



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF A PARTIR  
DE TETRAFENILETILENO CON  
PROPIEDADES DE EMISIÓN INDUCIDA  
POR AGREGACIÓN

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

ESTEFANÍA GUADALUPE VERA ALVIZAR



CIUDAD DE MEXICO

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.

**JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Profesora: Ana Adela Sánchez Mendoza

**VOCAL:** Profesor: José Gustavo Ávila Zarraga

**SECRETARIO:** Profesor: Braulio Víctor Rodríguez Molina

**1er SUPLENTE:** Profesora: Irene Sara Audelo Méndez

**2° SUPLENTE:** Profesor: José Oscar Humberto Pérez Díaz

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

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

**ASESOR DEL TEMA:**

---

Dr. Braulio V. Rodríguez Molina

**SUSTENTANTE:**

---

Estefanía Guadalupe Vera Alvizar

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para el desarrollo de esta tesis “Síntesis y caracterización de bases de Schiff con propiedades de emisión inducida por agregación”, dentro del proyecto de ciencia básica 238913. Así como a PAPIIT-UNAM por el apoyo económico recibido para el proyecto IA201117 “Diseño de compuestos orgánicos y organometálicos: caracterización estructural, estudio de su dinámica interna y evaluación de sus propiedades emisivas”, que también formó parte del desarrollo de esta tesis.

Al Instituto de Química por los equipos y la infraestructura brindada para la realización de este proyecto. Asimismo, a sus técnicos académicos, Dra. Carmen García González, M. en C. Simón Hernández Ortega, Q. María de los Ángeles Peña González y Q. F. B. María del Rocío Patiño Maya.

También quiero extender un explícito agradecimiento a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda técnico del Laboratorio de Análisis Térmico y Análisis Elemental, dentro del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS UAEM-UNAM, por el apoyo brindado en la realización de los análisis térmicos. Al igual que al Dr. Diego Martínez Otero técnico del laboratorio de rayos X en el CCIQS, por su apoyo en los análisis de difracción de rayos X de monocristal a baja temperatura.

<b>Contenido</b>	
<b>Abreviaturas</b> .....	6
<b>Introducción</b> .....	7
<b>Antecedentes</b> .....	8
<b>Bases de Schiff</b> .....	9
<b>Tautomería</b> .....	10
<b>Fotocromismo</b> .....	13
<b>Termocromismo</b> .....	15
<b>Extinción de la emisión por agregación (ACQ)</b> .....	17
<b>Emisión inducida por agregación (AIE)</b> .....	18
<b>Hipótesis y objetivos</b> .....	23
<b>Hipótesis</b> .....	24
<b>Objetivo general</b> .....	24
<b>Objetivos particulares</b> .....	24
<b>Discusión de resultados</b> .....	25
<b>Síntesis y caracterización en disolución</b> .....	26
<b>Caracterización por RMN e IR de las bases de Schiff</b> .....	32
<b>Caracterización en estado sólido</b> .....	39
<b>Compuesto (4)</b> .....	39
<b>Compuesto (8)</b> .....	41
<b>Compuesto (12)</b> .....	42
<b>Compuesto (13)</b> .....	43
<b>Termocromismo</b> .....	44
<b>Pruebas de fluorescencia</b> .....	47
<b>Conclusiones</b> .....	51

<b>Sección Experimental</b> .....	53
<b>Reactivos e instrumentación</b> .....	54
<b>Procedimiento</b> .....	55
<b>Tetrafeniletieno</b> .....	55
<b>1-(4-nitrofenil-1,2,2-trifenil)eteno</b> .....	56
<b>4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina</b> .....	57
<b>Método 1. Síntesis de bases de Schiff</b> .....	58
<b>Método 2. Síntesis de bases de Schiff</b> .....	63
<b>(E)-3,5-dimetoxi-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol</b> .....	67
<b>4,4'-(2,2-difeniletén-1,1-diil)bis(nitrobenceno)</b> .....	68
<b>4,4'-(2,2-difeniletén-1,1-diil)dianilina</b> .....	69
<b>2,2'-((1E, 1'E)-(((2,2-difeniletén-1,1-diil)bis(4,1-fenilen)bis(azanililiden))bis(metaniliden))bis(4-nitrofenol)</b> .....	70
<b>Anexo I</b> .....	71
<b>Anexo II</b> .....	89
<b>Anexo III</b> .....	93

## Abreviaturas

Å	Angstrom (1 Å=1x10 <sup>-10</sup> m)
°	Grados
° C	Grados Celsius
AcOH	Ácido acético
ACQ	Extinción de la emisión por agregación
AIE	Emisión inducida por agregación
CCF	Cromatografía en capa fina
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
DCM	Diclorometano
DRXM	Difracción de rayos X de monocristal
EMAR	Espectrometría de masas de alta resolución
ESIPT	Transferencia intramolecular del protón en el estado excitado
EtOH	Etanol
g	Gramo
h	Hora
IR-FT	Infrarrojo con transformada de Fourier
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal multiple
MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Relación masa carga
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Señal simple
THF	Tetrahidrofurano
TPE	Tetrafeniletileno

## Introducción

Durante los últimos años el desarrollo de moléculas orgánicas con propiedades fluorescentes altamente eficientes ha sido de gran interés para diversos grupos de estudio debido a sus aplicaciones prácticas en la química de materiales,<sup>1</sup> especialmente en la construcción de dispositivos ópticos y optoelectrónicos, incluidos los diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), transistores orgánicos de efecto de campo, así como materiales fotosensibles.<sup>2</sup> El principal problema técnico que presentan la mayoría de los fluoróforos orgánicos, es la pérdida de la emisión por agregación (ACQ), ya que se requieren formar láminas delgadas del compuesto para construir los dispositivos. Afortunadamente, en 2001 Ben Zhong Tang y su equipo de trabajo descubrieron un grupo de compuestos altamente emisivos en el estado sólido, fenómeno al que denominaron emisión inducida por agregación (AIE).

Actualmente una de las formas más populares y prácticas para diseñar nuevos fluoróforos emisivos en el estado sólido, consiste en unir dos fragmentos orgánicos conjugados, donde uno de ellos presente AIE, de preferencia mediante una ruta de síntesis sencilla, tal es el caso de la síntesis de bases de Schiff.

Este proyecto comprendió el diseño, síntesis y caracterización espectroscópica de una familia de fluoróforos, cuya estructura estuviese conformada por bases de Schiff y tetrafeniletileno, compuesto conocido por presentar AIE, al igual que la evaluación de sus propiedades emisivas.

Nuestros estudios demuestran que es posible obtener compuestos fluorescentes con mejora en la emisión de hasta 20 veces en comparación con su precursor inmediato.

---

<sup>1</sup> Mukherjee, S., Salini, P. S., Srinivasan, A. & Peruneralathan, S., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 17148.

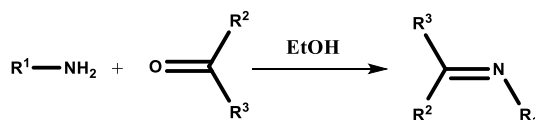
<sup>2</sup> Urban, M., Durka K, Jankowski P., Serwatowski, J., & Luli. ski, S., *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 8234



# Antecedentes

## Bases de Schiff

Fue durante el siglo XIX que se reportó por primera vez la síntesis de bases de Schiff (también conocidas como iminas o azometinas) por Hugo Schiff, de donde proviene su nombre.<sup>3</sup> La síntesis clásica de estos compuestos conlleva la condensación de un grupo carbonilo (C=O) con una amina primaria,<sup>4</sup> ambos disueltos en un disolvente que cuente con protones lábiles (usualmente EtOH), ya que esta reacción es catalizada por medios ácidos,<sup>5</sup> obteniendo así un grupo imina (C=N) (Esquema 1). Sin embargo, el método de obtención de éstas depende ampliamente de las características de los sustratos usados, es por eso que en la literatura existen diversas metodologías reportadas para su síntesis.



donde R<sup>1</sup>= alquil o aril  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = -H, aril o alquil

Esquema 1. Síntesis general de iminas.

Las bases de Schiff han sido muy estudiadas dentro del área de la química debido a que son importantes intermediarios en la síntesis de compuestos bioactivos, presentan un actividad biológica importante,<sup>6</sup> se usan como auxiliares en síntesis asimétrica, sus complejos metálicos son usados en una gran variedad de procesos catalíticos<sup>7</sup> y más recientemente, se han empleado como sensores químicos.<sup>8</sup>

<sup>3</sup> da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M.A., Martinis, C.V. B. & de Fátima, A., *J. Adv. R.*, **2011**, 2,1.

<sup>4</sup> Guillaume, K. C., Jean-Baptiste, K. N., Claude, K. A. L., Kouame, B. A., Francois, K. R. J., Nahossen, Z. & Pasca R., *Chem. Sci. Trans.*, **2017**, 6(2), 243.

<sup>5</sup> Wade, L. G. Jr., *Química Orgánica*, **1993**, Pearson Education, México.

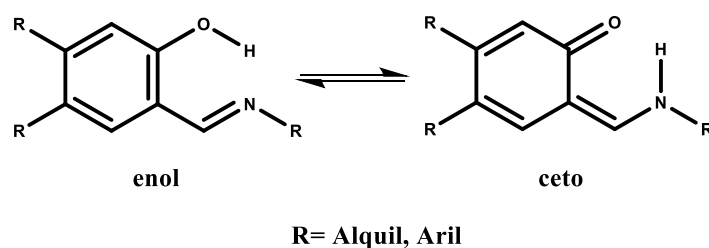
<sup>6</sup> Przybylski, P., Huczynski, A., Pyta, K., Brzezinski, B. & Bartl F., *Curr. Org. Chem.*, **2009**, 13, 124.

<sup>7</sup> Cozzi, P. G., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 410.

<sup>8</sup> Li, H. -Y., Gao, S. & Xi, Z., *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, 12, 300.

## Tautomería

Las bases de Schiff son muy empleadas en diversos campos debido a sus propiedades fisicoquímicas, biológicas y farmacológicas, pero existe un subgrupo dentro de ellas, cuya estructura comprende a una imina aromática con un grupo hidroxilo en posición *orto* a ésta, que adquieren especial atención puesto que sus propiedades ópticas (absorción y emisión) se ven fácilmente modificadas por medio de estímulos físicos.<sup>9</sup> Estos cambios se atribuyen principalmente a que dentro de estas moléculas puede existir un equilibrio tautomérico enolimina-cetoenamina. Este equilibrio químico está íntimamente relacionado con las propiedades foto-, solvato- y termocrómicas que presentan estos compuestos (Esquema 2).

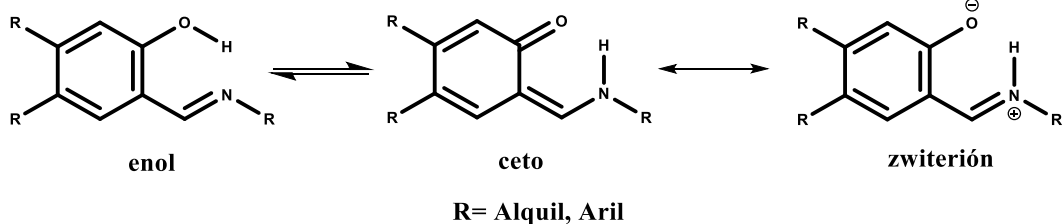


Esquema 2. Tautomería que presentan las bases de Schiff.

Como todo equilibrio químico, éste puede ser modificado por diferentes factores, de tal forma que la estabilidad de alguno de los tautómeros dependerá de las condiciones en las que se encuentre el compuesto a examinar. Se sabe que las salicilidenanilinas y naftaldiminas en estado gaseoso y disolución a temperatura ambiente usualmente se encuentran en forma de enol, mientras que la forma ceto es más fácil encontrarla en estado sólido, ya que se estabiliza por interacciones electrostáticas intramoleculares, aunque realmente la mayoría de las veces es la forma que adopta es zwitterión, la cual se estabiliza por el fuerte puente de hidrógeno intramolecular (Esquema 3).<sup>10</sup>

<sup>9</sup> Chatziefthimiou, S. D., Lazarou, Y. G., Hadjoudis, E., Dziembowska, T. & Mavridis, I. M., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 23701.

<sup>10</sup> Minlia, V. I., Tsukanov, A. V., Dubonosov, A. D. & Bren, V. A., *J. Mol. Struct.*, **2011**, *998*, 179.



Esquema 3. Forma Zwitterión en bases de Schiff.

En 2003, Keiichiro Ogawa y sus colaboradores reportaron que la formación de agregados en disolución favorecía la aparición del tautómero ceto en bases de Schiff. Esto se comprobó a partir de estudios de absorción realizados a una familia de salicilidenanilinas, en donde se observaba la presencia de otra banda de absorción en disoluciones concentradas de las salicilidenanilinas a bajas temperaturas (figura 1).<sup>11</sup>

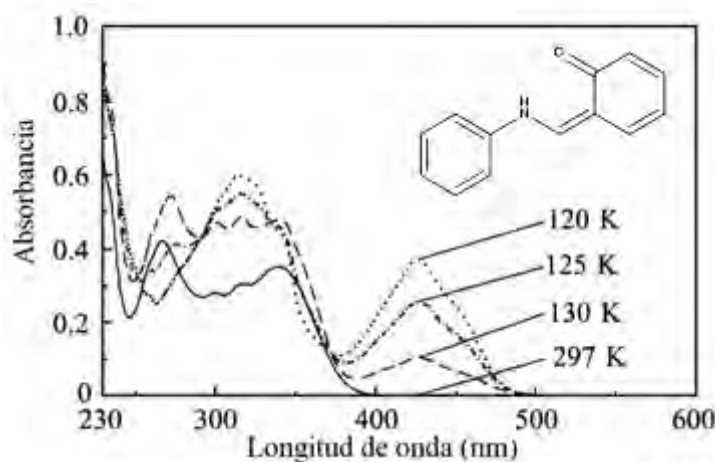


Figura 1. Espectro de absorción a T(K) variable para una salicilidenanilinas, realizada por Ogawa.

Otro factor importante a considerar en la presencia mayoritaria de alguno de los tautómeros es la estructura del compuesto en cuestión. En bases de tipo benzoanilinas la presencia de la cetoenamino -a temperatura ambiente- conlleva la transferencia del protón hacia el nitrógeno, lo que implica la pérdida de la aromaticidad del compuesto,<sup>9</sup> en otras palabras, entre más factible sea la pérdida de la aromaticidad en el compuesto más probable es encontrarlo en la forma ceto.

<sup>11</sup> Ogawa, K. & Harada, J, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 647, 211.

Un ejemplo de esto lo podemos observar en los compuestos A y B (figura 2), en el caso de la molécula A la pérdida de la aromaticidad está restringida a un anillo del naftaleno, en cambio en B la aromaticidad envuelve a los dos anillos.<sup>12</sup>

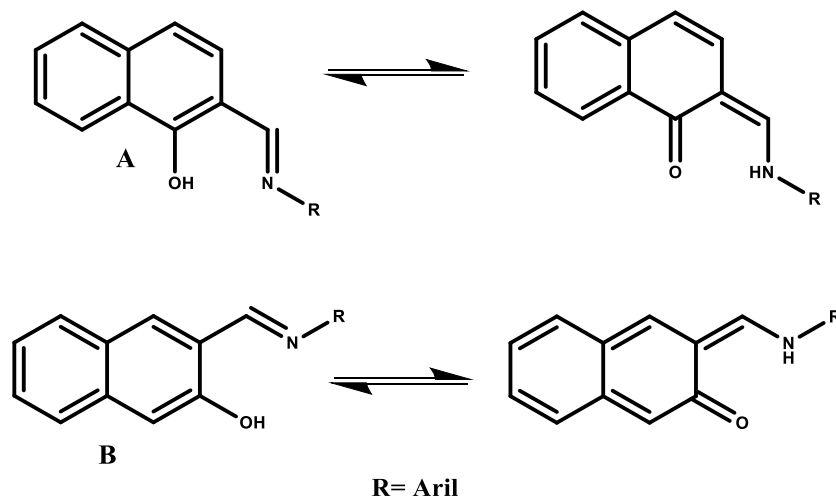


Figura 2. Tautomería de A y B.

La estabilidad (o proporción) de cualquiera de los tautómeros puede ser evaluada directamente por medio de métodos espectroscópicos (RMN, IR, UV-Vis, etc.). Uno de los más usados es IR en cuyo caso las bandas correspondientes al estiramiento C=O se encuentran en frecuencias de (1633-1624)  $\text{cm}^{-1}$  mientras que las correspondientes a C=N se encuentran en frecuencias (1623-1614)  $\text{cm}^{-1}$ , igualmente el encontrar una banda en zonas que comprenden (1540-1546)  $\text{cm}^{-1}$  y (1213-1217)  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de C=C o C-N respectivamente,<sup>13</sup> con lo cual se puede deducir el tautómero presente, lamentablemente en muchas ocasiones la complejidad del espectro hace imposible la asignación de señales.

También se ha encontrado que el empleo de RMN en estado sólido es muy útil y de sencilla interpretación en el estudio del tautomerismo en las bases de Schiff,<sup>14</sup> puesto que el encontrar señales entre 150-160 ppm es típico para la forma enol,

<sup>12</sup> Fabian, W. M. F., Antonov, L., Nedeltcheva, D., Fadhil, S. Kamounah, F. S. & Taylor, P. J., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 7603.

<sup>13</sup> Salaman, R. S. & Saleh, N. A. I., *Spectrosc. Lett.*, **1997**, *30*:7, 1289.

<sup>14</sup> Alva-Astudillo, M. E., Chokotho N. C. J., Jarvis, T. C., Johnson, C. D., Lewis, C. C. & McDonnell, P. D., *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 5919.

mientras que señales en el rango de 192-239 ppm indican la presencia del tautómero ceto.<sup>15</sup>

## Fotocromismo

El fotocromismo se define como la transformación reversible de una sola especie química entre dos estados, únicamente distinguibles por presentar espectros de absorción diferentes.<sup>16</sup> Este fenómeno fue mencionado por primera vez en 1867 por Fritsche,<sup>17</sup> quien observó que el tetraceno sufría un cambio de color reversible al ser sometido a una fotoreacción, y desde entonces se han reportado un sinnúmero de nuevos compuestos que presentan esta propiedad. Actualmente, el estudio de esta propiedad en los compuestos orgánicos cristalinos ha ido en aumento debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas.

En 1909, Senier y Shephard, observaron este comportamiento en compuestos cristalinos de tipo salicilidenanilinas por primera vez,<sup>16</sup> pero fue hasta 1954 que Cohen y colaboradores realizaron estudios más profundos con respecto a anilinas cristalinas, con lo que confirmaron que muchos de estos compuestos pueden presentar dos formas cristalinas y pueden ser diferenciables a simple vista por sus propiedades fotoquímicas y su coloración (amarillo o naranja-rojo).<sup>18</sup> En su estudio, denotaron la importancia de un grupo hidroxilo en posición orto con respecto a la imina para que se presente el fenómeno de fotocromismo,<sup>19</sup> al igual que la exhibición de fotocromismo al realizar variaciones en la temperatura.

El proceso asociado con el fotocromismo en las bases de Schiff con estructura de salicilidenanilinas, corresponde a cambio de conformación que estas pueden sufrir (tautómero Z-ceto que pasa a E-ceto –Esquema 4- que es el producto fotocromático) debido a la transferencia intramolecular del protón en el estado excitado (ESIPT por sus siglas en inglés), el cual ocurre cuando, en el estado basal, dos mitades  $\pi$ -

---

<sup>15</sup> Kamienski, B., Schilf, W., Dziembowski, T., Rozwadowski, Z. & Szady-Chelmieńska, A., *Solid State Nucl. Mag.*, **2000**, 16, 285.

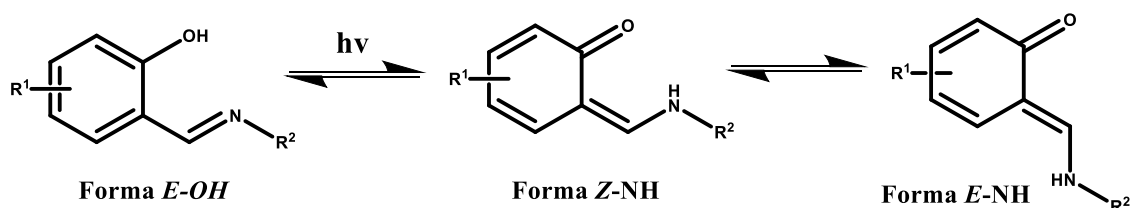
<sup>16</sup> Dürr, H. & Bouas-Laurent, H., *Photochromism: Molecules and Systems*, **1990**, Elsevier, Amsterdam.

<sup>17</sup> Hadjoudis, E. & Mavridis I. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 579.

<sup>18</sup> Hadjoudis, E., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 246, 127.

<sup>19</sup> Ryoichi, N., Takayoshi, K., Junko, N., Saburo, N., *B. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, 50, 1909.

conjugadas están unidas por un puente de hidrógeno  $X_1-H \cdots X_2$  (donde  $X_1$  y  $X_2$  son átomos electronegativos diferentes) que es fotoexcitado, provocando así que el puente de hidrógeno se reorganice  $X_1 \cdots H-X_2$ ; dependiendo de la barrera energética de ESIPT, se pueden observar una o dos señales en el espectro de absorbancia, o fluorescencia, según sea el caso (figura 3).<sup>20</sup>



Esquema 4. Conformaciones que se pueden presentar en bases de Schiff.

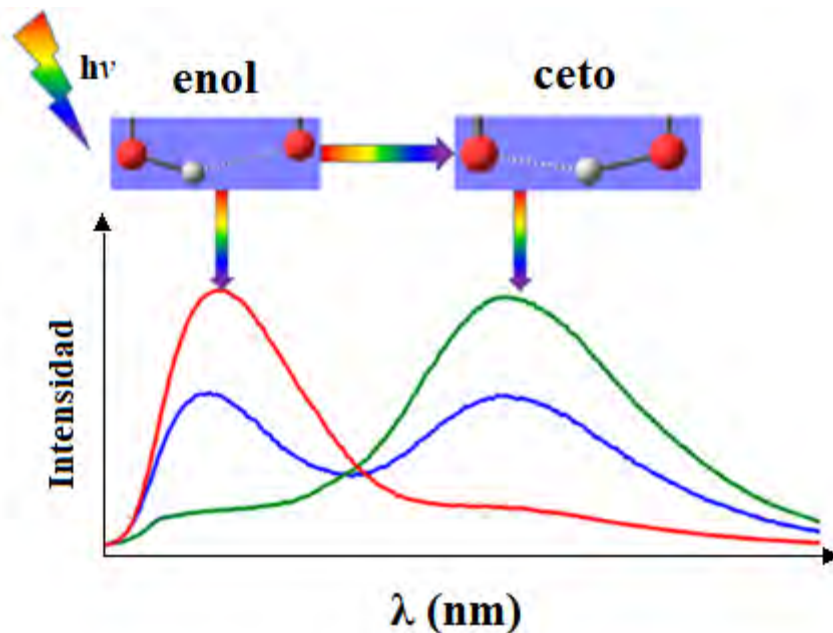


Figura 3. Representación esquemática de espectros de emisión de fluorescencia que se pueden presentar en bases de Schiff fotocromáticas. La línea roja representa el espectro de emisión del tautómero enol, la línea verde representa al tautómero ceto y la azul representa la presencia de los dos tautómeros.

El fotocromismo en las salicilidenanilinas también está íntimamente relacionado con el empaquetamiento cristalino de las moléculas, ya que este fenómeno requiere que exista suficiente espacio dentro de la celda cristalina para que se pueda llevar a

<sup>20</sup> Zhou, P. & Ha, K., *Acc. Chem. Res.*, DOI:10.1021/acs.accounts.8b00172.

cabo el cambio de conformación.<sup>9</sup> Generalmente los cristales fotocromicos presentan un empaquetamiento de estructura abierta, en la que el anillo que corresponde a la anilina está girado 50° con respecto al plano, impidiendo que haya interacciones muy fuertes entre molécula y molécula (figura 4).<sup>21</sup> Una forma de obtener bases de Schiff fotocromicas es utilizar sustratos que contengan grupos voluminosos ya sea en el anillo de la anilina como en el del salicilaldehido, los cuales impidan la planaridad de la molécula.

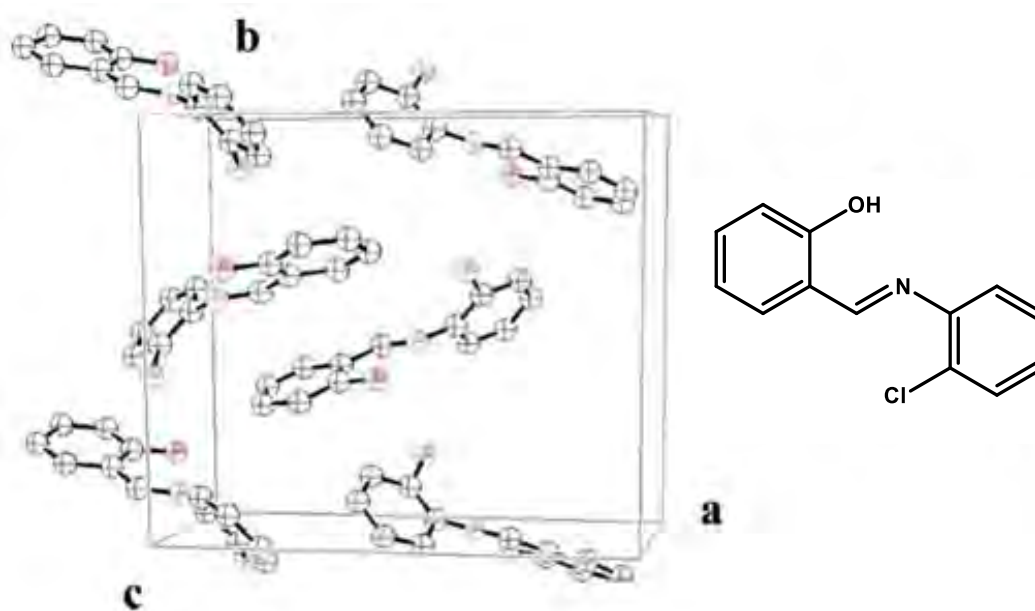


Figura 4. Empaquetamiento cristalino de estructura abierta, que corresponde a la molécula de la derecha.

Cabe mencionar que cuando el factor de la cristalinidad se pierde, como en el caso de vidrios rígidos o disoluciones, todas las salicilidenanilinas parecen ser fotocromicas, pero el proceso es tan rápido en disolución que únicamente puede ser observado a través de fotólisis flash.<sup>22</sup>

### Termocromismo

En el mismo estudio realizado por Cohen sobre bases de Schiff, encontraron que al calentar las salicilidenanilinas que no presentaban fotocromismo, se observaba un

<sup>21</sup> Hadjoudis, E., Chatziefthimiou, S. D. & Mavridis, I. M., *Curr. Org. Chem.*, **2009**, 13, 269.

<sup>22</sup> Hadjoudis, E., *Mol. Eng.*, **1995**, 5, 301.



espectro de absorbancia similar al de las que si tenían fotocromismo. Este cambio en el espectro de absorbancia se debía que las bases estudiadas eran termocrómicas.<sup>18</sup> El termocromismo se define como el cambio de color, reversible, de cualquier sustancia al variar la temperatura.<sup>23</sup>

El termocromismo no es una propiedad exclusiva de las bases de Schiff, un gran número de compuestos se han encontrado que presentan este fenómeno, como por ejemplo los espiropiranos, algunos etilenos como el diaxantano, disulfuros;<sup>24</sup> compuestos de coordinación y compuestos organometálicos,<sup>25</sup> entre otros.

El mecanismo responsable del termocromismo varía dependiendo de la estructura de la molécula,<sup>24</sup> en el caso de las bases de Schiff, este proceso se ha adjudicado a la transferencia del protón que se da entre los tautómeros enolimina y cetoenamina al variar la temperatura.

Como se mencionó anteriormente, el fotocromismo en estado cristalino de las salicilidenanilinas está ampliamente relacionado con el empaquetamiento del compuesto. De la misma forma, las bases de Schiff termocrómicas –de tipo salicilidenanilinas- generalmente presentan un empaquetamiento de estructura cerrada (figura 5), en donde las moléculas son planas, promoviendo así interacciones de tipo  $\pi \cdots \pi$  fuertes, con distancias interplanares cortas (3.5 Å). Este acomodo de las moléculas es importante ya que el termocromismo depende de la basicidad del nitrógeno de la imina y al encontrarse las moléculas planas permiten que la basicidad del nitrógeno sea mayor ya que su par de electrones no se traslapa con el anillo aromático de la anilina, existiendo así un puente de hidrógeno intramolecular fuerte.<sup>17</sup>

---

<sup>23</sup> Harada, J., Fujiwara, T. & Ogawa, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 16216.

<sup>24</sup> Day, J. H., *Chem. Rev.*, **1963**, 63 (1), 65.

<sup>25</sup> Day, J. H., *Chem. Rev.*, **1968**, 68 (6), 649.

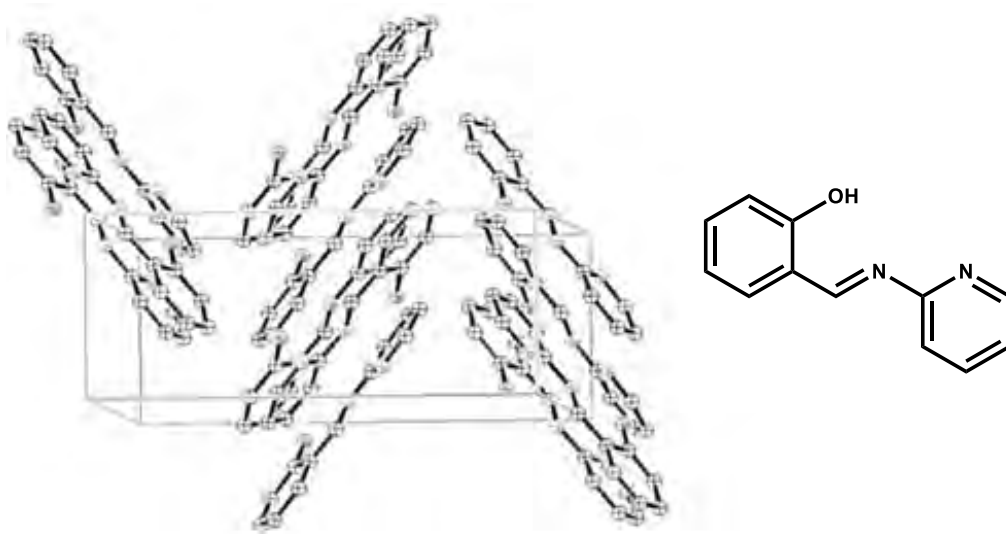


Figura 5. Empaquetamiento de estructura cerrada de N-salicilidien-2-aminopiridina (a la derecha).

### Extinción de la emisión por agregación (ACQ)

En años recientes el interés en el desarrollo de fluoróforos orgánicos ha ido en aumento debido a sus aplicaciones como sensores químicos y biológicos, al igual que su posible uso en el desarrollo de materiales optoelectrónicos como son los diodos emisores de luz orgánicos y láseres orgánicos en el estado sólido,<sup>26</sup> sin embargo, los avances en este ámbito se ha visto afectado debido a que la emisión en muchos fluoróforos orgánicos depende de la concentración de estos y comúnmente la emisión empeora a altas concentraciones.<sup>27</sup>



Figura 6. Fenómenos de agregación para N,N-diciclohexil1,7-dibromo-3,4,9,10-perileno-tetracarboxidiamida **DDPD**, en THF/agua.

<sup>26</sup> Zhang, G., Hu, F. & Zhan, D., *Langmuir*, **2015**, 31, 4593.

<sup>27</sup> Hong, Y., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5361.

La principal causa de esta pérdida de la emisión a mayores concentraciones se ha relacionado a la formación de agregados, este efecto se le conoce como extinción de la emisión por agregación (ACQ por sus siglas en inglés). En la figura 6 podemos observar un ejemplo de ACQ, en este caso se prepararon disolución de DDPD en THF con ciertas proporciones de agua, como el DDPD no es soluble en agua esto provocó que el compuesto formará agregados y como se ve en la imagen la fluorescencia del compuesto desapareció.

En el caso de los agregados formados por DDPD, los anillos del perileno experimentan un fuerte apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , este apilamiento es el que impide que la fluorescencia se observe en el estado sólido<sup>27</sup> y es una explicación consistente con la estructura de los fluoróforos convencionales, puesto que la mayoría de estos presentan estructuras planas y rígidas con anillos fusionados,<sup>28</sup> porque se sabe que la fluorescencia en moléculas orgánicas mejora al aumentar la conjugación de estas.<sup>29</sup>

### **Emisión inducida por agregación (AIE)**

El desarrollo de materiales fluorescentes con una alta eficiencia en el estado sólido es de interés científico y tecnológico, ya que los fluoróforos comúnmente se usan en forma de películas sólidas para sus aplicaciones prácticas.<sup>30</sup> Una limitante para su desarrollo es el efecto de extinción de la fluorescencia por agregación (ACQ), descrita anteriormente.

En 2001, Ben Zhong Tang y su equipo de trabajo observaron en una serie de compuestos basados en silaciclopentadieno (figura 7) altamente conjugados, los cuales no eran fluorescentes en disolución pero sí emitían al formar agregados. Ellos acuñaron el término emisión inducida por agregación (AIE por sus siglas en inglés) para describir este nuevo fenómeno contrario al ACQ.<sup>31</sup>

---

<sup>28</sup> Skoog, D. A., West, D. M & Holler, F. J., Química Analítica, **1995**, McGraw Hill, México.

<sup>29</sup> Weiss, J., *Nature*, **1943**, 152, 176.

<sup>30</sup> Yuan, W. Z., Lu, P., Chen, S., Lam, J. W. Y., Wang, Z., Liu, Y., Kwok, H. S., Ma, Y. & Tang, B. Z., *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 2159.

<sup>31</sup> Hong, Y., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z., *Chem. Commun.*, **2009**, 29, 4332.



Figura 7. Pruebas de fluorescencia de hexafenilsilole.

Zhong Tang y su equipo concluyeron que, el AIE en las moléculas se debía a que los múltiples anillos unidos por un enlace sencillo alrededor del silaciclopentadieno podían rotar libremente en disolución, provocando que la molécula al ser excitada se relajara por medios no radiativos. Mientras que al formar agregados la rotación se restringe lo que permite que la molécula libere energía por un decaimiento radiativo. Esta propiedad no es exclusiva de los siloles, pero es común en compuestos con esta estructura,<sup>30</sup> tal es el caso del tetrafeniletileno –TPE- (figura 8).

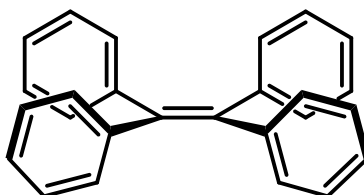


Figura 8. Estructura del tetrafeniletileno (TPE).

También se sabe que las bases de Schiff por si solas, pueden presentar propiedades de AIE.<sup>32</sup> este fenómeno, al igual que en el TPE y los siloles, está relacionado a la restricción de la rotación al formar agregados, pero el que se presente depende en gran medida de la arquitectura de la molécula.<sup>33</sup>

<sup>32</sup> Ma, X. F., Sun, R., Cheng, J. H., Liu, J. Y., Gou, F., Xiang, H. & Zhou, X. G., *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, 345.

<sup>33</sup> Zhang, X., Shi, J., Shen, G., Gou, F., Cheng, J., Zhou, X., & Xiang, H., *Mater. Chem. Front.*, **2017**, 1, 1041

Desde hace algunos años compuestos con AIE se usan en imagenología en células vivas. En la figura 9 podemos observar la fluorescencia que presentan unas células HeLa que, previamente, fueron incubadas con una base de Schiff, que tiene propiedades de AIE.<sup>33</sup> El crecimiento de las células se da de forma normal (figura 9c), en comparación con el crecimiento en el experimento control (figura 9a).

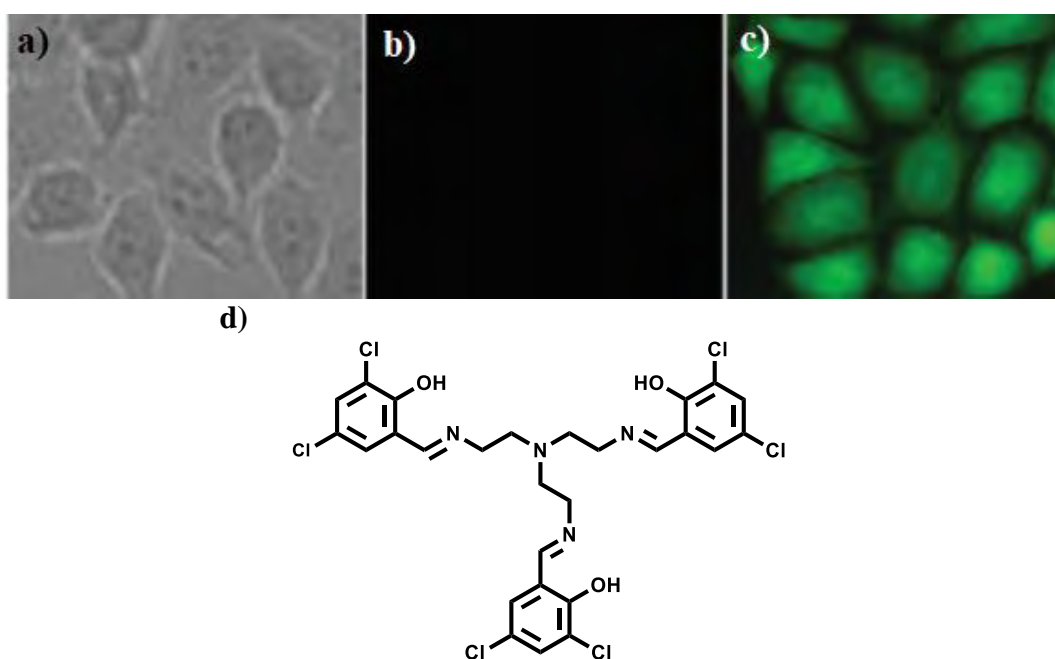


Figura 9. Imagen de campo claro de las células HeLa a) sin la base de Schiff, b) imagen de fluorescencia sin incubar con la base de Schiff, c) incubando con la base de Schiff, d) base de Schiff empleada.

La síntesis de bases de Schiff, de tipo salicilidenanilinas, sigue siendo de gran interés debido a que sus propiedades son fácilmente modificables a través de alteraciones de luz o por cambios en el pH, al igual que son excelentes ligantes para iones metálicos;<sup>34</sup> Características que se buscan para poder miniaturizar componentes electrónicos hasta un nivel molecular.<sup>35</sup>

En 2013 Shouzhi Pu y colaboradores reportaron una molécula derivada de un diarileno y una base de Schiff, que presenta respuestas mensurables frente a la

<sup>34</sup> Zhao, L. Y., Hou, Q. F., Sui, D., Wang, Y. & Jiang, S. M., *Spectrochim. Acta, Part A*, **2007**, *67*, 1120.

<sup>35</sup> Pu, S., Xue, Y., Zheng, C., Geng, W., Cui, S. & Liu, G., *Tetrahedron*, **2014**, doi: 10.1016/j.tet.2014.10.012.

luz, al medio ácido y a la presencia de  $\text{Al}^{3+}$  (figura 10a). Con base en estas características se diseñaron dos circuitos lógicos usando la fluorescencia como señal de salida (figura 10b), puesto que dependiendo de las condiciones en las que se encuentre la base de Schiff, la fluorescencia de ésta cambiaba.<sup>36</sup>

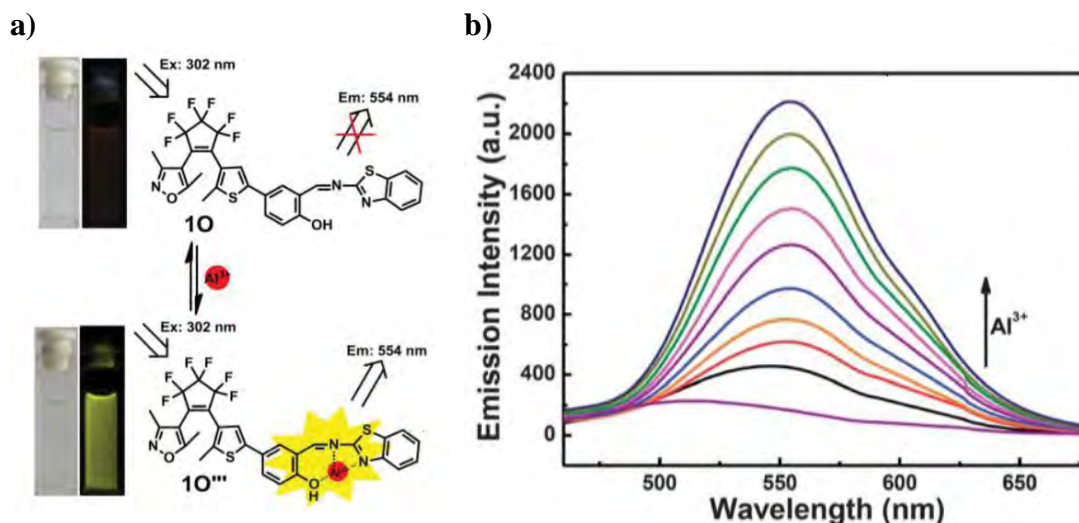


Figura 10. a) cambio en la fluorescencia de la base de Schiff en presencia de  $\text{Al}^{3+}$ , b) dependencia de la fluorescencia con respecto a la concentración de  $\text{Al}^{3+}$ .

Actualmente una de las estrategias más efectivas para obtener nuevos compuestos con AIE consiste en usar un compuesto que ya presente AIE como precursor.<sup>37</sup>

El tetrafeniletileno tiene excelentes propiedades térmicas, tiene altos rendimientos cuánticos, presenta AIE, como ya se discutió, y tiene la capacidad de convertir fluoróforos con ACQ en AIE,<sup>38</sup> por estas razones ha sido tomado por diversos grupos de estudio para diseñar nuevos compuestos emisivos en el estado sólido (figura 11).

<sup>36</sup> Pu, S., Tong, Z., Liu, G. & Wang R., *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 4726.

<sup>37</sup> Han, F., Zhang, R., Zhang, Z., Su, J. & Ni, Z., *RSC Adv.*, **2016**, 6, 68178.

<sup>38</sup> Ma, L., Li, C., Liang, Q., Wang, S. & Cao, D., *D. Pigm.*, **2017**, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.10.042.

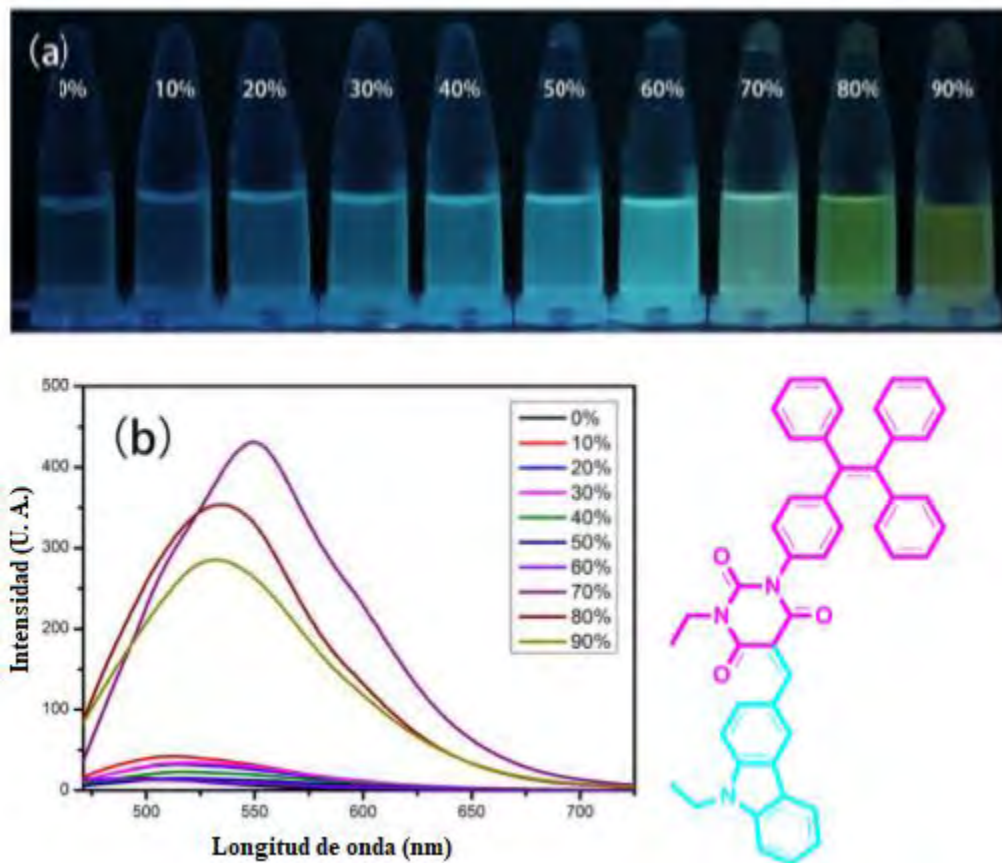


Figura 11. Del lado derecho inferior compuesto con AIE CZ-TPE. a) Disoluciones de CZ-TPE con diferentes proporciones de agua, b) Espectro de emisión de disoluciones de CZ-TPE en THF/agua.

La búsqueda de sintetizar nuevos compuestos orgánicos fluorescentes que presenten AIE, los cuales puedan ser útiles para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos, fue lo que nos llevó al diseño de moléculas cuya estructura contuviera al TPE y bases de Schiff. Se prefirió incluir bases de Schiff debido a que su síntesis es sencilla y a que presentan propiedades termocrómicas y fotocromáticas, características fácilmente modificables, que como ya se mencionó son deseables para crear dispositivos con múltiples respuestas.

# **Hipótesis y objetivos**



## **Hipótesis**

Es posible obtener una familia de bases de Schiff, con propiedades de emisión inducida por agregación (AIE), empleando tetrafeniletieno y diferentes salicilaldehidos.

## **Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar una familia de bases de Schiff a partir de 4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina y salicilaldehidos comerciales, para obtener compuestos fluorescentes con AIE.

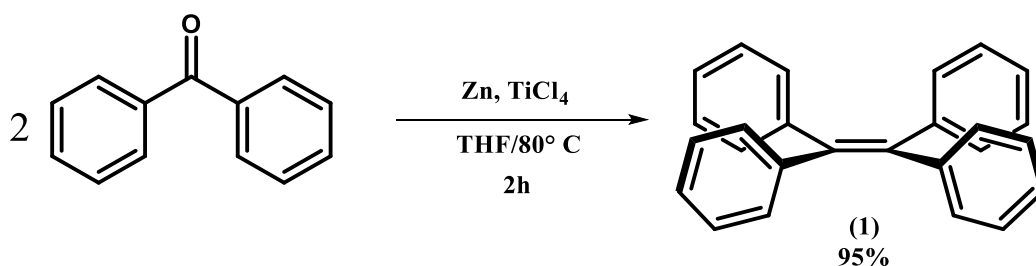
## **Objetivos particulares**

- Sintetizar diversas bases de Schiff a partir de 4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina y once salicilaldehidos comerciales.
- Caracterizar cada uno de los compuestos obtenidos por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , EM, IR y difracción de rayos X de monocristal, cuando sea posible.
- Determinar si las bases de Schiff sintetizadas presentan termocromismo.
- Realizar experimentos de emisión inducida por agregación, comparar los resultados para cada una de las bases y determinar cuál de ellas presenta mejores resultados.

# Discusión de resultados

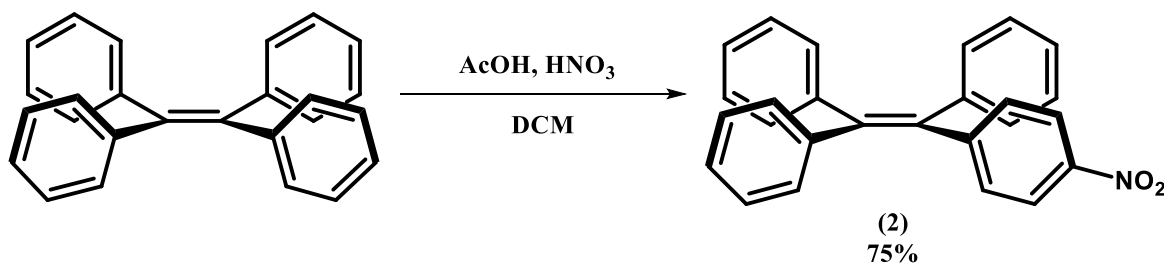
## Síntesis y caracterización en disolución

El primer paso que se llevó a cabo fue la síntesis del tetrafeniletileno, la cual consiste en un acoplamiento de tipo McMurry, por lo que se partió de benzofenona (Esquema 5). La reacción se llevó a cabo considerando las condiciones encontradas en la literatura<sup>39</sup> y desarrolladas en el grupo de investigación, con rendimientos del 95%.



Esquema 5. Acoplamiento de McMurry.

Posteriormente se funcionalizó la posición *para* de uno de los anillos aromáticos por medio de una reacción de nitración,<sup>40</sup> como se observa en el Esquema 6.



Esquema 6. Reacción de nitración del TPE.

El avance de la reacción se observó por medio de CCF. Después de 6 h de reacción, ya se observaba la presencia del compuesto mononitrado (TPE-NO<sub>2</sub>), pero aún quedaba materia prima sin reaccionar. De la misma manera se observó la formación de los compuestos di, tri, y tetranitrados, en menor proporción, por lo cual se determinó que este era el tiempo de reacción ideal. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna, usando un sistema de elución hexano/ acetato 99:1; con lo que se obtiene un sólido amarillo. El espectro de RMN <sup>1</sup>H muestra parte de un sistema AA'XX' en 7.95 ppm, el cual fue asignado a los dos protones que se

<sup>39</sup> Aldred, M. P., Li, C., & Zhu, M.-Q., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 16037.

<sup>40</sup> Wu, D.-E., Qi-Chao Yao Q.-C. & Xia, M., *Chem. Phys.*, **2015**, 17, 3287.

encuentran unidos a los carbonos en posición *para* al grupo nitro y un multiplete en 7.10 ppm, el cual corresponde a los otros protones aromáticos (figura 12). En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observaron quince señales, siendo la más importante la que se encuentra en 151.1 ppm, que corresponde al carbono unido con el grupo nitro (figura 13). El espectro de IR muestra dos bandas en  $748\text{ cm}^{-1}$  y  $695\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al grupo nitro de un anillo aromático. El espectro de EMAR (DART $^{+}$ , m/z) calculada para  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{NO}_2$ , 378.1419, encontrada: 378.1486., completó la caracterización del compuesto.

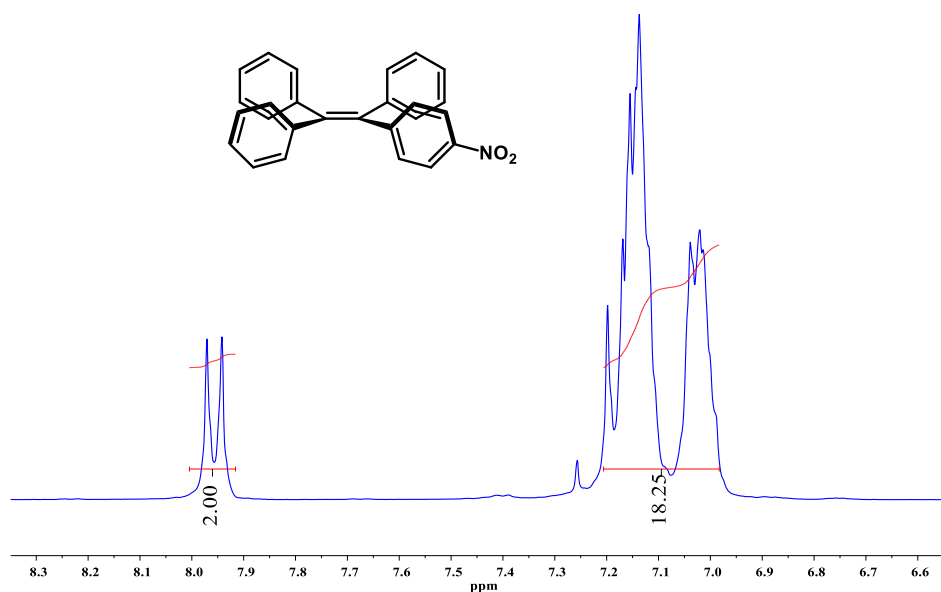


Figura 12. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de 1-(4-nitrofenil-1,2,2-trifenil)eteno (**2**).

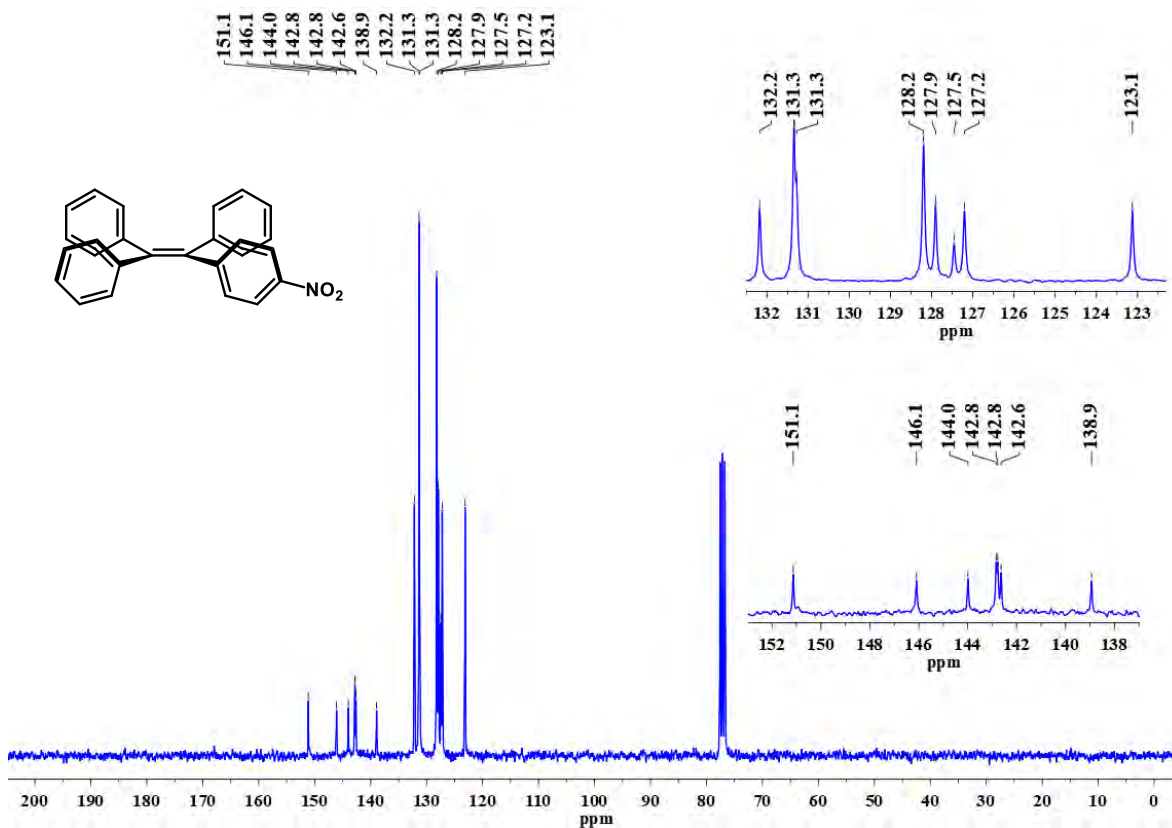
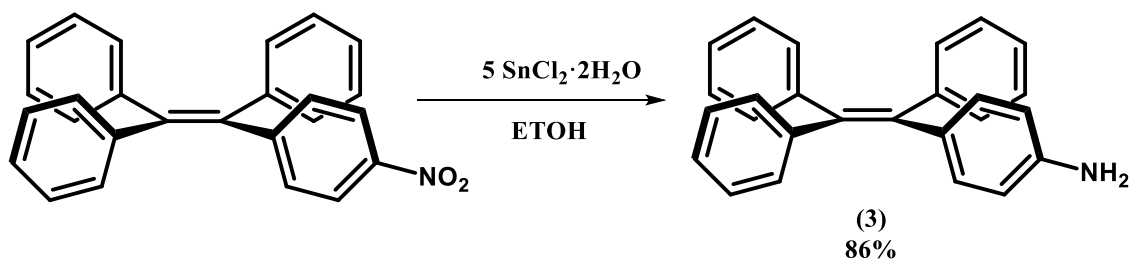


Figura 13. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) de 1-(4-nitrofenil-1,2,2-trifenil)eteno (**2**).

Como siguiente paso el compuesto **2** se sometió a un proceso de reducción sobre el grupo nitro, obteniendo así la anilina (Esquema 7). Al cabo de 1.5 h de reacción la materia prima ya se había consumido por completo. Para purificar este compuesto únicamente se extrajo con DCM y se concentró, el producto obtenido es un sólido ligeramente amarillo.



Esquema 7. Reducción del grupo nitro.<sup>41</sup>

<sup>41</sup> Kulasi, A., Yi, H. & Iraqi, A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 5957.

La caracterización espectroscópica mostró lo siguiente, en RMN  $^1\text{H}$  se observa un multiplete en 7.08 ppm relacionado con los protones de los anillos aromáticos que no se encuentran sustituidos, dos señales en 6.81 ppm y 6.41 ppm que corresponde a un sistema AA'XX' de los protones del anillo aromático sustituido, y una señal en 3.56 ppm que pertenece a los dos protones del grupo amino (figura 14). En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , la señal más importante se observa en 144.9 ppm, que pertenece al carbono unido al grupo amino. Mientras que en el IR se observan dos bandas en  $3458\text{ cm}^{-1}$  y  $3378\text{ cm}^{-1}$  relacionadas a las vibraciones del estiramiento del enlace N-H. Los resultados encontrados por EMAR (DART $^+$ , m/z) correspondieron a una masa calculada para  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}$ , 348.1752, encontrada 348.1755.

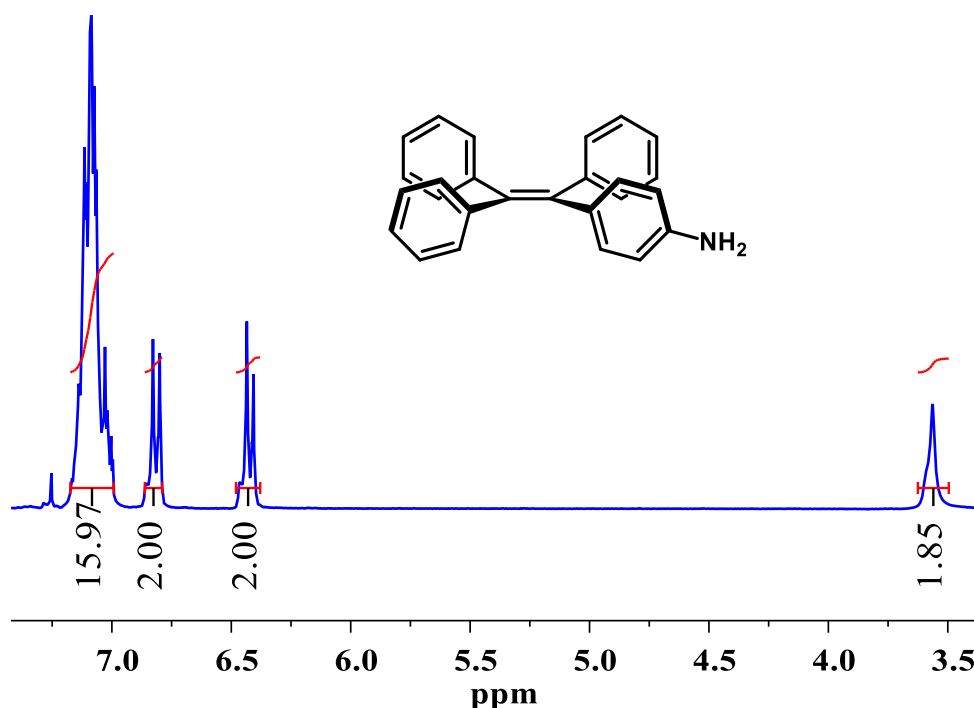
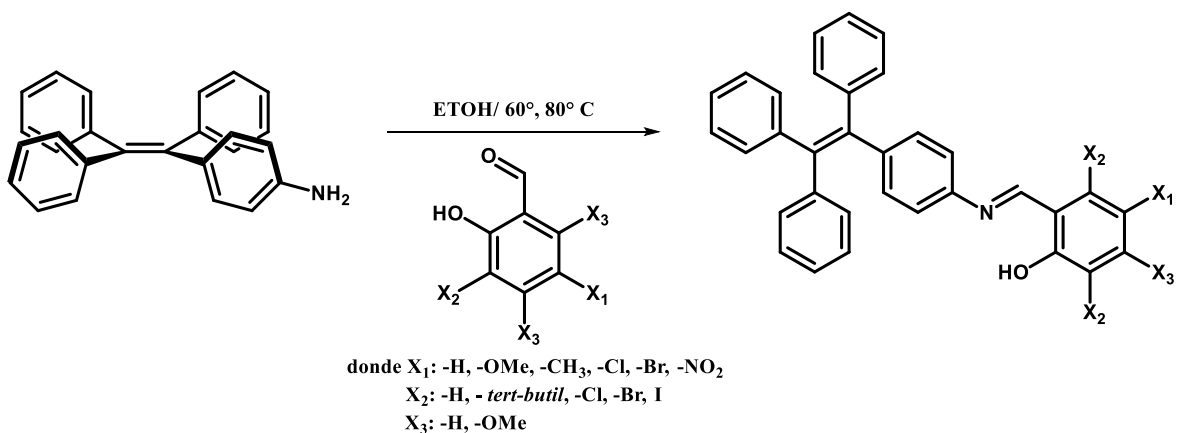


Figura 14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) de 4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina, TPE-NH $_2$ , (**3**).

El siguiente paso fue la síntesis de cada uno de las bases de Schiff empleando la metodología general que se ilustra en el Esquema 8. Como resultado de esta síntesis, se obtuvieron una serie de sólidos -cuyo color comprende del amarillo al

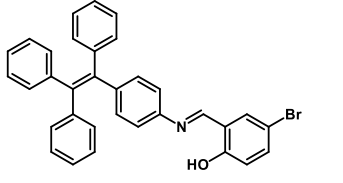
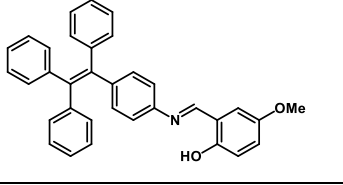
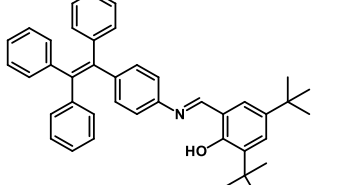
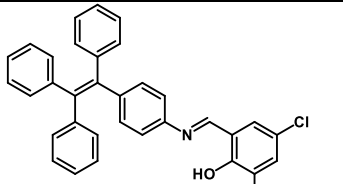
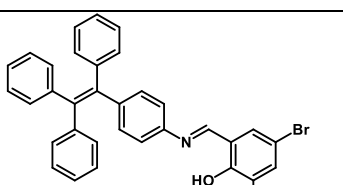
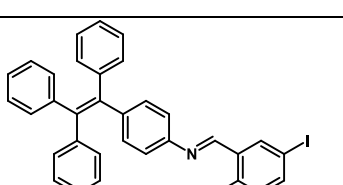
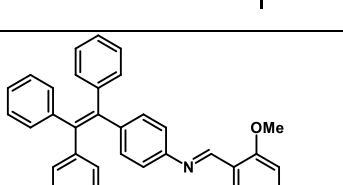
rojo- en buenos rendimientos. En la tabla 1 se especifican las características físicas y los detalles de la reacción para cada una de las bases de Schiff sintetizadas.



Esquema 8. Metodología para la síntesis de bases de Schiff.

Tabla 1. Estructuras y características de las bases de Schiff sintetizadas.

#	Estructura	(%) R	t reacción [min]	p. de f. [° C]	Color
(4)		80	30	233- 235	Naranja
(5)		98	30	214-216	Amarillo
(6)		77	30	205-206	Amarillo
(7)		84	30	145-147	Amarillo

(8)		86	30	184-186	Amarillo
(9)		91	60	>220	Amarillo
(10)		76	Toda una noche	83- 85	Amarillo
(11)		74	30	195-197	Naranja
(12)		89	30	155-156	Rojo
(13)		90	30	145-146	Rojo
(14)		70	300	>220	Amarillo

Cada uno de los compuestos se recristalizó por par de disolvente (DCM/EtOH), exceptuando el **(10)**, en cuyo caso se purificó por cromatografía en columna.



## Caracterización por RMN e IR de las bases de Schiff

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  presentaron señales diferentes dependiendo del salicilaldehído empleado como sustrato en la reacción, sin embargo, en todos ellos se pudo observar un singulete entre 7.50-8.88 ppm, señal que corresponde al protón imínico, así como un multiplete por 7.10 ppm que corresponde principalmente a los protones aromáticos del TPE, también fue posible observar un singulete entre 13-15 ppm relacionado al protón del grupo hidroxilo. Debido a que todos los espectros de las bases de Schiff muestran características similares, se tomaron como ejemplos demostrativos los correspondientes al compuesto (**11**). La caracterización completa se encuentra en el Anexo I.

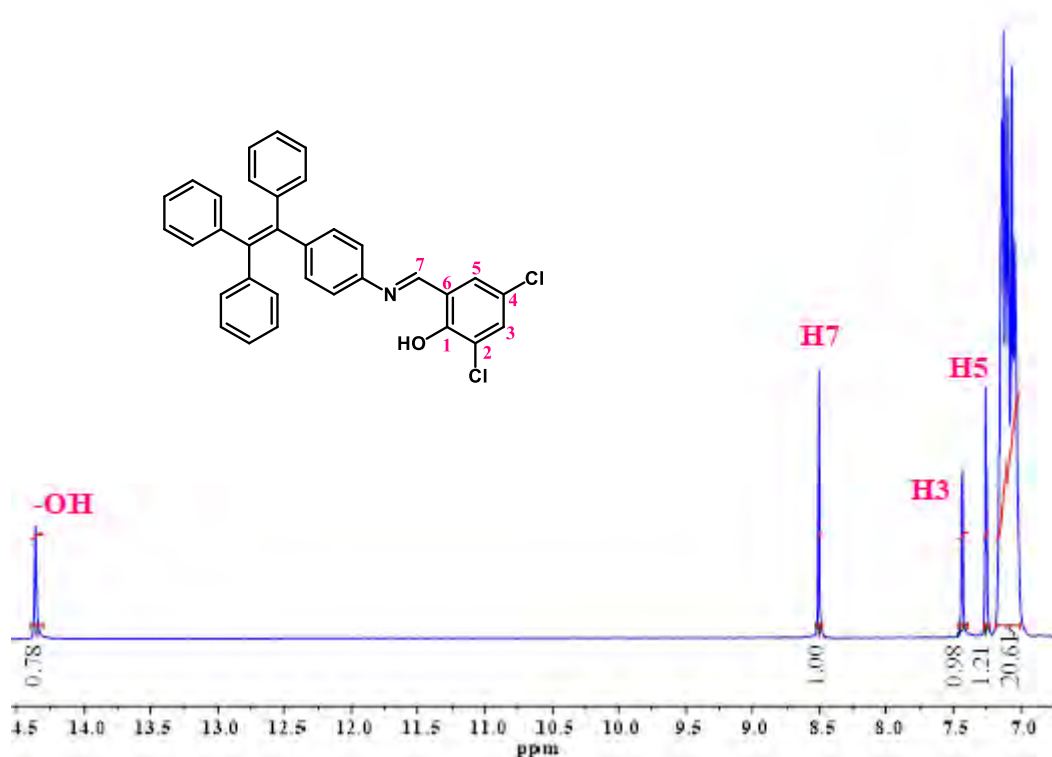


Figura 15. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz  $\text{CDCl}_3$ ) de (**11**).

Por otro lado, en los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  se observa dos señales cercanas alrededor de 160 ppm que corresponde al carbono imínico. Asimismo, no se observa ninguna señal entre 190-200 lo cual indica que no hay rastro de la materia prima (figura 16).

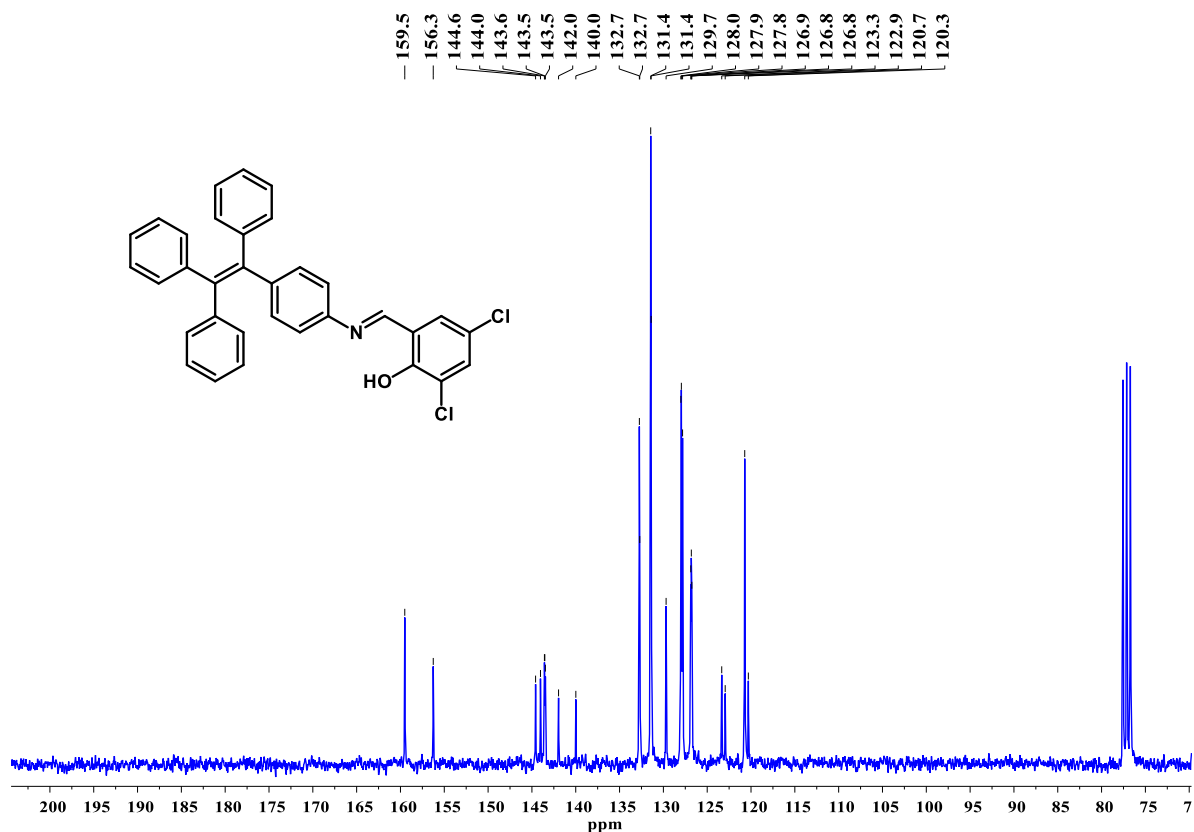


Figura 16. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de **(11)**.

Los espectros de IR presentaron bandas características entre 1623-1612 cm<sup>-1</sup> correspondientes al grupo imina y entre 3400-3700 cm<sup>-1</sup> relacionadas con el grupo hidroxilo, mientras que no se aprecia ninguna banda en la zona que comprende 2900 cm<sup>-1</sup> y 2695 cm<sup>-1</sup> lo cual indica que no quedan rastros del salicilaldehído (figura 17).

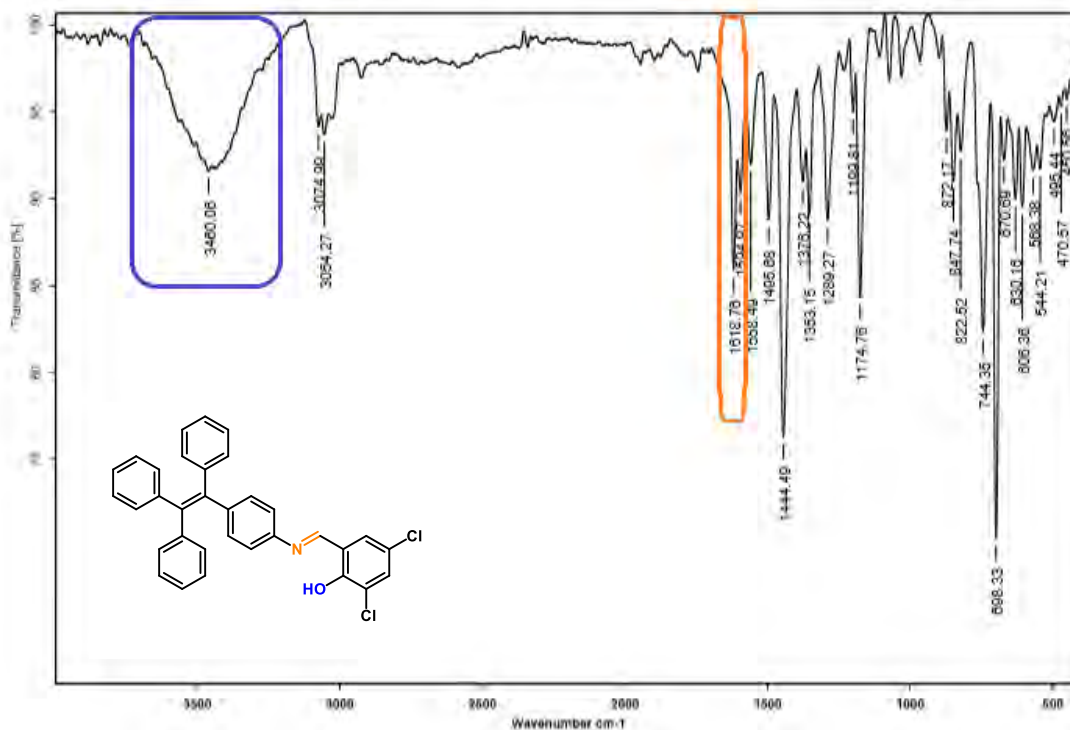
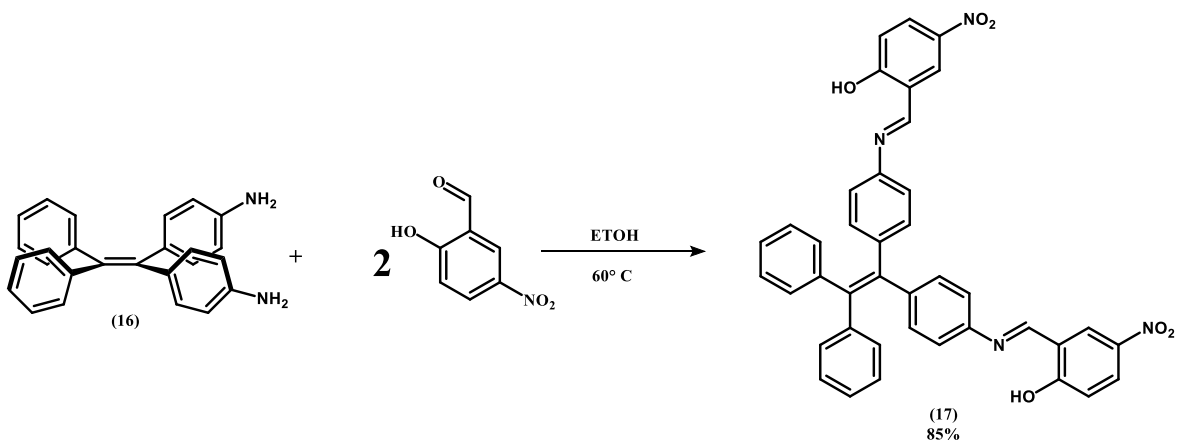


Figura 17. IR del compuesto (11).

En los IR de los compuestos naranjas y rojizos se buscaron señales que indicaran la presencia del tautómero cetoenamina, únicamente en el IR del compuesto 13 se observó una banda en  $1542\text{ cm}^{-1}$  relacionada con  $\text{C}=\text{C}$  de la enamina. Considerando estos resultados, se podría decir que la gran mayoría las bases de Schiff sintetizadas se encuentran en forma de enol.

Una vez que la síntesis de las bases de Schiff se encontraba bien estudiada, se decidió explorar el procedimiento para la obtención de un compuesto que tuviese dos grupos imina, análogo a uno de los compuestos preparados (compuesto (4)), y así comparar sus propiedades. En el Esquema 9 se observa la síntesis usada para la formación de la di base de Schiff, para que el análisis de los espectros fuera más fácil se consideró que el isómero que se sintetizó fue el que se muestra en el Esquema 9.



Esquema 9. Ruta de síntesis para obtener la di base de Schiff.

Para llegar al compuesto **(16)** como primer paso se realizó una nitración sobre el TPE y así obtener el compuesto dinitrado -TPE-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-. Después de 3 h de reacción ya no se observaba materia prima, el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna con lo que se obtuvo un sólido amarillo correspondiente a un rendimiento del 60%.

El compuesto **(16)**, TPE-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, se purificó por cromatografía en columna obteniendo así un sólido café claro que corresponde a un 74% de rendimiento. El espectro de RMN <sup>1</sup>H presenta un multiplete en 7.05 ppm relacionado a los protones aromáticos de los anillos no sustituidos de TPE-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. También podemos observar un sistema AA'XX' entre 6.40-6.83 ppm que pertenece a los protones de los anillos aromáticos sustituidos y un singulete en 3.55 ppm de los protones del grupo amina (figura 18). Por su parte el espectro de RMN <sup>13</sup>C presenta diez señales las cuales concuerdan con la simetría del compuesto, y la ausencia de más señales nos permite afirmar que se aisló solo uno de los isómeros de dicha molécula (figura 19).

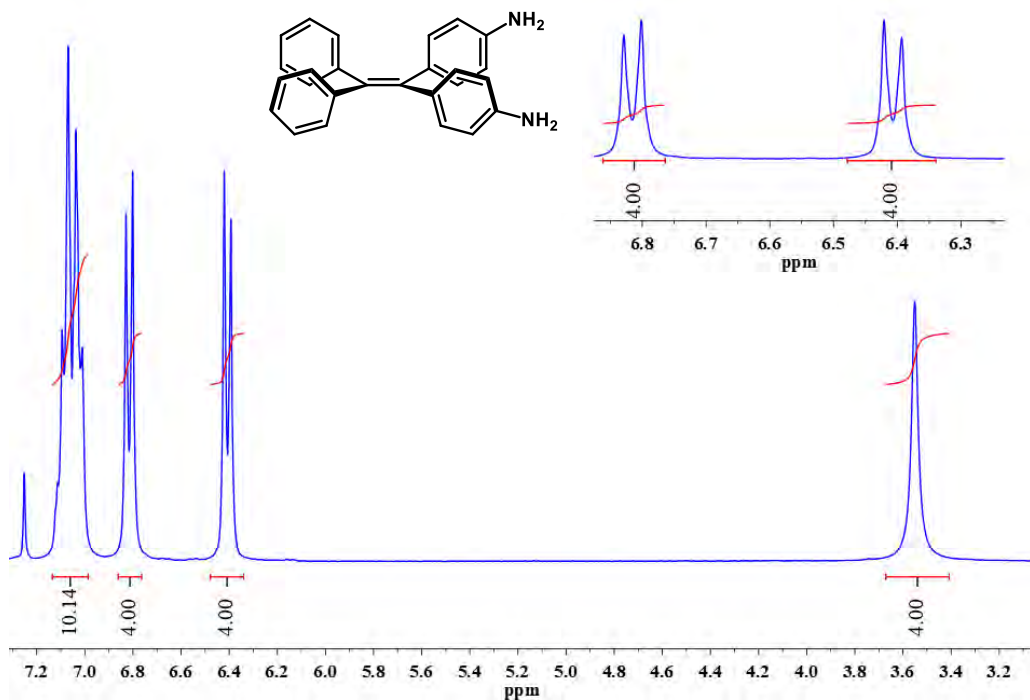


Figura 18. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de TPE(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**16**).

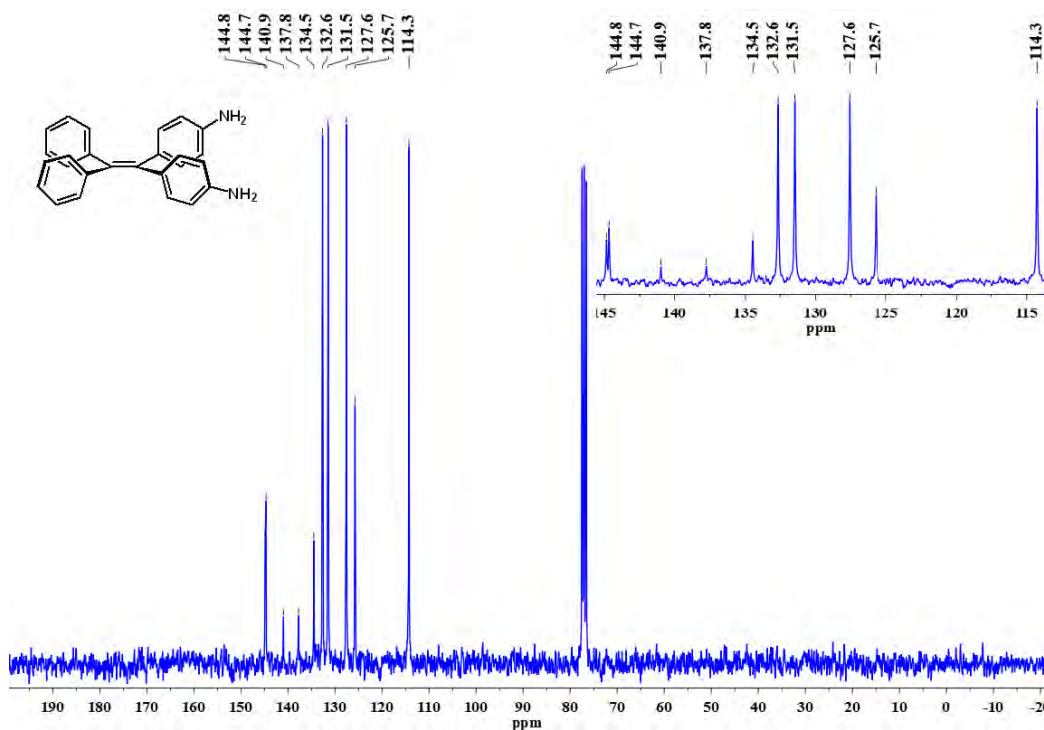


Figura 19. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de TPE-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**16**).

El compuesto (**17**) se purificó por recristalización por par de disolventes DCM/EtOH, con lo que se obtuvo un sólido naranja altamente puro correspondiente a un 85 %

de rendimiento. Este sólido se caracterizó por varias técnicas espectroscópicas. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 20) se observan el singulete correspondiente al protón imínico en 8.67 ppm, así como otro singulete en 14.43 ppm que se asocia al protón del hidroxilo. También podemos observar un doble y un doble de dobles por 8.35 ppm y 8.24 ppm señales que corresponden a dos de los protones del anillo aromático del que no pertenece al TPE, mientras que el multiplete que se encuentra en 7.12 ppm corresponde a los protones restantes. El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  muestra 17 señales las cuales concuerdan con lo esperado y confirman la simetría de la molécula, siendo la más importante la que se encuentra en 167.0 ppm que corresponde al carbono que comprende el grupo imina (figura 21).

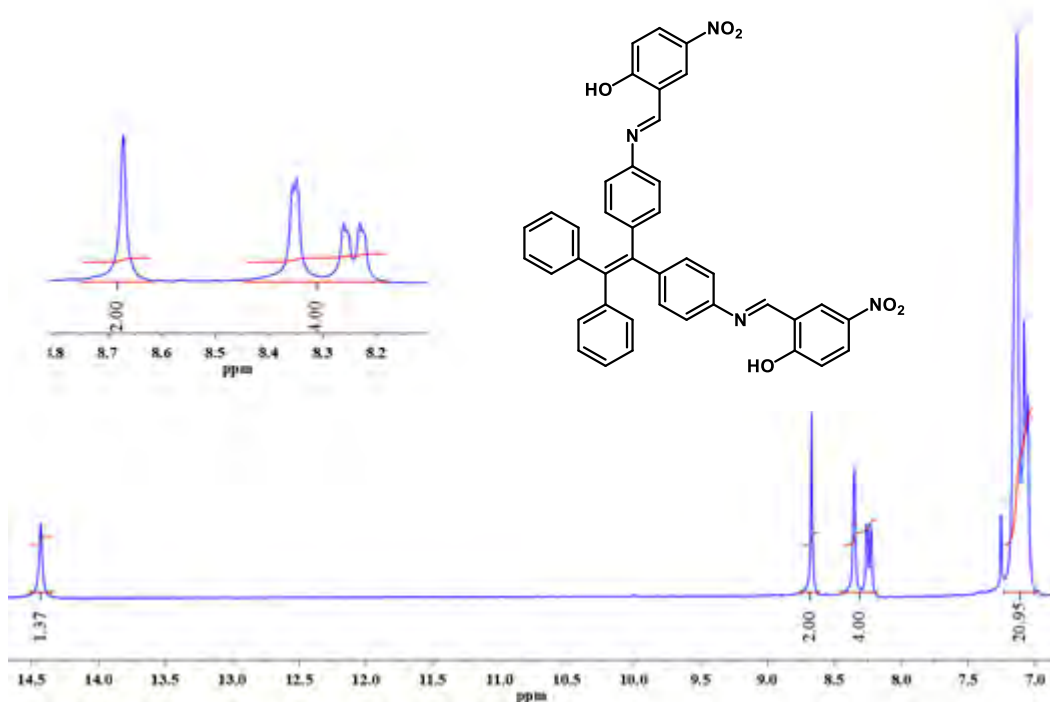


Figura 20. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **(17)** [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

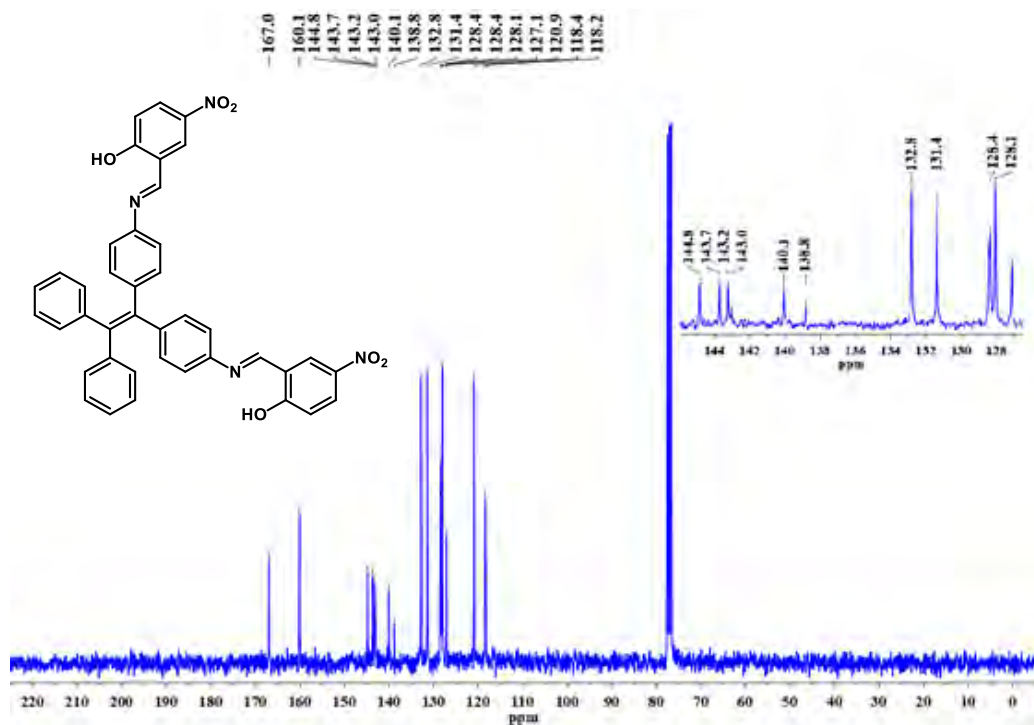


Figura 21. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de (17).

En el IR se observaron las bandas características del O-H en  $3457\text{ cm}^{-1}$  y del estiramiento C=N  $1620\text{ cm}^{-1}$  (figura 22).

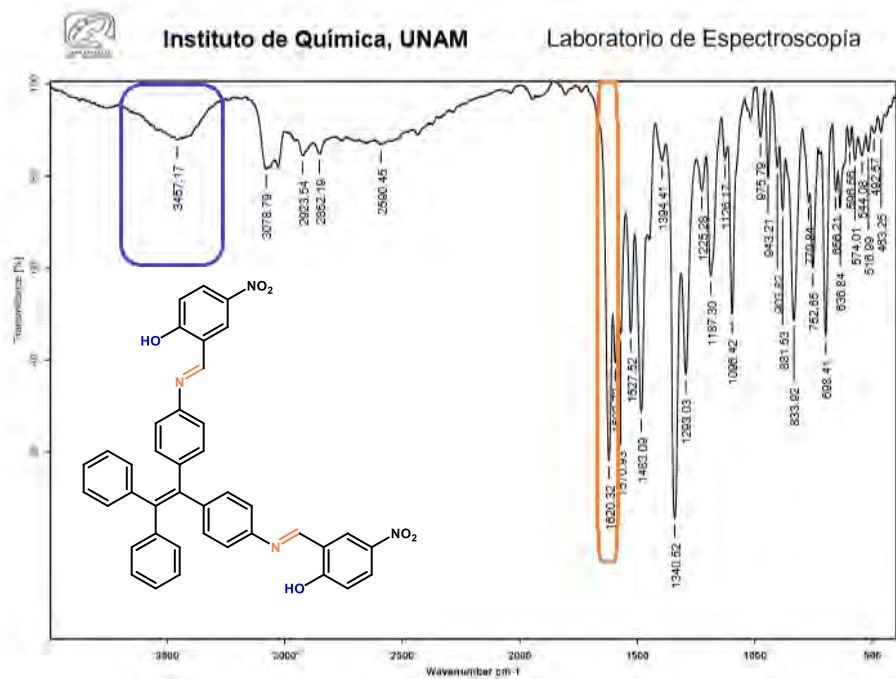


Figura 22. IR del compuesto (17).

## Caracterización en estado sólido

Una parte relevante de este trabajo fue la obtención de cristales aptos para análisis de difracción de rayos X de monocristal y así conocer información estructural importante de las moléculas sintetizadas, por lo que fue necesario realizar diversas pruebas de cristalización para cada uno de los compuestos. Se obtuvieron cristales de cinco compuestos entre ellos TPE-NO<sub>2</sub> (**2**), TPE-NH<sub>2</sub> (**3**), así como de las bases (**4**), (**8**), (**11**) y (**13**), todo esto mediante la técnica de evaporación lenta. Pese a que algunos de estos compuestos cristalizaron en más de un disolvente, no todos ellos fueron aptos para difractar (Tabla 2).

Tabla 2. Experimentos de cristalización.

N° de compuesto	Disolvente de cristalización	T de cristalización	Obtención del patrón de difracción
(2)	Metanol	Tamb	Si
(3)	DCM	Tamb	Si
(4)	THF	Tamb	Si
	DCM		---
(8)	Acetona	Tamb	Si
(11)	CHCl <sub>3</sub>	Tamb	---
	THF	Tamb	---
	DCM	Tamb	---
(12)	THF	Tamb	Si
(13)	CHCl <sub>3</sub>	Tamb	---
	THF	Tamb	---
	Acetona	Tamb	Si

A continuación, se muestra la estructura de los compuestos (**4**), (**8**), (**13**) y (**12**), al igual que las interacciones no covalentes que sostienen a los cristales. La información de las estructuras de TPE-NO<sub>2</sub> y TPE-NH<sub>2</sub> se encuentra detallada en el Anexo II.

### Compuesto (4)

En 2017,<sup>37</sup> la estructura cristalina para el compuesto (**4**) ya había sido reportada. El método de cristalización empleado, en ese caso, fue evaporación lenta en una mezcla DCM/MetOH, mientras que en nuestro caso se obtuvo de THF. La estructura



crystalina obtenida fue la misma ya reportada. En ella podemos observar que la molécula no es plana, sino que presenta una estructura de hélice (figura 23a). Únicamente el segmento que comprende uno de los anillos aromáticos del TPE y al salicilaldehído guarda cierta planaridad. Claramente existe puente de hidrógeno intramolecular entre el protón del grupo hidroxilo y el nitrógeno, con una distancia  $O\cdots N$  de 2.542 Å. Las interacciones que mantienen unidas a las moléculas entre sí son de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos del 4-nitrobenzoceno y el anillo del TPE que participa en el enlace de la imina (figura 23b) y puentes de hidrógeno débiles de tipo  $C-H\cdots O$ , principalmente (figura 23c).

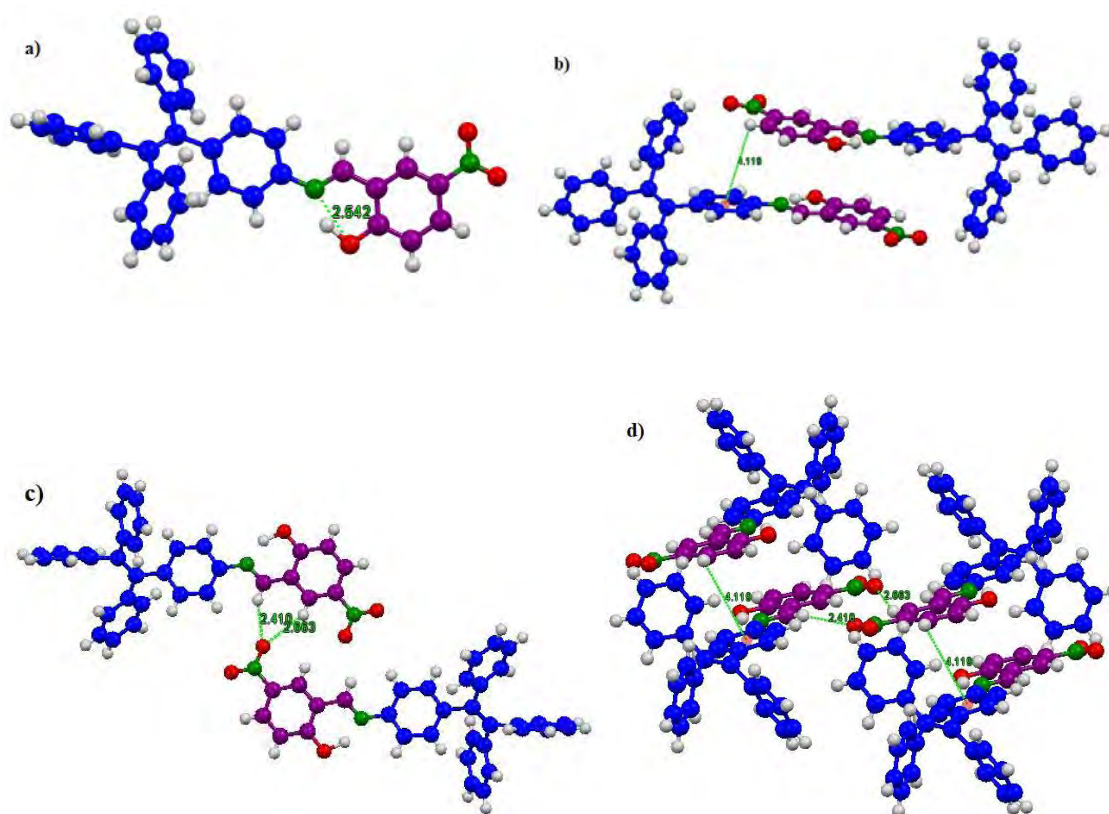


Figura 23. Estructura de rayos X del compuesto (4), a) puente de hidrógeno intramolecular, b) interacciones  $\pi$ - $\pi$ , c) puentes de hidrógeno débiles, d) vista lateral del acomodo de las moléculas.

### Compuesto (8)

Los cristales del compuesto (8) se obtuvieron de la evaporación lenta de acetona. Se pudo observar que la estructura cristalina de este compuesto, al igual que en el caso del compuesto anterior, presenta una forma de hélice y el segmento que corresponde al anillo del TPE unido al bromosalicilaldehído no se encuentra en el mismo plano (figura 24a). Las principales interacciones que se encontraron fueron puentes de hidrógeno débiles de tipo CH- $\pi$  (figura 24b) y CH-C (figura 24c). Cuando se resolvió la estructura cristalina para este compuesto el protón que debe estar unido al oxígeno del bromofenol fue difícil de ubicar sin embargo, los datos obtenidos del espectro de IR indican que el compuesto se encuentra en forma enol, por lo que se puede indicar que existe un puente de hidrógeno intramolecular con la forma O-H $\cdots$ N y la distancia entre el O $\cdots$ N es de 2.620 Å, lo cual corresponde con un puente de hidrógeno moderado (figura 24d).

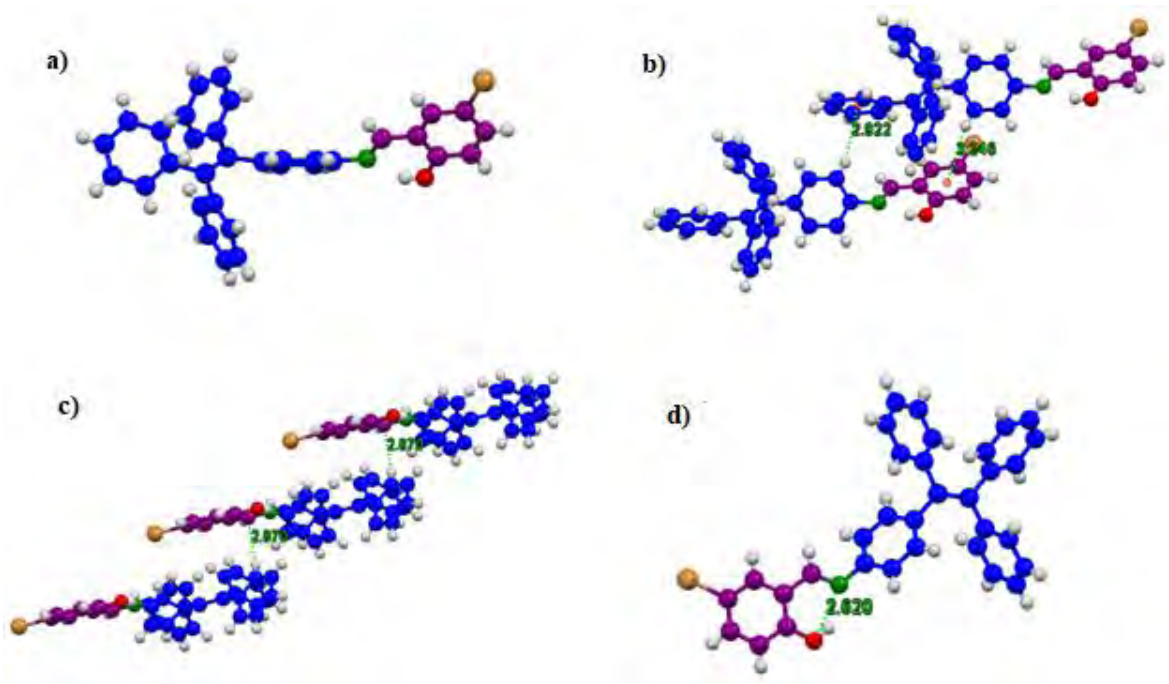


Figura 24. Estructura cristalina del compuesto (8) a) estructura de hélice, b) interacciones débiles de tipo CH- $\pi$ , c) puentes de hidrógeno débiles, d) puente de hidrógeno intramolecular.

## Compuesto (12)

La colección para este compuesto se realizó a  $-173^{\circ}\text{C}$ . A continuación, se discute el arreglo y las interacciones que presenta la molécula. El cristal que se usó para difractar se obtuvo de la evaporación lenta de THF, éste corresponde a un solvato como podemos observar en la figura 25. La molécula presenta una estructura de hélice del lado del TPE mientras que la sección que corresponde al anillo del TPE unido al anillo dibromado se encuentran en el mismo plano (figura 25a). Las interacciones que se encontraron principalmente son de tipo dipolo-dipolo entre uno de los bromos del fragmento dibromado y uno de los carbonos de los anillos del TPE y puentes de hidrógeno débiles CH-Br entre un bromo y un hidrógeno perteneciente al TPE (figura 25b). También se encontraron interacciones de tipo CH- $\pi$  entre los anillos del TPE (figura 25c). Finalmente podemos observar que existe un puente de hidrógeno intramolecular entre el protón del -OH y el nitrógeno del grupo imina. La distancia entre el  $\text{O}\cdots\text{N}$  es de 2.568 Å (figura 25d).

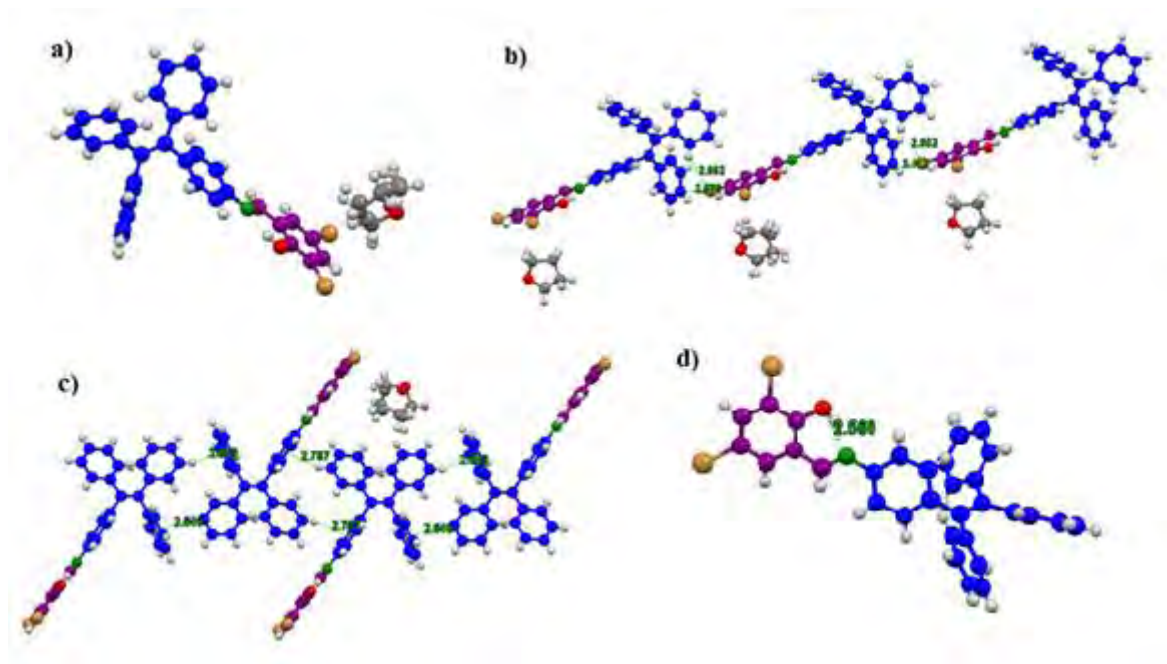


Figura 25. Estructura de rayos X del compuesto (12), a) estructura de hélice del solvato, b) interacciones tipo dipolo-dipolo y puente de hidrógeno débil, c) interacciones tipo CH- $\pi$ , d) puente de hidrógeno intramolecular.

### Compuesto (13)

De las pruebas de cristalización efectuadas para el compuesto **(13)** se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos X de la evaporación lenta de acetona. En la estructura cristalina se observa que el cristal corresponde a un solvato, al igual que podemos observar la estructura de hélice de la molécula. Por otro lado, podemos observar que la molécula guarda cierta planaridad entre el anillo del TPE unido al fragmento diyodado (figura 26a). Las interacciones que sostienen al cristal son principalmente interacción de tipo CH- $\pi$  (figura 26b) e interacciones de tipo dipolo-dipolo entre el yodo y el carbono que participa en el enlace imínico (figura 26c). En este caso al igual que en el anterior el protón del -OH fue difícil de localizar, pero a partir de los datos de IR se considera que contamos con el tautómero enol; la distancia entre el nitrógeno y el oxígeno es de 2.574 Å, lo cual corresponde a un puente de hidrógeno intramolecular moderado (figuras 23d).

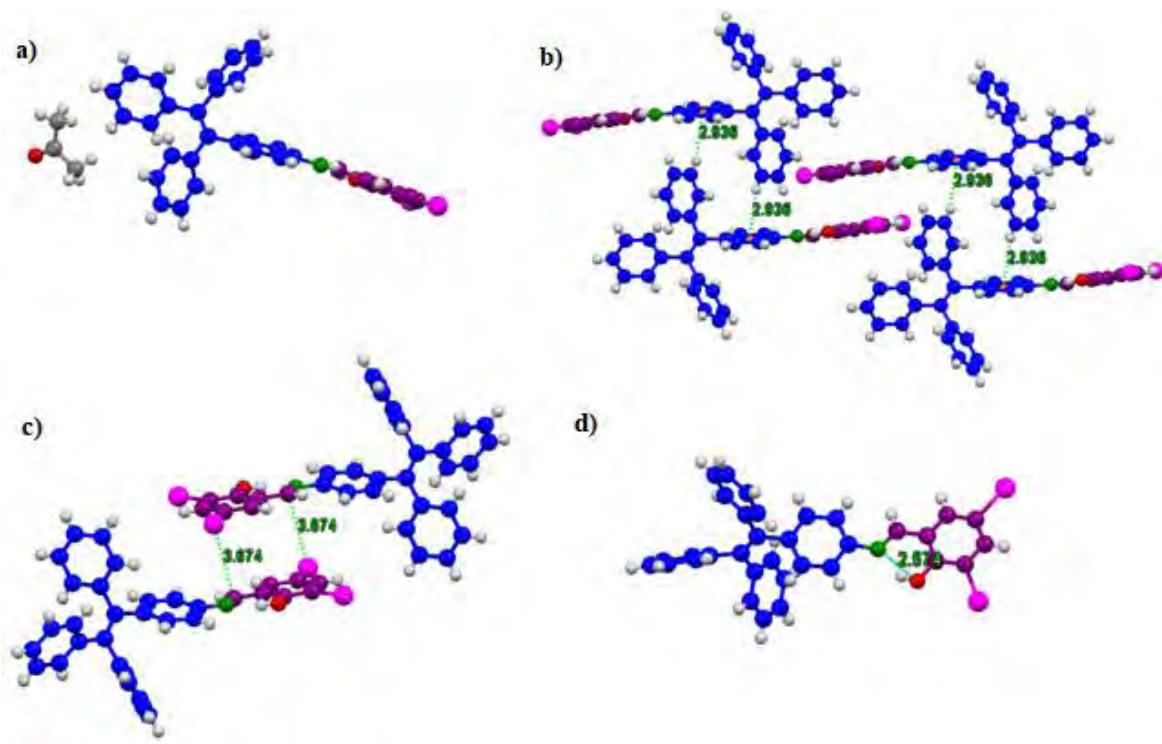


Figura 26. Estructura de rayos X del compuesto **(13)**, a) estructura de hélice, b) interacciones CH- $\pi$ , c) interacciones dipolo-dipolo, d) puente de hidrógeno intramolecular

## Termocromismo

A los compuestos sintetizados se les determinó el punto de fusión en un equipo Fisher-Johns. Durante el proceso, se prestó especial atención a cualquier cambio en la apariencia de los compuestos, ya que como se mencionó en los antecedentes este tipo de compuestos son conocidos por presentar propiedades termocrómicas. Solamente en el compuesto **(8)** se observó un cambio en la coloración, de amarillo a naranja. Para tener un registro más detallado de este cambio el compuesto **(8)** se sometió a una rampa de calentamiento, aumentando la temperatura cada 5° C, bajo un microscopio (figura 27).

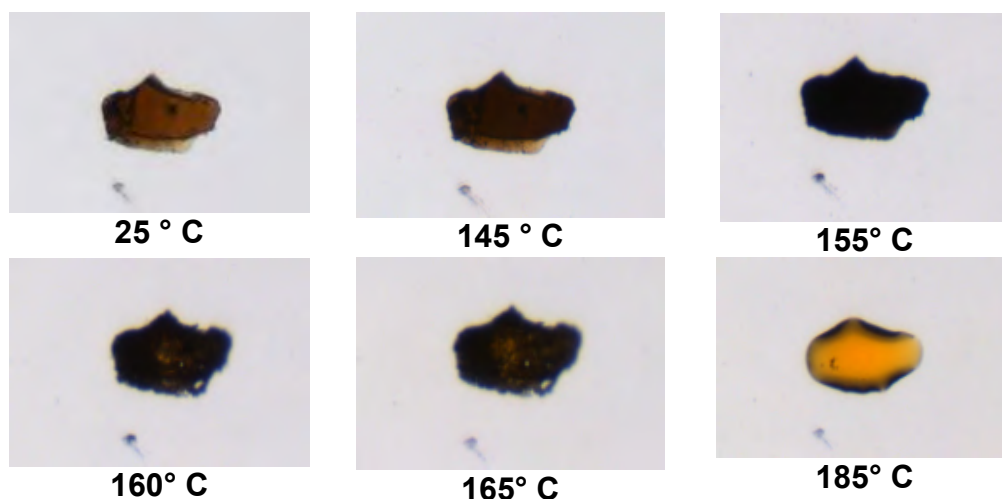


Figura 27. Cristales del compuesto **(8)** a diferentes temperaturas.

Al observar este comportamiento se procedió a realizar análisis térmicos, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). En la calorimetría diferencial de barrido se pueden observar transiciones de fase asociados a un proceso endotérmico o exotérmico, mientras que en el análisis termogravimétrico se pueden apreciar las pérdidas de masa que sufre el compuesto al ir aumentando la temperatura. Los experimentos se realizaron con una rampa de calentamiento de 10° C por minuto.



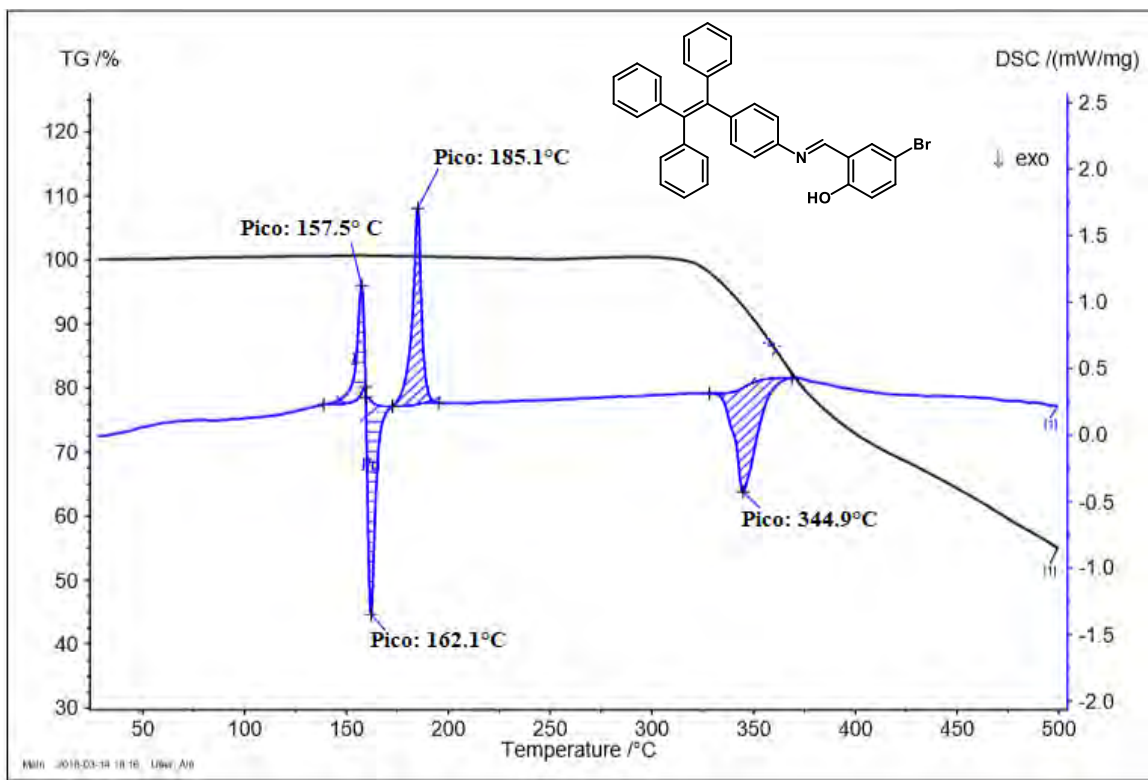


Figura 28. Análisis térmicos del compuesto **(8)**. La línea azul representa al DSC y la negra al TGA.

Del TGA y DSC se observó que solo hay pérdida de masa aproximadamente a 344.9° C (proceso exotérmico), la cual está asociada a la descomposición del compuesto **(8)**. Mientras que en el DSC y de lo observado en el microscopio se puede inferir que el compuesto presenta una estructura cristalina la cual funde a 157.1° C (proceso endotérmico) e inmediatamente la molécula migra a otra estructura cristalina a 162.1° C (proceso exotérmico) que finalmente funde a 185.1° C (proceso endotérmico).

Así mismo, las bases sintetizadas se sometieron a un baño de nitrógeno líquido (-196° C). Los sólidos correspondientes a los compuestos **(11)**, **(12)**, y **(13)** que tenían colores de naranja a rojo cambiaron a color amarillo (figura 29). Mientras que en los compuestos **(4)** y **(17)**, que presentaban una coloración naranja, no hubo ningún cambio de coloración.

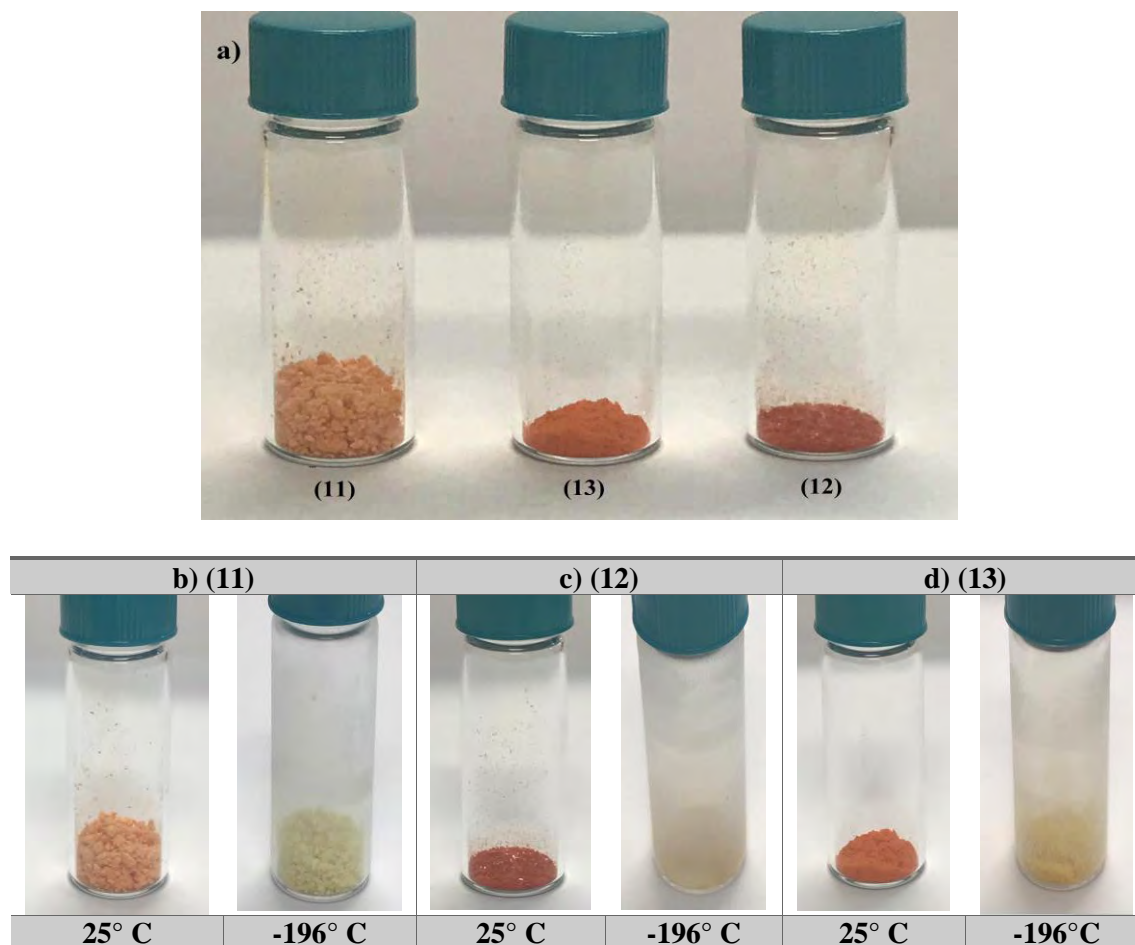


Figura 29. Bases de Schiff que presentaron termocromismo. a) compuestos **(11)**, **(12)** y **(13)** a temperatura ambiente.

Comparando las estructuras tanto de los compuestos **(11)**, **(12)**, y **(13)**, así como de **(4)** y **(17)**, podemos observar que la principal diferencia entre ellos son los sustituyentes que tienen en el anillo aromático que no forma parte del TPE. En el caso de los compuestos **(4)** y **(17)**, estos contienen un grupo  $-\text{NO}_2$  en posición *para* al  $-\text{OH}$ , sustituyente que es conocido por otorgar cierta coloración amarilla o naranja a las moléculas que lo contienen. Por su parte **(11)**, **(12)**, y **(13)** tienen halógenos ( $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  y  $-\text{I}$ , respectivamente), en posición *para* y *orto* al  $-\text{OH}$ . Como sabemos, el termocromismo en las bases de Schiff de tipo salicilidenanilinas se debe al equilibrio tautomérico que presentan, con lo que se deduce que la presencia de los halógenos permite la aparición de uno de los tautómeros a bajas temperaturas y considerando los resultados que se tuvieron de la caracterización de los compuestos se podría

inferir que a bajas temperaturas los compuestos **(11)**, **(12)** y **(13)** se encuentran como su tautómero enol predominantemente.

### Pruebas de fluorescencia

Los compuestos sintetizados no presentaron emisión de fluorescencia en disolución pero si en el estado sólido al irradiarlos con luz UV (figura 30), lo cual es consistente con lo esperado, ya que estos compuestos contienen dentro de su estructura un fragmento que presenta emisión inducida por agregación, esperando que nuestros compuestos tuvieran esta propiedad, se procedió a realizar pruebas de fluorimetría para cada una de las bases de Schiff al igual que para 4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina **(3)**, y así comparar que tanto se modificó la emisión al agregar a la molécula la base de Schiff. Para llevar a cabo este experimento, con cada uno de los compuestos a estudiar, se preparó una disolución  $10^{-3}$  mol/L en THF, de la cual se tomaron varias alícuotas las cuales se diluyeron con agua para terminar con una concentración de  $10^{-6}$  mol/L, en cada una de las diluciones el porcentaje de agua iba en aumento, provocando así la formación de agregados en la disolución. A continuación, se presentan los resultados más destacados de estas pruebas (los análisis completos se encuentran en el Anexo III).



Figura 30. Emisión de fluorescencia presentan algunas de las bases sintetizadas.



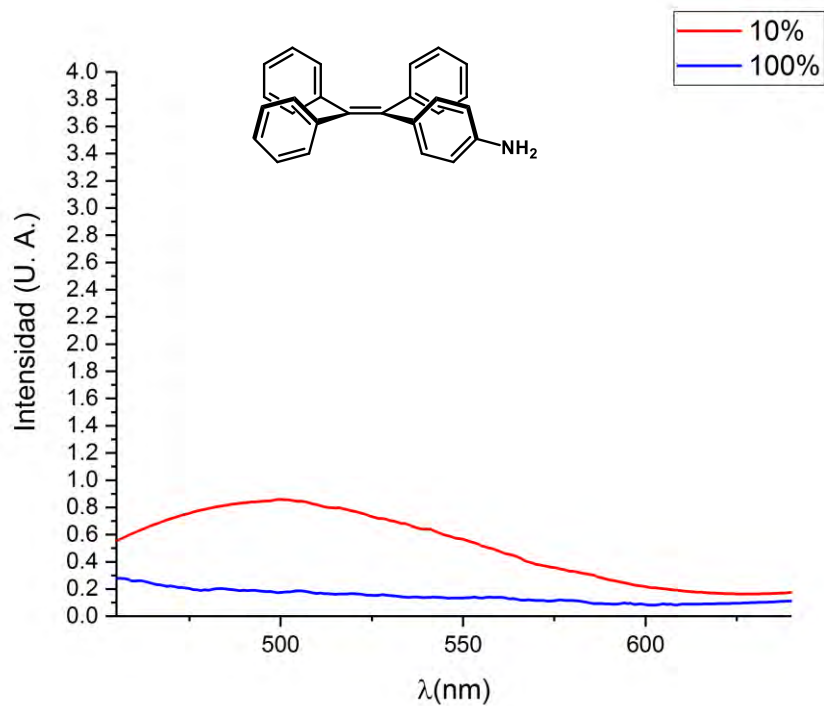


Figura 31. Espectro de emisión de 4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina (**3**). La leyenda que se muestra en la parte superior derecha de la figura muestra el porcentaje de THF de la disolución.

En la figura 31 podemos observar que el compuesto (**3**) presenta una emisión muy baja, prácticamente nula, lo que nos indica que la molécula lleva a cabo un proceso diferente a la fluorescencia por el cual libera la energía que se le está suministrando.

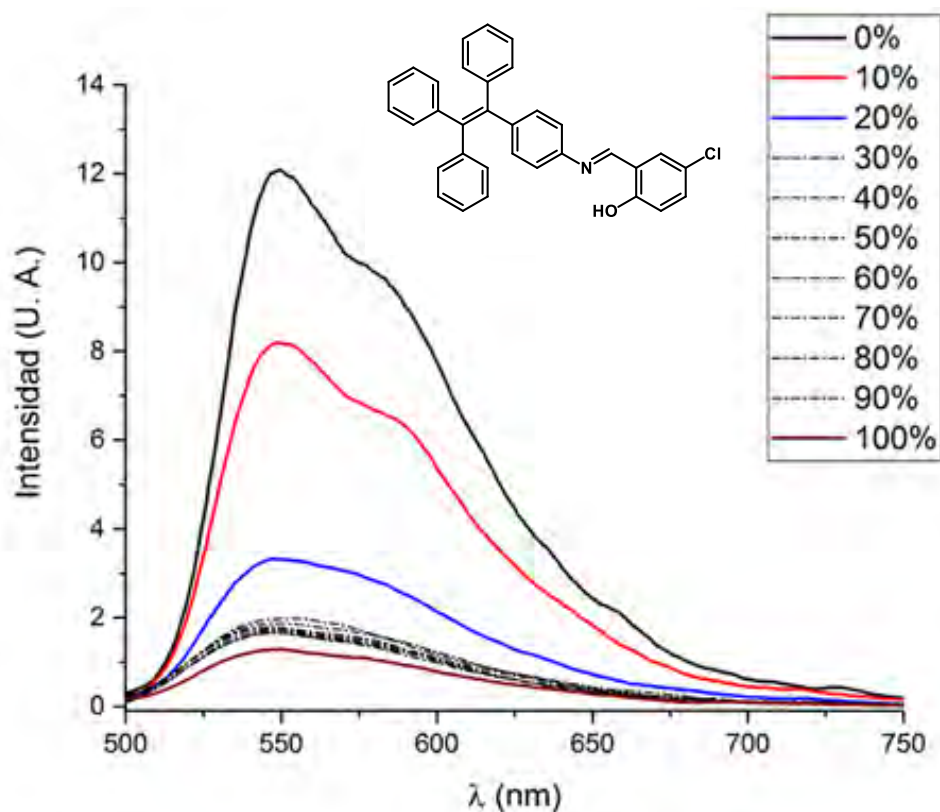


Figura 32. Espectro de emisión del compuesto (7).

En la figura anterior se presentan los resultados de la fluorimetría para el compuesto (7), que es en el que se observa con más claridad el fenómeno de AIE. La línea de color rojo oscuro corresponde a una disolución del 100% de THF mientras que la línea negra corresponde al 0% de THF, es decir al 100% de agua, mientras que las líneas intermedias corresponden a diferentes proporciones de THF. Se ve claramente como al ir aumentando la proporción de agua la emisión del compuesto va mejorando. En la gráfica observamos dos máximos de emisión en 550 nm y 587 nm. De los compuestos sintetizados el que tuvo mayor intensidad fue el compuesto (4), mientras que la emisión que presentó el compuesto (13) va disminuyendo conforme disminuye la proporción de THF, es decir presenta ACQ en lugar de AIE.

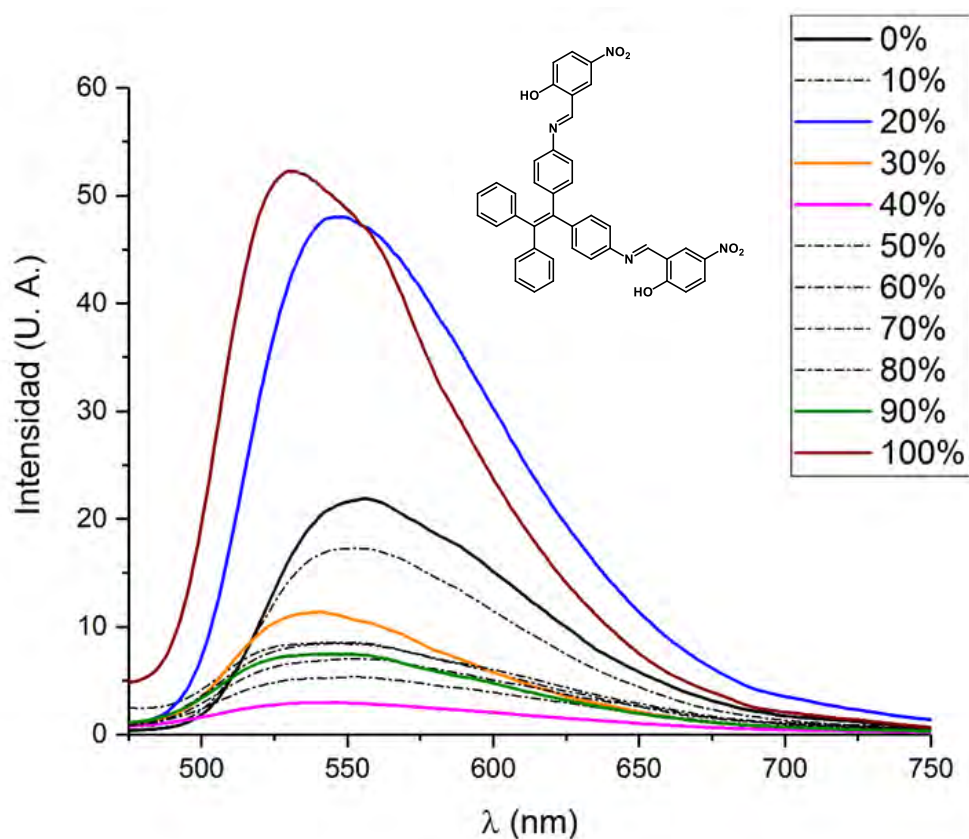


Figura 33. Espectro de emisión del compuesto **(17)**.

En el espectro de emisión del compuesto **(17)**, podemos observar un interesante comportamiento de “on-off-on”, éste presenta mayor intensidad en la emisión al encontrarse en una proporción de THF del 100%, al igual que se observa como esta decae rápidamente al agregar un 10% de agua en la disolución.

También podemos observar que hay un ligero desplazamiento batocrómico entre la curva correspondiente al 100% de THF y la que corresponde al 20% de THF (figura 33). Este comportamiento se asoció a que la molécula presenta una transferencia de carga por rotación intramolecular (TICT por sus siglas en inglés). Este fenómeno es sensible a los cambios en la polaridad del disolvente, por lo que los espectros de emisión de compuestos que presenten este fenómeno tienden a presentar desplazamientos batocrómicos al aumentar la polaridad del disolvente.<sup>31</sup>

# Conclusiones

Se realizó la síntesis de una familia de bases de Schiff con propiedades emisivas caracterizando a estas y a sus intermediarios mediante técnicas de RMN de  $^1\text{H}$  y RMN de  $^{13}\text{C}$ , EMAR y FT-IR, con lo que se confirmó la identidad y pureza de los mismos.

Las estructuras determinadas por rayos X de las bases de Schiff **(8)**, **(12)** y **(13)** son de gran interés en el estudio de este tipo de compuestos ya que no habían sido reportadas con anterioridad.

El análisis de los espectros de IR de todas las bases de Schiff indica que estas se encuentran en forma de su tautómero enol. En el caso de los compuestos **(4)**, **(8)**, **(12)** y **(13)**, las estructuras de rayos X reafirman que estas bases de Schiff se encuentran como el tautómero enol a temperatura ambiente.

Mediante pruebas térmicas se determinó que las bases de Schiff **(8)**, **(11)**, **(12)** y **(13)** presentan termocromismo, comportamiento que se adjudica al cambio entre el tautómero enolimina y el cetoenammina (a altas temperaturas).

Las pruebas de fluorescencia confirmaron que todas las bases de Schiff sintetizadas, exceptuando al compuesto **(13)**, tienen propiedades de emisión inducida por agregación (AIE). El compuesto **(4)** es el que presenta la mejor intensidad de emisión.

El espectro de emisión del compuesto **(17)**, que corresponde con una dibase de Schiff, sugiere que este compuesto presenta fenómenos de transferencia de carga por rotación molecular (TICT).

# **Sección Experimental**

## Reactivos e instrumentación

Los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y usados sin previa purificación. El THF empleado fue sometido a un proceso de secado mediante una destilación, usando sodio como agente desecante y benzofenona como indicador.

Los productos obtenidos fueron purificados, dependiendo el caso, por cromatografía por columna usando de fase estacionaria gel de sílice con tamaño de poro de 60 Å (malla 230-400) y empleando como fase móvil hexano y mezclas hexano/acetato de etilo; o mediante recristalización por par de disolventes (DCM/EtOH).

Las reacciones fueron monitoreadas por medio de cromatografía en capa fina (CCF) usando placas de aluminio recubiertas de gel de sílice de 0.20 mm de espesor (60 GF<sub>254</sub> Merck).

Los espectros de RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> fueron adquiridos a temperatura ambiente usando los espectrofotómetros Joel Eclipse 300 MHz, Bruker Fourier 300 MHz y Joel Eclipse 400 MHz, y procesados con ayuda del programa MestReNova. Los desplazamientos químicos son reportados en partes por millón (ppm) con respecto al disolvente residual empleado, en este caso CDCl<sub>3</sub>.

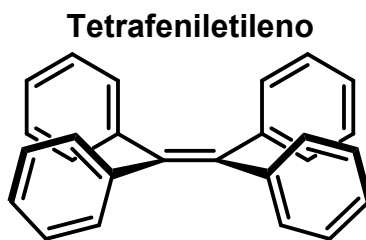
Los espectros de masa de alta resolución se determinaron en un espectrómetro de masas modelo Jeol JMS-T100LC The AccuTOF, empleando la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART por sus siglas en ingles)

Los puntos de fusión reportados se determinaron en un equipo Fisher-Johns, con unidades de °C y sin corrección.

La espectroscopia de FT-IR se obtuvo usando un equipo Bruker Tensor 27 en el rango de 450-4000 cm<sup>-1</sup>.

Las estructuras de rayos X fueron determinados en un difractómetro marca Bruker APEX-II CCD con radiación MoKa ( $\lambda=0.71073$  Å). Todas las estructuras se resolvieron por métodos directos y los datos se refinaron usando SHELXL 2014.

## Procedimiento

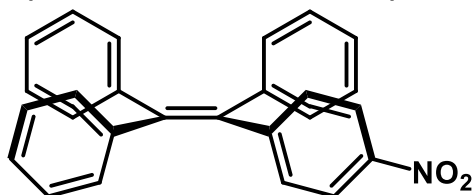


(1)

En un matraz redondo de 50 mL de dos bocas previamente provisto de agitación magnética se colocan 0.718 g (10.98 mmol) de Zn metálico, el matraz se introduce en un baño de hielo y se conecta a un refrigerante en posición de reflujo, se sella y se purga con nitrógeno, una vez que el sistema se encuentre montado se agregan 7 mL de THF seco y 5.6 mL (5.6 mmol) de una solución de  $\text{TiCl}_4$  1M, esta mezcla se deja agitar por 20 min. Aparte en un matraz Erlenmeyer sellado se coloca 1.00 g de benzofenona (5.49 mmol), se le agregan 8 mL de THF seco, una vez que la benzofenona se haya disuelto se agrega al matraz de dos bocas que contiene el Zn y el  $\text{TiCl}_4$ , se intercambia el baño de hielo por uno de aceite y se deja reaccionar por una hora y 30 min a  $80^\circ\text{C}$ . Una vez que la reacción haya terminado se agrega una disolución al 5 % de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , con lo cual se formara un sólido negro azulado el cual se filtra al vacío, y se lava con DCM. Las aguas madre se extraen con DCM (5\*15mL), se juntar y se concentran, obteniendo así un sólido blanco con una masa de 0.8673 g que corresponde a un rendimiento del 95%, p. f.:  $203\text{-}205^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 7.09 (m, 20H). RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 143.8, 141.1, 131.4, 127.7, 126.5.



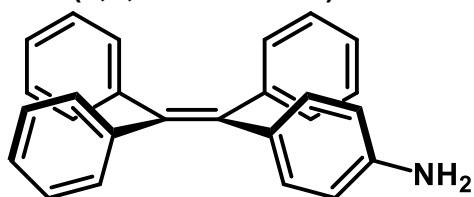
### 1-(4-nitrofenil-1,2,2-trifenil)eteno



(2)

En un matraz bola de 50 mL de una boca provisto de agitador magnético se colocan 0.50 g de TPE (1.50 mmol) y se agregan 12 ml de DCM, el matraz se coloca dentro de un baño de hielo; posteriormente se agregan una mezcla de 0.12 mL (2.87 mmol) de HNO<sub>3</sub> y 0.17 mL (2.97 mmol) de ácido acético glacial. El matraz se deja dentro del baño de hielo por 30 min, al terminar este tiempo se retira el baño de hielo y se deja reaccionar por 6 h a temperatura ambiente al concluir este periodo se agrega agua y se extrae con DCM (3x10 mL). Las fracciones extraídas se juntan y se impregnan en gel de sílice, para su purificación por medio de cromatografía en columna usando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 99:01. De este procedimiento se obtuvieron 0.4257 g de un sólido amarillo, el cual corresponde al 75 % de rendimiento, p. f.: 77-78° C. RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 7.96 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.10 (m, 10H). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 151.1, 146.1, 143.9, 142.8, 142.7, 142.6, 138.9, 132.1, 131.3, 131.2, 128.2, 127.9, 127.4, 127.2, 123.1. IR-FT (cm<sup>-1</sup>): aromática C-H (3053.97), alqueno tetrasustituido C=C (1591.24), sustitución *para* del anillo aromático (844.83), sustitución 1 del anillo aromático (748.88,695.13), N-O aromático (1441.56, 1339.40). EMAR (DART<sup>+</sup>, m/z) calculada para C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub>, 378.1419, encontrado 378.1486.

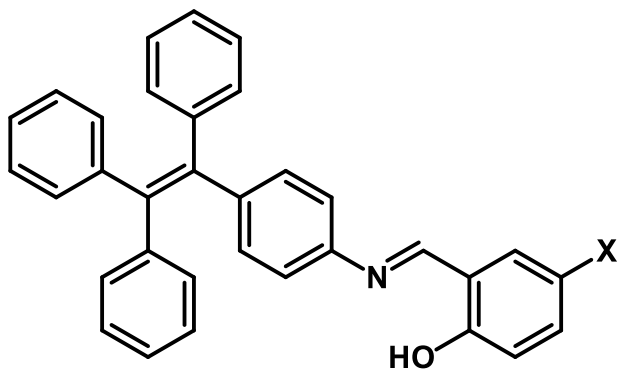
4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina



(3)

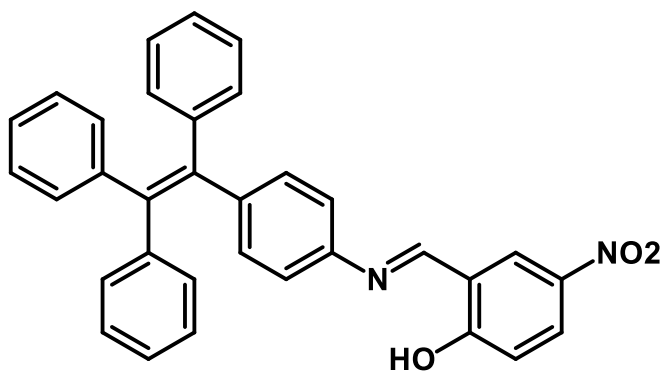
En un matraz bola de una boca de 50 ml se coloca 1.00 g de TPE-NO<sub>2</sub> (2.65 mmol), 2.998 g de SnCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (13.29 mmol) y 32 mL de EtOH, al matraz se le agrega una barra de agitación magnética y se coloca dentro de un baño de aceite, sobre una parrilla de agitación magnética y conectado a un refrigerante en posición de reflujo. Se deja reaccionar por 1:30 h a 85° C, una vez que termina este tiempo se retira el calentamiento y el refrigerante, se agregan 20 g de hielo y una solución de NaOH al 50% (m/v), se deja agitar por 20 min más, pasado este tiempo la mezcla de reacción se extrae con acetato de etilo (5\*5 ml) las fracciones extraídas se juntan y se concentran, obteniendo así un 0.7917 g de solido amarillento con p. f.: 202-203 y rendimiento de 86%. RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 7.09 (m, 16H),  $\nu$  6.61 (AA'XX', J = 8.5 Hz, 4H), 3.56 (s, 2H). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 144.9, 144.4, 144.3, 144.3, 141.1, 139.4, 134.1, 132.6, 131.5, 131.5, 131.4, 127.7, 127.6, 127.6, 126.3, 126.1, 114.4. IR-FT (cm<sup>-1</sup>): N-H primaria aromática (3458.84, 3494.01), aromático C-H (3378.97), alqueno tetrasustituido C=C (1593.19), aromático C-N (1340.74) aromático monosustituido (749.92, 701.86), sustitución en *para* del anillo aromático (855.17). EMAR (DART<sup>+</sup>, m/z) calculada para C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N, 348.1752, encontrado 348.1755.

### Método 1. Síntesis de bases de Schiff



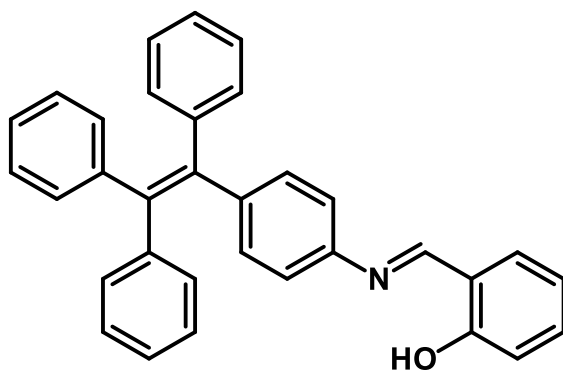
Donde X: -H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -Cl, -Br, -NO<sub>2</sub>.

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL se coloca el salicilaldehído correspondiente (0.28 mmol) y se agrega 2 mL de EtOH, el matraz es conectado por la boca principal a un refrigerante en posición de reflujo mientras que la otra boca se sella con un septum, se coloca dentro de un baño de aceite y se calienta hasta una temperatura de 60° C, por otra parte, en un vial de 25 mL se pesan 0.100 g de TPE-NH<sub>2</sub> (0.28 mmol) y 5 mL de EtOH, esta mezcla se agrega lentamente al matraz de dos bocas; la aparición de un sólido amarillo o naranja intenso indica la formación del grupo imina; se deja reaccionar por 30 min más y se retira el matraz del baño de aceite y se deja enfriar a T amb., el sólido formado se filtra al vacío y se recristaliza por par de disolventes DCM/EtOH. A continuación, se detallan los datos espectroscópicos obtenidos para cada una de las bases de Schiff sintetizadas:



(4)

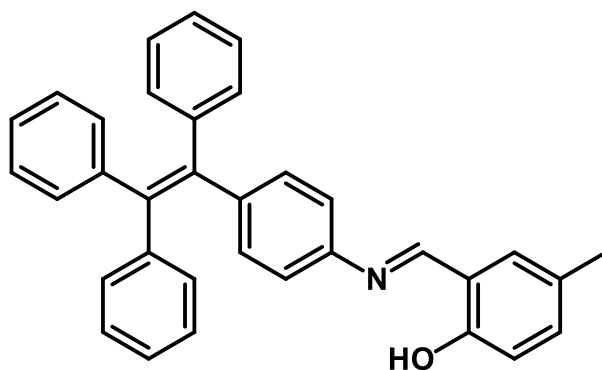
Sólido naranja correspondiente al 80% de rendimiento. P. f.: 233-235° C. RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 14.53 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.34 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 8.24 (dd,  $J = 9.2, 2.8$  Hz, 1H), 7.11 (m, 25H). RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 167.1, 159.8, 144.4, 144.2, 143.5, 143.4, 143.4, 142.1, 139.9, 139.9, 132.7, 131.4, 131.3, 128.3, 128.0, 127.9, 127.8, 126.8, 126.8, 126.7, 120.7, 118.4, 118.2. IR-FT ( $\text{cm}^{-1}$ ): O-H fenólico (3574.55), aromático C-H (3062.06), estiramiento C=N (1619.73), N-O aromático (1333.08), aromático C-N (1295.60), sustitución del anillo aromático en 1,2,3 (844.13, 744.98), sustitución en para del anillo aromático (826.77), anillo aromático monosustituido (694.38). EMAR (DART $^+$ ; m/z) calculada para  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$ , 497.1865, encontrado 497.1855.



(5)

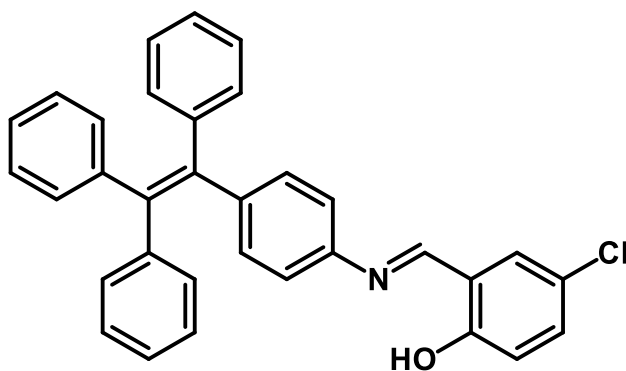
Sólido amarillo correspondiente al 98% de rendimiento. P. f.: 214-216° C. RMN  $^1\text{H}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 13.26 (s, 1H), 8.56 (s, 1H), 7.34 (m, 2H), 7.08 (m, 22H), 6.90

(td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 161.9, 161.2, 146.3, 143.6, 143.6, 143.5, 142.7, 141.4, 140.2, 132.2, 131.4, 131.3, 131.3, 127.8, 127.8, 127.7, 126.6, 126.6, 126.5, 120.5, 119.0, 117.2. IR-FT ( $\text{cm}^{-1}$ ): O-H fenólico (3422.33), aromático C-H (3022.50), estiramiento C=N (1617.79), sustitución en *orto* del anillo aromático, (753,20), sustitución en *para* (821,80), anillo aromático monosustituido (697.64). EMAR (DART<sup>+</sup>, m/z) calculada para  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{NO}$ , 452.2014 encontrado 452.1999



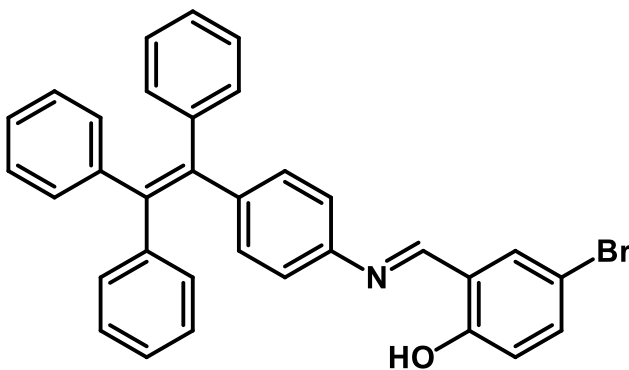
(6)

Sólido amarillo correspondiente al 77% de rendimiento. P. f.: 205-216° C. RMN  $^1\text{H}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 13.05 (s, 0H), 8.54 (s, 0H), 7.10 (m, 1H), 2.32 (s, 0H). RMN  $^{13}\text{C}$  [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 161.9, 159.0, 146.5, 143.6, 143.6, 143.5, 142.6, 141.4, 140.2, 133.9, 132.4, 132.1, 131.4, 131.3, 131.3, 128.1, 127.8, 127.7, 127.6, 126.6, 126.6, 126.5, 120.5, 118.9, 117.0, 20.3. IR-FT ( $\text{cm}^{-1}$ ): O-H fenólico (3636.75), C-H aromático (3051.70), metilo (2923.50), alqueno tetraustituido (1736.87), estiramiento C=N (1619.98) sustitución 1,2,4 del anillo aromático (853.20,770.36), anillo aromático sustituido en *para* (824.96), anillo aromático monosustituido (700.28). EMAR (DART<sup>+</sup>, m/z) calculada para  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{NO}$ , 466.2170, encontrado 466.2153.



(7)

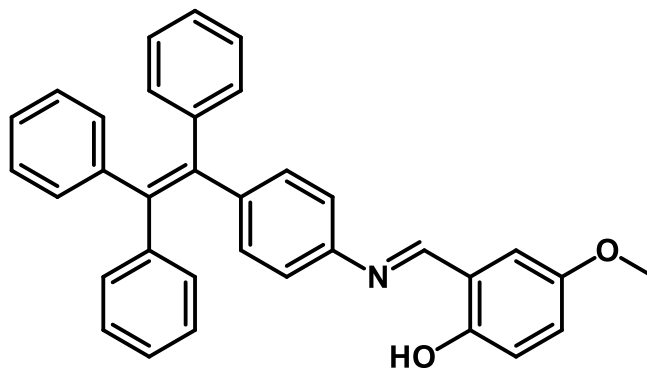
Sólido amarillo correspondiente al 84% de rendimiento. P. f.: 145-147° C. RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 13.28 (s, 1H), 8.49 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.07 (dddd,  $J = 16.5, 9.3, 5.6, 3.8$  Hz, 29H). RMN  $^{13}\text{C}$  [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 160.5, 160.5, 160.4, 159.7, 145.7, 143.5, 143.5, 143.4, 143.2, 141.6, 140.0, 132.8, 132.5, 131.3, 131.1, 127.8, 127.8, 127.7, 126.7, 126.6, 126.6, 123.6, 120.6, 120.0, 118.8. IR-FT ( $\text{cm}^{-1}$ ): O-H fenólico (3435.78), C-H aromático (3053.92), estiramiento C=N (1619.85) sustitución 1,2,4 del anillo aromático (826.75,746.08), anillo aromático sustituido en *para* (851.98), vibración C-Cl (700.28), anillo aromático monosustituido (698.80). EMAR (DART+,  $m/z$ ) calculada para  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{ClNO}$ , 486.1624, encontrado 486.161.



(8)

Sólido amarillo correspondiente al 86% de rendimiento. P. f.: 184-186° C. RMN  $^1\text{H}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 13.30 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.07 (dddd,  $J = 24.2, 13.6, 6.0, 3.0$  Hz, 18H), 6.89 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ):

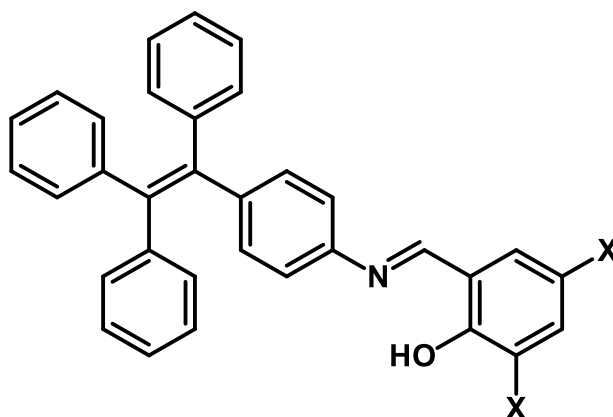
160.3, 160.2, 145.7, 143.5, 143.5, 143.4, 143.3, 141.6, 140.0, 135.5, 134.1, 132.5, 131.3, 131.3, 127.8, 127.8, 127.6, 126.7, 126.6, 126.5, 120.6, 120.5, 119.2, 110.4. IR-FT (cm<sup>-1</sup>): O-H fenólico (3464.54), aromático C-H (3054.63) estiramiento C=N (1617.60), sustitución 1,2,3 en el anillo aromático (823.43,763.83) sustitución en *para* (849.71), anillo aromático monosustituido (755.43,753.85), C-Br (699.43). EMAR (DART+, m/z) calculada para C<sub>33</sub>H<sub>25</sub>BrNO, 530.1119, encontrado 530.1101.



(9)

Sólido amarillo correspondiente al 91% de rendimiento. P. f.: >220° C. RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 13.82 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.22 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.08 (m, 21H), 6.48 (m, 2H), 3.83 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 164.2, 164.0, 160.8, 146.2, 143.7, 143.7, 143.7, 142.2, 141.3, 140.3, 133.5, 132.5, 131.4, 131.4, 127.9, 127.8, 127.7, 126.6, 126.6, 126.5, 120.4, 113.2, 107.2, 101.2, 55.5. IR-FT (cm<sup>-1</sup>): O-H fenólico (3432.64), aromático C-H (3021.97), metilo (2936.26), O-Me (2844.16), estiramiento C=N (1622.84), sustitución 1,2,4 en el anillo aromático (851.77, 830.01), sustitución en *para* (831.01), anillo aromático monosustituido (749.31, 697.77). EMAR (DART+, m/z) calculada para C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>NO, 482.2120, encontrado 480.2106.

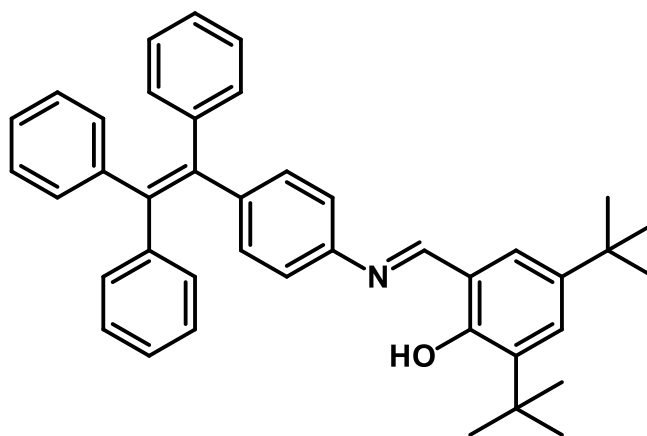
## Método 2. Síntesis de bases de Schiff



Donde X: -terbutil, -Cl, -Br, -I

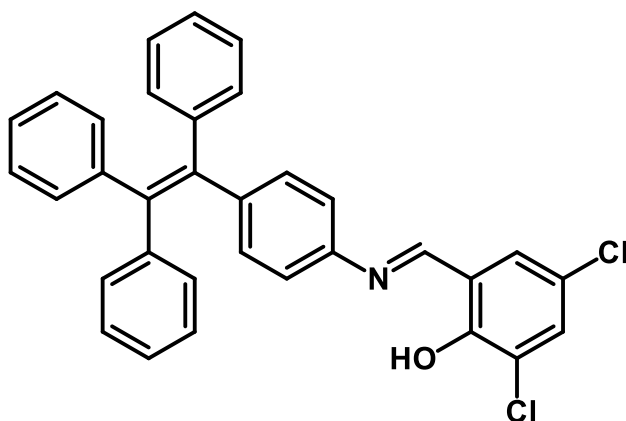
En un matraz bola de dos bocas de 50 mL, provisto con agitación magnética se colocó el salisilaldehido correspondiente (0.28 mmol) y se agregaron 2 mL de EtOH, el matraz se conectó a un refrigerante en posición de reflujo y se puso dentro de un baño de aceite, se llevó a una temperatura de 80° C. mientras tanto en un vial se pesaron 0.100 g de TPE-NH<sub>2</sub> (0.28 mmol) y se disolvieron en 5 mL de EtOH, una vez que el TPE-NH<sub>2</sub> se encontraba bien disuelto esta mezcla se agregó gota a gota al matraz que contiene el salicilaldehido, puede apreciarse la formación del grupo imina por la aparición de un sólido anaranjado o rojo intenso. la base de Schiff que tiene los grupos -Cl, -Br y -I se purifico por recristalización por par de disolventes DCM/EtOH, mientras que la del -terbutilo se purifico por cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice, tratado previamente con una disolución al 3 % de trietilamina en hexano, y usando como fase móvil únicamente hexano.





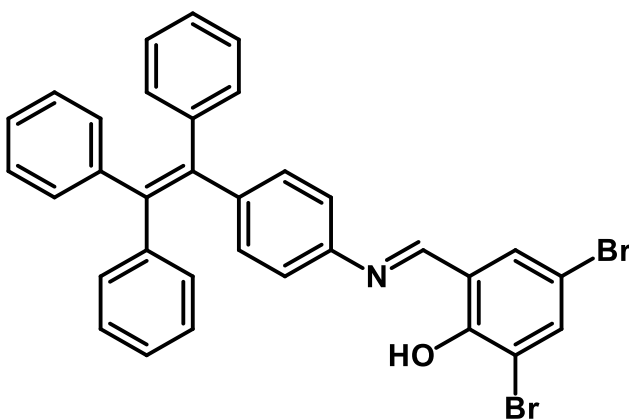
(10)

Sólido amarillo correspondiente al 76% de rendimiento. RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 12.68 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 6.07 (m, 21H), 0.43 (s, 9H), 0.29 (s, 10H). RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 163.2, 158.4, 146.6, 143.7, 143.7, 142.4, 141.4, 140.5, 140.3, 137.0, 132.4, 131.5, 131.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 126.8, 126.6, 126.5, 120.6, 118.4, 35.1, 34.2, 31.5, 29.5. IR-FT ( $\text{cm}^{-1}$ ): O-H fenólico (3461.37), C-H aromático (3054.95),  $\text{CH}_3$  (2957.47), C=C tetrasustituido (1742.62), estiramiento C=N (1617.80), *tert*-butilo (1274.03, 1249.43), sustitución en 1,2,4,6 del anillo aromático (875.65), anillo aromático sustituido en *para* (848.34), anillo aromático monosustituido (755.63, 699.34). EMAR (DART+,  $m/z$ ) calculada para  $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{NO}$ , 564.3266, encontrado 564.3259



(11)

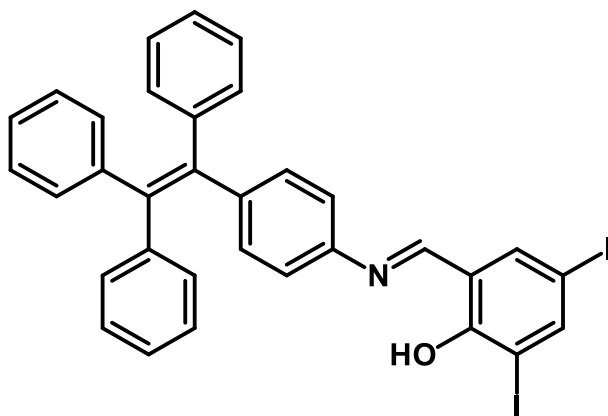
Sólido naranja correspondiente al 74% de rendimiento. P. f.: 195-197° C. RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 14.36 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 7.43 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.25 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.10 (m, 22H). RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 159.5, 156.2, 144.5, 144.0, 143.5, 143.5, 143.4, 141.9, 139.9, 132.7, 132.7, 131.4, 131.4, 129.6, 128.0, 127.9, 127.8, 126.8, 126.8, 126.7, 123.3, 122.9, 120.7, 120.3. IR-FT ( $\text{cm}^{-1}$ ): O-H fenólico (3460.06), C-H aromático (3054.27), estiramiento C=N (1618.76), anillo aromático sustituido en 1, 2, 4, 6 (872.17) sustitución en *para* del anillo aromático (847.74), anillo aromático monosustituido (746.40, 744.35), C-Cl (698.33). EMAR (DART+,  $m/z$ ) calculada para  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{NO}$ , 520.1234, encontrado 520.1210.



(12)

Sólido rojo correspondiente al 89% de rendimiento. P. f.: 155-156 RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]: 14.52 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.72 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.43 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H),

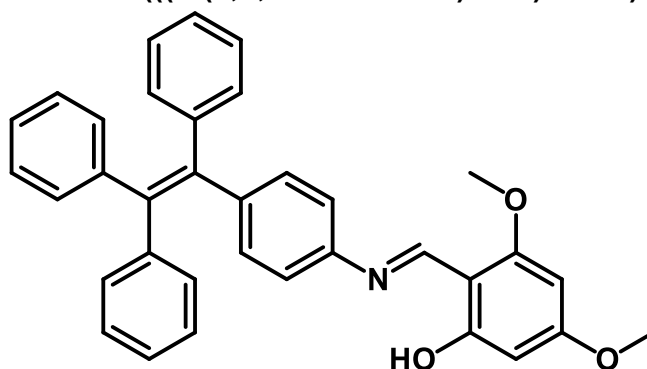
7.08 (dddt, J = 17.5, 8.2, 5.6, 3.4 Hz, 32H). RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 159.2, 157.6, 144.4, 144.0, 143.5, 143.5, 143.4, 141.9, 139.9, 138.1, 133.3, 132.7, 131.4, 131.3, 127.9, 127.9, 127.8, 126.8, 126.8, 126.7, 120.7, 120.7, 112.3, 110.2. IR-FT ( $\text{cm}^{-1}$ ): O-H fenólico (3427.42), aromático C-H (354.30), estiramiento C=N (1614.00), anillo aromático sustituido en 1,2,4,6 (860.55), sustitución en *para* del anillo aromático (829.50), anillo aromático monosustituido (759.49, 748.73), C-Br (699.43). EMAR (DART+, m/z) calculada para  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{NO}$ , 608.0219, encontrado 608.0237.



(13)

Sólido rojo correspondiente al 90% de rendimiento. P. f.: 145-146° C. RMN  $^1\text{H}$  [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 14.76 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.07 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.08 (m, 20H). RMN  $^{13}\text{C}$  [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] ( $\delta$ ): 160.6, 158.8, 149.0, 144.2, 143.9, 143.5, 143.4, 141.9, 140.4, 140.0, 132.7, 131.4, 131.3, 127.9, 127.9, 127.8, 126.8, 126.8, 126.7, 120.6, 87.6, 79.8. IR-FT ( $\text{cm}^{-1}$ ): O-H fenólico (3442.87), C-H aromático (3053.12), C=C (1748.87), estiramiento C=N (1613.42), anillo aromático sustituido en 1, 2, 4, 6 (864.37), sustitución en *para* (818.44), anillo aromático monosustituido (751.29), C-I (699.81). EMAR (DART+, m/z) calculada para  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{NO}$ , 703.9947, encontrado 703.9923.

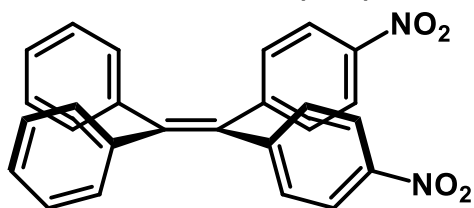
**(E)-3,5-dimetoxi-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol**



**(14)**

En un matraz bola de dos bocas, provisto de agitación, se pesan 0.1049 g del slicilaldehido (0.57 mmol) y se disuelven en 3 mL de EtOH, este matraz se coloca sobre una parrilla y se conecta por la boca principal a un refrigerante en posición de reflujo, se lleva a una temperatura de 80° C. mientras tanto en un vial se disuelven 0.100 g de TPE-NH<sub>2</sub> (0.28 mmol) en 5 mL de ETOH, una vez que se encuentre bien disuelto esta mezcla se agrega al matraz de dos bocas y se deja reaccionar por 4 h. Una vez que termina la reacción el sólido obtenido se filtra y se recrystaliza por par de disolventes DCM/EtOH. Se obtiene un sólido amarillo con p. f.: >220° que corresponde a un rendimiento del 70%. RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 15.04 (s, 1H), 8.85 (s, 1H), 7.09 (m, 26H), 6.03 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 5.82 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 3.81 (d, J = 1.4 Hz, 8H). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 169.7, 166.2, 161.1, 154.9, 144.3, 143.8, 143.7, 143.7, 141.8, 141.3, 140.3, 132.5, 131.4, 131.4, 127.9, 127.8, 127.7, 126.6, 126.5, 119.8, 103.6, 94.2, 89.6, 55.6, 55.5. IR-FT (cm<sup>-1</sup>): O-H fenólico (2440.05), C-H aromático (3019.38), metilo (2940.64), -OMe (2839.54), estiramiento C=N (1623.72), anillo aromático sustituido en 1, 2, 3, 5 (853.40), anillo aromático *para* sustituido (816.70), anillo aromático monosustituido (747.86,701.34). EMAR (DART+, m/z) calculada para C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>, 512.2225, encontrado 512.2218.

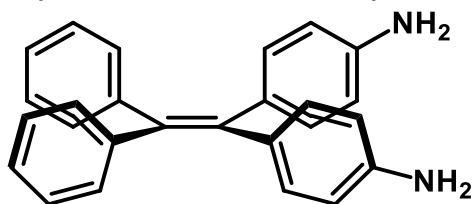
**4,4'-(2,2-difeniletén-1,1-diil)bis(nitrobenceno)**



**(15)**

En un matraz bola de una boca se colocan 0.500 g de TPE (1.50 mmol) y se agregan 5 ml de DCM, el matraz se deja dentro de un baño de hielo y se agrega una mezcla de 0.24 mL (5.74 mmol) de HNO<sub>3</sub> y 0.34 ml (5.94 mmol) de ácido acético glacial., la reacción se deja dentro del baño de hielo por 30 min. Posteriormente se retira el baño y se pone en agitación a T amb. por 3 h al terminar este tiempo se le agrega agua y se extrae con DCM (3 x 5 mL) las fracciones extraídas se juntan y se impregnan en gel de sílice. El producto se purifica por cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice y fase móvil una mezcla hexano/acetato 99:01. Se obtienen 0.3813 g de un sólido amarillo correspondiente al 60% de rendimiento, el cual no se encuentra puro ya que también se forma uno de los isómeros que puede tener este compuesto, esto se deduce ya que el espectro de RMN <sup>13</sup>C muestra más señales de las que deberíamos tener. RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ):  $\nu_0$  7.49 (AA'XX', J = 7.2 Hz, 8H), 7.16 (d, J = 8.0 Hz, 10H). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 149.6, 146.8, 146.5, 141.8, 141.5, 136.6, 132.1, 132.1, 131.1, 128.6, 128.3, 128.1, 123.4, 123.2.

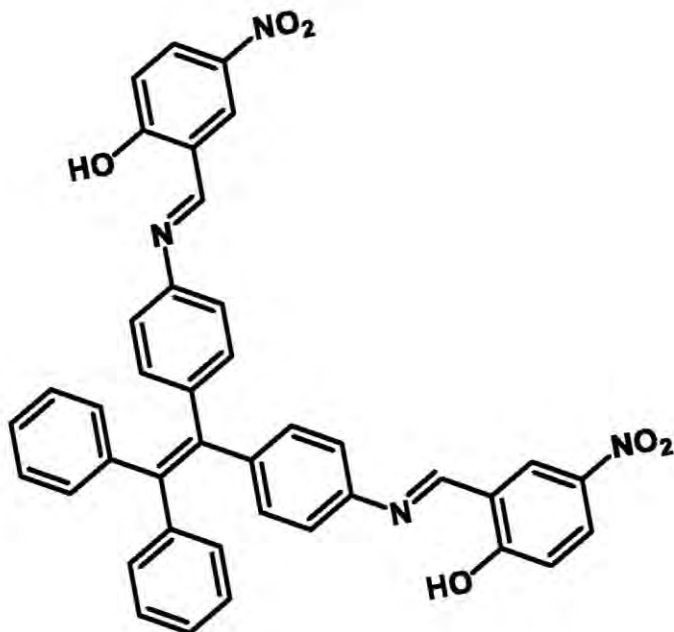
**4,4'-(2,2-difeniletén-1,1-diil)dianilina**



**(16)**

En un matraz bola de una boca se colocan 0.050 g de TPE-(NO<sub>2</sub>) (0.12 mmol), 0.2707 g de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1.2 mmol) y 10 mL de EtOH, el matraz se coloca dentro de un baño de aceite y se conecta a un refrigerante en posición de reflujo, se deja reaccionar por 2 h a 85° C. Una vez concluido este tiempo se retira el calentamiento y se agrega hielo a la reacción, se deja agitar por 5 min, posteriormente se agregan 10 ml de una de NaOH al 50% (m/v) y se deja agitar por 20 min más, con lo cual se forma un sólido blanco el cual se filtra al vacío y se lava con acetato de etilo, estas aguas madre se extraen con acetato de etilo (4 x 8 mL) se juntan u se purifican por cromatografía en columna usando como fase móvil una mezcal hexano/acetato 90:20. Finalmente obtenemos 0.0317 g de un sólido beige que corresponde al 74% de rendimiento. RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 7.05 (m, 10H), ν<sub>0</sub> 6.60 (AA'XX', J = 8.2 Hz, 8H), 3.55 (s, 4H). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 144.8, 144.6, 140.9, 137.7, 134.4, 132.6, 131.4, 127.5, 125.7, 114.2. EMAR (DART+, m/z) calculada para C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>, 363.1861, encontrado 363.1860.

**2,2'-((1E, 1'E)-(((2,2-difeniletén-1,1-diil)bis(4,1-fenilén)bis(azanililidén))bis(metanilidén))bis(4-nitrofenol)**



(17)

En un matraz bola de dos bocas de 50 ml se colocan 0.0922 g de nitro salicilaldehído (0.55 mmol) y se agregan 2 mL de EtOH. El matraz se pone dentro de un baño de aceite y se conecta a un refrigerante en posición de reflujo, se calienta a 70° C, mientras tanto en un vial se pesan 0.100 g de TPE-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.27 mmol) y se disuelven en EtOH, una vez que se encuentra bien disuelto se agrega gota a gota, se deja reaccionar por 1 h, se forma un sólido naranja el cual se filtra al vacío y se recristaliza por par de disolventes DCM/EtOH. Se obtuvo una masa de 0.1550 g que corresponde a un rendimiento de 85%. RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 14.43 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.35 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 8.24 (dd, J = 9.1, 2.8 Hz, 1H), 7.12 (m, 11H). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (δ): 166.9, 160.1, 144.8, 143.7, 143.2, 143.0, 140.1, 138.8, 132.8, 131.3, 128.4, 128.3, 128.1, 127.1, 120.9, 118.4, 118.2. IR-FT (cm<sup>-1</sup>): O-H fenólico (3457.17), C-H aromático (3078.79), estiramiento C=N (1620.32), N-O aromático (1527.52, 1340.52), sustitución del anillo aromático en 1, 2, 4 (833.92, 881.53), sustitución en *para* del anillo aromático (770.84), anillo aromático monosustituido (752.65, 698.41).

}

# Anexo I

Espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$



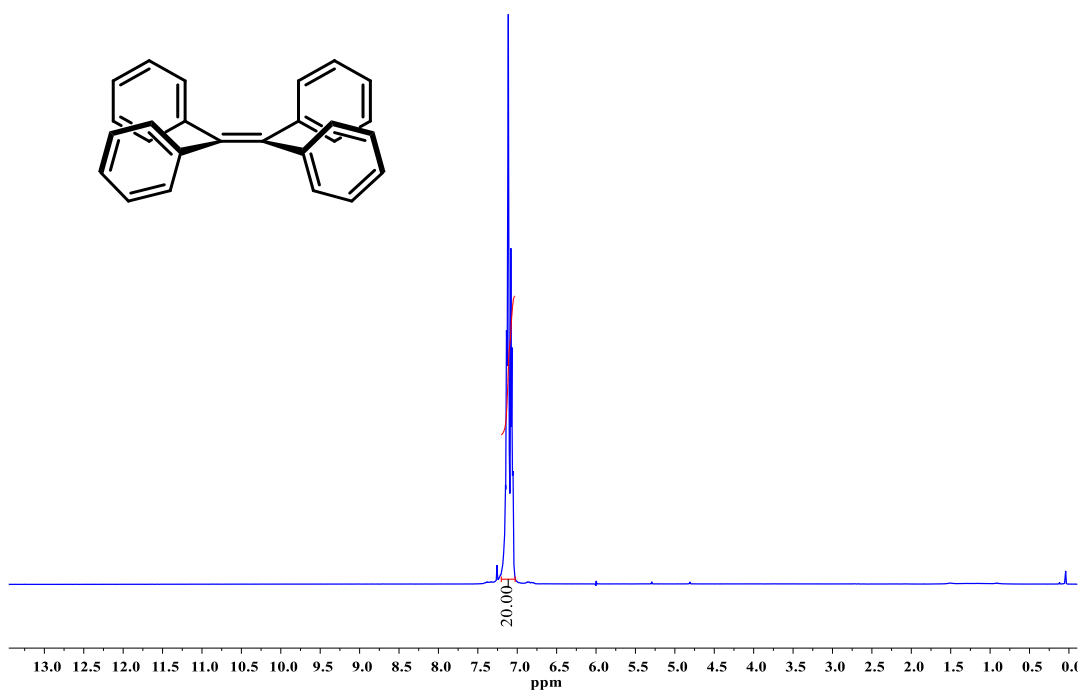


Figura 34. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de tetrafeniloetileno (**1**) [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

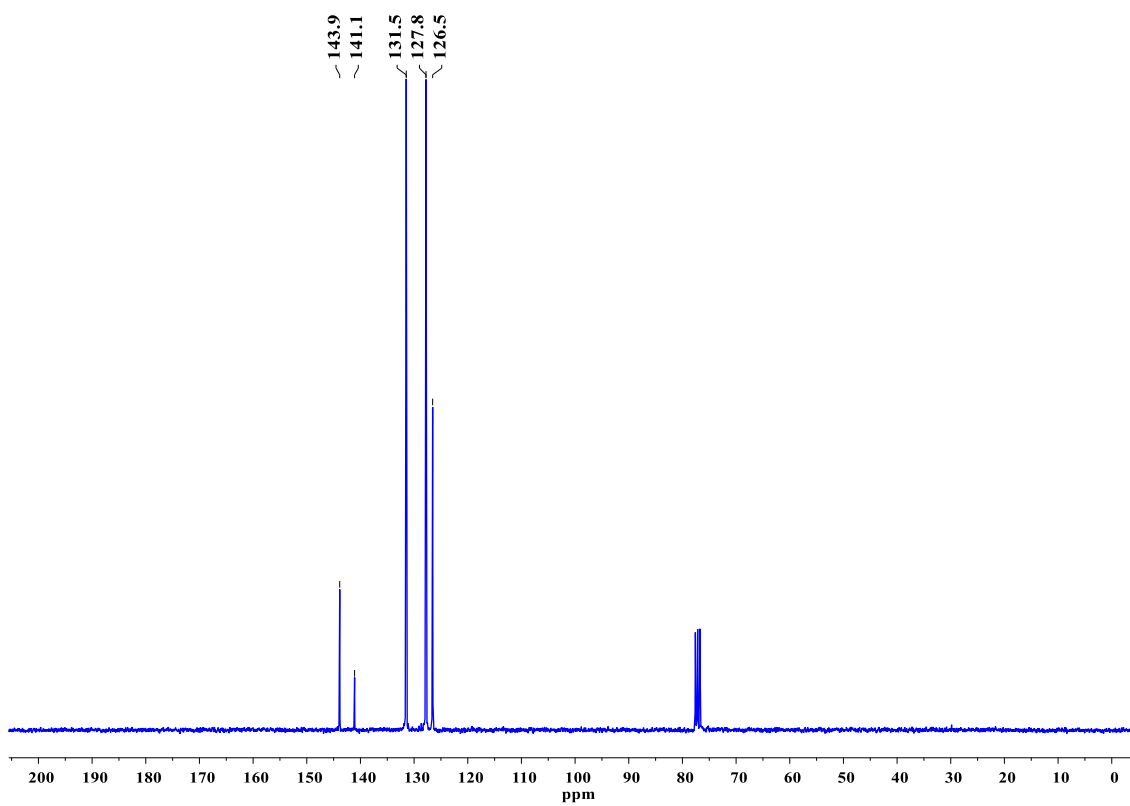


Figura 35. Espectro de RMN <sup>13</sup>C de tetrafeniletieno (**1**) [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

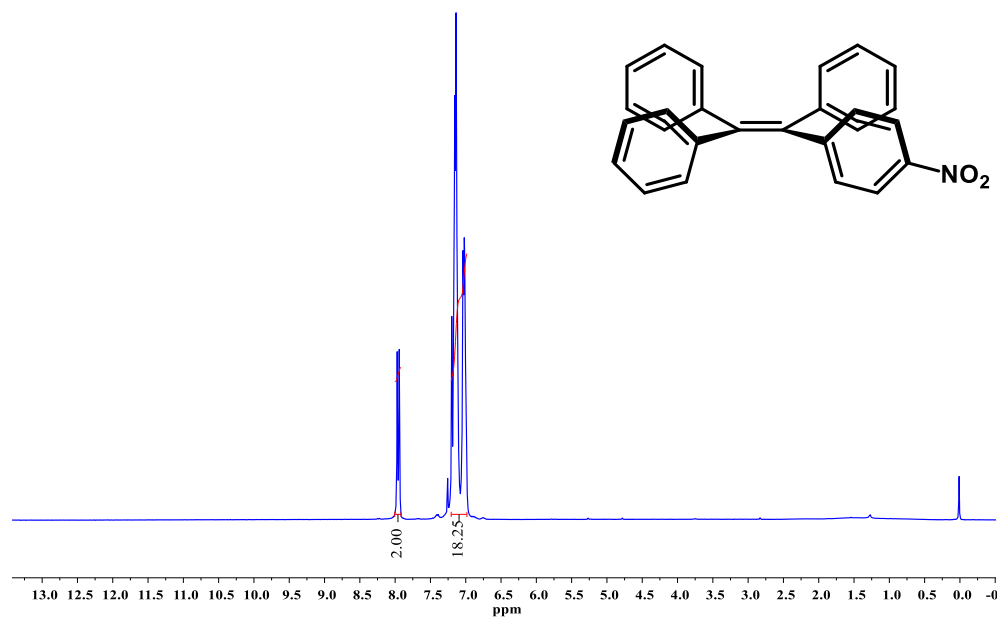


Figura 36. RMN <sup>1</sup>H de 1-(4-nitrofenil-1,2,2-trifenil)eteno (**2**) [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

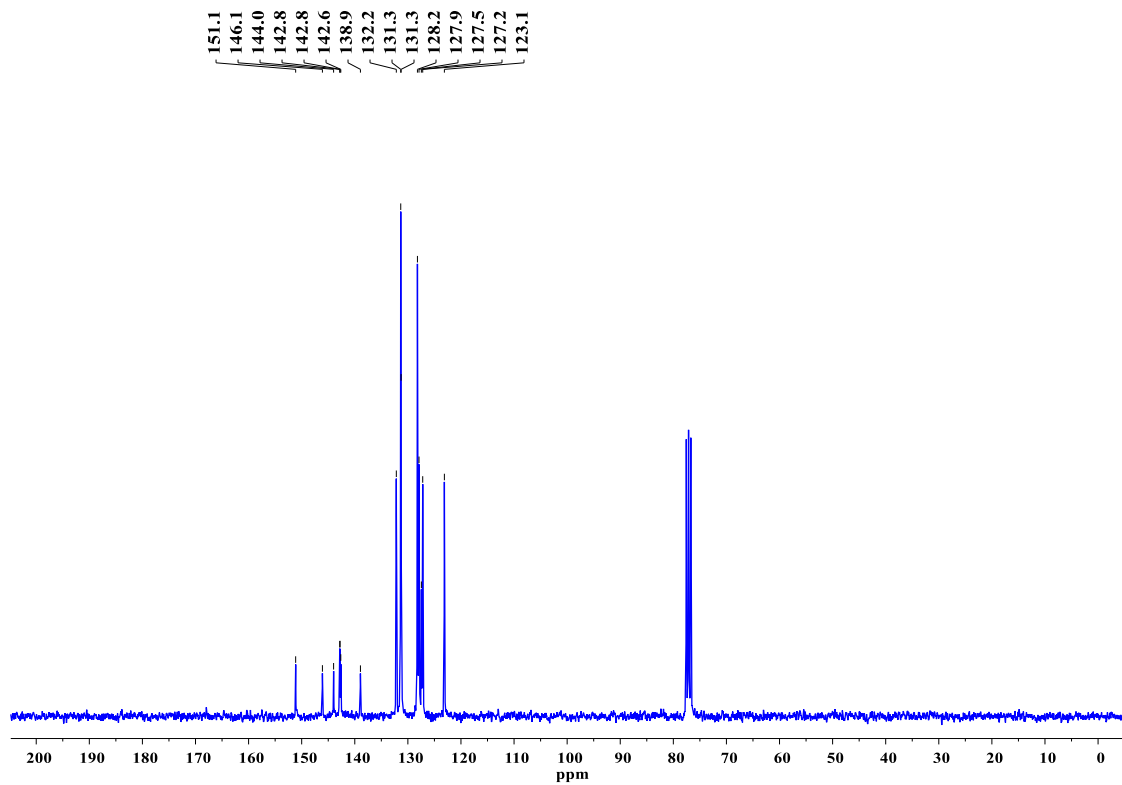


Figura 37. RMN <sup>13</sup>C de 1-(4-nitrofenil-1,2,2-trifenil)eteno (**2**) [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

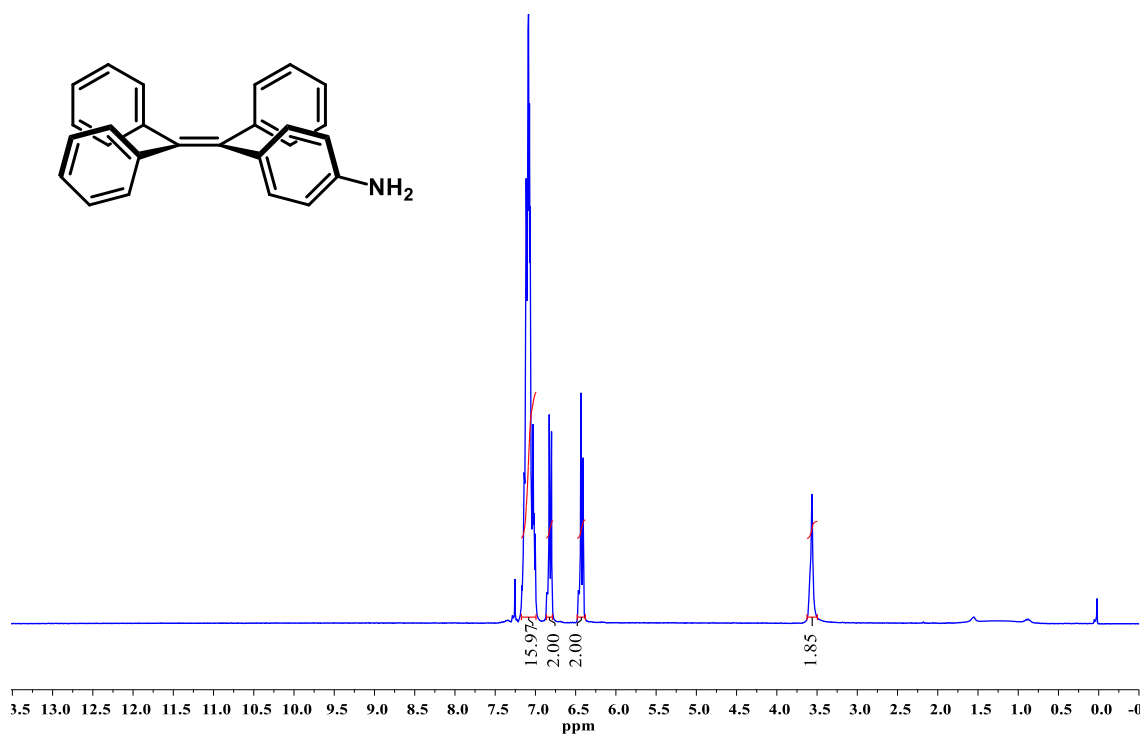


Figura 38. RMN  $^1\text{H}$  de 4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina (**3**) [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

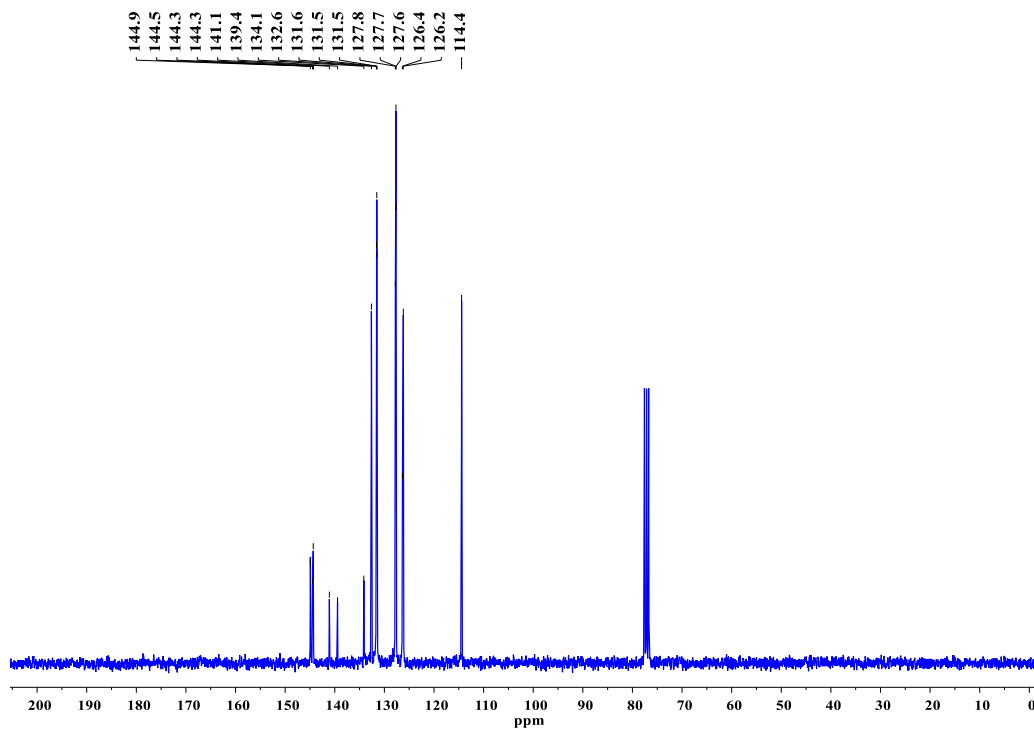


Figura 39. RMN  $^{13}\text{C}$  de 4-(1,2,2-trifenilvinil)anilina (**3**) [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

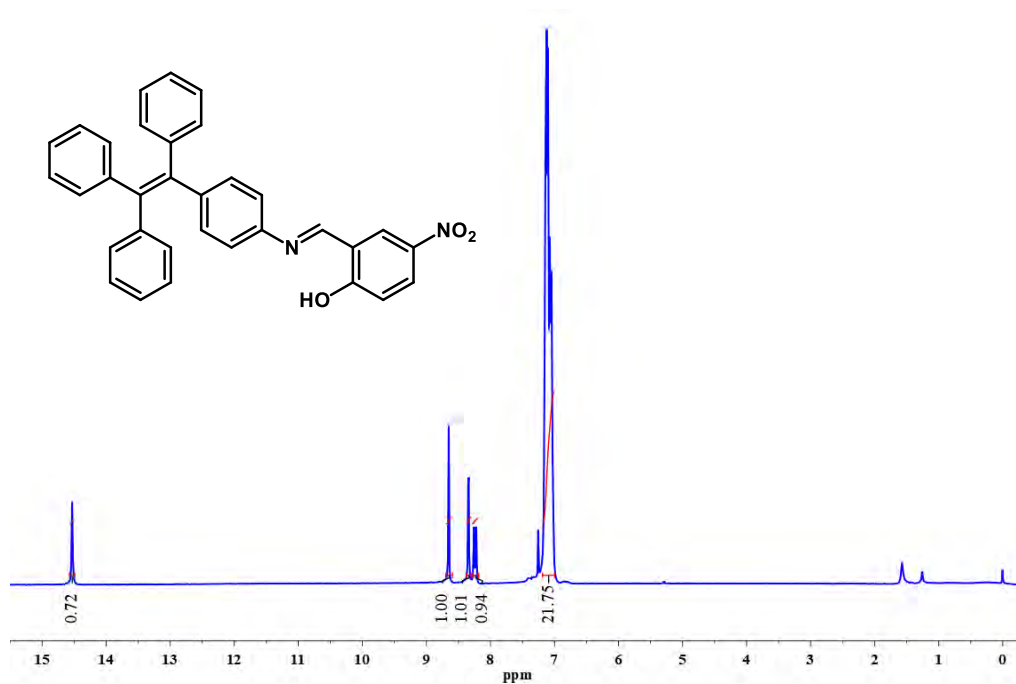


Figura 40. RMN  $^1\text{H}$  de (*E*)-4-nitro-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**4**) [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

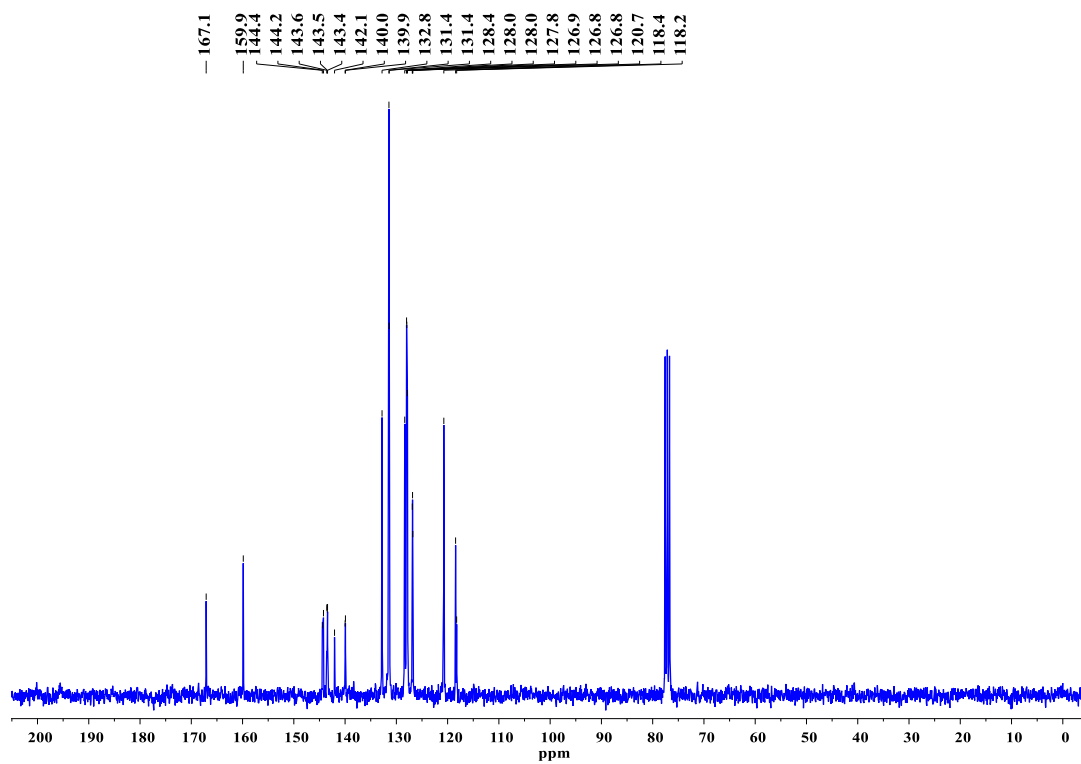


Figura 41. RMN  $^{13}\text{C}$  de (*E*)-4-nitro-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**4**) [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

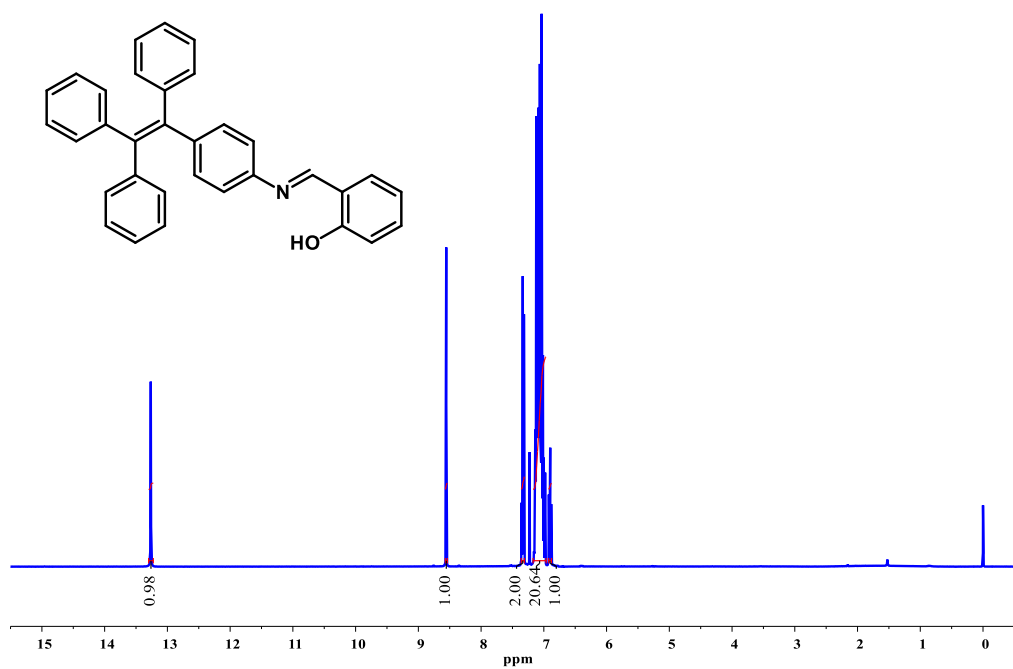


Figura 42. RMN  $^1\text{H}$  de (*E*)-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**5**) [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

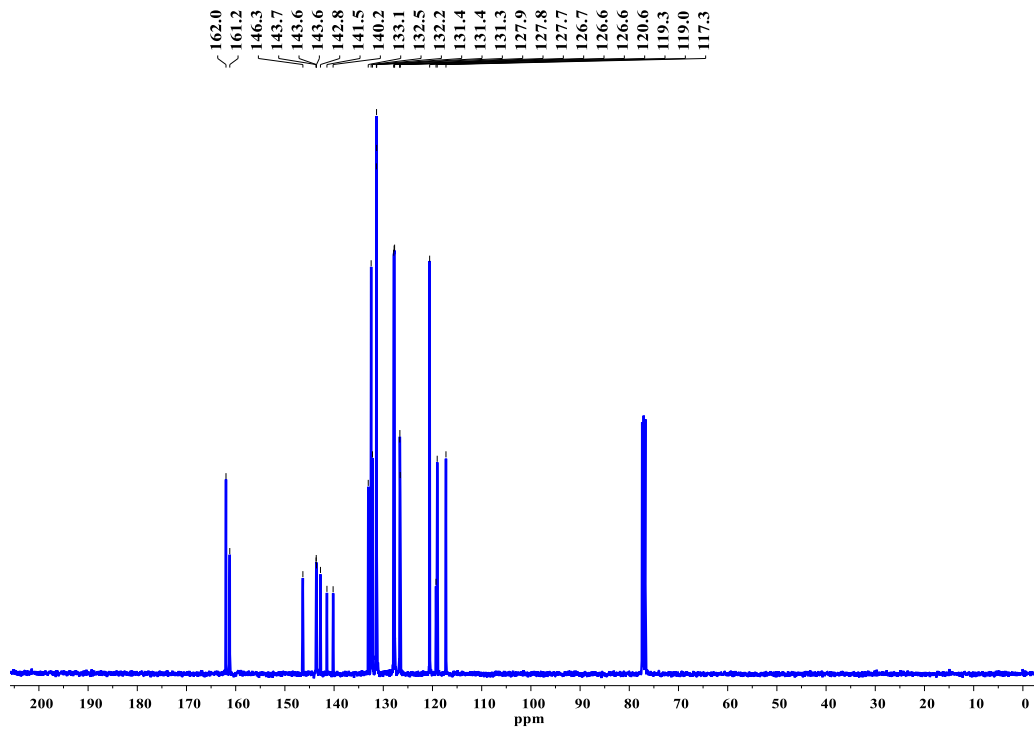


Figura 43. RMN  $^{13}\text{C}$  de (*E*)-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**5**) [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

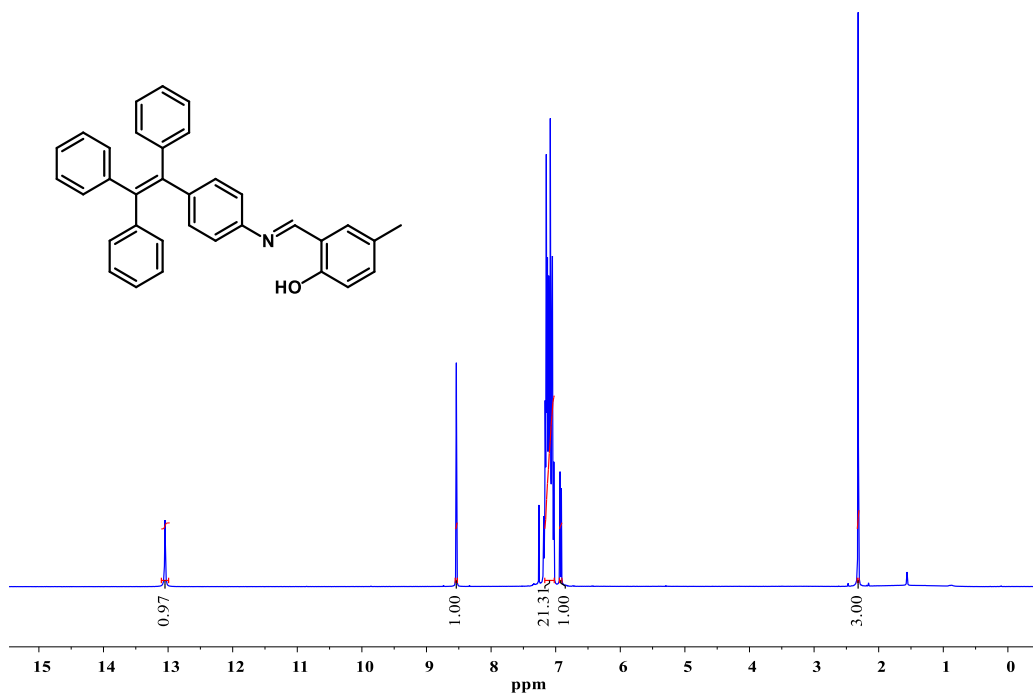


Figura 44. RMN <sup>1</sup>H de (E)-4-metil-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**6**) [400 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

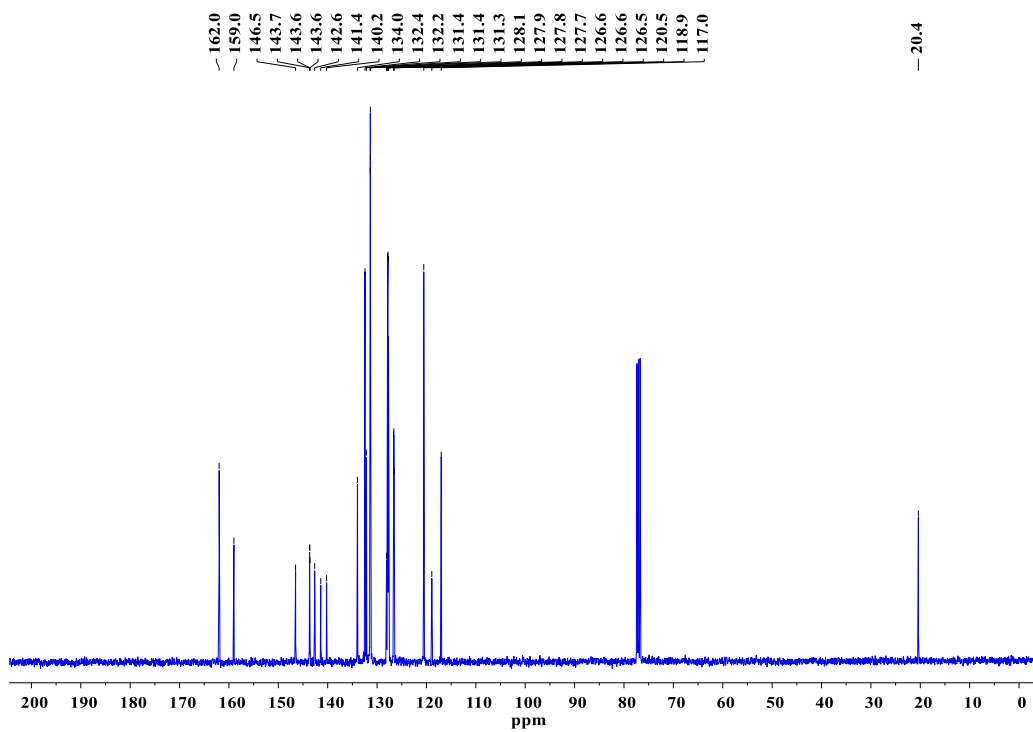


Figura 45. RMN <sup>13</sup>C de (E)-4-metil-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**6**) [100 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

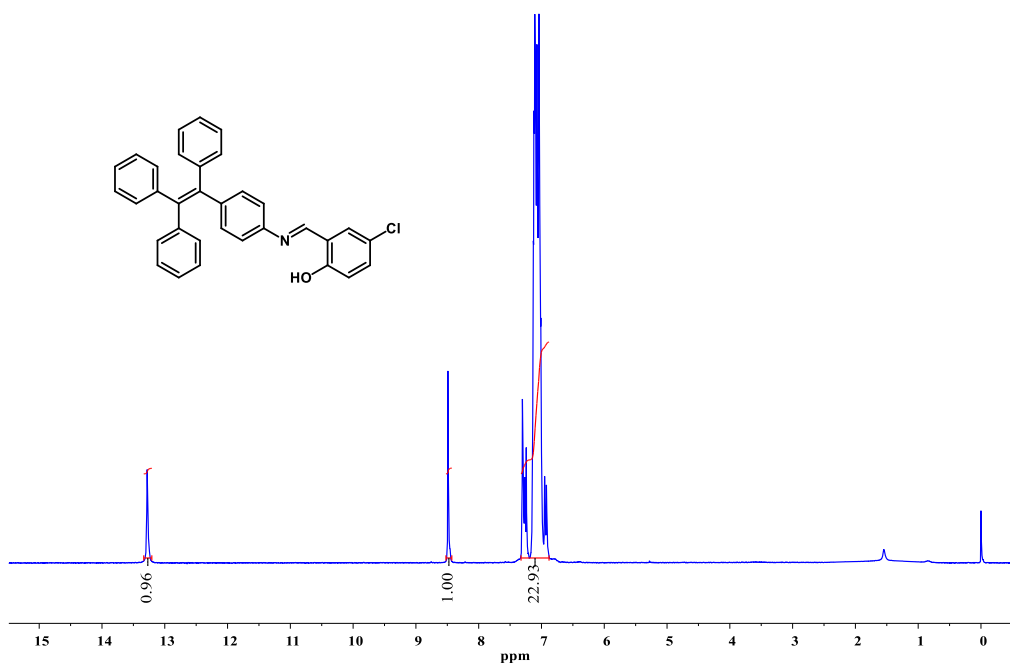


Figura 46. RMN  $^1\text{H}$  de (*E*)-4-cloro-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**7**) [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

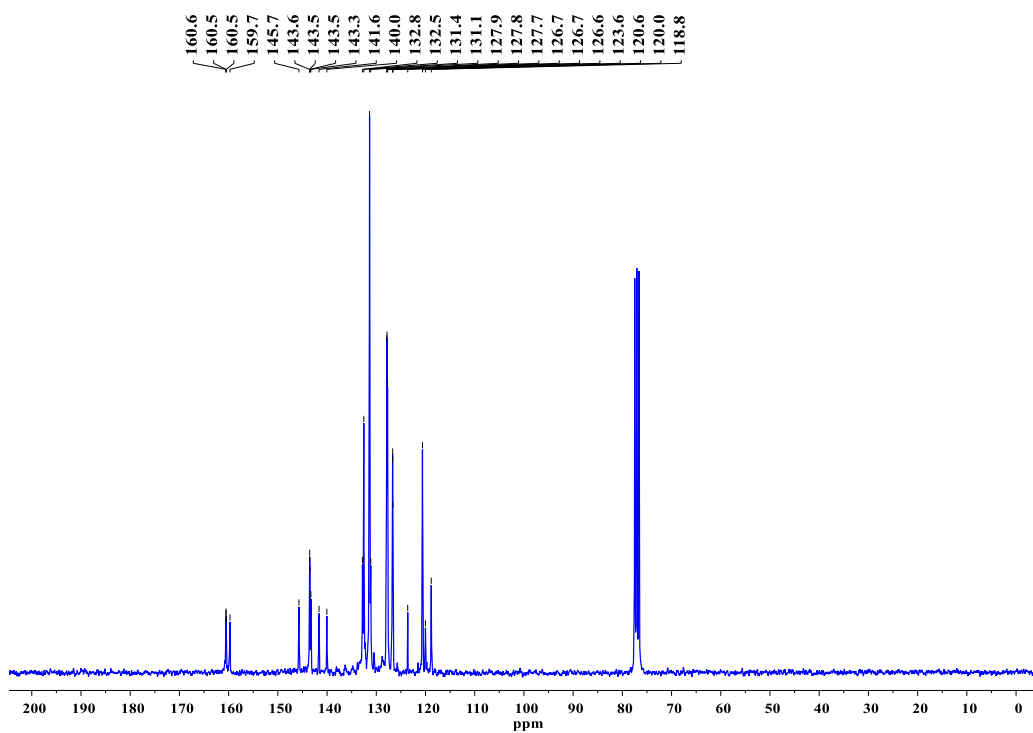


Figura 47. RMN  $^{13}\text{C}$  de (*E*)-4-cloro-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**7**) [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

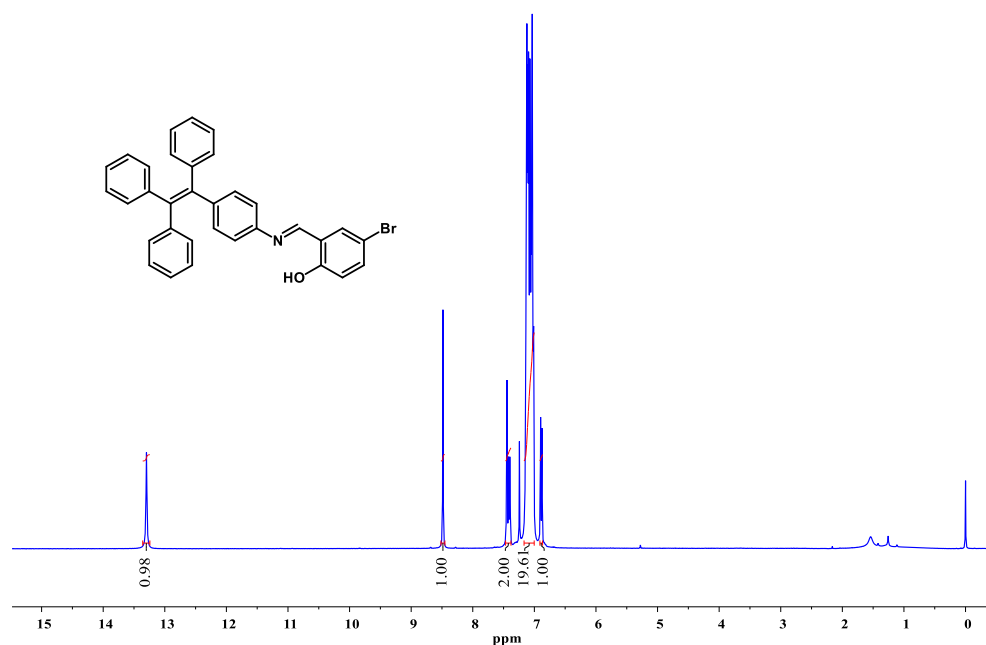


Figura 48. RMN  $^1\text{H}$  de (*E*)-4-bromo-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**8**) [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

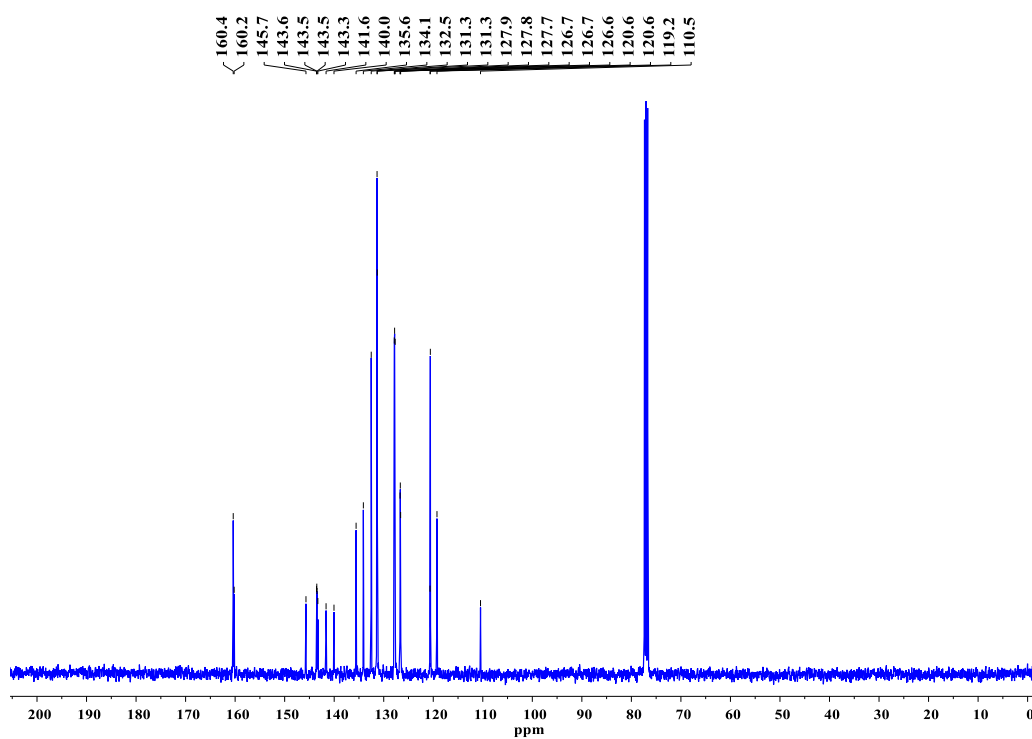


Figura 49. RMN  $^{13}\text{C}$  de (*E*)-4-bromo-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**8**) [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].



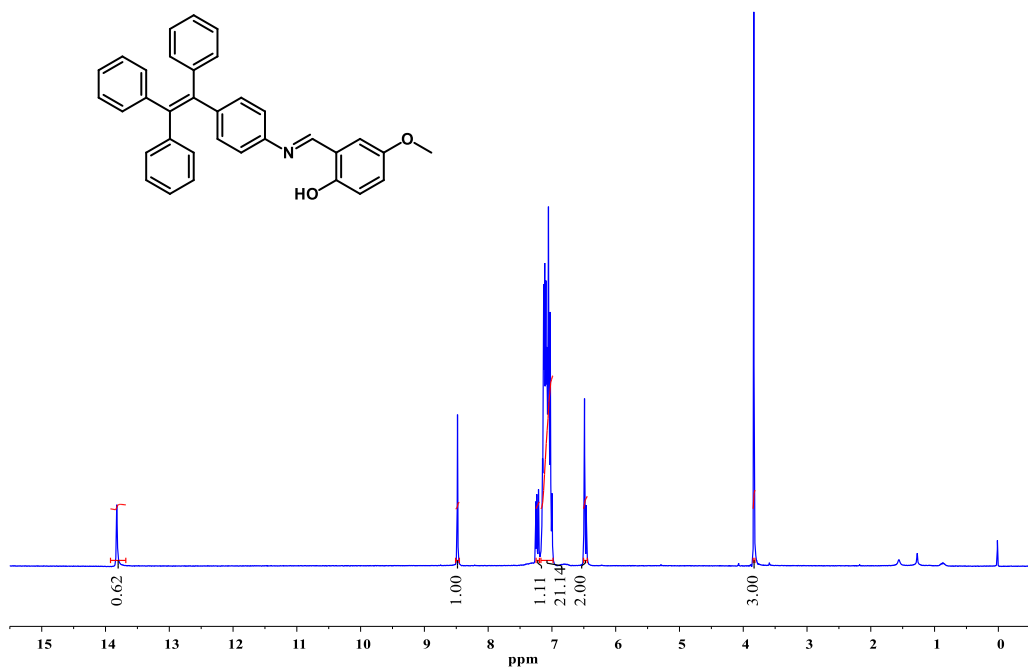


Figura 50. RMN  $^1\text{H}$  de (*E*)-4-metoxi-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**9**) [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

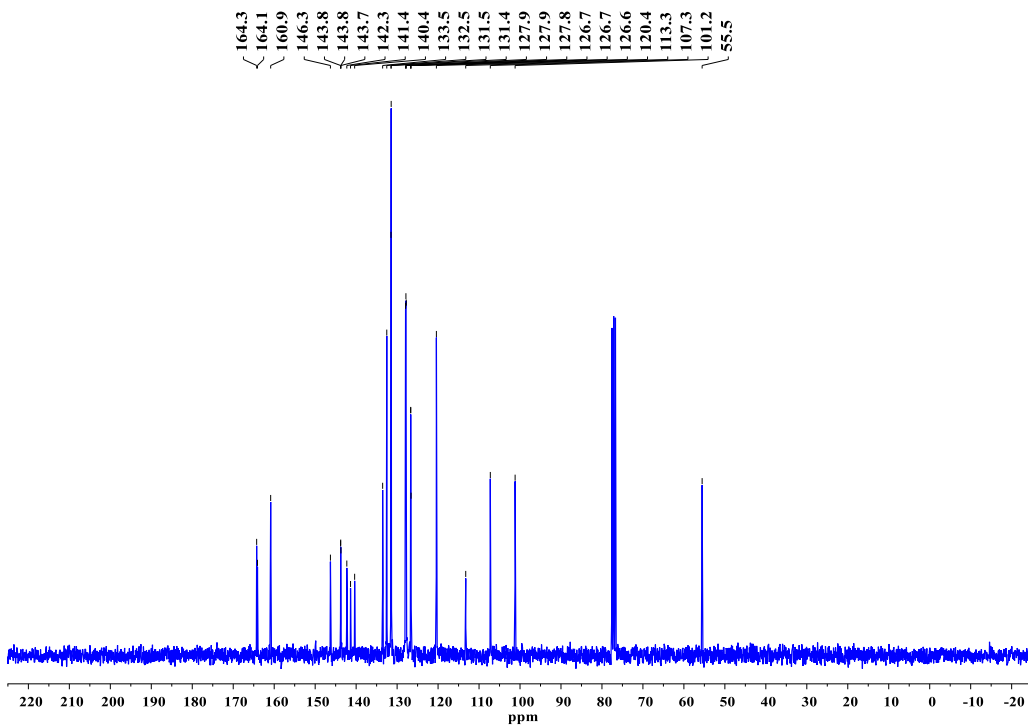


Figura 51. RMN  $^{13}\text{C}$  de (*E*)-4-metoxi-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**9**) [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

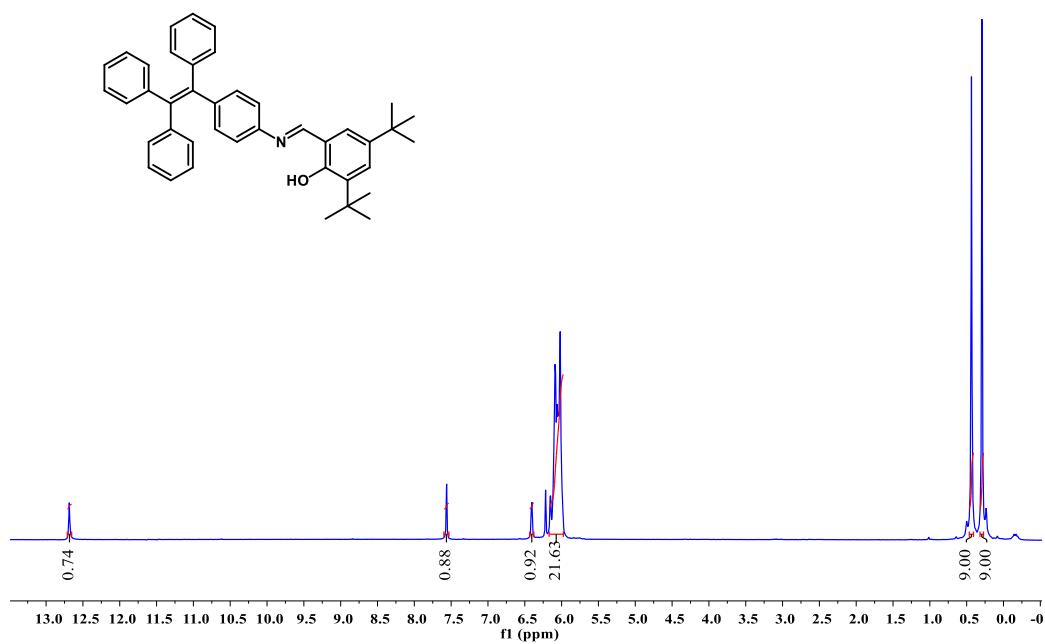


Figura 52. RMN  $^1\text{H}$  de (*E*)-3,5-di-*ter*-butil-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol **(10)** [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

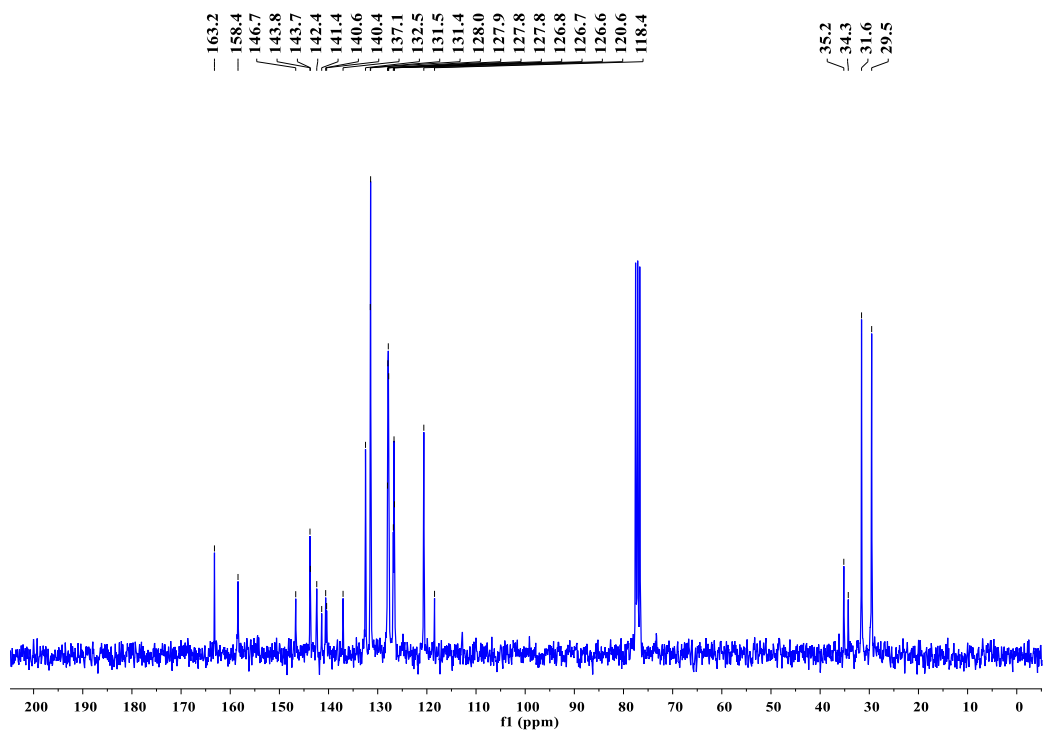


Figura 53. RMN  $^{13}\text{C}$  de (*E*)-3,5-di-*ter*-butil-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol **(10)** [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].



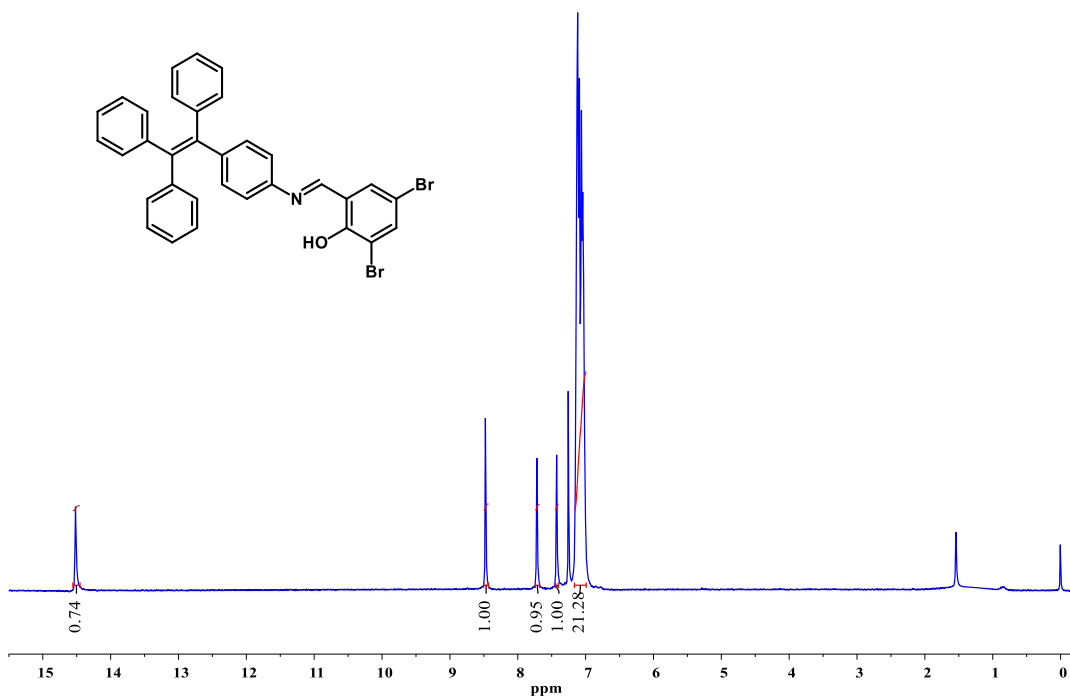


Figura 56. RMN  $^1\text{H}$  de (*E*)-2,4-dibromo-6-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**12**) [300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

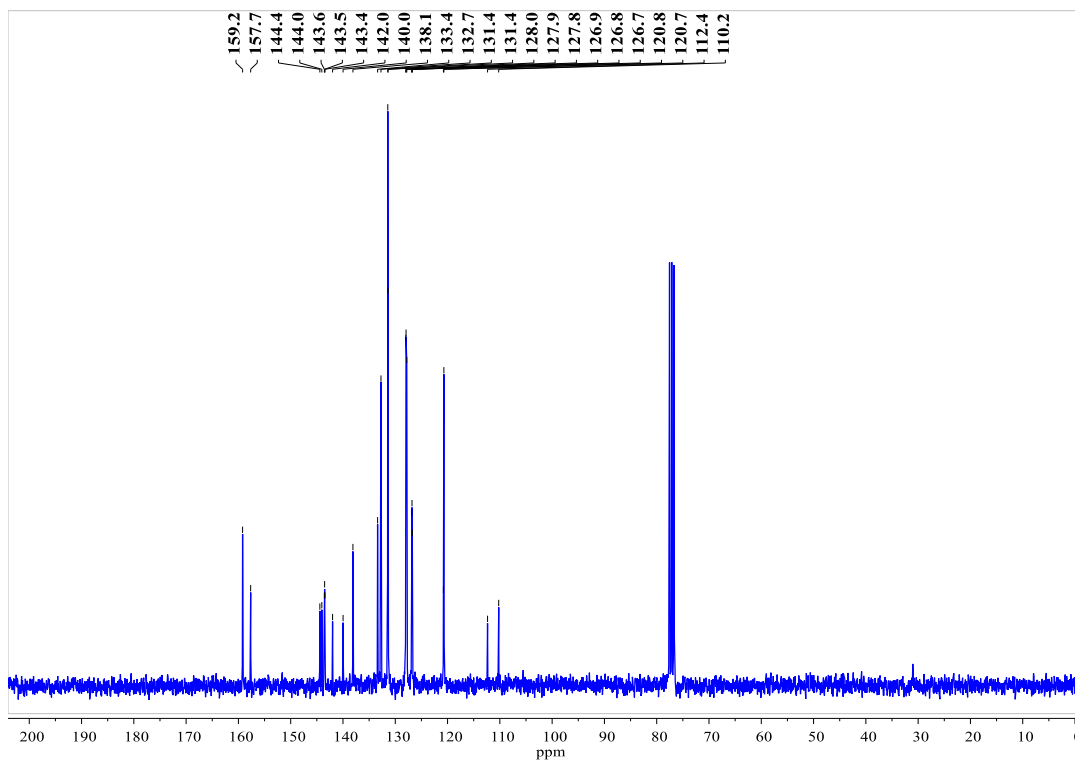


Figura 57. RMN  $^{13}\text{C}$  de (*E*)-2,4-dibromo-6-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**12**) [75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

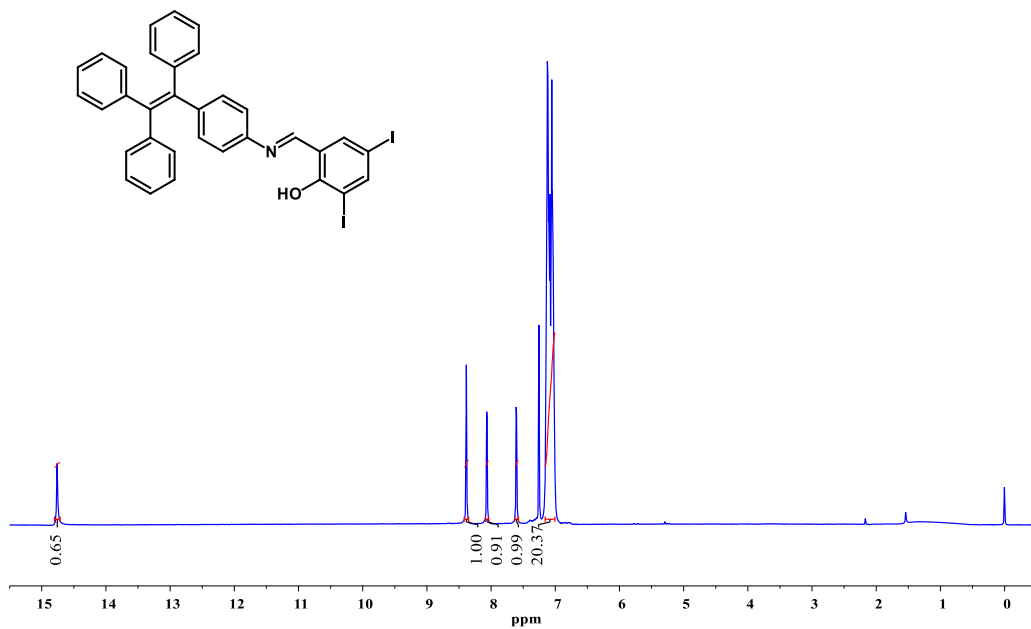


Figura 58. RMN  $^1\text{H}$  de (E)-2,4-diyodo-6-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**13**)  
[300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

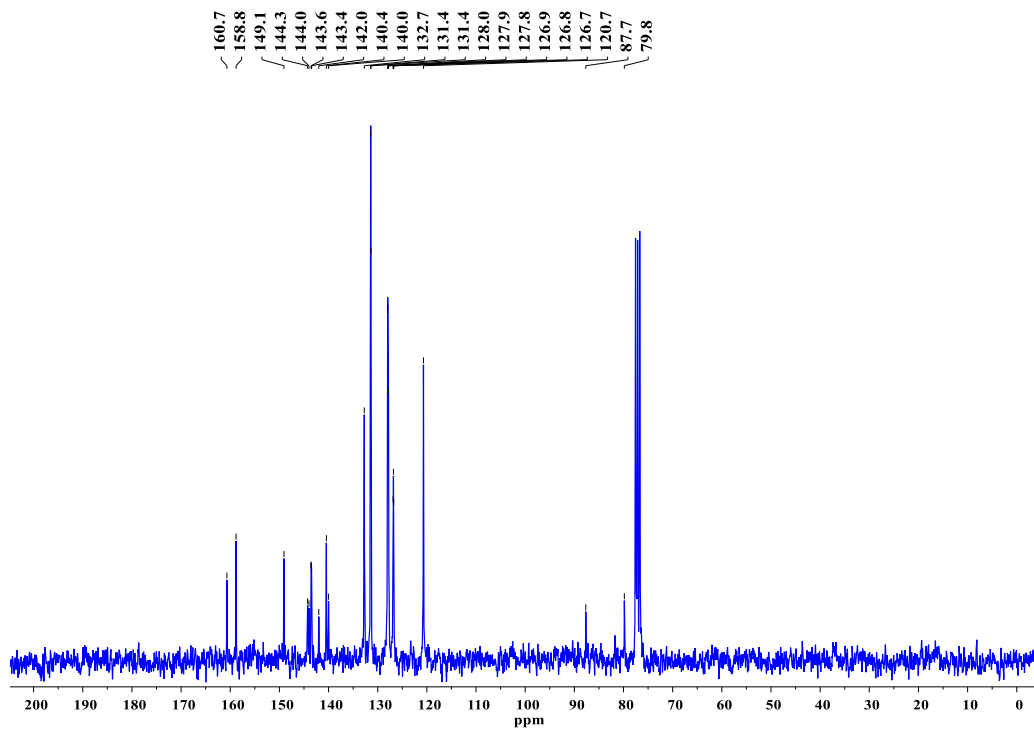


Figura 59. RMN  $^{13}\text{C}$  de (E)-2,4-diyodo-6-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**13**)  
[75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

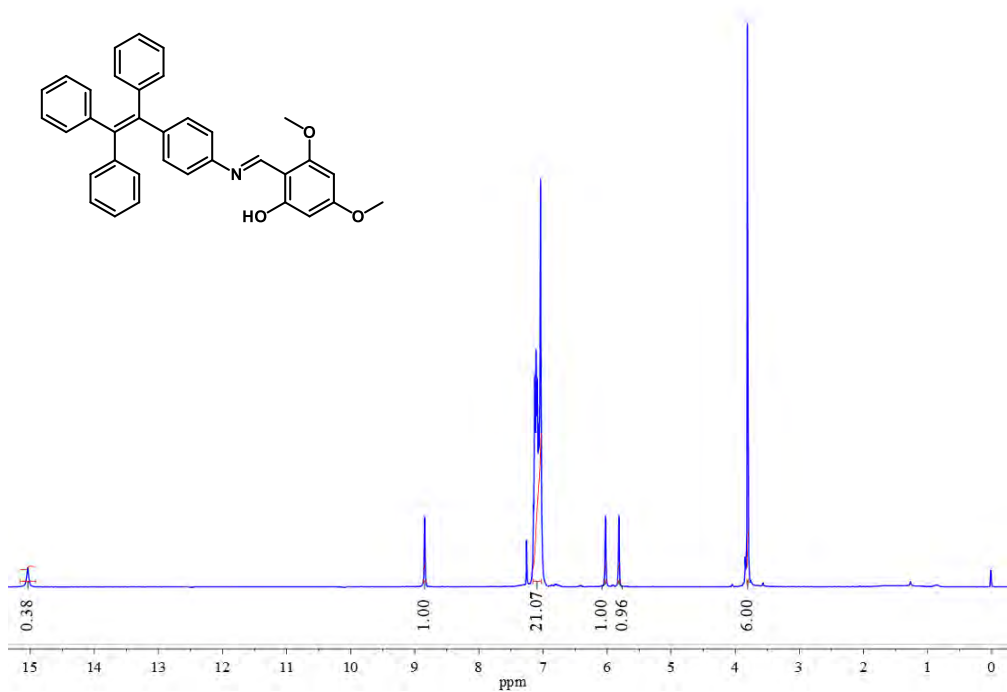


Figura 60. RMN  $^1\text{H}$  de (*E*)-3,5-dimetoxi-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**14**) [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

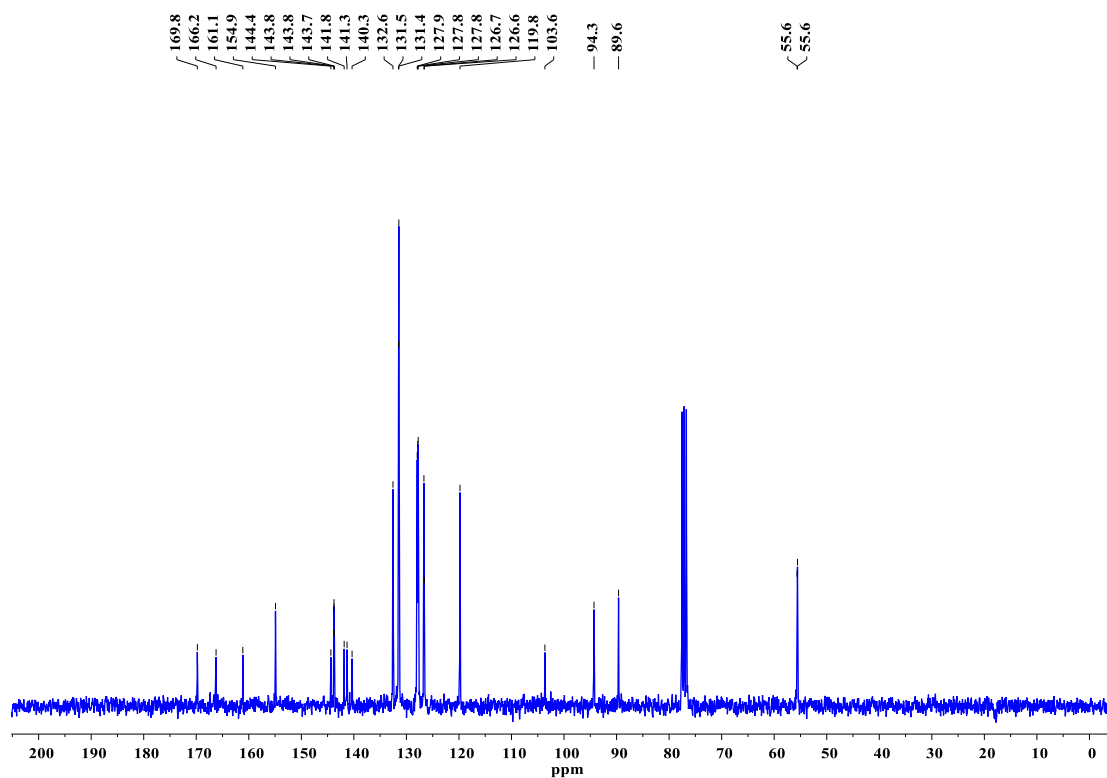


Figura 61. RMN  $^{13}\text{C}$  de (*E*)-3,5-dimetoxi-2-(((4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)imino)metil)fenol (**14**) [75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

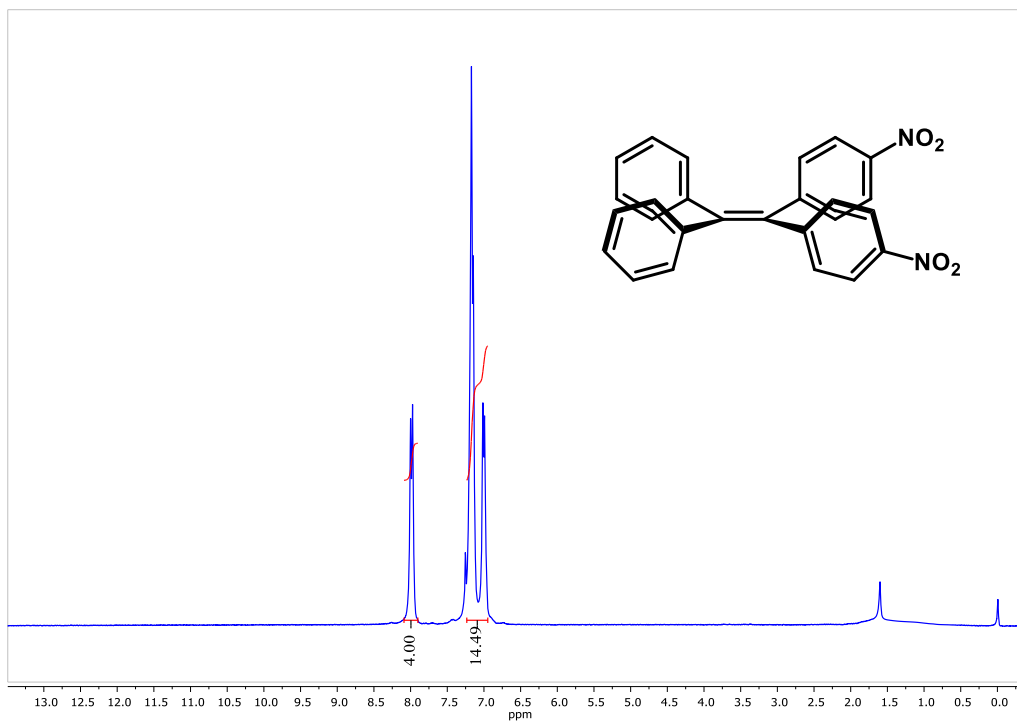


Figura 62. RMN de  $^1\text{H}$  de 4,4'-(2,2-difeniletene-1,1-diil)bis(nitrobenzene) (**15**) [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

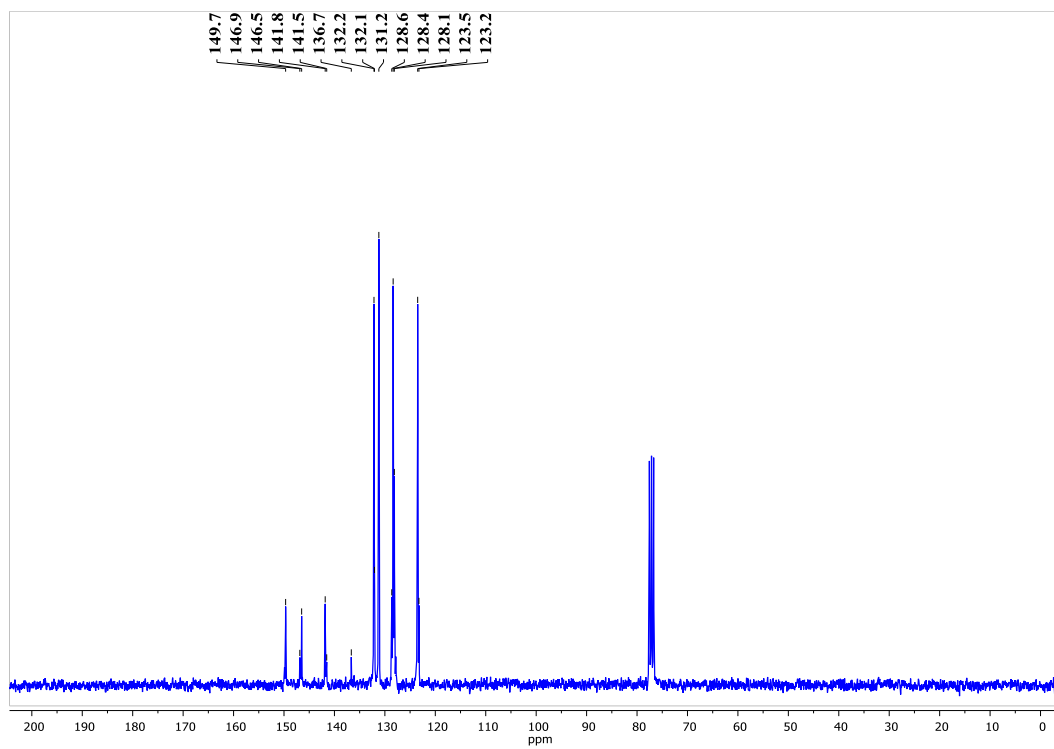


Figura 63. RMN  $^{13}\text{C}$  de 4,4'-(2,2-difeniletene-1,1-diil)bis(nitrobenzene) (**15**) [300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ].

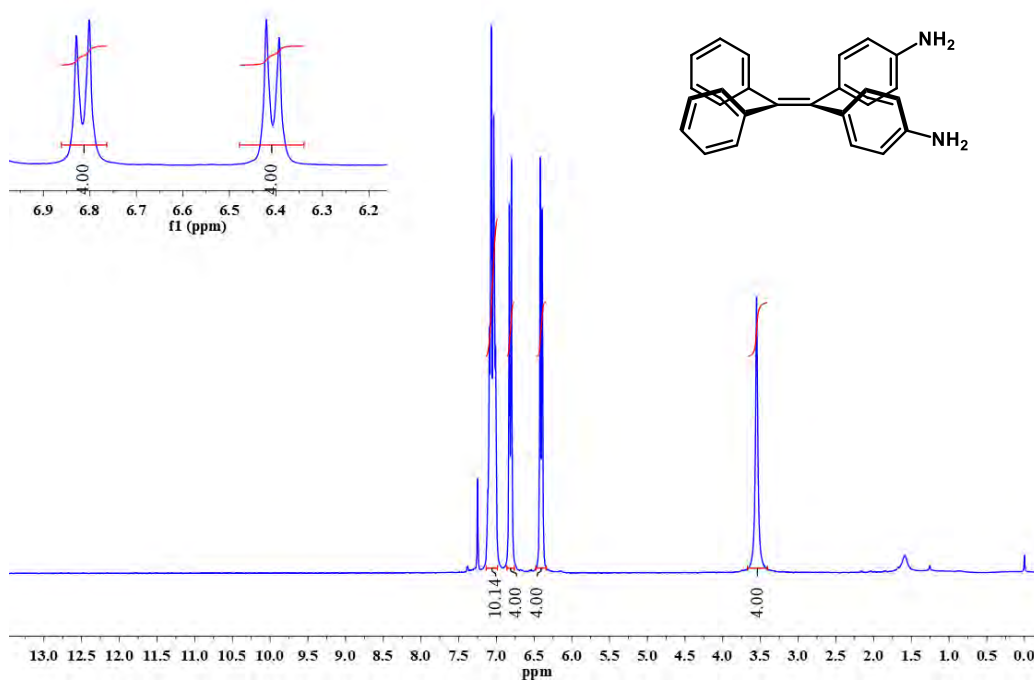


Figura 64. RMN <sup>1</sup>H de 4,4'-(2,2-difenilene-1,1-diil)dianilina (**16**) [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

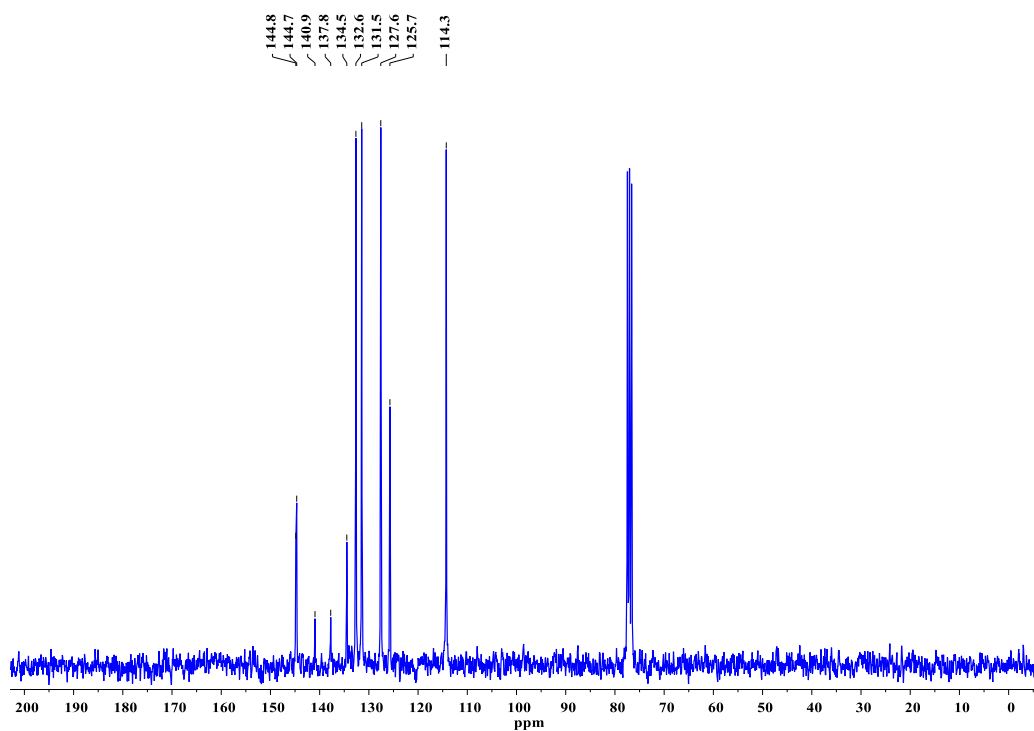


Figura 65. RMN <sup>13</sup>C de 4,4'-(2,2-difenilene-1,1-diil)dianilina (**16**) [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>].



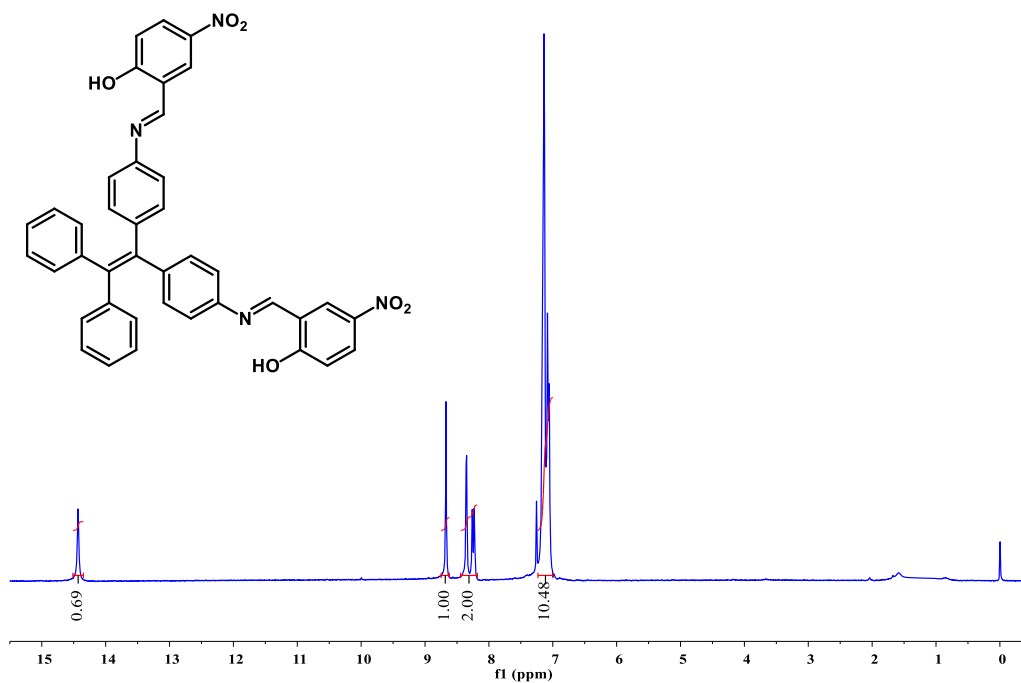


Figura 66. RMN <sup>1</sup>H de 2,2'-((1*E*, 1'*E*)-(((2,2-difeniletene-1,1-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metililiden))bis(4-nitrofenol) (**17**) [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

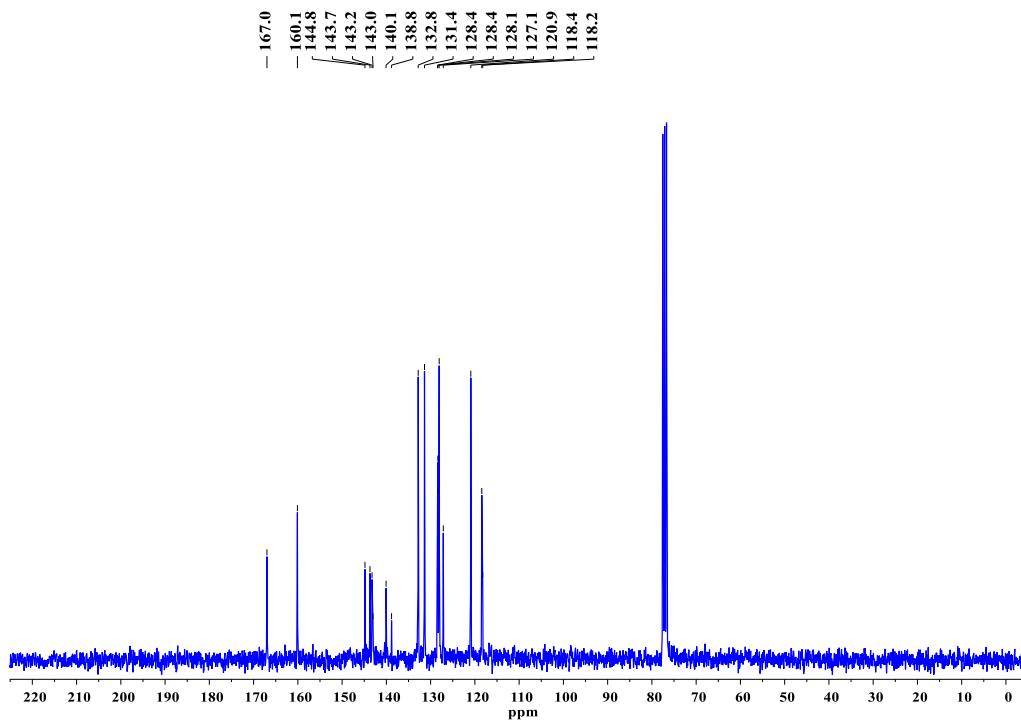


Figura 67. RMN <sup>13</sup>C de 2,2'-((1*E*, 1'*E*)-(((2,2-difeniletene-1,1-diil)bis(4,1-fenilen))bis(azanililiden))bis(metililiden))bis(4-nitrofenol) (**17**) [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>].

# **Anexo II**

**Rayos X de monocristal**

Tabla 3. Datos cristalográficos TPE-  
NO<sub>2</sub> (2)

Formula	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
Masa [g/mol]	377.44
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a [Å]	26.5480 (3)
b [Å]	9.6311 (8)
c [Å]	31.3030 (3)
α (°)	90
β (°)	122.503
γ (°)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	10179.5
Z	16
Z'	0
R-Factor (%)	11.85

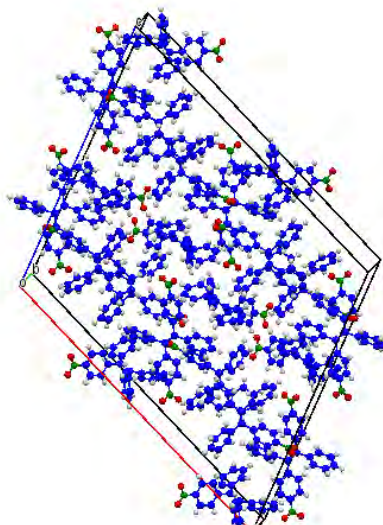


Figura 68. Empaquetamiento cristalino de TPE-NO<sub>2</sub>.

Tabla 4. Datos cristalográfico TPE.NH<sub>2</sub>  
(3).

Formula	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N
Masa [g/mol]	347.17
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	9.3506 (2)
b [Å]	9.6977 (2)
c [Å]	12.2559 (3)
α (°)	76.6940 (10)
β (°)	81.8630 (10)
γ (°)	87.5850 (10)
V [Å <sup>3</sup> ]	1070.58
Z	2
Z'	0
R-Factor (%)	17.76

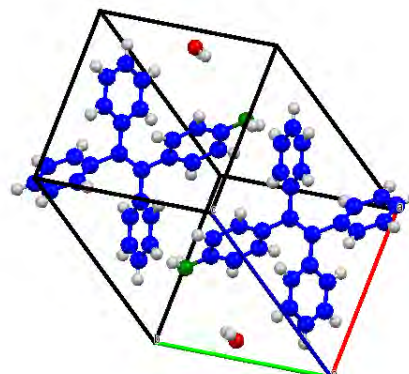


Figura 69. Empaquetamiento cristalino de TPE-NH<sub>2</sub>.

Tabla 5. Datos cristalográficos compuesto **(4)**.

Formula	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Masa [g/mol]	496.57
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	5.6282 (8)
b [Å]	9.37226 (14)
c [Å]	25.2040 (4)
α (°)	88.112 (12)
β (°)	87.377 (11)
γ (°)	83.344 (13)
V [Å <sup>3</sup> ]	1318.69
Z	
Z'	
R-Factor (%)	

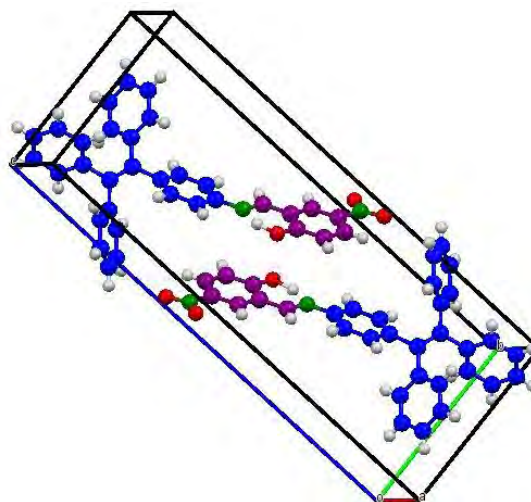


Figura 70. Empaquetamiento cristalino compuesto **(4)**.

Tabla 6. Datos cristalográficos compuesto **(8)**.

Formula	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> BrNO
Masa [g/mol]	530.47
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	9.1695(2)
b [Å]	10.1241(2)
c [Å]	15.2520(3)
α (°)	95.9030(10)
β (°)	102.1330(10)
γ (°)	107.0600(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	1302.69
Z	2
Z'	0
R-Factor (%)	6.73

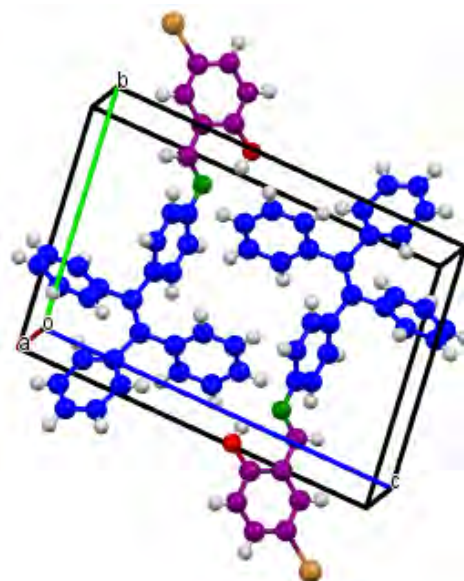


Figura 71. Empaquetamiento cristalino compuesto **(8)**.

Tabla 7. Datos cristalográficos  
compuesto **(12)**.

Formula	C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> Br <sub>2</sub> NO
Masa [g/mol]	609.33
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	9.2734(5)
b [Å]	12.1331(6)
c [Å]	15.3469(8)
α (°)	98.6126(11)
β (°)	102.6455(9)
γ (°)	111.5800(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	1515.48
Z	4
Z'	0
R-Factor (%)	3.36

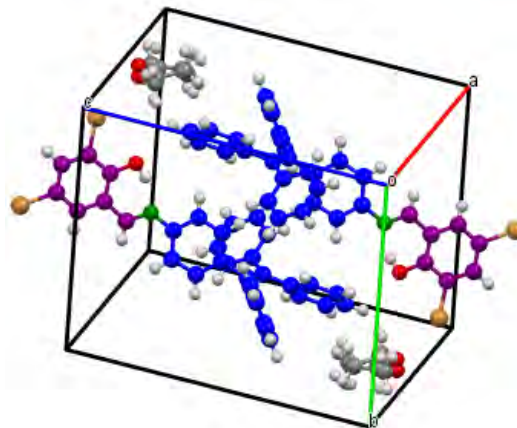


Figura 72. Empaquetamiento cristalino  
del compuesto **(12)**.

Tabla 8. Datos cristalográficos  
compuesto **(13)**.

Formula	C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> I <sub>2</sub> NO
Masa [g/mol]	703.36
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	9.330(3)
b [Å]	12.726(3)
c [Å]	15.427(3)
α (°)	72.271(10)
β (°)	76.816(12)
γ (°)	70.156(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	1625.14
Z	2
Z'	0
R-Factor (%)	4.95

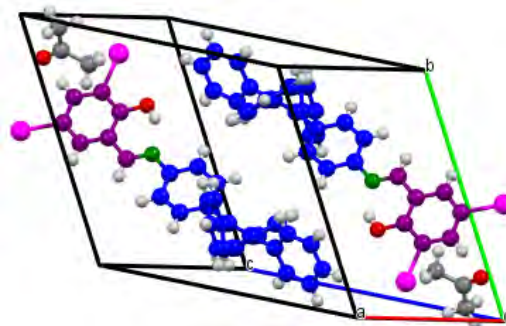


Figura 73. Empaquetamiento cristalino  
del compuesto **(13)**.

# Anexo III

## Pruebas de emisión inducida por agregación

En esta serie de experimentos la leyenda que se presenta del lado derecho superior corresponde a la proporción de THF de cada una de las disoluciones empleadas.

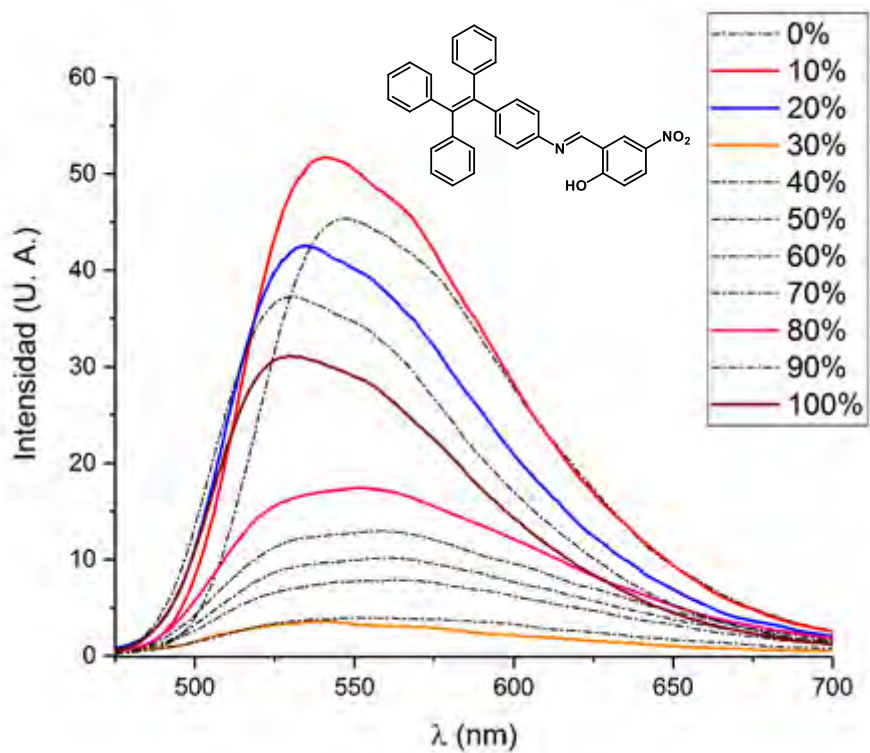


Figura 74. Espectro de emisión del compuesto (4).

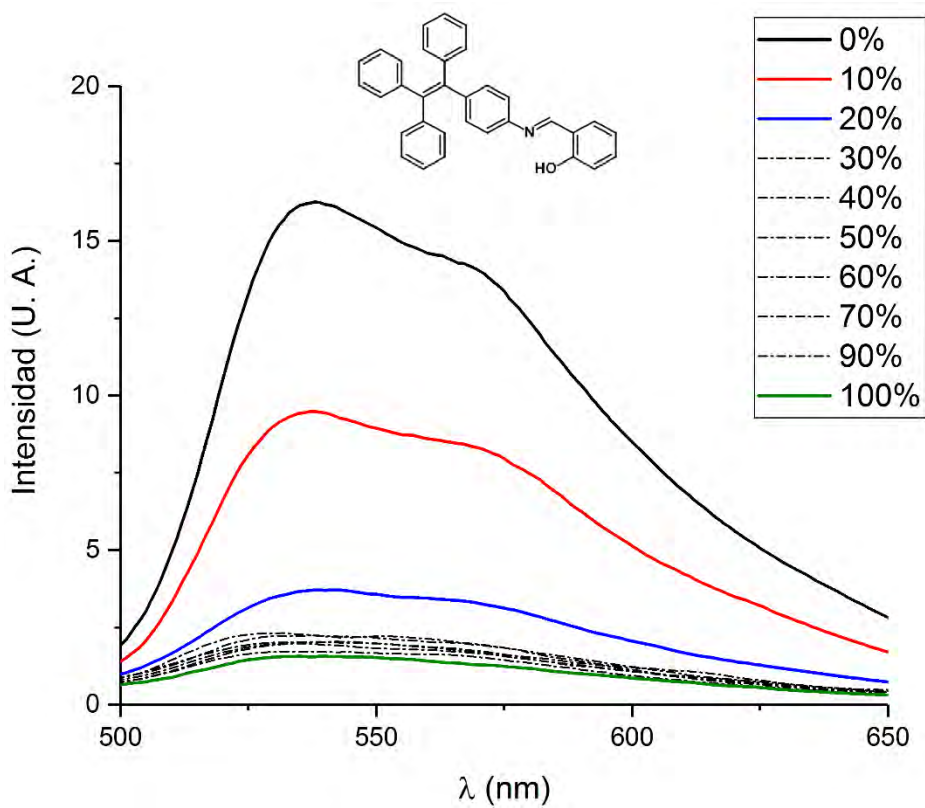


Figura 75. Espectro de emisión del compuesto (5).



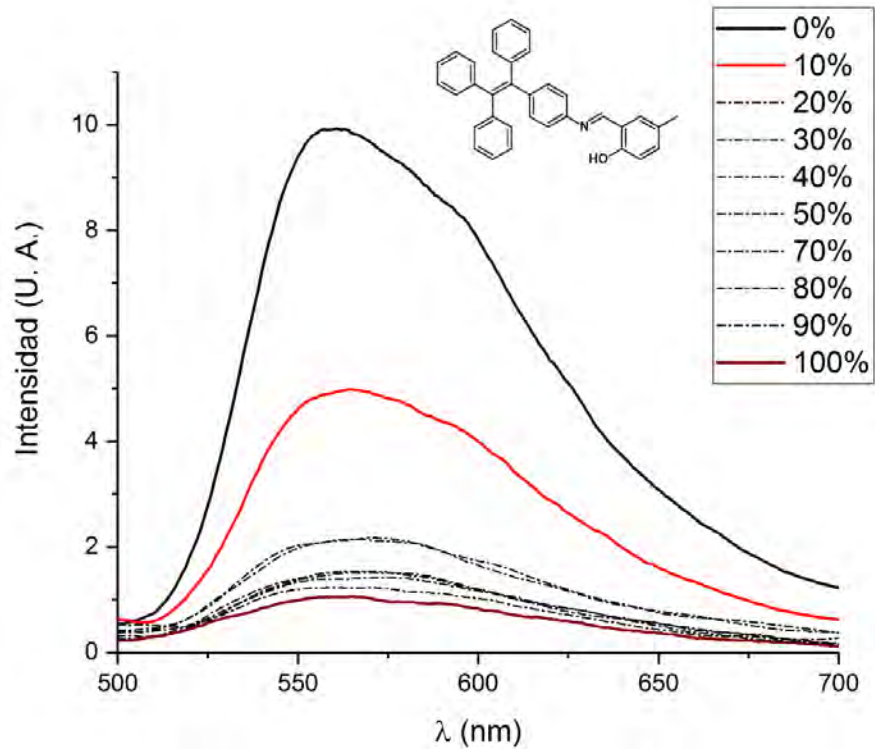


Figura 76. Espectro de emisión del compuesto (6).

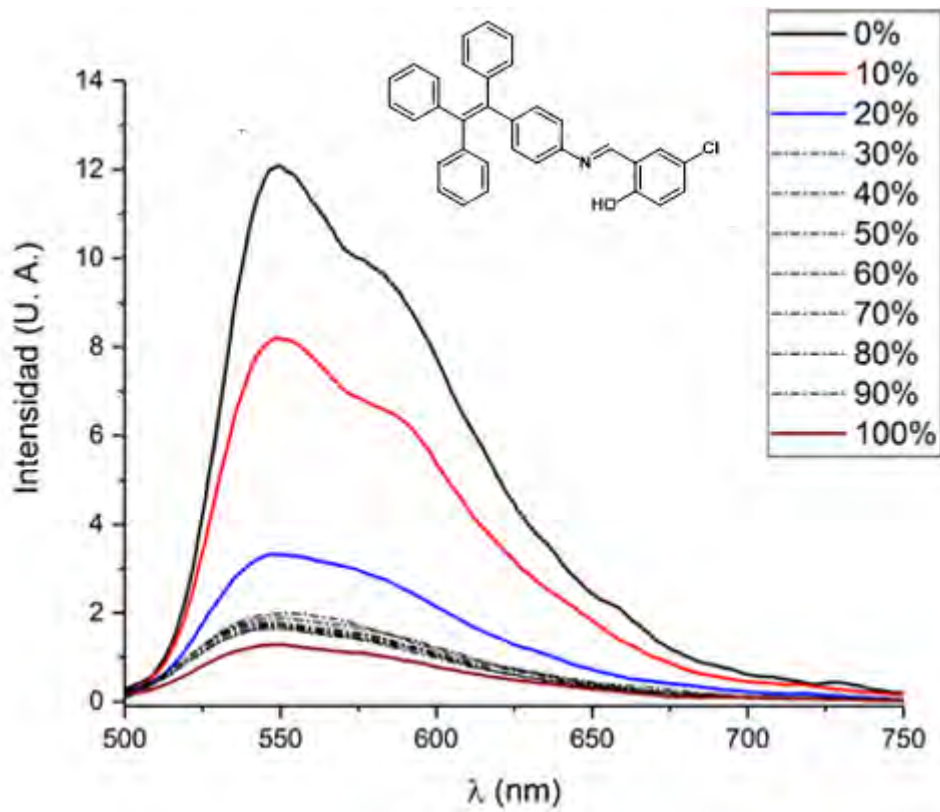


Figura 77. Espectro de emisión compuesto (7).



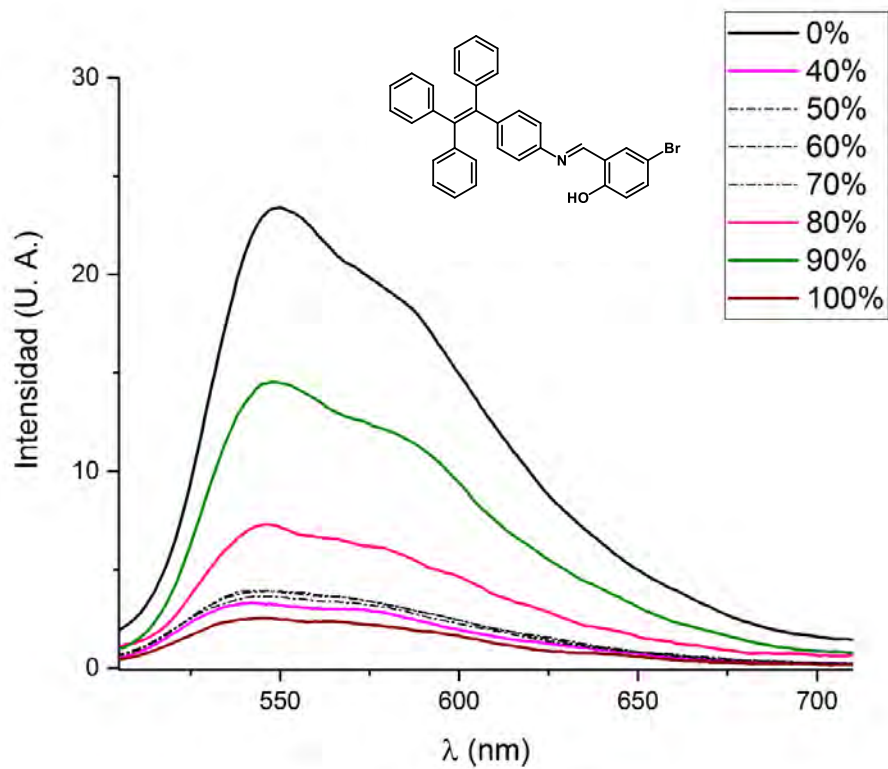


Figura 78. Espectro de emisión compuesto (8).

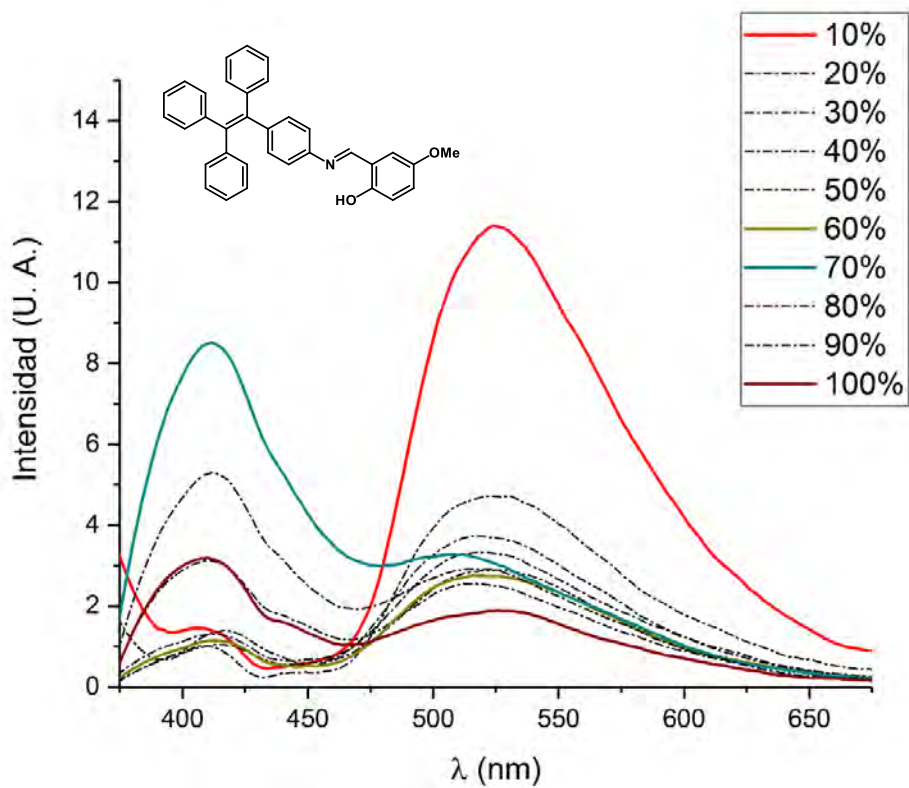


Figura 79. Espectro de emisión compuesto (9).

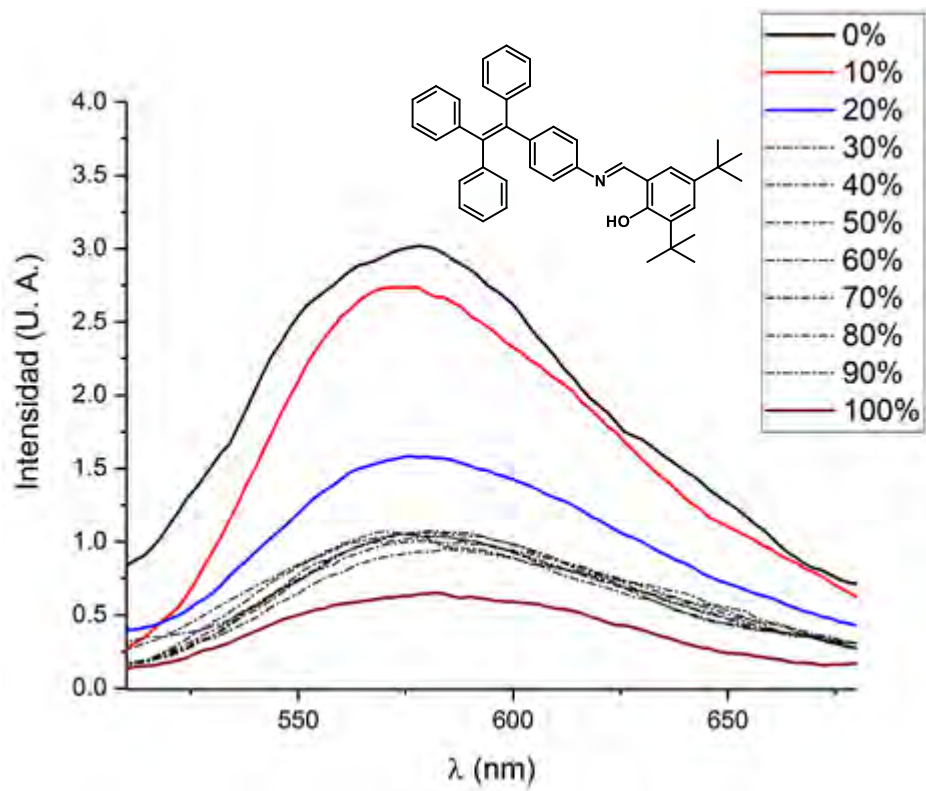


Figura 80. Espectro de emisión compuesto (10).

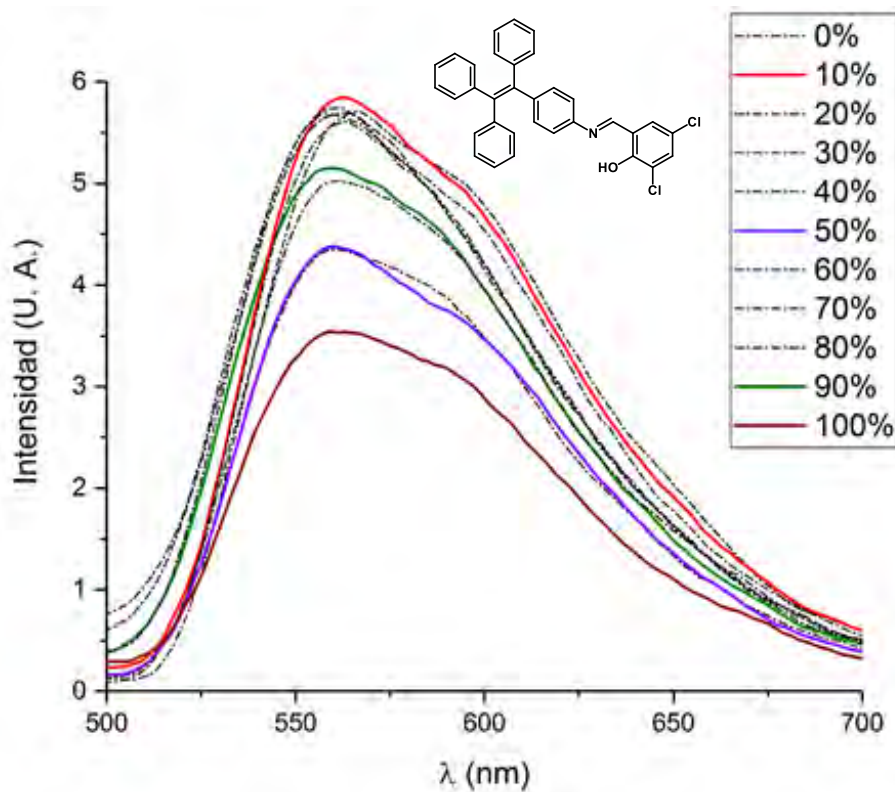


Figura 81. Espectro de emisión compuesto (11).

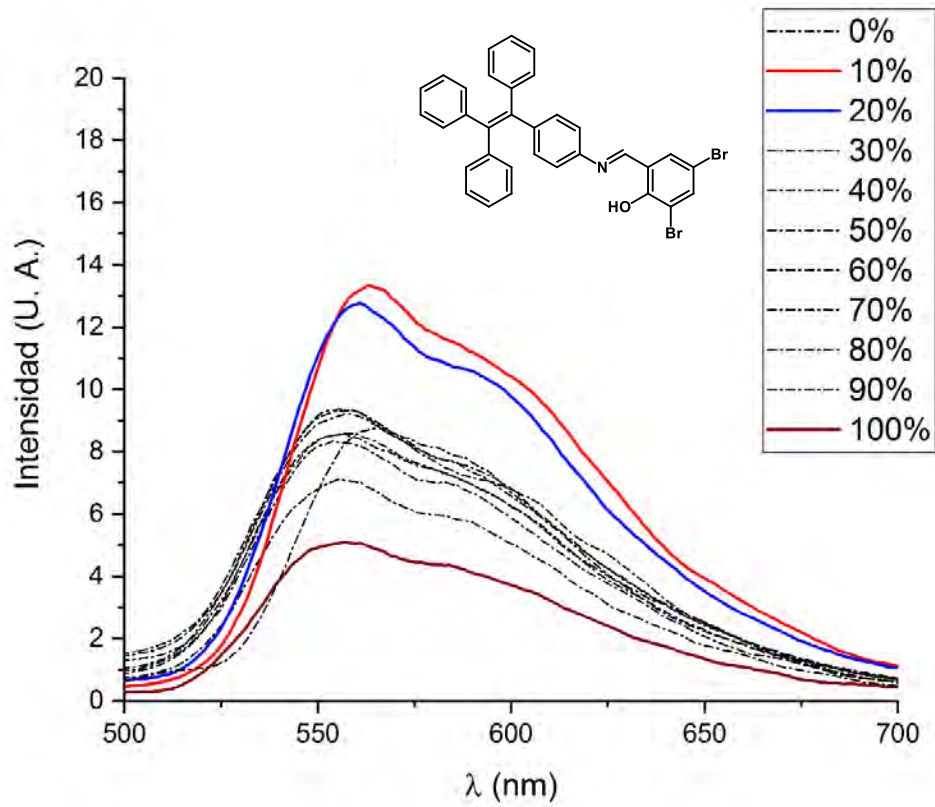


Figura 82. Espectro de emisión compuesto (12).

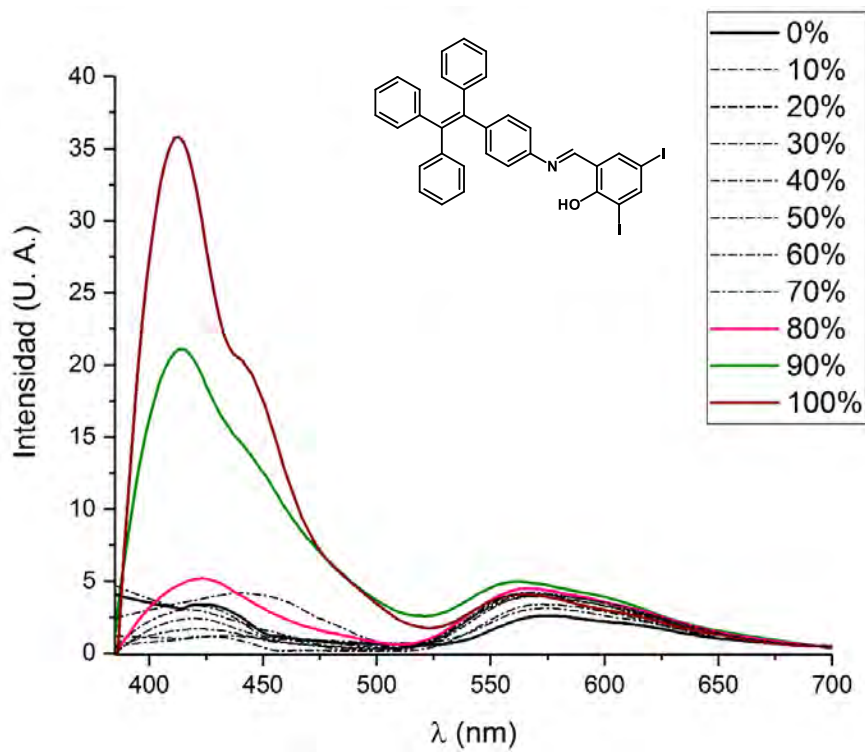


Figura 83. Espectro de emisión compuesto (13).

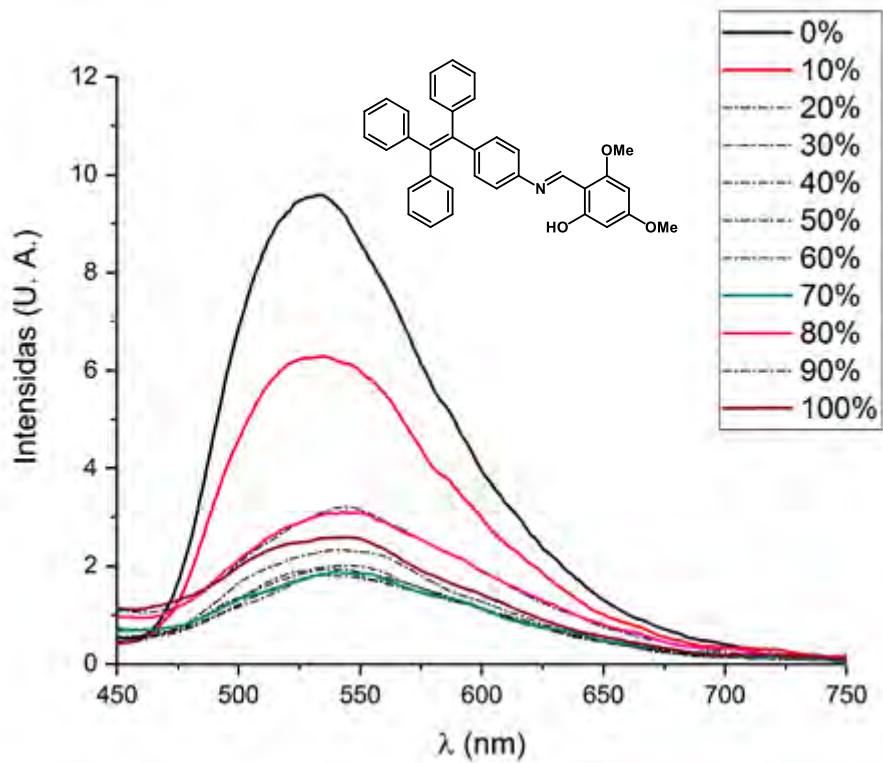


Figura 84. Espectro de emisión compuesto (14).

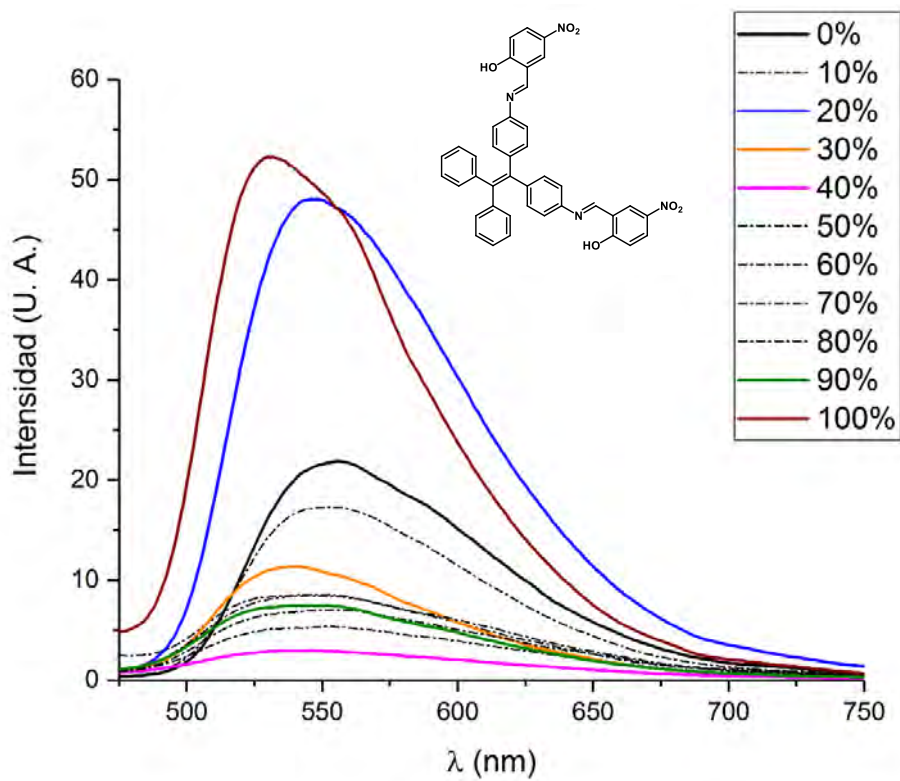


Figura 85. Espectro de emisión compuesto (17).