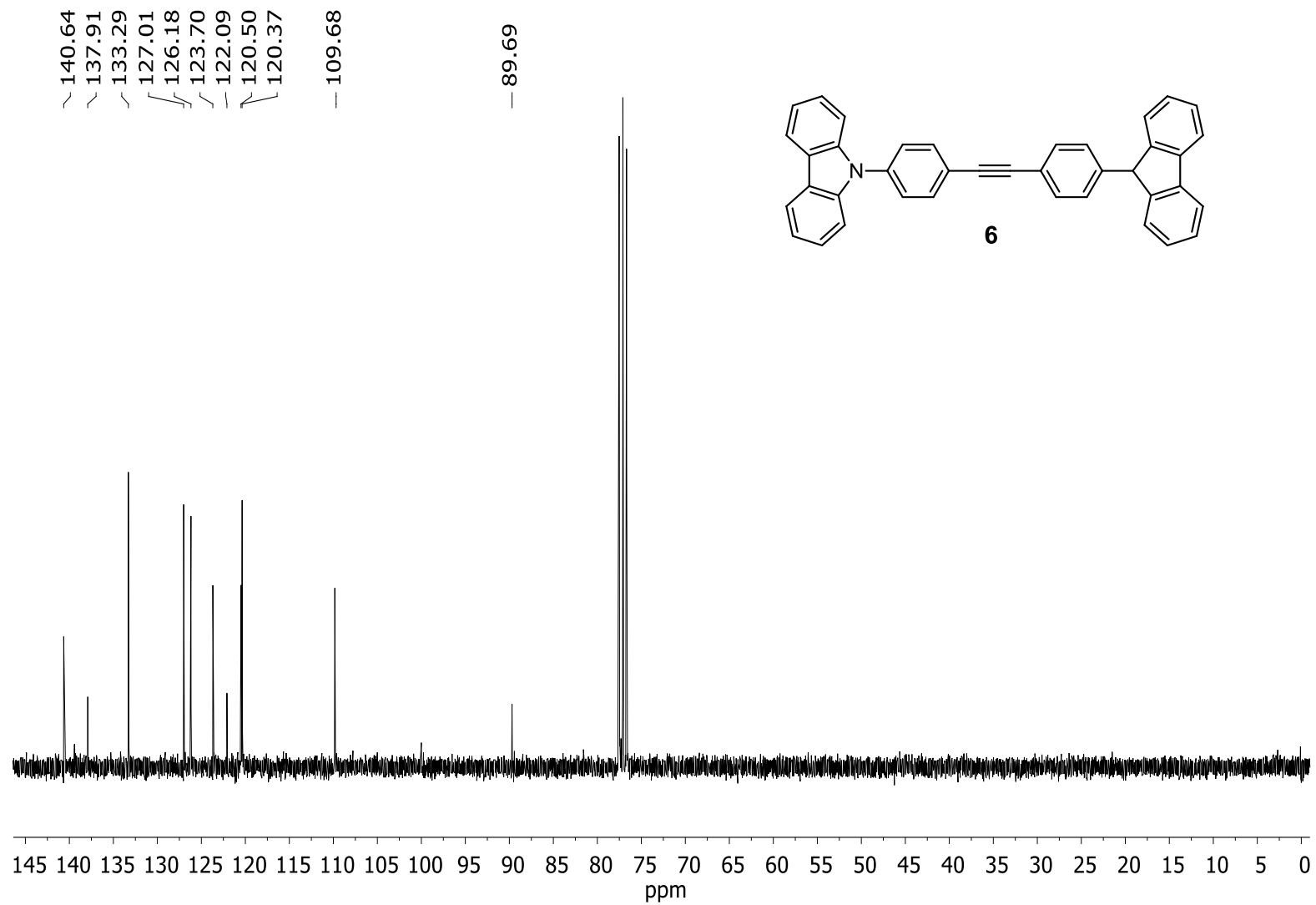


Figura 85. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **6** en CDCl_3 a 75 MHz.

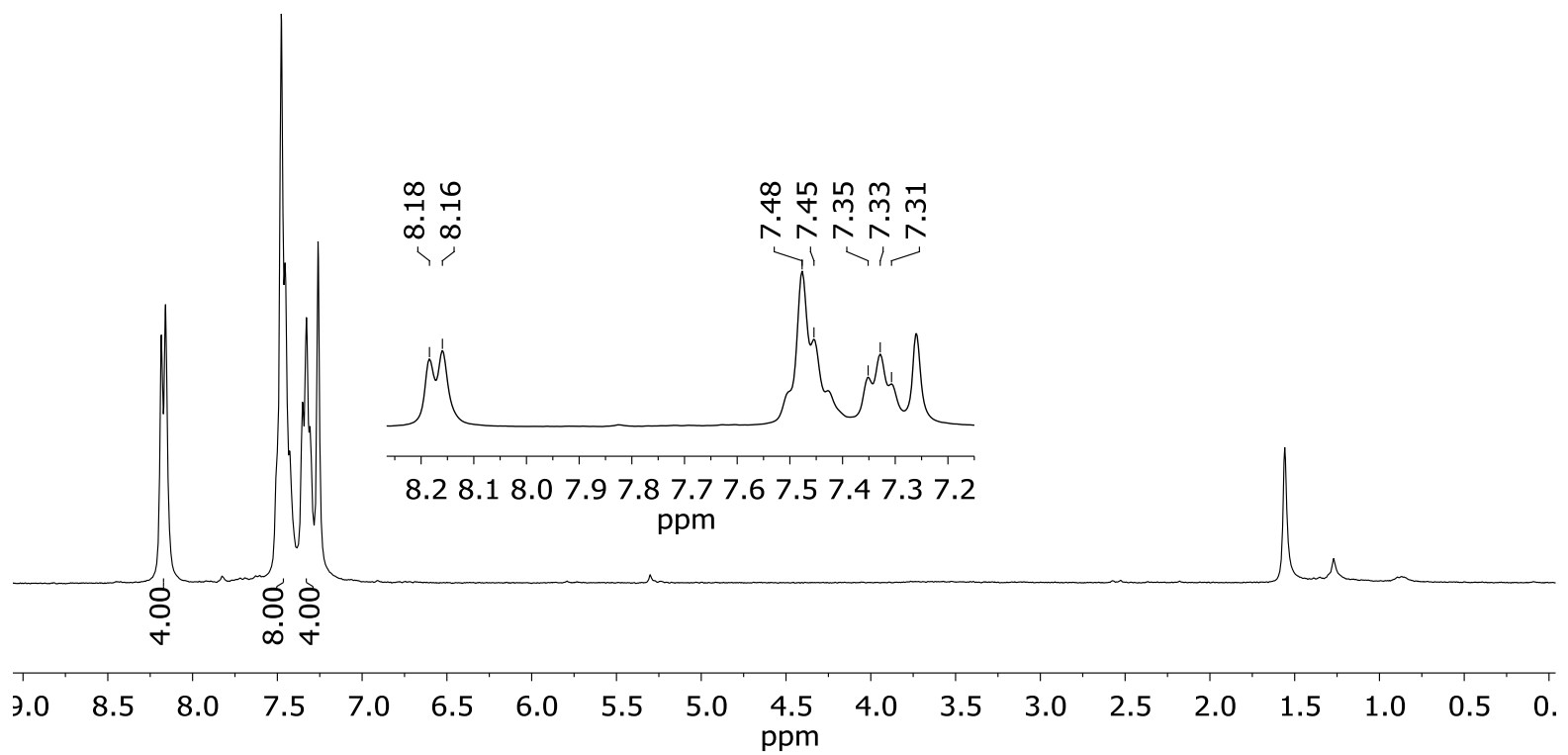
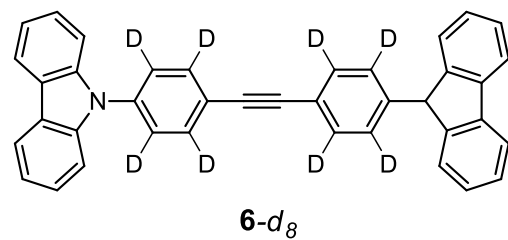


Figura 86. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **6-d₈** en CDCl₃ a 300 MHz.

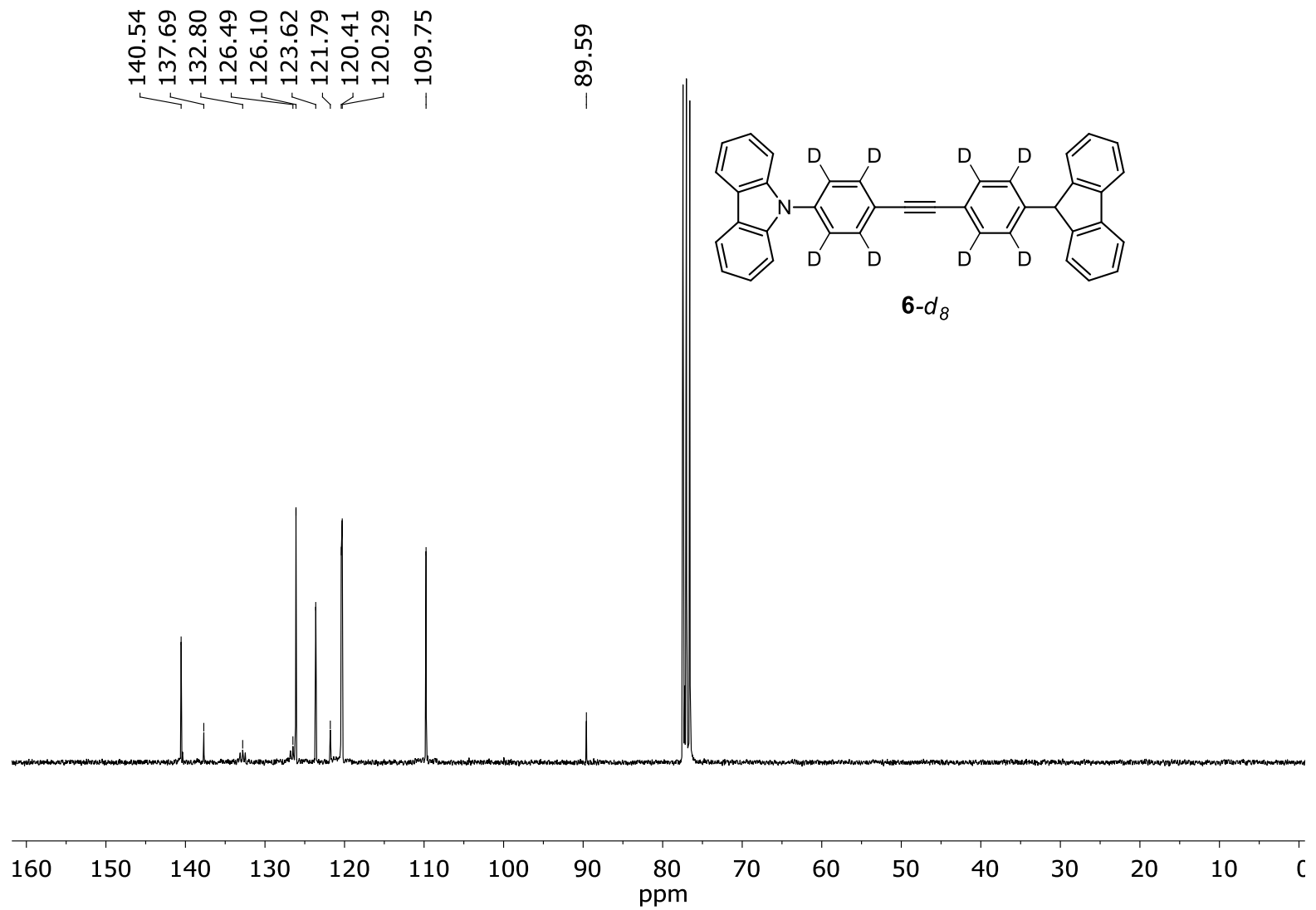


Figura 87. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **6-*d*₈** en CDCl_3 a 75 MHz.

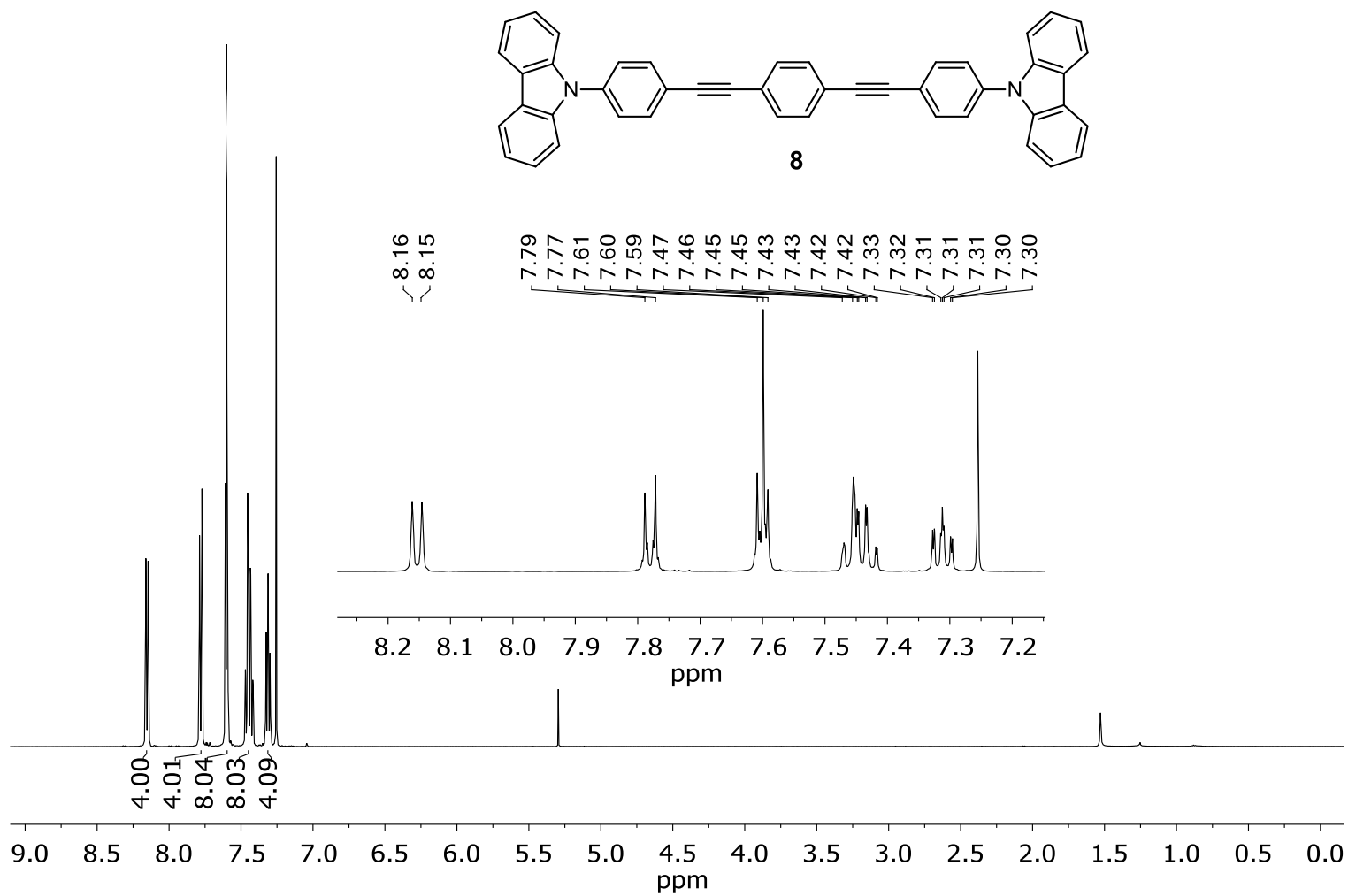


Figura 88. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **8** en CDCl₃ a 500 MHz.

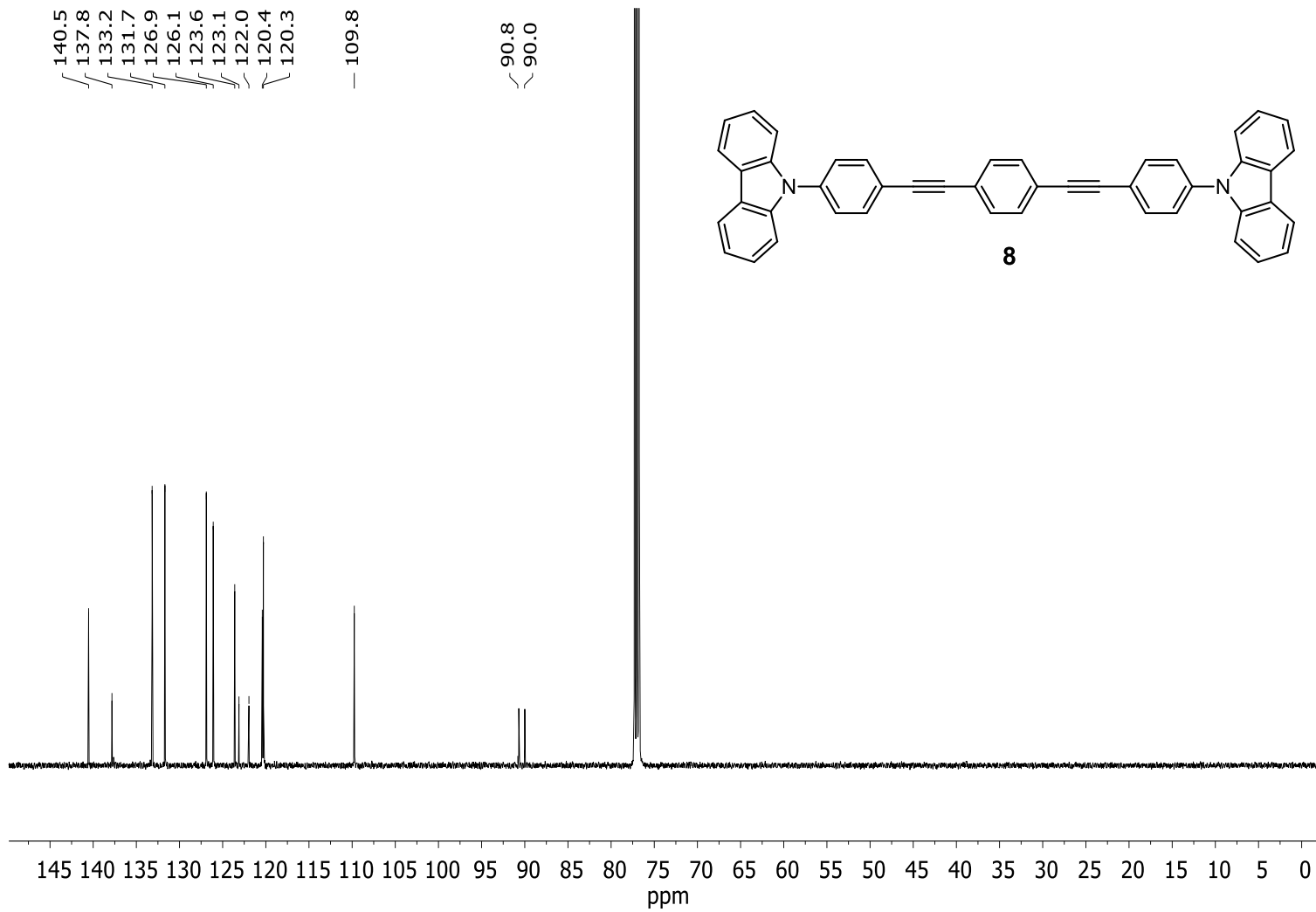


Figura 89. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **8** en CDCl_3 a 125 MHz.

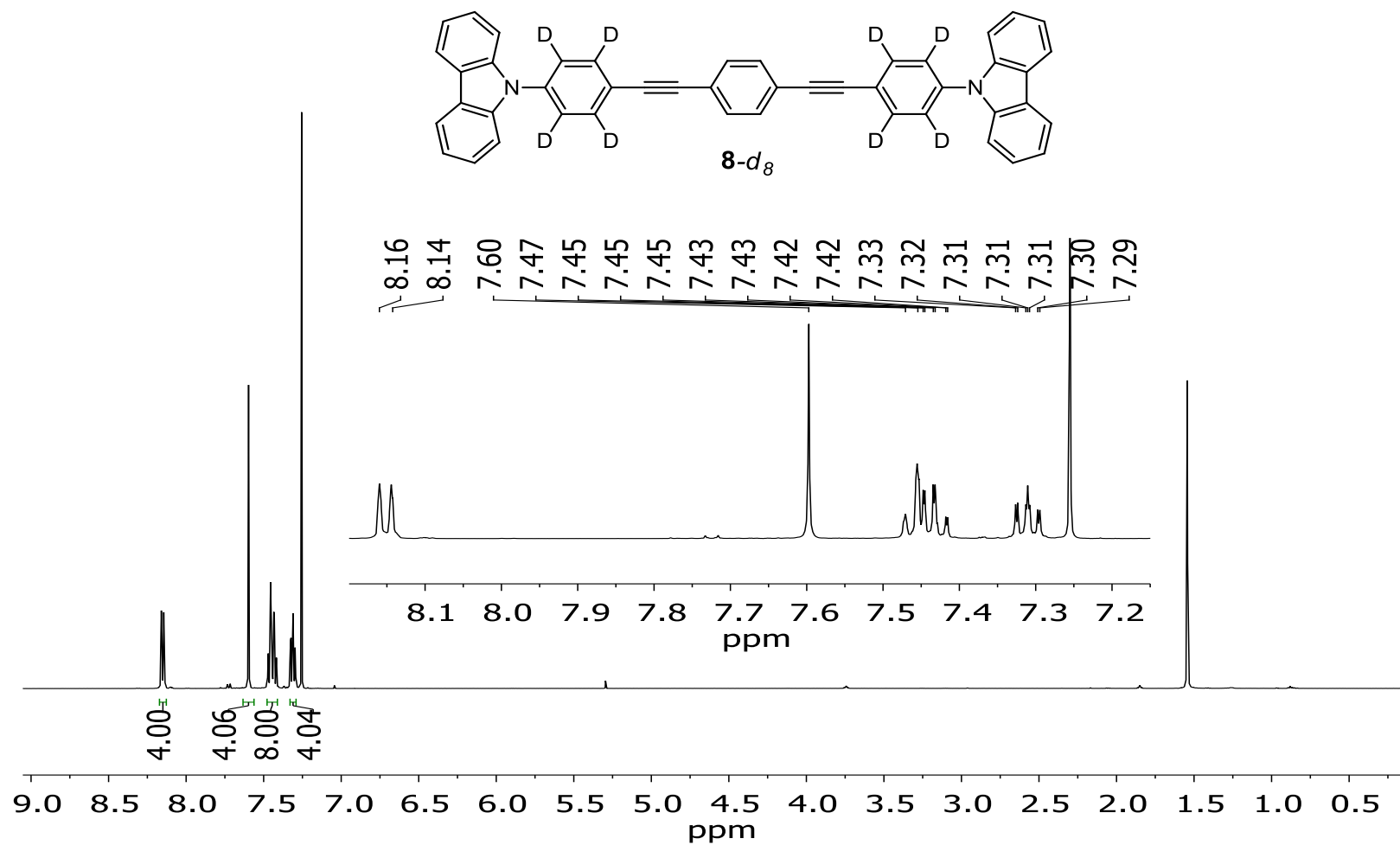


Figura 90. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **8-d₈** en CDCl₃ a 300 MHz.

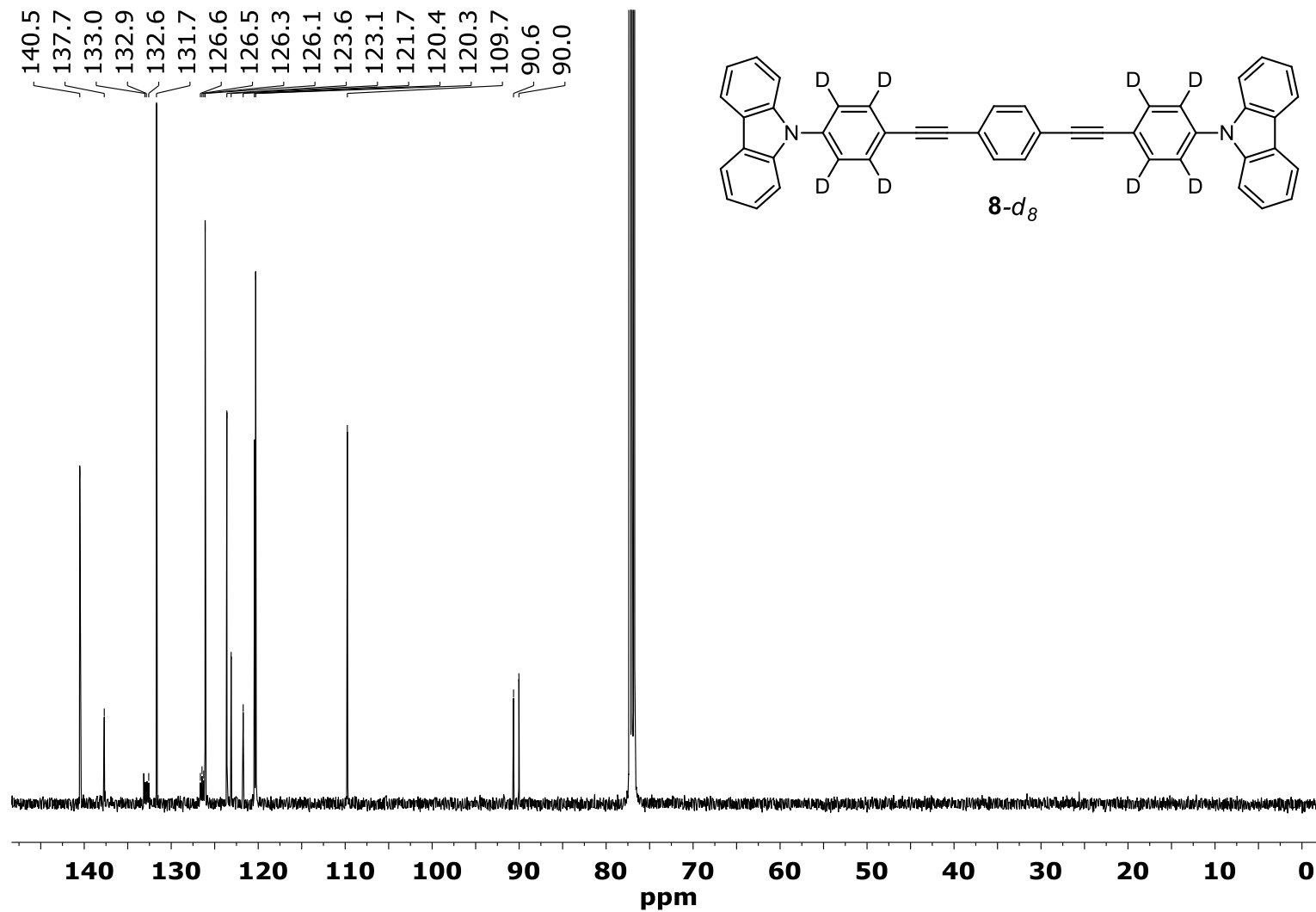


Figura 91. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **8-d₈** en CDCl₃ a 75 MHz.

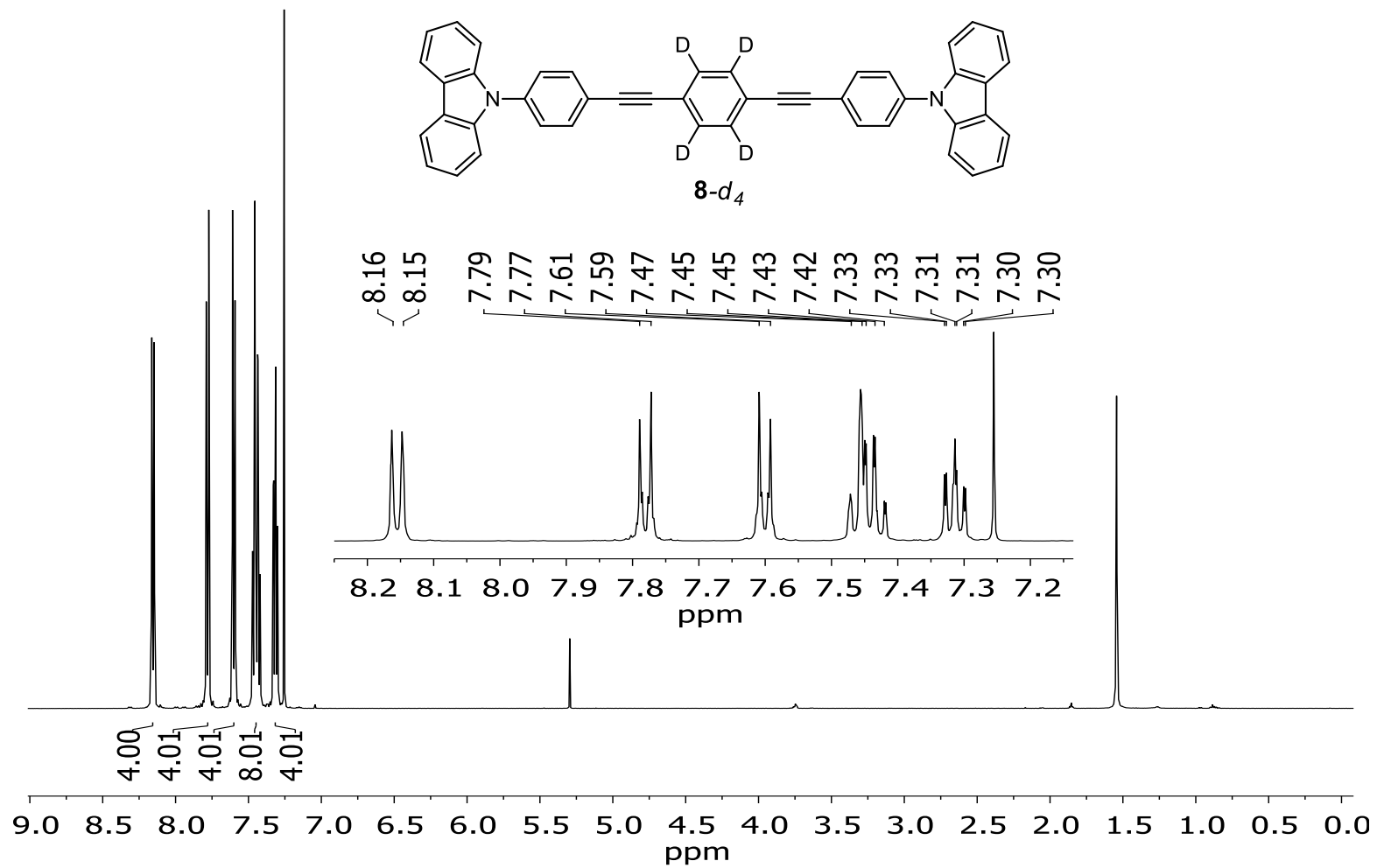


Figura 92. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **8-d₄** en CDCl_3 a 300 MHz.

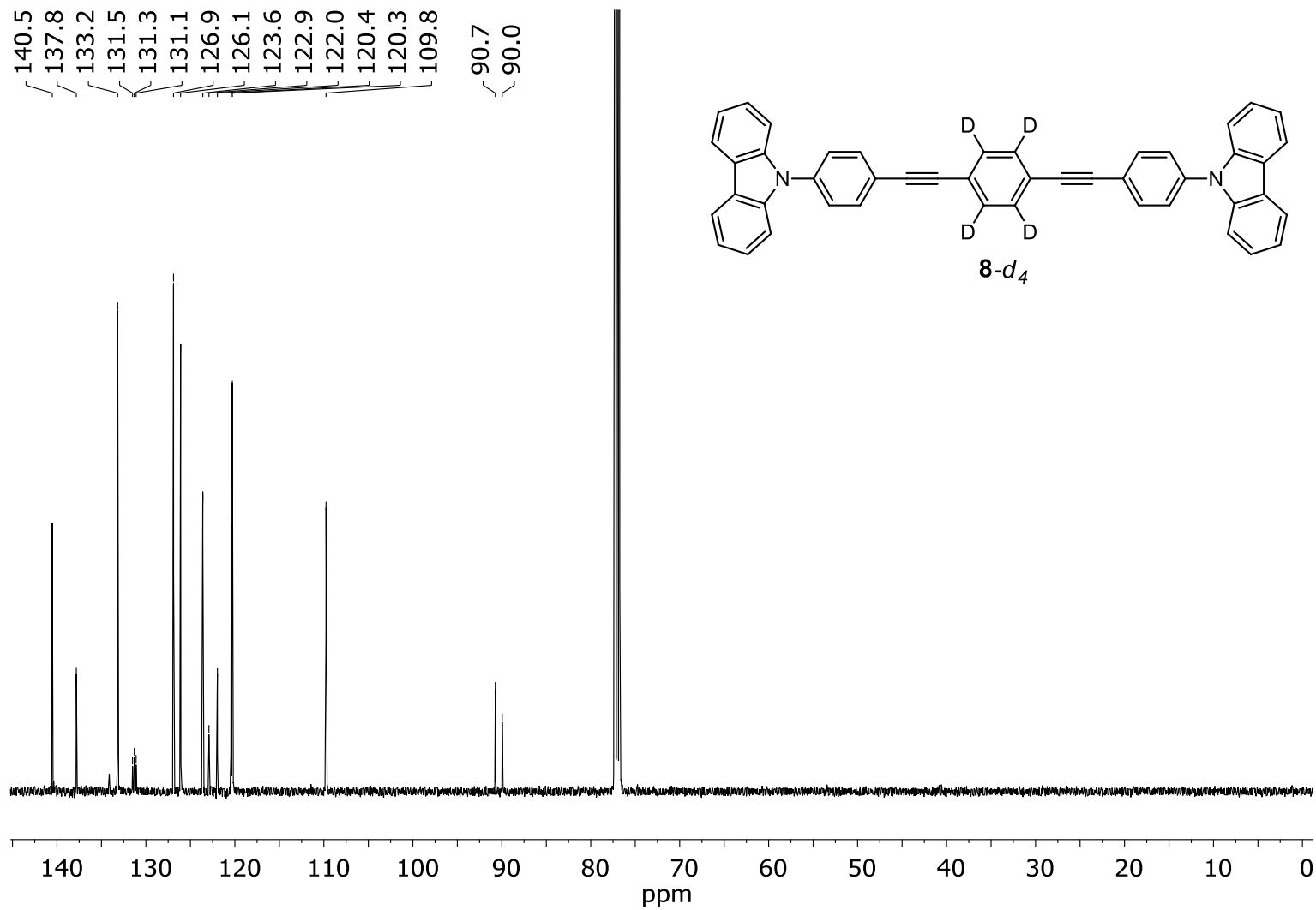


Figura 93. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **8-d₄** en CDCl₃ a 75 MHz.

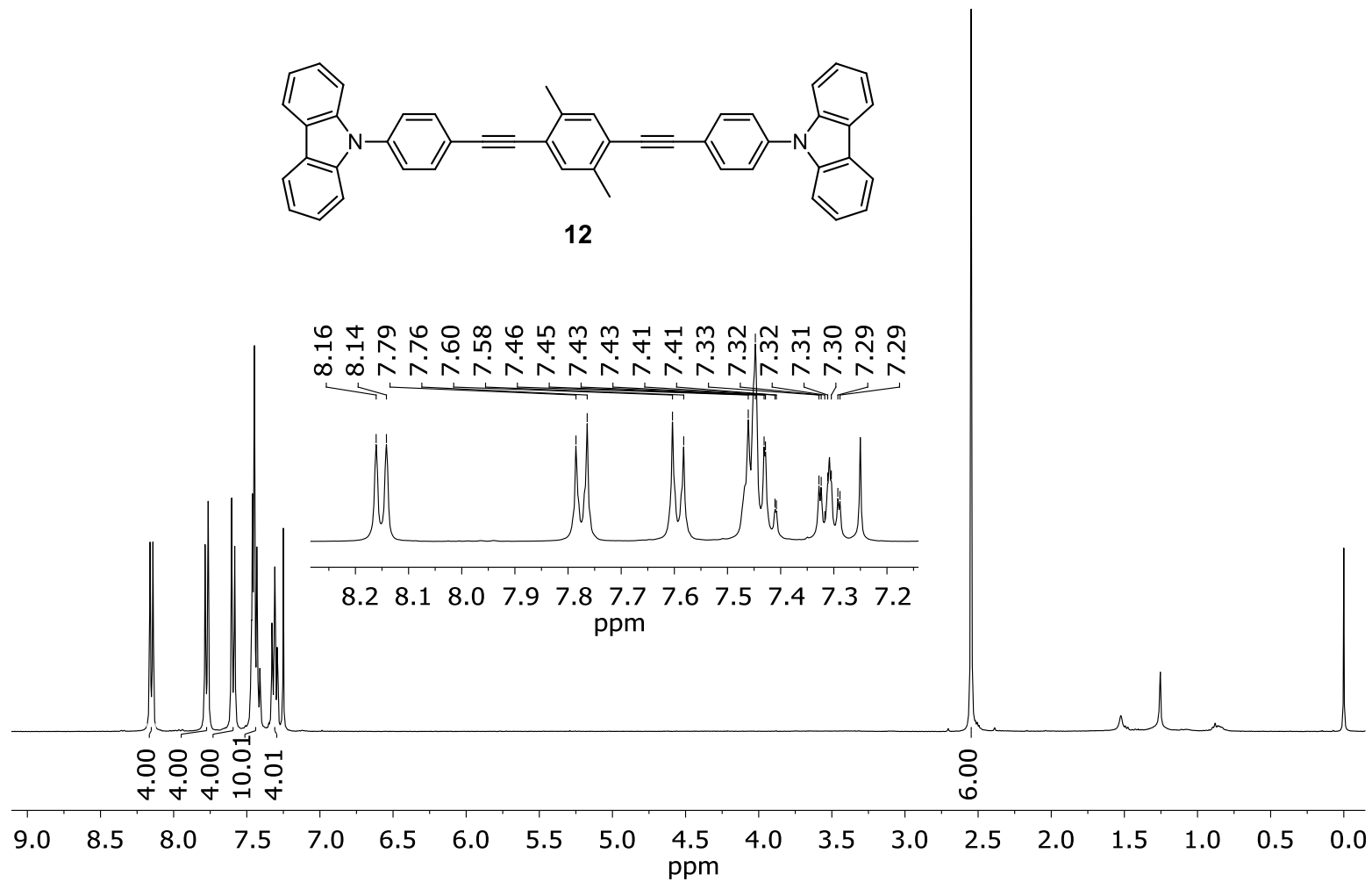


Figura 94. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **12** en CDCl₃ a 400 MHz.

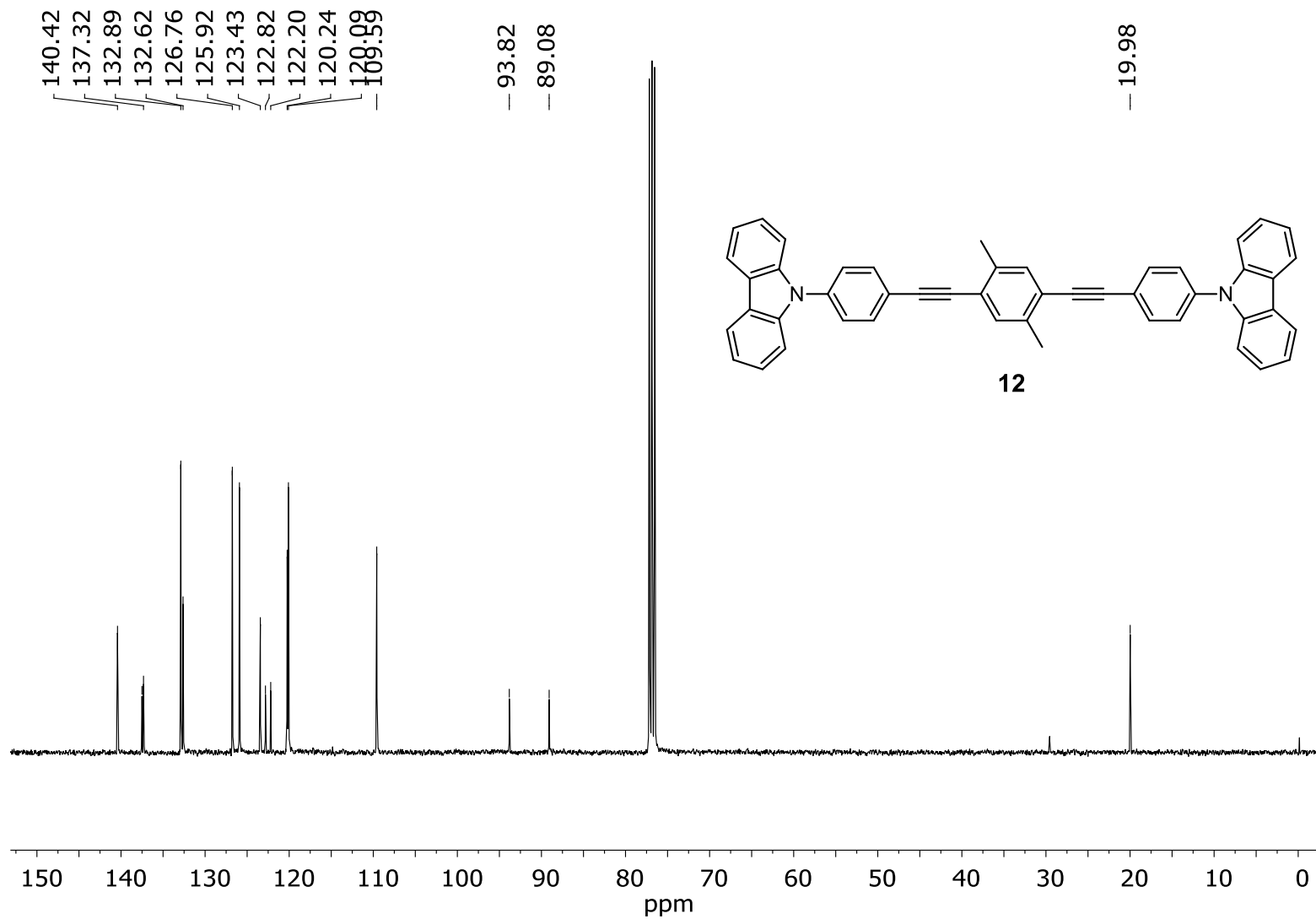


Figura 95. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **12** en CDCl_3 a 100 MHz.

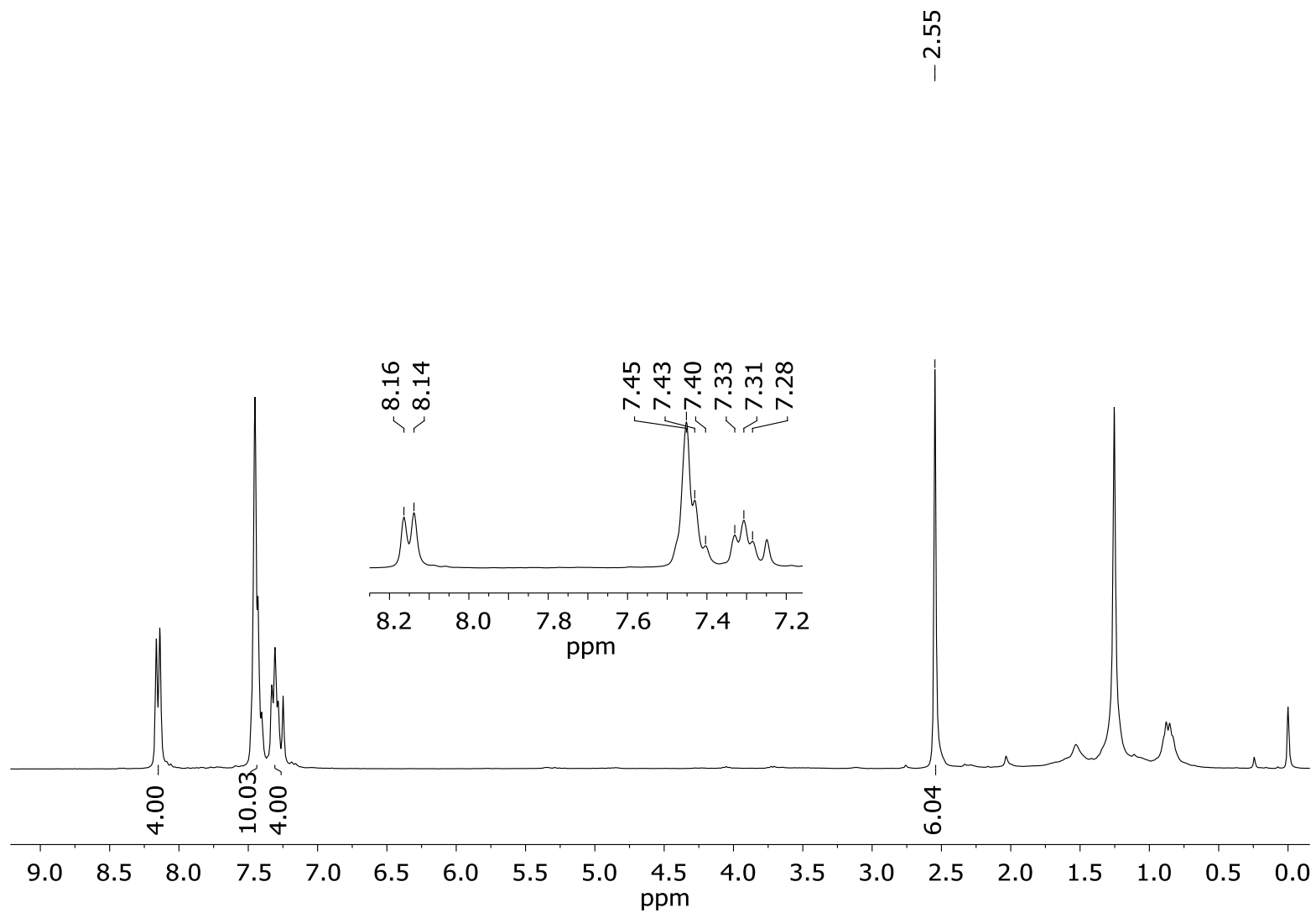


Figura 96. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **12-d₈** en CDCl_3 a 400 MHz.

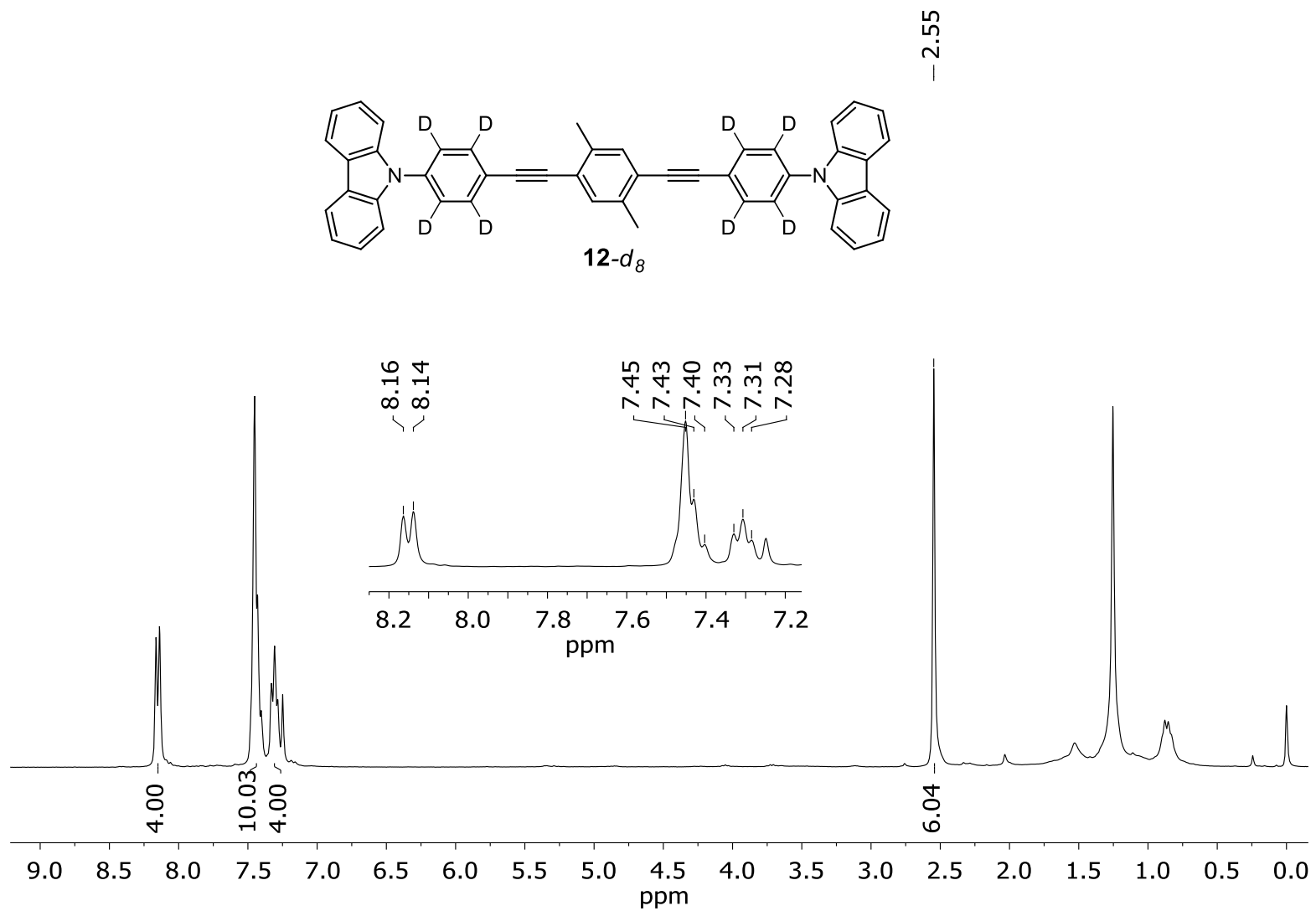


Figura 97. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **12-d₈** en CDCl₃ a 100 MHz.

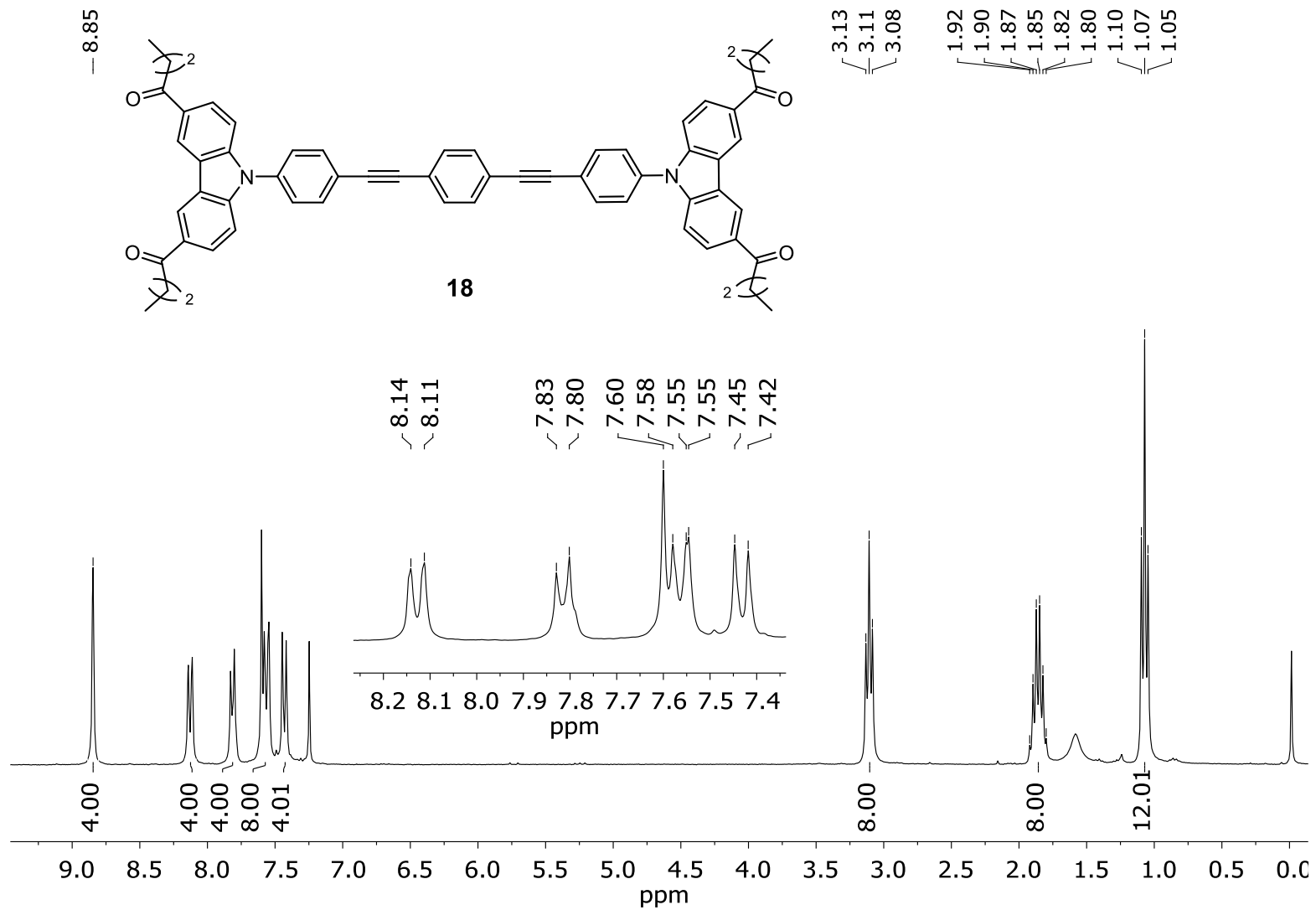


Figura 98. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **18** en CDCl₃ a 300 MHz.

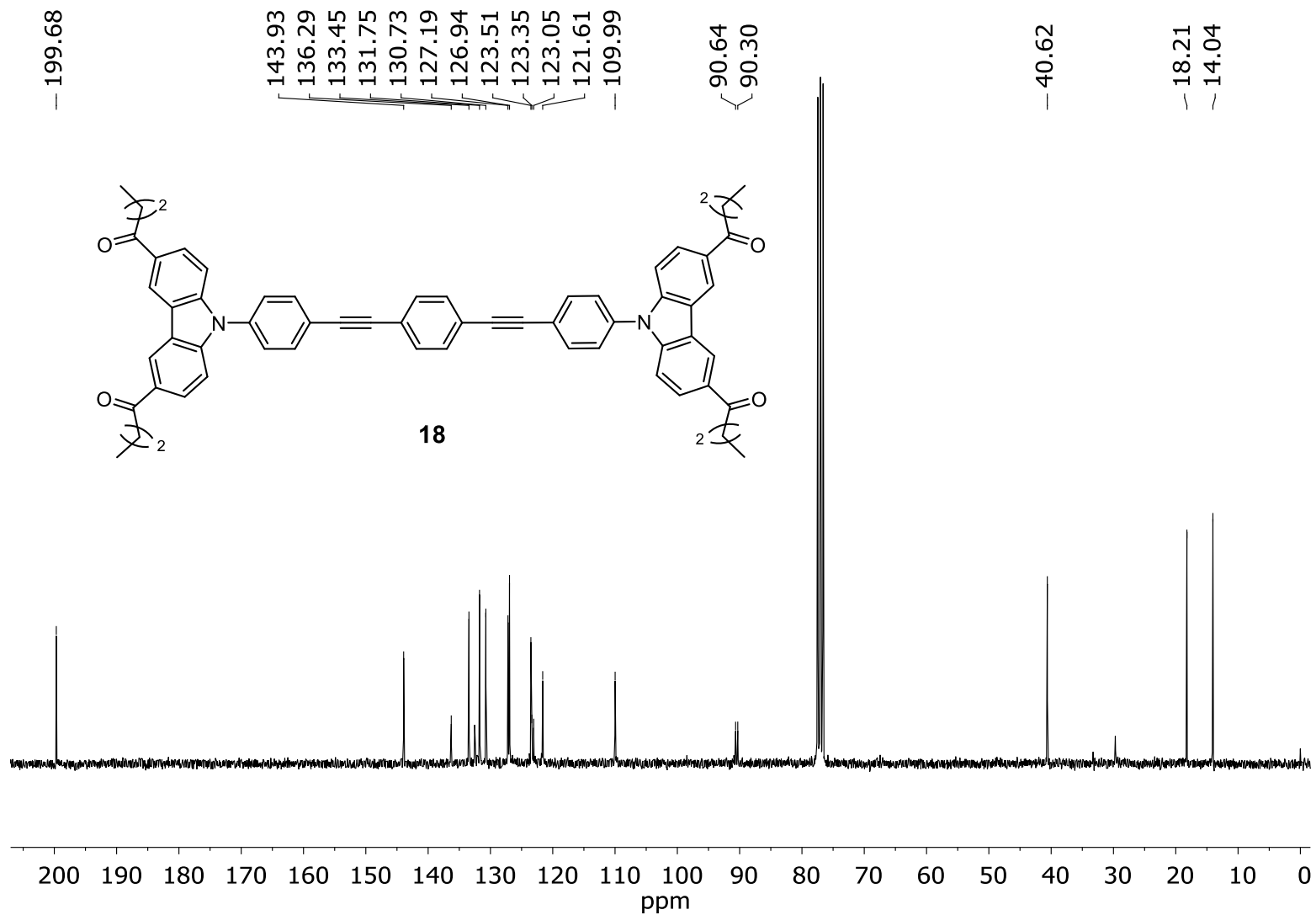


Figura 99. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **18** en CDCl_3 a 75 MHz.

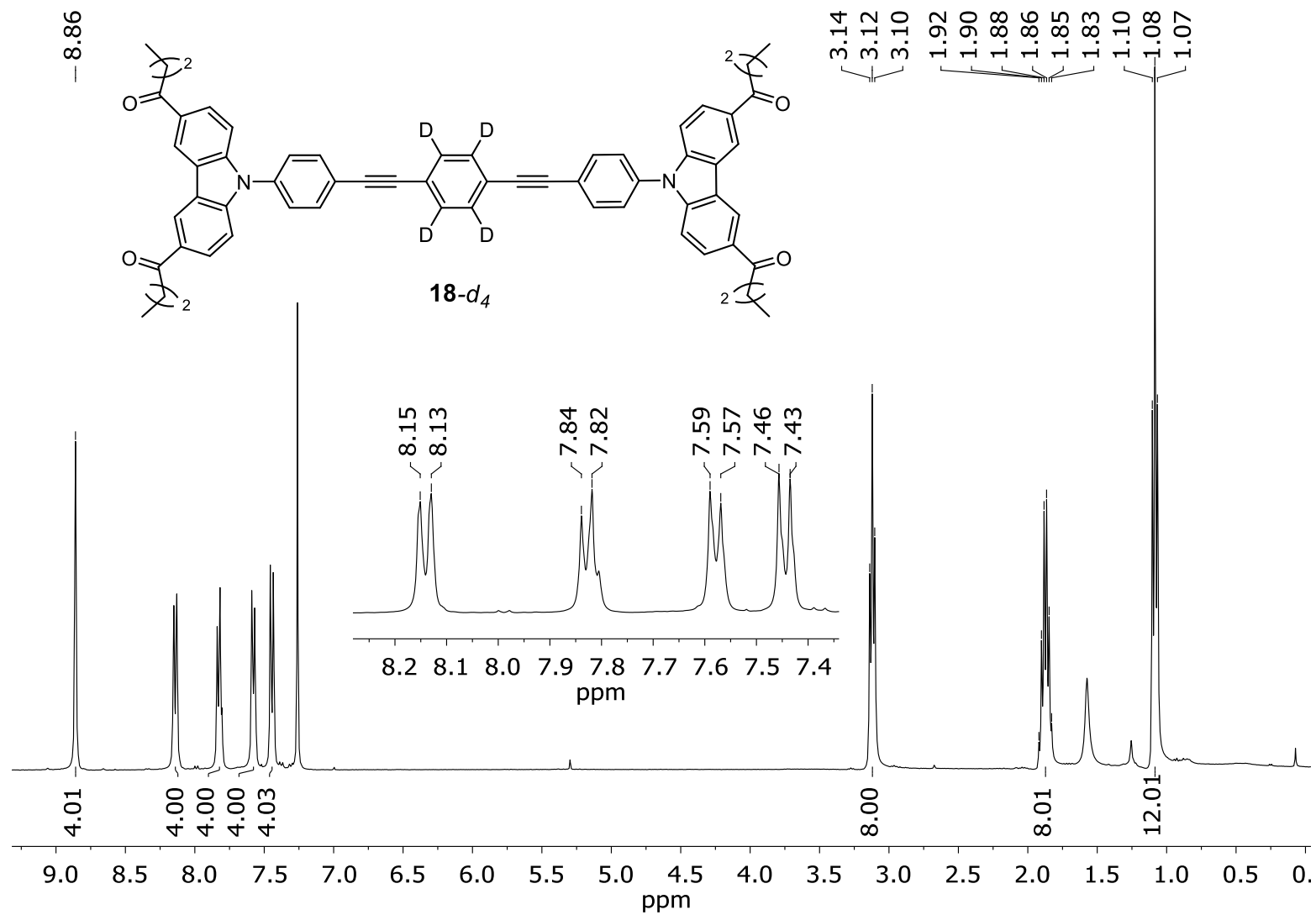


Figura 100. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **18-d₄** en CDCl₃ a 300 MHz.

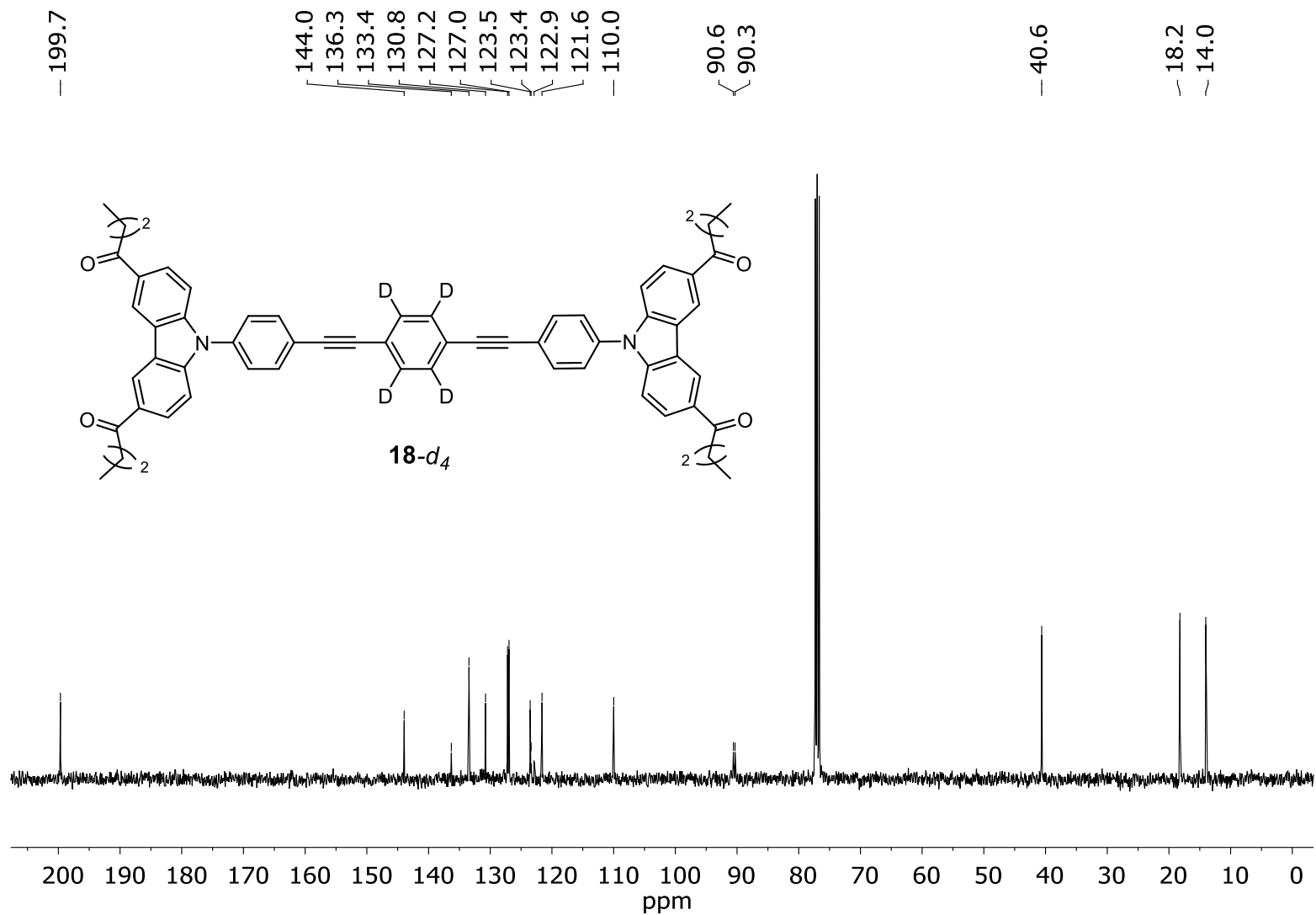


Figura 101. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **18-d₄** en CDCl₃ a 75 MHz.

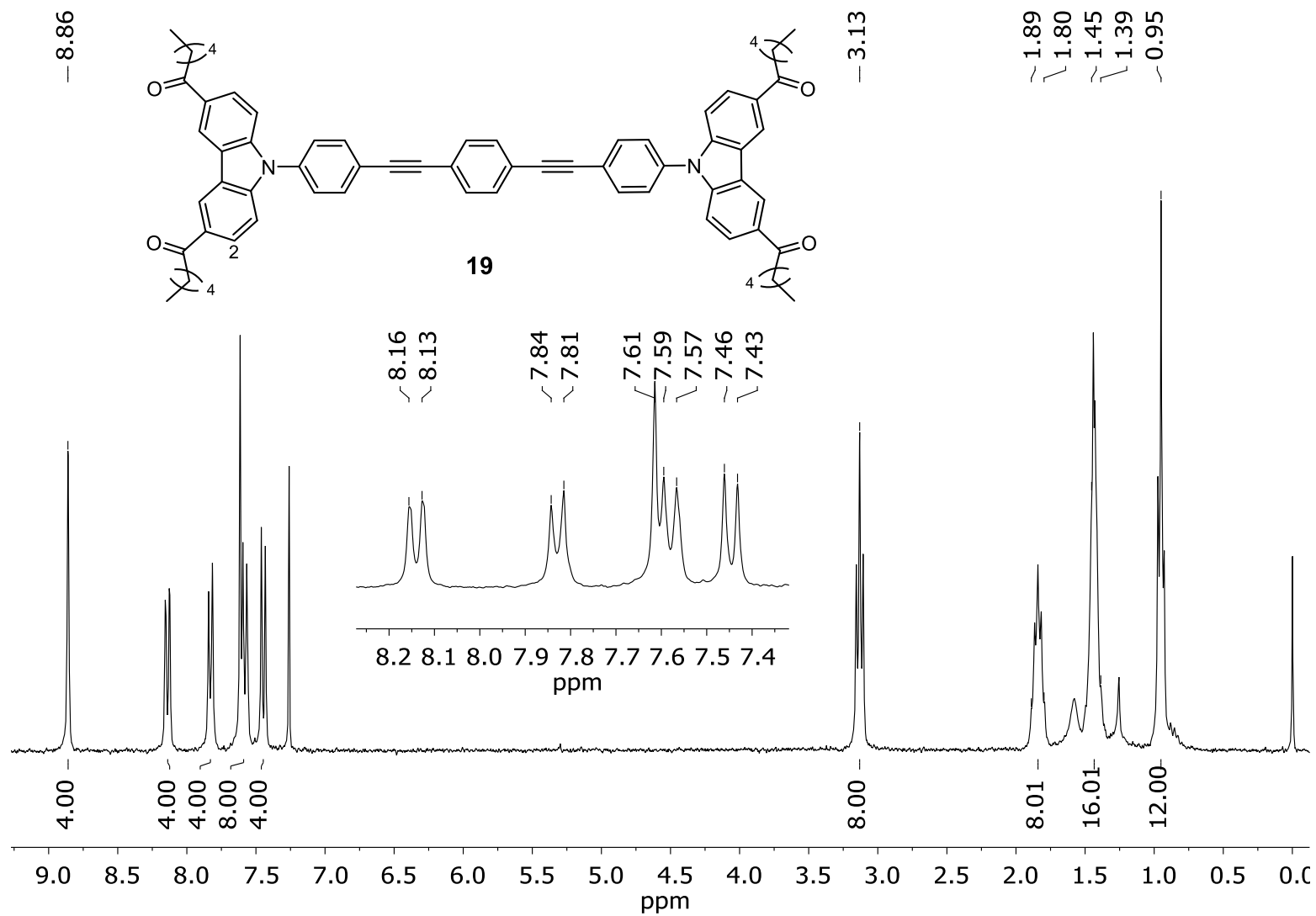


Figura 102. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **19** en CDCl_3 a 300 MHz.

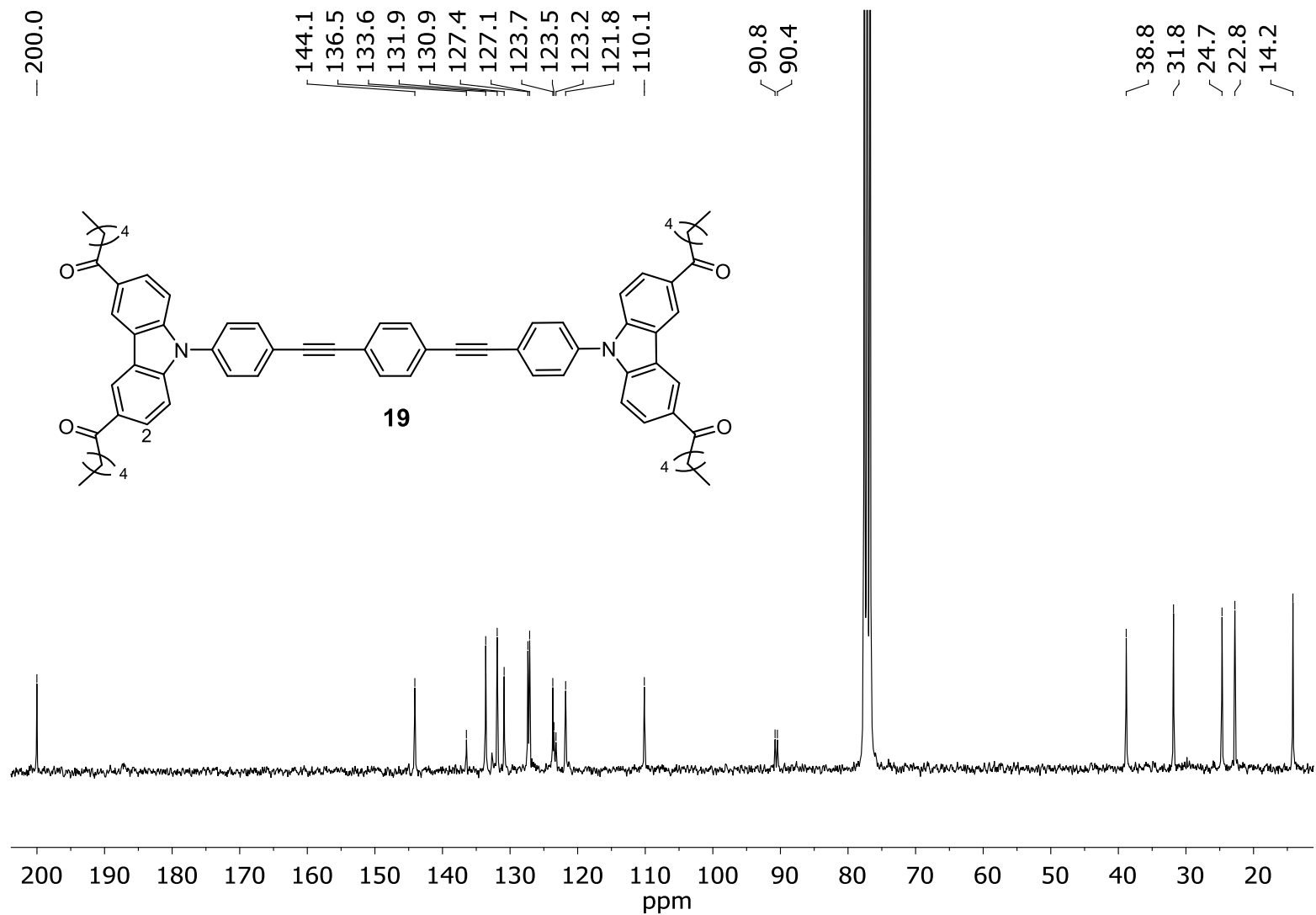


Figura 103. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **19** en CDCl_3 a 75 MHz.

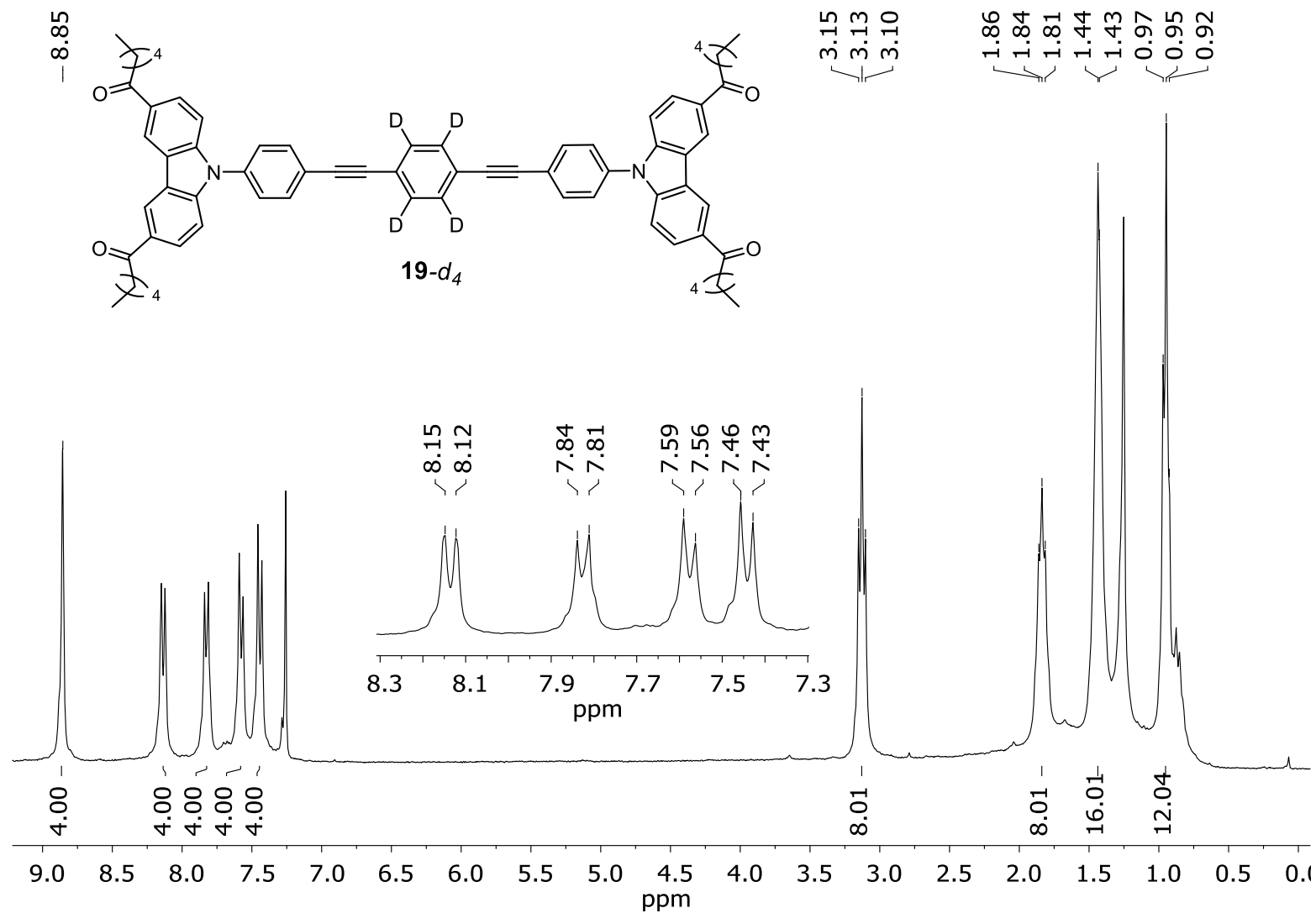


Figura 104. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **19-d₄** en CDCl₃ a 300 MHz.

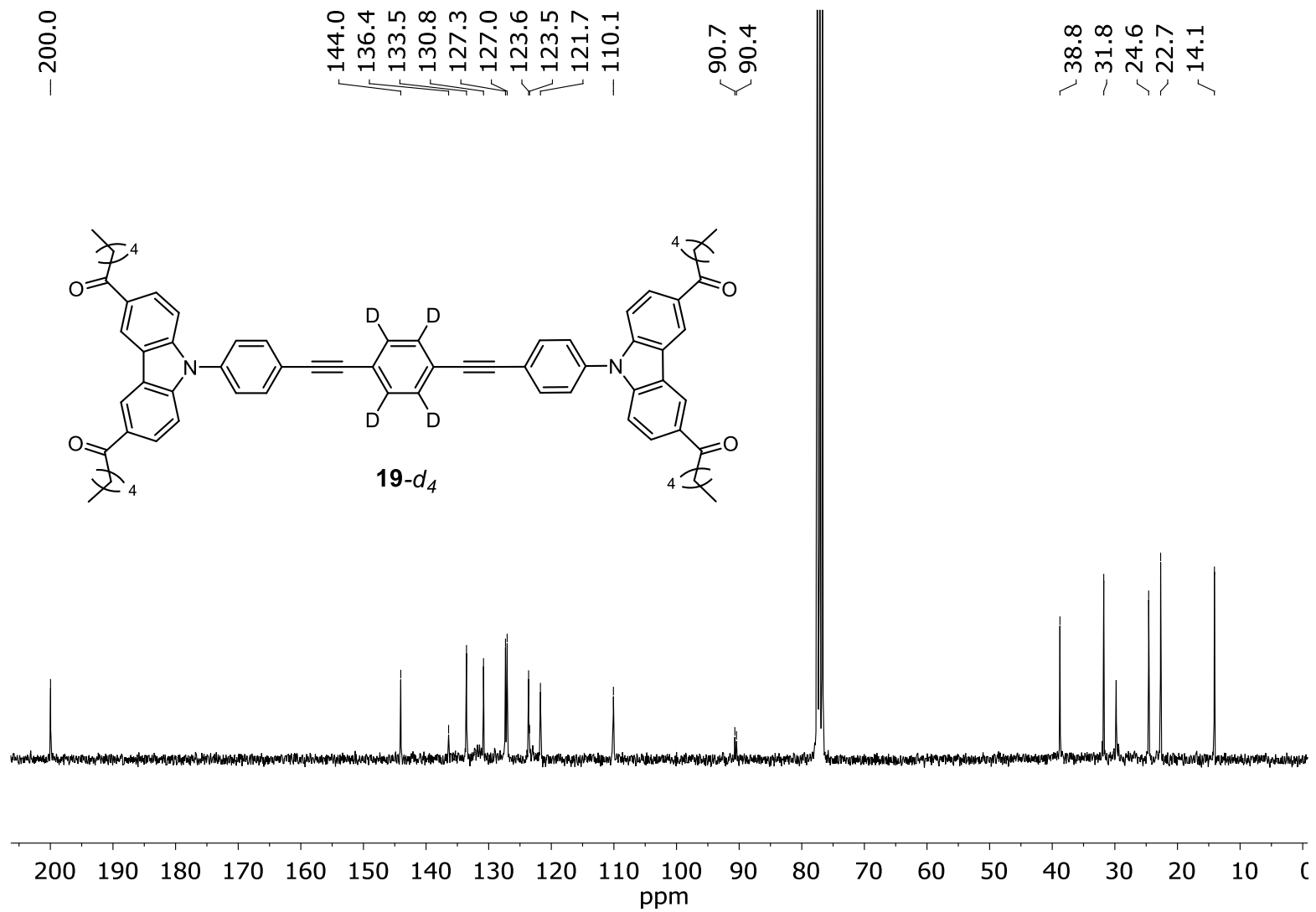


Figura 105. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **19-d₄** en CDCl₃ a 75 MHz.

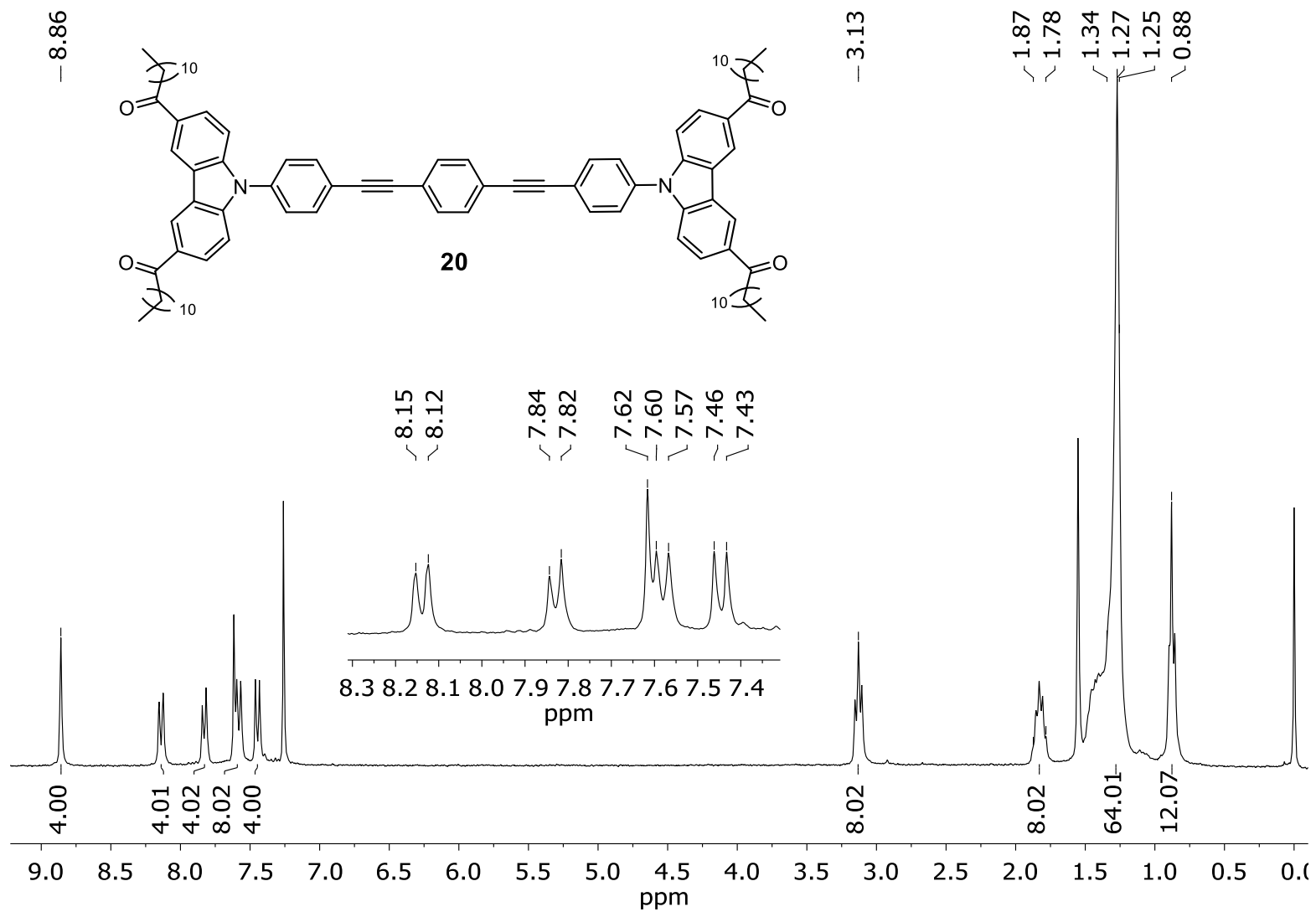


Figura 106. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **20** en CDCl_3 a 300 MHz.

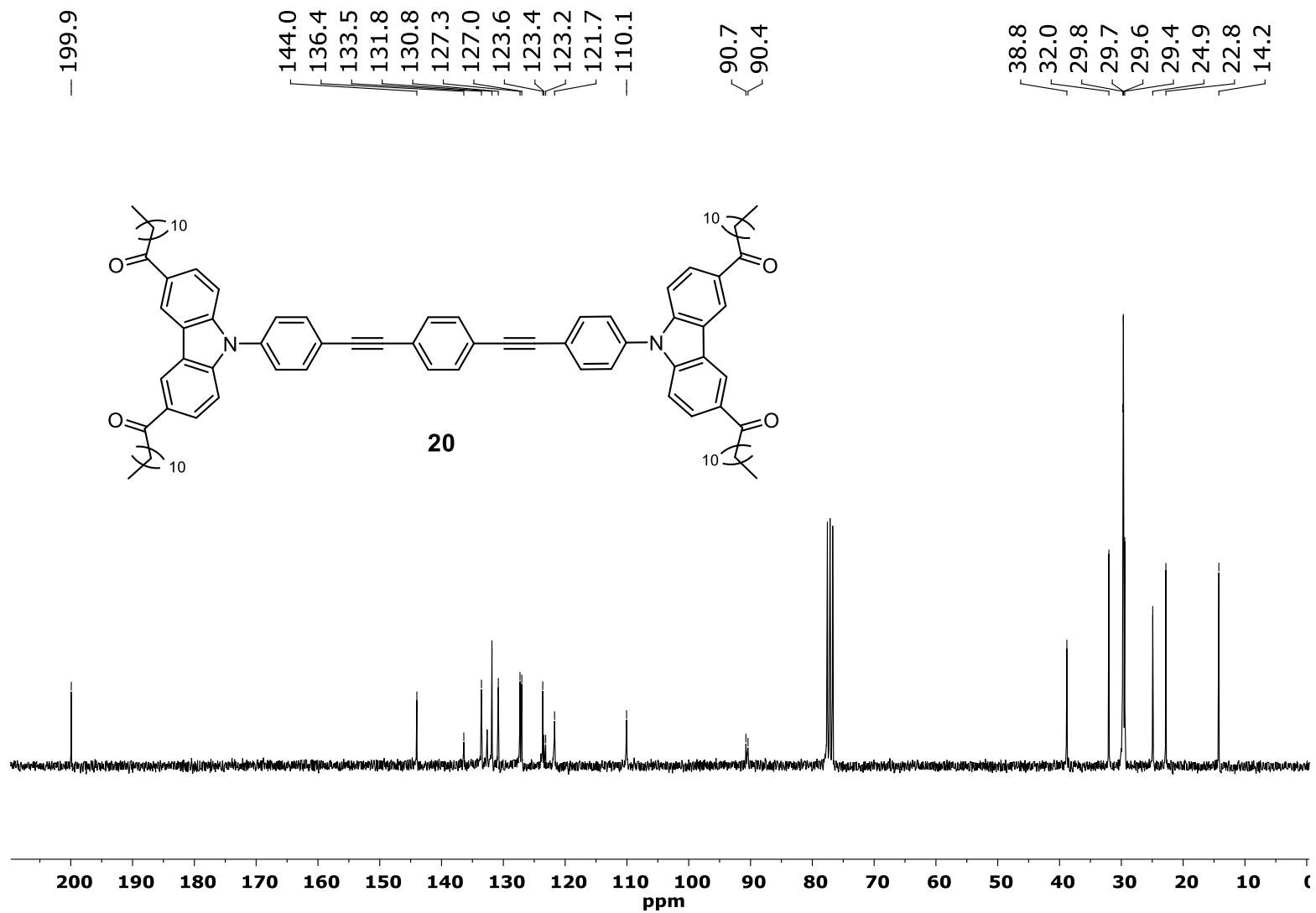


Figura 107. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **20** en CDCl_3 a 75 MHz.

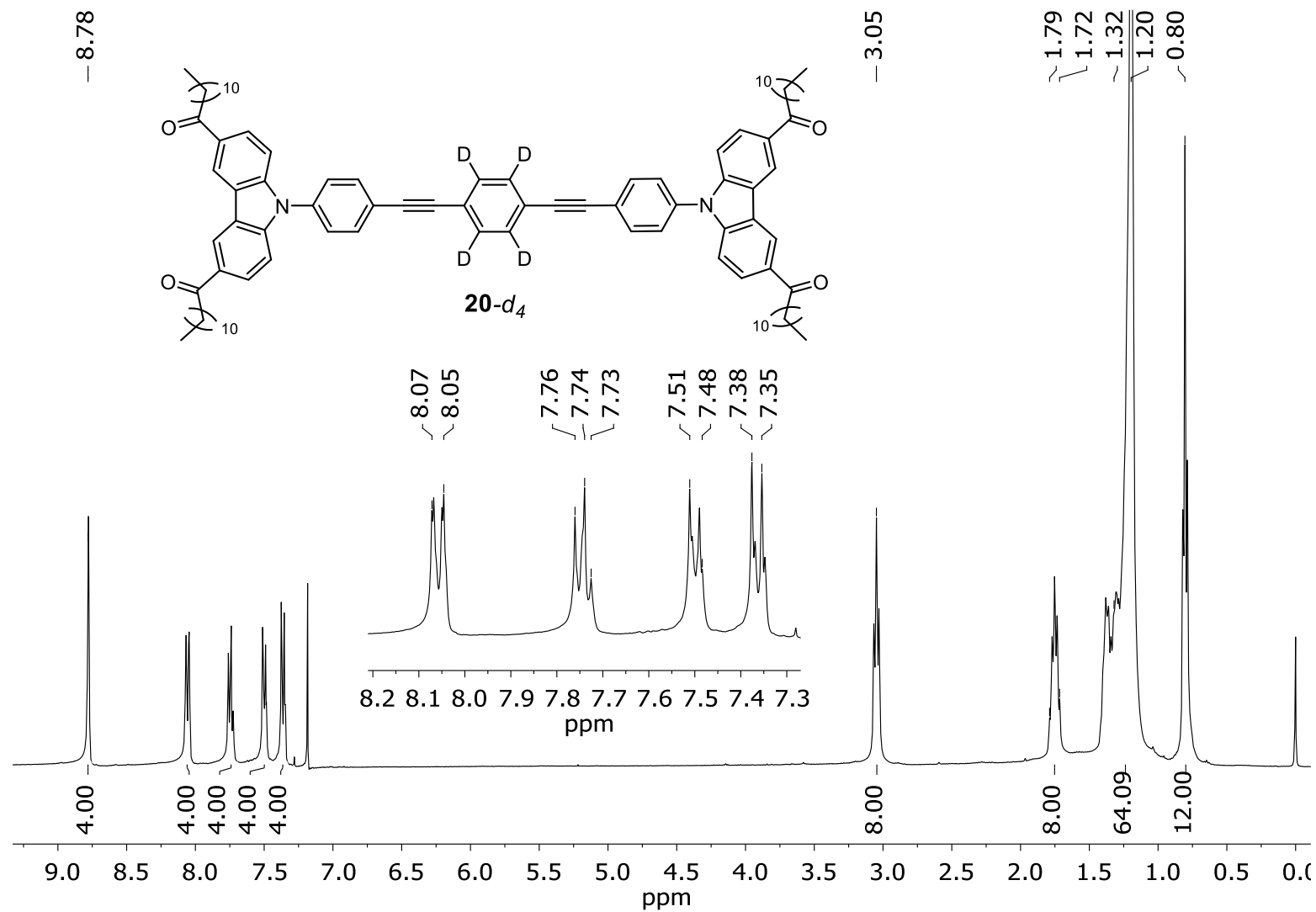


Figura 108. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **20-d₄** en CDCl₃ a 300 MHz.

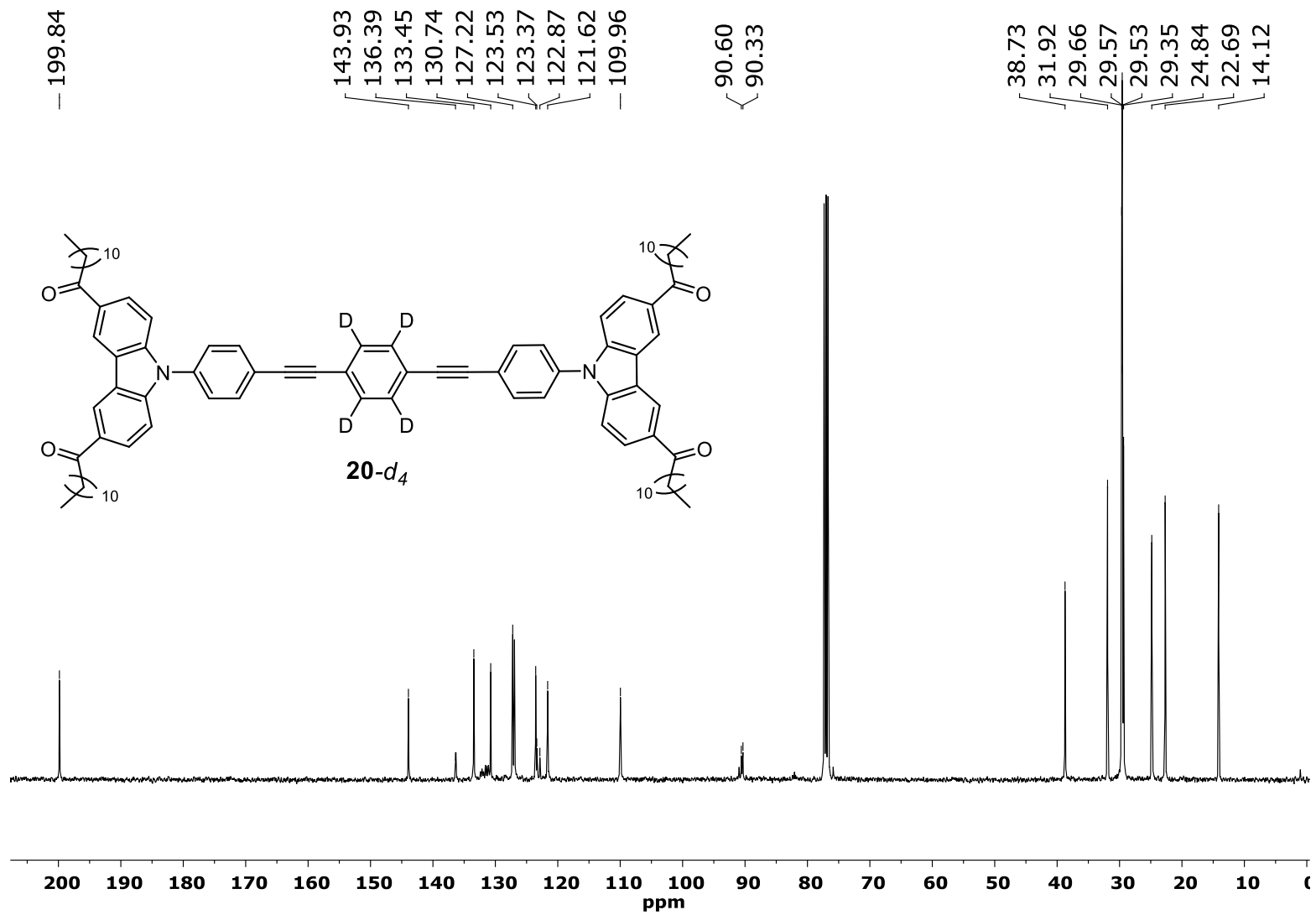


Figura 109. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **20-d₄** en CDCl₃ a 75 MHz.

Synthesis of a Carbazole-[pi]-carbazole Molecular Rotor with Fast Solid State Intramolecular Dynamics and Crystallization-Induced Emission

Andrés Aguilar-Granda,[†] Salvador Pérez-Estrada,[‡] Arian E. Roa,[§] Joelis Rodríguez-Hernández,^{||} Simón Hernández-Ortega,[†] Mario Rodríguez,[§] and Braulio Rodríguez-Molina^{*,†}

[†]Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, México

[‡]Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles, California 90095, United States

[§]Centro de Investigaciones en Óptica, A.P. 1-948, León, Guanajuato 37000, México

^{||}Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Boulevard Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Saltillo, Coahuila 25294, México

Supporting Information

ABSTRACT: Herein we report the synthesis of the highly stable crystalline carbazole-based rotor **3** with simultaneous rapid solid state internal rotation and good fluorescence emission. Single crystal and powder X-ray diffraction studies along with microscopy revealed a phase transition from a labile benzene solvate (phase I) to highly stable crystals (phase II) that feature fast intramolecular rotation in the megahertz regime at room temperature, according to variable temperature ²H solid state NMR experiments using isotopically enriched analogues. In addition to the megahertz rotation within its crystals, this crystal phase II displays enhanced solid state fluorescence with a higher quantum yield of $\phi = 0.28$, relative to the emission of this compound in THF solution ($\phi = 0.06$). These two solid state properties are significantly different from shorter compounds **1** and **2** (static and nonemissive) included here for comparison purposes.



INTRODUCTION

Biomolecular machines found in nature represent extremely refined examples of how multiple molecular motions can collectively translate into complex functions, for example, the conformational changes occurring in proteins that define their specific activity.¹ A great effort has been devoted to design compounds that can be regarded as synthetic molecular machines as they emulate the functions of their natural counterparts.^{2–4} In some cases, the intended function is the result of combined molecular motion (rotation) that modifies the mechanical or optical properties of a material,⁵ or large structural changes that change the conjugation and thus the absorption and emission of the compounds (fluorescence),⁶ among other properties that can be modulated for the development of responsive materials.^{7–10} Other functional materials with externally controllable properties, for example, nonlinear optics or electric conductivity, have been envisioned to arise also from the control of the molecular rotation, giving rise to the field of molecular rotors, molecular machines that feature a highly mobile molecular fragment attached to static components.¹¹

In this context, it is clear that both molecular rotation and fluorescence are exciting properties that should be interesting

to combine in organic solids. In order to develop such new compounds, it is worth to consider the Aggregation-Induced Emission (AIE) phenomenon,^{12–14} in which fast rotation of the molecular components in solution produces nonemissive solutions. Conversely, these AIE compounds render highly fluorescent solids attributed to the restricted rotation upon crystallization. Similarly, some weakly emitting compounds in solution show enhanced fluorescence when they form aggregates, a property that has been described as Crystallization-Induced Emission or Aggregation-Induced Enhanced Emission (CIE and AIEE, respectively), again as a result of the restriction of the intramolecular rotations.^{15–18} However, to the best of our knowledge, information about the precise frequency of the resulting motion in the solid state, or the lack of it, is still limited.^{19–21}

On the other side, systematic studies of the nature and frequency of the molecular rotation in crystals have been carried out in the already mentioned field of the molecular rotors. Very important contributions highlighting the structural requirements that promote fast molecular motion in solids have

Received: March 14, 2016

Published: April 19, 2016

been reported by the groups of Michl,^{22–24} Sozzani,^{25,26} Garcia-Garibay,^{27–29} and Batail^{30,31} among others.^{32–37} In those previous works, it has been described that the rotating component (rotator) should be attached to an axis that imposes low rotational friction, and this resulting fragment should be effectively protected from intermolecular interactions by a voluminous framework (stator) in order to reach high rotational frequencies. Importantly, solid state emission has been scarcely reported in crystalline molecular rotors,³⁸ perhaps due to the low extent of conjugation of the resulting molecules.

In this work, we have focused on the synthesis and solid state characterization of an initial series of symmetrical, conjugated carbazole-[pi]-carbazole compounds **1–3**, adapting some of the elements from the molecular rotors blueprints for intramolecular dynamics and using an architecture that enhances the electrodonating property of the carbazole for emission purposes,³⁹ similar to those that have been previously employed in organic light-emitting diodes (OLEDs).^{40–45} This heterocycle was also chosen given its modifiable structure,^{46,47} and because it represents an equilibrium between a thermally stable compound has a great ability to form edge to face interactions in the solid state and is a medium size stator that could enable intramolecular motion. We intended to facilitate their internal rotation and to increase their emission properties by extending the conjugation producing linear structures as illustrated in Figure 1. Interestingly, when the

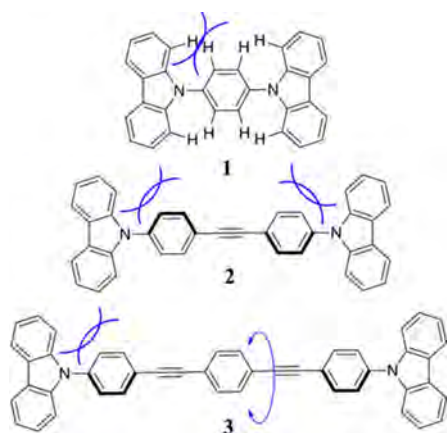


Figure 1. Compounds **1–3** showing the possible intramolecular effects that restrict rotation. The elongation of the molecular axis frees their internal motion in crystals (double headed arrow).

1,4-diethynylphenylene fragment is bound to two 9-phenyl-carbazole units in compound **3**, rotation in the fast exchange regime is attained as evidenced by detailed solid state ²H NMR, calorimetric, and X-ray diffraction studies. In addition to the precise nature of the internal rotation, this work describes the enhanced fluorescence of compound **3** in its crystalline form when compared to its emission in THF solution, as indicated by photoluminescence experiments described below.

EXPERIMENTAL SECTION

All reagents were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. THF was dried prior to use by distillation (Na/benzophenone). Flash column chromatography were performed with Sigma-Aldrich silica gel (230–400 mesh), unless otherwise stated. Reactions were monitored by thin layer chromatography (TLC) on silica gel plates 60 F₂₅₄, and the spots were detected by a combination of UV/Seebach's stain. Inert atmosphere reactions were carried out under nitrogen. ¹H and ¹³C

NMR spectra were recorded at ambient temperature using Bruker Fourier 300, Jeol Eclipse 300, Bruker Avance, Bruker Avance500 with Cryoprobe spectrometers and referenced to TMS (0.0 ppm) and CDCl₃ (77.0 ppm), respectively, unless otherwise noted. The FT-IR spectral data were recorded in a Bruker ATR in the 450–4000 cm⁻¹ range. Uncorrected melting points were determined in a Fisher Johns melting point apparatus. HRMS were obtained by direct analysis in real time (DART) or by fast atom bombardment (FAB⁺) in a MStation, JMS-700 spectrometer.

Bis(carbazol-9-yl)phenylene (1). In a two neck round-bottom flask a mixture of carbazole (0.500 g, 2.99 mmol), 1,4-diiodobenzene (0.493 g, 1.49 mmol), CuI (0.028 g, 0.14 mmol), 18-crown-6 (0.013 g, 0.04 mmol), K₂CO₃ (0.826 g, 5.97 mmol), and *N,N'*-dimethylpropylene urea (3 mL) was heated to 140 °C and stirred for 1 h under nitrogen atmosphere. The mixture was cooled to room temperature, and then 40 mL of saturated solution of NH₄Cl was added and extracted with dichloromethane (3 × 30 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, and the solvent was removed under a vacuum. The resulting residue was precipitated using acetonitrile to give a beige solid (1.0992 g, 90%, M.P. by DSC 322–324 °C). The solid was recrystallized twice from dichloromethane/ethyl acetate (1:1) to afford colorless crystals. IR ν_{\max} : 3051, 1592, 1513, 1444, 1311, 1224, 748, 720 cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.2 (d, 4H, ³J = 7.8 Hz), 7.8 (s, 4H), 7.6 (d, 4H, ³J = 8.2 Hz), 7.5 (m, 4H), 7.4 (m, 4H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 140.8 (C9a), 136.7 (C10), 128.4 (C11), 126.2 (C2), 123.6 (C4a), 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1). HMRS (DART) m/z [C₃₀H₂₁N₂]⁺ calcd. 409.1704, found 409.1703.

Bis(carbazol-9-yl)phenylene-d₄ (1-d₄). The same procedure for **1** was used to prepare **1-d₄** using the following amounts: carbazole (0.500 g, 2.99 mmol), 1,4-diiodobenzene-d₄ (0.458 g, 1.49 mmol), CuI (0.028 g, 0.14 mmol), 18-crown-6 (0.013 g, 0.04 mmol), K₂CO₃ (0.826 g, 5.97 mmol) and *N,N'*-dimethylpropylene urea (3 mL) was heated to 140 °C and stirred for 1 h under nitrogen atmosphere according with the previous methodology. The resulting product was beige (1.099 g, 90%, M. P. by DSC 322–324 °C). IR ν_{\max} : 3050, 1592, 1445, 1309, 1225, 748, 720 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.21 (d, 4H, ³J = 7.8 Hz), 7.59 (d, 4H, ³J = 8.21 Hz), 7.49 (m, 4H), 7.36 (m, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.8 (C9a), 136.7 (C10), 128.4 (C11), 126.2 (C2), 123.6 (C4a), 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1). HMRS (DART) m/z [C₃₀H₁₇H₄N₂]⁺ calcd. 413.19558, found 413.19551.

1,2-Bis(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)ethyne (2). In a two-neck round-bottom flask a mixture of *N*-(4-ethynylphenyl)carbazole (**6**) (0.500 g, 1.87 mmol), *N*-(4-iodophenyl)carbazole (**4**) (0.690 g, 1.87 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.131, 0.187 mmol), CuI (0.017 g, 0.089 mmol), dry THF (6 mL), and 1 mL of triethylamine was stirred for 2 h at room temperature under nitrogen atmosphere, and then the mixture was washed with 30 mL of a saturated solution of NH₄Cl and the organic phase was extracted with dichloromethane (3 × 30 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, and the solvent was removed by evaporation. The resulting product was precipitated from dichloromethane using acetonitrile to give a yellow solid (0.626 g, 70%, M.P. by DSC 308–310 °C). IR ν_{\max} : 3052, 1598, 1516, 1447, 1336, 1223, 833, 748 cm⁻¹. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.2 (d, 4H, ³J = 7.8 Hz), 7.8 (d, 4H, ³J = 8.26 Hz), 7.6 (d, 4H, ³J = 8.3 Hz), 7.5 (m, 4H), 7.3 (m, 4H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 140.6 (C9a), 137.9 (C10), 133.3 (C12), 127.0 (C11), 126.2 (C2), 123.7 (C4a), 122.0 (C13), 120.5 (C4), 120.4 (C3), 109.8 (C1), 89.7 (C14). HMRS (FAB) calcd for m/z [C₃₈H₂₄N₂]⁺ calcd. 508.1939, found 508.1944.

1,2-Bis(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)ethyne-d₈ (2-d₈). The same procedure for compound **2** was used to prepare **2-d₈** with the following amounts: *N*-(4-ethynylphenyl)carbazole-d₄ (**6-d₄**) (0.500 g, 1.84 mmol), *N*-(4-iodophenyl)carbazole-d₄ (**4-d₄**) (0.687 g, 1.84 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.129 g, 0.184 mmol), CuI (0.017 g, 0.092 mmol), dry THF (6 mL), and triethylamine (1 mL) was stirred for 2 h at room temperature under nitrogen atmosphere according to the previous methodology. The resulting product was precipitated dichloromethane using acetonitrile to give a yellow solid (0.627g,

70%, M. P. by DSC 308–310 °C). IR ν_{\max} : 3042, 1593, 1554, 1449, 1319, 1226, 991, 745, 422 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.2 (d, 4H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.5 (m, 4H), 7.3 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.6 (C9a), 137.8 (C10), 126.2 (C2), 123.7 (C4a), 121.9 (C13), 120.5 (C4), 120.3 (C3), 109.9 (C1), 89.5 (C14). HMRS (DART) m/z [$\text{C}_{38}\text{H}_{17}^2\text{H}_8\text{N}_2$] $^+$ calcd. 517.25199, found 517.25233.

1,4-Bis(9H-carbazol-9-yl)phenylethynylbenzene (3). Under nitrogen atmosphere in a two neck round-bottom flask a mixture of *N*-(4-ethynylphenyl)carbazole (6) (0.500 g, 1.85 mmol), 1,4-diiodobenzene (0.306 g, 0.92 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.130 g, 0.185 mmol), CuI (0.017 g, 0.08 mmol), dry THF (6 mL), and 1 mL of triethylamine was stirred for 2 h at room temperature, and then to the mixture was added 30 mL of a saturated solution of NH_4Cl and the organic phase was extracted with dichloromethane (3 \times 30 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , and the solvent was removed by evaporation. The desired compound was precipitated from dichloromethane using acetonitrile to give an orange solid (0.398 g, 70%, M.P. by DSC 303–305 °C). IR ν_{\max} : 3038, 1593, 1513, 1448, 1332, 1222, 835, 720 cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.2 (d, 4H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.8 (d, 4H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.6 (d, 4H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.6 (s, 4H), 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 4H), 7.3 (m, 4H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 140.5 (C9a), 137.5 (C10), 133.2 (C12), 131.7 (C17), 126.9 (C11), 126.1 (C2), 123.6 (C4a), 123.1 (C16), 122.0 (C13), 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1), 90.7 (C14), 90.0 (C15). HMRS (FAB) m/z [$\text{C}_{46}\text{H}_{28}\text{N}_2$] $^+$ calcd. 608.2252, found 608.2248.

1,4-Bis(9H-carbazol-9-yl)phenylethynylbenzene-d₈ (3-d₈). The same procedure for compound 3 was used to prepare 3-d₈ using the following amounts: *N*-(4-ethynylphenyl)carbazole-d₄ (6-d₄) (0.500 g, 1.84 mmol), 1,4-diiodobenzene (0.303 g, 0.92 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.129, 0.184 mmol), CuI (0.017 g, 0.092 mmol), dry THF (6 mL), and triethylamine (1 mL) was stirred by 2 h at room temperature under nitrogen atmosphere. The resulting product was an orange solid (0.391 g, 69%, M.P. by DSC 303–305 °C). IR ν_{\max} : 3040, 1573, 1451, 1307, 1222, 1009, 873, 739, 647 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.2 (d, 4H, $^3J = 7.8$), 7.6 (s, 4H), 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.5 (C9a), 137.7 (C10), 132.9 (C12, $J_{\text{C-D}} = 24.05$ Hz), 131.7 (C17), 126.5 (C11, $J_{\text{C-D}} = 24.05$ Hz), 126.1 (C2), 123.6 (C4a), 123.1 (C16), 121.7 (C13), 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1), 90.6 (C14), 90.0 (C15). HMRS (DART) m/z [$\text{C}_{46}\text{H}_{21}^2\text{H}_8\text{N}_2$] $^+$ calcd. 617.28329, found 617.28100.

1,4-Bis(9H-carbazol-9-yl)phenylethynylbenzene-d₄ (3-d₄). The same procedure for compound 3 was used to prepare 3-d₄ using the following amounts: *N*-(4-ethynylphenyl)carbazole-d₄ (6) (0.500 g, 1.80 mmol), 1,4-diiodobenzene-d₄ (0.302 g, 0.90 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.127 g, 0.180 mmol), CuI (0.017 g, 0.090 mmol), dry THF (6 mL), and triethylamine (1 mL) was stirred for 2 h at room temperature under nitrogen atmosphere. The resulting product was an orange solid (0.391 g, 69%, M.P. by DSC 303–305 °C). IR ν_{\max} : 3044, 1597, 1512, 1448, 1314, 1223, 1001, 834, 718 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.2 (d, 4H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.8 (d, 4H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.6 (d, 4H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.5 (C9a), 137.8 (C10), 133.1 (C12), 131.3 (C17, $J_{\text{C-D}} = 25.4$ Hz), 126.8 (C11), 126.1 (C2), 123.6 (C4a), 122.9 (C16), 121.9 (C13), 120.4 (C4), 120.3 (3), 109.8 (C1), 90.7 (C14), 90.0 (C15). HMRS (DART) m/z [$\text{C}_{46}\text{H}_{25}^2\text{H}_4\text{N}_2$] $^+$ calcd. 613.25818, found 613.25770.

***N*-(4-Iodophenyl)carbazole (4).** In a two-neck round-bottom flask a mixture of carbazole (0.500 g, 2.99 mmol), 1,4-diiodobenzene (1.97 g, 5.98 mmol), CuI (0.028 g, 0.14 mmol), 18-crown-6 (0.013 g, 0.04 mmol), K_2CO_3 (0.826 g, 5.97 mmol), and *N,N'*-dimethylpropylene urea (6 mL) was heated to 140 °C and stirred for 1 h under nitrogen atmosphere. After being cooled to room temperature, the mixture was quenched with water, and the resulting precipitate was filtered. The resulting solid was dissolved in dichloromethane and then washed with 40 mL of saturated solution of NH_4Cl , and the aqueous layer was further extracted with dichloromethane (3 \times 30 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , and the solvent was removed by evaporation. The resulting residue was purified by column chromatography (100% hexanes) to afford compound 4 as a white solid (0.993 g, 90%, M.P. 139–141 °C). IR ν_{\max} : 3054, 1578, 1479,

1447, 1338, 1001, 821, 746, 566 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.2 (d, 1H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.9 (d, 1H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.4 (m, 2H), 7.3 (m, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.6 (C9a), 139.2 (C12), 137.7 (C10), 129.0 (C11), 126.2 (C2), 123.6 (C4a), 120.5 (C4), 120.4 (C3), 109.7 (C1), 92.1 (C13). HMRS (DART) m/z [$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NI}$] $^+$ calcd. 370.0092, found 370.0101.

***N*-(4-Iodophenyl)carbazole-d₄ (4-d₄).** The same procedure for compound 1 was used to prepare 4-d₄ with the following amounts: carbazole (0.500 g, 2.99 mmol), 1,4-diiodobenzene (1.99 g, 5.98 mmol), CuI (0.028 g, 0.14 mmol), 18-crown-6 (0.013 g, 0.04 mmol), K_2CO_3 (0.826 g, 5.97 mmol), and *N,N'*-dimethylpropylene urea (6 mL) was heated to 140 °C and stirred for 1 h under nitrogen atmosphere. Compound 4-d₄ was obtained as a white solid (0.993 g, 90%, M.P. 139–141 °C). IR ν_{\max} : 3041, 1552, 1449, 1404, 1334, 1227, 991, 746, 628 563 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.2 (d, 1H, $^3J = 6.8$ Hz), 7.4 (m, 2H), 7.3 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.6 (C9a), 138.7 (C12, $J_{\text{C-D}} = 25.5$ Hz), 137.7 (C10), 128.4 (C11, $J_{\text{C-D}} = 25.5$ Hz), 126 (C2), 123.4 (C4a), 120.3 (C4), 120.2 (C3), 109.5 (C1), 91.6 (C13). HMRS (DART) m/z [$\text{C}_{18}\text{H}_9^2\text{H}_4\text{N}_1$] $^+$ calcd. 374.03437, found 374.03462.

***N*-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)carbazole (5).** To a two-neck round-bottom flask was added *N*-(4-iodophenyl)carbazole (4) (0.500 g, 1.35 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.95 g, 0.135 mmol), CuI (0.012 g, 0.067 mmol), ethynyltrimethylsilane (0.132 g, 1.35 mmol), dry THF (6 mL), and triethylamine (1 mL) under nitrogen atmosphere. The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature and then 30 mL of saturated solution of NH_4Cl was added and extracted with dichloromethane (3 \times 30 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (100% hexanes) to afford compound 5 as a yellow solid (0.461 g, 95%, M.P. 158–160 °C). IR ν_{\max} : 3053, 2957, 2157, 15985, 1507, 1224, 839 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.1 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.7 (d, 2H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.5 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz), 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 3H), 0.3 (s, 9) ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.6 (C9a), 137.9 (C10), 133.7 (C12), 126.8 (C11), 126.1 (C2), 123.6 (C4a), 122.2 (C13), 120.5 (C4), 120.3 (C3), 109.7 (C1), 104.4 (C15), 95.5 (C14), 0.30 (C16). HMRS (DART) m/z [$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_1\text{Si}_1$] $^+$ calcd. 340.1521, found 340.1510.

***N*-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)carbazole-d₄ (5-d₄).** A degassed mixture of *N*-(4-iodophenyl)carbazole-d₄ (4-d₄) (0.500 g, 1.35 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.95 g, 0.135 mmol), CuI (0.012 g, 0.067 mmol), dry THF (6 mL), ethynyltrimethylsilane (0.132 g, 1.35 mmol), and triethylamine (1 mL) was stirred for 2 h at room temperature. The reaction mixture was treated with 30 mL of a saturated solution of NH_4Cl and then extracted with dichloromethane (3 \times 30 mL); the combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and concentrated to dryness under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (100% hexanes) to afford compound 5-d₄ as a yellow solid (0.460 g, 95%, M.P. 158–160 °C). IR ν_{\max} : 2925, 1611, 1511, 1243, 1040, 726, 686 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.2 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 2H), 0.3 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.5 (C9a), 137.6 (C10), 126.0 (C2), 123.6 (C4a), 120.3 (C4), 120.2 (C3), 109.7 (C1), 104.2 (C15), 95.4 (C14), 0.05 (C16). HMRS (DART) m/z [$\text{C}_{23}\text{H}_{18}^2\text{H}_4\text{N}_1\text{Si}_1$] $^+$ calcd. 344.17726, found 344.17703.

***N*-(4-Ethynylphenyl)carbazole (6).** A solution of *N*-(4-trimethylsilylethynylphenyl)carbazole (5) (0.500 g, 1.47 mmol) in dry THF (6 mL) was treated with tetrabutylammonium fluoride 2.5 M in THF (0.385 g, 1.47 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature under nitrogen atmosphere for 2 h and then quenched with saturated solution of NH_4Cl (30 mL). The organics were extracted with dichloromethane (3 \times 30 mL), then the combined organic layers were dried over Na_2SO_4 , and the solvent was removed by evaporation. The resulting residue was purified by column chromatography (100% hexanes) to afford compound 6 as a white solid (0.374 g, 95%, M. P. 103–104 °C). IR ν_{\max} : 3258, 1597, 1446, 1332, 1222, 749 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.2 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.7 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz), 7.6 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 2H), 3.2 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 140.6

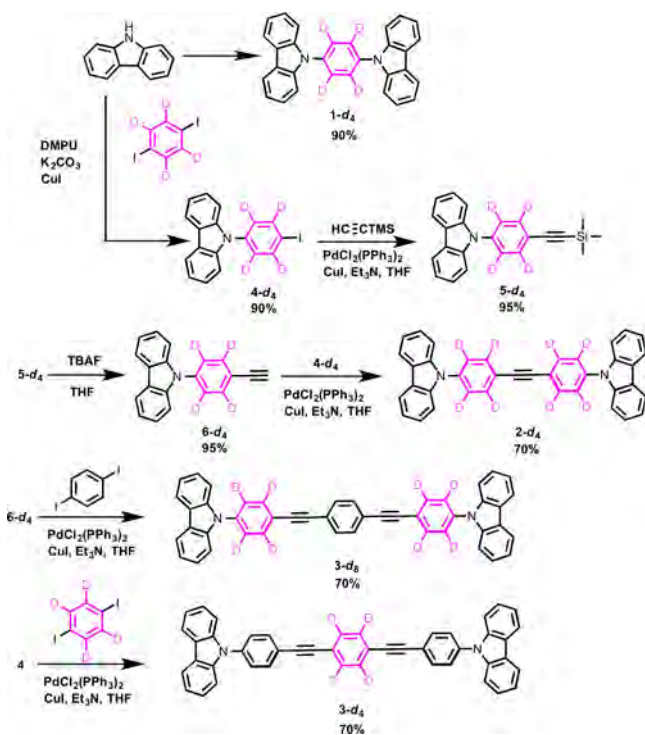
(C9a), 138.2 (C10), 133.8 (C13), 126.9 (C12), 126.2 (C2), 123.7 (C4a), 121.2 (C11), 120.5 (C4), 120.3 (C3), 109.8 (C1), 83.0 (C14), 78.2 (C15). HMRS (DART) m/z $[C_{20}H_{14}N]^+$ calcd. 268.1126, found 268.1124.

***N*-(4-Ethynylphenyl)carbazole-*d*₄ (6-*d*₄).** A solution of *N*-(4-trimethylsilylethynylphenyl)carbazole-*d*₄ (5-*d*₄) (0.500 g, 1.45 mmol) in dry THF (6 mL) was treated with tetrabutylammonium fluoride 2.5 M in THF (0.380 g, 1.45 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature under nitrogen atmosphere for 2 h, then quenched with saturated solution of NH₄Cl (30 mL), and extracted with dichloromethane (3 × 30 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄, and the solvent was removed by evaporation. The crude product was purified by column chromatography (100% hexanes) to provide compound 6-*d*₄ as a white solid (0.375 g, 95%, M. P. 103–104 °C). IR ν_{\max} : 3259, 3043, 2166, 1687, 1595, 1448, 1222, 834, 718 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.2 (d, 2H, ³*J* = 7.75 Hz), 7.5 (m, 2), 7.3 (m, 1H), 3.2 (s, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 140.5 (C9a), 138. (C10), 133.2 (C12, *J*_{C-D} = 25.3 Hz), 126 (C2), 123.6 (C4a), 120.4 (C4), 120.3 (C3), 109.7 (C1), 82.9 (C14), 78.2 (C15). HMRS (DART) m/z $[C_{20}H_{10}^2H_4N]^+$ calcd. 272.13773, found 272.13765.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization. Natural abundance compounds **1** and **2** have been reported by others,^{48–50} but studies of their potential internal dynamics have not been performed, and samples were synthesized to fully characterize them in the solid state and contrast their properties with the novel molecular rotor **3** obtained in 57% yield over four steps. In addition, we also synthesized isotopically enriched derivatives **1-*d*₄**, **2-*d*₈**, **3-*d*₈**, and **3-*d*₄** with deuterated inner phenylenes to probe chemical exchange processes in the MHz regime as detailed in the following sections. Natural abundance and isotopic analogues were obtained in good yields following the synthetic route in Scheme 1, where 1,4-diiodobenzene or a homemade 1,4-diiodobenzene-*d*₄ was covalently linked to the

Scheme 1. Synthesis of Deuterium-Enriched Derivatives **1-*d*₄**, **2-*d*₈**, **3-*d*₈**, and **3-*d*₄**



carbazole units through Ullman-type reactions. Subsequently, the extended conjugation was achieved by means of Pd(0)-catalyzed Sonogashira reactions. Detailed spectroscopic characterization of all compounds is included in the Supporting Information.

Single Crystal X-ray Diffraction Studies. Crystals of compound **1** were grown as described previously in ref 49, but the crystal structure was determined now at 295 K to better match the structural details with the photophysics of the material which was also determined at room temperature. Crystals of compound **2** were grown from slow evaporation of THF and solved in space group *P2*₁/*c*. In the case of molecular rotor **3**, its considerably low solubility only allowed growing a benzene solvate (labeled phase I) which was collected at 150 K and solved in the space group *C2*/*c* (Figure 2). Additionally, a

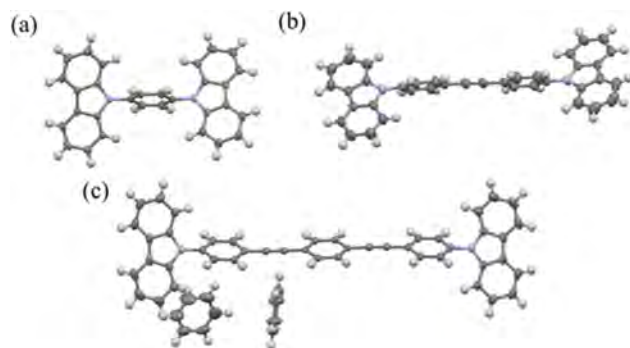


Figure 2. ORTEP structures of (a) compound **1**, (b) compound **2**, and (c) compound **3** as a benzene solvate.

second solvent-free phase of compound **3**, labeled as phase II, was grown either from THF or from dichloromethane as small needles that were unsuitable for single crystal X-ray diffraction experiments but with cell constants $a = 9.774(1)$, $b = 11.392(2)$, and $c = 14.541(2)$ and angles $\alpha = 100.729(9)$, $\beta = 90.633(10)$ and $\gamma = 95.057(10)$, that perfectly match with those obtained from the powder X-ray diffraction pattern⁵¹ with cell constants $a = 9.778(2)$, $b = 11.404(1)$, $c = 14.568(3)$ and angles $\alpha = 100.83(2)$, $\beta = 90.64(3)$ and $\gamma = 95.27(2)$. The relevant crystallographic parameters of compounds **1–3** are compiled in Table 1.

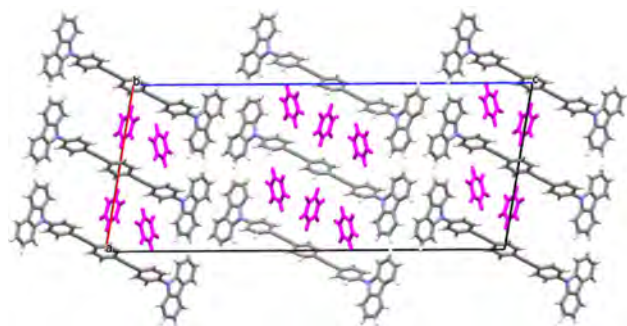
A detailed inspection of compound **1** showed a highly twisted structure where each component is in different planes resulting in an array with one molecule per asymmetric unit ($Z' = 1$). In compound **2**, the two internal phenyl rings are virtually coplanar, but the molecule adopts a curved shape due to the carbazole units with perpendicular conformations, also resulting in one molecule per asymmetric unit ($Z' = 1$). In both compounds, the phenyl rings attached to the carbazole experience a highly crowded environment from their neighboring molecules that could affect their potential dynamics (see Supporting Information).

In the case of the benzene solvate of compound **3** illustrated in Figure 3, the three phenylene rings adopt a fully coplanar conformation making a dihedral angle with respect to the carbazoles of ca. 61°. Although the heterocycles are in different planes, the asymmetric unit is only half a molecule ($Z' = 0.5$), resulting from an inversion point that coincides with the centroid of the central phenyl ring. The crystal packing of **3** indicates a ladder array of molecules with encapsulated benzene rings in between neighboring molecular rotors showing an

Table 1. Relevant Crystallographic Parameters of Compounds 1–3

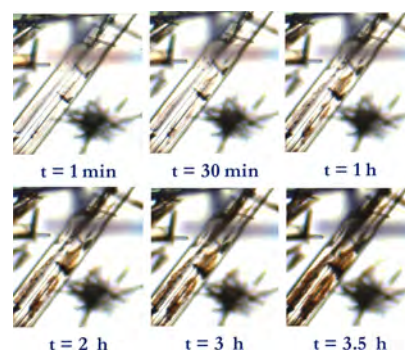
	compound 1 ^a	compound 2	compound 3 (benzene solvate)
formula	C ₃₀ H ₂₀ N ₂	C ₃₈ H ₂₄ N ₂	C ₆₄ H ₄₆ N ₂
MW/g mol ⁻¹	408.48	508.59	843.03
crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> /Å	8.195 (5)	5.4678 (10)	18.7320 (5)
<i>b</i> /Å	16.533 (12)	34.8288 (10)	5.7487 (2)
<i>c</i> /Å	32.070 (2)	14.1542 (4)	44.4908 (14)
α (deg)	90	90	90
β (deg)	90	97.28	99.890 (2)
γ (deg)	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	4345.3 (5)	2673.7(1)	4719.8(3)
<i>Z</i>	8	4	4
<i>Z'</i>	1	1	0.5
ρ_c /g cm ⁻³	1.249	1.263	1.186
collected refl.	3958	21222	18240
ind. ref. (<i>R</i> _{int})	3958	4890	4277
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.073	0.0536	0.0474
<i>R</i> _w (all data)	0.1604	0.1521	0.1194
$\Delta\rho_{\max}$ /e Å ³	0.25	0.137	0.229
$\Delta\rho_{\min}$ /e Å ³	-0.19	-0.198	-0.211
<i>T</i>	298 (2)	296 (2)	150 (2)

^aSimilar parameters to those reported in ref 49.

**Figure 3.** Crystal packing of the solvate of compound 3, down the *b*-axis with the entrapped benzene molecules (highlighted in purple) in between the elongated molecules.

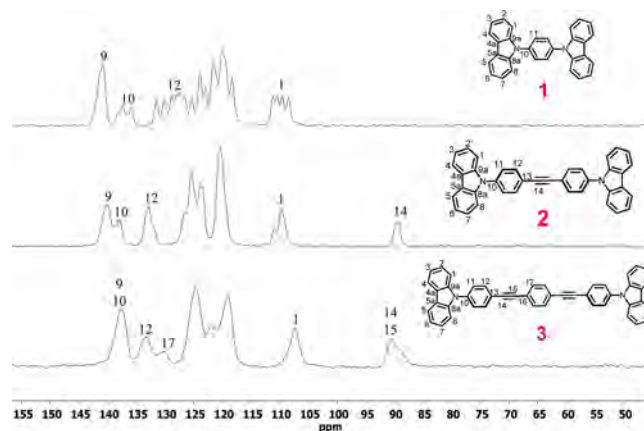
edge-to-face interaction with a CH_{benzene}–centroid distance of 2.72 Å and an angle of 152°.

Thermal Stability Experiments. Immediately after the X-ray diffraction experiments, it was noted that benzene solvate crystals of 3 became opaque, and the powder X-ray diffraction pattern of the resulting solid was in excellent agreement with those obtained from crystals grown from THF or dichloromethane. In order to obtain a time scale of this phase transition, freshly grown crystals of 3 from benzene were monitored under an optical microscope at room temperature. As illustrated in Figure 4, the solvate crystals fractured under illumination and lost their prime quality in less than 2 h, reflecting that the benzene is loosely bound. Given this information, we decided to further explore the thermal stabilities of all compounds by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analyses (TGA) looking for less evident phase transitions. Crystalline samples of compounds 1 and 2, verified by powder X-ray diffraction analyses, showed only endothermic peaks in their DSC traces attributed to their melting points at 322–324 °C and 302–310 °C, respectively. Their TGA analyses

**Figure 4.** Optical micrographs of the benzene solvate of 3 taken every 30 min at room temperature.

indicated subtle losses of weight that were considered as residual solvent of crystallization that did not affect their known crystal array. In the case of molecular rotor 3, only the desolvated form was analyzed showing high thermal stability with a melting point of 300–305 °C. As noted, slightly lower melting points were observed in compounds 1–3 as their molecular axis is larger, but no additional phases were discovered.

Solid State NMR CPMAS Analyses. Initial characterization by means of solid state ¹³C NMR CPMAS and dipolar dephasing experiments allowed us to complement the peak assignment by solution NMR and crystallographic information gathered by powder (degree of crystallinity) and single crystal X-ray diffraction (molecules per asymmetric unit). For instance, in the ¹³C CPMAS trace of compound 1 four peaks were readily distinguished at ca. 110 ppm from the nonequivalent carbons C1, C1', C8, and C8', as expected since one molecule per asymmetric unit was obtained (Figure 5). In the case of

**Figure 5.** ¹³C NMR CPMAS experiments at room temperature of solvent free samples.

compound 2, slightly broader peaks were observed which was attributed to slightly lower crystallinity suggested by the PXRD analysis; yet, two alkyne signals C14 and C14' were detected at 90 ppm confirming the crystal symmetry (*Z'* = 1).

Lower resolution was observed in the ¹³C spectrum of the phase II of compound 3, showing overlapped peaks in all regions which was somehow expected given its elongated structure. Indeed, another reason for the broad peaks could be the combination of its moderate crystallinity suggested by PXRD and the low resolution of the magnetic field (75 MHz).

Finally, in order to gain additional structural information a complementary ^{15}N CPMAS experiment of **3** at room temperature was acquired showing only one signal at 128 ppm, indicating that in this phase II the halves have little or no crystallographic differences.

Activation Energy to Rotation by VT Solid State ^2H NMR. Since variable temperature ^{13}C CPMAS experiments from 150 to 435 K yielded only minor changes or they were possibly obscured due to overlapping signals (Supporting Information), we employed the deuterated analogues to explore solid state motion in the MHz regime using ^2H NMR. This technique has the advantage of probing the dynamics of the fragment under study as it is sensitive to the angular reorientations of the C–D bond.⁵² First, we studied all the isotopically enriched compounds where the deuterated phenyl rings are attached directly to the carbazole units. In these cases, the experiments from room temperature up to 415 K of compounds **1-d₄**, **2-d₈**, and the solvent free form of **3-d₈** showed a characteristic static Pake pattern,⁵³ leading us to conclude that they do not experience substantial rotation in crystals due to intra- and intermolecular steric effects (Supporting Information).

After establishing that rotation of the aromatic rings linked to the carbazoles is not permitted, we studied the internal dynamics of the phenylene surrounded by two alkyne groups using the desolvated sample of isotopolog **3-d₄**. As mentioned before, voluminous groups are usually employed as stators in molecular rotors because they provide a cavity that allows rapid rotation of the inner fragment;²⁹ however, in the case of compound **3** the peripheral 9-phenylcarbazoles stators were not considered bulky enough to expect fast internal rotation. To our delight, at room temperature we observed a deuterium line shape characteristic of a fast 180° exchange near the limit of detection of this technique (megahertz) which was confirmed by high temperature experiments that only slightly narrowed the line shape. Subsequently, low temperature experiments were carried out to effectively reduce the frequency of this motion, as illustrated in Figure 6. These experimental lineshapes were successfully fitted using a 2-fold model with a log-Gaussian distribution of rotational frequencies ($\sigma = 2$)⁵⁴ in

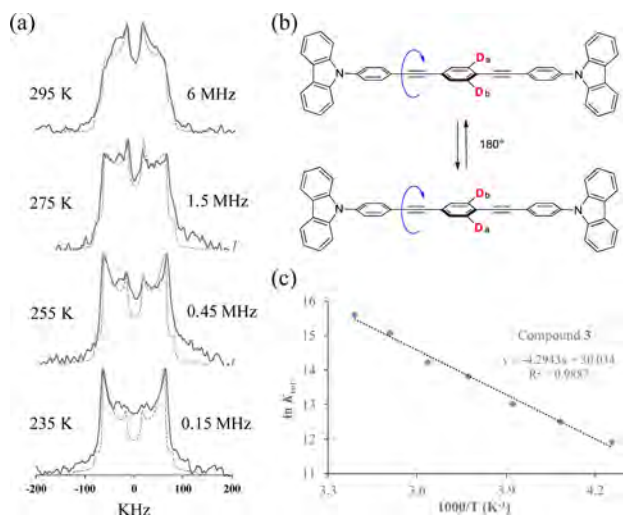


Figure 6. (a) Stacked experimental and simulated ^2H NMR spectra of compound **3-d₄**. (b) 2-fold exchange model employed for simulations, (c) Arrhenius plot of $\ln K_{\text{rot}}$ vs T^{-1} .

accordance with a sample of moderate crystallinity. From these simulations, a relatively low activation energy to rotation of $E_a = 8.5$ kcal/mol and an attempt factor of $A = 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ were obtained. These results indicate that crystallization does not completely restrict the internal motion in this flat rotor **3**, implying that compounds with similar architectures could have overlooked or underestimated dynamics.

Solution and Solid State Fluorescence. Once the dynamic properties of the conjugated compounds **1–3** were explored, we set out to define their absorption and photoluminescence properties at room temperature. Spectra of compounds **1–3** were recorded both in solution and, in the solid state, using the same crystalline phases described above with the results listed in Table 1. In solution, all compounds presented intense absorption bands in the UV region, particularly compounds **2** and **3** showed bands at 341 nm which can be attributed to the $n \rightarrow \pi^*$ transition. Additionally, the photoluminescence spectra carried out in THF solution showed one intense band at 401 nm for compound **1**, while a band at 402 nm was observed for compound **2** and at 417 nm for compound **3**, with the red-shift attributed to the extended π -system (Figure 7).

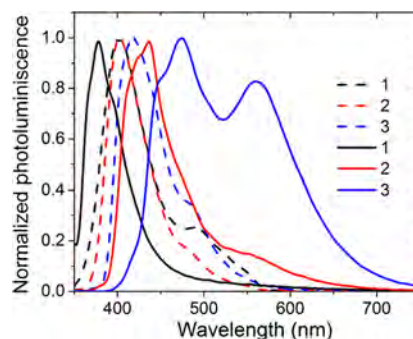


Figure 7. Comparison of fluorescence spectra of compounds **1–3** in THF solution (dotted line) and in the solid state (solid line) using the crystalline forms described above.

In the case of solid state photoluminescence experiments, the crystalline samples of compounds **1** and **2** showed similar shapes as those observed in solution but with a significant reduction of their quantum yields from solution ($\phi = 0.56$ and 0.18 , respectively) to powder ($\phi = 0.09$), attributed to the typical quenching due to aggregate formation.^{55–57} On the other hand, the solid state emission spectrum of the phase II of rotor **3** is markedly different from that obtained in solution, showing two intense emission bands at 473 and 593 nm (Figure 7, blue solid line). Moreover, the quantum yield in the solid state ($\phi = 0.28$) was significantly improved when compared to that observed in THF solution ($\phi = 0.06$). The very low quantum yield of **3** in THF was attributed to the very fast motions occurring in solution, which include rotations and/or librations of several molecular fragments that may enable an efficient nonradiative channel. Conversely, its crystallization reduced the frequency of the molecular motions occurring in solution resulting in the observed emission enhancement, allowing only the rotation of the central phenylene in the limit of the ^2H NMR technique, at MHz frequency. Additional variable temperature photophysical experiments in the solid state that would yield further information are currently unavailable for us, but they will be pursued in future experiments.

Table 2. Optical Properties of Compounds 1–3

compound	λ_{max} (nm) abs	λ_{em} (nm) PL in solution	Stokes shift (cm^{-1})	Φ solution	Φ powder
1	292	401	9.31×10^3	0.56	0.09
2	341	402	4.45×10^3	0.18	0.09
3	343	417	5.17×10^3	0.06	0.28

Gas Phase Computational Studies of Rotation. The MHz frequency of rotation observed in phase II of compound 3 could be considered moderately fast in the field of molecular rotors, but is not fast enough to enable an efficient nonradiative pathway in these crystalline compounds, where solid state dynamics in the gigahertz (10^9) or terahertz (10^{12}) will be required. In order to calculate what conditions would produce such interference between the two properties, we performed computational studies using the B3LYP basis set^{58,59} to explore the energy requirements for the reorientations of the phenylene ring in the gas phase. The simulations were performed using the X-ray crystal coordinates and explored angular displacements on the phenylene rings with 15° steps. They indicated that while the central phenylene ring in compound 1 has a barrier to rotation as high as 29 kcal/mol, the mobile component in compound 3 would require only 2 kcal/mol, thanks to the low friction to rotation of the alkyne axis.

Considering the solid state ^2H NMR and theoretical results together, it seems very difficult that the steric effects over the phenylene ring in crystalline compound 1 would allow motion in a rate that affects its emission in the solid. Conversely, compound 3 indeed may show faster rotation of the 1,4-diethynylphenylene fragment, but this is affected by intermolecular interactions that are not fully prevented by the relatively flat carbazole stator. Certainly, it is possible that a large increment of the temperature could increase the rotating frequency. If one assumes that the rotational dynamics of 3 indefinitely follows the behavior described in the Arrhenius plot of Figure 6, it is possible to extrapolate the temperature at which the rotation would be in the gigahertz regime (10^9 Hz), to approximately 450 K or higher. The studies presented here indicate that although the crystallinity and chemical structure of 3 would hold at that temperature deuterium NMR would not detect further changes, and other techniques to characterize solid state internal dynamics, i.e., relaxometry,⁶⁰ would be required.

CONCLUSIONS

In summary, the synthesis of a series of carbazole-[pi]-carbazole compounds 1–3 and their deuterated analogues was accomplished in good yields. Solid state techniques allowed us to characterize in detail the high crystallinity and slow or fast internal dynamics in these compounds. In particular, variable-temperature solid state ^2H NMR experiments led us to pinpoint which rings are unable to reorient within the crystals of all compounds, as well as to describe precisely the frequency of that which is highly mobile, i.e., the inner phenylene in the rotor 3, which experiences rapid 2-fold flips of 6 MHz at room temperature. In addition to solid state ^{13}C and ^2H NMR, photoluminescence experiments helped us define that this phase II encompasses for the first time a rapid rotary fragment and good solid state emission. Given the high thermal stability evidenced by DSC and TGA, this compound can be subjected to very high temperatures without losing its crystallinity.

Extensive photophysical studies for these compounds as well as synthetic modifications seeking faster solid state rotation in the GHz regime are currently underway.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00395.

Synthetic procedures, solution and solid state NMR spectra, X-ray diffraction refinement details, DSC, UV–vis spectra in solution and computational details (PDF)

Accession Codes

CCDC 1440776–1440777 and 1462885 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: brodriguez@iquimica.unam.mx.

Funding

This work was financially supported by projects DGAPA PAPIIT-UNAM (IA200615) and CONACYT (238913).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

A.A.G. thanks CONACYT for the Ph.D. scholarship 279212. We acknowledge the UCLA Department of Chemistry and Biochemistry for solid state ^2H NMR experiments. We acknowledge the technical assistance from Dr. Francisco Javier Pérez Flores, Dr. María del Carmen García Gonzalez, Q. María de los Angeles Peña González and M. C. Elizabeth Huerta Salazar (MS and NMR).

REFERENCES

- Han, K.-L.; Zhang, X.; Yang, M.-J. *Protein Conformational Dynamics*; Springer: Switzerland, 2014.
- Watson, M. A.; Cockroft, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, DOI: 10.1039/C5CS00874C.
- Erbaş-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nussbaumer, A. L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081.
- Abendroth, J. M.; Bushuyev, D. S.; Weiss, P. S.; Barrett, C. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7746.
- Pawle, R. H.; Haas, T. E.; Müller, P.; Thomas, S. W., III *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4184.
- Bleger, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 189.
- Sagara, Y.; Yamane, S.; Mitani, M.; Weder, C.; Kato, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1073.
- Zhang, Y.; Barboiu, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 809.
- Tanaka, T.; Osuka, A. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 943.
- Mutai, T.; Satou, H.; Araki, K. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 685.
- Kottas, G. S.; Clarke, L. L.; Horinek, D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281.
- Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. *Z. Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
- Yan, D.; Yang, H.; Meng, Q.; Lin, H.; Wei, M. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 587.
- Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. *Z. Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429.
- Fan, G.; Yang, X.; Liang, R.; Zhao, J.; Li, S.; Yan, D. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 240.

- (16) Tong, J.; Wang, Y. L.; Wang, Z.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21875.
- (17) Han, T.; Feng, X.; Chen, D.; Dong, Y. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7446.
- (18) Yan, D.; Evans, G. D. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 46.
- (19) Li, J.; Zhang, Y.; Mei, J.; Lam, J. W. Y.; Hao, J.; Tang, B. Z. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 907.
- (20) Parrott, E. P. J.; Tan, N. Y.; Hu, R.; Zeitler, J. A.; Tang, B. Z.; Pickwell-MacPherson, E. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 251.
- (21) Shustova, N. B.; Ong, T.-C.; Cozzolino, A. F.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Dinca, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15061.
- (22) Kaleta, J.; Dron, P. I.; Zhao, K.; Shen, Y.; Cisarová, L.; Rogers, C. T.; Michl, J. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6173.
- (23) Kaleta, J.; Michl, J.; Mézière, C.; Simonov, S.; Zorina, L.; Wzietek, P.; Rodríguez-Fortea, A.; Canadell, E.; Batail, P. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 7829.
- (24) Kobr, L.; Shen, Y.; Shoemaker, R. K.; Rogers, C. T.; Michl, J.; Zhao, K. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 559.
- (25) Comotti, A.; Bracco, S.; Yamamoto, Y.; Beretta, M.; Hirukawa, T.; Tohnai, N.; Miyata, M.; Sozzani, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 618.
- (26) Comotti, A.; Bracco, S.; Valsesia, P.; Beretta, M.; Sozzani, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1760.
- (27) Pérez-Estrada, S.; Rodríguez-Molina, B.; Xiao, L.; Santillan, R.; Jimenez-Oses, G.; Houk, K. N.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2175.
- (28) Commins, P.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1611.
- (29) Vogelsberg, C. S.; Garcia-Garibay, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1892.
- (30) Lemouchi, C.; Yamamoto, H. M.; Kato, P.; Simonov, S.; Zorina, L.; Rodríguez-Fortea, A.; Canadell, E.; Wzietek, P.; Iliopoulos, K.; Gindre, D.; Chrysos, M.; Batail, P. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3375.
- (31) Lemouchi, C.; Iliopoulos, K.; Zorina, L.; Simonov, S.; Wzietek, P.; Cauchy, T.; Rodríguez-Fortea, A.; Canadell, E.; Kaleta, J.; Michl, J.; Gindre, D.; Chrysos, M.; Batail, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9366.
- (32) Nishiyama, Y.; Inagaki, Y.; Yamaguchi, K.; Setaka, W. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9959.
- (33) Setaka, W.; Inoue, K.; Higa, S.; Yoshigai, S.; Kono, H.; Yamaguchi, K. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8288.
- (34) Prack, E.; O'Keefe, C. A.; Moore, J. K.; Lai, A.; Lough, A. J.; Macdonald, P. M.; Conradi, M. S.; Schurko, R. W.; Fekl, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13464.
- (35) Sakai, K.-I.; Tsuchiya, S.; Kikuchi, T.; Akutagawa, T. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2011.
- (36) Zhang, Q.-C.; Takeda, T.; Hoshino, N.; Noro, S.-i.; Nakamura, T.; Akutagawa, T. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 5705.
- (37) Akutagawa, T.; Nakamura, T. *Dalton Trans.* **2008**, 6335.
- (38) Hughes, M.; Jimenez, M.; Khan, S. I.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5293.
- (39) Xue, P.; Sun, J.; Chen, P.; Gong, P.; Yao, B.; Zhang, Z.; Qian, C.; Lu, R. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4086.
- (40) Ding, J.; Zhang, B.; Lu, J.; Xie, Z.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4983.
- (41) Yu, M.; Wang, S.; Shao, S.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 861.
- (42) Sun, K.; Jiang, W.; Ban, X.; Huang, B.; Zhang, Z.; Ye, M.; Sun, Y. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 22137.
- (43) Shih, C.-H.; Rajamalli, P.; Wu, C.-A.; Hsieh, W.-T.; Cheng, C.-H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 10466.
- (44) Kim, D.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17895.
- (45) *Fundamentals of Solid-State Lighting*. Khanna, V. K. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2014.
- (46) Albrecht, K.; Matsuoka, K.; Fujita, K.; Yamamoto, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5677.
- (47) Adhikari, R.; Neckers, D. C.; Shah, B. K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3341.
- (48) Zhang, Q.; Chen, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 895.
- (49) Kaafarani, B. R.; El-Ballouli, A. O.; Trattnig, R.; Fonari, A.; Sax, S.; Wex, B.; Risko, C.; Khnayzer, R. S.; Barlow, S.; Patra, D.; Timofeeva, T. V.; List, E. J. W.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1638.
- (50) Ohkita, M.; Endo, A.; Sumiya, K.; Nakanotani, H.; Suzuki, T.; Adachi, C. *J. Lumin.* **2011**, *131*, 1520.
- (51) Jenkins, R.; Snyder, R. L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*; Wiley: New York, 1996.
- (52) Wasylishen, R. E.; Ashbrook, S. K.; Wimperis, S. *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*; Wiley: West Sussex, United Kingdom, 2012.
- (53) Duer, M. J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*; Blackwell: Oxford, United Kingdom, 2004.
- (54) Macho, V.; Brombacher, L.; Spiess, H. W. *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *20*, 405.
- (55) Ma, X.; Sun, R.; Cheng, J.; Liu, J.; Gou, F.; Xiang, H.; Zhou, X. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 345.
- (56) Chen, G.; Li, W.; Zhou, T.; Peng, Q.; Zhai, D.; Li, H.; Yuan, W. Z.; Zhang, Y.; Tang, T. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4496.
- (57) Aldred, M. P.; Li, C.; Zhang, G.-F.; Gong, W.-L.; Li, A. D. Q.; Dai, Y.; Ma, D.; Zhu, M.-Q. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7515.
- (58) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (59) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785.
- (60) Bakhmutov, V. I. *Practical NMR Relaxation for Chemists*; Wiley: Chichester, United Kingdom, 2004.

Transient Porosity in Densely Packed Crystalline Carbazole–(*p*-Diethynylphenylene)–Carbazole Rotors: CO₂ and Acetone Sorption Properties

Andrés Aguilar-Granda,[†] Salvador Pérez-Estrada,^{||} Elí Sánchez-González,[‡] J. Raziel Álvarez,[‡] Joelis Rodríguez-Hernández,[⊥] Mario Rodríguez,[#] Arian E. Roa,[†] Simón Hernández-Ortega,[†] Ilich A. Ibarra,[‡] and Braulio Rodríguez-Molina^{*,†,||}

[†]Instituto de Química, [‡]Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS), Instituto Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Del. Coyoacán, 04510 Ciudad de México, México

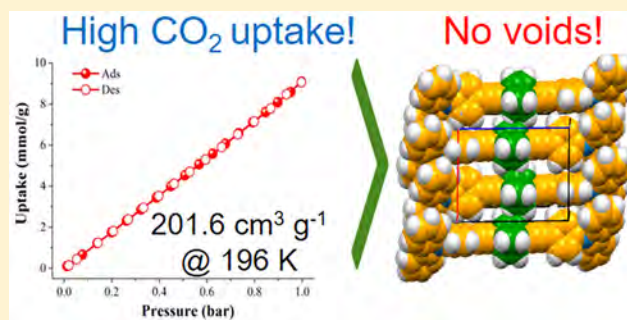
^{||}Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles, California 90095, United States

[⊥]Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Herosillo, No. 140, Saltillo, Coahuila 25294, México

[#]Centro de Investigaciones en Óptica, A.P. 1-948, León, Guanajuato 37000, México

S Supporting Information

ABSTRACT: We report for the first time the high sorption properties of a molecular rotor with no permanent voids or channels in its crystal structure. Such crystalline phase originates from THF, DCM, or the irreversible desolvation of entrapped benzene molecules. From these, the benzene in its solvate form acts as rotation stopper, as supported by dynamic characterization using solid-state ²H NMR experiments. In the solvent-free form, the diffusion of small quantities of iodine vapors caused a significant change in the intramolecular rotation, increasing the known activation energy to rotation from 8.5 to 10.6 kcal mol⁻¹. Notably, those results paved the way for the discovery of the high CO₂ uptake (201.6 cm³ g⁻¹ at 196 K, under 1 atm) and acetone (5 wt %), a sorption property that was attributed to both, the restriction of the molecular rotation at low temperatures and the flexibility of the molecular axle made of conjugated *p*-(ethynylphenylene), surrounded by carbazole.



that was attributed to both, the restriction of the molecular rotation at low temperatures and the flexibility of the molecular axle made of conjugated *p*-(ethynylphenylene), surrounded by carbazole.

INTRODUCTION

Carbon dioxide emissions generate the unwanted greenhouse gas effect¹ which is the main gas responsible for global warming. Therefore, a considerable reduction of the CO₂ emissions is crucial to limit the increase in average global temperature (below 275 K).² To address this issue, numerous porous materials with increasingly larger gas uptakes have been developed.³ Among them, porous organic materials⁴ have gained considerable attention as an alternative to metal–organic frameworks.⁵ They have numerous possible applications, among them gas storage,⁶ molecular separation,⁷ and catalysis.⁸ Interestingly, the term “porous” in these materials has evolved thanks to the interesting sorption properties found in molecular crystals: from the early requirement of well-defined channels within the crystals,⁹ to the current opinion that the presence of internal, interstitial, or latent voids are a prerequisite of the material to be considered porous.¹⁰

Depending on the nature of those voids, the porosity of these materials could be classified as intrinsic or extrinsic. For example, molecular cages are tailored solids that feature intrinsic porosity, which have been successively improved to show excellent sorption properties, though producing crystal-

line cages remains a great challenge.¹¹ However, crystalline solids with extrinsic porosity can result from molecules that form channels, like tris(*o*-phenylenedioxy)cyclophosphazene,¹² or by desolvation of the entrapped solvent molecules in calixarenes.¹³ In the latter cases, the resulting pores are not evidently interconnected, so the observed gas sorption has been attributed to the cooperative internal motion of the molecules, resulting in a collective process that enables a better diffusion process.¹⁴ Unfortunately, not many molecules crystallize in a channel-forming manner, nor is the desolvation route always a good strategy because it may render amorphous solids with reduced sorption properties.

The study and control of collective internal motion in crystalline solids is exactly the main goal in the field of molecular rotors.¹⁵ Particularly, it has been reported that when the rotors are embedded in porous scaffolds, the diffusion of a guest into the framework could modify the motion of the rotary component, and this could be used as a reliable internal probe of the interaction.¹⁶ On the basis of this idea, some research

Received: February 27, 2017

Published: May 14, 2017

groups have successfully incorporated mobile parts in permanently porous metal–organic frameworks (MOFs),¹⁷ periodic mesoporous organosilicas (PMOs),¹⁸ or polymers of intrinsic porosity (PIMs),¹⁹ among other porous materials.²⁰ Due to the vast number of these networks, this remains a fertile area for dynamic characterization but is hampered when the materials do not show internal motion due to the pore size or if the guest–host interaction is not detectable. In addition, some known complications of these materials, i.e., the low stability of some MOFs (challenging when working in humid conditions) or the low crystallinity of PMOs (difficult structure–function correlation), make it highly desirable to find crystalline, discrete organic compounds that feature both selective porosity and molecular motion.

This is precisely the strategy we envisioned as an alternative approach. That is, we would like to start with organic crystalline rotors, since they contain the structural elements that facilitate the intramolecular motion, and progressively fine-tune the structures with appropriate functional groups to enable the uptake of certain chemical species. Although our strategy is still in early stages, we were encouraged by the elegant work of the Sozzani group. We considered that our recently reported molecular rotor **1**,²¹ which shows a 6 MHz rotation frequency at room temperature, could be a useful structural platform for more elaborated structures with possible sorption properties. Therefore, we carried out proper control studies to obtain reference values for future compounds. Surprisingly, after solid-state experiments and physicochemical measurements, we found that this rotor shows an intriguing porosity that we termed “transient”, since the crystal structure has no internal voids and its sorption is triggered only by certain external stimulus, thus challenging the notion that a void is a prerequisite.

In this manuscript, we first describe how the internal motion of rotor **1**, studied by variable-temperature solid-state ²H NMR, has been proved to be sensitive to some chemical species. We start by describing the rotation of the molecular components in its known benzene solvate (form I), and we compared them to that of its thermally stable solvent-free crystal reported earlier (form II). The two types of motion, before and after the desolvation, helped us to discriminate the significant influence in the intramolecular motion of small quantities of benzene and iodine vapors diffused into the solvent-free crystals (Figure 1). From these, the iodine vapors significantly restrict the motion

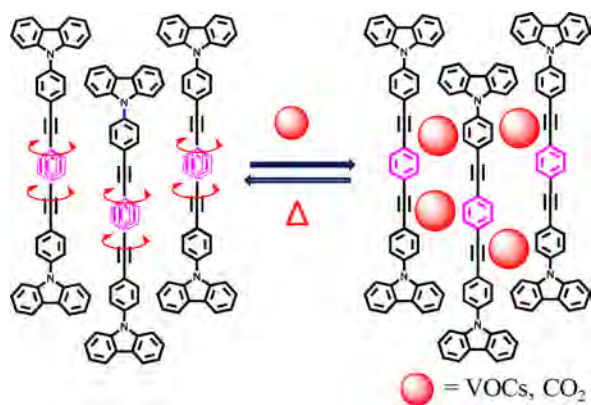


Figure 1. Changes in the rotational behavior of carbazole-based molecular rotor **1** reported here, upon the diffusion of external stimulus (VOCs = volatile organic compounds).

of the rotor, increasing the activation barrier to rotation by 2 kcal/mol, as compared to that of the nontreated sample. These experiments opened the door to N₂, CO₂, and several VOCs sorption experiments, showing high uptakes of CO₂ (39.6 wt % at 196 K, under 1 atm) and acetone (5.4 wt %). Considering that the X-ray crystal structure of **1**, obtained from synchrotron radiation, does not feature channels or voids, the uptake was attributed to the lack of intramolecular rotation and the flexibility of the central *p*-(ethynylphenylene) axle, which allows the formation of transient, selective pores.

RESULTS AND DISCUSSION

Intramolecular Dynamics of Phase I. While we have demonstrated in an earlier report that the central phenylene is the only mobile component in the solvent-free crystal, in the case of the solvate, the entrapped benzene should be recognized as an additional rotary constituent. Thus, dynamic characterization was carried out to determine how its presence within the crystal affects the behavior of the phenylene. An approach to probe only the potentially mobile components in the solvate was to carry out solid-state deuterium NMR experiments. This nucleus is widely used to identify internal dynamics in solid-state materials, due to the high sensitivity of the C–D bond to the geometry and rate of the motion; thus, if the deuterated molecular component undergoes a motion with a rotational frequency within 10⁴–10⁸ Hz, then it would be reflected in the deuterium spectrum.^{22,23}

The motion of benzene molecules in the solvate was studied by carrying out a crystallization of compound **1** in deuterated benzene. This strategy enabled us with the unique opportunity to capture the onset of the crystallization process,²⁴ by using a glass tube with a supersaturated solution of **1** in benzene-*d*₆ and acquiring different ²H spectra at room temperature (Figure S14). At the beginning of the crystallization, only a large isotropic signal was detected in the spectrum, reflecting that the deuterated solvent is moving freely. The gradual crystallization and the gentle removal of the excess of solvent caused a gradual transformation of the ²H line shape until two distinguishable shoulders with a distance between peaks of 62 kHz became dominant. The anisotropy of the line shape and the corresponding simulation revealed that the benzene-*d*₆ experiences a fast in-plane rotation (60° jumps or 6-fold rotation) when it crystallizes in between two molecules of **1** (Figure 2b). A similar rotational behavior has been reported before in other host–guest complexes.²⁵ Notably, if the temperature of the sample is raised only ten degrees, i.e., to 305 K, then an isotropic signal appears again in the spectrum, consistent with the escape of the benzene at the beginning of the desolvation and the phase transition. Finally, the lack of the signal in the spectrum evidenced the complete removal of benzene from the lattice at 315 K or higher (Figure S14).

A complementary view of this process was achieved by using the compound that contains a deuterated central 1,4-diethynylphenylene (1-*d*₄), crystallized from regular benzene. At the beginning of this experiment, two types of signals were observed, that is, one isotropic peak from the fully dissolved compound 1-*d*₄ tumbling around freely and a characteristic Pake pattern with two singularities separated by 132 kHz; these indicate that upon crystallization the central ring of compound **1** does no longer experiences free motion but is restricted to oscillations with very low frequency (10⁴ Hz) as illustrated in Figures 2 and S15. Heating the sample to 323 K caused a full desolvation of the sample, enabling the fast 180° rotation

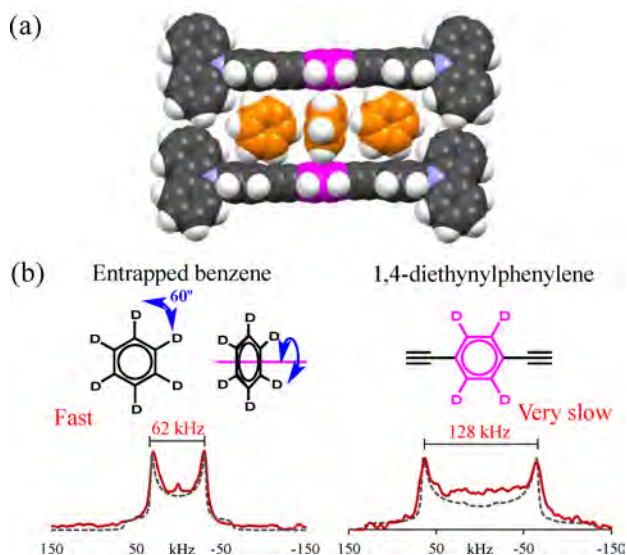


Figure 2. (a) Section of the crystal array of the benzene solvate of **1**. (b) ^2H wide-line spectra of the fast in-plane 6-fold rotation of benzene molecules and the very slow motion of the 1,4-diethynylphenylene fragment.

reported before (see Figure S15). In addition, HSM experiments helped us to assess the phase transition in a more controlled manner (Figure S29). The loss of solvent in **1** resulted in the generation of a crystalline powder, although this is not necessarily the case in other solvates that can render amorphous solids.²⁶

X-ray Structure of Solvent-Free Form II by Synchrotron Radiation. Besides the benzene desolvation that produces the solvent-free crystals of compound **1** (form II), such form can also be accessed from evaporation of dichloromethane or tetrahydrofuran solutions. After various unsuccessful attempts to grow large single crystals using these solvents and traditional methods, we resorted to the less explored gel-assisted crystallization method.²⁷ This approach reduces the rate of crystallization by regulating the diffusion of a

saturated solution through a tridimensional organic network, i.e., poly(ethylene) oxide.²⁸ This method provided larger needles that were successfully collected by X-ray diffraction using Cu $K\alpha$ radiation (three-day experiment) or synchrotron radiation. In both experiments the same structure was obtained, but the best crystallographic results evidently came from the synchrotron source and were selected for a detailed analysis. The crystallographic data for compound **1** is available in the Supporting Information and from the The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC deposit number 1534257) free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

The crystal structure was solved in the triclinic system in the space group $P\bar{1}$, showing two disordered positions of the central phenylene ring with a 50:50 occupancy, related by an angular displacement of ca. 75° (Figure 3a).²⁹ Relevant crystallographic parameters of the newly obtained form I along with those of previously reported form II are compiled in Table S1. Interestingly, besides the disorder in the central aromatic ring, no significant changes in the molecular conformation were observed with respect to the molecules in the solvate, which can be visualized as if the molecules were rigid rods piling up after the benzene escapes the lattice. One large difference is that in form II, only two phenylene rings remain coplanar and the third is out-of-plane compared to its fully coplanar conformation in the solvate (Figure S1). Interestingly, the crystal array shows a very dense columnar stack with numerous $\text{CH}\cdots\pi$ interactions among neighboring molecules, a packing that resembles a cogwheel of the macroscopic world and which fully supports our earlier findings of rapid internal motion in **1** (Figure 3b).

Diffusion of Benzene and Iodine Vapors in Form II.

After establishing the rotation of the molecular components in the benzene solvate of **1**, we explored if the phase transition was reversible from solvent-free to solvate; in this case, it should be reflected in the internal motion. To this end, recently desolvated crystals were exposed to benzene vapors on a glass plate in a closed vial. After 12 h, the crystals were analyzed under the optical microscope, at which time we noticed that the

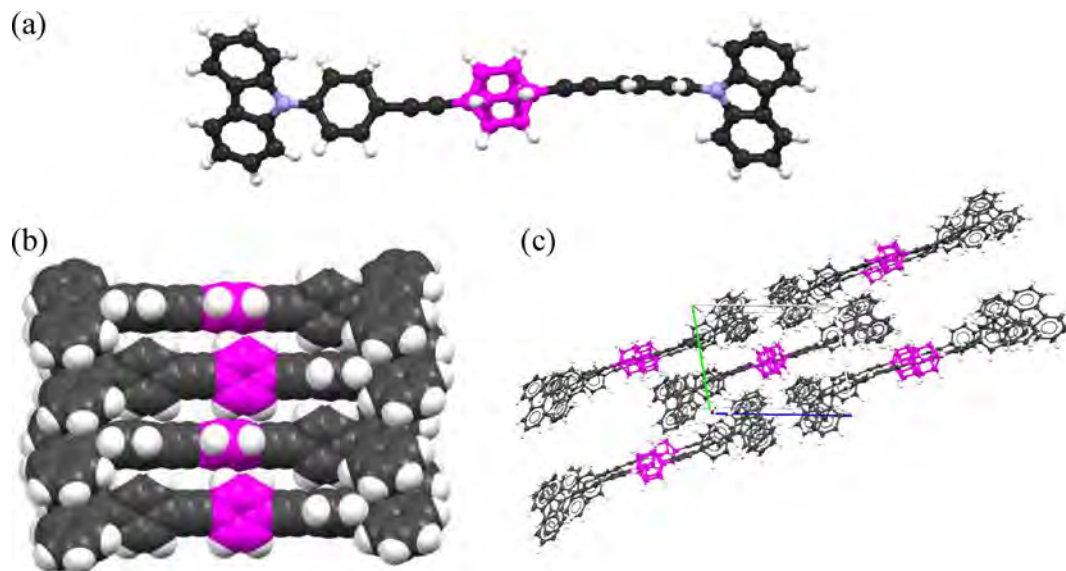


Figure 3. (a) Molecular structure of rotor **1** from synchrotron radiation. (b) Dense packing of **1** along one column, with no significant voids. (c) View down the a -axis of the columnar array.

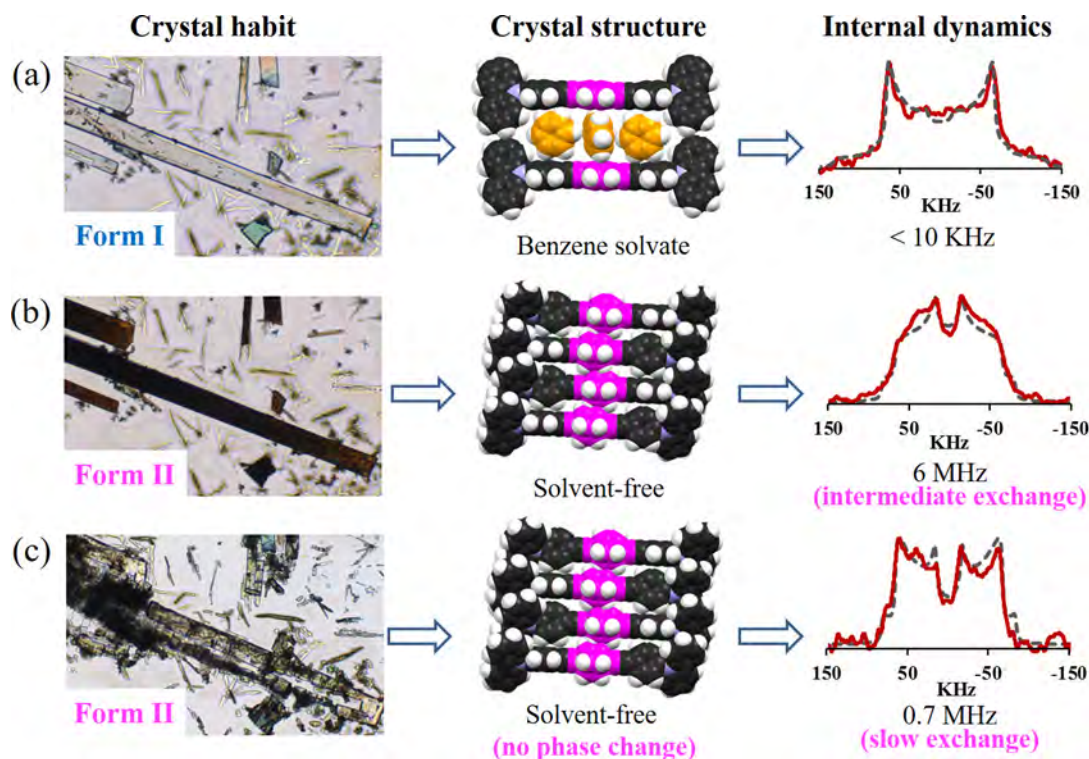


Figure 4. Overview of the changes in crystalline compound **1**. Columns: crystal habits (left), associated molecular structures (middle), and their corresponding internal rotation (right). Rows: (a) freshly crystallized solvate prisms where the entrapped benzene restricts the intramolecular motion, (b) solvent-free form obtained by heating the previous benzene-solvate, with rotation in the intermediate exchange, and (c) same solvent-free crystals exposed to benzene vapors (12 h), recovered some birefringence without changing the crystal phase but showed reduced rotation.

crystals were no longer opaque. Motivated by these results, the exposure was carried out using deuterated analog **1- d_4** to determine if the benzene solvate was restored. Remarkably, the deuterium spectrum of the exposed sample was significantly different when compared with those from the solvate or the solvent-free form (Figure 4).

The experimental ^2H spectrum of the treated sample was best fitted when considering that the central 1,4-diethynylphenylene- d_4 undergoes 180° jumps (2-fold flips) at a frequency of 0.70 MHz (Figure S17), confirming that some amount of benzene vapors was allowed back into the crystal lattice, without completely stopping the intramolecular rotation. Surprisingly, the PXRD pattern of this same sample showed exclusively the solvent-free phase II, with no traces of phase I. Nevertheless, a Le Bail fitting of the powder data (Table S2) revealed that the volume of the unit cell increases its size slightly, from $1572.12(2)$ to $1590.58(6) \text{ \AA}^3$, suggesting that a small amount of benzene could be diffused inside the crystal. Physicochemical studies detailed below showed that only a very small amount of benzene returns to the crystals and that minor quantity is the responsible of the changes in the intramolecular rotation.

Motivated by this result, we posed the hypothesis that this material could display sorption properties. To this end, we decided to evaluate the behavior of the solvent-free phase II using other chemical species. We decided to conduct an experiment reported by the Sozzani group,¹⁶ exposing a microcrystalline sample of solvent-free **1- d_4** to vapors of iodine for 12 h, during which the sample turned reddish-brown. Gratifyingly, the resulting deuterium line shape is analogous to the one obtained after exposition to benzene vapors, that is, the

rotational frequency of **1** at room temperature was reduced from 6 MHz down to ca. 0.75 MHz.

From the thermodynamic parameters of activation (enthalpy and entropy) of the untreated sample, it can be concluded that the rotation in compound **1** is not correlated, that is, the motion of each rotor inside the crystal is independent. With that in mind, we considered that a uniform slowdown of the intramolecular rotation upon vapors exposure can be considered as evidence of the presence of a small amount of I_2 inside the crystals.

Indeed, such chemical stimulus needed to be determined to further support our results. To ensure this, four additional studies were carried out: (1) powder X-ray diffraction (PXRD), (2) electron paramagnetic resonance (EPR), (3) X-ray fluorescence (XRF), and (4) variable-temperature ^{13}C CPMAS, as detailed below.

The PXRD results evidenced that the crystal structure does not significantly change upon exposure to iodine vapors, and no additional peaks were detected in the X-ray diffraction pattern (Figure S5). However, the Le Bail adjustment of the X-ray data reveals that the crystal lattice expands slightly upon treatment compared to that of the untreated sample from $1572.12(2)$ to $1596.78(2) \text{ \AA}^3$ along with small elongation of the lattice parameters and change in its angles as detailed in Table S2. The absence of new peaks in the diffractogram could be indicative that iodine is not located in a periodic manner but randomly diffused instead.

Moreover, EPR experiments clearly corroborated that the iodine (I_2) is incorporated into the crystals of **1** and that electrons are transferred from the rotor to iodine creating a charge-transfer complex between the I_2 and the rotor which facilitates the creation of holes as indicated by the Lorentzian

line centered at $g = 2.0048$ with a peak-to-peak line width ΔH_{pp} of ca. 10 G (Figures S9–S11); this is consistent with several reports of iodine-doped crystals of pentacene.³⁰

Additionally, we carried out XRF experiments³¹ to undoubtedly show the presence of iodine in the crystalline samples of rotor 1. According with these experiments, the pristine sample showed minimum traces of copper, palladium, and iodide coming from the cross-coupling reaction. When compared to the iodine-treated samples, there was an increase of about a factor of 10 in the L line of iodine as well as an increase of about a factor of 14.7 in the K line of iodine (Figure S8). The relatively high amount of iodine could be due to the superficial and diffused iodine.

Finally, solid-state NMR ¹³C CPMAS also supported the presence of iodine, by comparing the spectrum with that of the nontreated sample. We observed changes in the intensity of the signals associated with the central phenylene and the alkyne fragments, ca. 130 and 108 ppm, respectively, suggesting that iodine is nearby the central part of the molecule, affecting the ¹H → ¹³C cross-polarization (Figure S12). We also carried out variable-temperature ¹³C CPMAS experiments at 175, 295, and 375 K, and no significant changes were found, thus ruling out that the changes in the spectrum are due to chemical exchange of inequivalent carbons (Figure S13).

These results strongly suggested that the crystals of 1 allow the diffusion of a small amount of iodine vapors without undergoing a solid-to-solid phase transition; however, contrary to the labile benzene solvate, the I₂–phenylene interaction³² has been reported to be more persistent than the benzene–phenylene interaction. Qualitatively speaking, the reddish color of the sample was preserved for several hours or even days, indicating that the I₂ remained longer within the crystals.

Because of the longer persistence of I₂, a treated sample was used to acquire ²H experiments at different temperatures from 265 K up to 325 K. The line shape fitting analyses revealed that the central 1,4-phenylene still experiences 180° rotations even with I₂, as it occurred in the nontreated sample, but this time it must surpass a higher barrier to rotation ($E_a = 10.6$ kcal/mol), 2 kcal/mol more than that reported earlier for the solvent-free form, as illustrated in Figure 5, as a reference.

More importantly, the correlation between experimental and simulated data allowed the construction of an Eyring plot (Figure S19), to extract the enthalpy and entropy components of the processes (Table 1). The activation enthalpy ΔH^\ddagger from the iodine-treated sample is higher than that from the solvent-free form, which is consistent with the values of the activation energy to rotation. Interestingly, the entropy in the treated sample is larger than that of the solvent-free form. These results were interpreted as an evidence of the interaction between iodine and the central phenylene, making a more disordered transition state.

Considering all these results together, it became evident that the solvent-free phase of compound 1 can accommodate small amounts of chemical vapors within the crystals, i.e., benzene or iodine, both of which reduce the intramolecular rotation frequency without altering the crystallographic phase. Subsequently, we resorted to typical physicochemical measurements to explore in deep this behavior with other gases, as detailed below.

Transient Porosity of the Form II of Compound 1. As detailed in the Introduction, some discrete organic molecules have been reported as porous after the removal of encapsulated solvent molecules if the desolvation leaves empty cavities in the

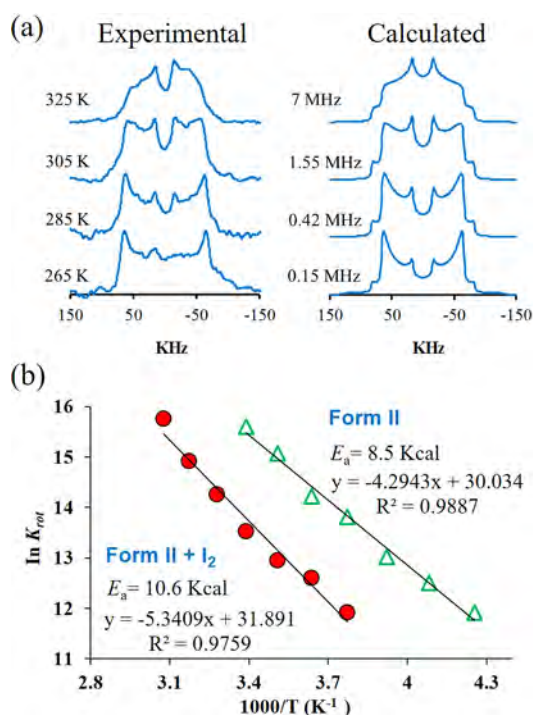


Figure 5. (a) Calculated and experimental ²H line shapes from the solid exposed to I₂. (b) Arrhenius plots with and without chemical vapors.

Table 1. Comparison of the Activation Parameters from the Arrhenius and Eyring Plots

	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (e.u.)
form II	35.5	1.1×10^{13}	33.5	-2.5
form II + I ₂	44.3	7.0×10^{13}	41.9	12.0

lattice, thus enabling several potential applications of the solids. However, according with the X-ray studies, the solvent-free form of compound 1 has a high density with no detectable voids, so it could be reasonable to say that porosity should not be expected. Nevertheless, the interesting results from solid-state NMR motivated us to carry out sorption experiments, starting with N₂ at 77 K. To this end, we used a sample of 1, in its solvent-free form II, activated under mild conditions at 353 K and 10⁻⁵ bar for only 30 min. We rationalized that these mild outgassing conditions were appropriate since this material should not be as rigid as zeolites or metal–organic frameworks (MOFs) and that perhaps higher temperatures and/or longer activation times could promote sample degradation. The activated sample of 1 was cooled down to 77 K, and a N₂ adsorption–desorption measurement was recorded. The very low N₂ uptake and the shape of the isotherm (nonporous, see Figure S22) confirmed that compound 1 does not have permanent pores. Importantly, the sample retained its crystallinity after the activation and the N₂ adsorption–desorption isotherm. Since the crystallinity was indeed retained, the very low N₂ uptake could be attributed to the poor selectivity for N₂.

Complementary investigations led us to prepare a new activated sample of 1 (under the same conditions 353 K and 10⁻⁵ bar for 30 min) for a CO₂ sorption experiment performed at 196 K and 1 bar. Excitingly, this time the isotherm (showed in Figure 6) indicated a reversible CO₂ uptake of approximately

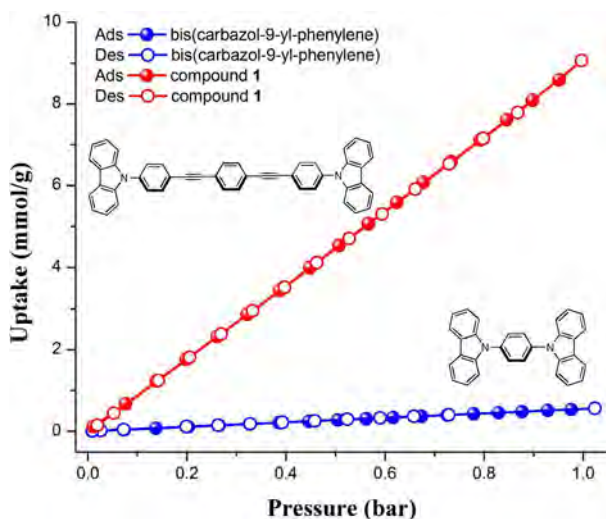


Figure 6. Adsorption (red solid circles) and desorption (red open circles) CO₂ isotherms for activated **1** compared to those of its shortest analog bis(carbazol-9-yl-phenylene) at 196 K.

9.0 mmol g⁻¹, with no hysteresis. The significant CO₂ uptake of **1** is 201.6 cm³/g, that is, 4 times higher than the reported sorption for the porous rotor mentioned before¹⁶ and comparable to tailored porous organic materials.³³ The uptake of **1** can even be compared to those exhibited by MOFs, with their characteristic permanent porosity due to their rigid walls and well-defined pores. For example, PCM-15³⁴ showed a CO₂ uptake of 14.1 mmol g⁻¹, with a BET surface area (calculated from its CO₂ adsorption at 196 K) of 1187 m² g⁻¹. Thus, we also estimated the surface area of activated **1** (*vide supra*), which was calculated from the CO₂ adsorption at 196 K to be 376 m² g⁻¹. The BET surface area of **1** is 2 times higher when compared to the permanently porous molecular rotor from the Sozzani group.

Subsequently, to corroborate the transient porosity of **1**, we decided to run two more cycles of CO₂ sorption experiments using the same sample but activating it between cycles (Figures S23 and S24). Remarkably, the adsorption–desorption isotherms exhibited the same reversible behavior and lack of hysteresis with total uptakes of 8.9 and 8.3 mmol g⁻¹, respectively. The average CO₂ uptake from the three sorption experiments was 8.7 mmol g⁻¹, and the corresponding BET surface area was 375.15 m² g⁻¹. It is noteworthy that after these CO₂ sorption experiments with cyclic measurements, the integrity of the solvent-free phase II was corroborated by the Rietveld refinement of its PXRD pattern (Figure S4). These results indicate that it is possible to promote a transient porosity in this molecular rotor with a completely reversible process as confirmed by the CO₂ desorption. We attributed this high stability to the carbazole heterocycles, which in the rotor **1** act as anchors, producing highly robust molecular rotors.

Mechanism of the Transient Porosity in 1. Considering the sorption behavior and the surface area of **1**, which is approximately one-third that found in the porous PCM-15, it is remarkable to see that the CO₂ uptake of rotor **1** is not a third of that of MOF but quite higher. The high adsorption and the nonlinear behavior of the uptake versus surface area is not typically observed on rigid porous materials, so it seemed interesting to explore whether a correlation exists between the sorption behavior, the structure and the rotational dynamics. To do this, we carried out CO₂ sorption cycles at, 295, 273,

250, 231, 212, and 196 K along with solid-state ²H NMR experiments (under N₂) at the same temperatures³⁵ (Figure 7).

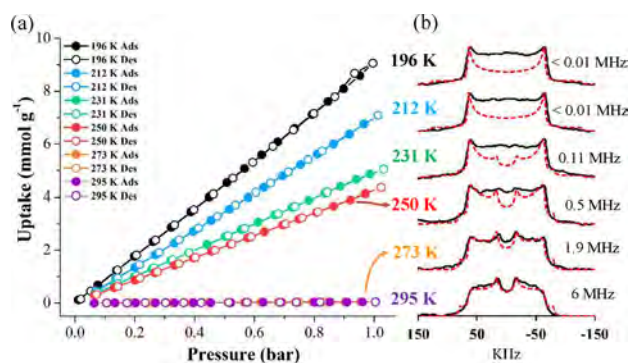


Figure 7. (a) Adsorption (solid circles) and desorption (open circles) CO₂ isotherms for activated **1**. (b) Experimental and simulated solid-state ²H NMR line shapes at the same temperatures of the sorption experiments.

Comparable to the CO₂ adsorption–desorption isotherm at 196 K, the isotherms at 212, 231, and 250 K exhibited fully reversible CO₂ uptakes of approximately 7.1, 5.0, and 4.4 mmol g⁻¹, respectively at 1 bar, but at 273 and 295 K no significant adsorption was observed (Figure 7). The absence of hysteresis, in the experiments between 212 and 250 K, is consistent with the results of CO₂ adsorption–desorption experiment at 196 K. Interestingly, the CO₂ linear sorption that was clearly observed in all experiments here has been previously observed in MOFs. For example, PCM-14³⁶ exhibited a very similar linear correlation for the CO₂ adsorption. Conversely, the absence of hysteresis for **1** in the desorption step emphasizes the flexibility of **1**, as compared to that of PCM-14 which is a robust and rigid porous material that showed a marked hysteresis due to the strong interaction of CO₂ molecules with Ca(II) open metal sites.³⁶

The isosteric CO₂ heat of adsorption (Q_{st}) for **1** was experimentally measured using two CO₂ isotherms (196 and 212 K) and the data were analyzed using a virial-type equation.³⁷ The value of $\ln(n/P)$ for a given amount adsorbed (n) was calculated by linear regression from the virial equation analysis (Figure S25). Thus, Q_{st} was equal to 15.4 kJ mol⁻¹, in good agreement with the value of the porous molecular rotor reported by the Sozzani group (21 kJ mol⁻¹).¹⁶

Regarding the intramolecular rotation, at 295 K the line shape that was best fitted to a 2-fold motion occurring at 6 MHz frequency. As the temperature gets lower, the line shape changes too, clearly reflecting the slowdown of the motion. Importantly, at 212 K and below, the experimental spectrum adopts the characteristic Pake pattern, suggesting that if any internal motion is present, it would take place at frequencies lower than 10⁴ Hz. Since the CO₂ adsorption was increasingly higher at lower temperatures, it seems that the internal motion plays a role in the adsorption of CO₂. However, we think it is also important to consider that very high gas sorption could arise from the particularly flexible backbone of rotor **1**, which is based on soft ethynyl linkages that are easily bendable.³⁸

Considering all the information, we postulate that the molecular flexibility and the lack of significant motion in **1** along with the relative pressure of CO₂ during the sorption experiments facilitate the gas molecules gradually going inside the crystalline sample at 196 K. Unfortunately, an *in situ* X-ray

study of the sample while performing the CO₂ sorption experiment was largely inaccessible. Instead, a visualization of the phenomenon was simulated, starting from the X-ray structure of **1** from synchrotron radiation and optimizing their geometries with two molecules of CO₂ inside. The simulations suggest that the CO₂ molecules could locate between the bent axes of **1** in this small cluster (Figure S26). To further support our argument, the shortest analog, bis(carbazol-9-yl)phenylene, a crystalline compound that has neither internal motion nor alkyne groups, was subjected to the same activation and sorption conditions and showed a negligible uptake (bottom of Figure 6).

Adsorption of Acetone. Encouraged by the CO₂ uptake results, we decided to evaluate the sorption capacity for solvent vapors. We explored several polar (acetone, acetonitrile, water, chloroform, ethanol, and methanol) and nonpolar solvents (benzene, hexane, and toluene) at 293 K. This temperature was chosen to avoid any solubility of compound **1** at higher temperatures (for example, 303 K).

The total uptakes for all the solvents were rather low (from approximately 0.4 to 1.2 wt %), except for acetone which shows a total uptake of 5.4 wt % (0.9 mmol g⁻¹) and a desorption hysteresis (Figure 8). The presence of acetone inside the

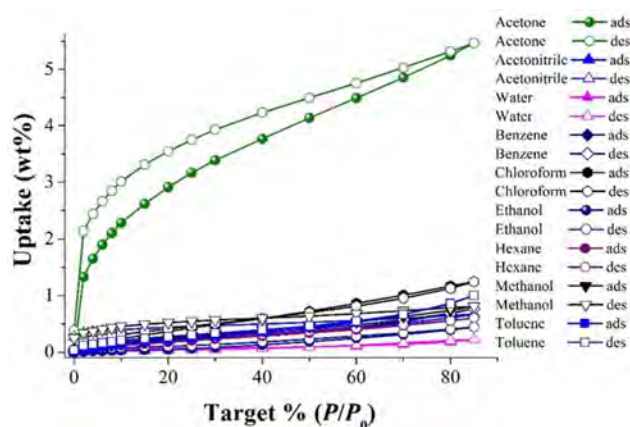


Figure 8. Vapor adsorption isotherms of compound **1** at 293 K and % $P/P_0 = 0-85$. Solid symbols represent adsorption and open symbols show desorption.

crystals of compound **1** was verified by FTIR (Figure S28), which showed a small band at 1715 cm⁻¹, corresponding to the C=O stretching, and no other significant changes were observed in the position of the bands. Using the new adsorption data, we went back to include acetone vapors in crystals of **1-d₄** and acquire solid-state NMR (Figure S18). Gratifyingly, the fitting of the experimental ²H line shape of the acetone-treated sample indicated a slightly slower internal motion of the central phenylene (0.6 MHz), as compared to the sample exposed to benzene vapors (0.7 MHz), verifying the larger acetone uptake with no phase changes (Figure S3). We propose that acetone accommodates not only within bent layers of **1** (Figure S27), but also via dipole interactions between the carbonyl group and the nitrogen atom from the carbazole group, giving rise to the hysteresis and reflecting the moderate physisorption between the relatively small and polar acetone vapor molecules and the carbazole heterocycles in compound **1**.

Indeed, the organic solvent uptake in **1** (ca. 0.9 mmol/g) is still lower than that found in a highly porous organic crystal

reported recently (2.5 mmol/g),³⁹ although it was completely unanticipated in this dense crystal. Finally, we carried out a PXRD experiment after these vapor adsorption measurements, which confirmed the retention of the crystallinity of compound **1** (Figure S2). The vapor uptakes are in excellent agreement with the results of the dynamic characterization, indicating that only a small quantity of vapors is required to cause a slowdown of the rotational frequency as opposed to a fully reversible process that would completely stop the intramolecular rotation.

CONCLUSIONS

This work describes the solid-state ²H NMR studies carried out to fully describe the internal dynamics of the molecular components in two crystal phases of rotor **1**. We have determined that benzene molecules contained inside the solvate (form I) experience rapid in-plane, 6-fold reorientations invisible to X-ray diffraction while acting as excellent stoppers for the internal rotation of compound **1**. When the benzene departures from the lattice, it triggers a phase transition that fully enables the motion of the rotator in **1**, which then adopts the thermally stable, solvent-free form II. Using the gel-assisted crystallization technique and synchrotron radiation, we obtained the X-ray structure of this form II, which is a densely packed organic crystal.

Interestingly, we have demonstrated that the rapid internal rotation in form II can be reduced by the diffusion of benzene or iodine vapors, which cause an increase of the E_a to rotation by 2 kcal/mol, as compared with that of the untreated crystalline solid. These findings led us to reveal the significant and selective CO₂ sorption properties of this seemingly nonporous rotor (201.6 cm³ g⁻¹), with a $SA_{BET} = 376$ m² g⁻¹. The uptake was favored by the lack of internal motion at 196 K and the flexible *p*-(ethynylphenylene) backbone of the molecular rotor **1**, thus creating the mentioned transient pores. Thanks to the carbazole heterocycle that surrounds this axle, the same crystalline sample can endure cyclic experiments without losing its crystallinity. Finally, the sorption behavior using different solvents was also explored, with the larger uptake found when using acetone (5%), which also cause a reduction of the internal motion. Our work highlights the pivotal role of a rotary movement as an internal probe sensitive to guests. Work toward the development of other structurally conjugated compounds with similar behavior may be useful to obtain responsive materials with future applications and is currently underway.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/jacs.7b02015.

Solid-state NMR spectra, single crystal and powder X-ray diffraction refinement details, DSC, TGA, sorption experiment details, EPR, X-ray fluorescence analyses (PDF)

Crystallographic information file for compound **1** (CIF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: brodriguez@iquimica.unam.mx

ORCID

Elí Sánchez-González: 0000-0002-5440-329X

Ilich A. Ibarra: 0000-0002-8573-8033

Braulio Rodríguez-Molina: 0000-0002-1851-9957

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

B.R.-M. thanks the financial support from CONACYT 238913. A. A.-G. thanks to CONACYT for a scholarship (279212). I.A.I. thanks the research funds from CONACYT (212318) and PAPIIT-UNAM (IN101517). The ALS is supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy, under contract no. DE-AC02-05CH11231. We acknowledge UCLA Department of Chemistry and Biochemistry for solid-state NMR. We thank for assistance Dr. Carmen García González (MS), M. Sc. Alejandra Nuñez Pineda (CCIQS, Thermal Analysis), Dr. Uvaldo Hernandez Balderas (CCIQS, PXRD), M. Sc. Virginia Gómez Vidales (EPR), María de los Angeles Peña González, and M. Sc. Elizabeth Huerta Salazar (NMR). This research was partially supported by Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural LANCIC Instituto de Física UNAM by CONACYT grants LN 232619, LN 260779, LN 271614, and LN 279740.

REFERENCES

- (1) Litynski, J. T.; Klara, S. M.; McIlvried, h. G.; Srivastava, R. D. *Environ. Int.* **2006**, *32*, 128–144.
- (2) Fuss, S.; Canadell, J. G.; Peters, G. P.; Tavoni, M.; Andrew, R. M.; Ciais, P.; Jackson, R. B.; Jones, C. D.; Kraxner, F.; Nakicenovic, N.; Le Quéré, C.; Raupach, M. R.; Sharifi, A.; Smith, P.; Yamagata, Y. *Nat. Clim. Change* **2014**, *4*, 850–853.
- (3) Xu, Q., Ed. *Nanoporous materials: synthesis and applications*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2013; pp 1–41.
- (4) Das, S.; Heasman, P.; Ben, T.; Qiu, S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1515–1563.
- (5) (a) Ricco, R.; Pfeiffer, C.; Sumida, K.; Sumbly, C. J.; Falcaro, P.; Furukawa, S.; Champness, N. R.; Doonan, C. J. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 6532–6542. (b) Tang, J.; Salunkhe, R. R.; Liu, J.; Torad, N. L.; Imura, M.; Furukawa, S.; Yamauchi, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1572–1580.
- (6) (a) Bandyopadhyay, S.; Anil, A. G.; James, A.; Patra, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 27669–27678. (b) Gu, S.; He, J.; Zhu, Y.; Wang, Z.; Chen, D.; Yu, G.; Pan, C.; Guan, J.; Tao, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18383–18392. (c) Evans, J. D.; Huang, D. M.; Hill, M. R.; Sumbly, C. J.; Sholl, D. S.; Thornton, A. W.; Doonan, C. J. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7746–7754.
- (7) (a) Hasell, T.; Miklitz, M.; Stephenson, A.; Little, M. A.; Chong, S. Y.; Clowes, R.; Chen, L.; Holden, D.; Tribello, G. A.; Jelfs, K. E.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1653–1659. (b) Lu, X.; Jin, D.; Wei, S.; Wang, Z.; An, C.; Guo, W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12118–12132. (c) Jin, Y.; Voss, B. A.; Jin, A.; Long, H.; Noble, R. D.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6650–6658.
- (8) (a) Maina, J. W.; Pozo-Gonzalo, C.; Kong, L.; Schütz, J.; Hill, M.; Dumée, L. F. *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 345. (b) Haikal, R. R.; Soliman, A. B.; Amin, M.; Karakalos, S. G.; Hassan, Y. S.; Elmansi, A. M.; Hafez, I. H.; Berber, M. R.; Hassani, A.; Alkordi, M. H. *Appl. Catal., B* **2017**, *207*, 347–357. (c) Guo, L.; Zeng, X.; Lan, J.; Yun, J.; Cao, D. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 1041–1047.
- (9) (a) Tian, J.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1909–1919. (b) Couderc, G.; Hulliger, J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1545–1554.
- (10) (a) Lo Meo, P.; Lazzara, G.; Liotta, L.; Riel, S.; Noto, R. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4499–4510. (b) Barbour, L. J. *Chem. Commun.* **2006**, 1163–1168. (c) Evans, J. D.; Huang, D. M.; Haranczyk, M.; Thornton, A. W.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 4133–4141.

- (11) (a) Hasell, T.; Cooper, A. I. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16053. (b) Jiang, S.; Chen, L.; Briggs, M. E.; Hasell, T.; Cooper, A. I. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6895–6898. (c) Burgun, A.; Valente, P.; Evans, J. D.; Huang, D. M.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8850–8853. (d) Tian, J.; Thallapally, P. K.; Dalgarno, S. J.; McGrail, P. B.; Atwood, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5492–5495.
- (12) (a) Tian, J.; Thallapally, P.; Liu, J.; Exarhos, G. J.; Atwood, J. L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 701–703. (b) Couderc, G.; Hertzsch, T.; Behrnd, N.-R.; Krämer, K.; Hulliger, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 170–175. (c) Sozzani, P.; Bracco, S.; Comotti, A.; Ferretti, L.; Simonutti, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1816–1820. (d) Sozzani, P.; Comotti, A.; Simonutti, R.; Meersmann, T.; Logan, J. W.; Pines, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2695–2698.
- (13) Herbert, S. A.; Janiak, A.; Thallapally, P. K.; Atwood, J. L.; Barbour, L. J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15509–15512.
- (14) (a) Ananchenko, G.; Moudrakovski, I. L.; Coleman, A. W.; Ripmeester, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5616–5618. (b) Holden, D.; Chong, S. Y.; Chen, L.; Jelfs, K.; Hasell, T.; Cooper, A. I. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4875–4879.
- (15) (a) Dron, P. I.; Zhao, K.; Kaleta, J.; Shen, Y.; Wen, S.; Shoemaker, R. K.; Rogers, C. T.; Michl, J. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5718–5732. (b) Catalano, L.; Perez-Estrada, S.; Wang, H.-H.; Ayitou, A. J.-L.; Khan, S. I.; Terraneo, G.; Metrangolo, P.; Brown, S.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 843–848. (c) Masuda, T.; Arase, J.; Inagaki, Y.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Ohhara, T.; Nakao, A.; Momma, H.; Kwon, E.; Setaka, W. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4392–4401. (d) Aprahamian, I. *Nat. Chem.* **2015**, *8*, 97–99. (e) Colín-Molina, A.; Pérez-Estrada, S.; Roa, A. E.; Villagrana-García, A.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez, M.; Brown, S. E.; Rodríguez-Molina, B. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12833–12836. (f) Comotti, A.; Bracco, S.; Sozzani, P. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1701–1710.
- (16) Comotti, A.; Bracco, S.; Yamamoto, A.; Beretta, M.; Hirukawa, T.; Tohnai, N.; Miyata, M.; Sozzani, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 618–621.
- (17) (a) Dong, J.; Tummanapelli, A. K.; Li, X.; Ying, S.; Hirao, H.; Zhao, D. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7889–7897. (b) Kano, P.; Haldar, R.; Reddy, S.; Hazra, A.; Bonakala, S.; Matsuda, R.; Kitagawa, S.; Balasubramanian, S.; Maji, T. K. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 15864–15873. (c) Horike, S.; Matsuda, R.; Tanaka, D.; Matsubara, S.; Mizuno, M.; Endo, K.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7226–7230. (d) Khudozhitkov, A. E.; Jovic, H.; Freude, D.; Haase, J.; Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 21704–21709. (e) Kolokolov, D. I.; Jovic, H.; Stepanov, A. G.; Guillerm, V.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4791–4794.
- (18) (a) Bracco, S.; Beretta, M.; Cattaneo, A.; Comotti, A.; Falqui, A.; Zhao, K.; Rogers, C.; Sozzani, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4773–4777. (b) Vogelsberg, C.; Bracco, S.; Beretta, M.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 1623–1632. (c) Comotti, A.; Bracco, S.; Valsesia, P.; Beretta, M.; Sozzani, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1760–1764.
- (19) Blanc, F.; Chong, S. Y.; McDonald, T. O.; Adams, D. J.; Pawsey, S.; Caporini, M. A.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15290–15293.
- (20) Comotti, A.; Bracco, S.; Mauri, M.; Mottadelli, S.; Ben, T.; Qiu, S.; Sozzani, P. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10283–10287.
- (21) Aguilar-Granda, A.; Pérez-Estrada, S.; Roa, A. E.; Rodríguez-Hernández, J.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez, M.; Rodríguez-Molina, B. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3435–3442.
- (22) Duer, M. J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*; Blackwell: Oxford, U.K., 2004; pp 293–330.
- (23) Macho, V.; Brombacher, L.; Spiess, H. W. *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *20*, 405–432.
- (24) (a) Hughes, C. E.; Harris, K. D. M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4982–4984. (b) Hughes, C. E.; Harris, K. D. M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6808–6810.
- (25) (a) Albulnia, A. R.; Graf, R.; Grassi, A.; Guerra, G.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4929–4931. (b) Masierak, W.; Emmler, T.;

Gedat, E.; Schreiber, A.; Findenegg, G. H.; Buntkowsky, G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18890–18896.

(26) Horike, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704.

(27) (a) Rizzato, S.; Moret, M.; Merlini, M.; Albinati, A.; Beghi, F. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 2455–2462. (b) Sharninghausen, L. S.; Mercado, B. Q.; Crabtree, R. H.; Balcells, D.; Campos, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18403–18410. (c) Mahieux, J.; Sanselme, M.; Coquerel, G. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 908–917. (d) Pietras, Z.; Lin, H.-T.; Surade, S.; Luisi, B.; Slattery, O.; Pos, K. M.; Moreno, A. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 58–63. (e) Oaki, Y.; Imai, H. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 711–716.

(28) Takahashi, Y.; Tadokoro, H. *Macromolecules* **1973**, *6*, 672–675.

(29) The same solution was obtained when the crystals were collected using the X-ray diffractometer with Cu K α 1 radiation, although the R_1 value was considerably larger (22%).

(30) (a) Yun, W. J.; Cho, J. M.; Lee, J.-K. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 848–851. (b) Brinkmann, M.; Videva, V. S.; Bieber, A.; André, J. J.; Turek, P.; Zuppiroli, L.; Bugnon, P.; Schaer, M.; Nuesch, F.; Humphry-Baker, R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8170–8179. (c) Lüssem, B.; Keum, C.-M.; Kasemann, D.; Naab, B.; Bao, Z.; Leo, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13714–13751.

(31) Kamaruzaman, D.; Ahmad, N.; Annuar, I.; Rusop, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, *52*, 11NL02–8.

(32) (a) Yan, Z.; Yuan, Y.; Tian, Y.; Zhang, D.; Zhu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12733–12737. (b) Pearson, A. J.; Xiao, W. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5361–5368.

(33) (a) Hisaki, I.; Nakagawa, S.; Ikenaka, N.; Imamura, Y.; Katouda, M.; Tashiro, M.; Tsuchida, H.; Ogoshi, T.; Sato, H.; Tohnai, N.; Miyata, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6617–6628. (b) Hisaki, I.; Nakagawa, S.; Tohnai, N.; Miyata, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3008–3012.

(34) Ibarra, A.; Hesterberg, T. W.; Holliday, B. J.; Lynch, V. M.; Humphrey, S. M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8003–8009.

(35) The new ^2H experiments were acquired at 92 MHz frequency.

(36) Ibarra, I. A.; Tan, K. E.; Lynch, V. M.; Humphrey, S. M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3920–3923.

(37) (a) Zhao, X.; Villar-Rodil, S.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9947–9955. (b) Ibarra, I. A.; Mace, A.; Yang, S.; Sun, J.; Lee, S.; Chang, J.-S.; Laaksonen, A.; Schröder, M.; Zou, X. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7219–7228.

(38) (a) Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863–1934. (b) Godt, A.; Schulte, M.; Zimmermann, H.; Jeschke, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7560–7564.

(39) Sheng, Y.; Chen, Q.; Yao, J.; Lu, Y.; Liu, H.; Dai, S. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3439–3442.