



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Compuestos conjugados de carbazol-piridina y carbazol-pirazina. Estudio de su respuesta a cambios de pH en disolución y estado sólido”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Jessica Itxel Vasquez Matías

DR. BRAULIO V. RODRÍGUEZ MOLINA
INSTITUTO DE QUÍMICA

CDMX, SEPTIEMBRE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Compuestos conjugados de carbazol-piridina y carbazol-pirazina. Estudio de su respuesta a cambios de pH en disolución y estado sólido”

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

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Jessica Itxel Vasquez Matías



CDMX

2022.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Dr. Raúl Guillermo Enríquez Habib	Instituto de Química, UNAM
VOCAL	Dra. Silvia Elena Castillo Blum	Facultad de Química, UNAM
VOCAL	Dr. Jorge Tiburcio Báez	CINVESTAV, IPN
VOCAL	Dra. Lilián Iraís Olvera Garza	IIM, UNAM
SECRETARIO	Dr. Arturo de Jesús García Mendoza	FES-Cuautitlán, UNAM

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL PROYECTO:

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO 1-6 DEL INSTITUTO DE QUÍMICA-UNAM

SUSTENTANTE:



Q. Jessica Itxel Vasquez Matías

TUTOR:



Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina



“La manzana no puede ser vuelta a poner de nuevo en el árbol del conocimiento; una vez que empezamos a ver, estamos condenados y enfrentados a buscar la fuerza para ver más, no menos”.

Arthur Miller



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y tecnología (CONACyT) por el otorgamiento de la beca de maestría No. CVU 1074502 y por el financiamiento del proyecto CONACYT CF-2019/1715644. Así como al financiamiento por parte del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica con el proyecto PAPIIT-IN207222.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Química y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la formación académica que me han brindado, siendo uno de los resultados el presente trabajo.

A mi tutor, el Dr. Braulio Rodríguez Molina, por su invaluable guía, tiempo y apoyo para la realización de este proyecto.

A los miembros del Jurado, por su tiempo y observaciones que ayudaron a la mejora del escrito.

A los técnicos académicos del Instituto de Química de la UNAM: M en C. Elizabeth Huerta Salazar por la capacitación y apoyo en el uso del equipo de RMN; Dra. María del Carmen García González por la capacitación y obtención de análisis de espectrometría de masas; Dra. Adriana Romo Pérez por la capacitación en el manejo y apoyo en la obtención de espectros en el equipo de FTIR-ATR; Dr. Rubén Alfredo Toscano por los estudios de rayos X de monocristal y M en C. Everardo Tapia Mendoza por los análisis mediante micro-FT-IR. Así como a los técnicos del CIQQS UAEM-UNAM: M. en C. Alejandra Nuñez Pineda por su apoyo en análisis de DSC y TGA; Dr. Uvaldo Hernández B. por la obtención de patrones de difracción de rayos X de polvos y Dr. Diego Martínez Otero por su apoyo en la difracción de rayos X de monocristal.

Al Dr. Joelis Rodríguez Hernández del Centro de Investigación en Química Aplicada por su apoyo en la realización de análisis por el método de LeBail lo patrones de difracción de rayos X de polvos.

A mis compañeros de laboratorio, por hacer más amenas las horas de trabajo y contribuir con sus consejos y ayuda en la realización de este proyecto

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	3
LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.	5
RESUMEN	7
ABSTRACT	8
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	12
2.1 MOVIMIENTO MOLECULAR Y FLUORESCENCIA	12
2.1.1 MÁQUINAS MOLECULARES	12
2.1.1 ROTORES MOLECULARES CRISTALINOS	13
2.2 SISTEMAS ESTÍMULO RESPUESTA	15
2.2.1. TERMOCROMISMO	16
2.2.2. MECANOCROMISMO	18
2.2.3. VAPORCROMISMO	19
2.2.4. ACIDOCROMISMO	20
2.3 MOTIVACIÓN	22
CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	23
3.1 HIPÓTESIS	23
3.2 OBJETIVO GENERAL	23
3.3 OBJETIVOS PARTICULARES	23
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24

4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS	24
4.2 PROPIEDADES ÓPTICAS EN DISOLUCIÓN	27
4.2.1 ESTUDIO DE SOLVATOCROMISMO EN DISOLUCIÓN	31
4.2.2 ESTUDIO DE VISCOSIDAD EN DISOLUCIÓN	37
4.3 ESTUDIO DE ÁCIDO CROMISMO EN DISOLUCIÓN	41
4.3.1 CAMBIOS EN LOS ESPECTROS DE RMN POR MODIFICACIÓN DE LA ACIDEZ	43
4.3.2 CAMBIOS EN LA FLUORESCENCIA POR MODIFICACIÓN EN LA ACIDEZ DEL MEDIO	45
4.5 CARACTERIZACIÓN EN EL ESTADO SÓLIDO	48
4.6 ESTUDIO DE ÁCIDO CROMISMO EN ESTADO SÓLIDO	50
4.6.1 EXPOSICIÓN DE POLVOS POLICRISTALINOS A VAPORES DE TFA	52
4.6.2 SEGUIMIENTO POR FT-IR POSTERIOR A LA EXPOSICIÓN A VAPORES DE TFA	56
<u>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</u>	<u>59</u>
<u>CAPÍTULO 6. SECCIÓN EXPERIMENTAL</u>	<u>61</u>
6.1 MATERIALES Y EQUIPOS	61
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	61
EXPOSICIÓN DE SÓLIDOS A VAPORES DE ÁCIDO Y BASE.	63
6.2 METODOLOGÍA	64
PROCEDIMIENTOS GENERALES DE SÍNTESIS	64
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS REPORTADOS	65
<u>ANEXO I. ESPECTROS RMN DE ¹H, ¹³C, IR, EMAR Y ANALISIS TÉRMICOS</u>	<u>70</u>
<u>ANEXO II. ESPECTROS UV-VIS Y FLUORESCENCIA</u>	<u>81</u>
<u>ANEXO III. DIFRACCION DE RAYOS X DE POLVOS E IR</u>	<u>85</u>
<u>ANEXO IV. DIFRACCION DE RAYOS X DE MONOCRISTAL</u>	<u>91</u>
<u>REFERENCIAS</u>	<u>93</u>

Índice de figuras

ANEXOS

Figura A1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1a en CDCl_3 a 400 MHz	70
Figura A 2 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 1a en CDCl_3 a 101 MHz.	70
Figura A 3. Espectro de IR del compuesto 1a	71
Figura A4. Espectrometría de Masas mediante la técnica DART del compuesto 1a	71
Figura A 5. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1b en CDCl_3 a 400 MHz	72
Figura A 6. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 1a en CDCl_3 a 101 MHz	72
Figura A 7. Espectro de IR del compuesto 1b	73
Figura A 8. Espectro de masas por la técnica de DART del compuesto 1b	73
Figura A 9. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 3a en CDCl_3 a 400 MHz	74
Figura A 10. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 3a en CDCl_3 a 101 MHz ..	74
Figura A 11. Espectro de IR del compuesto 3a	75
Figura A 12. Espectro de masas por la técnica de DART del compuesto 3a	75
Figura A 13. Análisis de TGA y DSC del compuesto 3a	76
Figura A 14. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 3b en CDCl_3 a 400 MHz ...	77
Figura A 15. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 3b en CDCl_3 a 101 MHz..	77
Figura A 16. Espectro de IR del compuesto 3b	78
Figura A 17. Espectro de masas por la técnica de DART del compuesto 3b	78
Figura A 18. Análisis de TGA y DSC del compuesto 3b	79
Figura A 19. Espectros de RMN del compuesto 1a en THF-d8 con adiciones consecutivas de equivalentes de ácido trifluoroacético.....	80
Figura A 20. Espectros de RMN del compuesto 3a en THF-d8 con adiciones consecutivas de equivalentes de ácido trifluoroacético.....	80
Figura A 21. Espectros de fluorescencia del compuesto 1b en disolventes con distinta polaridad.	81
Figura A 22. Espectros de fluorescencia del compuesto 3b en disolventes con distinta polaridad.	81
Figura A 23. Espectros de absorción del compuesto 1a en disolventes con distinta polaridad.....	82

Figura A 24. Espectros de absorción del compuesto 1b en disolventes con distinta polaridad.....	82
Figura A 25. Espectros de absorción del compuesto 3a en disolventes con distinta polaridad.....	83
Figura A 26. Espectros de absorción del compuesto 3b en disolventes con distinta polaridad.....	83
Figura A 27. Polvos microcristalinos del compuesto 1b antes y después de ser expuestos a vapores de TFA.....	85
Figura A 28. Patrones de PXRD del compuesto 1b calculado, experimental y después de ser expuesto a vapores de TFA.....	85
Figura A 29. Polvos microcristalinos del compuesto 3b antes y después de ser expuestos a vapores de TFA.....	86
Figura A 30. Patrones de PXRD del compuesto 3b calculado, experimental y después de ser expuesto a vapores de TFA.....	86
Figura A 31. Ajuste por el método Le Bail del patrón de difracción experimental del compuesto 1a (difractograma rojo) con el patrón calculado (difractograma negro)	87
Figura A 32. Ajuste por el método Le Bail del patrón de difracción experimental del compuesto 3a (difractograma rojo) con el patrón calculado (difractograma negro)	87
Figura A 33. Ajuste por el método Le Bail del patrón de difracción experimental del compuesto 1a después de ser sometido a vapores de ácido trifluoroacético (difractograma rojo) con el patrón calculado (difractograma negro)	88
Figura A 34. Seguimiento mediante espectroscopia IR del compuesto 1b después de ser expuesto a vapores de TFA y ser dejado expuesto a condiciones ambientales.....	89
Figura A 35. Seguimiento mediante espectroscopia IR del compuesto 1b después de ser expuesto a vapores de TFA y ser dejado expuesto a condiciones ambientales.....	90
Figura A 36. Estructura cristalina y empaquetamiento del compuesto 3a	92
Figura A 37. Estructura cristalina y empaquetamiento del compuesto 3b	92

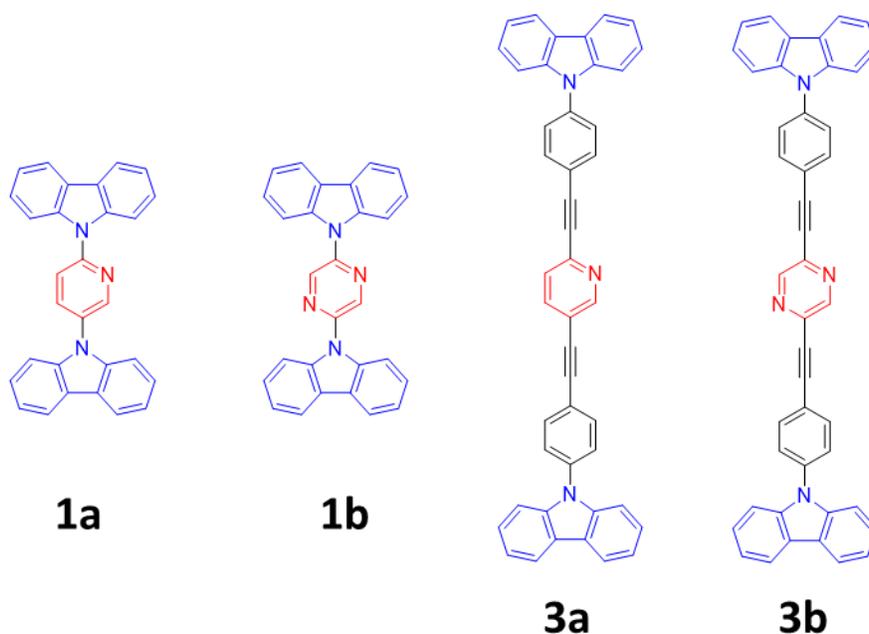
Lista de abreviaturas y acrónimos.

PyCbz	9,9'-(piridin-2,5-diil)bis(9 <i>H</i> -carbazol)
PyzCbz	9,9'-(2,5-pirazindiil)bis(9 <i>H</i> -carbazol)
PyPhCbz	9,9'-((piridin-2,5-diilbis(etin-2,1-diil))bis(4,1-fenilen))bis(9 <i>H</i> -carbazol)
PyzPhCbz	2,5-bis((4-(9 <i>H</i> -carbazol-9-il)fenil)etinil)pirazina
°	Grados
°C	Grados Celsius
nm	Nanómetros
FT-IR	Del inglés, Fourier-transform infrared spectroscopy, Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
P-XRD	Del inglés, Powder X-Ray Diffraction, Difracción de rayos X de polvos
SC-PXRD	Del inglés, Single Crystal X-Ray Diffraction, Difracción de rayos X de monocristal
TGA	Del inglés, Thermogravimetric analysis, Análisis termogravimétrico
DSC	Del inglés, Differential scanning calorimetry, Calorimetría diferencial de barrido
RMN	Resonancia magnética nuclear
EMAR	Espectroscopia de masas de Alta Resolución
DART	Del inglés Direct Analysis in Real Time, Análisis Directo en Tiempo Real.
TLC	Del inglés Thin Layer Chromatography, Cromatografía de capa fina
M	Concentración molar
TFA	Del inglés Trifluoroacetic acid, Ácido Trifluoroacético
TEA	Trietilamina
THF	Tetrahidrofurano
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido

MeOH	Metanol
DCM	Diclorometano
CHCl₃	Cloroformo
ACN	Acetonitrilo
AcOEt	Acetato de etilo
Gly	Glicerina
CT	Del inglés Charge Transfer, Transferencia de Carga
LED	Del inglés Light Emiting Diode, Diodo Emisor de Luz
ACQ	Del inglés Aggregation Caused Quenching, Abatimiento Causado por Agregación
AIE	Del inglés Aggregation Induced Emission, Emisión Inducida por Agregación.

RESUMEN

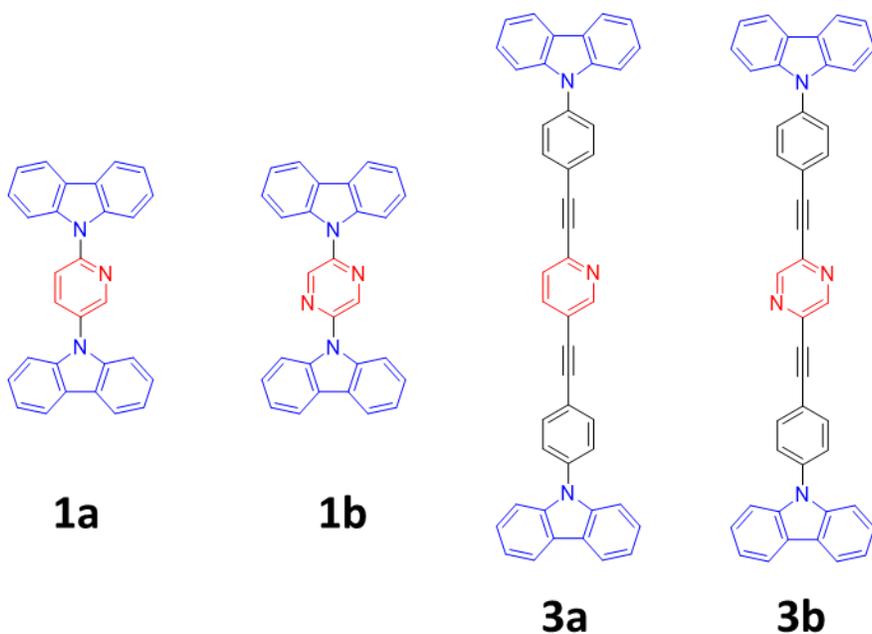
En la presente tesis se reporta la síntesis, caracterización estructural, y exploración de las propiedades estímulo respuesta de cuatro compuestos π -conjugados que contienen fragmentos de piridina y pirazina, rodeados por dos unidades de carbazol. La presencia de los heteroátomos en los componentes centrales, así como la variación en la longitud de su estructura, les confirió propiedades fisicoquímicas particulares que fueron estudiadas tanto en disolventes orgánicos como en estado sólido.



A manera de ejemplo, los átomos de nitrógeno les brindaron la posibilidad de reaccionar con ácido trifluoroacético (TFA) en disolución, lo que generó nuevas especies con emisión diferente a la inicial. De manera complementaria, en estado sólido fueron expuestos a vapores de TFA mostrando un comportamiento acidocrómico. Los cambios más significativos se observaron en los compuestos que contenían un fragmento de piridina, pues los compuestos de pirazina mostraron sólo pequeñas variaciones en sus propiedades ópticas después de ser expuestos a vapores de TFA.

ABSTRACT

In this work, we report the synthesis, structural characterization, and evaluation of the stimuli-responsive properties of four π -conjugated compounds containing pyridine and pyrazine, surrounded by carbazole portions. The presence of heteroatoms within the structure and the length variation of the compounds, afforded different physicochemical properties in organic solvents and the solid-state.



For example, the presence of nitrogen atoms in their structures made them susceptible to react with trifluoroacetic acid (TFA) in solution, generating new species with different emission. Complementary, in the solid-state the TFA vapours also induced changes in the optical properties, with noticeable results in the pyridine-based compounds, and very small variations in the pyrazine derivatives.

Capítulo 1. Introducción

A lo largo de la historia, el descubrimiento de nuevos materiales ha estado intrínsecamente relacionado con el desarrollo mismo de la humanidad. La explotación de la madera y la roca definieron la sobrevivencia de los primeros seres humanos durante la prehistoria, hasta tiempos actuales en los que la comunidad científica se ha enfocado en el desarrollo de nuevos materiales funcionales que facilitan la vida cotidiana del ser humano.

En los últimos años, el desarrollo de materiales orgánicos funcionales, es decir, que tengan una función con base en sus propiedades, ha cobrado gran relevancia debido a la gran variedad de aplicaciones en las que pueden utilizarse, particularmente en dispositivos tecnológicos como transistores,¹ sensores,² LEDs³ y, recientemente para robótica suave,⁴ entre otros. En este campo, uno de los temas que han despertado mayor interés es el desarrollo de compuestos estímulo-respuesta, denominados responsivos o adaptivos, y que han sido desarrollados para utilizarse en tareas complejas desde la escala molecular hasta la macroscópica.⁵ Este concepto puede resultar contraintuitivo puesto que la idea predominante es que los materiales son tanto estáticos como invariantes una vez que han sido sintetizados.

El concepto de materiales responsivos puede estar asociado al uso de uno o varios estímulos externos, tales como la fuerza mecánica, el contacto con vapores de disolventes y la exposición a ácidos o bases. Para documentar el cambio, es necesario que las propiedades iniciales se distingan de las finales al adaptarse al ambiente que les rodea.⁶ Las respuestas así obtenidas involucran cambios conformacionales de las moléculas y son características necesarias para desarrollar nuevos materiales inteligentes capaces emplearse en algún dispositivo.

Aunque los cambios mencionados pueden presentarse en disolución, es de particular interés su estudio en el estado sólido, debido a que el ordenamiento definido y periódico de los sólidos cristalinos permite conocer las estructuras iniciales y finales. Por lo tanto, es posible visualizar el desarrollo de estos nuevos

materiales responsivos basados en máquinas moleculares artificiales cristalinas. Particularmente, nuestro grupo de investigación está interesado en el desarrollo de rotores moleculares cristalinos, los cuales son compuestos que presentan rotación al interior de sus cristales y consisten en la unión de fragmentos voluminosos (estatores) alrededor de un grupo pequeño móvil (rotador) a través de ejes.⁷ Con base en su diseño y tomando ventaja de su movilidad molecular, es posible plantear modificaciones estructurales que les permitan mostrar un cambio frente a un estímulo externo.

Recientemente, nuestro grupo ha extendido las estructuras de los rotores moleculares cristalinos para producir compuestos altamente fluorescentes en el estado sólido.⁸ Para lograrlo, se han considerado varios de los requisitos estructurales que gobiernan el fenómeno de emisión inducida por agregación (AIE, por sus siglas en inglés). Éste describe a moléculas altamente conjugadas que no son fluorescentes en disolución, pero que emiten intensamente cuando están agregadas.⁹ La investigación reciente en compuestos con AIE también se ha centrado en el desarrollo de materiales estímulo respuesta.^{10,6}

Ejemplos de este tipo de compuestos incluyen como fragmento el carbazol o sus derivados.^{11,12} Su incorporación en estructuras conjugadas da lugar a propiedades emisivas interesantes tanto en disolución como en el estado sólido y, de forma notable, se han reportado algunos derivados que presentan propiedades de estímulo-respuesta. Algunas de las características de estos materiales son el mecanocromismo,¹³ que consiste en el cambio de la emisión por la transformación de la fase cristalina causada por una fuerza mecánica externa, el termocromismo,¹⁴ en el cual es el cambio de color que se produce cuando el estímulo es administrado en forma de calor, el acidocromismo,^{15,16} que se refiere a los cambios de color causados por efecto de cambios en los niveles de acidez y el vapocromismo¹⁶ en el que la causa de las modificaciones es la exposición de los cristales a ciertos vapores químicos o de disolventes.

Considerando los antecedentes previamente presentados, un mayor entendimiento en la relación entre el movimiento molecular, los cambios estructurales y las propiedades macroscópicas de los materiales en el estado sólido puede facilitar desarrollo de nuevos materiales responsivos. Por lo tanto, se planteó como objetivo principal de este proyecto la síntesis de compuestos cristalinos basados en piridina y pirazina como fragmentos que pueden experimentar reorganizaciones moleculares para explorar su respuesta a estímulos externos, particularmente el cambio en niveles de acidez del medio.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Movimiento molecular y fluorescencia

2.1.1 Máquinas moleculares

Por décadas ha existido un especial interés en el desarrollo de máquinas moleculares por parte de la comunidad científica por tratarse de compuestos con propiedades fisicoquímicas complejas que presentan dinámica en alguno de sus componentes. El creciente interés en este tipo de sistemas y la búsqueda de un mayor entendimiento de su comportamiento dio lugar a que los avances en el diseño y síntesis de máquinas moleculares fueran reconocidos en 2016 con el Premio Nobel de Química otorgado a Jean-Pierre Sauvage, Sir Fraser Stoddart y Ben Feringa.¹⁷

Podemos definir entonces a las máquinas moleculares artificiales como compuestos diseñados para mostrar un tipo de movimiento específico en respuesta su ambiente químico o físico,¹⁸ cuya síntesis comenzó con la búsqueda de emular las funciones que muestran las máquinas moleculares de la naturaleza. En la actualidad, se puede entender también a las máquinas artificiales como entidades (supra)moleculares en las cuales algunos de los componentes producen movimientos que pueden ser controlados y son de largo alcance en relación uno con el otro, por lo que este comportamiento puede emplearse para lograr materiales funcionales.^{5,19,20}

Para efectos de este proyecto, se considera relevante la clasificación de máquinas moleculares de acuerdo con sus funciones, dividiéndose principalmente entre interruptores (switches), motores y rotores.^{5,21,22} Los interruptores son moléculas que cambian entre una posición y otra dependiendo de un estímulo, óptico, eléctrico o químico.^{23,24} Son influenciados por el ambiente que los rodea como una función de estado, y el trabajo producido por el cambio a nanoescala en una dirección se revierte cuando el sistema regresa a su estado inicial. Por otra parte, motores moleculares modifican la posición de sus subcomponentes a lo largo de un perfil de

energía e influyen en su ambiente como función de su desplazamiento angular.^{22,24} Este comportamiento permite que tengan la capacidad de incrementar progresivamente el trabajo que presentan en función de su trayectoria. Finalmente, los rotores moleculares pueden definirse como moléculas con dos componentes de inercia distinta, cuya principal función es la de presentar rotación de alta frecuencia.^{19,22}

Los rotores moleculares han sido ampliamente estudiados en disolución.²⁵ Para este tipo de compuestos se han encontrado aplicaciones en disolución tales como sensores de viscosidad,²⁶⁻²⁸ siendo especialmente relevante su aplicación en células. La gran movilidad que se presenta en disolución se convierte en un reto para otro tipo de aplicaciones, mientras que, en el estado sólido, particularmente en cristales, existe un ordenamiento periódico y bien definido para que el movimiento pueda ser más controlable.¹⁸

2.1.1 Rotores moleculares cristalinos

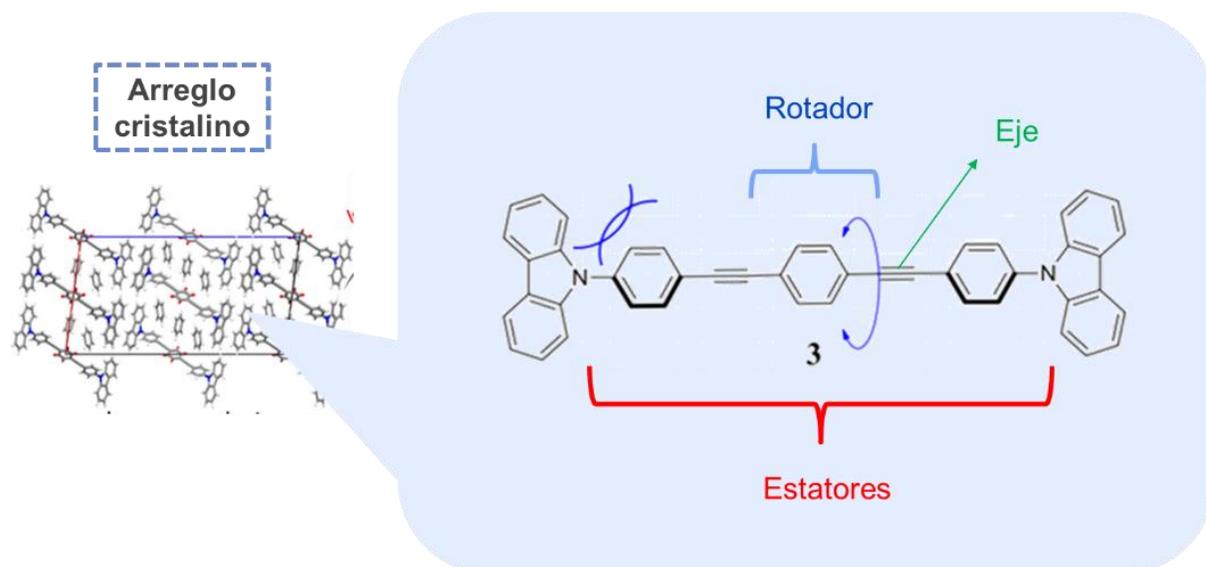


Figura 1. Ejemplo de un rotor molecular cristalino señalando sus componentes (rotor, estatores y eje).⁸

Los rotores moleculares presentan cambios conformacionales dentro de sus cristales (rotación).^{5,22,29} Estos compuestos se generan enlazando dos fragmentos voluminosos (estatores) alrededor de un grupo pequeño móvil (rotador) que puede superar una barrera de activación de rotación¹⁹. Este diseño conocido como eje-rueda, permite generar el suficiente espacio al interior del cristal para facilitar el movimiento del rotador, tal como puede verse en la **Figura 1**. Como se mencionó anteriormente, se ha buscado el desarrollo de rotores moleculares en el estado sólido debido a la variedad de aplicaciones que pueden tener.

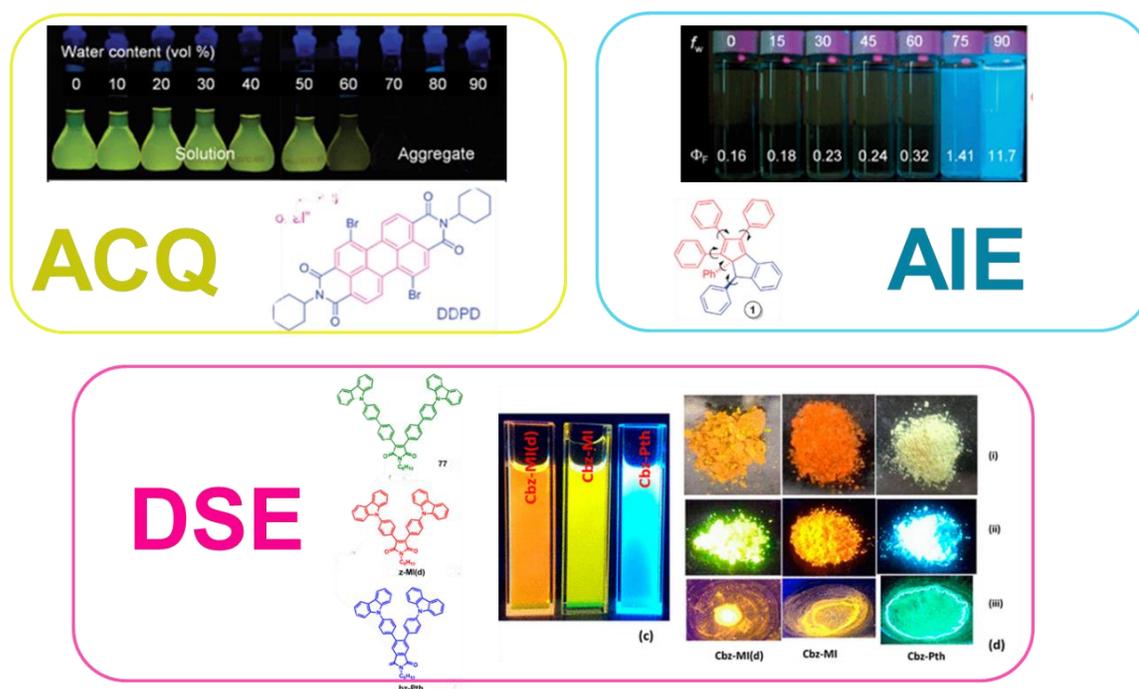


Figura 2. Ejemplos de los fenómenos **ACQ** (extinción causada por agregación) en el que al aumentar el porcentaje de agua disminuye la emisión, **AIE** (emisión inducida por agregación) en el que al aumentar el porcentaje de agua aumenta el valor de Φ_F , y **DSE** (emisión de estado dual) con compuestos que emiten tanto en disolución como en estado sólido.^{30–32}

El movimiento molecular juega un papel importante en las propiedades de los materiales cristalinos.^{14,33} Ya que los cristales poseen un ordenamiento periódico y bien definido, esto los hace buenos candidatos para entender y eventualmente controlar el movimiento molecular a diferentes escalas. Uno de los aspectos más prometedores en esta área de investigación es cómo lograr que la modificación de

sus movimientos en el sólido pueda controlar sus propiedades ópticas. Se ha reportado que la emisión inducida por agregación (AIE, por sus siglas en inglés) se encuentra estrechamente relacionada con el movimiento molecular como rotación o vibración, que al verse restringido permite un aumento en la emisión en estado sólido.^{31,34} Adicionalmente, se han reportado compuestos que fluorescen tanto en disolución como en el estado sólido (emisores de estado dual, DSE),³⁵ en los cuales se describe que la movilidad molecular también tiene un papel relevante en sus propiedades fotofísicas (**Figura 2**).

Desde principios de este siglo, se ha buscado el diseño y síntesis de moléculas que presenten movimiento en el estado sólido y que puedan ser empleados como bloques de construcción base en nuevos tipos de materiales estímulo responsivos. Esta estrategia ha cobrado relevancia ya que se pretende controlar de manera precisa movimientos mecánicos a nivel molecular, de manera que se vean reflejados en las propiedades físicas o químicas de los materiales.

2.2 Sistemas estímulo respuesta

Los materiales estímulo respuesta son un tipo de compuestos que pueden ser sensibles a su ambiente y en consecuencia modificar sus propiedades físicas o químicas intrínsecas.⁵ Estas características adaptivas y modificables las hacen muy atractivas para emplearse como materiales inteligentes y multifuncionales. Resultan particularmente atractivos los materiales estímulo-respuesta basado en moléculas que presenten fluorescencia, debido a su capacidad de modificar estas propiedades ópticas con base en el ambiente físico y químico en el que se encuentren.^{6,20}

Una gran parte del desarrollo de este tipo de compuestos se ha llevado a cabo en compuestos en disolución, gel o agregados supramoleculares. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones estos sistemas se encuentran limitados por estar en disolución debido a la influencia de otras características del ambiente como viscosidad y polaridad y a la dificultad para poder ser utilizados en aplicaciones debido al uso de grandes cantidades de disolventes, por lo que se ha buscado su incorporación en sistemas agregados como los sólidos cristalinos.

Como se señaló previamente, los compuestos *estímulo* crómicos son el resultado de la sinergia de varias características de las moléculas y de diversos mecanismos de acción. Algunos ejemplos de estos procesos son el mecanocromismo,³⁶ el termocromismo, el ácido cromismo,³⁷ y el vapocromismo¹⁶ en el que la causa de las modificaciones es la exposición de los cristales a ciertos vapores. A continuación, se describen brevemente algunos ejemplos representativos que incluyen cambios conformacionales como respuesta a estímulos externos.

2.2.1. Termocromismo

Los compuestos termocrómicos exhiben cambios en sus propiedades ópticas en respuesta a cambios de temperatura.³⁸ Este tipo de compuestos pueden ser de naturaleza orgánica,³⁹ compuestos de coordinación,⁴⁰ puntos cuánticos (quantum dots) o nanopartículas.⁴¹ Sin embargo, la gran mayoría de reportes que se han hecho en este tipo de materiales se concentran en compuestos de naturaleza inorgánica, en los cuales el mecanismo se basa en la sensibilidad a la temperatura de las propiedades del estado excitado. En contraparte, en el caso de compuestos orgánicos, estos tienen la ventaja de tener estructuras modificables que permiten ajustar la sensibilidad y respuesta de este tipo de materiales, además de que en el estado sólido se puede tomar ventaja de las interacciones no covalentes para que los procesos sean reversibles y con tiempos de respuesta cortos. Sin embargo, la principal desventaja es la dificultad de la síntesis de estos compuestos, lo cual limita sus aplicaciones.

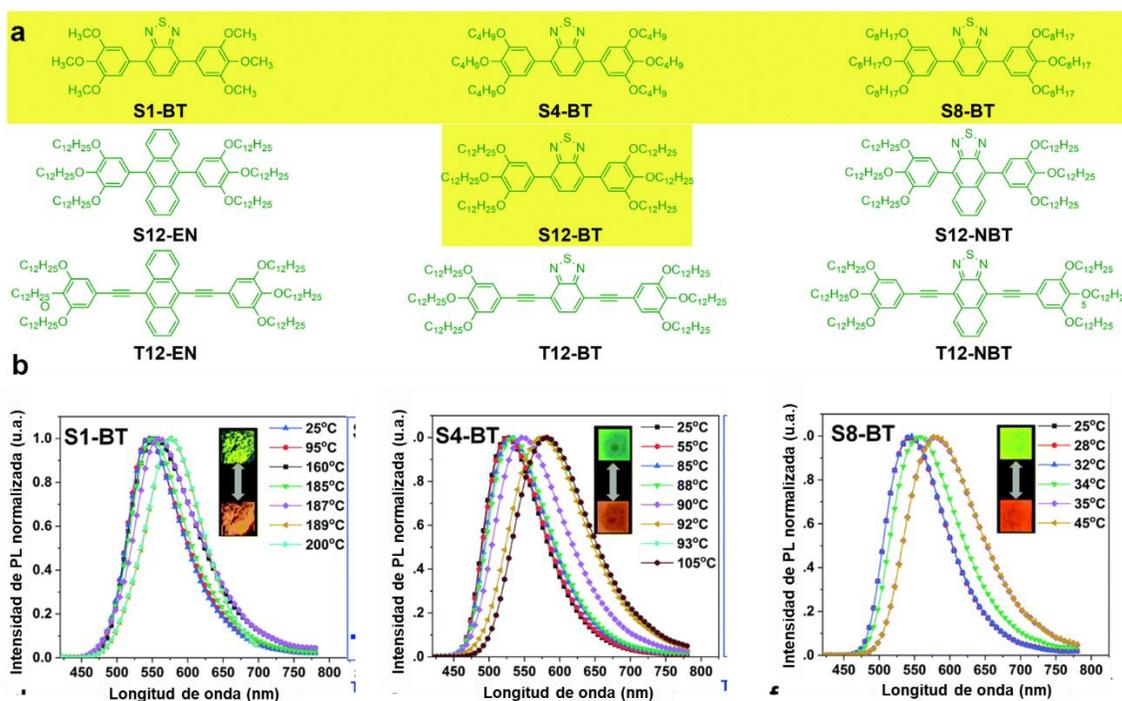


Figura 3. a) Estructuras, b) caracterización espectroscópica y fotografías a distintas temperaturas de algunos de los compuestos termocrómicos reportados por Huang et.al. en las que se puede observar el cambio en la longitud de onda de emisión con la temperatura. Figura adaptada de la referencia ⁴²

En este tipo de compuestos orgánicos se ha reportado que la ventana de cambio de color puede estar regulada por características tales como el uso de grupos electroattractores o la presencia de cadenas alquílicas. Un ejemplo de este tipo fue el publicado por Wei Huang y colaboradores en 2020, en el cual presentan una serie de compuestos termocrómicos basados en la movilidad de cadenas laterales y la presencia del fenómeno de fluorescencia inducida por agregación (**Figura 3**).⁴²

Estos compuestos presentan una estructura D-A-D (donador-aceptor-donador) con dipolos perpendiculares a la conjugación de la molécula. En esta serie de compuestos orgánicos luminiscentes termocrómicos, los autores llegaron a la conclusión de que el cambio de emisión de color reversible se debe a una transición de fase cristalina provocada por el cambio de temperatura.

2.2.2. Mecanocromismo

Los compuestos mecanocromicos son una clase de compuestos que modifican su emisión en respuesta a estímulos mecánicos como la presión.^{43,44} Este tipo de compuestos han cobrado importancia debido a las posibles aplicaciones como mecano sensores, dispositivos de seguridad y de almacenamiento óptico.⁴⁵ Los cambios que presentan estos compuestos suelen deberse a cambios en la estructura molecular o la morfología de los agregados e incluso mediante este cambio en la estructura molecular se puede modular la emisión de los compuestos.⁴⁴

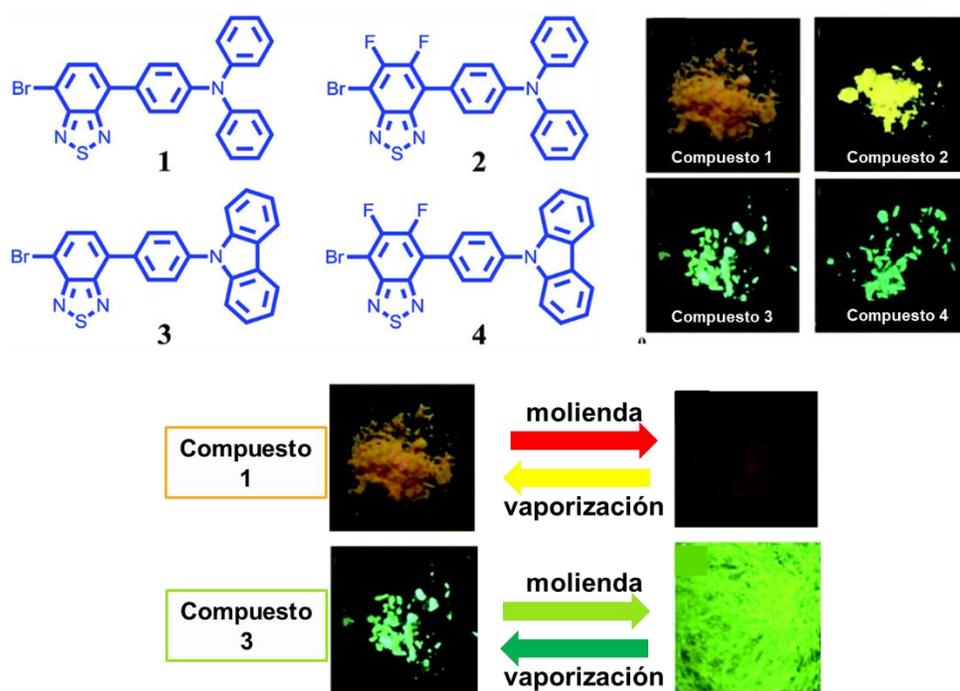


Figura 4. Estructuras químicas y fotografías de los compuestos mecanocromicos reportados por Feng Zhao et.al en los que se presenta un cambio en la emisión posterior a la aplicación de un estímulo mecánico. Adaptada de la referencia ⁴⁶.

En 2019, Feng Zhao y colaboradores reportaron cuatro compuestos con comportamiento mecanocromico que tenían un fragmento de carbazol o de trifenilamina (**Figura 4**).⁴⁶ Los cuatro compuestos mostraban distintas propiedades de emisión en el estado sólido, y después de ser expuestas a estímulo mecánico su emisión se desplazó a distintas longitudes. Este cambio en la emisión reversible fue atribuido a la amorfización de las fases cristalinas iniciales.

2.2.3. Vaporcromismo

El vaporcromismo es el fenómeno mediante el cual un compuesto tiene un cambio de color o emisión debido a la exposición a vapores o gases.¹⁶ En 1997, fue propuesto por primera vez el concepto de “nariz electrónica” por Mann y colaboradores con la idea de usar compuestos vaporcromicos como sensores de compuestos volátiles orgánicos dañinos en el medio ambiente.⁴⁷ Se ha logrado inferir que los mecanismos de este fenómeno incluyen cambios en las interacciones intermoleculares y por lo tanto, variaciones en las estructuras de las moléculas orgánicas, como cambios conformacionales o de transferencia de protón.

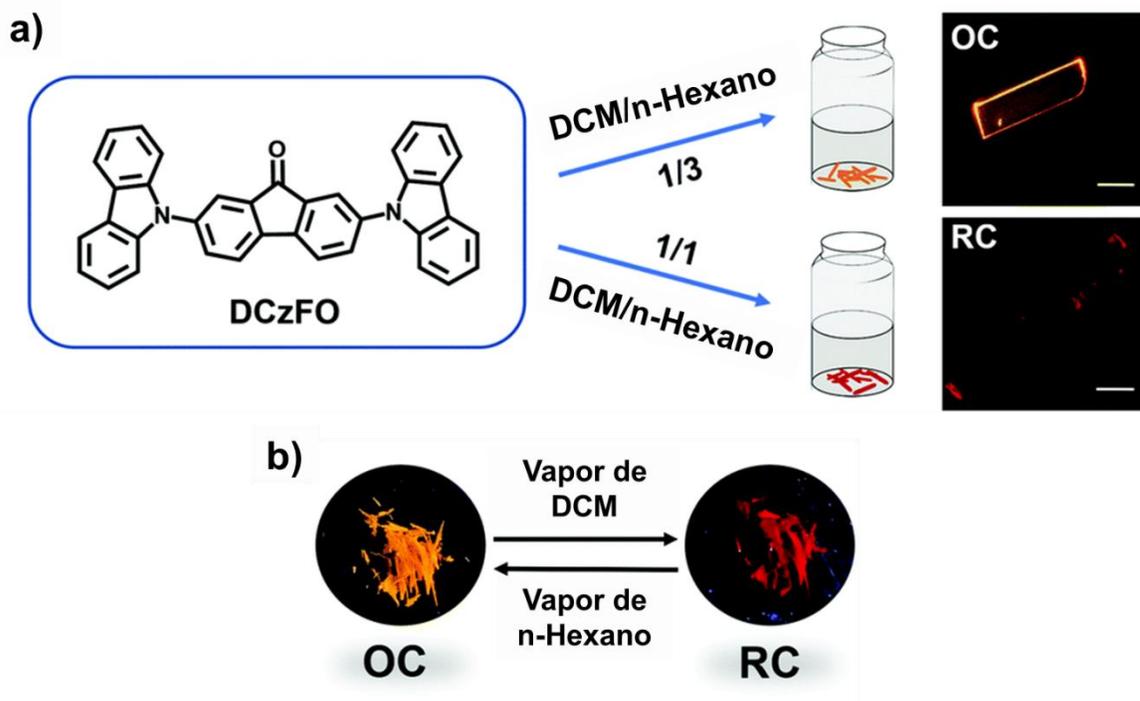


Figura 5. a) Estructura química y fotografías de los polimorfos del compuesto DCzFO reportado por Yin et. al. y b) fotografías antes y después de ser expuesto a vapores orgánicos. Figura reproducida de la referencia ⁴⁸

Existen también varios reportes de compuestos que contienen carbazol como fragmento y que presentan este fenómeno.⁴⁸ Tal es el caso de la molécula reportada por Yin y colaboradores que presenta dos arreglos cristalinos (polimorfos), un cristal

naranja (OC) y un cristal rojo (RC) con distinta emisión debido a los empaquetamientos moleculares que presentan las estructuras (**Figura 5**). Estos polimorfos pudieron ser intercambiados de manera reversible al ser expuestos a vapores de diferentes disolventes orgánicos. La absorción/desorción de moléculas de DCM indujo rearrreglos moleculares, lo que cambió el empaquetamiento cristalino y por lo tanto en la emisión del compuesto.

2.2.4. Acidocromismo

Finalmente, el acidocromismo es un fenómeno en el cual ocurre un cambio en emisión o color en el material debido a la exposición a bases o ácidos. Este se presenta en moléculas con átomos de nitrógeno u oxígeno, cuyo par de electrones libre permite que actúen como bases débiles de Lewis.¹⁶ El cambio en la estructura química al protonarse provoca un cambio en la emisión de los compuestos al cambiar también la estructura electrónica y/o cristalina del material.

Los compuestos fluorescentes que son sensibles al cambio de pH casi siempre son utilizados en disolución o matrices poliméricas.^{49,50} Sin embargo, recientemente se han descrito compuestos cristalinos que muestran cambios sobresalientes en su fluorescencia al ser expuestos a vapores de ácido, con potenciales aplicaciones como sensores fluorescentes o tintas de seguridad. En 2011 Wang y colaboradores reportaron un compuesto en el cual un sustituyente ciano en su estructura p-conjugada podía rotar, generando estados emisivos con diferentes propiedades de emisión en el estado sólido.⁵¹

En este campo, la sustitución de fenilos por piridinas o derivados relacionados, como pirazinas o piradizinas, ha resultado de gran interés ya que estos anillos pueden funcionar como bloques de construcción para compuestos fluorescentes debido a su naturaleza electroattractora. Los derivados de piridina han sido ampliamente reportados como sensores fluorescentes en disolución,^{49,50} sin embargo muy pocos compuestos derivados de piridina son reportados en el estado sólido.

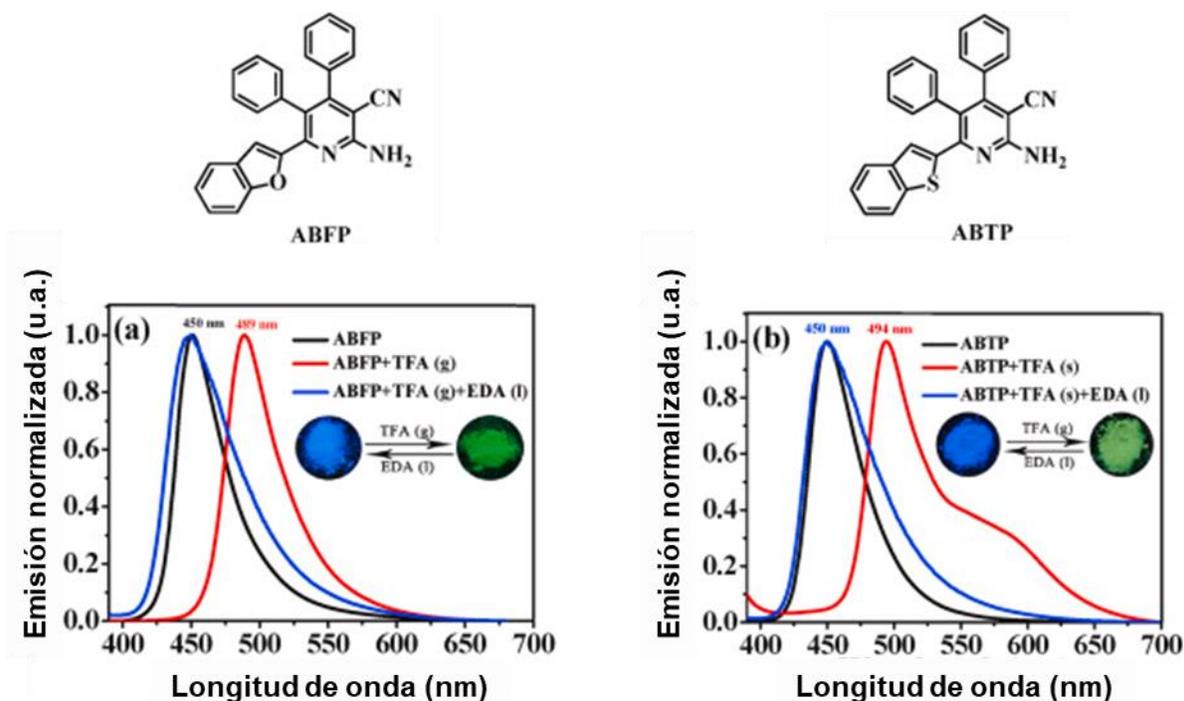


Figura 6. Estructuras químicas y caracterización espectroscópica de los compuestos **ABFP** y **ABTP** reportados por Yin et.al. que contienen fragmentos de piridina y presentan comportamiento ácido crómico. Figura adaptada de la referencia ⁵⁰

Por ejemplo, en 2021, Wu y colaboradores informaron la síntesis y el ácido cromismo en estado sólido de derivados de piridina (**Figura 6**). Los compuestos reportados ABFP y ABTP mostraron conformaciones moleculares altamente torsionadas y emisión tanto en disolución como en estado sólido. Al exponer los sólidos policristalinos a vapores de ácido trifluoroacético, se observó un cambio de color de emisión de azul a verde. Los autores concluyeron que la protonación del átomo de nitrógeno de la piridina es responsable del comportamiento acidocrómico del compuesto.⁵⁰

2.3 Motivación

Considerando los antecedentes presentados en las secciones anteriores, es posible visualizar un área de oportunidad para realizar modificaciones estructurales sobre los rotores moleculares para otorgarles características responsivas frente a estímulos externos. De lograrse, se generarían nuevos interruptores (switches) moleculares fluorescentes.

En esta tesis, se presenta la síntesis y caracterización de cuatro moléculas conjugadas de diferente longitud, cuyo diseño es el de un rotor molecular, modificado con un fragmento central de piridina o pirazina, para explorar su emisión en disolventes orgánicos y en el estado sólido (**Figura 7**). Los átomos de nitrógeno en los fragmentos de piridina y pirazina son susceptibles a la protonación en medio ácido, por lo que se exploraron sus cambios frente a la adición de ácido trifluoroacético en disolventes orgánicos y vapores de ácido trifluoroacético en el estado sólido.

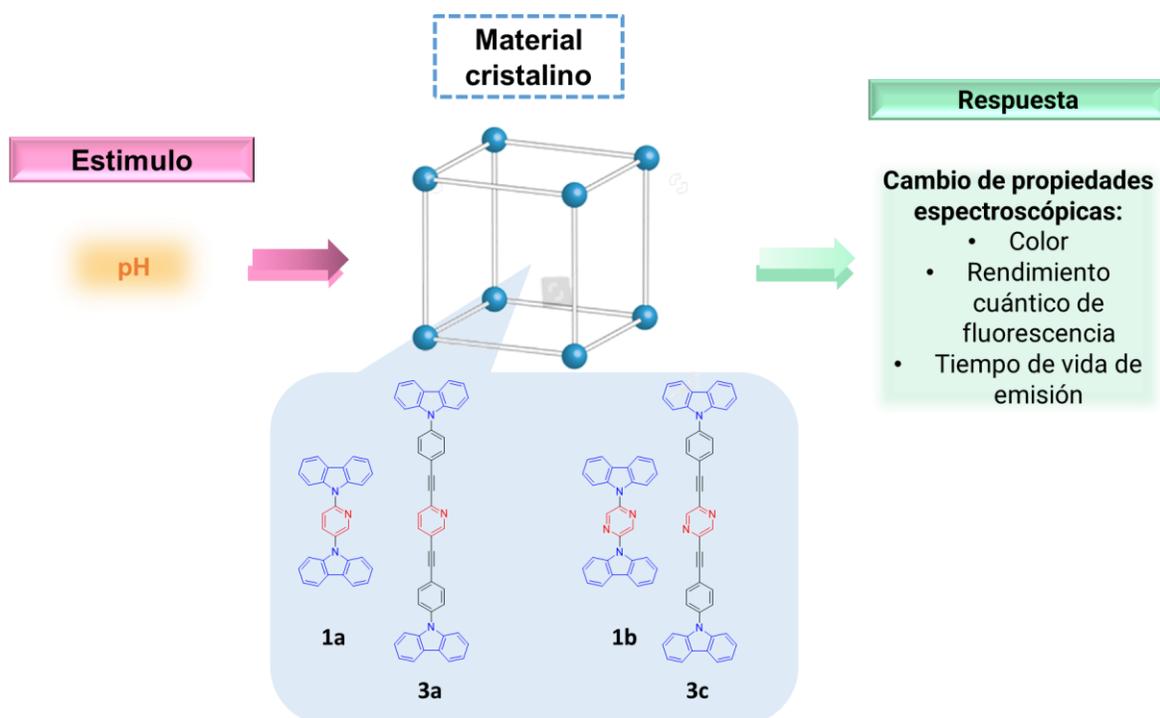


Figura 7. Representación de los sistemas estímulo respuesta propuestos para el proyecto (moléculas **1a**, **3a**, **1b** y **3b**) en los cuales los fragmentos centrales de piridina y pirazina se señalan en rojo.

Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos

3.1 Hipótesis

La inclusión de piridina o pirazina en la porción central de moléculas lineales π -conjugadas que contiene carbazol en la periferia, permitirá generar compuestos con un comportamiento estímulo respuesta. Se anticipa que las variaciones en los niveles de acidez del medio favorezcan cambios en las propiedades ópticas de las moléculas tanto en disolventes orgánicos como en el estado sólido.

3.2 Objetivo General

Sintetizar compuestos cristalinos conjugados que contengan piridina o pirazina como fragmentos centrales rodeados por carbazol, para explorar sus cambios de fluorescencia debido a variaciones en los niveles de acidez tanto en disolventes orgánicos como en el estado sólido.

3.3 Objetivos Particulares

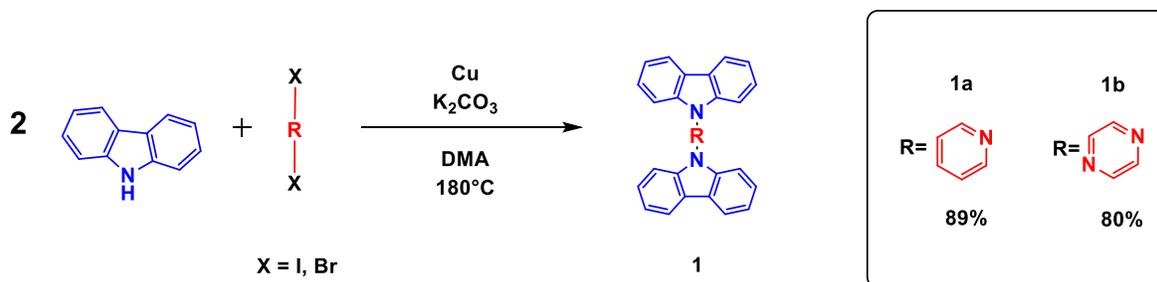
- Sintetizar y caracterizar una serie de cuatro compuestos conjugados empleando piridina y pirazina como porción central.
- Caracterizar los compuestos sintetizados en el estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal, espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X de polvos y Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido.
- Explorar la respuesta de los compuestos frente a estímulos como cambios en los niveles de acidez en disolventes orgánicos, así como la exposición a vapores de ácido en el estado sólido.
- Asociar los cambios morfológicos y ópticos en los cristales con los cambios estructurales.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis y caracterización de compuestos

Con la finalidad de explorar el comportamiento estímulo respuesta de compuestos cristalinos con hetero arenos como fragmento central, se diseñaron y sintetizaron una serie de compuestos basados en piridina y pirazina. Es importante mencionar que se ha informado previamente la síntesis, caracterización y estructura cristalina de los compuestos **1a** y **1b** para su uso como componentes emisores de OLED;⁵² sin embargo, no se han descrito estudios de su respuesta ante estímulos como el cambio de niveles de acidez. Por lo que se consideró necesario describirlos en este trabajo para establecer una mejor perspectiva de su comportamiento y compararlos con los nuevos compuestos sintetizados **3a** y **3b** presentados previamente en la **Figura 7**.

Para este proyecto, los compuestos 9,9'-(piridin-2,5-diil)bis(9*H*-carbazol) **PyCbz** (**1a**) y 9,9'-(2,5-pirazindiil)bis(9*H*-carbazol) **PyzCbz** (**1b**) fueron sintetizados cambiando el disolvente empleado por Huang et. al.⁵² para facilitar la purificación del compuesto. En ella, se lleva a cabo una reacción de acoplamiento tipo Ullmann para generar enlace carbono sp²-nitrógeno como se muestra en el **Esquema 1**. En este tipo de acoplamiento el Cu actúa como catalizador, mientras que el K₂CO₃ como base y la reacción se lleva a cabo en un disolvente con alto punto de ebullición como dimetilacetamida (DMA).



Esquema 1. Ruta de síntesis de los compuestos **1a** y **1b** mediante un acoplamiento tipo Ullmann entre carbazol y los derivados de piridina y pirazina de acuerdo con el procedimiento reportado por Huang et. al.⁵².

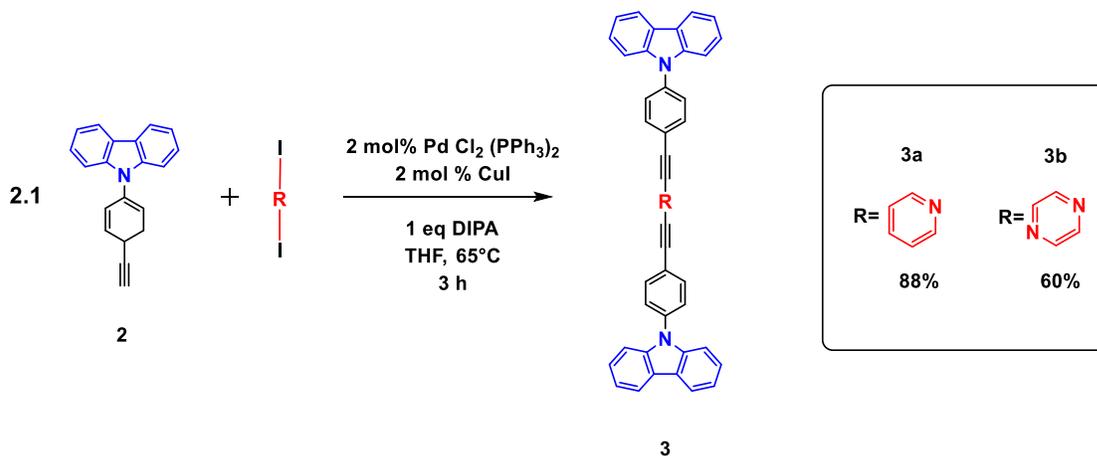
El compuesto con núcleo de piridina **1a** (89%) se obtuvo como cristales incoloros en forma de agujas y los datos espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura. Se obtuvo el espectro de resonancia de ^1H y de ^{13}C (**Figura A1** y **Figura A 2**) y se realizó la asignación de señales empleando resonancias en dos dimensiones: HMBC, HSQC y NOESY. Esta asignación fue relevante porque permitió realizar un seguimiento del cambio en las señales después de la exposición a ácidos y bases, como se describe en secciones posteriores. La masa calculada para este compuesto es de 410.16514 m/z, y la encontrada mediante la técnica de espectrometría de masas fue de 410.16614 m/z, con un error de 1.41 ppm.

El compuesto con pirazina **1b** se obtuvo en forma de un sólido amarillo, con buenos rendimientos (80 %) y los datos espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura. La diferencia en coloración con el sólido **1a** puede atribuirse a la formación de interacciones CH—N entre los nitrógenos de la pirazina y los H del carbazol en el estado sólido,⁵² que disminuyen el ángulo de torsión entre estas dos partes de la molécula, aumentando el grado de conjugación y derivando en una emisión a mayores longitudes de onda. En la sección de anexos también se presentan los espectros de ^1H y ^{13}C (**Figura A 5** y **Figura A 6**) que coinciden con los reportados en la literatura. En el caso de este compuesto, la masa calculada es de 411.16097 m/z, y la encontrada fue de 411.16157 m/z, con un error de 1.45 pm.

Adicionalmente, se sintetizaron las versiones elongadas de las moléculas, añadiendo un triple enlace y un fenilo entre el núcleo del heteroareno y el carbazol. Esto se realizó para otorgar más libertad conformacional al anillo central, es decir una mayor libertad para presentar movimientos rotacionales, con base en reportes previos de nuestro grupo de investigación en los que un compuesto con este diseño presenta rápida rotación en el estado sólido.⁸

De esta forma, las moléculas 9,9'-((piridin-2,5-diilbis(etin-2,1-diil))bis(4,1-fenilen))bis(9H-carbazol) **PyPhCbz (3a)** y 2,5-bis((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)etnil)pirazina **PyzPhCbz (3b)**, se sintetizaron como se muestra en el **Esquema 2**. Estas moléculas se obtuvieron a partir del compuesto **2** y el derivado dihalogenado de piridina o pirazina. El compuesto **2** se obtuvo adaptando

procedimientos previamente reportados.⁸ A partir de carbazol y 1,4-diyodobenceno se sintetizó *N*-(4-iodofenil)carbazol, posteriormente éste se hizo reaccionar con etiniltrimetilsilano en un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira para la obtención de *N*-(4-trimetilsililetinilfenil)carbazol, el cual finalmente se desprotegió usando K_2CO_3 en MeOH para producir el intermediario **2** cuya caracterización corresponde con los reportados en la literatura.



Esquema 2. Ruta de síntesis de los compuestos **3a** y **3b** mediante un acoplamiento tipo Sonogashira entre el compuesto **2** y los derivados de piridina y pirazina.

Con el compuesto **2** y los correspondientes derivados dihalogenados de piridina y pirazina se llevó a cabo un acoplamiento cruzado tipo Sonogashira usando dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio (II), abreviado $PdCl_2(PPh_3)_2$, como catalizador y diisopropilamina como base, para la obtención de los compuestos **3a** y **3b** con rendimientos de 88% y 60% respectivamente.

El compuesto **3a** se aisló como un sólido naranja pálido y se caracterizó mediante RMN de 1H y ^{13}C (**Figura A 9** y **Figura A 10**) y resonancia en dos dimensiones (HMBC, HSQC y NOESY) para la asignación de señales. Además, la masa calculada para este compuesto es de 610.22832 m/z, y la encontrada fue de 610.22694 m/z, con un error de 2.27 ppm.

Finalmente, el compuesto **3b** se obtuvo como un sólido naranja pálido con rendimientos moderados. El compuesto obtenido se caracterizó mediante RMN de 1H y ^{13}C (**Figura A 14** y **Figura A 15**) y la masa calculada para este compuesto es de 611.22357 m/z, y la encontrada fue de 611.22443 m/z, con un error de 1.40 ppm.

4.2 Propiedades ópticas en disolución

Una vez sintetizadas las moléculas de interés, se realizaron estudios de espectroscopia de absorción UV-vis y fluorescencia en disolventes orgánicos con la finalidad de caracterizar sus propiedades fotofísicas iniciales. La espectroscopia UV-vis estudia el cambio de absorbancia de los compuestos a lo largo de un conjunto de longitudes de onda del espectro electromagnético que incluye las longitudes del UV y de la luz visible (Vis).⁵³ De manera complementaria, la espectroscopia de fluorescencia determina la fotoluminiscencia que ocurre rápidamente después de la fotexcitación de la molécula. Es decir, cuando un fotón es absorbido por una molécula, uno de los electrones es promovido a un nivel de energía más alto y la molécula se encuentra en estado excitado, que después se relaja de manera radiativa, acompañado de la emisión de fotones.⁵⁴

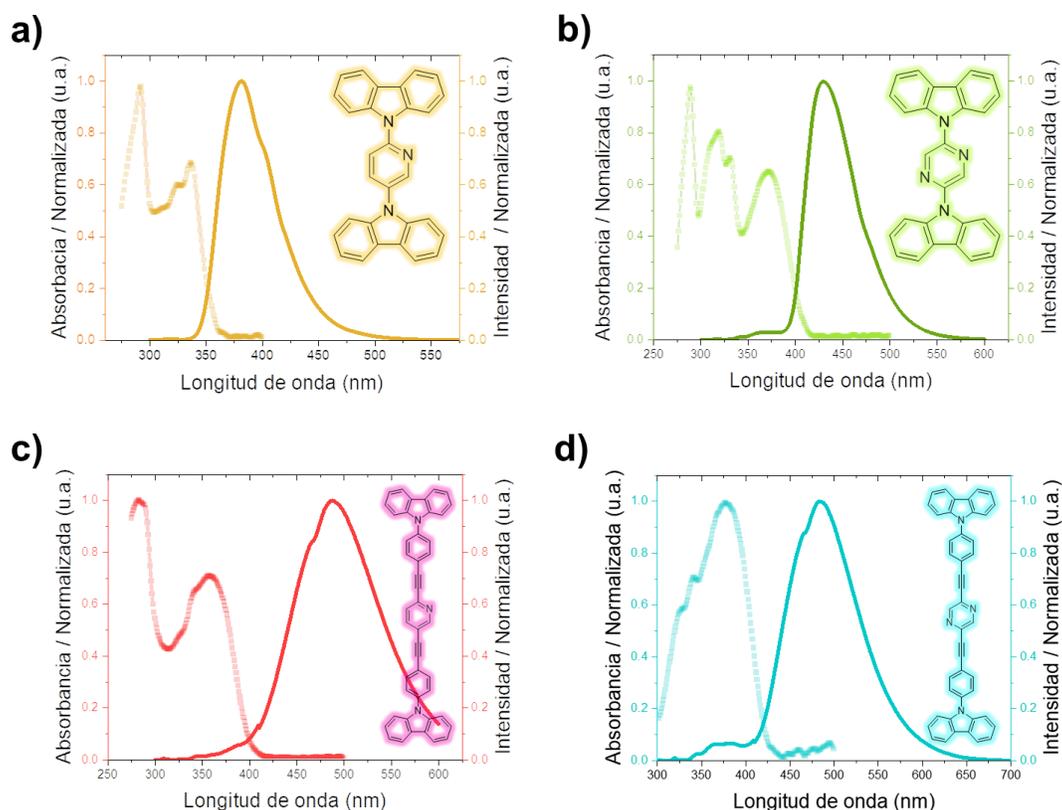


Figura 8. Espectros de absorción UV-vis (línea punteada) y emisión (línea sólida) de la serie de compuestos a) **1a** ($\lambda_{\text{abs}} = 335$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 381$ nm) b) **1b** ($\lambda_{\text{abs}} = 372$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 430$ nm), c) **3a** ($\lambda_{\text{abs}} = 358$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 488$ nm), y d) **3b** ($\lambda_{\text{abs}} = 377$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 483$ nm) con concentración de 4×10^{-6} M en THF.

Huang y colaboradores informaron previamente las propiedades ópticas de las moléculas **1a** y **1b**, siendo notable que ambas presentan fosforescencia en disolución.⁵² Sin embargo, para efectos de esta tesis, no se midieron tiempos de vida ni espectros de fosforescencia.

En la **Figura 8** se presentan los espectros de absorción y emisión de los compuestos **1a**, **1b**, **3a** y **3b** en THF con concentración 4×10^{-6} M. Se puede observar como en el caso del compuesto **1a** con núcleo de piridina el máximo de absorción ocurre a $\lambda_{\text{abs}} = 336$ nm y la emisión a $\lambda_{\text{em}} = 381$ nm, mientras que en el compuesto **1b** de pirazina la longitud del máximo de absorción es de $\lambda_{\text{abs}} = 372$ nm y la de emisión de $\lambda_{\text{em}} = 430$ nm. La presencia de dos nitrógenos en la molécula de pirazina, en comparación con la de piridina que solo tiene uno, podría implicar una menor torsión de la molécula con el núcleo de pirazina debido a la formación de interacciones CH--N, tal como ocurre en el estado sólido.⁵² Esto aumentaría la planaridad y por lo tanto la conjugación de la molécula, dando lugar al mayor desplazamiento hacia el rojo que se observa en la emisión del compuesto de pirazina respecto al de piridina.

En el caso de las moléculas elongadas, la longitud del máximo de absorción del compuesto **3a** es de $\lambda_{\text{abs}} = 360$ nm, mientras que la de emisión es de $\lambda_{\text{em}} = 487$ nm. Para la molécula **3b** el máximo de absorción ocurre a $\lambda_{\text{abs}} = 377$ nm y la emisión a $\lambda_{\text{em}} = 483$ nm. Entre sí, la diferencia de los máximos de emisión es de 10 nm; mientras que, respecto a las moléculas análogas más cortas, hay una diferencia de 100 nm entre las moléculas de piridina y de 50 nm entre las de pirazina. El desplazamiento hacia el rojo de las moléculas elongadas respecto a las cortas puede ser atribuible al aumento en la conjugación de estas moléculas. Por otro lado, la menor diferencia entre los máximos de emisión de **3a** y **3b** en comparación a **1a** y **1b** puede deberse que la presencia de un triple enlace y un fenilo entre los fragmentos de carbazol y los heteroarenos no permite la formación de interacciones entre estos dos fragmentos, que eran particularmente importantes en el caso de la molécula de pirazina.

Así mismo, se determinaron los rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ_F) de las moléculas en disolución. El rendimiento cuántico de un compuesto es uno de los parámetros más importantes de su fluorescencia, ya que se trata de la fracción de moléculas que regresan al estado basal con emisión de fotones después de ser excitadas,^{54,55} es decir, se trata de la cantidad de fotones emitidos en relación con el número de fotones totales absorbidos por una molécula. Este parámetro resulta importante al servir para comparar dos fluoróforos y como guía para el diseño y aplicación de estos compuestos. El rendimiento cuántico de fluorescencia puede determinarse de manera absoluta o relativa a un estándar de rendimiento cuántico conocido.^{55,56} En esta tesis se determinaron los rendimientos cuánticos relativos, método que se basa en la coincidencia de los picos de absorción de la muestra y de la referencia, por lo que la selección de la referencia depende de la absorción de la muestra en el disolvente seleccionado.

La determinación del rendimiento cuántico relativo consiste en la comparación de la integral del espectro de la emisión del estándar y de la muestra obtenidas bajo condiciones idénticas a partir de disoluciones de absorbancias conocidas en la misma longitud de onda de excitación.⁵⁷ Una vez determinados los espectros experimentales, se utilizó la siguiente ecuación para el cálculo de Φ_F :

$$\Phi_{F,x} = \Phi_{F,std} \left(\frac{I_x}{I_{std}} \right) \left(\frac{A_{std}}{A_x} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{std}^2} \right) \quad (1)$$

Donde, $\Phi_{F,x}$ es el rendimiento cuántico de la muestra, $\Phi_{F,std}$ es el rendimiento cuántico de la referencia, I_x es el área bajo la curva del espectro de emisión de la muestra, I_{std} es el área bajo la curva de emisión de la referencia, A_{std} es la absorbancia de la referencia, A_x es la absorbancia de la muestra, η_x^2 es el cuadrado del índice de refracción del disolvente de la muestra y η_{std}^2 es el cuadrado del índice de refracción del disolvente de la referencia.

Tabla 1. Rendimientos cuánticos relativos de los compuestos **1a**, **1b**, **3a** y **3b**

Compuesto	Referencia/Disolvente ($\Phi_{F, std, \%}$) ⁵⁵	$\Phi_{F, x}$ (%)
1a	Antraceno/Ciclohexano (30)	55
1b	Fluoresceína/EtOH (91)	1
3a	Antraceno/Ciclohexano (30)	67
3c	Fluoresceína/EtOH (91)	37

En la **Tabla 1** se presentan los rendimientos cuánticos de fluorescencia relativos de las moléculas **1a**, **1b**, **3a** y **3b**. Se puede observar como la molécula que tiene un mayor rendimiento cuántico es la de piridina elongada, mientras que las demás tienen rendimientos moderados debido a la presencia de canales de relajación no radiativo como lo vibracionales o la posible interacción con los disolventes empleados. En el caso particular de la molécula **1b**, el bajo rendimiento calculado puede atribuirse a la baja emisión que presenta esta molécula en disolventes polares como el MeOH debido a la formación de enlaces de hidrogeno entre la molécula y el disolvente, esto se discutirá más adelante.

Considerando que la fluorescencia de estas moléculas puede ser sensible al ambiente en que se encuentra, y con la finalidad de explorar el comportamiento de la molécula en disolución, se estudió el efecto de variables como la polaridad del disolvente y de la viscosidad del medio. A continuación, la discusión de resultados se centrará en las moléculas con núcleo de piridina **1a** y **3a**, puesto que son los compuestos que mostraron los cambios más notorios. Los resultados más sobresalientes de las moléculas **1b** y **3b** se encuentran en la sección de anexos.

4.2.1 Estudio de solvatocromismo en disolución

Para entender el efecto de la polaridad del medio en las propiedades fotofísicas de los compuestos, se llevaron a cabo mediciones de solvatofluorocromismo. Los desplazamientos solvatocrómicos suelen ser evidencia experimental de los cambios en la energía de solvatación de las moléculas. Cuando un compuesto emisor está rodeado de moléculas de disolvente, su estado basal y su estado excitado se encuentran estabilizados por interacciones soluto-disolvente, dependiendo de su naturaleza química. Por lo tanto, en este fenómeno no influye sólo la polaridad del disolvente, sino que también las posibles interacciones intermoleculares que pueden existir, como la existencia de interacciones por puentes de hidrógeno. En general, es posible establecer que en moléculas con estructura donador-aceptor-donador como las estudiadas, a mayor polaridad del disolvente, existe una menor diferencia entre el estado excitado y el estado basal e incrementa el desplazamiento hacia el rojo de la emisión.⁵⁵ Es decir, este tipo de compuestos suelen presentar comportamientos batocrómicos en los que la emisión depende de la constante dieléctrica de los disolventes. Esto es atribuible a las características de transferencia de carga intramolecular (ICT, por sus siglas en inglés) derivadas de la transferencia de carga del carbazol a los anillos heterocíclicos.

Para estudiar el efecto de este fenómeno en los compuestos sintetizados, se determinaron los espectros de emisión en distintos disolventes. Los espectros experimentales de los compuestos se muestran en la **Figura 9** y la **Figura 10** para los compuestos basados en piridina, y en la **Figura A 21** y la **Figura A 22** para los compuestos basados en pirazina.

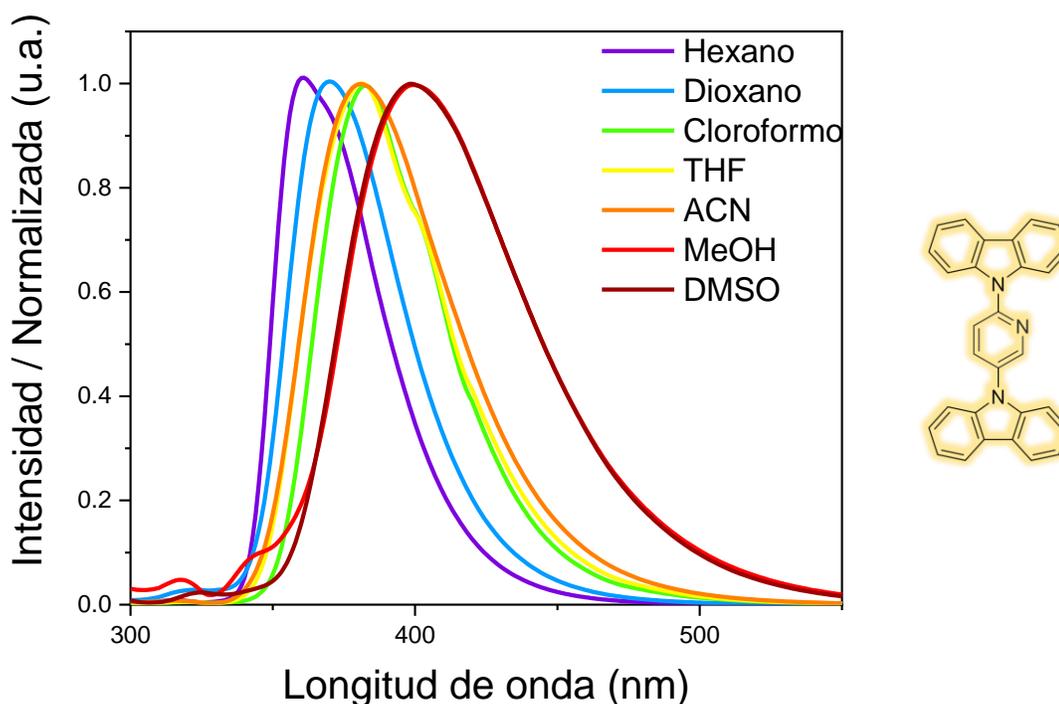


Figura 9. Espectros de fluorescencia del compuesto **1a** en distintos disolventes en los que observa un desplazamiento batocrómico con el aumento de polaridad.

Los resultados de las mediciones demostraron que las moléculas aquí reportadas son solvatocrómicas debido a que la posición del máximo de su espectro tanto de absorción como de emisión depende de la polaridad del disolvente, observándose un desplazamiento batocrómico con el incremento de la polaridad del disolvente. En todos los compuestos se puede observar que, al disminuir la polaridad de los disolventes, las bandas de emisión se resuelven mejor debido a una menor interacción del compuesto con el disolvente, lo que propicia que los estados excitados estén mucho mejor definidos. Los desplazamientos de Stokes en cada disolvente se informan en la **Tabla 2** y en la **Tabla 3**, donde se puede observar cómo los desplazamientos más pronunciados son para los compuestos más elongados **3a** y **3b**. El mayor desplazamiento en estos compuestos se puede deber al mayor número de grados de libertad de las moléculas, lo cual permitiría una mayor cantidad de posibles conformaciones el estado excitado, acentuando la influencia de la polaridad en el espectro de emisión.

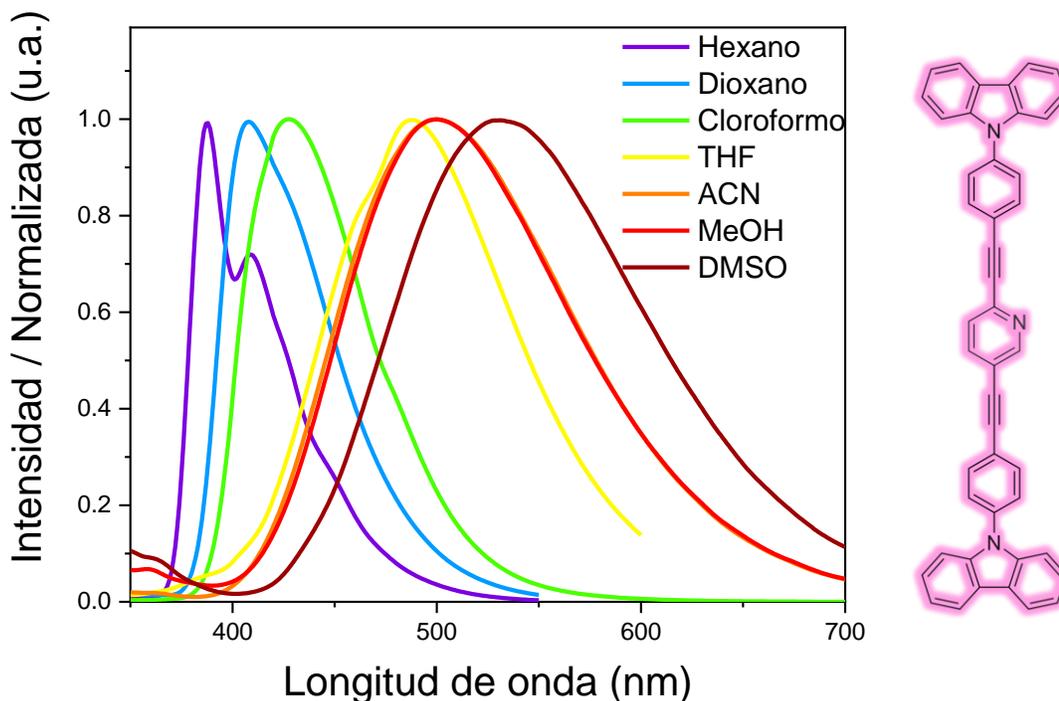


Figura 10. Espectros de fluorescencia del compuesto **3a** en distintos disolventes en los que observa un desplazamiento batocrómico con el aumento de polaridad.

Del mismo modo, cuando las interacciones del fluoróforo con las moléculas de disolvente son fuertes y muchas conformaciones son posibles, puede ocurrir un ensanchamiento de bandas. Esto se puede observar tanto en bandas de emisión de las moléculas elongadas (**3a** y **3b**) respecto a las moléculas más cortas (**1a** y **1b**), como en el ensanchamiento que ocurre en el caso de las moléculas con núcleo de pirazina **1b** y **3b** (**Figura A 21** y **Figura A 22**) en disolventes próticos polares. Esto puede deberse a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno de los disolventes próticos como alcoholes.⁵⁵ La densidad electrónica del átomo de nitrógeno se incrementa en el estado excitado, por lo que su habilidad para formar puentes de hidrógeno mejora. Esto resulta en un desplazamiento hacia el rojo del espectro al ir de disolventes apolares hacia disolventes donadores de puente de hidrógeno, debido a la mayor estabilización del estado excitado.

El efecto de las interacciones del disolvente en los espectros de absorción y emisión de los compuestos se estudió en términos de la aproximación de Lippert-Mataga. Esta teoría se basa en el análisis de la relación lineal entre la polaridad del disolvente y el desplazamiento del espectro experimental obtenido en una serie de disolventes.⁵⁴ Se considera que los desplazamientos en absorción y emisión se deben a efectos específicos del disolvente; sin embargo, la existencia de interacciones específicas puede dar lugar a tendencias no lineales, derivado de efectos ácido base o a enlaces por puentes de hidrógeno.

La gráfica de Lippert-Mataga relaciona el desplazamiento de Stokes y la polaridad del disolvente de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{hc} (\Delta f) \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{a^3} + C \quad (2)$$

Donde $\bar{\nu}_A$ y $\bar{\nu}_F$ son los números de onda (en cm^{-1}) de la absorción y emisión, respectivamente, h es la constante de Plank, c es la velocidad de la luz, a es el radio de Onsager y $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$ es la diferencia de momento dipolar entre los estados basal y excitados. La polaridad del disolvente Δf , está definida en términos de la constante dieléctrica ϵ y el índice de refracción (n) del disolvente:

$$\Delta f = f(\epsilon) - f(n^2) = \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \quad (3)$$

En la **Figura 11** se presentan las gráficas de Lippert-Mataga para los compuestos **1a** y **3a** junto con la regresión lineal correspondiente para comprobar que tanto se adecúa al modelo. El compuesto con piridina **1a** no presenta una buena tendencia lineal, por lo que en esta molécula se deben considerar otros factores como interacciones específicas entre el fluoróforo y los disolventes empleados.

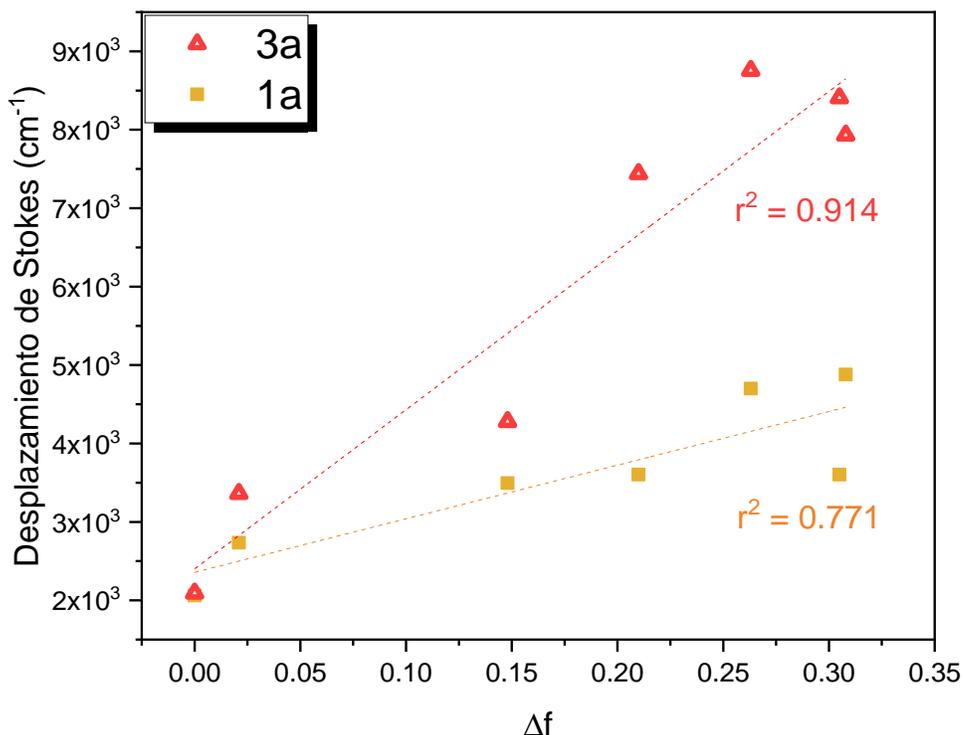


Figura 11. Gráficas de Lippert- Mataga para los compuestos **1a** y **3a** con una regresión lineal con $r^2 = 0.771$ para **1a** y $r^2 = 0.914$ para **3a**

Cuando la gráfica de Lippert-Mataga presenta un comportamiento próximo al lineal, los efectos de polaridad del disolvente son los que predominan en el comportamiento de los desplazamientos espectrales. Esto se puede observar en la gráfica correspondiente al compuesto **3a**, en la que el coeficiente de la regresión lineal r^2 tiene un valor de 0.914. Este comportamiento puede estar asociado también al hecho de que la molécula **3a** presenta un desplazamiento de Stokes más grande en comparación a su análogo más corto, asociado al mayor número de grados de libertad de la molécula elongada lo cual permitiría una mayor cantidad de conformaciones en el estado excitado que se vería influenciado por la polaridad del medio.

Tabla 2. Datos espectroscópicos de los compuestos **1a** y **3a** en distintos disolventes.

Disolvente	ϵ	Compuesto 1a			Compuesto 3a		
		λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	ΔStokes	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	ΔStokes
Hexano	1.89	336	361	25	358	387	29
Dioxano	2.22	336	370	34	358	407	49
Cloroformo	4.81	337	382	45	361	427	66
THF	7.52	335	381	46	358	488	130
Dimetilsulfóxido	46.68	336	399	63	362	530	168
Acetonitrilo	36.64	335	381	46	352	500	148
Metanol	33.62	334	399	65	358	500	142

4.2.2 Estudio de viscosidad en disolución

La velocidad de relajación del estado excitado de una molécula en disolución también depende de la viscosidad del disolvente en el que se encuentra. Es decir, si el tiempo requerido para la reorganización de las moléculas de disolvente alrededor del soluto es corto con respecto al tiempo de vida del estado excitado, la fluorescencia será emitida por las moléculas en equilibrio con su núcleo de solvatación.²⁷ Si el medio es demasiado viscoso para permitir la reorganización de las moléculas, la emisión surgirá de un estado similar a un medio no polar.^{27,55}

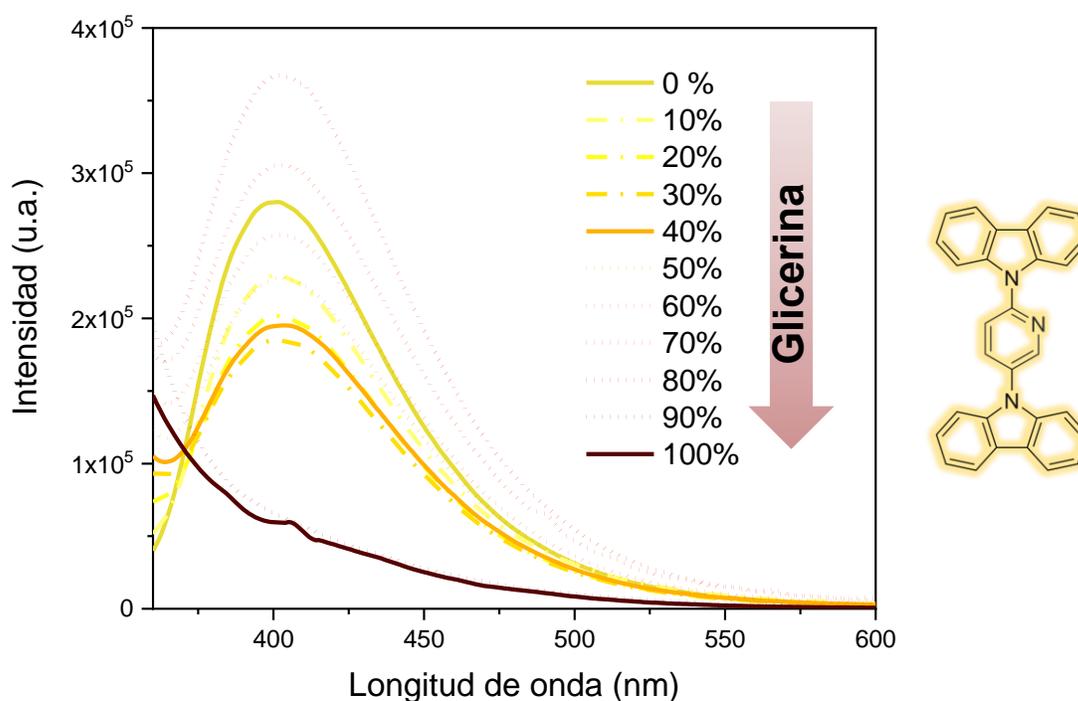


Figura 12. Espectros de fluorescencia del compuesto **1a** en mezclas MeOH/Gly, aumentando el porcentaje de glicerina

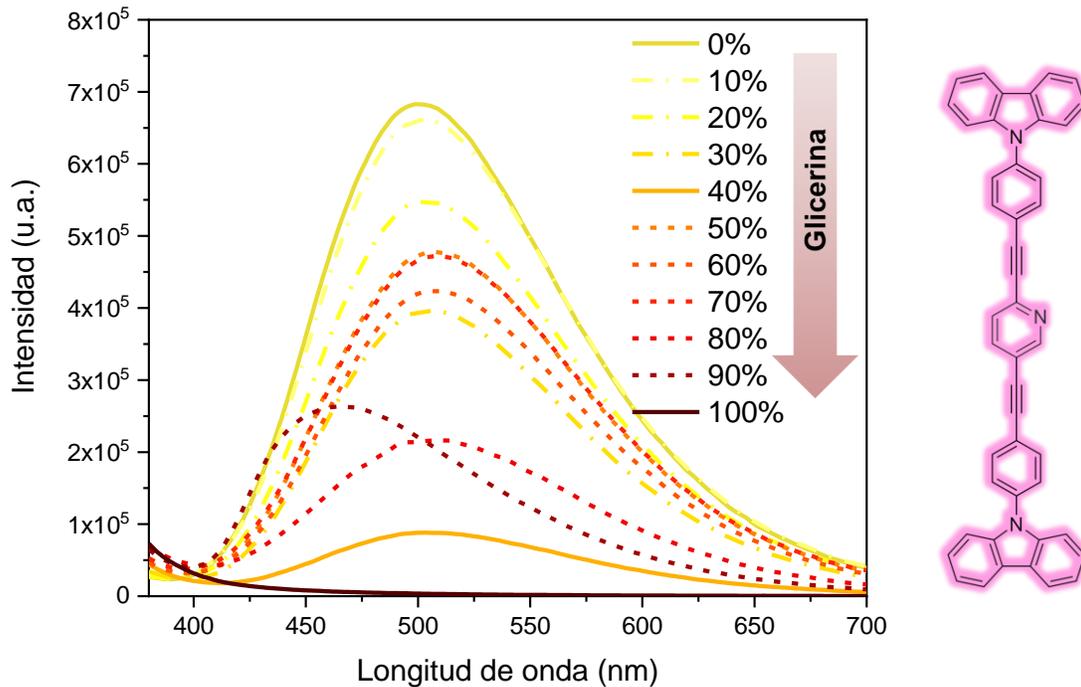


Figura 13. Espectros de fluorescencia del compuesto **3a** en mezclas MeOH/Gly, aumentando el porcentaje de glicerina

La viscosidad del disolvente tiene un efecto particular en la fluorescencia de las moléculas que presentan rotación interna. En pruebas de viscosidad, la intensidad de fluorescencia en estas moléculas varía con el grado de rotación intramolecular de componentes móviles incorporados en el sistema π -conjugado. En medios de baja viscosidad, la rápida rotación permite la relajación no radiativa resultando en la disminución de la intensidad de fluorescencia. Cuando la viscosidad aumenta, la rotación es inhibida, resultado en un incremento de la intensidad de fluorescencia.

27,28

Para determinar si los compuestos sintetizados son susceptibles a los cambios en la viscosidad, se determinaron los espectros de fluorescencia de los compuestos en mezclas de metanol-glicerol variando la fracción volumen de este último, una mezcla comúnmente empleada que aumenta la viscosidad del medio sin modificar

significativamente la polaridad. El efecto de la viscosidad en la emisión de las moléculas con núcleo de piridina se muestra en la **Figura 12 (1a)** y en la **Figura 13 (3a)**, donde se puede ver como la viscosidad del medio tiene un efecto importante en la intensidad de emisión de los compuestos.

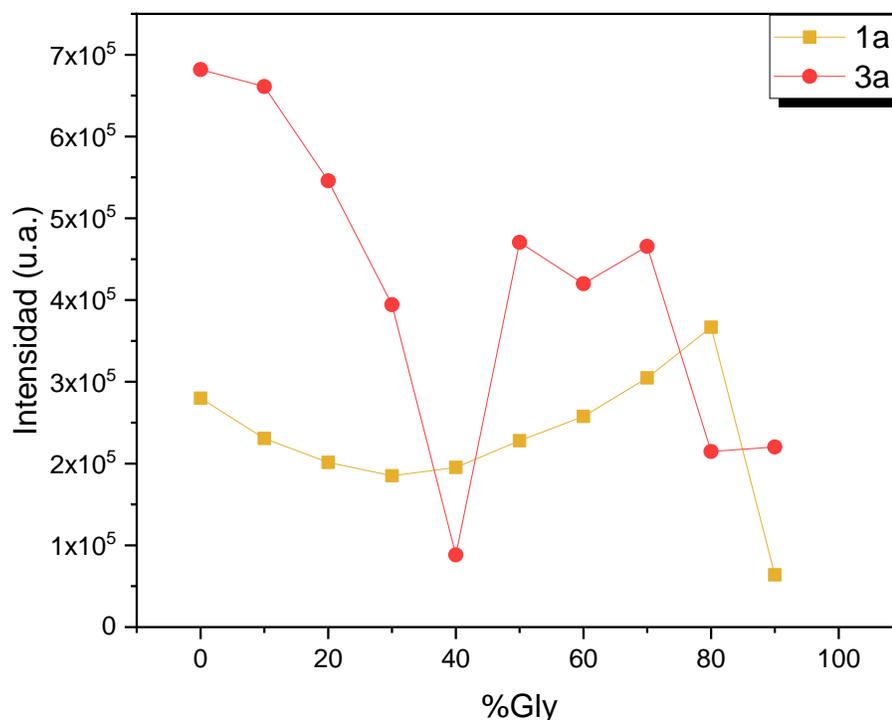


Figura 14. Gráficos de intensidad contra porcentaje de glicerina de los compuestos **1a** y **3a**, en ambos casos se observa un aumento de la intensidad de emisión a partir de 40% de Gly.

Adicionalmente, se presentan gráficas de la dependencia de la intensidad de emisión con la viscosidad del medio (**Figura 14**), en las que se puede observar que a pesar de que no hay una dependencia lineal, a partir de 40% de glicerina, la intensidad de emisión incrementa, lo cual significa que las moléculas experimentan una restricción de sus movimientos moleculares, con un aumento en la emisión de los compuestos.

Profundizando un poco más en la descripción de su comportamiento, se puede observar en las **Figuras 12-14** que ambos compuestos disminuyen su emisión cuando se empleó de 0 a 40% de glicerina, con un aumento de la emisión después del 50%. El cambio en las intensidades de emisión es más notorio en el caso del compuesto **3a**, lo que fue atribuido a que existe una mayor libertad de movimiento del fragmento central por la presencia del triple enlace y el fenilo entre este y el fragmento de carbazol. La intensidad de emisión se reduce más drásticamente cuando se incrementa la viscosidad del medio, asociándose a la restricción de movimientos internos. Después de 80% de glicerina en ambos casos se observa una disminución de la intensidad, siendo una posible explicación la disminución de solubilidad de los compuestos al aumentar la proporción de glicerina.

4.3 Estudio de ácido cromismo en disolución

Como se ha descrito detalladamente en las secciones anteriores, los parámetros relacionados con el microambiente de las moléculas como la polaridad y la viscosidad tienen un papel importante que modifican sus propiedades fotofísicas. Los compuestos presentados en este trabajo contienen por diseño, átomos de nitrógeno en el anillo central, por lo cual se anticipó que estos compuestos pueden actuar como bases débiles de Lewis. Derivado de lo anterior, se consideró que la acidez del medio tendría también un efecto importante en su emisión. Es importante destacar que la principal diferencia entre la serie de compuestos **a** y **b**, es la naturaleza del anillo central, piridina o pirazina, ya que mientras la piridina tiene un solo átomo de N, momento dipolar y un pka de 5.2 en agua, la pirazina contiene dos nitrógenos y un pka de 0.7 en agua, es decir es una base más débil.

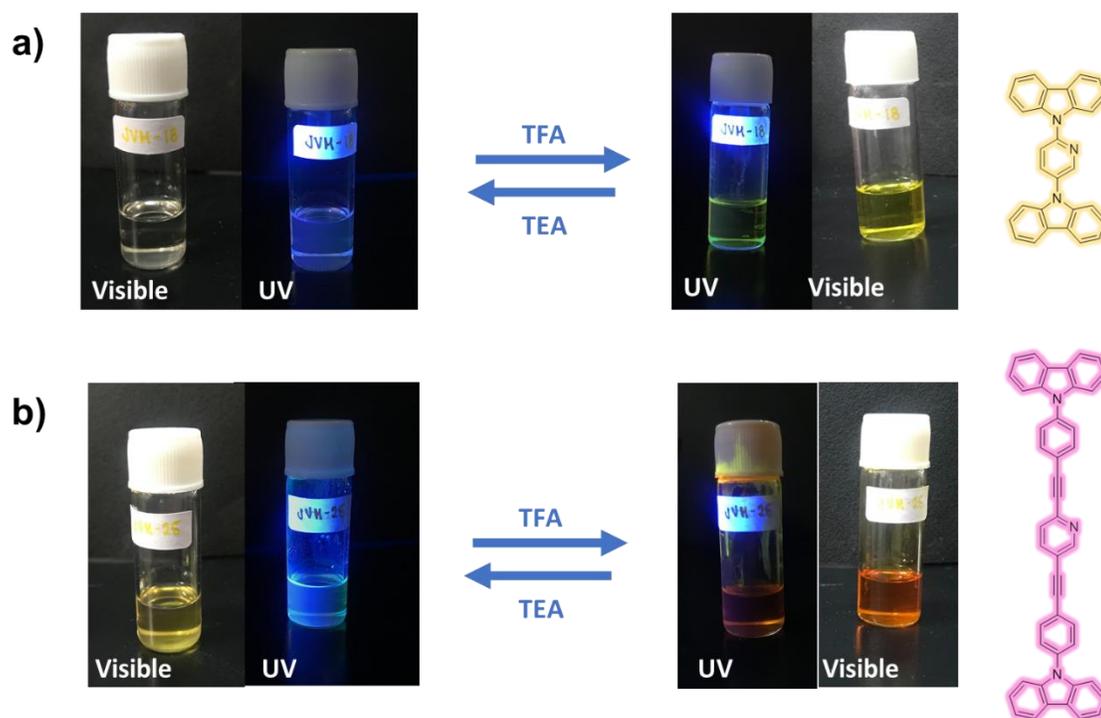


Figura 15. Compuesto a) **1a** (incolore a amarillo) y b) **3a** (amarillo a naranja) en cloroformo 10^{-2} M bajo luz visible y luz UV (256 nm) antes y después de la adición de 10 equivalentes de ácido trifluoroacético

El estudio de los cambios tanto en disolución como en estado sólido ocasionados por la exposición a ácido fue uno de los principales objetivos de este proyecto. Para lograrlo, se empleó la adición de un ácido fuerte y que fuera miscible con otros disolventes como el ácido trifluoroacético (TFA), el cual se anticipó puede interactuar con las moléculas. En las **Figura 15** y **16** se puede observar el cambio visual que presentan las disoluciones de los compuestos cuando se encuentran en cloroformo, al añadirse un exceso de TFA (10 equivalentes) con la finalidad de forzar un cambio en el sistema. De la misma manera, se puede apreciar que las variaciones para cada compuesto pueden revertirse mediante la adición de una base como trietilamina, en este caso empleando 15 equivalentes de TEA para garantizar la reversibilidad del proceso.

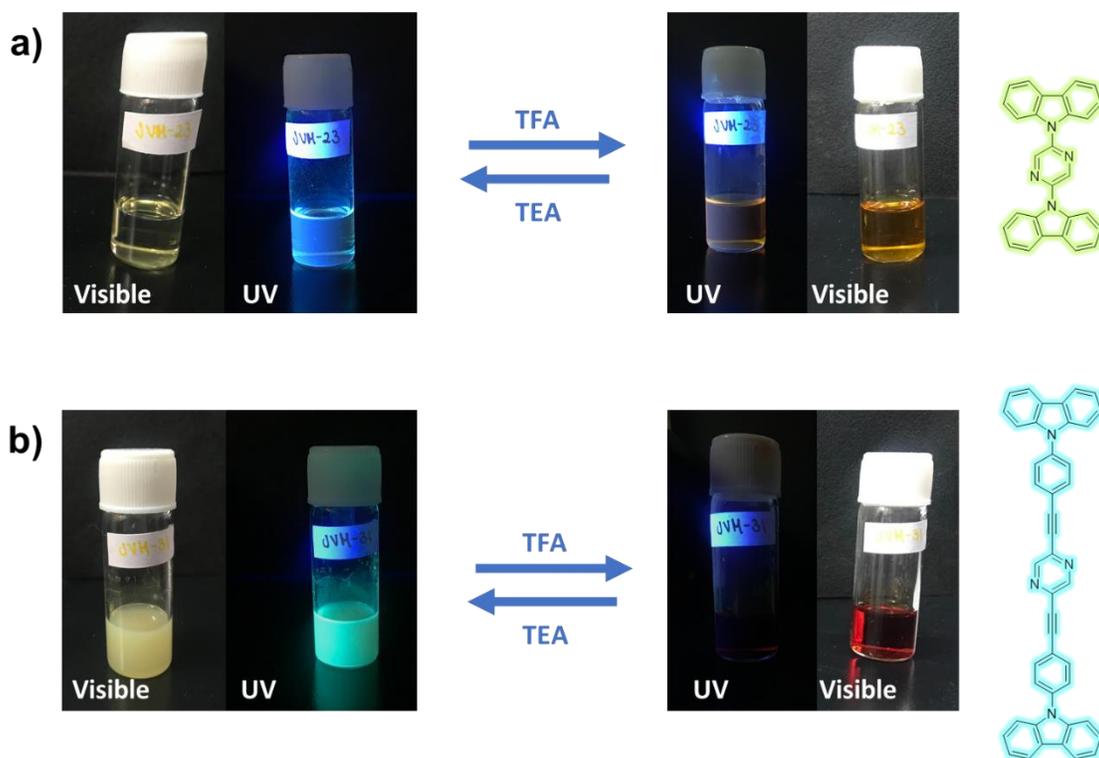


Figura 16. Compuesto a) **1b** (amarillo a naranja) y b) **3b** (amarillo a rojo) en cloroformo 10^{-2} M bajo luz visible y luz UV (256 nm) antes y después de la adición de ácido trifluoroacético

Los cambios visuales más notorios se observaron en las moléculas que contienen el componente de piridina. En el caso de los compuestos que contienen pirazina **1b** y **3b**, los cambios en sus propiedades de emisión fueron más sutiles (**Figura 16**), siendo notable la formación de una especie más soluble del compuesto **3b**. Sin embargo, en esta tesis se decidió describir en detalles solo los cambios observados para los compuestos **1a** y **3a**.

4.3.1 Cambios en los espectros de RMN por modificación de la acidez

Con el propósito de entender mejor los cambios estructurales que ocurren en los compuestos sintetizados por el efecto de la adición de TFA, se estudió el cambio de los espectros de RMN de ^1H del compuesto **1a**, llevados a cabo tanto en CDCl_3 (**Figura 17**) como en THF (**Figura A 19**). Estos últimos se realizaron para evaluar los cambios en el mismo disolvente en el que se realizaron las mediciones de fluorescencia.

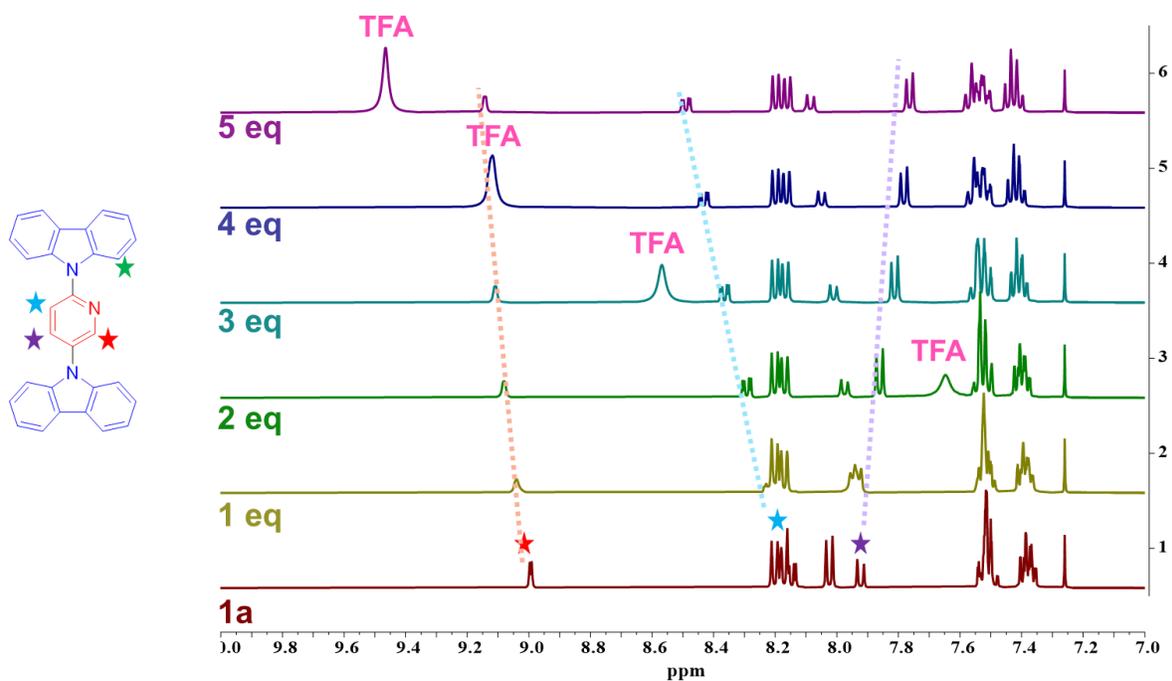


Figura 17. Espectros de RMN de ^1H del compuesto **1a** con la adición consecutiva de equivalentes de ácido trifluoroacético, se marca la aparición de la señal correspondiente a TFA y los desplazamientos de las señales.

Gracias a la asignación inequívoca de las señales de hidrógeno de esta molécula **1a**, fue posible identificar que la diferencia principal ocurrió en el desplazamiento del protón aledaño al nitrógeno de la piridina; pues después de la adición de 4 equivalentes de TFA, la señal se desplaza 0.1 ppm.

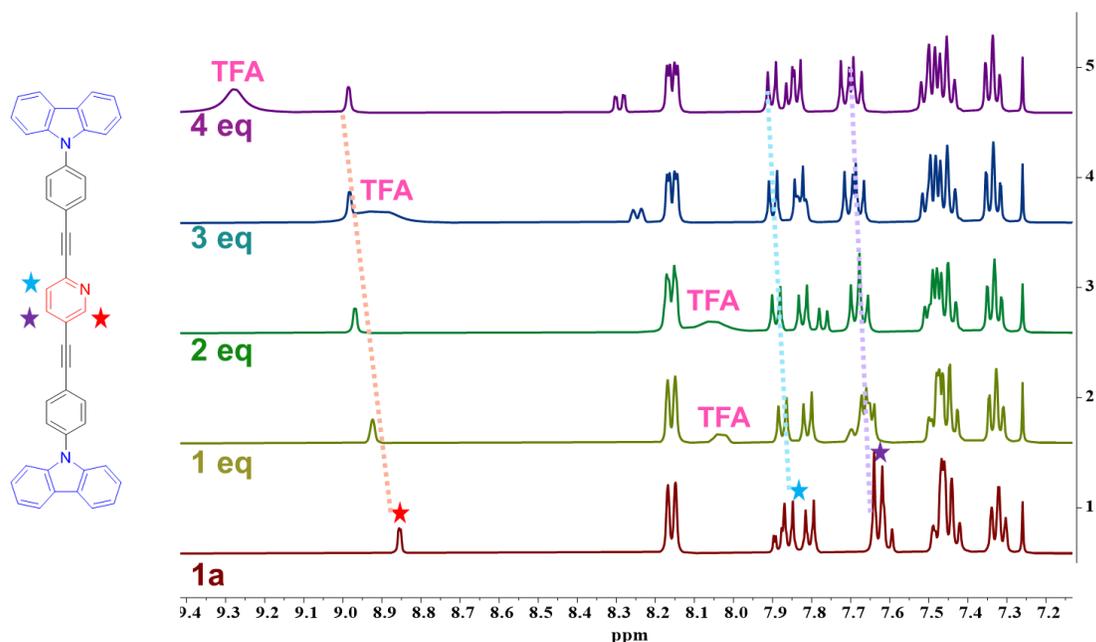


Figura 18. Espectros de RMN de ^1H del compuesto **3a** con la adición consecutiva de equivalentes de ácido trifluoroacético, se marca la aparición de la señal correspondiente a TFA y los desplazamientos de las señales.

Por otra parte, el espectro de resonancia de hidrógeno del compuesto **3a** (**Figura 18**) muestra un comportamiento similar, con un desplazamiento importante de las señales correspondientes al anillo central de 0.5 ppm después de la adición gradual de TFA. En ambos casos, los resultados sugieren que los átomos de nitrógeno en las estructuras de los compuestos tienen la habilidad interactuar con los hidrógenos de ácidos orgánicos fuertes como el ácido trifluoroacético.

4.3.2 Cambios en la fluorescencia por modificación en la acidez del medio

Es posible realizar un estudio detallado del comportamiento de las moléculas bajo el cambio de los niveles de acidez gracias a las técnicas analíticas basadas en fluorescencia.^{15,49,58} Este tipo de pruebas son ampliamente utilizadas debido a las ventajas que presenta en términos de selectividad y tiempo de respuesta. En este proyecto, se anticipó que la emisión de los compuestos sintetizados sería dependiente de la acidez del medio debido a posibles reacciones de protonación y deprotonación de los anillos centrales de las moléculas.

La dependencia del espectro de emisión con los niveles de acidez fue evaluada mediante la adición de equivalentes de ácido trifluoroacético respecto a C_0 del analito (0, 50 y 500 equivalentes), a las disoluciones de los compuestos en cloroformo (4 μ M). Posteriormente, se determinaron sus espectros de fluorescencia con respecto al aumento de concentración de ácido en el medio.

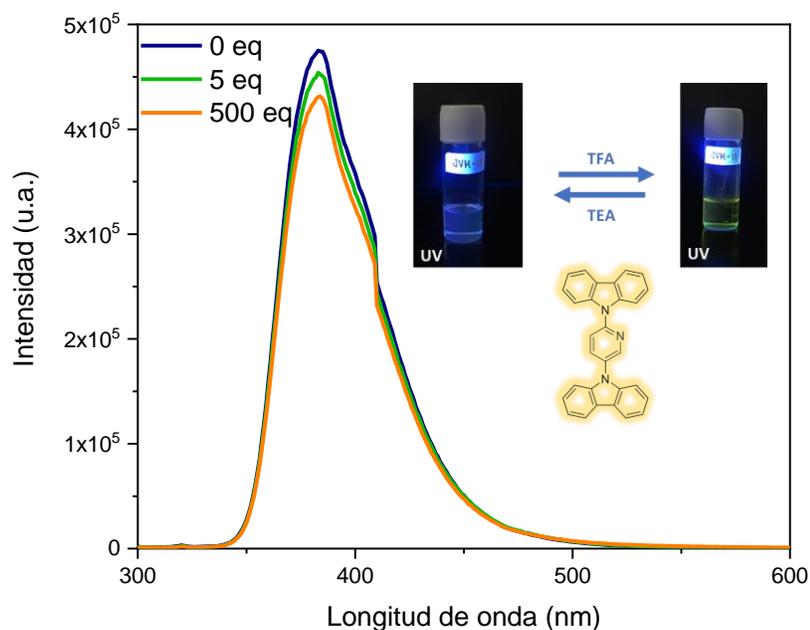


Figura 19. Espectros de fluorescencia del compuesto **1a** al adicionarse 0, 5 y 500 equivalentes de ácido trifluoroacético, mostrando disminución en la intensidad de emisión con cada adición.

En el caso del compuesto **1a**, se puede observar en la

Figura 19 que al aumentar la cantidad de ácido trifluoroacético se ve un mínimo abatimiento de la emisión. Estos resultados sugieren que este compuesto muestra un leve ácido fluorocromismo en disolución, consistente con el pequeño cambio observado por RMN de ^1H en disolución de la sección anterior. En la literatura hay reportes de la disminución de la intensidad de la emisión por efecto de la adición de ácido, como en el caso del trabajo presentado por Szymanski y colaboradores,⁵⁹ en el que esto está asociado con una menor susceptibilidad a la presencia de ácido trifluoroacético. Es posible que en los experimentos de fluorescencia el cambio no sea tan marcado pues la muestra se encuentra 10^3 veces más diluida.

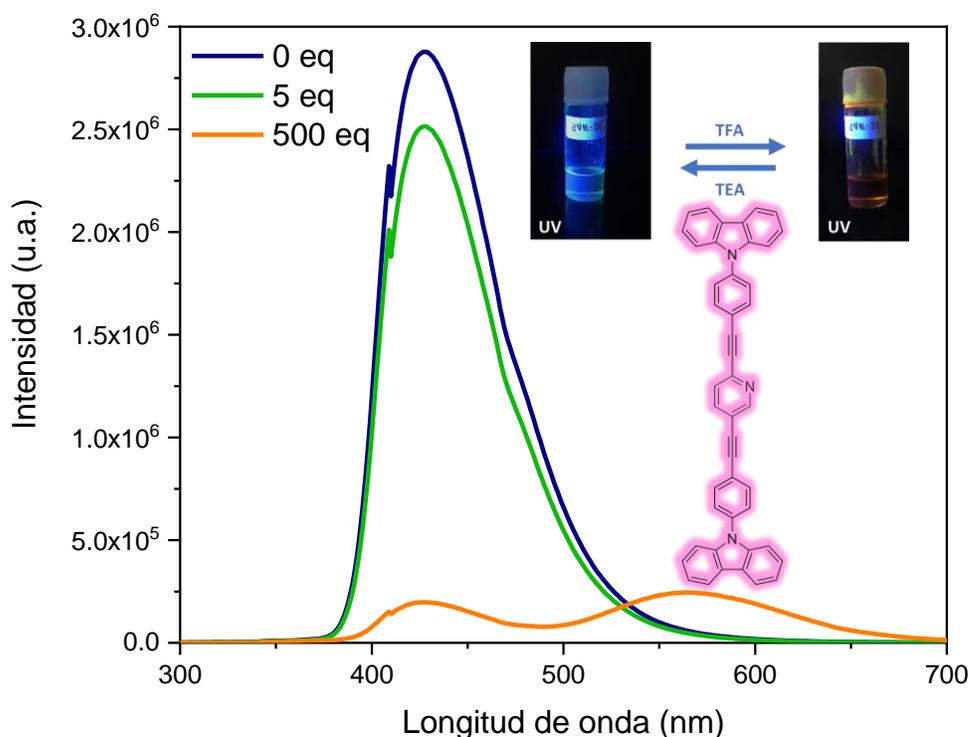


Figura 20. Espectros de fluorescencia del compuesto **3a** al adicionarse 0. 5 y 500 equivalentes de ácido trifluoroacético, mostrando disminución en la intensidad de emisión y la posterior aparición de un pico de emisión en $\lambda=580$ nm.

En el caso del compuesto **3a (Figura 20)**, la adición de ácido trifluoroacético causó un abatimiento significativo y un desplazamiento hacia el rojo en el espectro de emisión. Se han reportado varios ejemplos de este tipo de desplazamiento de la emisión hacia el rojo con la adición de equivalentes de TFA, como en el caso del artículo publicado por Zhang et.al.¹⁵ o el del Huaye Wu y colaboradores⁵⁰ en los que las moléculas poseen también heteroarenos como fragmento y donde el desplazamiento hacia el rojo es asociado con la protonación de los heteroátomos. El desplazamiento hacia el rojo en la emisión se debe al cambio en la naturaleza electrónica del anillo central al tener una interacción con el hidrogeno del ácido. Esto hace que disminuya la densidad electrónica del nitrógeno y aumente la capacidad electro aceptora del anillo central, mejorando la transferencia de carga entre los fragmentos de carbazol y el heterociclo.

La diferencia de comportamiento entre **1a** y **3a** puede ser explicada basándose en los resultados de los estudios de absorción y emisión, en los que los cambios más notorios ocurrían para la molécula elongada **3a**, ya que además de tener más grados de libertad, está no presentaba interacciones CH---N intramoleculares debido al triple enlace y el fenilo que separaban a los fragmentos de carbazol y piridina. Que la molécula elongada no presente interacciones intramoleculares podría favorecer su interacción con el hidrogeno del ácido en comparación a la molécula más corta.

Estos estudios permitieron establecer que existe una respuesta de las molécula en disolución a la variación de la acidez del medio e indicaron que los cambios más sobresalientes se presentaron en la molécula **3a**. Adicionalmente, se exploraron los diferentes cambios cuando se expusieron a vapores de ácido los compuestos en estado sólido.

4.5 Caracterización en el estado sólido

El estudio de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos sintetizados permitió identificar interacciones intra e intermoleculares y conocer el acomodo de las moléculas en el estado cristalino. Es importante mencionar que las estructuras cristalinas de los de los compuestos **1a** y **1b** a 293 y 296 K fueron previamente reportados por Huang et. Al.⁵² En el caso de los compuestos nuevos descritos en este trabajo **3a** y **3b**, se lograron crecer cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal mediante experimentos de evaporación lenta de disolvente.

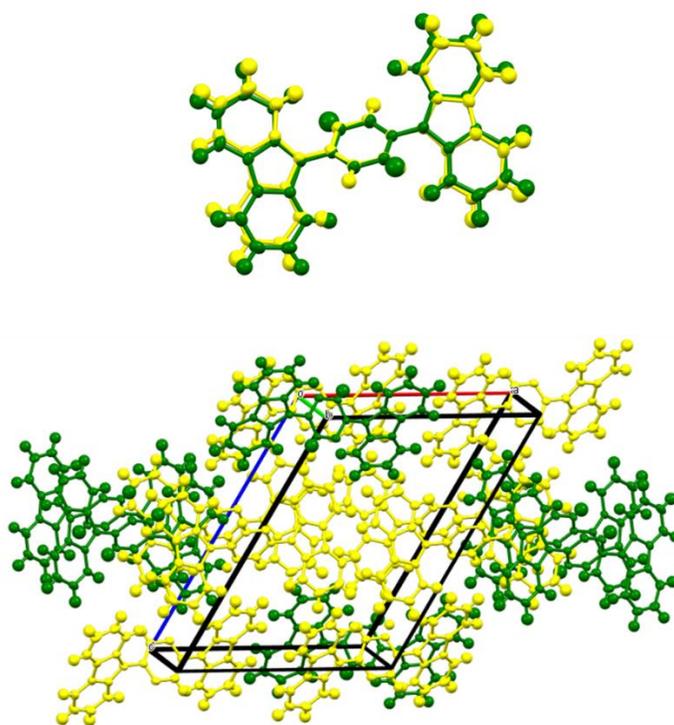


Figura 21. Comparación entre la estructura cristalina y el empaquetamiento de los compuestos **1a** y **1b**, con un RMS calculado de 0.0196.

Como se puede observar en la **Figura 21**, las estructuras de los compuestos **1a** y **1b** tienen parámetros de celda y conformación similar, por lo que se establece que son isoestructurales. Si se considera la desviación cuadrática media (RMS, por sus siglas en inglés) como parámetro de isoestructuralidad, éste adopta un valor de 0.0196, es decir, son prácticamente idénticos.

La principal diferencia entre ambas moléculas es la distancia de las interacciones CH---N entre los heteroarenos y el carbazol (2.700 Å para la molécula de piridina y 2.625 Å para la molécula de pirazina) que se ve reflejado en el ángulo de torsión entre carbazol y el nitrógeno del heterociclo (46.6 (2)° para piridina y 43.2 (2)° para pirazina). A parte de esto, ambas moléculas presentan estructuras cristalinas similares debido al arreglo casi planar de los fragmentos de las moléculas.

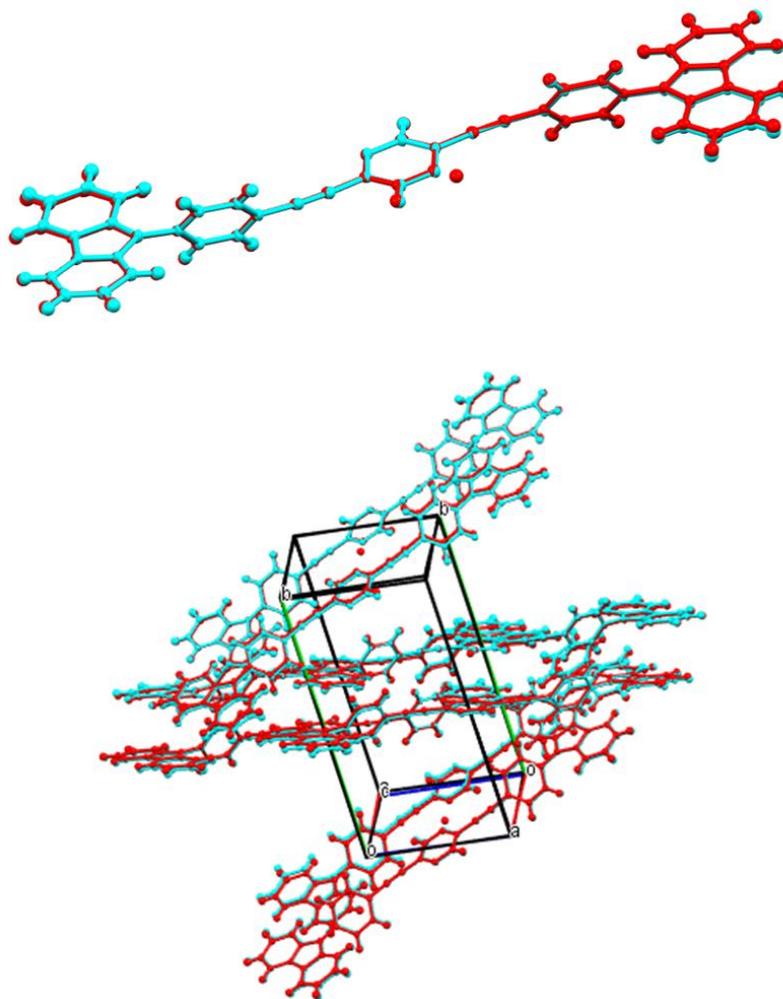


Figura 22. Comparación entre la estructura cristalina y el empaquetamiento de los compuestos **3a** y **3b**, con un RMS calculado de 0.0177.

Por otra parte, los cristales del compuesto **3a** fueron obtenidos a partir de la evaporación de diclorometano y se resolvieron en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$. En la **Figura A 36** se muestra el empaquetamiento cristalino donde se puede observar cómo se forma un patrón tipo espina de pescado y que las interacciones tipo $\pi-\pi$ son abundantes en el empaquetamiento cristalino. Se puede ver también como la molécula presenta desorden a 100 K, intercambiando la posición del nitrógeno 1, el cual puede ser encontrado en dos posiciones con ocupancias de 0.5. Es posible que éste sea un desorden estático, debido a que los átomos que alternan posiciones son los átomos opuestos C y N respecto al eje molecular.

Los cristales del compuesto **3b** fueron obtenidos a partir de una evaporación lenta de disoluciones de DMF y ambas se resolvieron en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$. En la **Figura A 37** se muestra el empaquetamiento de las moléculas con un patrón similar al del compuesto **3a**. Se presenta también la comparación entre las estructuras de **3a** y **3b** en la **Figura 22** que muestra como los compuestos **3a** y **3b** son también isoestructurales y presentan el mismo empaquetamiento, con una RMS = 0.0177. A diferencia de las moléculas de la serie 1, estos compuestos no presentan interacciones intramoleculares.

4.6 Estudio de ácido cromismo en estado sólido

Una vez que se determinaron las similitudes y diferencias en el estado sólido de los compuestos sintetizados, se exploró su sensibilidad frente a vapores de TFA. Para ello, tanto los polvos cristalinos como los cristales fueron expuestos a vapores de ácido trifluoroacético empleando diferentes tiempos de exposición.

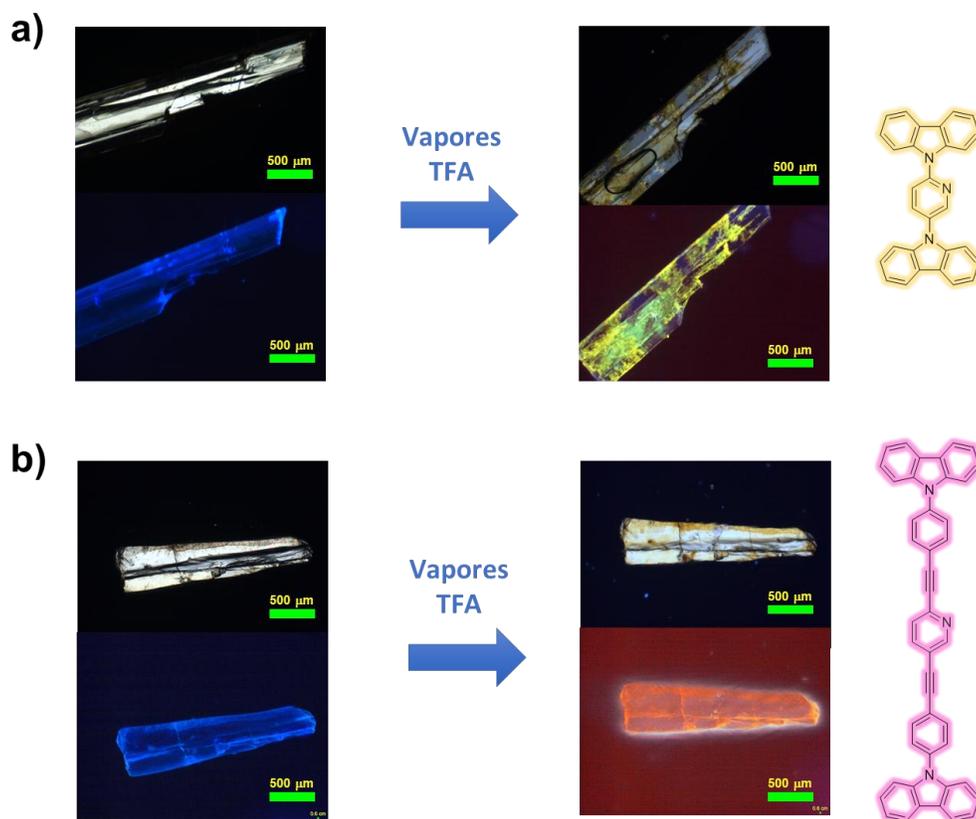


Figura 23. Fotografías de un cristal de a) **1a** y b) **3a** tomada bajo luz visible(arriba) y luz UV (abajo, 265 nm), antes y después de ser expuesto a vapores de TFA..

En la **Figura 23a** se presentan micrografías de un cristal del compuesto **1a** antes y después de ser expuesto a vapores de TFA. Para una mejor comparación, se obtuvieron imágenes bajo luz visible y luz UV (256 nm). Después de una exposición de 5 min, se observaron cambios en la apariencia del cristal, en su estado inicial era un cristal incoloro con emisión en azul, y después de la exposición a vapores, el cristal presento una coloración amarilla y emisión desplazada hacia el rojo. En la **Figura 23b** se presentan las micrografías para el compuesto **3a**, donde se observa como el estado inicial del cristal es un compuesto incoloro que emite en azul, y después de ser expuesto a vapores de ácido durante 5 minutos el cristal resultante es naranja con emisión naranja bajo la luz UV.

Para elucidar si se trata de un fenómeno superficial se están realizando mas estudios a los cristales expuestos a vapores, pero se ha logrado identificar la perdida de cristalinidad después de ser sometidos a este estímulo.

4.6.1 Exposición de polvos policristalinos a vapores de TFA

Además del estudio de los cristales bajo el microscopio, los compuestos sintetizados se caracterizaron como polvos policristalinos antes y después de su exposición a vapores de ácido trifluoroacético.

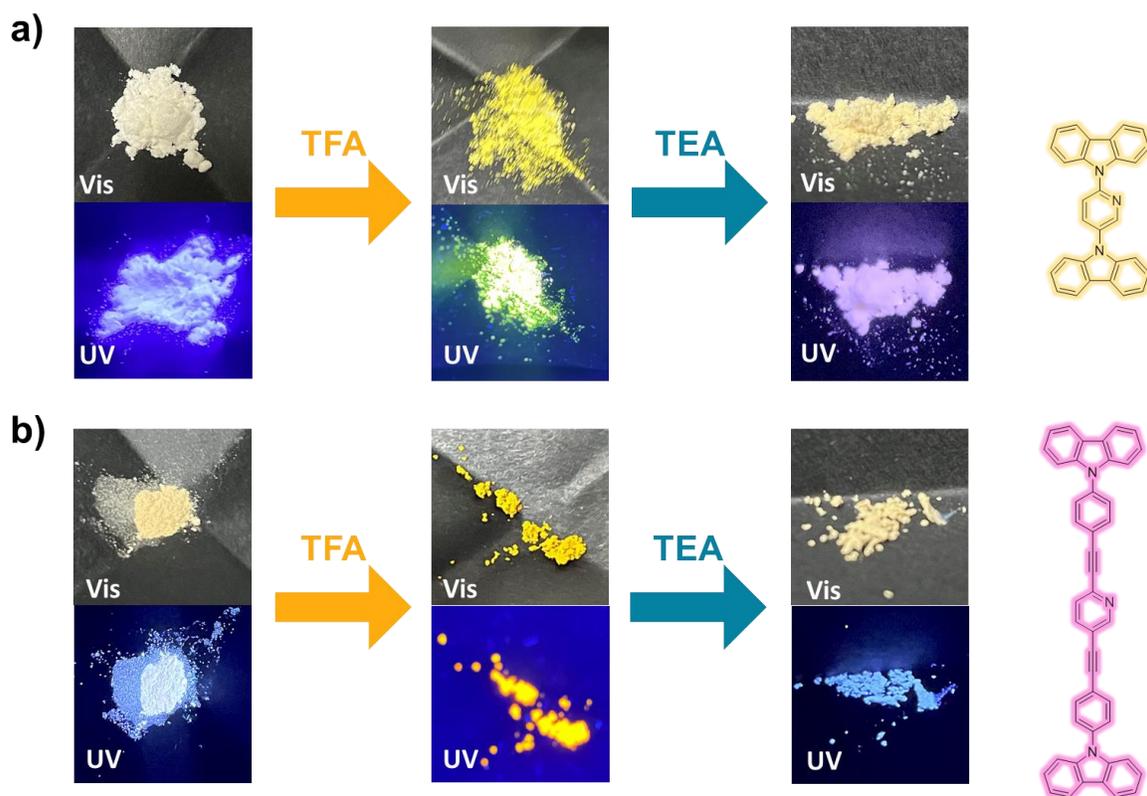


Figura 24. Polvos policristalinos de los compuestos a) **1a** y b) **3a** antes y después de ser expuestos a vapores de TFA bajo luz visible y luz UV (265 nm)

En las fotografías de la **Figura 24** se muestra el cambio en los polvos de los compuestos basados en piridina antes y después de ser expuestos a TFA bajo luz visible y luz UV. Estos compuestos presentan un cambio en la emisión después del estímulo, lo cual se atribuyó a la probable interacción con el hidrogeno del ácido con un posible efecto en la transferencia de carga intermolecular. Esto sería consistente con el desplazamiento de la emisión hacia el rojo, como fue reportado por Chuluo Yang et.al.⁶⁰ y Xiabo Huang et.al.⁶¹ Por otra parte, en el caso de los compuestos basados en pirazina (**Figura A 27** y **Figura A 29**), no se observaron cambios a simple vista.

Para corroborar que las moléculas tuviesen el mismo arreglo en los polvos policristalinos que el anteriormente descrito, se determinaron los patrones de difracción de rayos X de polvos (PXRD, por sus siglas en inglés) y se compararon con los patrones simulados a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal. En los difractogramas se muestran los picos de difracción de Bragg característicos para los compuestos que contienen piridina (**Figura 25** y **Figura 26**) y los que contienen el núcleo de pirazina (**Figura A 28** y **Figura A 30** del anexo). Adicionalmente, se realizaron ajustes por el método del LeBail con los cuales se comprobó la coincidencia de los picos de difracción (**Figura A 31** y **Figura A 32** del anexo). Los resultados indican que las muestras en polvo, tal como se obtienen del proceso de síntesis son sólidos policristalinos con la misma fase cristalina que sus estructuras de monocristal.

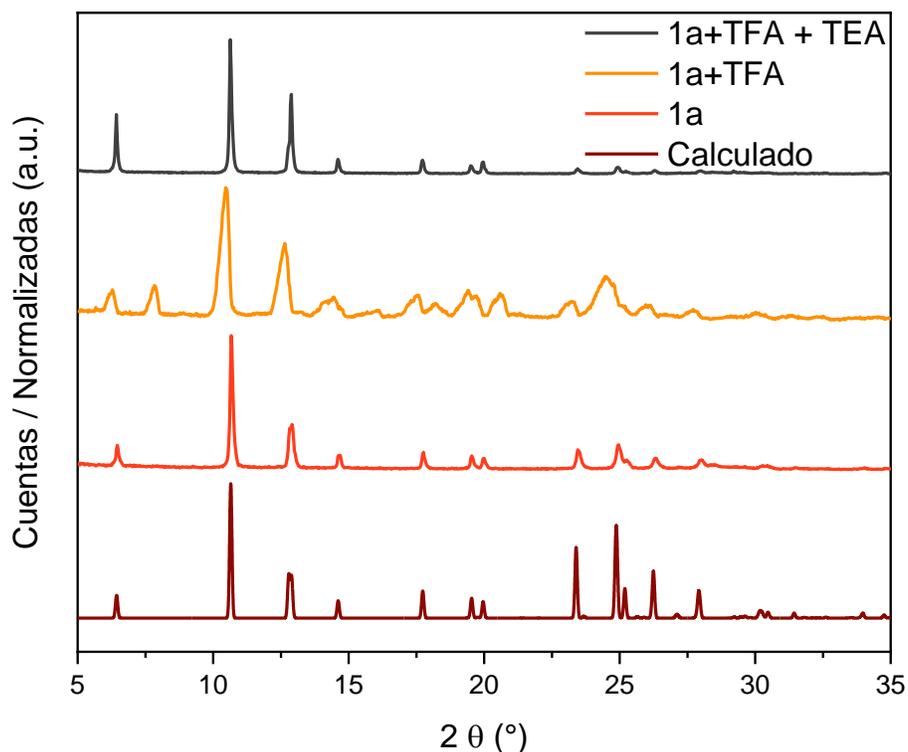


Figura 25. Patrones de PXRD del compuesto **1a** a) calculado, b) experimental, c) después de ser expuesto a vapores de TFA y d) su posterior exposición a vapores de TEA

Una vez corroborado el arreglo cristalino, los polvos se expusieron a vapores de TFA por 5 minutos y posteriormente se determinaron los patrones de difracción de los sólidos resultantes. En el caso del compuesto **1a**, se puede observar que la exposición a vapores de TFA produce un sólido que emite en el amarillo, con nuevos picos de difracción (**Figura 25**). Es importante mencionar que el análisis de los datos de difracción de rayos X de polvos por el método de LeBail (**Figura A 33**) indicó una mezcla de fases cristalográficas; con la presencia de las fases de partida y aparición de una nueva fase. Posteriormente, se llevó a cabo la exposición del sólido a vapores de trietilamina (TEA) recuperándose la fase original. Esto nos indica que el compuesto **1a** tiene una tendencia tenue de protonación y que el proceso es reversible.

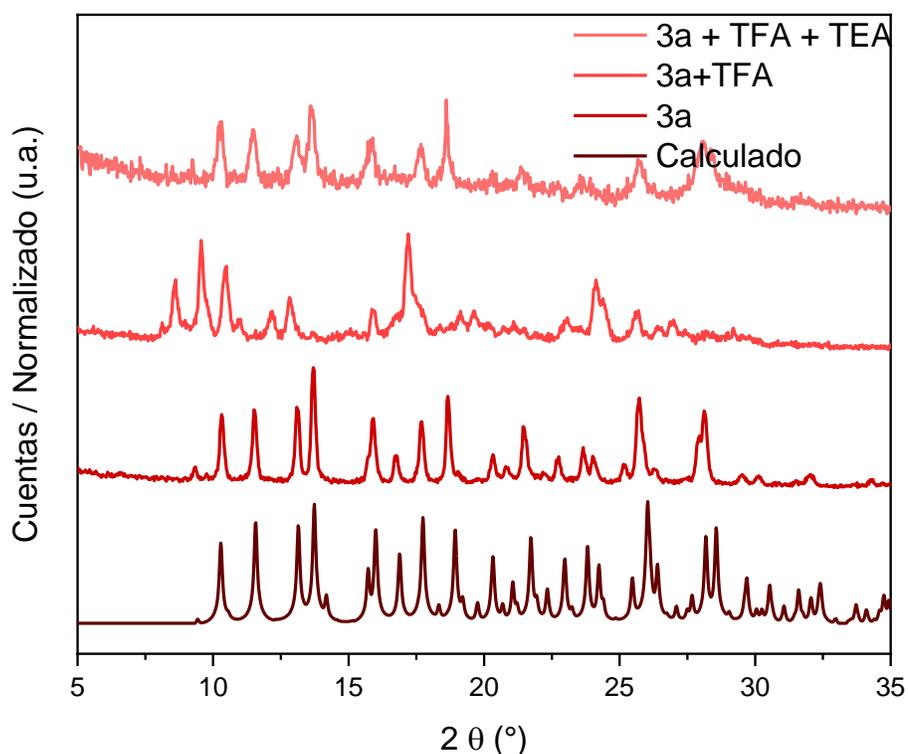


Figura 26. Patrones de PXRd del compuesto **3a** a) calculado, b) experimental, c) después de ser expuesto a vapores de TFA y d) su posterior exposición a vapores de TEA.

En el caso del compuesto **3a** (**Figura 26**), ocurre un cambio de fase más pronunciado al ser expuesto a vapores de TFA y se recupera la fase original después de ser expuesto a vapores de TEA. En el patrón de difracción del compuesto expuesto a vapores de TFA no presenta los máximos de difracción del sólido original, lo que nos permite concluir que se ha formado una fase mayoritaria diferente a la de partida. Además, después de ser expuesto a vapores de TFA aparecen picos a menores valores de 2θ , indicando un posible crecimiento de la distancia interplanar. En este caso, aunque se recupera la fase original la ser expuesto posteriormente a TEA, la apariencia del patrón de difracción no es igual a la original, siendo una de las posibles explicaciones que este se vea afectado por la formación de la sal de amonio entre el ácido trifluoroacético y la trietilamina,

Por otro lado, en el caso de las moléculas basadas en pirazina **1b** y **3b** no hubo un cambio detectable en los patrones de difracción después de la exposición a TFA (**Figura A 28** y **Figura A 30**), indicando que no hubo un cambio significativo al interior de estos sólidos y que las variaciones de color observadas son muy probablemente superficiales. Cabe resaltar que, ya que los compuestos **1a** y **1b** así como **3a** y **3b** son isoestructurales entre sí, sólo los derivados que contienen piridina son susceptibles a transformación en estado sólido, indicando que esto se debe a su naturaleza química y no a la estructura cristalina de los compuestos. Es decir, es probable que la respuesta observada provenga del momento dipolar de la piridina, y su mayor basicidad en comparación al núcleo de pirazina. Es posible que además el centro de inversión de la molécula de pirazina afecte su capacidad de interactuar con otras moléculas y favorezca la formación de interacciones intermoleculares en el estado sólido

Cuando se comparan los compuestos con núcleo de piridina, se puede identificar que el compuesto **3a** presenta una mejor respuesta. Esto se puede explicar en términos del espacio disponible para la interacción con el TFA y a que en este caso no hay interacciones intramoleculares que la dificulten. Para entender mejor la cinética del proceso se realizó un seguimiento después de la exposición a vapores mediante espectroscopia IR.

4.6.2 Seguimiento por FT-IR posterior a la exposición a vapores de TFA

Los sólidos expuestos a vapores de TFA se estudiaron mediante espectroscopia FT-IR a distintos tiempos después de ser sometidos al estímulo y ser expuestos a condiciones ambiente. Durante el periodo de tiempo del estudio, se pudo observar el cambio en las señales correspondientes a ciertos modos de vibración de las moléculas, proveyendo información acerca del tiempo de transformación y su reversibilidad en atmósfera abierta y a temperatura ambiente.

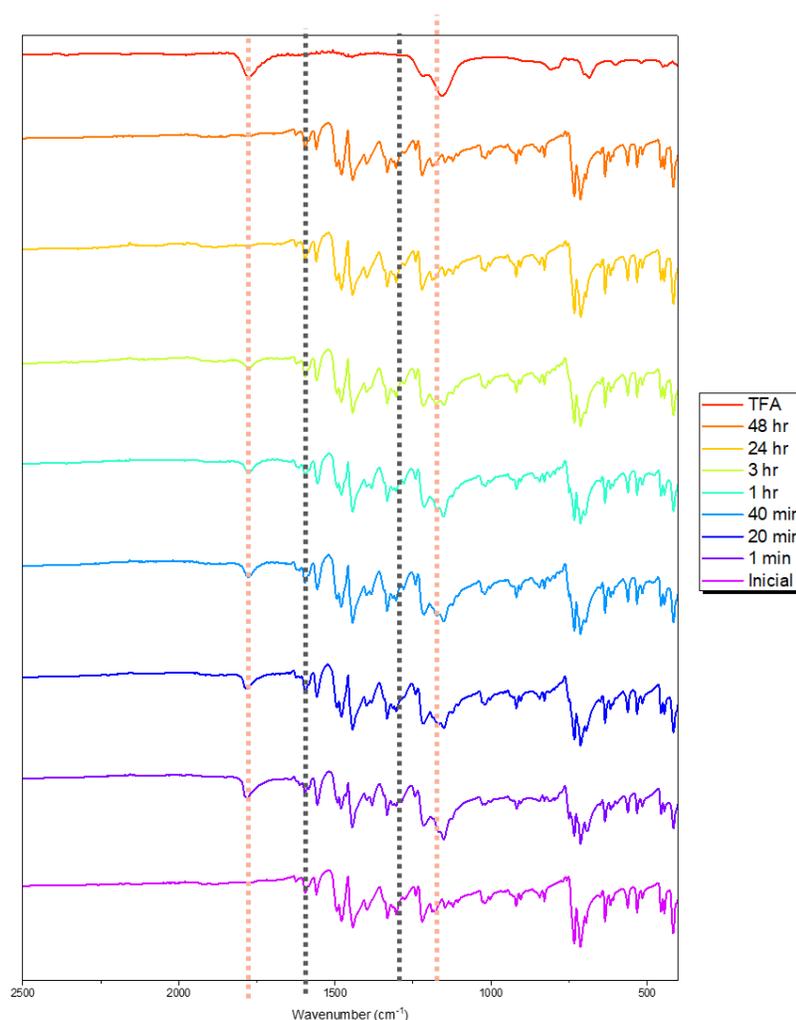


Figura 27. Seguimiento mediante espectroscopia IR del compuesto **1a** después de ser expuesto a vapores de TFA y ser dejado expuesto a condiciones ambientales. Se marcan las señales correspondientes al TFA (rojo) y aquellas que cambian después de la exposición a vapores (negro).

Se presentan los espectros de IR de los compuestos de piridina en la **Figura 27** y la **Figura 28**, donde se puede observar la aparición de las señales correspondientes al TFA en las muestras después de ser expuestas a vapores ($\nu = 1758, 1242 \text{ cm}^{-1}$). En ambos compuestos aparece una señal en $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento N-H y el cambio de las señales $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes al enlace C-N en un compuesto aromático. El cambio en las señales se siguió por 48 h, observándose que en ambos compuestos las señales de TFA residual desaparecen después de 3 h. Después de 48 hr, el espectro de **1a** es idéntico al de la muestra inicial, indicando que el proceso es reversible en condiciones ambiente y se recupera la fase inicial.

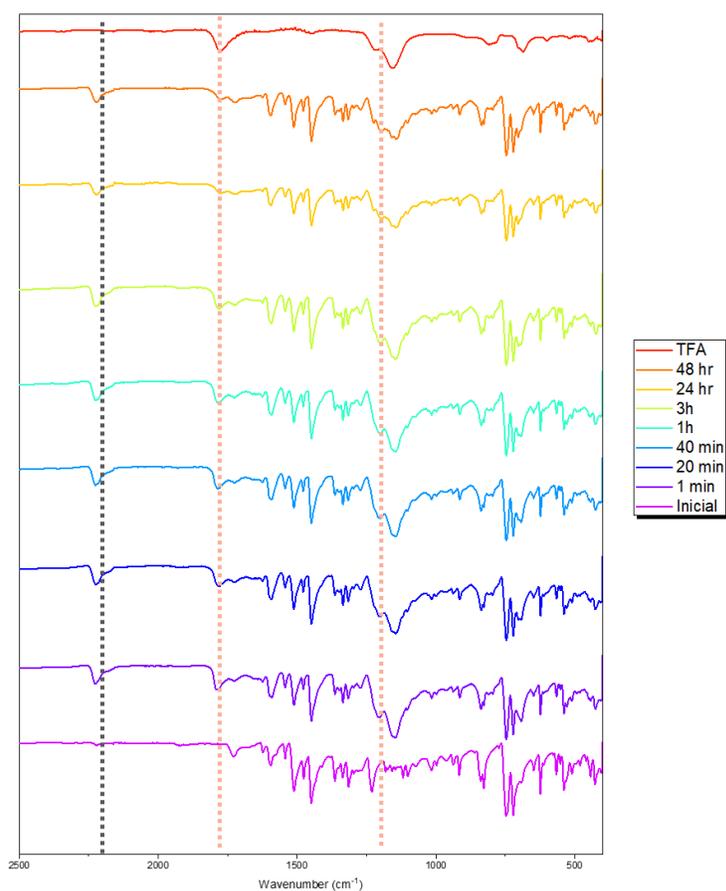


Figura 28. Seguimiento mediante espectroscopia IR del compuesto **3a** después de ser expuesto a vapores de TFA y ser dejado expuesto a condiciones ambientales. Se marcan las señales correspondientes al TFA (rojo) y aquellas que cambian después de la exposición a vapores (negro).

Por otro lado, el compuesto **3a** no presenta cambios en el espectro minutos después de ser expuesto a vapores de ácido ni 48 h después de estar en atmosfera abierta, mostrando que en este compuesto el proceso no es reversible en estas condiciones y la interacción N-H es mucho más fuerte que en la molécula corta. Esto podría ser también indicativo de que se trata de un fenómeno superficial en el caso de la molécula **1a**, debido a la rápida reversibilidad en condiciones ambiente.

Finalmente, los compuestos **1b** y **3b** también se monitorearon mediante esta técnica, pero no se observaron cambios en los espectros IR respecto a los espectros iniciales (**Figura A 34** y **Figura A 35** de la sección de anexos).

Capítulo 5. Conclusiones

Se sintetizaron cuatro compuestos conjugados que contienen como fragmentos carbazol y piridina o pirazina. La piridina tiene un solo nitrógeno por lo que presenta un mayor momento dipolar, mientras que la pirazina tiene dos nitrógenos y es una base más débil que la piridina en medios acuosos. Los compuestos **1a** y **1b** tienen la estructura carbazol – piridina/pirazina - carbazol, mientras que el diseño de los compuestos **3a** y **3b** adiciona un alquino y un fenilo entre el fragmento de carbazol y el heteroareno correspondiente, elongando y aumentando la conjugación de las moléculas y evitando la formación de interacciones CH---N intermoleculares entre el carbazol y los heterociclos.

Los cuatro compuestos sintetizados presentan fluorescencia en disolución con rendimientos cuánticos (QY) de 55% para el compuesto **1a**, 1% para **1b**, 67% para **3a** y 37% para **3b**, los rendimientos por debajo del 50% tienen una posible explicación en la interacción de las moléculas con EtOH, disolvente en el que se realizó la determinación, que disminuye los canales de relajación radiativos.

La emisión de las cuatro moléculas es sensible al medio en el que se encuentran. Mediante estudios de polaridad se observó un desplazamiento batocrómico con el aumento de la polaridad del disolvente atribuible a su naturaleza D-A-D, con cambios más notorios para las moléculas elongadas debido al aumento de grados de libertad de las moléculas. En los estudios de viscosidad se encontraron cambios más notorios en la emisión del compuesto elongado de piridina atribuido también a su mayor basicidad y a la mayor libertad de movimiento del fragmento central.

Finalmente, con la modificación de los niveles de acidez en el medio se observaron cambios en la emisión de las moléculas en disolución. Los resultados del seguimiento mediante RMN en disolución sugieren que el cambio en la emisión por efecto de la acidez del medio se debe a la interacción del átomo de nitrógeno en el núcleo de piridina con el hidrogeno del ácido trifluoroacético.

De manera complementaria, la exposición de los sólidos a vapores de TFA induce cambios en la apariencia y en la estructura cristalina de los compuestos que contienen piridina, a diferencia de los compuestos de pirazina que no muestran cambios después de la exposición a vapores. El que los compuestos de piridina y pirazina sean isoestructurales entre sí, sugiere que la sensibilidad de los compuestos de piridina se debe a su naturaleza química, derivada de su mayor basicidad y momento dipolar.

Estos cambios en el estado sólido se estudiaron mediante microscopía óptica y difracción de rayos X de polvos (PXRD), donde los patrones muestran que esta transformación está asociada a un cambio de fase de los compuestos policristalinos. Además, después de ser expuestos a vapores de TEA se recupera la fase original de los compuestos de piridina **1a** y **3a** mostrando la reversibilidad del proceso al ser expuestos a vapores de base. Se estudió la reversibilidad mediante espectroscopia IR al ser dejados en condiciones ambiente observándose reversibilidad solo en el compuesto **1a**, sugiriendo que en el caso de este compuesto se trata de un fenómeno superficial.

Capítulo 6. Sección experimental

6.1 Materiales y equipos

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos de Sigma-Aldrich o Tecsiquim y utilizados tal como se recibieron sin previo tratamiento, a menos que se indique lo contrario. Los hexanos se filtraron a través de una columna empacada con sílica gel (230-400 nm) y tonsil. El tetrahidrofurano (Sigma-Aldrich) se colocó a reflujo con Na/benzofenona y se destiló bajo atmósfera de nitrógeno; una vez destilado se almacenó bajo atmósfera inerte en malla molecular 4Å. Los disolventes utilizados en las mediciones de absorbancia y fluorescencia fueron grado HPLC, o al menos secados previamente.

Las columnas cromatográficas usadas en la purificación de los compuestos se empacaron con gel de sílice (Sigma-Aldrich) con tamaño de poro de 60 Å (malla 70-230). Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina (TLC, por sus siglas en inglés) usando placas de aluminio cubiertas con gel de sílice con revelador fluorescente F₂₅₄. Como revelador se utilizó una lámpara de UV.

Todos los procedimientos se realizaron en condiciones ambiente a menos que se indique lo contrario.

Técnicas de caracterización.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C en disolución se obtuvieron usando el equipo Bruker Avance II 400 MHz. Para el procesamiento de señales se utilizó el software Mestre Nova y los valores de desplazamiento químico expresados en ppm están referenciados respecto a la señal residual del disolvente.

Las determinaciones de Espectrometría de Masas de Alta Resolución fueron realizadas en un equipo AcuTOF JMS-T100LC usando la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés).

Los espectros de IR-ATR fueron determinados en un equipo Bruker ATR en el rango de 4000 - 400 cm⁻¹ midiendo 32 barridos por muestra.

La colección de datos de difracción de rayos X de monocristal se realizó de acuerdo con lo indicado en las tablas de información cristalográfica presentadas para cada compuesto. Los difractómetros empleados son marca Bruker, un difractómetro modelo Smart Apex, y un difractómetro APEX II DUO equipados con radiación de Mo ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Los diagramas estructurales mostrados en el presente trabajo fueron generados usando los programas Mercury 2020.3.0 y CrystalMaker 10.6.0.

Los patrones de difracción de rayos X de polvos (PXRD, por sus siglas en inglés) se obtuvieron a temperatura ambiente en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance LinxEye, con radiación de una lámpara de Cu ($\lambda= 0.1540 \text{ \AA}$) . Los patrones de difracción se midieron en un intervalo de $2\theta = 5 - 45^\circ$ con un paso angular de 0.03° , así como una velocidad de paso de 1s.

Los análisis térmicos de las muestras, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y Análisis Termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), fueron realizados de forma simultánea usando crisoles de aluminio en un equipo NETzsch STA 449 F3 Jupiter bajo atmosfera de N_2 en un intervalo de $25\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los puntos de fusión están reportados en grados centígrados y fueron medidos en un equipo Fisher-Jones o determinados por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Los espectros de absorción UV-vis fueron adquiridos usando celdas de cuarzo de 10 mm de paso óptico en un espectrofotómetro Varían Cary-100. Por su parte, los espectros de emisión se midieron en un intervalo de 300-750 nm usando disoluciones de los compuestos de interés en concentración $4 \mu\text{M}$ en THF usando un fluorímetro Edinburgh FS5. En todos los experimentos en los que se modificó el porcentaje de glicerina o la concentración de ácido, se realizaron las mediciones en celdas individuales para evitar efectos de dilución.

Las fotografías de los cristales fueron tomadas usando un microscopio Olympus BX43 con cámara QImaging MicroPublisher (5.0 MP RTV).

Exposición de sólidos a vapores de ácido y base.

En un vial de 30 mL se colocó 1 mL de ácido trifluoroacético a temperatura ambiente. Se colocó dentro del recipiente el sólido de interés en un vial de 4 mL y se cerró el sistema para permitir que los vapores del ácido estuvieran en contacto directo con el sólido. La exposición a vapores se realizó durante 5 min, a menos que se indique lo contrario. En el caso de exposición a vapores de base, se realizó el mismo procedimiento empleando 1 mL de trietilamina.

6.2 Metodología

Procedimientos generales de síntesis

I. Procedimiento General para las reacciones de acoplamiento cruzado C-N tipo Ullmann.

En un matraz de fondo redondo de dos bocas provisto de agitación magnética y refrigerante, se colocaron los equivalentes necesarios de los reactivos sólidos: el correspondiente haluro de arilo, carbazol, CuI/Cu, K₂CO₃. Se agregó la cantidad necesaria de disolvente (*N,N*-dimetilpropilenurea) y el sistema se desoxigenó usando N₂ mediante burbujeo directo. Se calentó la mezcla de reacción a la temperatura indicada y se monitoreó el avance de la reacción mediante TLC utilizando hexano como eluyente. Transcurrido el tiempo de reacción, se agregó agua destilada y el precipitado se filtró. El sólido se disolvió en DCM, se trató con NH₄Cl_{ac} y se realizaron extracciones con DCM (3 x 10 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ (anhidro) y el disolvente se evaporó bajo presión reducida. Finalmente se purificó mediante cromatografía en columna.

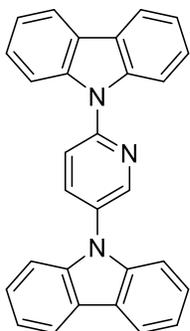
II. Procedimiento general para reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Sonogashira.

En un matraz de fondo redondo de dos bocas provisto de agitación magnética, se colocaron los equivalentes necesarios de los reactivos sólidos: alquino terminal, halogenuro de arilo, PdCl₂(PPh₃)₂ (10% mol) y CuI (5 % mol). Se agregó la cantidad necesaria de disolvente (0.1 M), base (triethylamina o diisopropilamina, 5-10 equiv.) y el sistema se desoxigenó usando N₂ mediante burbujeo directo. Se agitó la mezcla de reacción a la temperatura indicada y se monitoreó el avance de la reacción mediante TLC utilizando AcOEt/Hexano como eluyente. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se trató con una disolución saturada de NH₄Cl_{ac} y se realizaron extracciones con DCM (3 x 10 mL). El disolvente fue evaporado bajo presión reducida y se realizó columna cromatográfica o se precipitó el compuesto según sea indicado.

Síntesis de los compuestos reportados

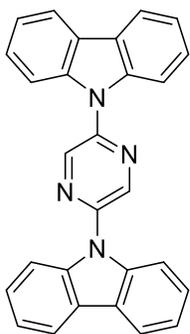
A continuación, se muestran las cantidades de reactivo empleadas en la síntesis, purificación y caracterización de los compuestos reportados en este trabajo.

9,9'-(Priridin-2,5-diil)bis(9H-carbazol) **1a**



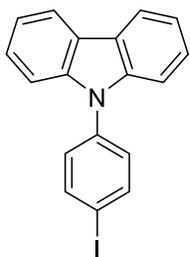
De acuerdo con el Procedimiento General I, 2,5-dibromopiridina (330 mg, 1.00 mmol, 1.00 equiv.), 9H-carbazol (334 mg, 2.00 mmol, 2.00 equiv.), yoduro de cobre (95 mg, 0.05 mmol, 5% mol), 18-corona-6 (5.2 mg, 0.02 mmol, 2% mol) y carbonato de potasio (552 mg, 2.00 mmol, 2.00 equiv.) se calentó a 160°C durante 48 h. El producto se purificó mediante cromatografía en columna, usando hexano/DCM (v: v = 7:3) y se aisló como sólido blanco en forma de agujas (363 mg, 88.6 mmol, 89%), p. f. 231-233 °C. La caracterización espectroscópica concuerda con lo reportado en la literatura.⁵² **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.00 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 8.23 – 8.11 (m, 5H), 8.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.93 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.57 – 7.48 (m, 6H), 7.43 – 7.35 (m, 4H). **RMN de ¹³C** (101 MHz, CDCl₃) δ: 150.62, 148.08, 140.84, 139.56, 137.01, 131.96, 126.58, 126.54, 124.73, 123.92, 121.54, 120.87, 120.76, 120.49, 119.50, 111.47, 109.52. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹) *v*_{max}: 1478, 1442, 1397, 1331, 1219, 695, 633 **EMAR** (DART) *m/z* [C₂₉H₂₀N₃]⁺ calculado = 410.16514, encontrado = 410.16614, error (ppm) = 1.41.

9,9'-(2,5-Pirazindiil)bis(9H-carbazol) **1b**



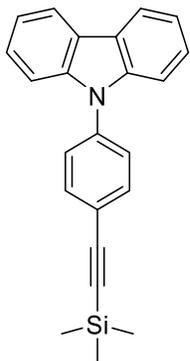
De acuerdo con el Procedimiento General I, 2,5-dibromopirazina (237 mg, 1.00 mmol, 1.00 equiv.), 9H-carbazol (334 mg, 2.00 mmol, 2.00 equiv.), cobre (60 mg, 0.05 mmol 5% mol), carbonato de potasio (552 mg, 2.00 mmol, 2.00 equiv.) se calentó a 160°C durante 48 h. El producto se purificó mediante cromatografía en columna, usando hexano/DCM (v: v = 7:3) y se aisló como sólido amarillo en forma de agujas (288 mg, 70.2 mmol, 70%). La caracterización espectroscópica concuerda con lo reportado en la literatura.⁵² **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.12 (s, 2H), 8.17 (ddd, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.53 (ddd, *J* = 8.4, 7.1, 1.3 Hz, 4H), 7.43 – 7.38 (m, 4H). **RMN de ¹³C** (101 MHz, CDCl₃) δ 145.51, 139.35, 138.98, 126.81, 124.95, 122.01, 120.65, 111.21. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹) *v*_{max}: 1492, 1441, 1451, 915, 721, 695, 636, 615 **EMAR** (DART) *m/z* [C₂₈H₁₉N₄]⁺ calculado = 411.16097, encontrado = 411.16157, error (ppm) = 1.45.

N-(4-yodofenil)carbazol



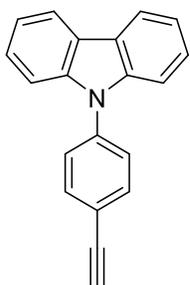
De acuerdo con el Procedimiento General I, 9H-carbazol (0.500 g, 3.00 mmol, 1.00 equiv.), 1,4-diiodobenceno (1.981 g, 6.00 mmol, 2.00 equiv), CuI (0.022 g, 0.12 mmol, 0.1 equiv.), éter 18-corona-6 (0.015 g, 0.006 mmol, 0.6% mol), K₂CO₃ (0.830 g, 6.00 mmol, 2.00 equiv.) y 6 mL de *N,N*-dimetilpropilenurea se calentaron a 160 °C durante 12 h. El producto se purificó mediante cromatografía en columna usando hexanos como eluyente y se aisló como un sólido blanco (0.912 g, 2.47 mmol, 87%, p. f. 139–140 °C) Los datos espectroscópicos coincidieron con los reportados en la literatura.⁸ **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.20 (d, 3*J* = 7.7 Hz, 2H), 7.97 (d, 3*J* = 7.7 Hz, 2H), 7.54-7.29 (m, 8H). **RMN de ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ: 140.60, 139.20, 137.70, 129.00, 126.20, 123.60, 120.50, 120.40, 109.70, 92.10. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹) *v*_{max}: 3054, 1578, 1479, 1447, 1338, 1001, 821, 746, 566. **EMAR** (DART) *m/z* [C₁₈H₁₃N]⁺ calculado = 370.0092, encontrado = 370.0101, error (ppm) = 1.50

N-(4-trimetilsililetinilfenil)carbazol



De acuerdo con el Procedimiento General II, para el acoplamiento cruzado tipo Sonogashira, *N*-(4-yodofenil)carbazol (0.500g, 1.35 mmol, 1.00 equiv.), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.95g, 0.135 mmol, 10% mol), CuI (0.012 g, 0.067mmol, 5% mol), THF (6 mL) y trietilamina (1 mL) se colocaron en un matraz bola con agitación a temperatura ambiente durante 3 h. El sólido se purificó por cromatografía en columna, usando hexanos como eluyente y se aisló como un sólido blanco (0.461 g, 1.34 mmol, 95%) p. f. 158-160 °C. Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura.⁸ **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.15(d, 3J= 7.8 Hz, 2H), 7.71_{v0} (dd, JAX= 8.7 Hz, 4H), 7.44-7.39 (m, 4H), 7.33-7.27 (m, 2H), 0.3 (s, 9H). **RMN de ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ: 140.60, 137.90, 133.70, 126.80, 126.10, 123.60, 122.20, 120.50, 120.30, 109.70, 104.40, 95.50, 0.30. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹) ν_{max} : 3053, 2957, 2157, 15985, 1507, 1224, 839. **EMAR** (DART) m/z [C₂₃H₂₂N₁Si₁]⁺ calculado = 340.1521, encontrado = 340.1520

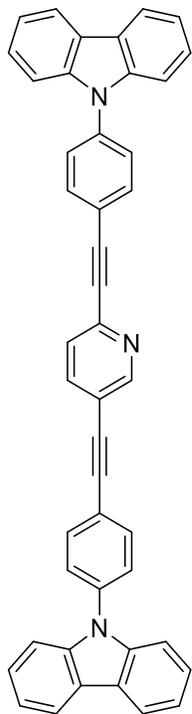
N-(4-etinilfenil)carbazol **2**



Se llevó a cabo una reacción de desprotección de alquinos en un matraz de fondo redondo de dos bocas, se colocó *N*-(4-trimetilsililetinilfenil)carbazol (0.500 g, 1.47 mmol, 1.00 equiv.) y K₂CO₃ (0.407 g, 2.94 mmol, 2.00 equiv.) en MeOH (10 mL). La mezcla se agitó por 4 h a temperatura ambiente. Al completarse la reacción, se lavó la mezcla con una disolución saturada de NaHCO₃. Se extrajo la fase orgánica con DCM y se secó con Na₂SO₄ anhidro. El disolvente se redujo por evaporación a presión reducida. El producto se aisló mediante cromatografía en columna con hexanos como eluyente, en forma de un sólido blanco (0.374 g, 1.40 mmol, 95%), p. f. 103-104 °C.. Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura.⁸ **RMN de ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.15(d, 2H, 3J = 7.8 Hz), 7.65_{v0}(AA'XX', 4H, JAX = 8.6Hz), 7.44-7.41(m, 4H), 7.35-7.28(m, 2H), 3.2 (s, 1H). **RMN de ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ: 140.6, 138.2, 133.8, 126.9,

126.2, 123.7, 121.2, 120.5, 120.3, 109.8, 83.0, 78.2. **FT-IR** (ATR, cm^{-1}) ν_{max} : 3258, 1597, 1446, 1332, 1222, 749. **EMAR** (DART) m/z $[\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}]^+$ calculado = 268.1126, encontrado = 268.1124.

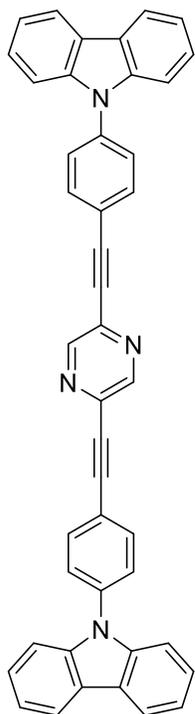
9,9'-((piridin-2,5-diilbis(etin-2,1-diil))bis(4,1-fenilen))bis(9H-carbazol) 3a



De acuerdo con el Procedimiento General II, se colocaron en un matraz redondo de dos bocas las siguientes cantidades: *N*-(4-etinilfenil)carbazol (140 mg, 0.525 mmol, 2.10 equiv.) 2,5-dibromopiridina (82 mg, 0.25 mmol, 1.00 equiv.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (35 mg, 0.005 mmol, 0.02 equiv.) CuI (7 mg, 0.005 mmol, 0.02 equiv.) y diisopropilamina (5 mL). El compuesto deseado se aisló mediante cromatografía en columna utilizando hexano/DCM (7:3 v:v) como sistema de eluyentes. Se obtuvo un sólido naranja (134 mg, 0.22 mmol, 88%), p. f. 262.3 °C. **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.82 – 8.77 (m, 1H), 8.10 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.83 – 7.71 (m, 5H), 7.57 (d, $J = 8.4$ Hz, 5H), 7.42 – 7.36 (m, 8H), 7.26 (d, $J = 14.4$ Hz, 4H). **RMN de ^{13}C** (101 MHz, CDCl_3) δ 152.76, 140.62, 138.71, 133.81, 133.44, 127.08, 127.00, 126.76, 126.28, 123.82, 121.36, 121.03, 120.53, 119.58, 109.92, 109.87, 93.94, 90.71, 89.54, 87.00. **FT-IR** (ATR, cm^{-1})

ν_{max} : 1510, 1448, 1314, 1230, 827, 747, 623. **EMAR** (DART) m/z $[\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{N}_3]^+$ calculado = 610.22832, encontrado = 610.22694, error (ppm) = 2.27.

2,5-bis((4-(9H-carbazol-9-yl)fenil)etinin)pirazina 3b



De acuerdo con el Procedimiento General II, se colocaron en un matraz redondo de dos bocas las siguientes cantidades: *N*-(4-etinilfenil)carbazol (140 mg, 0.525 mmol, 2.10 equiv.) 3,5-dibromopirazina (82 mg, 0.25 mmol, 1.00 equiv.), PdCl₂(PPh₃)₂ (35 mg, 0.005 mmol, 2.00% mol) CuI (7 mg, 0.005 mmol, 2.00% mol) y diisopropilamina (5 mL). El compuesto deseado se precipitó con DCM obteniéndose un sólido naranja (91 mg, 0.15 mmol, 60%) 310.6 °C. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.77 (s, 1H), 8.09 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 3H), 7.82 (d, *J* = 8.5 Hz, 3H), 7.60 (d, *J* = 8.5 Hz, 3H), 7.45 – 7.35 (m, 6H), 7.29 – 7.23 (m, 3H). **RMN de ¹³C** (101 MHz, CDCl₃) δ: 147.46, 133.96, 127.06, 126.33, 120.64, 109.89. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹) *v*_{max}: 1513, 1449, 1315, 1231, 840, 750, 408 **EMAR** (DART) *m/z* [C₄₄H₂₇N₄]⁺ calculado = 611.22357, encontrado = 611.22443, error (ppm) = 1.40.

ANEXO I. ESPECTROS RMN DE ^1H , ^{13}C , IR, EMAR Y ANALISIS TÉRMICOS

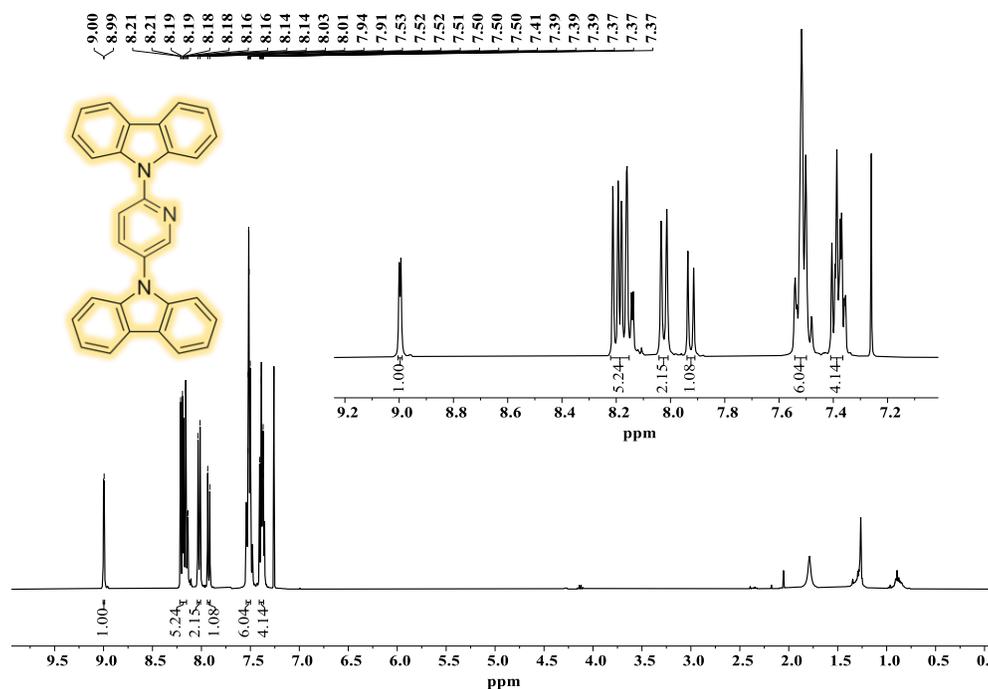


Figura A1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1a** en CDCl_3 a 400 MHz

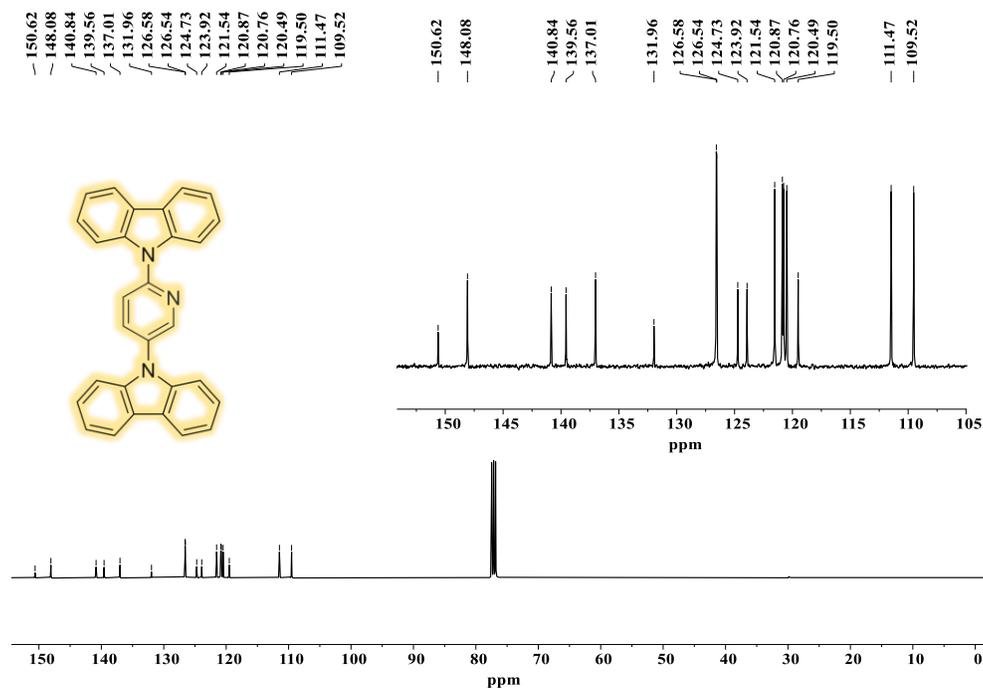


Figura A 2 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **1a** en CDCl_3 a 101 MHz.

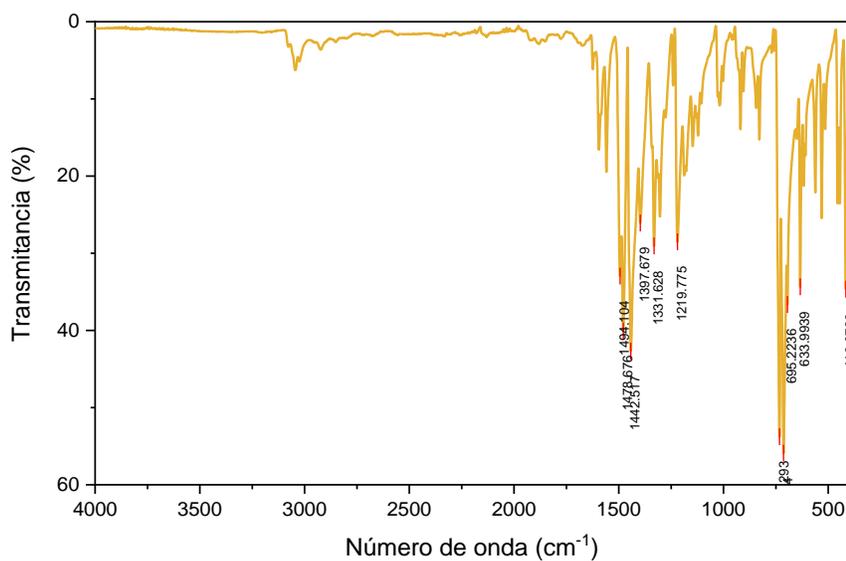


Figura A 3. Espectro de IR del compuesto 1a

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Data:1039_JVM-18

Sample Name:Dr. Rodriguez Molina / Operador: Carmen Garcia

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5]];Correct Base[5.0%];Average(MS[...

Acquired:3/18/2022 1:18:14 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:cal-PEG-600-nuevo

Created:3/18/2022 1:54:05 PM

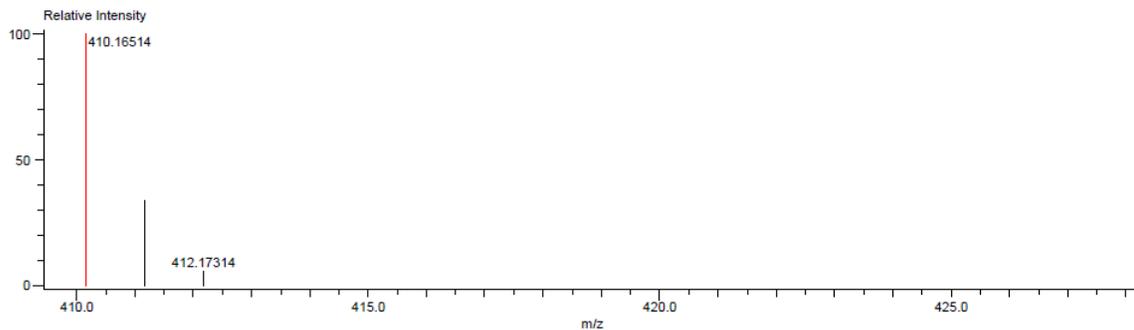
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:4.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 100.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 50, ¹H:0 .. 45, ¹⁴N:1 .. 4



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
410.16514	576179.02	410.16572	-0.58	-1.41	¹² C ₂₆ ¹ H ₂₀ ¹⁴ N ₃	21.5

Figura A4. Espectrometría de Masas mediante la técnica DART del compuesto 1a

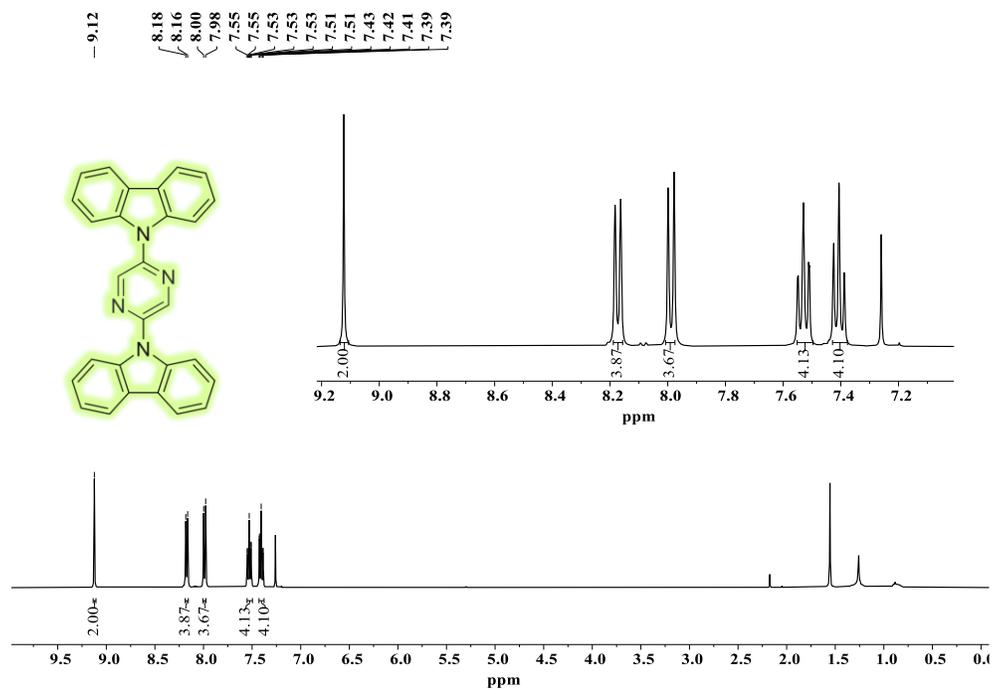


Figura A 5. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1b** en CDCl_3 a 400 MHz

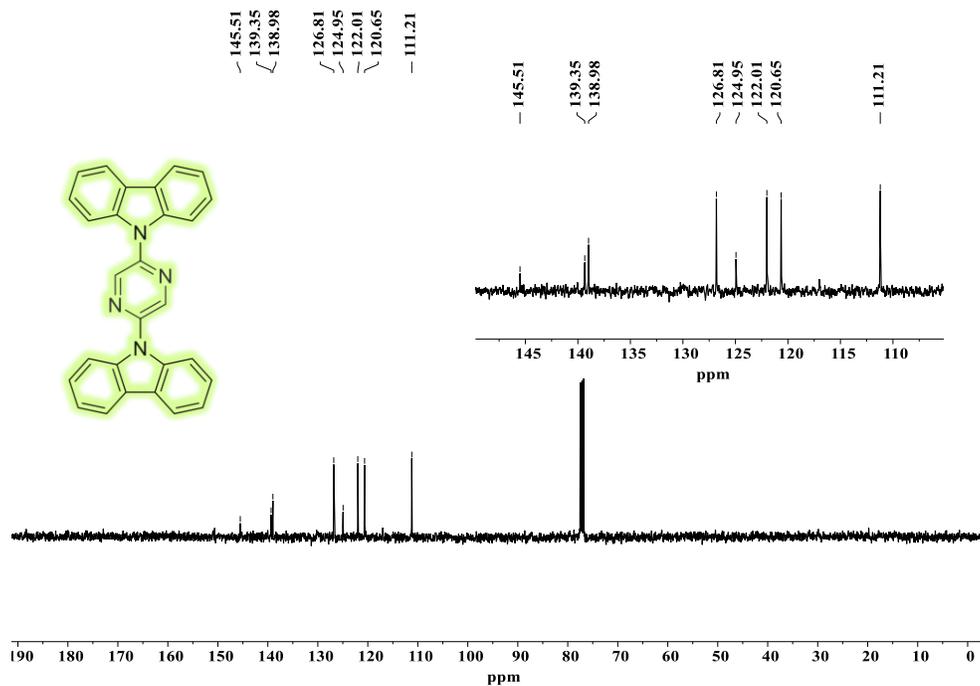


Figura A 6. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **1a** en CDCl_3 a 101 MHz

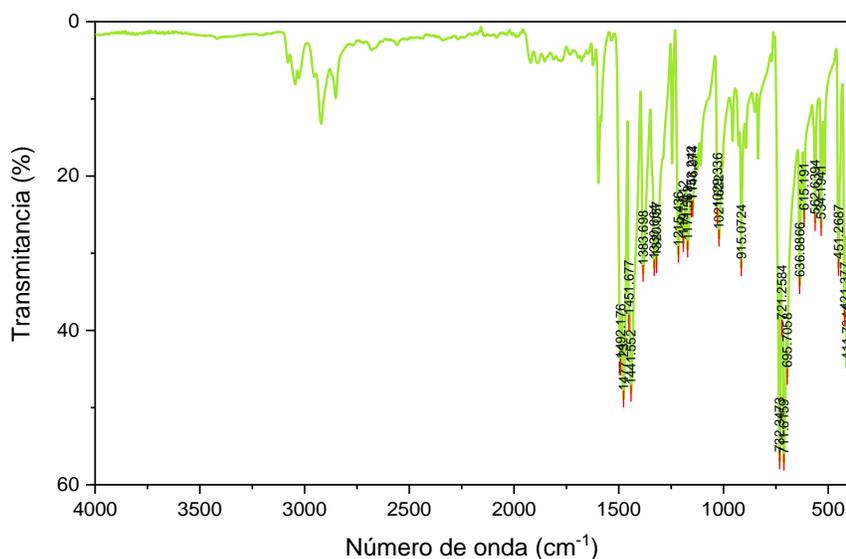


Figura A 7. Espectro de IR del compuesto 1b

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

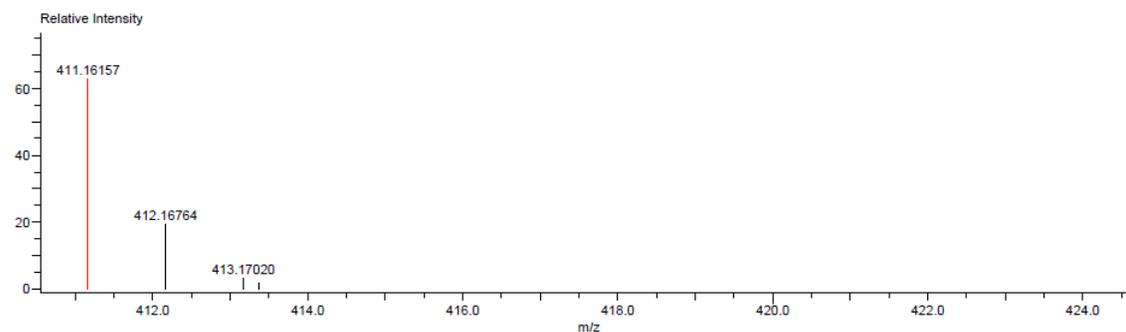
Data: 107 JVM-23
Sample Name: Dr Rodriguez Braulio/ Operador: Javier Perez
Description:
Ionization Mode: ESI+
History: Determine m/z [Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5]];Correct Base[5.0%];Average[MS[...

Acquired: 1/19/2022 12:02:03 PM
Operator: AccuTOF
Mass Calibration data: cal-PEG-600-nuevo
Created: 3/16/2022 1:46:38 PM
Created by: AccuTOF

Charge number: 1
Element: ¹²C: 0 .. 50, ¹H: 0 .. 52, ¹⁴N: 1 .. 4

Tolerance: 2.00(mmu)

Unsaturation Number: 0.0 .. 50.0 (Fraction: Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
411.16157	44320.75	411.16097	0.60	1.45	¹² C ₂₈ ¹ H ₁₉ ¹⁴ N ₄	21.5

Figura A 8. Espectro de masas por la técnica de DART del compuesto 1b

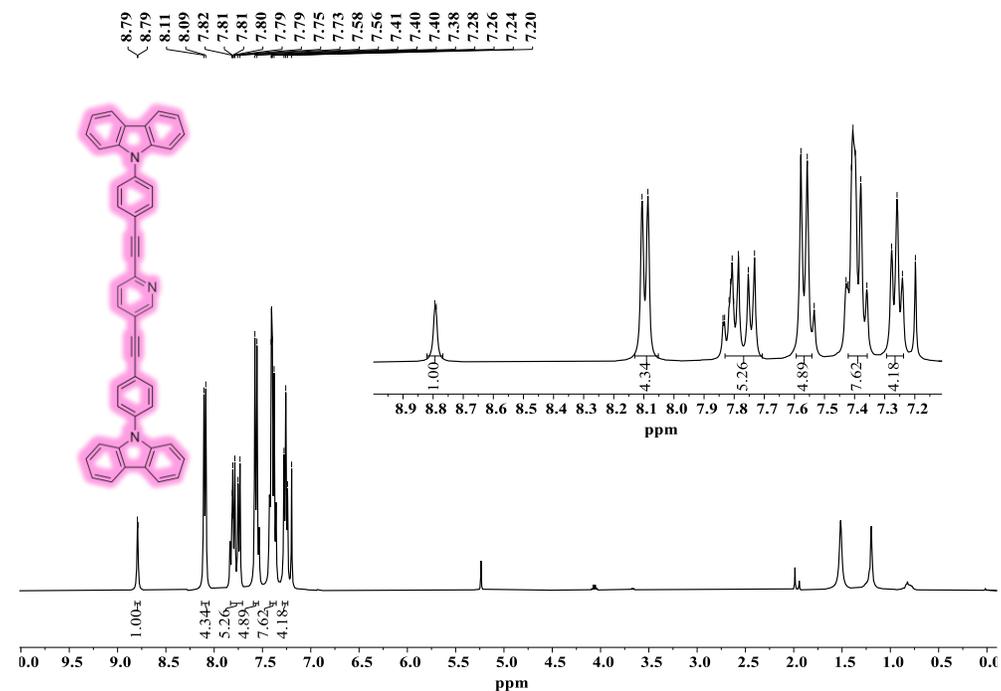


Figura A 9. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3a** en CDCl_3 a 400 MHz

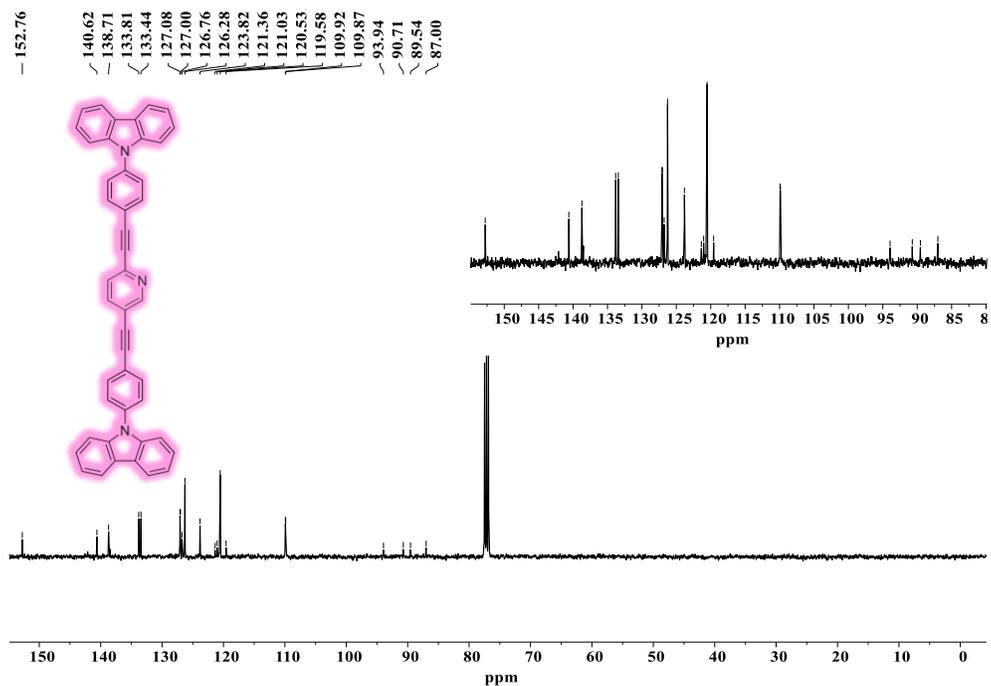


Figura A 10. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3a** en CDCl_3 a 101 MHz

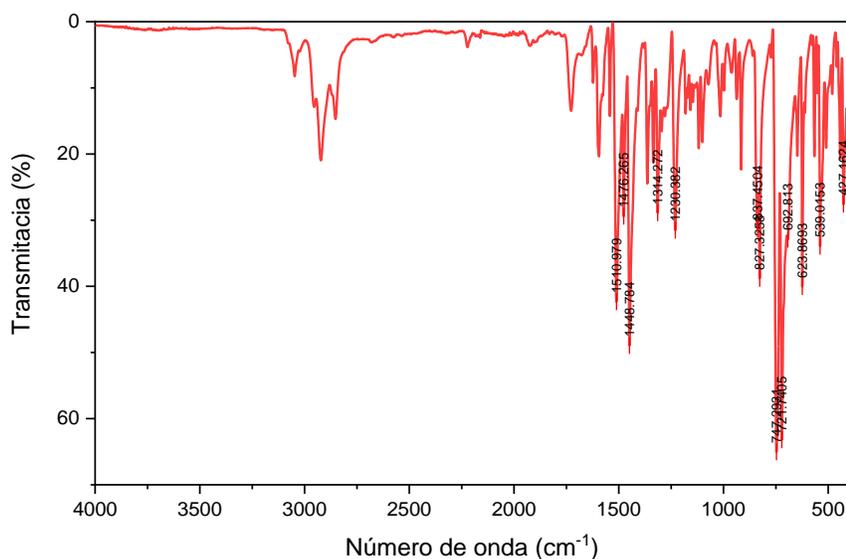


Figura A 11. Espectro de IR del compuesto **3a**

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

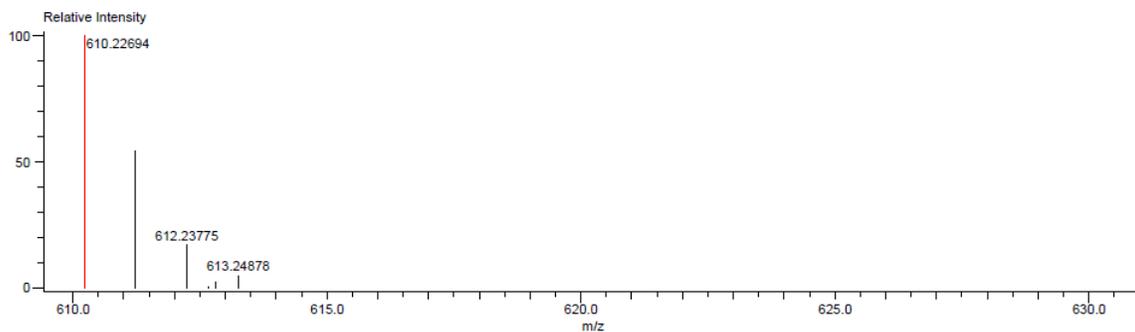
Data: 1037_JVM-25B
Sample Name: Dr. Rodriguez Molina / Operador: Carmen Garcia
Description:
Ionization Mode: ESI+
History: Determine m/z [Peak Detect [Centroid, 30, Area]; Correct Base]; Smooth [5]; Correct Base [5.0%]; Average (MS[...

Acquired: 3/18/2022 1:14:20 PM
Operator: AccuTOF
Mass Calibration data: cal-PEG-600-nuevo
Created: 3/18/2022 1:52:13 PM
Created by: AccuTOF

Charge number: 1
Element: ¹²C: 0 .. 50, ¹H: 0 .. 45, ¹⁴N: 1 .. 4

Tolerance: 4.00 (mmu)

Unsaturation Number: 0.0 .. 100.0 (Fraction: Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
610.22694	49154.48	610.22832	-1.39	-2.27	¹² C ₄₅ ¹ H ₂₈ ¹⁴ N ₃	33.5

Figura A 12. Espectro de masas por la técnica de DART del compuesto **3a**

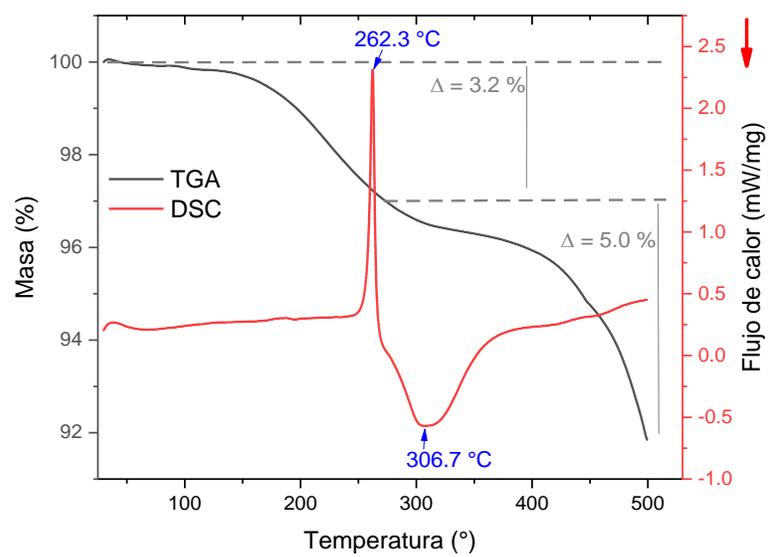


Figura A 13. Análisis de TGA y DSC del compuesto **3a**

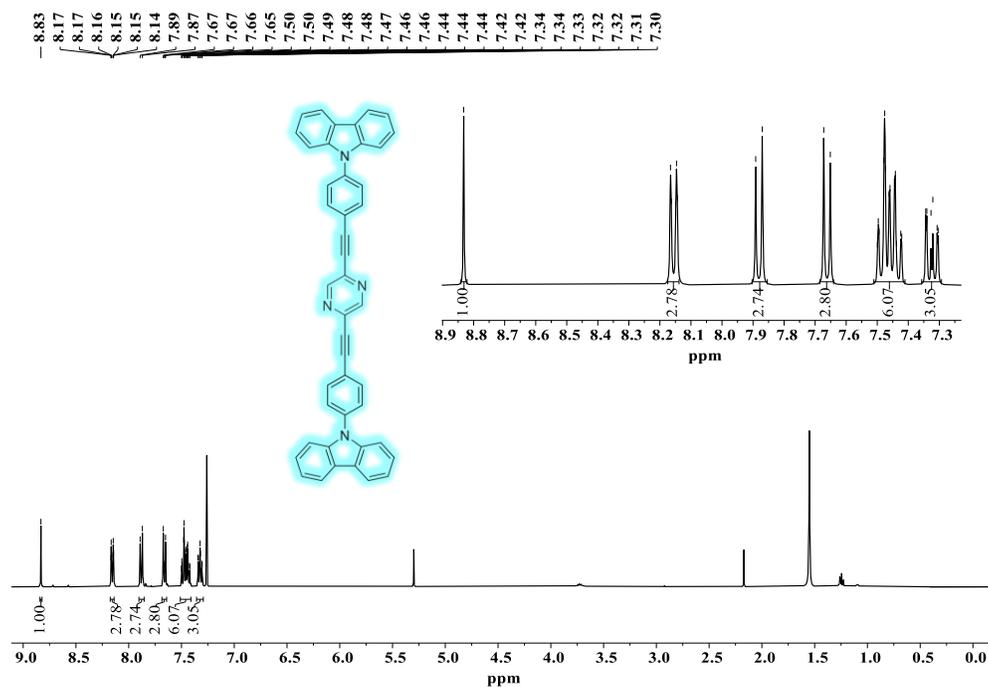


Figura A 14. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **3b** en CDCl₃ a 400 MHz

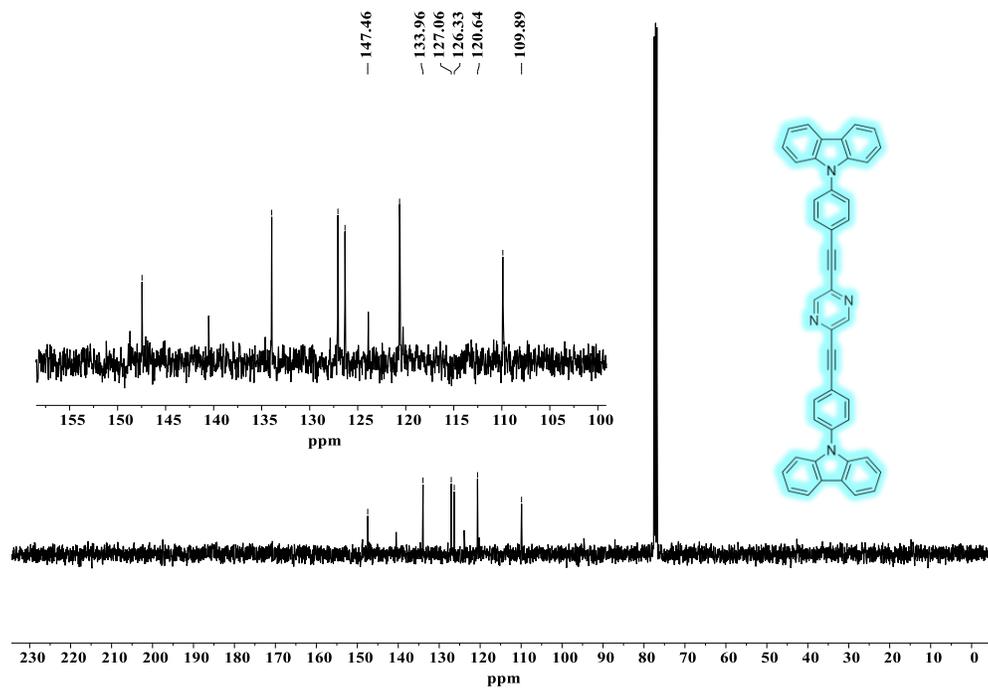


Figura A 15. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **3b** en CDCl₃ a 101 MHz

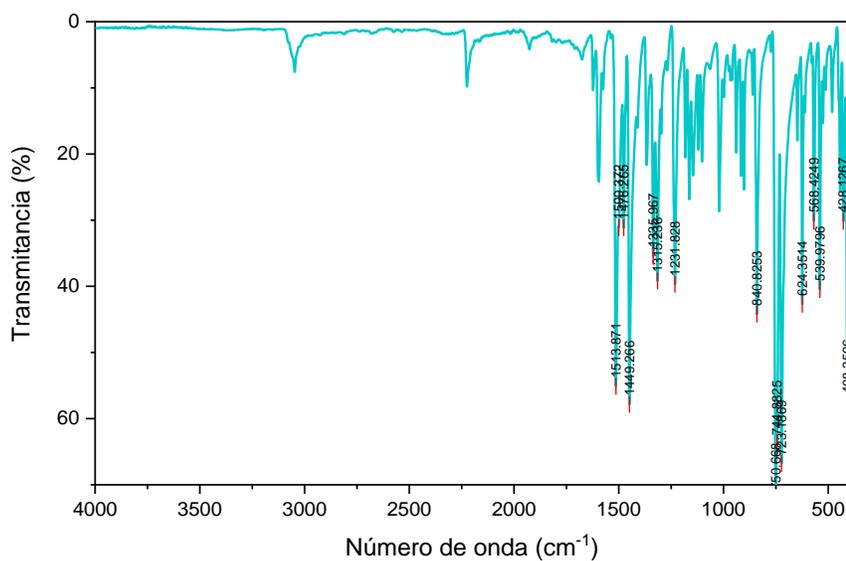


Figura A 16. Espectro de IR del compuesto **3b**

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Data:708 JVM-31
Sample Name:Dr Rodriguez Braulio / Operador: Javier Perez
Description:
Ionization Mode:ESI+
History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[];Smooth[5]];Correct Base[5.0%];Average[MS[...

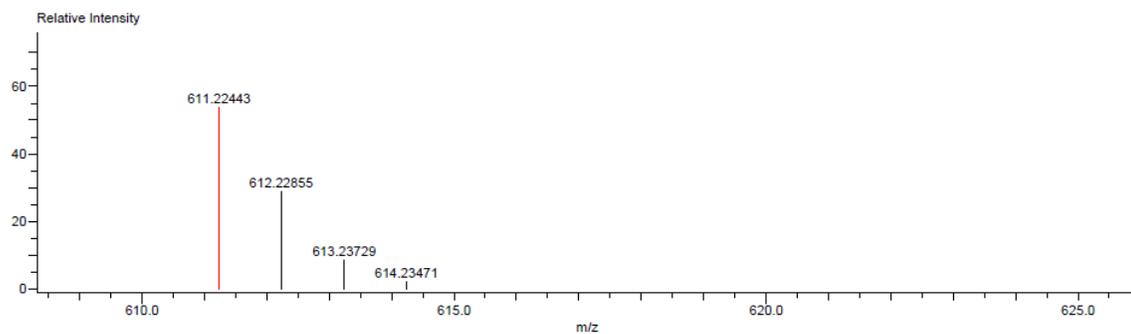
Acquired:2/22/2022 12:04:49 PM
Operator:AccuTOF
Mass Calibration data:cal-PEG-600-nuevo
Created:3/16/2022 1:42:40 PM
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:2.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 50.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 50, ¹H:0 .. 52, ¹⁴N:1 .. 4



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
611.22443	31757.40	611.22357	0.85	1.40	¹² C ₄₄ ¹ H ₂₇ ¹⁴ N ₄	33.5

Figura A 17. Espectro de masas por la técnica de DART del compuesto **3b**

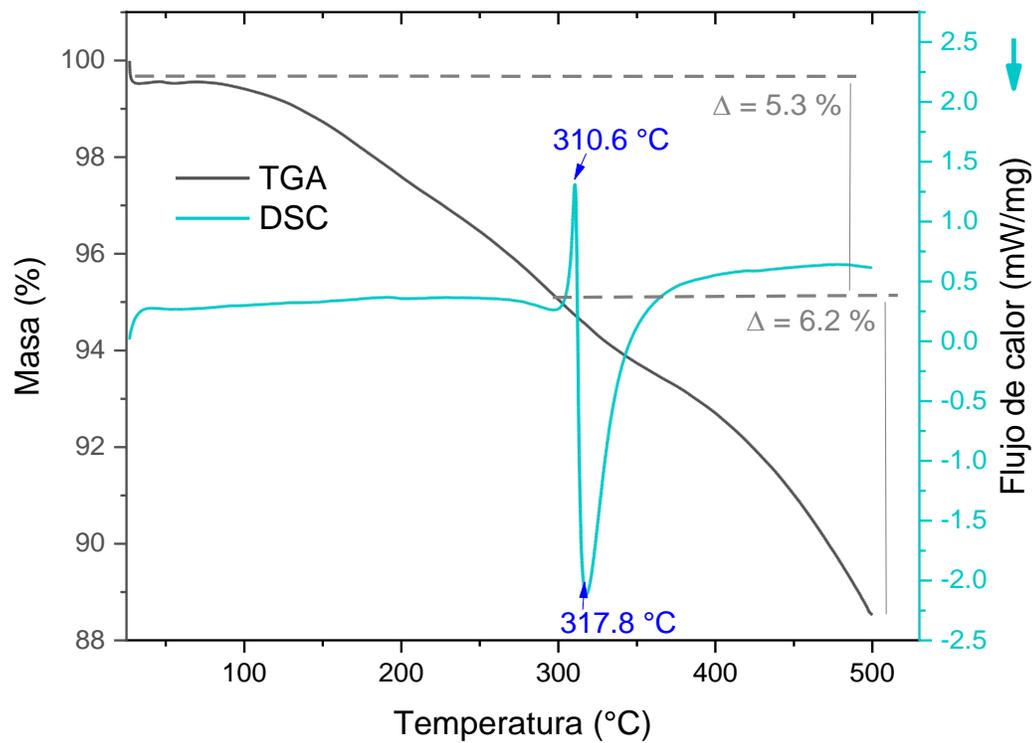


Figura A 18. Análisis de TGA y DSC del compuesto 3b

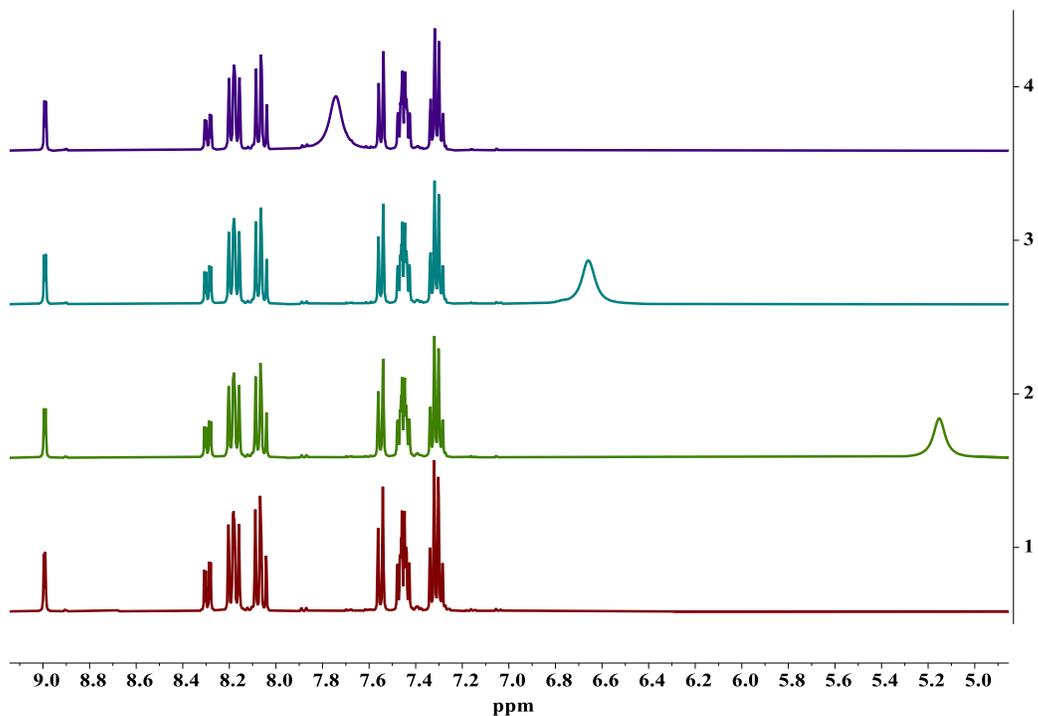


Figura A 19. Espectros de RMN del compuesto **1a** en THF-d₈ con adiciones consecutivas de equivalentes de ácido trifluoroacético.

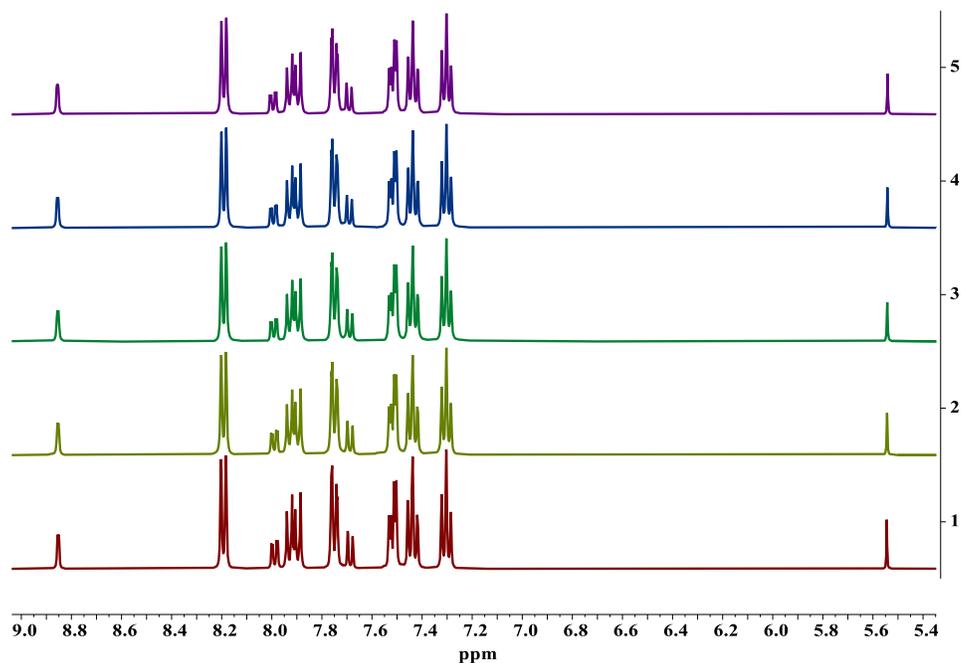


Figura A 20. Espectros de RMN del compuesto **3a** en THF-d₈ con adiciones consecutivas de equivalentes de ácido trifluoroacético.

ANEXO II. ESPECTROS UV-Vis y FLUORESCENCIA

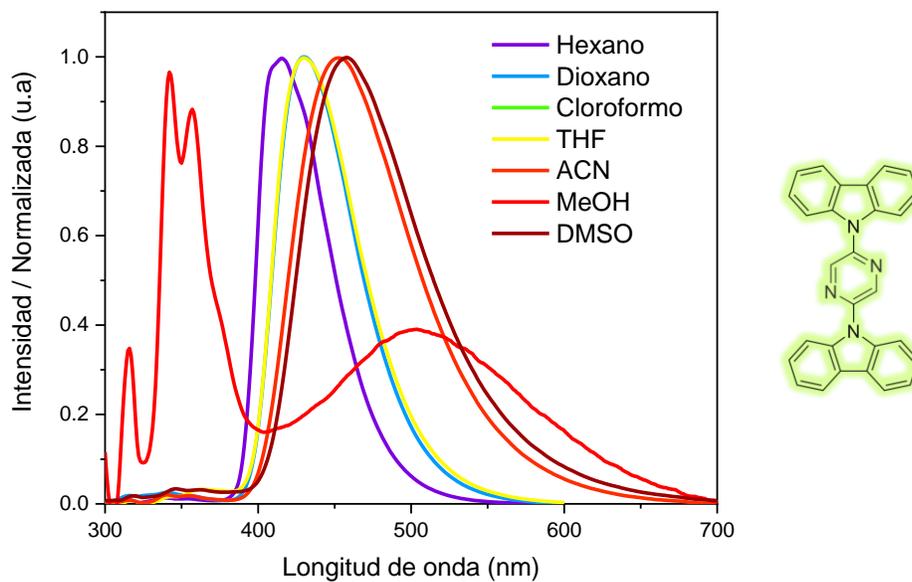


Figura A 21. Espectros de fluorescencia del compuesto **1b** en disolventes con distinta polaridad.

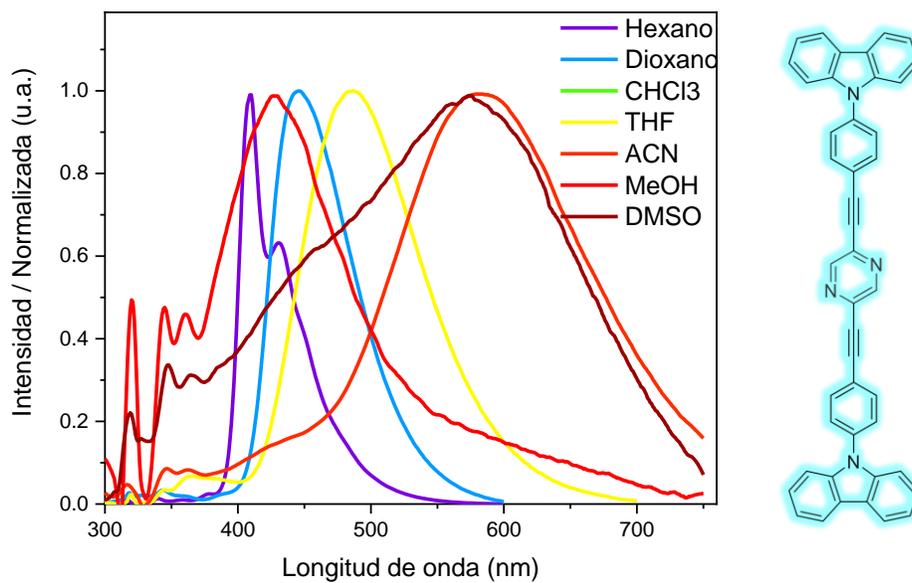


Figura A 22. Espectros de fluorescencia del compuesto **3b** en disolventes con distinta polaridad.

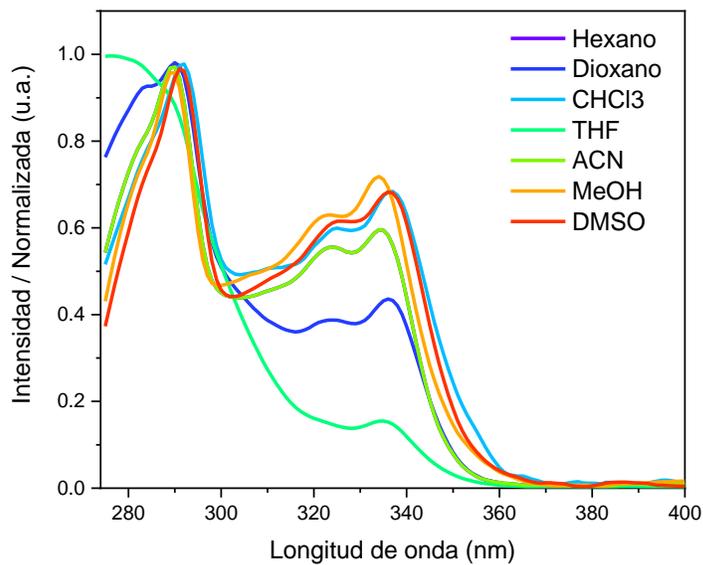


Figura A 23. Espectros de absorción del compuesto **1a** en disolventes con distinta polaridad.

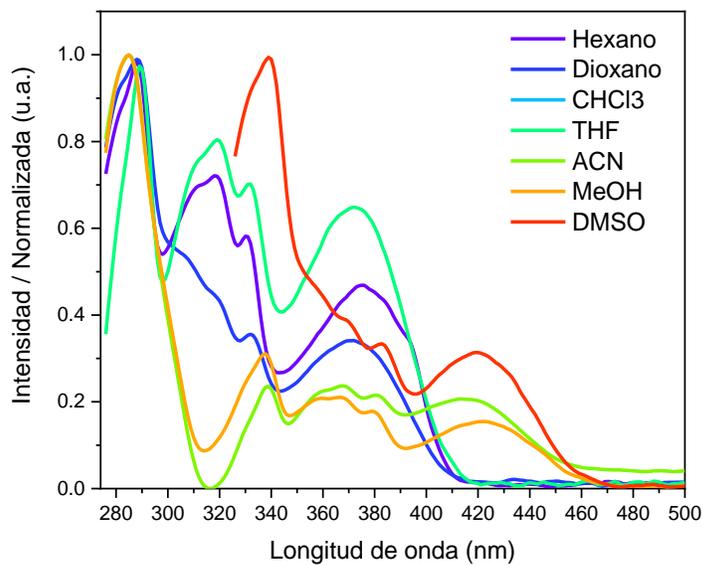


Figura A 24. Espectros de absorción del compuesto **1b** en disolventes con distinta polaridad.

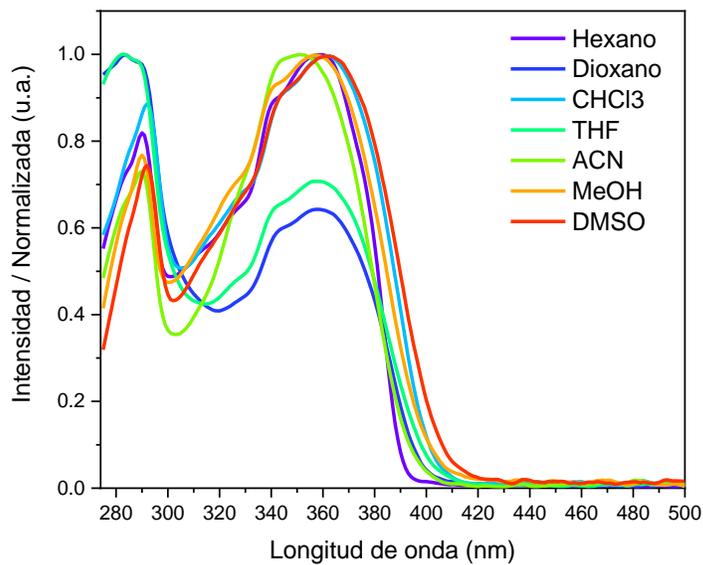


Figura A 25. Espectros de absorción del compuesto **3a** en disolventes con distinta polaridad.

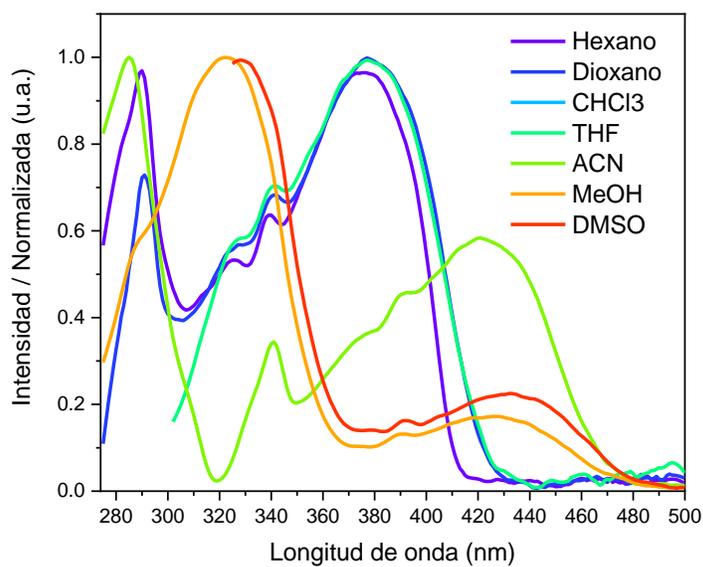


Figura A 26. Espectros de absorción del compuesto **3b** en disolventes con distinta polaridad.

Tabla 3. Datos espectroscópicos de los compuestos 1b y 3b en distintos disolventes.

Disolvente	ϵ	Compuesto 1b			Compuesto 3b		
		λ_{abs}	λ_{em}	ΔStokes	λ_{abs}	λ_{em}	ΔStokes
Hexano	1.89	376	409	33	374	409	35
Dioxano	2.38	372	431	59	377	443	66
Cloroformo	2.22	372	431	59	377	462	85
THF	4.81	372	430	58	377	483	106
Dimetilsulfóxido	48.90	417	449	32	421	551	130
Acetonitrilo	38.80	422	454	32	432	426	-6
Metanol	33.62	420	496	76	427	495	68

ANEXO III. DIFRACCION DE RAYOS X DE POLVOS E IR

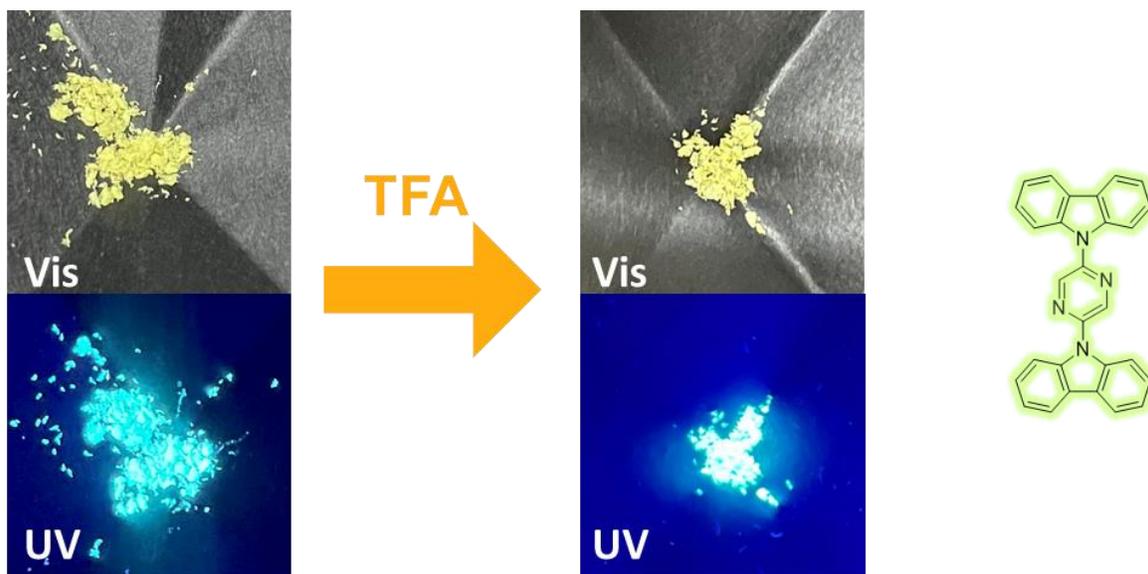


Figura A 27. Polvos microcristalinos del compuesto **1b** antes y después de ser expuestos a vapores de TFA

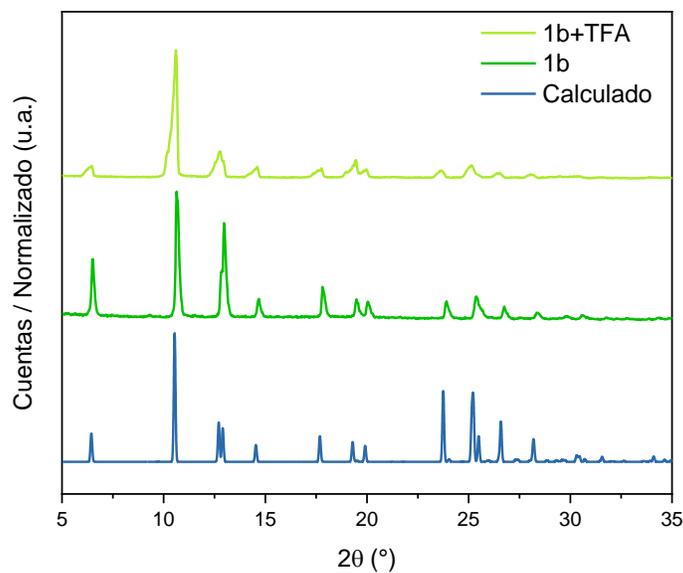


Figura A 28. Patrones de PXRD del compuesto **1b** calculado, experimental y después de ser expuesto a vapores de TFA

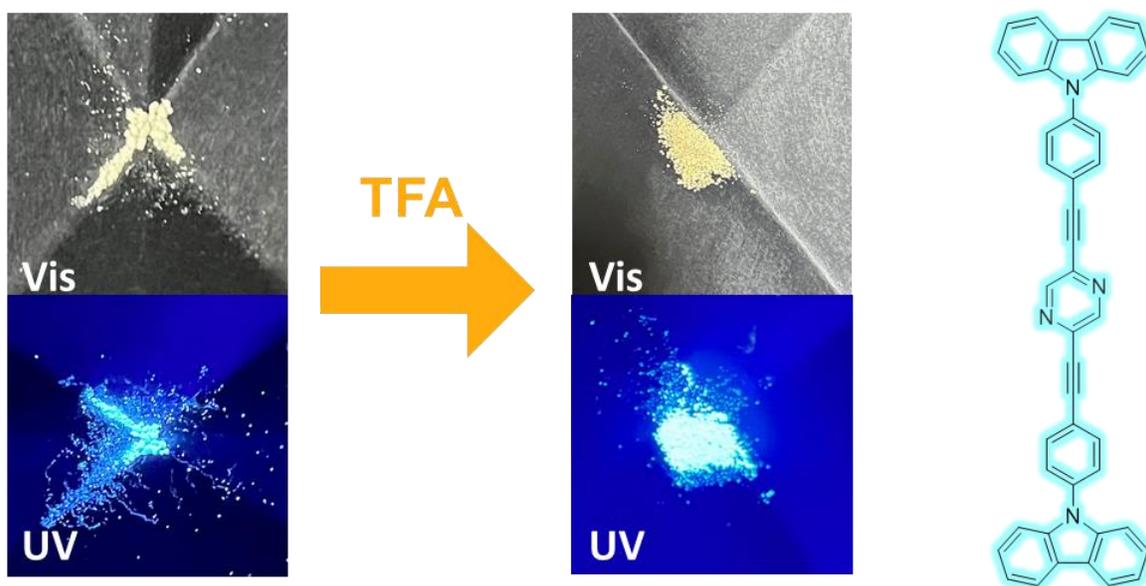


Figura A 29. Polvos microcristalinos del compuesto **3b** antes y después de ser expuestos a vapores de TFA.

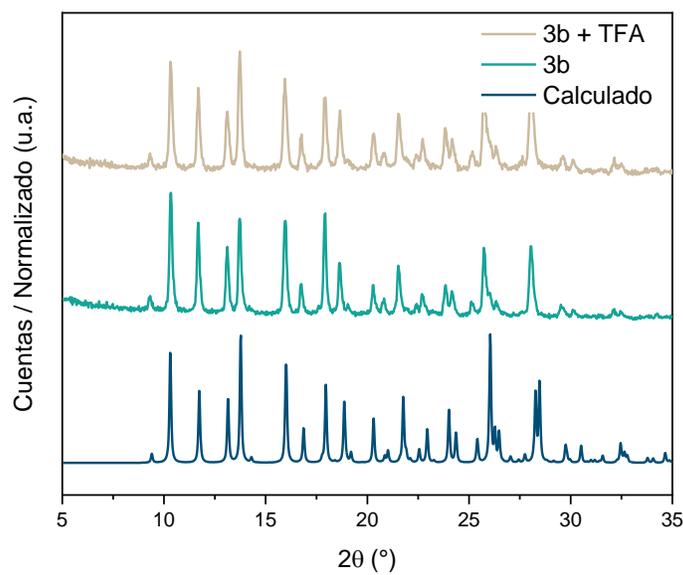


Figura A 30. Patrones de PXRD del compuesto **3b** calculado, experimental y después de ser expuesto a vapores de TFA

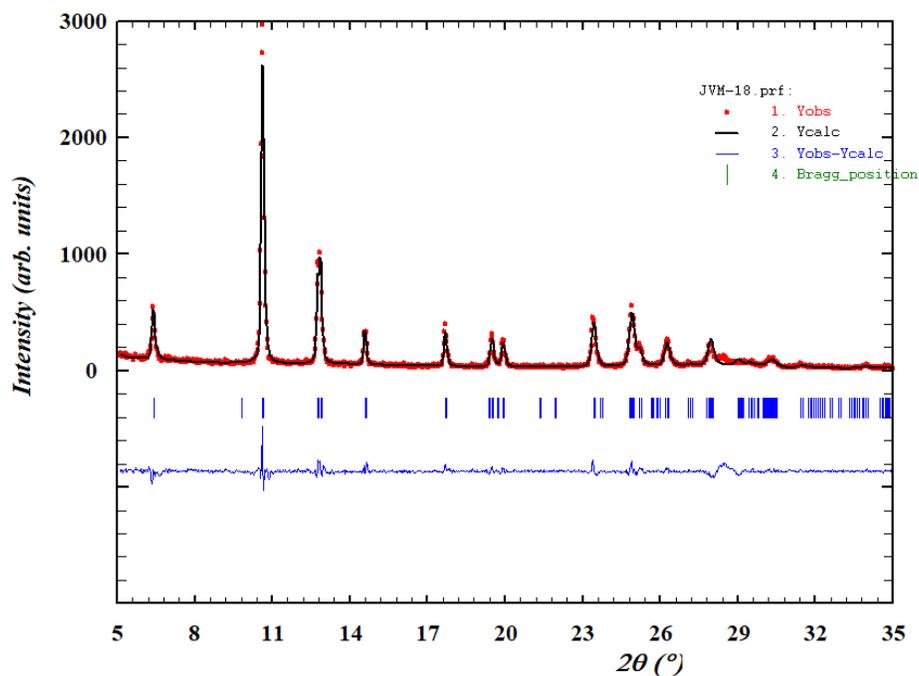


Figura A 31. Ajuste por el método Le Bail del patrón de difracción experimental del compuesto **1a** (difractograma rojo) con el patrón calculado (difractograma negro)

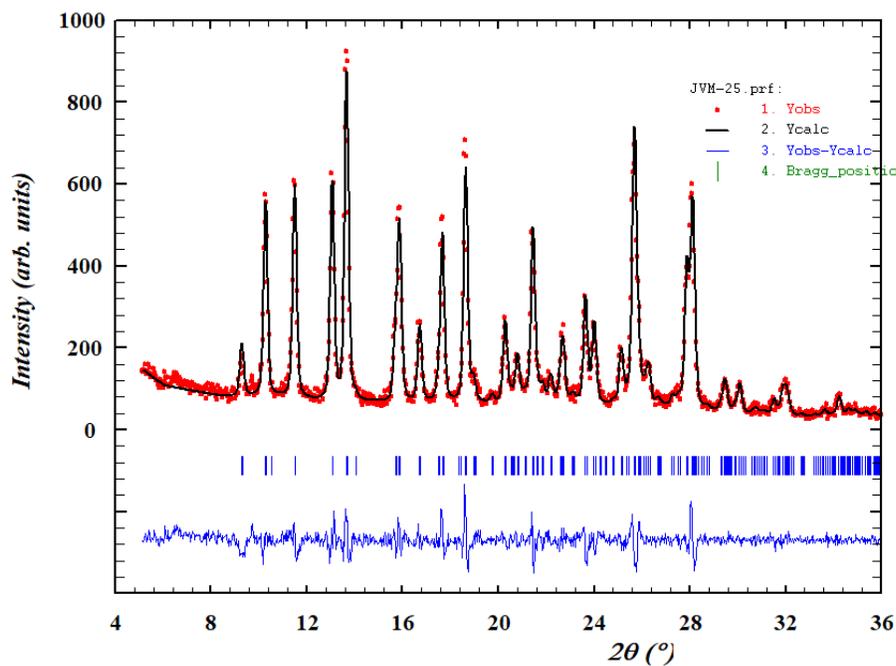


Figura A 32. Ajuste por el método Le Bail del patrón de difracción experimental del compuesto **3a** (difractograma rojo) con el patrón calculado (difractograma negro)

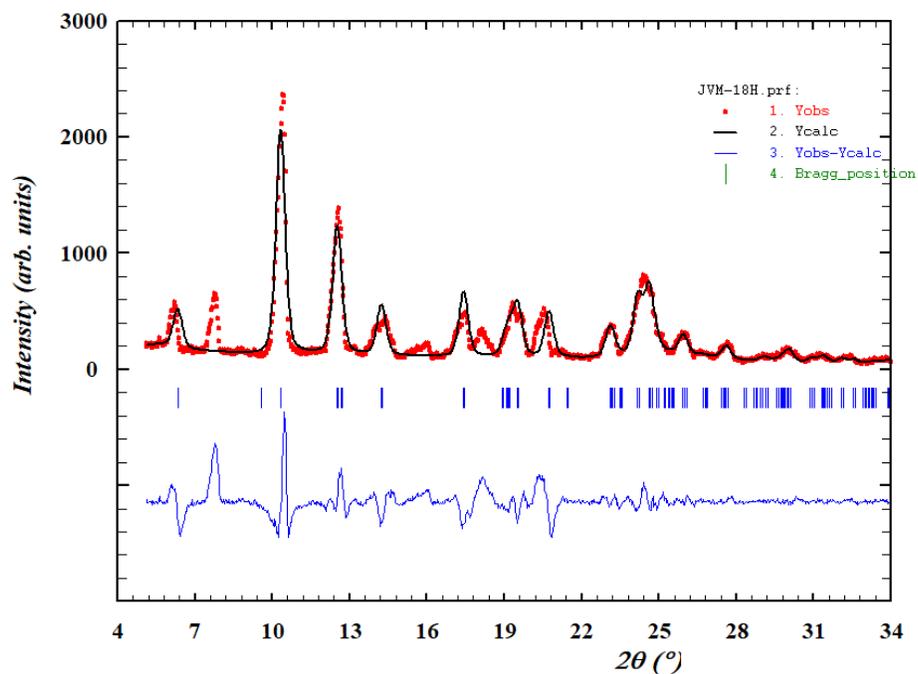


Figura A 33. Ajuste por el método Le Bail del patrón de difracción experimental del compuesto **3a** después de ser sometido a vapores de ácido trifluoroacético (difractograma rojo) con el patrón calculado (difractograma negro)

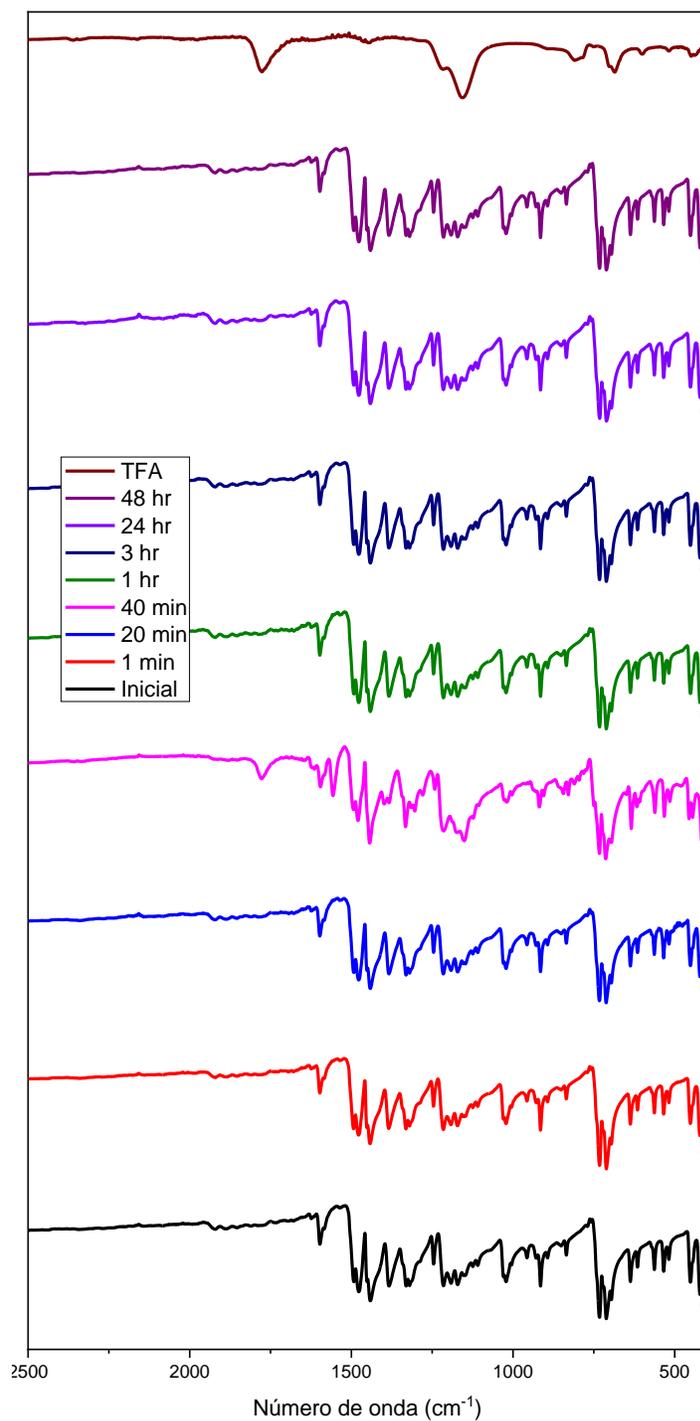


Figura A 34. Seguimiento mediante espectroscopia IR del compuesto **1b** después de ser expuesto a vapores de TFA y ser dejado expuesto a condiciones ambientales

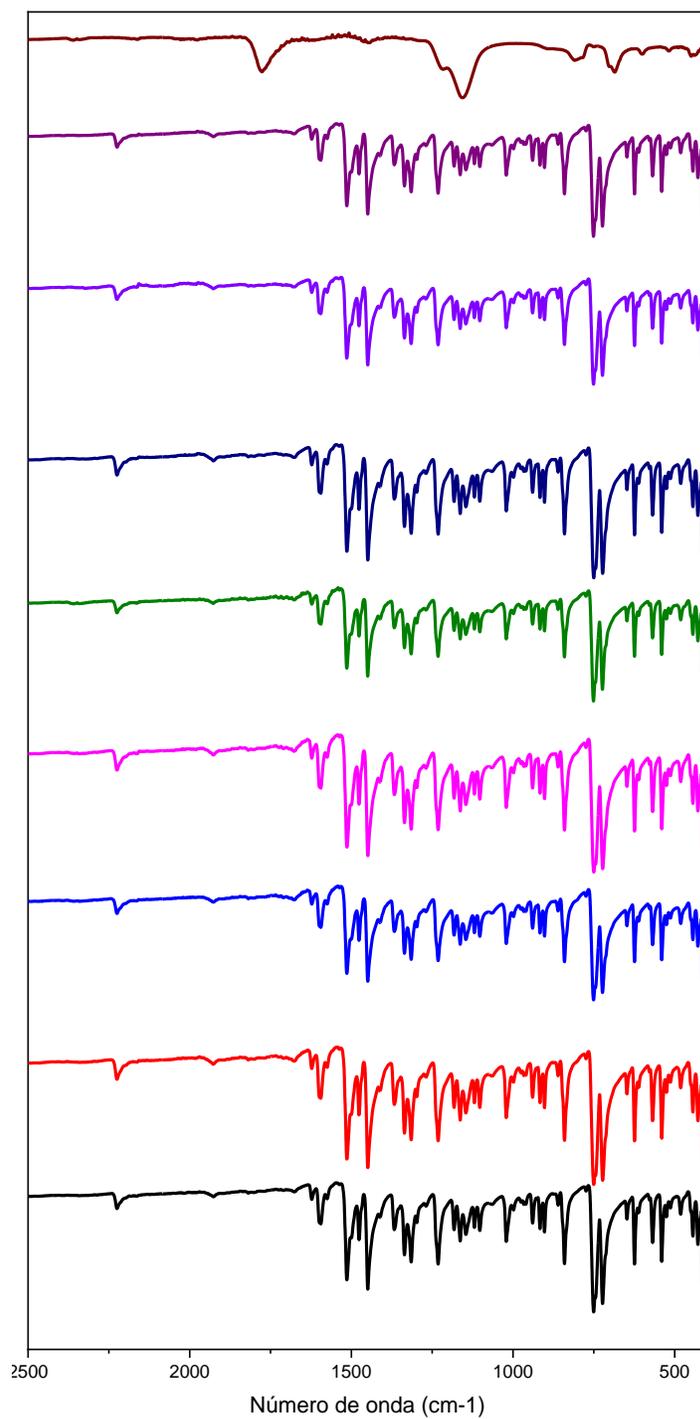


Figura A 35. Seguimiento mediante espectroscopia IR del compuesto **1b** después de ser expuesto a vapores de TFA y ser dejado expuesto a condiciones ambientales

ANEXO IV. DIFRACCION DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

Tabla 4. Parámetros generales de la difracción de rayos X para los compuestos 1a, 1b, 3a y 3b

Compuesto	1a	1b	3a	3b
Formula empírica	C ₂₉ H ₁₉ N ₃	C ₂₈ H ₁₈ N ₄	C ₄₅ H ₂₇ N ₃	C ₄₄ H ₂₆ N ₄
Peso molecular (g mol⁻¹)	409.47	410.46	609.73	610.69
Temperatura (K)	293 K	296 K	100 K	100 K
Color de cristal	Incoloro	Amarillo claro	Naranja	Naranja
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c	P 21/n	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
a (Å)	15.140(2)	15.160(13)	8.4650(2)	8.3360(3)
b (Å)	3.9030(5)	3.840(3)	18.7344(4)	18.7953(8)
c (Å)	18.3188(17)	18.267(16)	9.7831(2)	9.7682(4)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	115.026(8)	113.337(19)	98.6500(10)	99.505(2)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å³)	980.9(2)	976.4(15)	1533.82	1509.45(10)
Z	2	2	2	2
Z'	0.5	0.5	0.5	0.5
Pc /g cm⁻³	1.386	1.396	1.320	1.344
h max k max l max	18, 4, 22	21, 5, 21	11,26,13	12,28,15
R [I₀ > 2σ(I₀)]	0.04448(1762)	0.0559 (2322)	0.0456 (3644)	0.0560(4818)
R_w [todos los datos]	0.1416 (1898)	0.1798 (2805)	0.1207(4294)	0.1590(5727)
Bondad de ajuste en F²	0.897	1.072	1.033	1.033

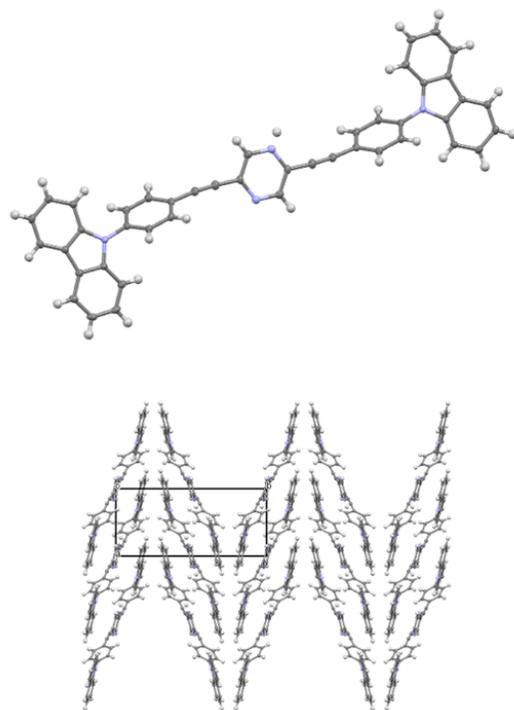


Figura A 36. Estructura cristalina y empaquetamiento del compuesto 3a

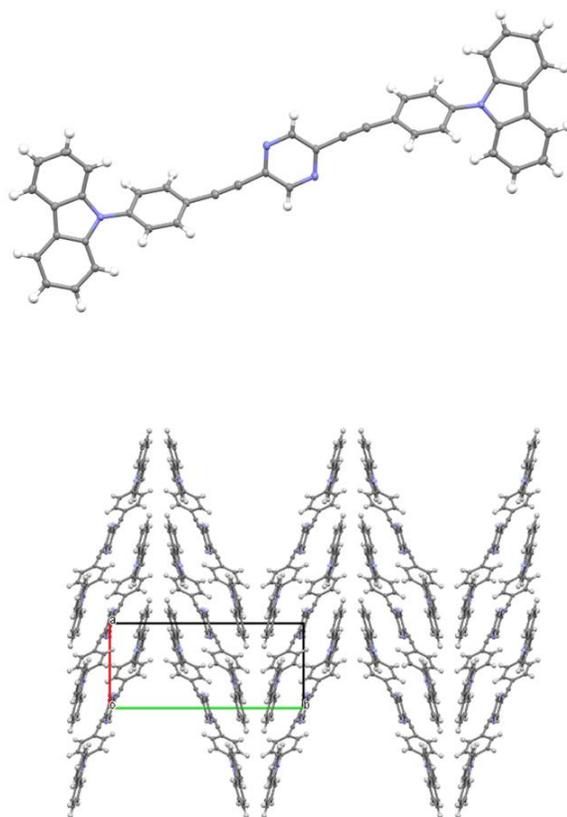


Figura A 37. Estructura cristalina y empaquetamiento del compuesto 3b

REFERENCIAS

1. Akbari, M. K., Zhuiykov, S., Zschieschang, S. U., Klauk, H. & Zschieschang, U. Organic transistors on paper: a brief review. *J Mater Chem C Mater* **7**, 5522–5533 (2019).
2. Tian, X., Murfin, L. C., Wu, L., Lewis, S. E. & James, T. D. Fluorescent small organic probes for biosensing. *Chem Sci* **12**, 3406–3426 (2021).
3. Ren, A. *et al.* Emerging light-emitting diodes for next-generation data communications. *Nature Electronics* *2021 4:8* **4**, 559–572 (2021).
4. Jumet, B., Bell, M. D., Sanchez, V. & Preston, D. J. A Data-Driven Review of Soft Robotics. *Advanced Intelligent Systems* **4**, 2100163 (2022).
5. Abendroth, J. M., Bushuyev, O. S., Weiss, P. S. & Barrett, C. J. Controlling Motion at the Nanoscale: Rise of the Molecular Machines. *ACS Nano* vol. 9 7746–7768 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03367> (2015).
6. Urban, M. W. *Stimuli-Responsive Materials. Stimuli-Responsive Mater.* (The Royal Society of Chemistry, 2016).
7. Colin-Molina, A. *et al.* Thermosalient Amphidynamic Molecular Machines: Motion at the Molecular and Macroscopic Scales. *Matter* **1**, 1033–1046 (2019).
8. Aguilar-Granda, A. *et al.* Synthesis of a Carbazole-[pi]-carbazole Molecular Rotor with Fast Solid State Intramolecular Dynamics and Crystallization-Induced Emission. *Cryst Growth Des* **16**, 3435–3442 (2016).
9. Li, Q. & Li, Z. Molecular Packing: Another Key Point for the Performance of Organic and Polymeric Optoelectronic Materials. *Acc Chem Res* **53**, 962–973 (2020).
10. Suman, G. R., Pandey, M. & Chakravarthy, A. S. J. Review on new horizons of aggregation induced emission: from design to development. *Mater Chem Front* **5**, 1541–1584 (2021).
11. Chan, C. Y. K. *et al.* Aggregation-induced emission, mechanochromism and blue electroluminescence of carbazole and triphenylamine-substituted ethenes. *J Mater Chem C Mater* **2**, 4320–4327 (2014).
12. Yadav, S. B., Kothavale, S. & Sekar, N. Triphenylamine and N-phenyl carbazole-based coumarin derivatives: Synthesis, solvatochromism, acidochromism, linear and nonlinear optical properties. *J Photochem Photobiol A Chem* **382**, 111937 (2019).
13. Dong, Y. Q., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Mechanochromic Luminescence of Aggregation-Induced Emission Luminogens. *Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 3429–3436 (2015).
14. Wang, C. & Li, Z. Molecular conformation and packing: their critical roles in the emission performance of mechanochromic fluorescence materials. *Mater Chem Front* **1**, 2174–2194 (2017).

15. Tang, R. *et al.* Aromatic azaheterocycle-cored luminogens with tunable physical properties via nitrogen atoms for sensing strong acids. *J Mater Chem C Mater* **4**, 7640–7648 (2016).
16. Li, E. *et al.* Vapochromic crystals: Understanding vapochromism from the perspective of crystal engineering. *Chem Soc Rev* **49**, 1517–1544 (2020).
17. The Nobel Prize in Chemistry 2016. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/summary/>.
18. Aprahamian, I. The Future of Molecular Machines. *ACS Cent Sci* **6**, 347–358 (2020).
19. Howe, M. E. & Garcia-Garibay, M. A. The Roles of Intrinsic Barriers and Crystal Fluidity in Determining the Dynamics of Crystalline Molecular Rotors and Molecular Machines. *Journal of Organic Chemistry* **84**, 9835–9849 (2019).
20. Moulin, E., Faour, L., Carmona-Vargas, C. C. & Giuseppone, N. From Molecular Machines to Stimuli-Responsive Materials. *Advanced Materials* vol. 32 Preprint at <https://doi.org/10.1002/adma.201906036> (2020).
21. Vogelsberg, C. S. & Garcia-Garibay, M. A. Crystalline molecular machines: function, phase order, dimensionality, and composition. *Chem. Soc. Rev* **41**, 1892–1910 (2012).
22. Dattler, D. *et al.* Design of Collective Motions from Synthetic Molecular Switches, Rotors, and Motors. *Chem Rev* **120**, 310–433 (2020).
23. Zhang, J. L. *et al.* Towards single molecule switches. *Chem Soc Rev* **44**, 2998–3022 (2015).
24. Jeong, M., Park, J. & Kwon, S. Molecular Switches and Motors Powered by Orthogonal Stimuli. *European J Org Chem* **2020**, 7254–7283 (2020).
25. Michl, J. & Sykes, E. C. H. Molecular rotors and motors: recent advances and future challenges. *ACS Nano* **3**, 1042–1048 (2009).
26. McTiernan, C. D. *et al.* Molecular rotors as reporters for viscosity of solutions of collagen like peptides. *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**, 24545–24549 (2021).
27. Ma, C. *et al.* A minireview of viscosity-sensitive fluorescent probes: design and biological applications. *J Mater Chem B* **8**, 9642–9651 (2020).
28. Lee, S. C. *et al.* Fluorescent Molecular Rotors for Viscosity Sensors. *Chemistry – A European Journal* **24**, 13706–13718 (2018).
29. Pacchioni, G. Molecular motors: You spin me round. *Nature Reviews Materials* **2016 1:6 1**, 1–1 (2016).
30. Venkatramaiah, N., Kumar, G. D., Chandrasekaran, Y., Ganduri, R. & Patil, S. Efficient Blue and Yellow Organic Light-Emitting Diodes Enabled by Aggregation-Induced Emission. *ACS Appl Mater Interfaces* **10**, 3838–3847 (2018).

31. Hong, Y., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission. *Chem. Soc. Rev* **40**, 5361–5388 (2011).
32. Liu, S. *et al.* Molecular Motion in the Solid State. *ACS Mater Lett* **1**, 425–431 (2019).
33. Li, Q. & Li, Z. Molecular Packing: Another Key Point for the Performance of Organic and Polymeric Optoelectronic Materials. *Acc Chem Res* (2020) doi:10.1021/acs.accounts.0c00060.
34. Zhang, J. *et al.* Molecular Motions in AI-Egen Crystals: Turning on Photoluminescence by Force-Induced Filament Sliding. *J Am Chem Soc* **142**, 14608–14618 (2020).
35. Belmonte-Vázquez, J. L., Amador-Sánchez, Y. A., Rodríguez-Cortés, L. A. & Rodríguez-Molina, B. Dual-State Emission (DSE) in Organic Fluorophores: Design and Applications. *Chemistry of Materials* **33**, 7160–7184 (2021).
36. Zhan, Y., Wei, Q., Zhao, J. & Zhang, X. Reversible mechanofluorochromism and acidochromism using a cyanostyrylbenzimidazole derivative with aggregation-induced emission. *RSC Adv* **7**, 48777–48784 (2017).
37. Kwon, M. S., Gierschner, J., Seo, J. & Park, S. Y. Rationally designed molecular D–A–D triad for piezochromic and acidochromic fluorescence on–off switching. *J Mater Chem C Mater* **2**, 2552–2557 (2014).
38. Samat, A. & Lokshin, V. Thermochromism of Organic Compounds. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* 415–466 (2002) doi:10.1007/0-306-46912-X_11.
39. Zhao, Y. *et al.* Thermally induced reversible phase transformations accompanied by emission switching between different colors of two aromatic-amine compounds. *Advanced Materials* **21**, 3165–3169 (2009).
40. Li, B., Fan, H. T., Zang, S. Q., Li, H. Y. & Wang, L. Y. Metal-containing crystalline luminescent thermochromic materials. *Coord Chem Rev* **377**, 307–329 (2018).
41. Kalytchuk, S. *et al.* Carbon Dot Nanothermometry: Intracellular Photoluminescence Lifetime Thermal Sensing. *ACS Nano* **11**, 1432–1442 (2017).
42. Liao, R. *et al.* Approaching an adjustable organic thermochromic luminophore library via the synergistic effects between structure-related molecular dynamics and aggregation-related luminescence. *J Mater Chem C Mater* **8**, 8430–8439 (2020).
43. Mutai, T. & Takamizawa, S. Organic soft crystals exhibiting spontaneously reversible mechano-responsive luminescence. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **51**, 100479 (2022).
44. Ito, S. Mechanochromic luminescence of soft crystals: Recent systematic studies in controlling the molecular packing and mechanoresponsive properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **51**, 100481 (2022).

45. Dong, Y. Q., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Mechanochromic Luminescence of Aggregation-Induced Emission Luminogens. *Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 3429–3436 (2015).
46. Zhu, Y. yuan *et al.* High-contrast mechanochromic benzothiadiazole derivatives based on a triphenylamine or a carbazole unit. *RSC Adv* **9**, 7176–7180 (2019).
47. Daws, C. A., Exstrom, C. L., Sowa, J. R. & Mann, K. R. 'Vapochromic' Compounds as Environmental Sensors. 2. Synthesis and Near-Infrared and Infrared Spectroscopy Studies of [Pt(arylisocyanide)₄][Pt(CN)₄] upon Exposure to Volatile Organic Compound Vapors. *Chemistry of Materials* **9**, 363–368 (1997).
48. Lai, L. *et al.* AIEgen based polymorphs with solvent regulated crystal-to-crystal switch properties. *Mater Chem Front* **4**, 1773–1780 (2020).
49. Arockiam, J. B. & Ayyanar, S. Benzothiazole, pyridine functionalized triphenylamine based fluorophore for solid state fluorescence switching, Fe³⁺ and picric acid sensing. *Sens Actuators B Chem* **242**, 535–544 (2017).
50. Xie, Y. *et al.* Synthesis, crystal structures and solid-state acidochromism of multiaryl-substituted pyridine derivatives with aggregation-induced emission property. *Dyes and Pigments* **188**, 109217 (2021).
51. Dou, C., Han, L., Zhao, S., Zhang, H. & Wang, Y. Multi-stimuli-responsive fluorescence switching of a donor-acceptor π -conjugated compound. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 666–670 (2011).
52. Chen, Z. *et al.* Tuning Intramolecular Conformation and Packing Mode of Host Materials through Noncovalent Interactions for High-Efficiency Blue Electrophosphorescence. *ACS Omega* **4**, 9129–9134 (2019).
53. Parson, W. W. *Modern Optical Spectroscopy*. *Modern Optical Spectroscopy* (2015). doi:10.1007/978-3-662-46777-0.
54. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (2006). doi:10.1007/BF02629943.
55. Valeur, B. & Berberan-Santos, M. N. Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition* (2012) doi:10.1002/9783527650002.
56. Würth, C., Grabolle, M., Pauli, J., Spieles, M. & Resch-Genger, U. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. *Nature Protocols* **2013 8:8 8**, 1535–1550 (2013).
57. Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry* **79**, 293–465 (2007).
58. Kothavale, S. & Sekar, N. Novel pyrazino-phenanthroline based rigid donor- π -acceptor compounds: A detail study of optical properties, acidochromism, solvatochromism and structure-property relationship. *Dyes and Pigments* **136**, 31–45 (2017).

59. Medved', M. *et al.* Tailoring the optical and dynamic properties of iminothioindoxyl photoswitches through acidochromism. *Chem Sci* **12**, 4588–4598 (2021).
60. Yang, W. *et al.* AIE-active multicolor tunable luminogens: simultaneous mechanochromism and acidochromism with high contrast beyond 100 nm. *Mater Chem Front* **4**, 2047–2053 (2020).
61. Wang, M. *et al.* Solid-state acidochromic properties of barbituric acid-based 1,4-dihydropyridine derivatives with multiple coloured emissions switching. *Dyes and Pigments* **160**, 378–385 (2019).